

# 环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第8期

Vol.39 No.8

**2018**

中国科学院生态环境研究中心 主办  
科学出版社 出版



目次

我国城市 PM<sub>2.5</sub> 污染的健康风险及经济损失评价 ..... 李惠娟, 周德群, 魏永杰 (3467)

冬季电力行业对长江中游城市群空气质量影响 ..... 孙晓伟, 郭秀锐, 程水源 (3476)

基于区域传输矩阵和 PM<sub>2.5</sub> 达标约束的大气容量计算方法 ..... 李敏辉, 廖程浩, 杨柳林, 曾武涛, 唐喜斌 (3485)

利用 SPAMS 研究天津市夏季环境空气中细颗粒物化学组成特征 ..... 温杰, 史旭荣, 田瑛泽, 徐娇, 史国良, 冯银厂 (3492)

重庆市北碚城区气溶胶中有机碳和元素碳的污染特征 ..... 彭小乐, 郝庆菊, 温天雪, 吉东生, 刘子锐, 王跃思, 陈建博, 江长胜 (3502)

杭甬地区大气中含碳气溶胶特征及来源分析 ..... 徐宏辉, 徐婧莎, 何俊, 浦静姣, 齐冰, 杜荣光 (3511)

城市生活垃圾露天焚烧 PM<sub>2.5</sub> 及其组分排放特征 ..... 王艳, 郝伟伟, 程轲, 支国瑞, 易鹏, 樊静, 张洋 (3518)

民用燃煤排放分级颗粒物中碳组分排放因子 ..... 杨国威, 孔少飞, 郑淑睿, 吴剑, 郑明明, 郑煌, 严沁, 刘海彪, 王伟, 吴方琪, 程溢 (3524)

大连地区夏季非甲烷烃 (NMHC) 特征及其来源解析 ..... 纪德钰 (3535)

“十三五”挥发性有机物总量控制情景分析 ..... 张嘉妮, 陈小方, 梁小明, 柯云婷, 范丽雅, 叶代启 (3544)

浙江省包装印刷行业挥发性有机物排放特征及排放系数 ..... 王家德, 吕建璋, 李文娟, 顾震宇, 缪孝平 (3552)

有机溶剂使用企业挥发性恶臭有机物排放特征及特征物质识别 ..... 翟增秀, 孟洁, 王巨, 翟友存, 曹阳, 邹克华 (3557)

基于 MODIS\_C006 的乌鲁木齐 10 年气溶胶光学厚度变化特征 ..... 胡俊, 元燕铭, 陈勇航, 刘鑫, 李霞, 刘琼 (3563)

基于路网车流量的北京城市副中心机动车污染控制情景 ..... 樊守彬, 郭津津, 李雪峰 (3571)

北京典型跑步区域空气污染特征及跑步者呼吸暴露 ..... 陶双成, 高硕吟, 熊新竹, 姚嘉林, 邓顺熙 (3580)

丹江口水库调水前后表层沉积物营养盐和重金属时空变化 ..... 李冰, 王亚, 郑钊, 许信, 辛英督, 黄进, 郭诗君, 毕升阁, 胡兰群, 陈兆进, 李玉英 (3591)

太湖北部湖区春、冬季节天然有机质的荧光特征及环境意义 ..... 吕伟伟, 姚昕, 张保华 (3601)

太湖重点区域水环境中邻苯二甲酸酯的污染水平及生态风险评价 ..... 朱冰清, 高占啟, 胡冠九, 王骏飞, 于南洋, 韦斯 (3614)

台风强降雨输入水源水库悬浮泥沙的氮磷吸附特性 ..... 姚玲爱, 赵学敏, 马千里, 梁荣昌, 夏北成, 卓琼芳 (3622)

珠江三角洲高钾地下水赋存环境特征及成因分析 ..... 张昌延, 何江涛, 张小文, 倪泽华 (3631)

有机污染物对杭州湾海域浮游细菌群落的影响 ..... 宣丽霞, 戴文芳, 郁维娜, 周素明, 欧昌荣, 熊金波 (3640)

澜沧江流域浮游细菌群落结构特征及驱动因子分析 ..... 程豹, 望雪, 徐雅倩, 杨正健, 刘德富, 马骏 (3649)

碧流河水库细菌群落结构特征及其关键驱动因子 ..... 王欢, 赵文, 谢在刚, 魏杰, 姜洋 (3660)

浑河底泥反硝化厌氧甲烷氧化菌群落多样性的时空分布特征及其与环境因子关系分析 ..... 张亚迪, 宋永会, 彭剑桥, 张剑峰, 张盼月, 刘瑞霞, 石国强 (3670)

人类活动对河流沉积物中反硝化厌氧甲烷氧化菌群落特征的影响 ..... 刘洋, 陈永娟, 王晓燕, 许康利 (3677)

外源氮输入对不同土地利用排水沟底泥反硝化和 N<sub>2</sub>O 排放影响 ..... 余冬立, 陈心逸, 高雪梅, 张文娟, 夏永秋 (3689)

雨水管道沉积物沉淀特性及主要污染物含量分布 ..... 尚宇, 周毅, 廖安意, 方正 (3696)

水体中 Cr(VI) 对不同混凝剂混凝过程的影响 ..... 高倩, 张大为, 徐慧, 徐建坤, 张崇森, 王东升 (3704)

Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/BIVO<sub>4</sub> 复合阳极活化过一硫酸盐强化光电催化降解双酚 A ..... 李蒋, 王雁, 张秀芳, 赵旭 (3713)

海藻酸钙/生物炭复合材料的制备及其对 Pb(II) 的吸附性能和机制 ..... 于长江, 董心雨, 王苗, 林强 (3719)

磁性生物炭对水中 CIP 和 OFL 的吸附行为和机制 ..... 赵华轩, 郎印海 (3729)

污水中新精神活性物质的分析方法优化及验证 ..... 陈培培, 杜鹏, 周子雷, 徐泽琼, 高婷婷, 李喜青 (3736)

臭氧-CNT 膜改性联用工艺对 PVDF 中空纤维膜污染进程的缓解 ..... 关羽琪, 王凯伦, 祝学东, 董丹, 薛小雷, 马艳林, 栾桂荣, 郭瑾 (3744)

阴离子交换树脂生物再生去除硝酸盐氮 ..... 叶婷, 张光, 王珂, 双陈冬, 李爱民 (3753)

普鲁士蓝@酵母菌催化剂的合成及其 Fenton 性能 ..... 陈思, 白波, 王洪伦, 索有瑞 (3759)

PN/A 双菌层系统的构建及其脱氮性能 ..... 许静怡, 杜俊, 杨一峰, 吕锋, 夏四清 (3767)

苯酚对 EBPR 系统除磷性能的抑制作用 ..... 马娟, 王瑾, 俞小军, 周猛, 李光银, 孙洪伟 (3775)

反硝化-短程硝化-厌氧氨氧化工艺处理晚期垃圾渗滤液的脱氮除碳性能 ..... 王凡, 陆明羽, 殷记强, 李祥, 黄勇 (3782)

好/厌氧条件下反硝化细菌脱氮特性与功能基因 ..... 康鹏亮, 陈胜男, 黄廷林, 张海涵, 商潘路, 钊珍芳, 王跃, 谭欣林 (3789)

苯并[a]芘厌氧降解的苯酚共基质协同作用与污泥微生物特性 ..... 吴海珍, 胡肖怡, 王鸣, 韦景悦, 范一文, 韦朝海, 钟练文, 彭亚环 (3797)

污泥超高温堆肥过程中 DOM 结构的光谱分析 ..... 刘晓明, 余震, 周普雄, 罗海林, 王跃强, 廖汉鹏, 周顺桂 (3807)

生物炭对华北农田土壤 N<sub>2</sub>O 通量及相关功能基因丰度的影响 ..... 刘杏认, 赵光昕, 张晴雯, 田秀平 (3816)

设施菜田土壤 N<sub>2</sub>O 产生对 O<sub>2</sub> 的响应 ..... 陈吉吉, 宋贺, 曹文超, 王乙然, 王敬国 (3826)

利用 μ-XRF 和 XANES 研究铅锌矿区土壤铅形态及其生物有效性 ..... 孙晓艳, 柳检, 罗立强 (3835)

南京市铅锌矿采场土壤重金属污染评价及优势植物重金属富集特征 ..... 李俊凯, 张丹, 周培, 刘群录 (3845)

Fe-Al 改性硅藻土的制备及其对土壤 Cd 污染固定化效果 ..... 杨雨中, 朱健, 肖媛媛, 谭蓉, 王平, 陈润华, 徐海音, 杨雄 (3854)

基于稳定碳同位素技术的干旱区绿洲土壤有机碳向无机碳的转移 ..... 李杨梅, 贡璐, 安申群, 孙力, 陈新 (3867)

生境过滤驱动庞泉沟华北落叶松林土壤真菌群落的构建过程 ..... 赵鹏宇, 李磊, 柴宝峰 (3876)

转 cry1Ab 和 epsps 基因玉米 C0030.3.5 对土壤固氮细菌丰度和群落结构的影响 ..... 王蕊, 朱珂, 李刚, 刘惠芬, 王晶, 修伟明, 赵建宁, 杨殿林 (3885)

脱硫石膏对稻田 CH<sub>4</sub> 释放及其功能微生物种群的影响 ..... 胡翔宇, 向秋洁, 木志坚 (3894)

长期施肥对不同深度稻田土壤碳氮水解酶活性的影响特征 ..... 杜林森, 唐美铃, 祝贞科, 魏亮, 魏晓梦, 周萍, 葛体达, 王久荣, 邹冬生, 吴金水 (3901)

黄河口滨岸潮滩湿地泥沙沉积及外源镉 Cd 输入对碱蓬物质量分配及抗氧化酶活性的影响 ..... 宋红丽, 王立志, 郁万妮, 吴希媛 (3910)

黄河下游开封段引黄灌区小麦中重金属污染特征及健康风险评价 ..... 康国华, 张鹏岩, 李颜颜, 杨丹, 庞博, 何坚坚, 闫宇航 (3917)

氧化石墨烯对邻苯二甲酸二丁酯藻毒性的影响 ..... 涂海峰, 刘成, 王宇擎, 储祺, 侯晓冬, 李锋民 (3927)

有机物对厌氧氨氧化微生物燃料电池脱氮产电性能的影响 ..... 祖波, 马兰, 刘波, 卢培利, 许新 (3937)

中国氢燃料电池车燃料生命周期的化石能源消耗和 CO<sub>2</sub> 排放 ..... 林婷, 吴焯, 何晓漪, 张少君, 郝吉明 (3946)

气溶胶水相反应生成二次有机气溶胶研究进展 ..... 叶招莲, 瞿珍秀, 马帅帅, 盖鑫磊 (3954)

《环境科学》征订启事 (3543) 《环境科学》征稿简则 (3570) 信息 (3600, 3728, 3844)

# 臭氧-CNT 膜改性联用工艺对 PVDF 中空纤维膜污染进程的缓解

关羽琪, 王凯伦, 祝学东, 董丹, 薛小雷, 马艳林, 栾桂荣, 郭瑾\*

(北京工业大学环境与能源工程学院, 北京 100124)

**摘要:** 采用碳纳米管(carbon nanotube, CNT)对聚偏氟乙烯(polyvinylidene fluoride, PVDF)中空纤维超滤膜进行改性, 结合臭氧预氧化技术, 考察了臭氧-CNT膜改性联用工艺对PVDF中空纤维膜污染进程的缓解作用, 研究了CNT负载量和臭氧投量对中空纤维膜组件通量变化和抗污染性能的影响. 结果表明, CNT负载量为 $3\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ 、臭氧投量(以 $\text{O}_3/\text{DOC}$ 计)为 $0.22\text{ mg}\cdot\text{mg}^{-1}$ 时, 临界通量下 $[144\text{ L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}]$ , 膜组件单位面积过水量达到 $850\text{ L}\cdot\text{m}^{-2}$ , 相比原始超滤膜过水量提高了4.5倍; 低通量 $[18\text{ L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}]$ 下运行15d, 膜组件单位面积过水量达到 $3000\text{ L}\cdot\text{m}^{-2}$ , 相比原膜单位过水量提高近10倍. 使用共聚焦激光扫描电镜观测污染膜表面, 结果表明, 运行压力增长最快的原膜表面污染层内活菌数量最多; 臭氧氧化与CNT膜均能够减少膜表面污染层内的微生物总量和活菌数量, 从而缓解了运行压力的增长. 臭氧氧化后CNT层的存在, 进一步减少了膜表面污染层内的活菌数量, 同时截留了部分死菌, 但截留的死菌与运行压力增长无明显相关性.

**关键词:** 超滤膜; 二级出水; 碳纳米管; 臭氧; 膜改性; 膜生物污染

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)08-3744-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.201712103

## Effect of Hybrid Process of Pre-ozonation and CNT Modification on Hollow Fiber Membrane Fouling Control

GUAN Yu-qi, WANG Kai-lun, ZHU Xue-dong, DONG Dan, XUE Xiao-lei, MA Yan-lin, LUAN Gui-rong, GUO Jin\*

(School of Environmental and Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

**Abstract:** Polyvinylidene fluoride (PVDF) hollow fiber ultrafiltration membranes were modified with carbon nanotube (CNT). Combined with the ozonation process, the effect of the hybrid pre-ozonation and CNT modification on fouling alleviation was investigated. The impacts of CNT loading mass and ozone dosage on the variation of flux and antifouling ability of the membrane modules were evaluated. Under a critical flux of  $144\text{ L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$ , CNT loading mass of  $3\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ , and ozone dosage ( $\text{O}_3/\text{DOC}$ ) of  $0.22\text{ mg}\cdot\text{mg}^{-1}$ , the results revealed that the filtration volume of the hybrid process was promoted to  $850\text{ L}\cdot\text{m}^{-2}$ , which was about 4.5 times higher than that of the original unmodified membrane. With a flux of  $18\text{ L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$  and 15 day operation, the filtration volume was promoted to  $3000\text{ L}\cdot\text{m}^{-2}$ , which was 10 times that of the unmodified membrane. The fouling membrane surface was observed using confocal laser scanning electron microscopy (CLSM). The results demonstrated that more living bacteria were present on the membrane surface of the unmodified membrane, which showed a rapid transmembrane pressure (TMP) increase. Both pre-ozonation and CNT modification decreased the total amount of microorganisms and the amount of the living bacteria as well, which mitigated the increase in TMP. After pre-ozonation, the presence of a CNT layer on the membrane surface further decreased the number of living bacteria. Although the CNT layer captured some dead bacteria, it had no obvious relationship with the increase in TMP.

**Key words:** ultrafiltration membrane; sewage effluent; carbon nanotube (CNT);  $\text{O}_3$ ; membrane modification; biofouling

随着超滤膜工艺技术的发展, 超滤 (ultrafiltration, UF) 被广泛应用于水质净化及污水深度处理. 在污水深度处理过程中, 有机污染和生物污染是引起超滤膜堵塞的主要原因<sup>[1, 2]</sup>, 膜污染问题严重阻碍了超滤膜工艺在污水深度处理中的进一步推广<sup>[3]</sup>. 在众多超滤膜中, 聚偏氟乙烯 (polyvinylidene fluoride, PVDF) 中空纤维超滤膜因其出众的热稳定性和机械性能, 在实际污水再生处理领域受到广泛应用<sup>[4]</sup>. 然而, PVDF超滤膜较强的疏水性, 使其在使用过程中易发生膜污染<sup>[5~7]</sup>.

如何提高超滤膜的抗污染性能, 使其在同等过滤条件下跨膜压差增长缓慢, 是延长膜使用寿命的最有效方法. 目前, 提高超滤膜抗污染性能的方法有两

收稿日期: 2017-12-14; 修订日期: 2018-02-27

基金项目: 2015年北京市科技新星计划(B类)项目; 国家自然科学基金项目(51478009); 北京市青年拔尖人才培养计划项目(2013~2015); 北京市教育委员会科技计划项目(KM201310005011); 北京市优秀人才培养资助青年拔尖团队项目(2014000026833TD02)

作者简介: 关羽琪(1992~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为超滤膜污染的控制与生活污水深度处理技术, E-mail: enviren\_gyq@126.com

\* 通信作者, E-mail: guojin@bjut.edu.cn

大类:一是在超滤膜前采用预处理技术,二是对膜材料进行改性处理。

臭氧作为研究较多的预处理方法之一,对膜污染的缓解作用存在争议.一些学者认为臭氧具有较强的氧化能力,能够改变有机物的结构,从而在超滤过程中会对膜污染起到一定程度的缓解作用. Hyung 等发现<sup>[8]</sup>,臭氧可以氧化破坏颗粒物表面的有机物涂层,使污染物形成大颗粒的絮体,并且增大污染层的孔隙率,降低污染物之间的交联作用以及污染物与膜表面的吸附作用从而缓解膜污染. Van Geluwe 等<sup>[9]</sup>认为臭氧可以去除芳香类有机物,并且使污染物降解为小分子污染物.然而,一些学者认为,臭氧的投加会使水体中小分子污染物增加,使之成为便于微生物利用的碳源,从而加剧超滤进程中的生物污染并导致膜通量下降<sup>[10, 11]</sup>. Zhu 等<sup>[12]</sup>的研究表明,在臭氧预氧化过程中会使水体中的羧基和酚类物质增多,反而加剧膜污染.并且杨岸明等指出<sup>[13]</sup>,臭氧可提高二级出水的难降解有机物的可生化性.因此,充分评价臭氧预处理方法在超滤膜生物污染过程中发挥的作用十分必要。

碳纳米管(carbon nanotubes, CNT)因具有良好的机械性能、热稳定性、抗菌性和吸附性,在膜表面改性技术中得到广泛关注<sup>[14, 15]</sup>. Choi 等<sup>[16]</sup>首次在超滤膜制备过程中添加 CNT,提高了膜的亲水性.近年来,一些学者利用过滤涂覆的方法将 CNT 负载于超滤膜表面<sup>[17~19]</sup>,有的研究证明 CNT 过滤涂覆层具有良好的灭菌性<sup>[15]</sup>. Gallagher 等<sup>[17]</sup>的研究证明中空纤维膜内表面过滤涂覆 CNT 层具有良

好的稳定性.王利颖等<sup>[20]</sup>对中空纤维膜负载过程中 CNT 负载量、尺寸和乙醇分散剂浓度进行了详细研究,实验结果表明选用 50% 的乙醇分散液,外径为 30~50 nm CNT,负载量为  $3 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$  制备的改性膜抗污染性能最好,改性膜内表面 CNT 层最稳定.然而,如何进一步提高过滤涂覆法制备 CNT 改性膜的可恢复性仍然是现存的主要问题。

目前,尚未有人进行臭氧-CNT 膜改性联用工艺对 PVDF 中空纤维膜污染进程的影响研究.由于 CNT 具有抗菌性和良好的吸附性能,膜表面 CNT 层可能会抑制臭氧预氧化后生物污染的进程.与此同时,臭氧氧化能够改变致堵有机污染物的性质和结构,影响有机污染物在 CNT 过滤涂覆层内的附着和脱附,进而改善并提高 CNT 改性膜的可恢复性.基于以上考虑,本实验采用臭氧-CNT 膜改性联用工艺来研究 PVDF 中空纤维膜的污染进程.考察了臭氧投量和 CNT 负载量对中空纤维膜纯水通量和临界通量的影响,进一步分析了临界通量下膜单位过水量与跨膜压差增长之间的关系,并考察了低通量下长期运行时膜表面的生物污染情况。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

#### 1.1.1 二级出水

本实验所用污水二级出水为北京工业大学的污水中试反应器出水,原水为北京工业大学生活小区的实际生活污水.水体采集后,首先经砂滤处理,过滤后二级出水水质情况见表 1.

表 1 二级出水水质

Table 1 Water qualities of sewage effluent

项目	DOC/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	pH	TN/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	TP/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	COD/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	UV <sub>254</sub> / $\text{cm}^{-1}$
参数	7.1~12.2	7.5~8.6	18.1~25.5	2.0~5.3	30.6~54.0	0.15~0.21

#### 1.1.2 膜材料

本实验所用 PVDF 中空纤维超滤膜膜丝在杭州卫士环保科技有限公司购买,自制超滤膜组件具体参数见表 2.

表 2 超滤膜性能参数

Table 2 Performance parameters of the ultrafiltration membrane

基本参数	超滤膜
外观类型	中空纤维膜
材质	聚偏氟乙烯(PVDF)
标称孔径/ $\mu\text{m}$	0.01
膜纤维内径/mm	1
膜纤维外径/mm	1.9
有效膜面积/ $\text{cm}^2$	100

#### 1.1.3 碳纳米管

本实验所用 CNT 购自北京纳辰科技发展有限公司,外径尺寸为 30~50 nm、长度为 5~20  $\mu\text{m}$ ,纯度大于 95%,比表面积大于  $60 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,堆积密度  $0.22 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ .

### 1.2 实验装置

本实验中膜组件改性、水体氧化和超滤实验使用连续流装置完成,该装置使用恒流-死端方式运行,过滤水样为实际污水二级出水.实验设计 4 组平行实验,分别为:①原水+原膜;②原水+CNT 改性膜;③氧化水+原膜;④氧化水+CNT 改性

膜. 实验在室温 ( $20 \pm 1$ ) °C 下进行, 装置流程图如图 1 所示, 由砂滤单元, 臭氧预氧化单元, 膜滤单元和自控单元共 4 个单元构成. 二级出水经过砂滤柱后, 一部分直接进入膜滤单元, 另一部分进入预氧化单元. 臭氧预氧化单元内, 干燥空气经过空气压缩机 (GC-ready SPB-2000, 北京北分索思科技有限公司) 后进入臭氧发生器 (LAB2B, 英国 TRIOGEN), 并利用臭氧分析仪 (UV-2100, 美国 IDEAL) 测定臭氧产量. 臭氧由底部进入臭氧反应柱, 与臭氧反应后的水进入缓冲柱, 反应柱与缓冲柱溢出的臭氧经收集后由尾气吸收装置吸收. 本实验中臭氧投量 (以  $O_3/DOC$  计) 控制为 0、0.22、0.45 和  $0.70 \text{ mg} \cdot \text{mg}^{-1}$ . 膜滤单元采用 4 组平行膜

滤实验, PVDF 中空纤维膜组件由手工粘制, 过滤面积为  $100 \text{ cm}^2$ . 本实验采用 0、1、3 和  $5 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$  的 CNT 投加量对膜组件进行改性. 膜组件改性的详细方法参考文献 [20]. 本实验主要研究连续过水中膜污染情况, 故未涉及反洗过程. 自控单元主要由可编程逻辑控制器 (programmable logic controller, PLC) 和电脑构成, 能够实现对电磁阀、蠕动泵、压力传感器、臭氧发生器、臭氧分析仪的自动控制和数据传输. 通过自控单元可以对跨膜压差 (trans-membrane pressure, TMP)、进水流量、进水时间、反洗流量、反洗时间进行自动控制. 当膜滤单元压力超过系统设定值 ( $80/120 \text{ kPa}$ ) 时自动停止运行.

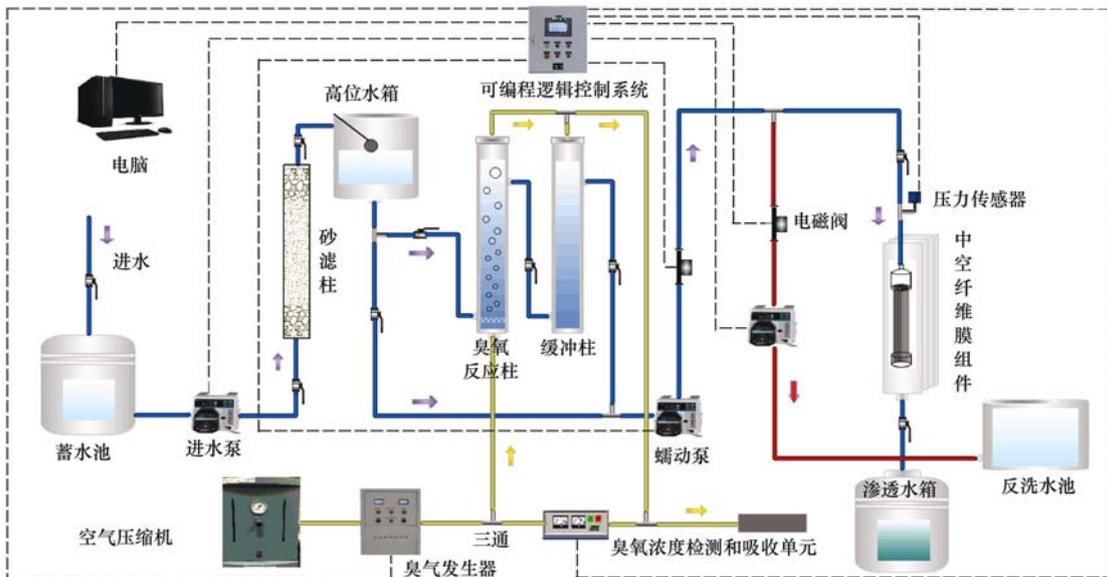


图 1 恒流-死端流程示意

Fig. 1 Schematic diagram of the constant flux-dead end system

### 1.3 临界通量的确定

本实验中采用流量阶梯法来测定临界通量<sup>[21]</sup>. 保持膜组件在某一较小的通量  $J_0$  [ $90 \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ ] 下运行一段时间, 称为阶梯间隔 ( $\Delta t$ ), 记录该过程中跨膜压差的变化; 提高膜通量  $J_0$ , 通量的提高值称为流量阶梯 ( $\Delta J = J_1 - J_0$ ), 恒流过滤相同的间隔, 并记录该过程中跨膜压差的变化. 重复以上步骤, 不断提高膜通量, 直至跨膜压差有突然的飞跃或者是在某阶梯间隔里跨膜压差不再稳定时为止, 设此时的膜通量为  $J_{N+1}$  ( $N$  为实验中流量阶梯的增加次数), 则  $J_N$  为在这个操作条件下 TMP 恒定的最大膜通量, 则临界通量介于  $J_{N+1}$  和  $J_N$  之间.

### 1.4 膜表面生物污染观测

本实验中使用共聚焦激光扫描电镜 (confocal

laser scanning electron microscopy, CLSM) (Olympus FV1000, 日本 Olympus 公司) 对膜表面进行观测. 实验选取膜面积为  $0.5 \text{ cm}^2$  进行观测. 染色试剂盒使用 L7012 LIVE/DEAD<sup>®</sup> BacLigh Bacterial Viability Kit. SYTO9 和 Propidium Iodide (PI) 试剂分别对完整的细菌和破损的细菌染色, SYTO9 染色显现出绿色, 而 PI 染色显现出红色. 分别取  $1.5 \mu\text{L}$  的 SYTO9 和 PI 均匀混合后加入  $1 \text{ mL}$  磷酸盐缓冲溶液 ( $\text{NaCl } 137 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{KCl } 2.7 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 4.3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4 1.4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 在室温避光环境下染色  $20 \text{ min}$ . 进行观测前使用磷酸盐缓冲溶液对样品进行轻柔地清洗, 去除多余的染料. 观测中采用的激发/发射波长依据试剂盒手册中波长确定. SYTO9, Propidium iodide 染色剂的

激发/发射波长分别为 480/500 nm, 490/635 nm. 图片分析使用 ImageJ 软件, 计算膜表面活死菌的荧光强度.

## 2 结果与讨论

### 2.1 CNT 负载量与臭氧投加量对膜组件通量的影响

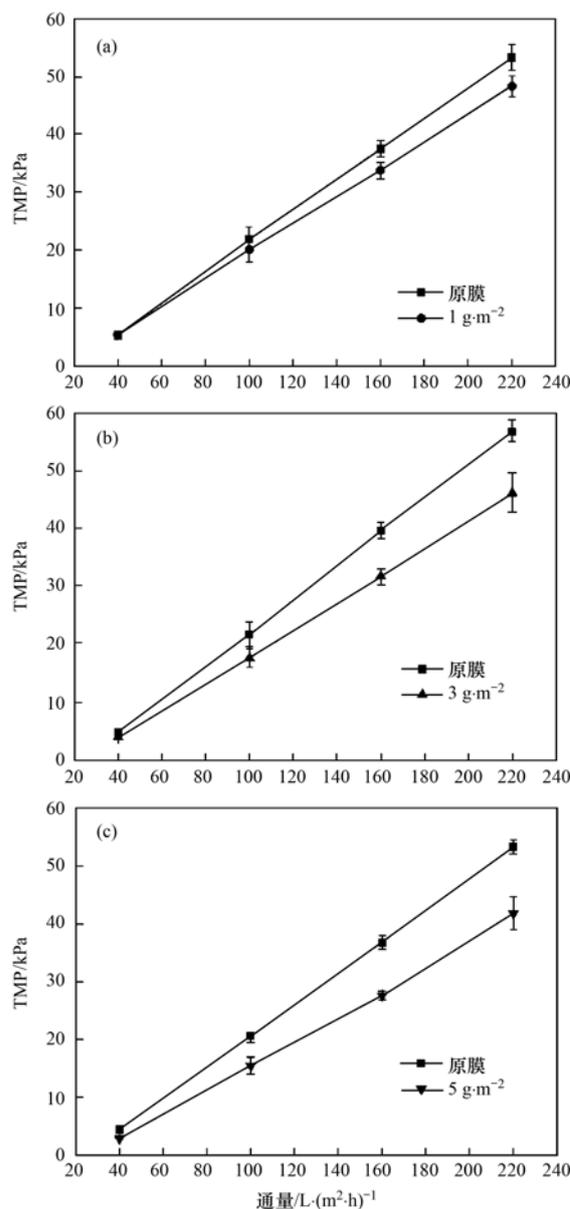
#### 2.1.1 CNT 负载量对膜纯水通量的影响

CNT 负载量对于纯水通量的影响如图 2 所示. 从中可以看出, 在相同 TMP 下, 负载 CNT 膜组件的纯水通量相比原膜均产生了不同程度地提高, 并且提高量与 CNT 的负载量成正相关. 选取 TMP 为 40kPa 时观察膜组件纯水通量变化, 膜表面负载 1、3、5  $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$  的 CNT 后, 相比原膜的纯水通量分别提高了 9.1%、20.1%、24.8%. 负载 5  $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$  CNT, 纯水通量提高最多, 负载 3  $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$  CNT 相对于负载 1  $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$  CNT, 纯水通量提高了 11.0%, 而负载 5  $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$  CNT 比负载 3  $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$  CNT 的纯水通量仅仅提高了 4.7%. 该结果表明, 增大 CNT 负载量并不能无限提高膜的纯水通量. 与本研究结果不同, Ajamni 等<sup>[18]</sup>使用注射器过滤的方式将 CNT 负载于片式膜表面, 发现负载 CNT 会降低膜的纯水通量. 推测其原因, Ajamni 等<sup>[18]</sup>使用纯水超声分散 CNT, 注射涂覆会使得 CNT 易于团聚在膜表面堵塞部分膜孔, 从而使得纯水通量下降; 而本实验中, 使用 50% 乙醇作为 CNT 分散剂并进行超声, 能够更均匀地使 CNT 分散在膜表面, 提高了 CNT 改性膜的纯水通量.

#### 2.1.2 臭氧-CNT 膜改性联用工艺对临界通量的影响

不同臭氧投量及不同 CNT 负载量对膜组件临界通量的影响如图 3 所示. 阶梯间隔为  $\Delta t = 4 \text{ min}$ , 流量阶梯为  $\Delta J = 18 \text{ L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$ , 初始膜通量为  $J_0 = 90 \text{ L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$ .

由图 3 可以得出, 在过滤相同水样时, 不同 CNT 负载量的膜组件临界通量相同, 臭氧的投加量对膜组件临界通量的提高起到了关键作用. 从中可以看出, 在过滤原水、臭氧投量为 0.22、0.45、0.70  $\text{mg}\cdot\text{mg}^{-1}$  时, 对应膜组件的临界通量分别为 108、144、162、144  $\text{L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$ . 臭氧投量为 0.22  $\text{mg}\cdot\text{mg}^{-1}$  时, 膜组件的临界通量比臭氧投量为 0  $\text{mg}\cdot\text{mg}^{-1}$  时提高了 25%, 臭氧投量为 0.45  $\text{mg}\cdot\text{mg}^{-1}$  时, 膜组件临界通量最大, 约为 162  $\text{L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$ , 比过滤原水时提高了 50%. 图 3(a) 中 4 组 TMP 几乎没有明显的区别, 表明过滤原水时负载 CNT 没有起到缓解 TMP 增长的作用. 而在图 3(b) 和 3(c)



(a) CNT 负载量为  $1 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ ; (b) CNT 负载量为  $3 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ ;  
(c) CNT 负载量为  $5 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$

图 2 不同 CNT 负载量对膜纯水通量的影响

Fig. 2 Effect of pure water flux with different CNT loadings

中臭氧投加量为 0.22  $\text{mg}\cdot\text{mg}^{-1}$  和 0.45  $\text{mg}\cdot\text{mg}^{-1}$  时, 负载 CNT 膜组件与原膜在 TMP 的增长情况上有着明显地区别, TMP 差距在  $8 (\pm 3) \text{ kPa}$ , 表明负载 CNT 能够缓解膜组件 TMP 增长. 图 3(d) 中, 臭氧投加 0.70  $\text{mg}\cdot\text{mg}^{-1}$  对应 4 组 TMP 没有明显地区别, 且 TMP 的增长最迅速. 在过滤 30 min 时, 图 3(d) 中原膜 TMP 达到了 80 kPa, 而其他 3 图中原膜 TMP 仅为 55 kPa 左右, 可见过大的臭氧投量会加剧膜的污染进程. Wang 等<sup>[22]</sup>的研究结果表明, 在二级出水中投加臭氧会使得水中大分子氧化为小分子, 并且在氧化时间为 1 min 时, 膜通量最大, 随

着氧化的进一步进行,反而会使得膜通量减小.根据文献[22]的报道,笔者推测,原水相比氧化水而言含有较大分子污染物质,不易被 CNT 吸附,导致污染物聚集在 CNT 层外,没有完全发挥 CNT 层内孔的吸附作用,使得 4 条 TMP 增长曲线近乎重合;臭氧投加量为  $0.22 \text{ mg}\cdot\text{mg}^{-1}$  和  $0.45 \text{ mg}\cdot\text{mg}^{-1}$

时,污染物质分子片段被破坏氧化成为较小的污染物,强化了致堵污染物在 CNT 层内的分布,从而缓解了膜污染.水中投加臭氧  $0.70 \text{ mg}\cdot\text{mg}^{-1}$  时,使得污水中大分子污染物质氧化最为充分,小分子污染物可能会透过 CNT 层,直接堵塞膜孔导致 TMP 增加.

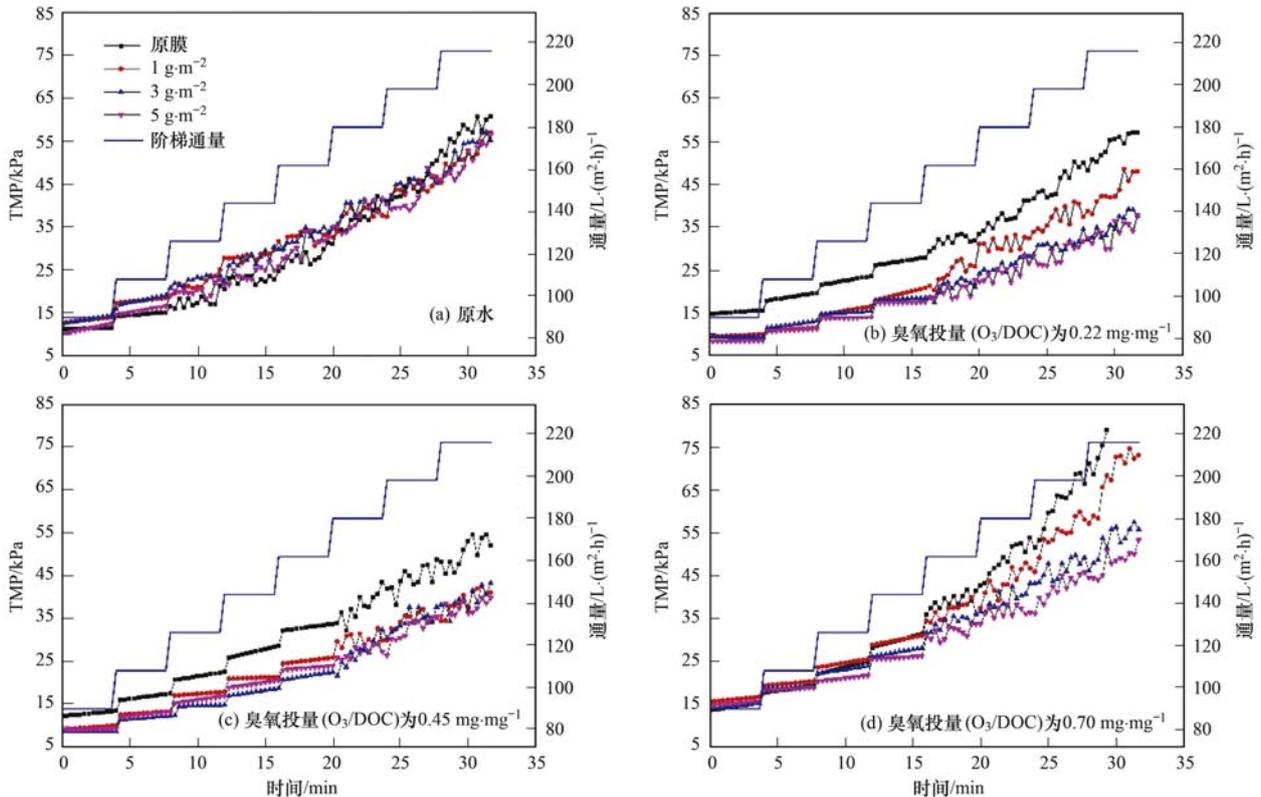


图 3 臭氧-CNT 膜改性联用工艺对临界通量的影响

Fig. 3 Impact of the hybrid  $\text{O}_3$ -CNT modification on critical flux

## 2.2 临界通量下臭氧-CNT 膜改性联用工艺对膜污染进程的影响

根据图 3 中得到的关于临界通量的结果,在临界通量下运行不同 CNT、臭氧投量的各个膜组件,得到单位面积过水量与 TMP 的变化关系如图 4 所示.其中临界通量(臭氧投量)分别对应  $108 \text{ L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$  (原水)、 $144 \text{ L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$  ( $0.22 \text{ mg}\cdot\text{mg}^{-1}$ )、 $162 \text{ L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$  ( $0.45 \text{ mg}\cdot\text{mg}^{-1}$ )、 $144 \text{ L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$  ( $0.70 \text{ mg}\cdot\text{mg}^{-1}$ ).

从图 4 中可以明显看出,不同臭氧投量下,运行效果最差的膜组件均为原膜,其中图 4(d) 臭氧投量为  $0.70 \text{ mg}\cdot\text{mg}^{-1}$ ,原膜的 TMP 增长最迅速,膜组件抗污染性能最差,单位面积过水量仅为  $50 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}$ ;同时可以观察到图 4 中 CNT 负载量为  $5 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$  的膜组件运行效果最好,其中臭氧投量为  $0.22 \text{ mg}\cdot\text{mg}^{-1}$  的膜组件 TMP 增长最缓慢,膜组件

抗污染性能最好,单位面积过水量达到  $900 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}$ .从 CNT 负载量不同的角度分析图 4,得到膜的抗污染性能随 CNT 负载量的增加而增加,当 CNT 负载量为  $3 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$  和  $5 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$  时,两组实验膜组件 TMP 增长曲线近乎重叠,表明抗污染性能大致相同,进一步证明 CNT 负载量并不是越大越好,推测机理为: CNT 负载量的不同,在超滤膜表面形成的 CNT 层的均匀性和厚度都会不同,将会影响 CNT 层对污染物质的深层截留能力,结合实验结果得出负载  $1 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$  CNT 对膜污染缓解作用小于  $3 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$  和  $5 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$  CNT 的缓解作用,并且  $3 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$  和  $5 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$  对膜的缓解作用相同.  $1 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$  负载量所形成的 CNT 层未能完全覆盖超滤膜表面,不能有效拦截污染物质;  $3 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$  与  $5 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$  负载量所形成的 CNT 层能够均匀覆盖超滤膜表面,从而能够有效截留污染物质,发挥深层截留效果.并且结合经济角度来考虑

负载  $3 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$  为最优负载量. 从臭氧投量不同的角度来分析图 4, 得到臭氧投量为  $0.70 \text{ mg}\cdot\text{mg}^{-1}$  时, 4 个 CNT 负载量的膜组件抗污染性能均为最差. 从而进一步证明臭氧投量过大, 会加剧膜组件污染, 使得膜组件寿命下降. 结合图 3 可以观察到, 无论在初始的低通量下, 还是在临界通量下, 本实验系统内膜污染始终存在, 孙国胜等<sup>[23]</sup> 的研究表明, 传统意义上的零污染的临界通量在死端超滤中未能存在. 由于本实验装置采用死端超滤, 因此, 在临界通量下 TMP 会持续增长.

对比观察图 4 可以看出, 图 4(a) 中 CNT 负载量为  $1$ 、 $3$ 、 $5 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$  时, 膜组件过水量大致相同, 相比原膜抗污染性能得到提升; 而图 4(b) ~ 4(d) 中可以看出 CNT 负载量  $3 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ 、 $5 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$  时, 膜组件过水量明显大于 CNT 负载  $1 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ , 并且大于原膜过水量. 说明过滤原水时, 负载 CNT 能够使膜组件

抗污染性能提高, 增大 CNT 投量不会对膜组件抗污染性能产生明显变化; 过滤氧化后水样时, 负载 CNT 依旧能够提高膜组件抗污染性能, 但此时 CNT 负载量的增大能够明显提高膜组件抗污染性能. 说明臭氧-CNT 联用工艺能够有效地提高膜组件抗污染性能.

结合上述内容本实验结果表明: 在对中空纤维超滤膜寿命探究的过程中, 负载 CNT 为  $3 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ , 过滤水中臭氧投加量为  $0.22 \text{ mg}\cdot\text{mg}^{-1}$  时, 使得膜组件抗污染能力得到有效提高, 从而提高了膜组件的寿命. 臭氧的氧化性与 CNT 的深层截留性相结合, CNT 层的截留作用抑制了氧化后生物污染的发生, 同时氧化作用促进了污染物在 CNT 内的附着和脱附, 进一步提高了 CNT 层的截留作用, 从而缓解了膜组件 TMP 的增长, 提高了膜组件的过水量, 整体上有效地缓解了膜污染.

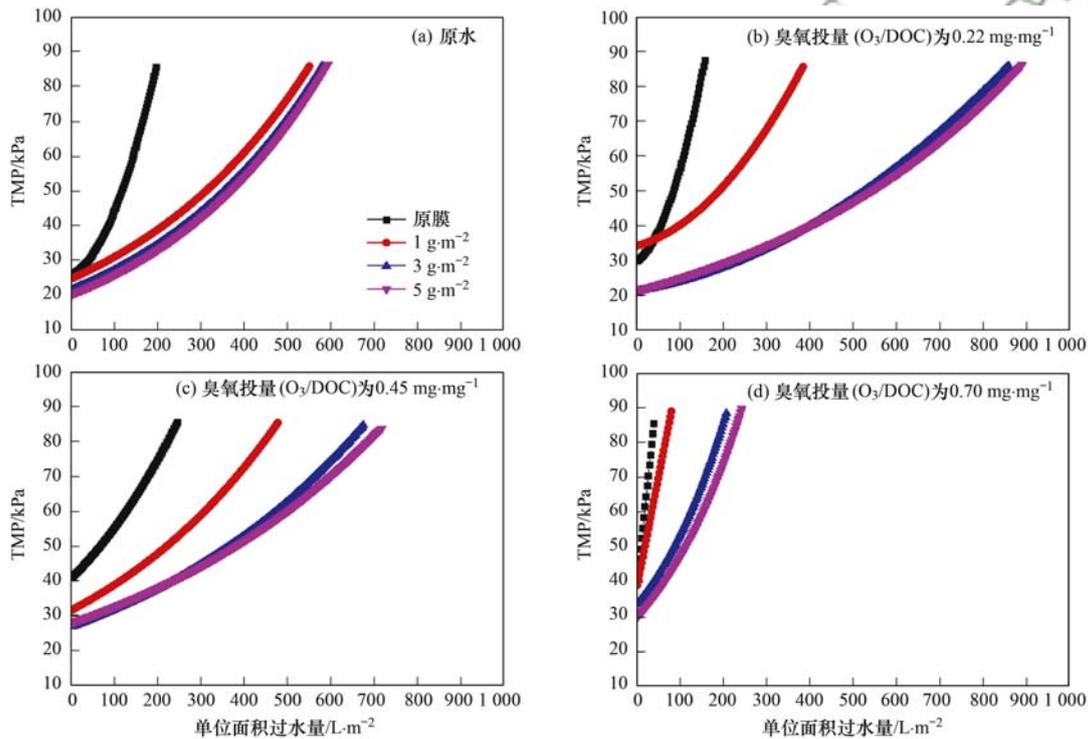


图 4 临界通量下臭氧-CNT 膜改性联用工艺 TMP 的变化

Fig. 4 TMP transformation of the  $\text{O}_3$ -CNT modification process under critical flux

### 2.3 低通量下长期运行臭氧-CNT 膜改性联用工艺对膜生物污染的影响

本研究进一步考察了臭氧-CNT 联用工艺在低通量下长期运行过程中, 膜表面的生物污染情况. 采用臭氧-CNT 膜改性联用工艺, 分别开展了 4 组平行实验, 与原膜原水进行比较. 实验进水通量选取为  $18 \text{ L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$ , CNT 负载量为  $3 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ , 过滤水中臭氧投加量为  $0.22 \text{ mg}\cdot\text{mg}^{-1}$ .

在低通量下长时间运行, 膜组件单位面积过水量与 TMP 变化情况如图 5 所示. 从中可以看出, 臭氧氧化对缓解膜组件 TMP 增长起到了明显地作用, 而单纯预涂覆 CNT 在缓解膜组件 TMP 增长上作用并不明显. CNT 负载量为  $3 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ , 臭氧投加量为  $0.22 \text{ mg}\cdot\text{mg}^{-1}$  时膜组件的单位面积过水量最大接近  $3000 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}$ , 相比原膜过滤原水的单位过水量提高了 10 倍.

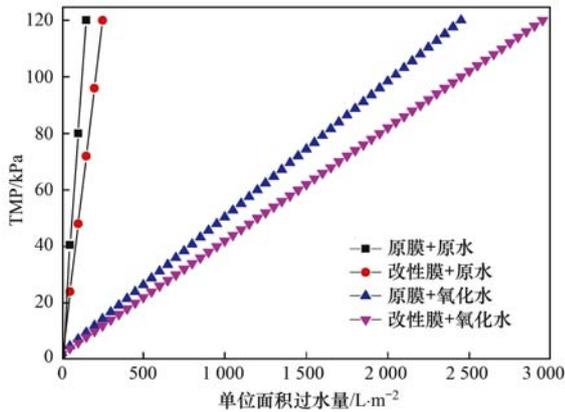


图5 低通量下臭氧-CNT膜改性联用工艺TMP的变化

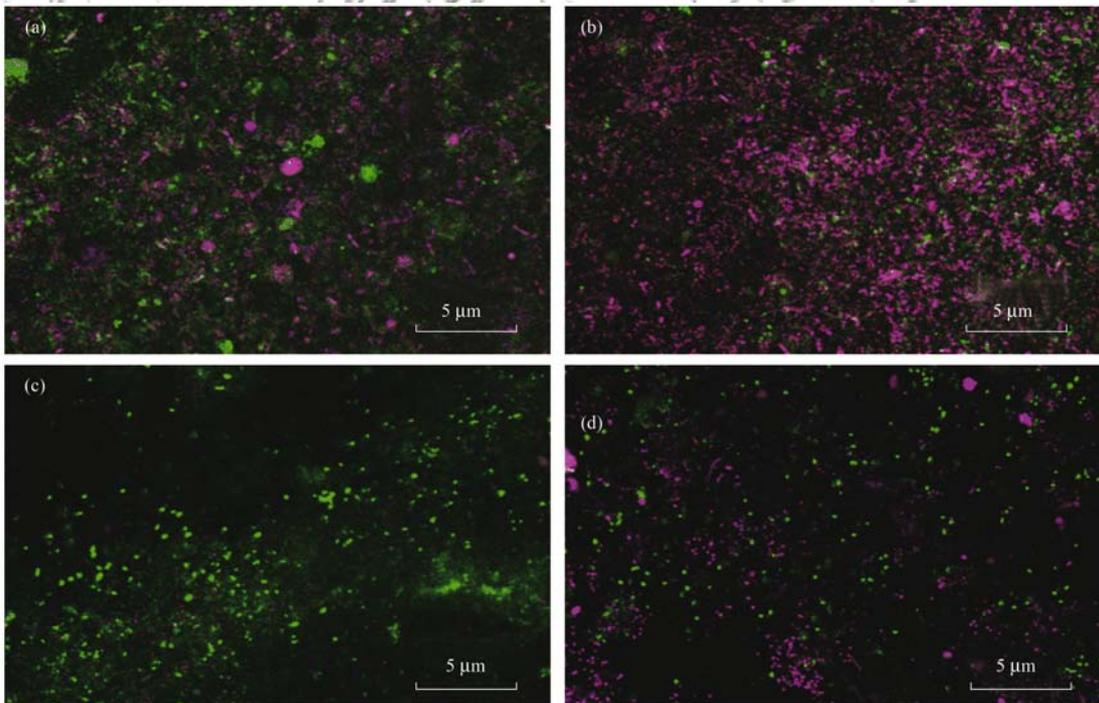
Fig. 5 TMP transformation of the  $O_3$ -CNT modification process under low flux

低通量下运行,当运行压力超过系统设定值(120 kPa)后,对膜组件进行取样,并进行CLSM观测,结果如图6所示.膜表面活/死菌荧光强度分析如表3所示.由图6可以看出红、绿两种颜色,分别代表死、活两种细胞.结合图6和表3中死菌荧光强度,对比图6(a)原水+原膜、图6(b)原水+改性膜,可以得出,负载CNT后膜表面污染层内含有较多的死菌.从表3中可以看出,荧光强度(活)由261.5降为253.5.同样,对比图6(c)氧化水+原膜、图6(d)氧化水+改性膜,具有相同现象,荧光强度(活)由126降为75.说明CNT层具有一定

的灭菌性.对比活菌荧光强度可以得出,负载CNT只能有限地减少膜表面活菌数量.

经过臭氧预处理后,膜表面微生物总数有明显下降,如图6(a)原水+原膜、图6(c)氧化水+原膜两组实验,从表3中可以看出,总荧光强度(活+死)由426降至143.5.同样,对比图6(b)原水+改性膜、图6(d)氧化水+改性膜两组实验具有相同现象,总荧光强度(活+死)由730降至244;说明臭氧能够减少水体中微生物总量,并且对活菌的灭菌性很强.结合Adams等<sup>[24]</sup>的研究表明,经过臭氧氧化后,水体中的细菌被有效杀灭,从而减少生物污染,提高了膜组件的过水性能.结合图5和表3可以得出,表3中原水+原膜膜表面活菌数量最多,荧光强度为261.5,对应图5中TMP增长最迅速;表3中氧化水+改性膜处理方法下膜表面活菌数量最少,荧光强度为75,对应图5中TMP增长最缓慢.笔者推测,活菌在膜表面生长繁殖会形成一层质密的生物膜,由于生物膜的存在会导致TMP增长迅速,因此,膜表面活菌数量越少TMP增长速度越缓慢.

进一步观察表3中死菌荧光强度a、b、c、d分别对应164.5、476.5、17.5、169,与图5中4种运行TMP增长没有直接关系,得出图5中TMP变化与死菌数量无关.笔者推测:负载CNT会在超滤膜



(a)原水+原膜;(b)原水+改性膜;(c)氧化水+原膜;(d)氧化水+改性膜

图6 膜表面共聚焦激光扫描电镜图

Fig. 6 CLSM images of the membrane surface

表面形成一层稳定的 CNT 层, 能够截留和吸附死菌破裂后的胞内物质, 缓解膜孔的污染从而减少对 TMP 的影响. 图 6(c) 中氧化水 + 原膜实验中膜表面上死菌非常少, 结合 Gunten 等<sup>[25]</sup> 的研究结果, 推测二级出水在臭氧氧化过程中会产生复杂的副产物, 并且臭氧会使得膜表面污染层的组成结构产生变化, 导致死菌不易附着在膜表面. 臭氧氧化后, 负载 CNT 的膜表面死菌略有增多, 可能由于 CNT

层表面具有错综复杂的物理结构<sup>[19]</sup>, 会使得细菌附着于 CNT 层中, 不易脱附从而导致死菌增多. 尽管如此, 臭氧氧化 + 负载 CNT 缓解 TMP 增长的效果最好, 说明死菌的存在不会对 TMP 变化产生影响. 综上所述: 臭氧对水体的灭菌性与超滤膜表面 CNT 的深层截留性能相结合, 不仅能够有效灭活和拦截细菌, CNT 层还能够截留氧化后死菌流出的胞内物质, 极大提高膜组件的抗污染性能.

表 3 膜表面活/死菌荧光强度

Table 3 Fluorescence intensity of live and dead bacteria on the membrane surface

处理手段	区域(活)	荧光强度(活)	区域(死)	荧光强度(死)	荧光强度比例(活/死)	总荧光强度(活+死)
a. 原水 + 原膜	6 105.5	261.5	2 954.5	164.5	1.59	426
b. 原水 + 改性膜	5 496.5	253.5	4 926.5	476.5	0.53	730
c. 氧化水 + 原膜	1 465	126	289	17.5	7.20	143.5
d. 氧化水 + 改性膜	777	75	1 979.5	169	0.44	244

### 3 结论

(1) 负载 CNT 能够提高膜组件的纯水通量; 臭氧投量对膜组件临界通量有重要影响. CNT 负载量为  $3 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ , 臭氧投量为  $0.22 \text{ mg} \cdot \text{mg}^{-1}$  时, 膜组件单位面积过水量最大, TMP 增长最缓慢. 臭氧投量过大会加剧膜组件污染, 降低膜组件单位面积过水量, TMP 增长迅速.

(2) 膜改性联用工艺可以有效地抑制生物污染的产生, 从而提高膜组件单位面积过水量. 臭氧灭菌性与 CNT 截留性相结合, 臭氧-CNT 联用工艺下膜表面活菌数量最少, 膜组件单位面积过水量最大, TMP 增长速度最缓慢; CNT 层能够截留氧化后死菌流出的胞内物质, 有效缓解膜组件的污染.

#### 参考文献:

- [1] Alpatova A, Kim E S, Sun X H, *et al.* Fabrication of porous polymeric nanocomposite membranes with enhanced anti-fouling properties: effect of casting composition [J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, **444**: 449-460.
- [2] Kim E S, Hwang G, El-Din M G, *et al.* Development of nanosilver and multi-walled carbon nanotubes thin-film nanocomposite membrane for enhanced water treatment [J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, **394-395**: 37-48.
- [3] Tian J Y, Ernst M, Cui F Y, *et al.* Correlations of relevant membrane foulants with UF membrane fouling in different waters [J]. *Water Research*, 2013, **47**(3): 1218-1228.
- [4] Tao M M, Liu F, Xue L X. Hydrophilic poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membrane by in situ polymerisation of 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) and micro-phase separation [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22**(18): 9131-9137.
- [5] Tang S J, Wang Z W, Wu Z C, *et al.* Role of dissolved organic matters (DOM) in membrane fouling of membrane bioreactors for municipal wastewater treatment [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **178**(1-3): 377-384.
- [6] Zheng X, Ernst M, Jekel M. Identification and quantification of major organic foulants in treated domestic wastewater affecting filterability in dead-end ultrafiltration [J]. *Water Research*, 2009, **43**(1): 238-244.
- [7] 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. Meng X R, Zhang H Z, Wang L, *et al.* Membrane fouling by secondary effluent of urban sewage and the membrane properties [J]. *Environmental Science*, 2013, **34**(5): 1822-1827.
- [8] Hyung H, Lee S, Yoon J, *et al.* Effect of preozonation on flux and water quality in ozonation-ultrafiltration hybrid system for water treatment [J]. *Ozone: Science & Engineering*, 2000, **22**(6): 637-652.
- [9] Van Geluwe S, Vinckier C, Braeken L, *et al.* Ozone oxidation of nanofiltration concentrates alleviates membrane fouling in drinking water industry [J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, **378**(1-2): 128-137.
- [10] Lee S, Lee K, Wan W M, *et al.* Comparison of membrane permeability and a fouling mechanism by pre-ozonation followed by membrane filtration and residual ozone in membrane cells [J]. *Desalination*, 2005, **178**(1-3): 287-294.
- [11] Buffle J, Leppard G G. Characterization of aquatic colloids and macromolecules. 1. Structure and behavior of colloidal material [J]. *Environmental Science & Technology*, 1995, **29**(9): 2169-2175.
- [12] Zhu H T, Wen X H, Huang X. Membrane organic fouling and the effect of pre-ozonation in microfiltration of secondary effluent organic matter [J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, **352**(1-2): 213-221.
- [13] 杨岸明, 常江, 甘一萍, 等. 臭氧氧化二级出水有机物可生化性研究 [J]. *环境科学*, 2010, **31**(2): 363-367. Yang A M, Chang J, Gan Y P, *et al.* Research on the organic biodegradability of secondary effluent treated by ozonation [J]. *Environmental Science*, 2010, **31**(2): 363-367.
- [14] Liu X T, Wang M S, Zhang S J, *et al.* Application potential of

- carbon nanotubes in water treatment: a review [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2013, **25**(7): 1263-1280.
- [15] Brady-Estévez A S, Schnoor M H, Kang S, *et al.* SWNT-MWNT hybrid filter attains high viral removal and bacterial inactivation [J]. *Langmuir*, 2010, **26**(24): 19153-19158.
- [16] Choi J H, Jegal J, Kim W N. Fabrication and characterization of multi-walled carbon nanotubes/polymer blend membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, **284**(1-2): 406-415.
- [17] Gallagher M J, Huang H, Schwab K J, *et al.* Generating backwashable carbon nanotube mats on the inner surface of polymeric hollow fiber membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, **446**: 59-67.
- [18] Ajmani G S, Goodwin D, Marsh K, *et al.* Modification of low pressure membranes with carbon nanotube layers for fouling control [J]. *Water Research*, 2012, **46**(17): 5645-5654.
- [19] Madaeni S S, Zinadini S, Vatanpour V. Convective flow adsorption of nickel ions in PVDF membrane embedded with multi-walled carbon nanotubes and PAA coating [J]. *Separation and Purification Technology*, 2011, **80**(1): 155-162.
- [20] 王利颖, 石洁, 王凯伦, 等. 碳纳米管改性 PVDF 中空纤维超滤膜处理二级出水抗污染性能研究 [J]. *环境科学*, 2017, **38**(1): 220-228.  
Wang L Y, Shi J, Wang K L, *et al.* Effect of PVDF hollow fiber ultrafiltration membranes modification with carbonnanotube on membrane fouling control during ultrafiltration of sewage effluent [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(1): 220-228.
- [21] Le Clech P, Jefferson B, Chang I S, *et al.* Critical flux determination by the flux-step method in a submerged membrane bioreactor [J]. *Journal of Membrane Science*, 2003, **227**(1-2): 81-93.
- [22] Wang X D, Wang L, Liu Y, *et al.* Ozonation pretreatment for ultrafiltration of the secondary effluent [J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, **287**(2): 187-191.
- [23] 孙国胜, 刘帅, 武睿, 等. 超滤膜处理东江水的阈通量和极限通量的对比 [J]. *膜科学与技术*, 2016, **36**(6): 126-132.  
Sun G S, Liu S, Wu R, *et al.* Comparison between threshold flux and limiting flux in Dongjiang water treatment using ultrafiltration membranes [J]. *Membrane Science and Technology*, 2016, **36**(6): 126-132.
- [24] Adams C, Wang Y, Loftin K, *et al.* Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2002, **128**(3): 253-260.
- [25] Von Gunten U. Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine [J]. *Water Research*, 2003, **37**(7): 1469-1487.



## CONTENTS

An Assessment of PM <sub>2.5</sub> -Related Health Risks and Associated Economic Losses in Chinese Cities .....	LI Hui-juan, ZHOU De-qun, WEI Yong-jie (3467)
Impact of the Electric Power Industry on Air Quality in Winter of Urban Agglomerations Along the Middle Reaches of the Yangtze River ...	SUN Xiao-wei, GUO Xiu-ru, CHENG Shui-yuan (3476)
Capacity Simulation Method Based on Regional Transfer Matrix and PM <sub>2.5</sub> Concentration Target Constraint .....	LI Min-hui, LIAO Cheng-hao, YANG Liu-lin, et al. (3485)
Analysis of Chemical Composition of the Fine Particulate Matter in Summer in Tianjin City via a Single Particle Aerosol Mass Spectrometer (SPAMS) .....	WEN Jie, SHI Xu-rong, TIAN Ying-ze, et al. (3492)
Pollution Characteristics of Organic Carbon and Elemental Carbon in Atmospheric Aerosols in Beibei District, Chongqing .....	PENG Xiao-le, HAO Qing-ju, WEN Tian-xue, et al. (3502)
Characteristics and Source Analysis of Atmospheric Carbonaceous Aerosols in the Cities of Hangzhou and Ningbo .....	XU Hong-hui, XU Jing-sha, HE Jun, et al. (3511)
Emission Characteristics and Chemical Components of PM <sub>2.5</sub> from Open Burning of Municipal Solid Waste .....	WANG Yan, HAO Wei-wei, CHENG Ke, et al. (3518)
Size-resolved Emission Factors of Carbonaceous Particles from Domestic Coal Combustion in China .....	YANG Guo-wei, KONG Shao-fei, ZHENG Shu-ni, et al. (3524)
Characteristics and Source Analysis of Non-methane Hydrocarbons (NMHC) in Dalian .....	JI De-yu (3535)
Scenario Analyses of the Volatile Organic Compound Emission Allowance and Allocation in the 13th Five-Year Period .....	ZHANG Jia-ni, CHEN Xiao-fang, LIANG Xiao-ming, et al. (3544)
Pollution Characteristics and Emission Coefficients of Volatile Organic Compounds from the Packaging and Printing Industry in Zhejiang Province .....	WANG Jia-de, LÜ Jian-zhang, LI Wen-juan, et al. (3552)
Emission Characteristics and Characteristic Substance Identification of Volatile Odorous Organic Compounds in Industries Using Organic Solvents .....	ZHAI Zeng-xiu, MENG Jie, WANG Gen, et al. (3557)
Analysis of Aerosol Optical Depth Variation Characteristics for 10 years in Urumqi Based on MODIS_C006 .....	HU Jun, KANG Yan-ming, CHEN Yong-hang, et al. (3563)
Motor Vehicle Pollution Control Scenarios of Beijing Subsidiary Administrative Center Based on Road Traffic Flow .....	FAN Shou-bin, GUO Jin-jin, LI Xue-feng (3571)
Air Pollution Characteristics and Jogger Inhalation Exposure in Typical Running Area of Beijing .....	TAO Shuang-cheng, GAO Shuo-han, XIONG Xin-zhu, et al. (3580)
Temporal and Spatial Changes in Sediment Nutrients and Heavy Metals of the Danjiangkou Reservoir Before and After Water Division of the Mid-route Project .....	LI Bing, WANG Ya, ZHENG Zhao, et al. (3591)
Fluorescence Characteristics and Environmental Significance of Organic Matter in the Northern Part of Lake Taihu in Spring and Winter .....	LÜ Wei-wei, YAO Xin, ZHANG Bao-hua (3601)
Contamination Levels and Ecological Risk Assessment of Phthalate Esters (PAEs) in the Aquatic Environment of Key Areas of Taihu Lake .....	ZHU Bing-qing, GAO Zhan-qi, HU Guan-jiu, et al. (3614)
Nitrogen and Phosphorous Adsorption Characteristics of Suspended Solids Input into a Drinking Water Reservoir via Typhoon Heavy Rainfall .....	YAO Ling-ai, ZHAO Xue-min, MA Qian-li, et al. (3622)
Geochemical Characteristics and Genesis Analyses of High-arsenic Groundwater in the Pearl River Delta .....	ZHANG Chang-yan, HE Jiang-tao, ZHANG Xiao-wen, et al. (3631)
Effects of Organic Pollutants on the Bacterioplankton Community in Hangzhou Bay .....	XUAN Li-xia, DAI Wen-fang, YU Wei-na, et al. (3640)
Bacterioplankton Community Structure in the Lancang River Basin and the Analysis of Its Driving Environmental Factors .....	CHENG Bao, WANG Xue, XU Ya-qian, et al. (3649)
Bacterial Community Structure Characteristics in the Biliuhe Reservoir and Its Key Driving Factors .....	WANG Huan, ZHAO Wen, XIE Zai-gang, et al. (3660)
Analysis of the Temporal and Spatial Distribution of the Diversity of the Denitrifying Anaerobic Methane-Oxidizing Bacterial Community in the Sediments of the Hunhe River and Its Relationship with Environmental Factors .....	ZHANG Ya-di, SONG Yong-hui, PENG Jian-feng, et al. (3670)
Influences of Anthropogenic Activities on the Community Structure of N-DAMO Bacteria in the North Canal .....	LIU Yang, CHEN Yong-juan, WANG Xiao-yan, et al. (3677)
Impact of Exogenous Nitrogen Import on Sediment Denitrification and N <sub>2</sub> O Emissions in Ditches Under Different Land Uses .....	SHE Dong-li, CHEN Xin-yi, GAO Xue-mei, et al. (3689)
Sedimentation Characteristics and Pollutant Content Distribution of Storm Drainage Sediments .....	SHANG Yu, ZHOU Yi, LIAO An-yi, et al. (3696)
Effect of Cr(VI) on Coagulation Process of Different Coagulants .....	GAO Qian, ZHANG Da-wei, XU Hui, et al. (3704)
Enhancement of Photoelectrocatalytic Degradation of Bisphenol A with Peroxymonosulfate Activated by a Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /BiVO <sub>4</sub> Composite Photoanode .....	LI Jiang, WANG Yan, ZHANG Xiu-fang, et al. (3713)
Preparation and Characterization of a Calcium Alginate/Biochar Microsphere and Its Adsorption Characteristics and Mechanisms for Pb(II) .....	YU Chang-jiang, DONG Xin-yu, WANG Miao, et al. (3719)
Behaviors and Mechanisms of CIP and OFL Adsorption by Magnetic Biochar .....	ZHAO Hua-xuan, LANG Yin-hai (3729)
Optimization and Validation of the Analytical Method to Detect New Psychoactive Substances in Wastewater .....	CHEN Pei-pei, DU Peng, ZHOU Zi-lei, et al. (3736)
Effect of Hybrid Process of Pre-ozonation and CNT Modification on Hollow Fiber Membrane Fouling Control .....	GUAN Yu-qi, WANG Kai-lun, ZHU Xue-dong, et al. (3744)
Bioregeneration of Anion Exchange Resin Used in Nitrate Removal .....	YE Ting, ZHANG Guang, WANG Ke, et al. (3753)
Preparation of Prussian Blue@Yeast Catalyst and Its Heterogeneous Fenton Performance .....	CHEN Si, BAI Bo, WANG Hong-lun, et al. (3759)
Nitrogen Removal of Double-bacteria-layer System via PN/A Process .....	XU Jing-yi, DU Jun, YANG Yi-feng, et al. (3767)
Inhibitory Effect of Phenol on Phosphorus Removal Performance of an EBPR System .....	MA Juan, WANG Jin, YU Xiao-jun, et al. (3775)
Treatment of Old Landfill Leachate via a Denitrification-Partial Nitritation-ANAMMOX Process .....	WANG Fan, LU Ming-yu, YIN Ji-qiang, et al. (3782)
Denitrification Characteristics and Functional Genes of Denitrifying Bacteria Under Aerobic or Anaerobic Conditions .....	KANG Peng-liang, CHEN Sheng-nan, HUANG Ting-lin, et al. (3789)
Characteristic of Benzo[a]pyrene Anaerobic Degradation by Phenol Co-substrate and Microbial Communities from Two Types of Sludge .....	WU Hai-zhen, HU Xiao-yi, WANG Ming, et al. (3797)
Spectroscopic Characterization of DOM During Hyperthermophilic Composting of Sewage Sludge .....	LIU Xiao-ming, YU Zhen, ZHOU Pu-xiong, et al. (3807)
Effects of Biochar on Nitrous Oxide Fluxes and the Abundance of Related Functional Genes from Agriculture Soil in the North China Plain .....	LIU Xing-ren, ZHAO Guang-xin, ZHANG Qing-wen, et al. (3816)
Nitrous Oxide Production in Response to Oxygen in a Solar Greenhouse Vegetable Soil .....	CHEN Ji-ji, SONG He, CAO Wen-chao, et al. (3826)
Comprehensive Study of Lead Speciation and Its Bioavailability in Soils From a Lead/Zinc Mining Area by Micro X-Ray Fluorescence and X-Ray Absorption Near-Edge Structure .....	SUN Xiao-yan, LIU Jian, LUO Li-qiang (3835)
Assessment of Heavy Metal Pollution in Soil and Its Bioaccumulation by Dominant Plants in a Lead-Zinc Mining Area, Nanjing .....	LI Jun-kai, ZHANG Dan, ZHOU Pei, et al. (3845)
Preparation of Iron-Aluminum Modified Diatomite and Its Immobilization in Cadmium-Polluted Soil .....	YANG Yu-zhong, ZHU Jian, XIAO Yuan-yuan, et al. (3854)
Transfer of Soil Organic Carbon to Inorganic Carbon in Arid Oasis Based on Stable Carbon Isotope Technique .....	LI Yang-mei, GONG Lu, AN Shen-qun, et al. (3867)
Environmental Filters Drive the Assembly of the Soil Fungal Community in the <i>Larix principis-rupprechtii</i> Forests of the Guandi Mountains .....	ZHAO Peng-yu, LI Cui, CHAI Bao-feng (3876)
Effects of Transgenic Maize with <i>cry1Ab</i> and <i>Epsps</i> Genes C0030.3.5 on the Abundance and Community Structure of Soil Nitrogen-fixing Bacteria .....	WANG Rui, ZHU Ke, LI Gang, et al. (3885)
Effects of Gypsum on CH <sub>4</sub> Emission and Functional Microbial Communities in Paddy Soil .....	HU Xiang-yu, XIANG Qiu-jie, MU Zhi-jian (3894)
Effects of Long-term Fertilization on Enzyme Activities in Profile of Paddy Soil Profiles .....	DU Lin-sen, TANG Mei-ling, ZHU Zhen-ke, et al. (3901)
Effects of Sediment Burial and Exogenous Cd Input on Biomass Allocation and Antioxidative Enzyme Activities of <i>Suaeda salsa</i> in the Coastal Wetland of the Yellow River Delta .....	SONG Hong-li, WANG Li-zhi, YU Wan-ni, et al. (3910)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Wheat Grains Cultivated in Kaifeng Irrigation Area of the Yellow River .....	KANG Guo-hua, ZHANG Peng-yan, LI Yan-yan, et al. (3917)
Effect of Graphene Oxide on Algal Toxicity of Dibutyl Phthalate .....	TU Hai-feng, LIU Cheng, WANG Yu-qing, et al. (3927)
Effects of Organic Substrates on ANAMMOX-MFC Denitrification Electrogenesis Performance .....	ZU Bo, MA Lan, LIU Bo, et al. (3937)
Well-to-Wheels Fossil Energy Consumption and CO <sub>2</sub> Emissions of Hydrogen Fuel Cell Vehicles in China .....	LIN Ting, WU Ye, HE Xiao-yi, et al. (3946)
Secondary Organic Aerosols from Aqueous Reaction of Aerosol Water .....	YE Zhao-lian, QU Zhen-xiu, MA Shuai-shuai, et al. (3954)