



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202211018

中图分类号 X703

文献标识码 A

赵富旺, 卢清轩, 俞文正, 等. 木质膜耦合聚合物膜的重力驱动膜过滤系统增强水源水中重金属的去除及机制[J]. 环境工程学报, 2023, 17(3): 806-816. [ZHAO Fuwang, LU Qingxuan, YU Wenzheng, et al. Gravity-driven filtration system based on wood membrane coupled with polymer membrane strengthening heavy metal removal from source water: insight of performance and mechanism[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(3): 806-816.]

木质膜耦合聚合物膜的重力驱动膜过滤系统增强水源水中重金属的去除及机制

赵富旺¹, 卢清轩¹, 俞文正^{1,2}, 刘敏敏^{2,✉}

1. 中原工学院能源与环境学院, 郑州 451191; 2. 中国科学院生态环境研究中心, 环境水质学国家重点实验室, 北京 100085

摘要 针对聚合物膜的重力驱动膜过滤系统 (gravity-driven membrane filtration system, GDM) 对水源水中重金属去除效率低的问题, 将其与木质膜 (wood membrane, WM) 耦合, 以环保且廉价的方式提高重金属的去除效率。本研究比较了木质膜耦合聚合物微滤 (microfiltration, MF) 膜的 GDM 系统 (GDM1) 和聚合物微滤膜 GDM 系统 (GDM2) 对水源水中重金属的去除效能及机制。与 GDM2 相比, GDM1 系统在木质膜的作用下, 其微滤膜 (GDM1-MF) 上的生物膜更薄并呈现出更疏松的网状结构, 因此, 膜阻力更低, 稳定通量更高。稳定运行后, GDM1 系统对水中 Fe、Mn 和 Cu 的去除率分别达到 67%、43% 和 59%, 均高于 GDM2 (64%、15% 和 36%)。这是由于 GDM1 系统生物膜胞外聚合物 (extracellular polymeric substances, EPS) 中蛋白含量以及—OH 和—COOH 基团更多, 更有利于截留重金属。此外, GDM1-MF 中存在更多的锰氧化细菌、酸杆菌门 *Acidobacteriota* 和黄杆菌属 *Flavobacterium*, 促进了 Mn 和 Cu 的去除。本研究为利用 GDM 系统去除水中重金属提供了新的思路和方法, 对推动利用 GDM 系统处理重金属污染水源水的应用具有重大意义。

关键词 重力驱动膜过滤系统; 重金属; 水源水; 木质膜; 聚合物膜; 微生物

我国不发达的偏远农村地区由于水资源缺乏不得不使用重金属超标的水体作为饮用水水源^[1], 一些地区存在锰含量超标的现象^[2-3], 对饮用水安全造成威胁。当人体摄入过量重金属后, 可能导致胃溃疡、脑损伤、心力衰竭、糖尿病以及神经系统疾病^[4-5]。由于农村饮用水源较分散, 常规用于城市集约化饮用水处理的工艺在农村较难实现, 重力驱动膜过滤系统 (gravity-driven membrane filtration system, GDM) 作为一种分散性强、操作简单、低能耗和低成本的水处理技术, 在农村地区饮用水处理方面具有较高的应用前景^[6]。GDM 在 4~10 kPa 条件下运行, 无需任何物理或化学清洗, 能够稳定运行数月甚至数年^[6-8], 适用于农村水处理场景。在 GDM 系统中, 原水中的大分子污染物被膜截留, 随着时间的增长, 在膜表面形成一层不均匀的污垢层, 进一步截留和吸附污染物以实现水质净化^[9-11]。

传统的 GDM 系统很难去除重金属^[12], 对此, 研究者们尝试对 GDM 系统进行改进以增强处理

收稿日期: 2022-11-03; 录用日期: 2023-01-06

基金项目: 北京市杰出青年基金项目 (JQ21032)

第一作者: 赵富旺 (1983—), 男, 博士, 讲师, zhaofuwangzfw@163.com; ✉通信作者: 刘敏敏 (1987—), 女, 博士, 助理研究员, mmliu@rcees.ac.cn

效能。一些研究将各种预处理方式与 GDM 系统相结合，以提高重金属的去除率。这包括在膜表面预涂锰氧化物增加生物膜的孔隙率，提高微生物群落的多样性，利用微生物去除锰和铁^[13]。此外，DU 等^[14]通过在膜表面的粉末活性炭上沉积一层锰氧化物，使锰氧化细菌在膜上富集，从而促进锰的去除。SHI 等^[12]还通过在膜表面添加零价铁从而增加生物膜的多孔结构，极大地提高了重金属的去除率。但是，在膜表面添加锰和零价铁等重金属，易造成锰和铁的流失，导致二次污染。因此，开发一种绿色环保的方法提高 GDM 系统对重金属的去除，以及对促进 GDM 系统在饮用水处理中的应用具有重大意义。

木质膜 (wood membrane, WM) 是一种具有几至几十微米孔道结构的天然绿色微滤膜，在水处理领域具有巨大的应用潜力^[15]。VITAS 等^[16]将其羧基化后，提高了对铜的去除率。YANG 等^[17]将木质膜疏基功能化，以快速去除重金属。考虑到经济性和材料可得性，运用木质膜改进 GDM 系统在农村易于实现。当前关于木质膜运用于 GDM 系统的报道较为缺乏，其对 GDM 系统运行的影响仍不清楚。因此，本研究利用典型乔木 (白杨木) 为原材料作为木质膜，探究基于聚合物微滤 (microfiltration, MF) 膜和木质膜的 GDM 系统对重金属的去除效能及潜在机理，以期为解决农村饮水安全问题提供绿色且成本低廉的处理方案。

1 材料与方法

1.1 实验用水水质

实验用水取自北京市饮用水水源之一的京密引水渠，其水中 Fe、Mn 和 Cu 的质量浓度分别为 (111.3±0.2)、(4.2±0.2) 和 (31.69±0.1) $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。为了模拟某些地区 Mn 含量超标而 Fe 和 Cu 含量不超标的情况，在京密水中加入 FeCl_3 、 MnCl_2 和 CuCl_2 ，控制 Fe、Mn 和 Cu 质量浓度均为 200 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。最终进水的其他化学性质为：pH 为 7.8~8.1；电导率为 353.5~376.1 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ；总有机碳为 9.4~13.7 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，出水以期达到我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2022)。

1.2 实验材料及装置

本实验的 GDM 系统装置如图 1 所示，采用圆形白杨木和醋酸纤维素膜分别作为木质膜 (WM) 和聚合物微滤 (MF) 膜。木质膜从福建省森林人木材公司购买，孔径为 10~70 μm ，密度为 0.39 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ，厚度为 5 mm，容积为 0.25 mL，比表面积为 2.13 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ，膜面积为 7.07 cm^2 ，木质膜对 Cu 的吸附量为 0.06 mg，对 Fe 和 Mn 的吸附量约为 0，其清水通量为 24 442.5 $\text{L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$ 。聚合物微滤膜的孔径为 0.45 μm ，对 Fe、Mn 和 Cu 的吸附量约为 0，清水通量为 1 151.8 $\text{L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$ 。木质膜和聚合物微滤膜的表面形貌如图 3(a)~(b) 所示，木质膜表面粗糙且存在较大孔洞，而聚合物微滤膜表面致密均匀。实验设置 2 组 GDM 系统，第 1 组为木质膜耦合聚合物微滤膜系统 (GDM1)，其中木质膜为 GDM1-WM，微滤膜为 GDM1-MF；第 2 组为聚合物微滤膜系统 (GDM2)，其微滤膜为 GDM2-MF。实验前，将木质膜依次通过乙醇、1% NaOH 和热超纯水进行抽滤冲洗，直至通过木质膜的出水在紫外 254 nm 处的吸光度 (UV_{254}) 小于 0.001。同样地，用超纯水将微滤膜冲洗至 UV_{254} 小于 0.001。2 组 GDM 系统以死端过滤模式并联运行，膜有效过滤直径为 3 cm，驱动压力为恒压 5 kPa (50 cm 水头)。为了尽可能减少其他因素的影响，2 组过滤系统共用 1 个恒位水箱。运行过程中，每天记录渗透通量，定期收集出水并对水质进行检测。

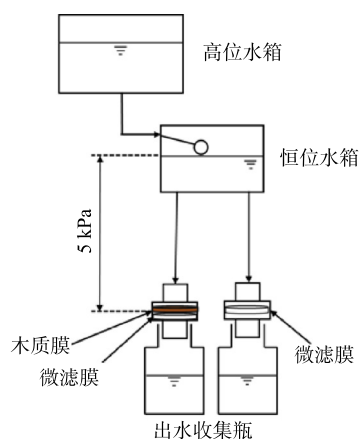


图 1 GDM1 与 GDM2 系统装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of GDM1 and GDM2 systems

1.3 水质检测

进出水样品的紫外吸光度采用紫外-可见分光光度计 (UV-2600, 岛津公司, 日本) 测定, 利用 680 nm 处吸光度检测水样颗粒物浓度的变化。采用荧光分光光度计 (F-4600, 日立, 日本) 识别胞外聚合物 (extracellular polymeric substances, EPS) 中的蛋白和腐殖类物质。水样中 Fe、Mn 和 Cu 的含量经过微波消解之后用电感耦合等离子体质谱仪 (inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS, Agilent 7800, 美国) 检测。

1.4 生物膜检测

1) 生物膜表征。在实验结束后将生物膜样品切割成数份。取 1 块生物膜进行冷冻, 经过提取脱氧核糖核酸 (deoxyribonucleic acid, DNA)、聚合酶链反应 (polymerase chain reaction, PCR) 扩增等流程, 在 Illumina MiSeq 平台对 16S rRNA 进行测序, 在美吉生物云平台 (上海美吉生物医药科技有限公司) 进行数据处理, 分析生物膜中微生物群落组成的信息。生物膜样品经冷冻干燥后, 用溅射法对样品进行镀铂, 在扫描电子显微镜 (scanning electron microscopy, SEM, SU8020, 日本) 下观察生物膜的表面和横截面形貌。此外, 生物膜经自然风干后进行如下表征: 用 X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, ESCALAB 250Xi, 美国) 揭示生物膜中的元素组成及其化学键信息; 通过傅里叶变换红外光谱 (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR, Spectrum 400, 美国) 对生物膜的官能团进行表征; 采用接触角仪 (Dataphysics, OCA15EC, 德国) 测定生物膜的亲疏水性。

2) EPS 的提取与测定。取部分生物膜, 将其剪碎并置于磷酸盐缓冲溶液 (phosphate buffer solution, PBS) 中, 再进行涡旋振荡和离心, 取上清液即为 EPS 提取液^[18]。EPS 中的蛋白含量用 Bradford 法测定^[19]。多糖含量采用苯酚-硫酸法测定^[20]。

3) 数据分析方法。数据处理在 Microsoft Office 2019 中进行, 并使用 Origin 2021 作图。2 组 GDM 系统的组间差异通过配对 *t* 检验方法进行检验, 在 IBM SPSS Statistics 26 中进行。

2 结果与讨论

2.1 GDM 系统通量与重金属去除

如图 2(a) 所示, GDM 系统共运行 67 d, 根据通量的变化可分为 0~10、11~40 和 41~67 d 3 个阶段, 这与 FENG 等^[21]发现 GDM 系统通量呈现阶段性变化的现象一致。在第 I 阶段 (0~10 d), 2 组 GDM 系统通量较高, 但迅速降低, 这与进水中的污染物堵塞膜孔以及生物膜的形成有关^[22]; 在第 II 阶段 (11~40 d), 通量缓慢下降; 第 III 阶段 (41~67 d) 中, 2 组 GDM 系统通量均维持在一个相对稳定的状态。最终, 在第 III 阶段, GDM1 系统的平均通量为 $1.1 \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$, GDM2 系统的平均通量为 $0.9 \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$, GDM1 系统的通量显著高于 GDM2 ($P < 0.05$)。与此同时, 由图 2(b) 可见, 生物膜的水力阻力与通量呈现出完全相反的趋势, 并且 GDM1 系统的阻力显著低于 GDM2 ($P < 0.05$)。这表明在 GDM1 系统中, 木质膜的存在降低了系统的水力阻力, 因此, GDM1 系统具有较高的稳定通量。

在 GDM 系统不同运行阶段共选取 5 个时间点测定重金属离子质量浓度。如图 2(c)~(e) 所示, GDM1 和 GDM2 系统在运行后期对 3 种重金属的去除率均表现出 $\text{Fe} > \text{Cu} > \text{Mn}$ 的规律。其中, GDM1 在稳定运行阶段 (第 III 阶段) 的 Fe、Mn、Cu 的平均去除率分别为 67%、43% 和 59%, GDM2 中 Fe、Mn、Cu 的平均去除率分别为 64%、15% 和 36%。2 组重力流系统 Fe 和 Cu 的去除率均高于 Mn, 这是由于 Fe 和 Cu 在中性或弱碱性体系中易形成氢氧化物胶体而更易被系统截留, 同时, 也通过吸附于膜表面、微生物细胞壁或蛋白质衣壳等去除, 而 Mn 的去除更多依赖于与生物膜以及特定微生物群落的直接相互作用^[23-24]。在运行初始阶段, 生物量不断增长, 使得生物吸附位点增多, Fe 的去除率增加, 随着吸附位点逐渐饱和, Fe 的去除率有所降低。此外, 由于 GDM1 的通量高于

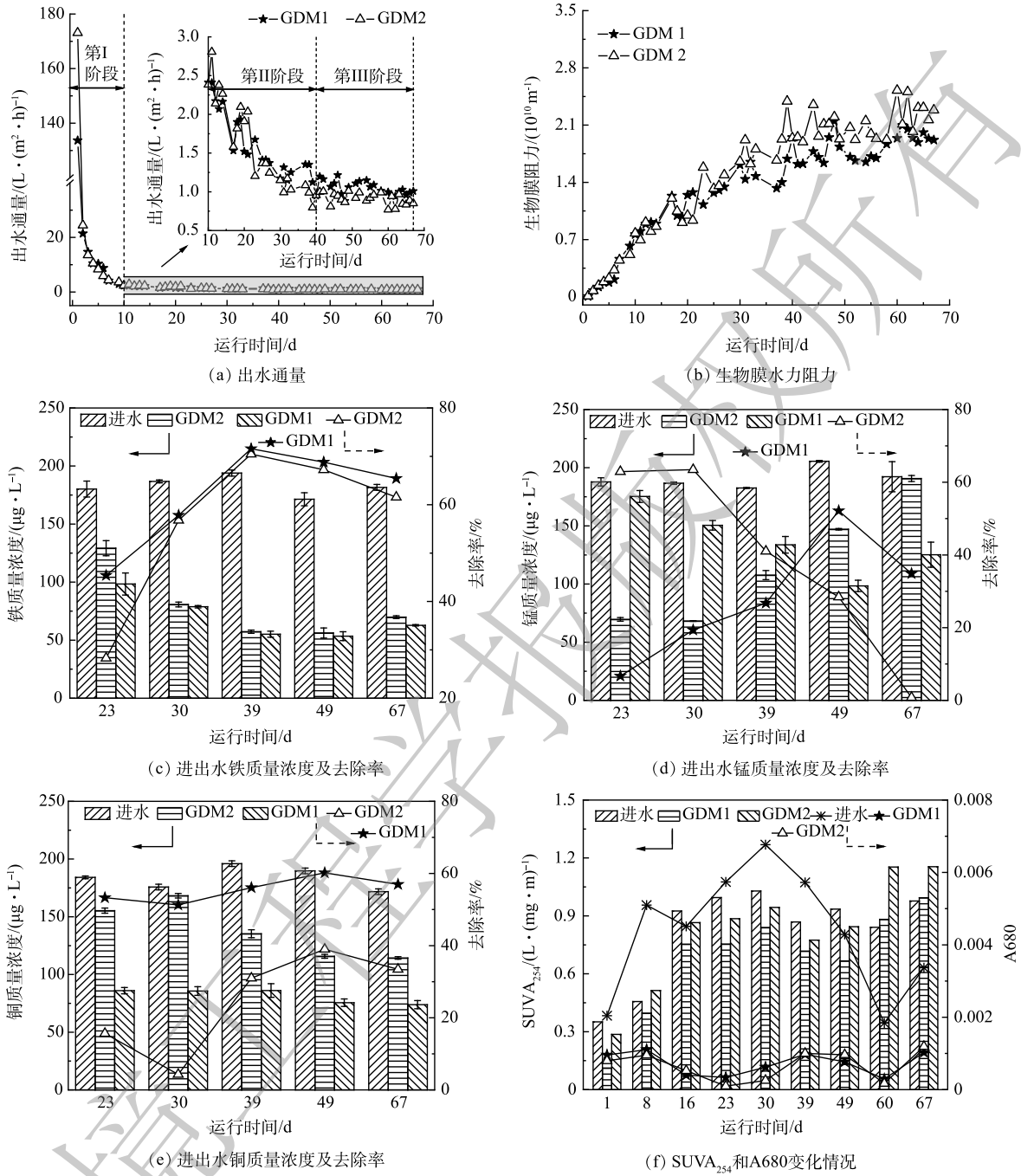


图 2 GDM 系统的通量、膜阻力和进出水水质变化

Fig. 2 Variations in flux and membrane resistance of GDM systems and water quality improvement during operation.

GDM2, 使得 GDM1 截留的生物量更多, 从而具有较多的吸附位点, 因此, GDM1 的 Fe 去除率高于 GDM2。GDM1 对 Mn 的去除率随着时间的增长而逐渐增加, 而 GDM2 的去除率却降低, 去除规律的差异主要与微生物和 Mn 之间的相互作用有关^[25], 这将在后续进一步讨论。GDM1 和 GDM2 对 Cu 的去除原理与 Fe 类似, 主要通过生物吸附去除 Cu^[26], GDM1 的吸附位点多于 GDM2, 因此, GDM1 对于 Cu 的去除率相对较高。鉴于 Fe 和 Mn 去除率在 49 d 后呈现出相对降低的趋势, 这可能是由于可溶性微生物产物与重金属结合从膜表面流失进入出水导致的^[27], 建议在 67 d 对膜进行冲洗, 并可以在膜表面接种锰氧化细菌, 进而缩短启动时间和提高去除率。

根据图2(f)所示,即使进水浊度有一定程度的波动,GDM1和GDM2系统均能显著降低浊度($P < 0.001$)。表明GDM1和GDM2系统有着良好的颗粒或胶体截留能力。与此同时,GDM1系统还可显著降低出水中DOM的芳香性($SUVA_{254}$)($P < 0.05$),而GDM2系统的作用不显著($P > 0.05$)。

2.2 生物膜的结构特性

PETER-VARBANETS等^[8]认为生物膜的结构特性是影响GDM通量的主导因素,因此本研究对生物膜的形态结构进行了表征,3种生物膜的表面和横截面结构在SEM下呈现出较大差别。由图3(c)~(e)可知,GDM1-WM的生物膜表面存在较多孔洞,且GDM1-MF生物膜表面为疏松多孔的结构,而GDM2-MF生物膜比GDM1-WM和GDM1-MF均更加致密。有研究^[28]表明,生物膜的多孔结构和GDM的稳定通量之间存在正相关关系,较大的孔径有助于水流穿过。另一方面,如图3(f)~(h)所示,GDM2-MF生物膜的厚度远大于GDM1中WM和MF生物膜的厚度,不利于水流的通过。因此,木质膜的存在改变了GDM生物膜的表面和横截面结构,造成2种GDM系统的通量和水力阻力差异,这部分解释了图2(a)~(b)中GDM2系统比GDM1系统的水力阻力更大且稳定通量更低的原因。

如图3(i)所示,2个GDM系统生物膜的接触角显示其亲疏水性存在明显差异。GDM1-WM、GDM1-MF和GDM2-MF中生物膜的初始接触角分别为 141.6° 、 93.6° 和 87.7° ,因此GDM1-WM生物膜表现出强疏水性,GDM1-MF为弱疏水性,而GDM2-MF为弱亲水性。GDM1-WM生物膜的动态接触角下降缓慢,而GDM1-MF和GDM2-MF的生物膜动态接触角下降更快且下降速度近似。GDM1系统中2种生物膜均表现为疏水性,而疏水性物质如具有双键或芳环的物质与金属离子存在阳离子- π 键作用,这种作用可能加强GDM1系统中重金属与生物膜的相互作用,使得重金属更易被截留^[29]。此外,值得注意的是,相比GDM2系统,GDM1系统中生物膜更加疏水但其稳定通量更高,这表明生物膜结构对稳定通量的主导作用强于亲疏水性的作用。

图3(j)反映了3种生物膜的红外光谱结果。3种生物膜中 1634 、 1545 和 1457 cm^{-1} 处的峰分别为 $-\text{NH}_2/\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{N}/\text{N}-\text{H}$ 以及 $\text{C}-\text{OH}$ 。这些基团与微生物分泌的蛋白类物质有关^[30]。而 $1244/1257\text{ cm}^{-1}$ 和 1024 cm^{-1} 分别为 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 和 $\text{C}-\text{O}$,主要来自于多糖类物质^[30]。GDM1-MF生物膜中的 $-\text{NH}_2/\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{N}/\text{N}-\text{H}$ 、 $\text{C}-\text{OH}$ 、 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 和 $\text{C}-\text{O}$ 峰的强度最强,其次是GDM2-MF和GDM1-WM生物膜,这表明GDM1-MF可能含有更多蛋白和多糖类物质。 3274 cm^{-1} 和 1727 cm^{-1} 处的峰来自于 $-\text{OH}$ 和 $-\text{COOH}$ 中的 $\text{C}=\text{O}$ 的拉伸振动^[16,30-31],这些峰在GDM2-MF中均显示出较低的强度。同时,与GDM1-MF和GDM2-MF相比,GDM1-WM生物膜中 $-\text{OH}$ 强度更强。CHOIŃSKA-PULIT等^[32]认为 $-\text{OH}$ 和 $-\text{COOH}$ 等可以作为活性金属结合位点,可将其从溶液中去除。因此,GDM1系统中的生物膜具有更好的重金属去除能力。生物膜内化学键特性的XPS表征结果如图3(k)~(l)所示。O1s图谱中 532.5 eV 处的峰为 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 或 $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ 键,常见于醇、半缩醛、糖^[33];N1s图谱中 399.2 eV 处的峰被解析为胺中的 $\text{N}-\text{H}$,与蛋白的存在有关^[34]。GDM1-MF生物膜的 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 和 $\text{N}-\text{H}$ 的信号最强,其次是GDM2-MF和GDM1-WM。因此,FTIR和XPS的结果均表明木质膜的存在可能增加了GDM系统的蛋白和多糖含量。

2.3 生物膜的化学组成

为确定生物膜对重金属去除的作用,测定了实验结束时EPS中单位面积生物膜内的重金属含量。如图4(a)所示,单位膜面积上Fe、Mn和Cu的含量在2组GDM系统生物膜中均表现出相同规律,即 $\text{GDM1-WM}+\text{GDM1-MF} > \text{GDM2-MF}$,并且2组GDM系统中微滤膜单位膜面积生物膜中Fe和Cu的含量均为 $\text{GDM1-MF} > \text{GDM2-MF}$ 。上述结果表明GDM1的生物膜对Fe、Mn和Cu的去除作用优于GDM2,木质膜促进了GDM1-MF对Fe和Cu的去除。

为进一步探究生物膜的化学组成对重金属的去除作用,对生物膜中蛋白和多糖的含量进行了

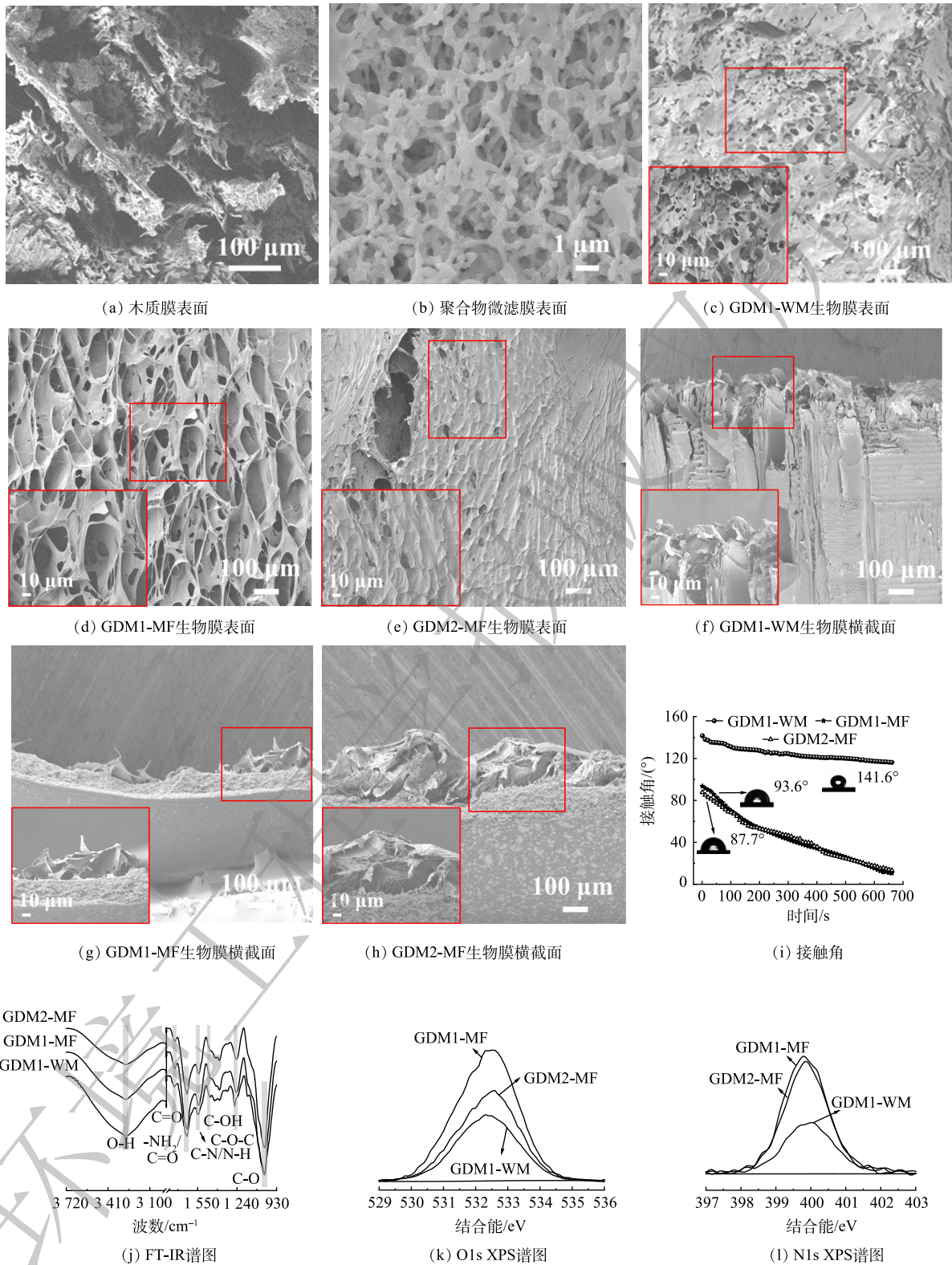


图 3 膜的扫描电镜图、接触角、FTIR 和 XPS 图谱

Fig. 3 Scanning electron microscope images, contact angle, FTIR and XPS spectra of membrane

分析。图 4(b) 中 UV_{254} 吸光度大小表现为：GDM1-WM < GDM2-MF < GDM1-MF，与图 4(c) 中生物膜中的蛋白和多糖含量规律一致。以上结果表明 3 种膜表面 EPS 的含量为：GDM1-WM < GDM2-

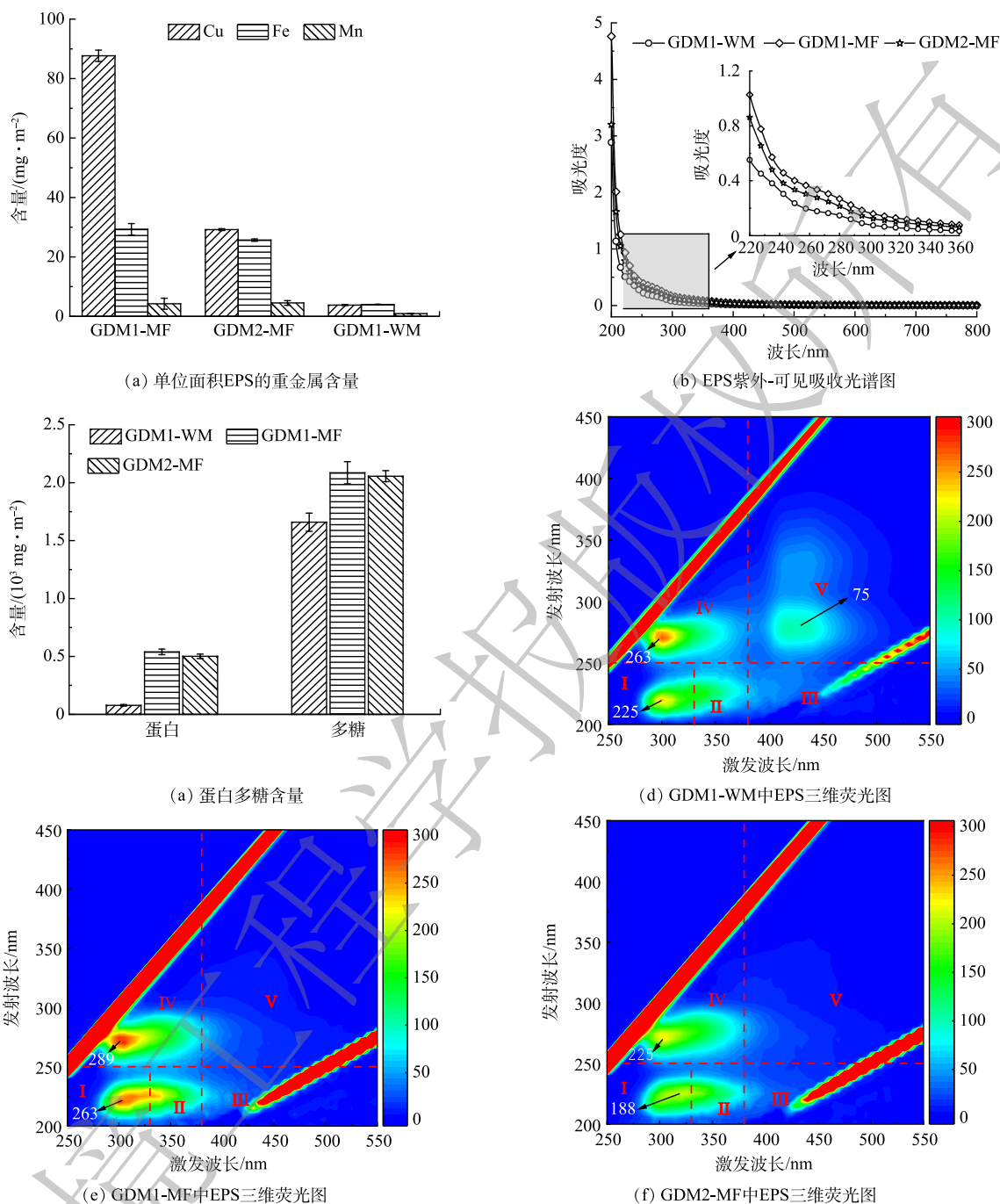


图4 生物膜EPS中拦截的重金属、蛋白和多糖含量及其光谱特征

Fig. 4 Contents of intercepted heavy metals, proteins and polysaccharides in biofilm and the optical properties of EPS

MF<GDM1-MF。此外，图4(d)~(f)展示了生物膜内荧光有机物的组成和含量。GDM1-WM和GDM1-MF生物膜中EPS的荧光强度均强于GDM2-MF，表明在GDM1系统中，木质膜的存在使得系统生物膜中酪氨酸(荧光区域I)和色氨酸(荧光区域II)类物质以及溶解性微生物副产物的含量(荧光区域IV)增加。GDM1系统生物膜中的蛋白和多糖含量高于GDM2，与FTIR和XPS结果一致。这可能是由于增加的木质膜能够为微生物生长繁殖提供适宜的条件，从而促进EPS的分泌，致使GDM1中EPS的浓度更高，从而对重金属的吸附作用更强^[35]。ZHAO等^[29]还发现蛋白类物质与金属离子存在阳离子- π 键作用，故GDM1系统EPS中更高的蛋白含量促进了重金属的去除。与

此同时, EPS在通量稳定中发挥着重要作用, 本研究中GDM1系统同时具有更高含量的EPS和更高的稳定通量, 这符合TANG等^[36]发现的以蛋白和多糖为特征的EPS含量越高, 相对应的稳定通量也越高的结果。此外, 在GDM1-WM生物膜中存在明显的腐殖酸类物质的荧光峰信号(荧光区域V), 这可能是由于木质膜中的木质纤维素吸附了水中的腐殖酸^[37], 这与GDM1出水中有机物芳香性(SUVA₂₅₄)(图2(f))显著降低相一致。另一方面, 这些在木质膜表面或内部的腐殖类物质可与金属络合形成胶体^[38], 对GDM1系统出水重金属质量浓度的降低有一定贡献。

2.4 微生物群落组成

如图5(a)所示, GDM1-WM、GDM1-MF和GDM2-MF生物膜中微生物的OTU数分别为219、181和264个。其中, 3种生物膜中有116个OTU是共有的, 对于单独拥有的OTU数量, GDM2-MF最多(81个), 其次是GDM1-WM(38个)和GDM1-MF(27个), 并且GDM2-MF中Chao(270.4)和Shannon指数(3.6)均高于GDM1-MF(分别为202.4和3.2)。这表明木质膜的存在能降低GDM系统细菌群落的丰富度和多样性。由图5(b)可见, 3种生物膜内变形菌门 *Proteobacteria* 的相对丰度均最高(70%~80%), 疣微菌门 *Verrucomicrobiota* 和拟杆菌门 *Bacteroidota* 为次优势菌门。GDM1-WM和

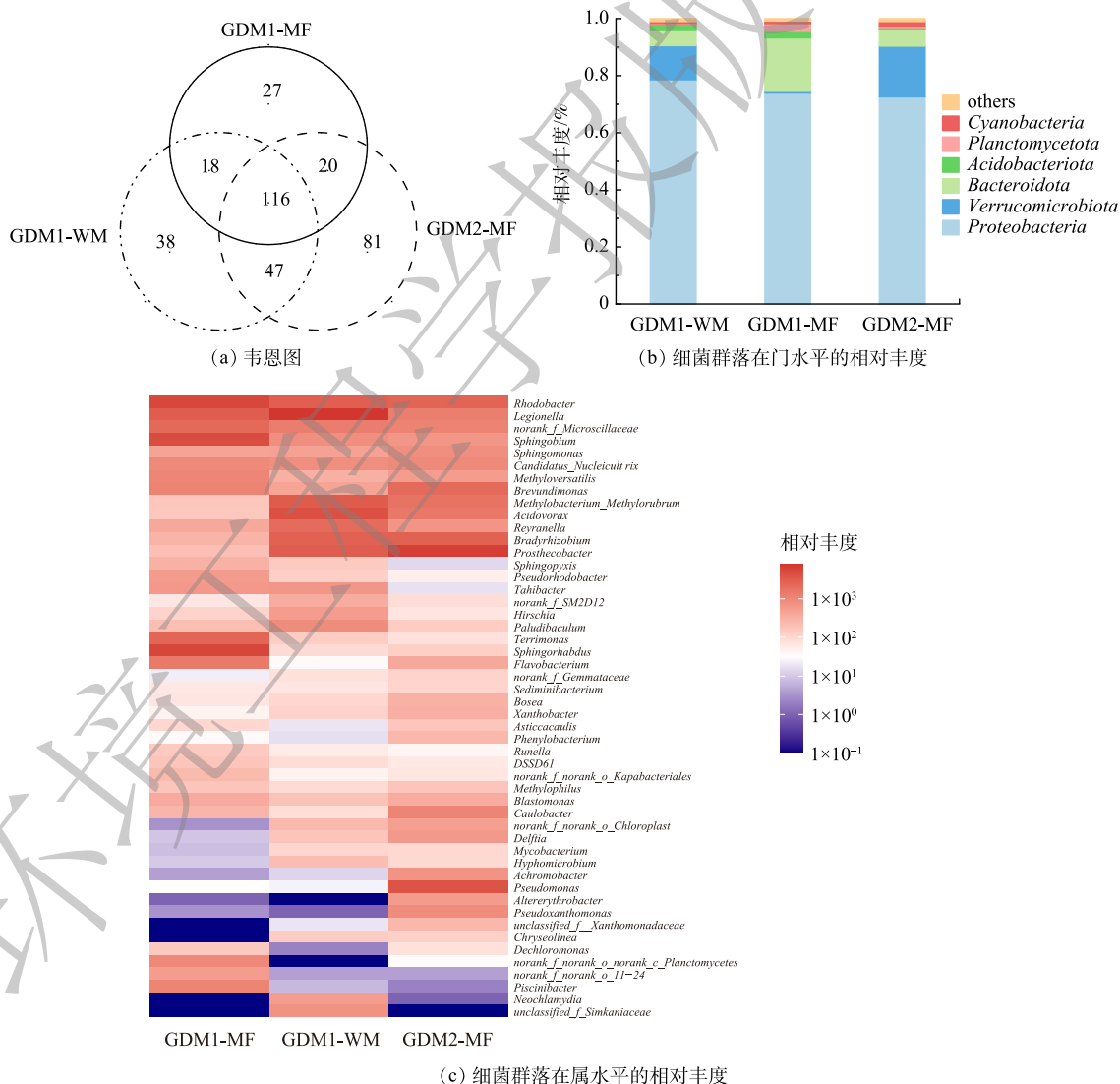


图5 生物膜中微生物群落的组成对比

Fig. 5 Comparison of the composition of microbial communities in biofilms

GDM1-MF 中酸杆菌门 *Acidobacteriota* 的相对丰度均高于 GDM2-MF, 而 *Acidobacteriota* 具有去除 Cu 的作用^[39], 因此, GDM1 系统对 Cu 的去除效果较好。

图 5(c) 反映了属水平微生物群落的差异。GDM1-MF 中的 *norank_f_Microscillaceae*、甲基异黄酮 *Methyloversatilis* 和脱氯单胞菌 *Dechloromonas* 的相对丰度均高于 GDM2-MF, 而此 3 种菌可产生大量 EPS^[40-42], 最终导致 GDM1-MF 中的 EPS 含量更高, 进一步解释了图 4(c) 的结果。同时, EPS 中的蛋白对重金属有较强的相互作用^[29,35], 因此, GDM1 系统对重金属的去除效果更好。黄杆菌属 *Flavobacterium*、红细菌属 *Rhodobacter*、鞘氨醇单胞菌属 *Sphingopyxis*、军团菌 *Legionella* 以及生丝微菌属 *Hyphomicrobium* 属于锰氧化细菌, 它们能将 Mn^{2+} 氧化为 Mn^{3+} 或者 Mn^{4+} , 形成大量的锰氧化物并通过锰氧化物的吸附作用和化学自催化氧化去除 Mn, 从而实现重金属的去除^[13,25,43]。尽管 GDM2-MF 中 *Hyphomicrobium* 的相对丰度高于 GDM1-MF, 但低于 GDM1-WM。总之, 稳定运行阶段 GDM1 系统中的 *Flavobacterium*、*Rhodobacter*、*Sphingopyxis*、*Legionella* 和 *Hyphomicrobium* 相对丰度较高, 对 Mn 的去除效果较好。GDM2 系统在第 II 阶段对 Mn 的去除优于 GDM1 系统, 这可能是因为锰氧化细菌还未在 GDM1 系统上稳定生长, 但随着时间的增加而逐渐增长, 最后可能由于 GDM2 膜表面的锰氧化物的吸附容量达到饱和而导致去除率下降。此外, *Flavobacterium* 可以通过吸附作用去除 Cu^[44], 而 GDM1-MF 中 *Flavobacterium* 的相对丰度远高于 GDM2-MF, 因而 GDM1 系统对 Cu 的去除效果更好。综上, 尽管木质膜降低了系统微生物群落的丰富度和多样性, 但其促进了去除重金属的细菌群落的生长, 提升了微生物群落去除重金属的专一性, 使得 GDM1 系统具有更好的重金属去除能力。

3 结论

1) 在稳定运行阶段, 木质膜耦合聚合物微滤膜 (GDM1S) 和聚合物微滤膜 (GDM2) 的重力驱动膜过滤系统的稳定通量分别为 $1.1 L \cdot (m^2 \cdot h)^{-1}$ 和 $0.9 L \cdot (m^2 \cdot h)^{-1}$, 且 GDM1 对 Mn 和 Cu 的去除率达 43% 和 59%, 比 GDM2 分别高出 28% 和 23%。

2) 与 GDM2 系统相比, GDM1-WM 和 GDM1-MF 表面生物膜结构更加疏松多孔, 因此, 具有更高的稳定通量。同时, GDM1 系统整体胞外聚合物 (EPS) 含量更高, 从而可强化对重金属的去除。

3) GDM1 系统中微生物群落的多样性和丰富度低于 GDM2 系统, 但与重金属直接去除有关的微生物菌群 (如锰氧化细菌、*Flavobacterium* 和 *Acidobacteriota*) 以及通过分泌 EPS 间接促进重金属去除的微生物菌群丰度更高。

参考文献

- [1] ZHAO C, ZHANG X, FANG X, et al. Characterization of drinking groundwater quality in rural areas of Inner Mongolia and assessment of human health risks[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2022, 234: 113360.
- [2] 何清波. 六盘水市双桥水库锰超标原因分析及处理措施[J]. *河南科技*, 2019(34): 87-89.
- [3] 刘昌文. 遵义水泊渡库区饮用水源锰超标原因分析及对策措施[J]. *环境与发展*, 2018, 30(9): 20-21.
- [4] TAKEDA A. Manganese action in brain function[J]. *Brain Research Reviews*, 2003, 41(1): 79-87.
- [5] ISMAEL M, MOKHTAR A, ADIL H, et al. Appraisal of heavy metals exposure risks via water pathway by using a combination pollution indices approaches, and the associated potential health hazards on population, Red Sea State, Sudan[J]. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 2022, 127: 103153.
- [6] PRONK W, DING A, MORGENROTH E, et al. Gravity-driven membrane filtration for water and wastewater treatment: A review[J]. *Water Research*, 2019, 149: 553-565.
- [7] LEE D, YOON T, LEE B H, et al. Can prechlorination improve the permeate flux and water quality of gravity-driven membrane (GDM) filtration?[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 368: 133203.
- [8] PETER-VARBANETS M, HAMMES F, VITAL M, et al. Stabilization of flux during dead-end ultra-low pressure ultrafiltration[J]. *Water Research*, 2010, 44(12): 3607-3616.
- [9] LEE D, LEE Y, CHOI S S, et al. Effect of membrane property and feed water organic matter quality on long-term performance of the gravity-driven membrane filtration process[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(2): 1152-1162.

- [10] WU B, CHRISTEN T, TAN H S, et al. Improved performance of gravity-driven membrane filtration for seawater pretreatment: Implications of membrane module configuration[J]. *Water Research*, 2017, 114: 59-68.
- [11] AKHONDI E, WU B, SUN S, et al. Gravity-driven membrane filtration as pretreatment for seawater reverse osmosis: Linking biofouling layer morphology with flux stabilization[J]. *Water Research*, 2015, 70: 158-173.
- [12] SHI D, ZENG F, GONG T, et al. Iron amended gravity-driven membrane (IGDM) system for heavy-metal-containing groundwater treatment[J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 643: 120067.
- [13] TANG X, XIE B, CHEN R, et al. Gravity-driven membrane filtration treating manganese-contaminated surface water: Flux stabilization and removal performance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 397: 125248.
- [14] DU X, LIU Y, RAO P, et al. Pre-depositing PAC-birnessite cake layer on gravity driven ceramic membrane (GDCM) reactor for manganese removal: The significance of stable flux and biofilm[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 267: 118623.
- [15] LIU M, ZHAO Z, YU W. Citric acid modified wood membranes for efficient adsorption of tetracycline: Effect of alkali pretreatment concentration and adsorption mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 393: 124748.
- [16] VITAS S, KEPLINGER T, REICHHOLF N, et al. Functional lignocellulosic material for the remediation of copper(II) ions from water: Towards the design of a wood filter[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 355: 119-127.
- [17] YANG Z, LIU H, LI J, et al. High-throughput metal trap: Sulfhydryl-functionalized wood membrane stacks for rapid and highly efficient heavy metal Ion removal[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(13): 15002-15011.
- [18] XIAO Y, ZHANG E H, ZHANG J D, et al. Extracellular polymeric substances are transient media for microbial extracellular electron transfer[J]. *Science Advances*, 2017, 3(7).
- [19] BRADFORD M M. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding[J]. *Analytical Biochemistry*, 1976, 72(1): 248-254.
- [20] DUBOIS M, GILLES K A, HAMILTON J K, et al. Colorimetric method for determination of sugars and related substances[J]. *Analytical Chemistry*, 1956, 28(3): 350-356.
- [21] FENG J, LI X, LI H, et al. Enhanced filtration performance of biocarriers facilitated gravity-driven membrane (GDM) by vacuum ultraviolet (VUV) pretreatment: Membrane biofouling characteristics and bacterial investigation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 660: 120859.
- [22] TANG X, DING A, PRONK W, et al. Biological pre-treatments enhance gravity-driven membrane filtration for the decentralized water supply: Linking extracellular polymeric substances formation to flux stabilization[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 197: 721-731.
- [23] DU X, XU J, MO Z, et al. The performance of gravity-driven membrane (GDM) filtration for roofing rainwater reuse: Implications of roofing rainwater energy and rainwater purification[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 697: 134187.
- [24] JULIEN C, LAURENT E, LEGUBE B, et al. Investigation on the iron-uptake by natural biofilms[J]. *Water Research*, 2014, 50: 212-220.
- [25] BURGER M S, MERCER S S, SHUPE G D, et al. Manganese removal during bench-scale biofiltration[J]. *Water Research*, 2008, 42(19): 4733-4742.
- [26] PRIYADARSHANEE M, DAS S. Biosorption and removal of toxic heavy metals by metal tolerating bacteria for bioremediation of metal contamination: A comprehensive review[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(1): 104686.
- [27] HE Y, MEN B, YANG X, et al. Relationship between heavy metals and dissolved organic matter released from sediment by bioturbation/bioirrigation[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2019, 75: 216-223.
- [28] KLEIN T, ZIHLMANN D, DERLON N, et al. Biological control of biofilms on membranes by metazoans[J]. *Water Research*, 2016, 88: 20-29.
- [29] ZHAO G, ZHU H. Cation- π interactions in graphene-containing systems for water treatment and beyond[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(22): 1905756.
- [30] BADIREDDY A R, KORPOL B R, CHELLAM S, et al. Spectroscopic characterization of extracellular polymeric substances from *Escherichia coli* and *Serratia marcescens*: Suppression using sub-inhibitory concentrations of bismuth Thiols[J]. *Biomacromolecules*, 2008, 9(11): 3079-3089.
- [31] GUIBAUD G, COMTE S, BORDAS F, et al. Comparison of the complexation potential of extracellular polymeric substances (EPS), extracted from activated sludges and produced by pure bacteria strains, for cadmium, lead and nickel[J]. *Chemosphere*, 2005, 59(5): 629-638.
- [32] CHOINSKA-PULIT A, SOBOLCZYK-BEDNAREK J, ŁABA W. Optimization of copper, lead and cadmium biosorption onto newly isolated bacterium using a Box-Behnken design[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 149: 275-283.
- [33] KANG F, QU X, ALVAREZ P J J, et al. Extracellular saccharide-mediated reduction of Au³⁺ to gold nanoparticles: new Insights for heavy metals biomineralization on microbial surfaces[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(5): 2776-2785.
- [34] SIOW K S, BRITCHER L, KUMAR S, et al. QCM-D and XPS study of protein adsorption on plasma polymers with sulfonate and phosphonate surface groups[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2019, 173: 447-453.
- [35] WEI L L, LI J J, XUE M, et al. Adsorption behaviors of Cu²⁺, Zn²⁺ and Cd²⁺ onto proteins, humic acid, and polysaccharides extracted from sludge EPS: Sorption properties and mechanisms[J]. *Bioresource Technology*, 2019: 291.
- [36] TANG X, ZHU X, HUANG K, et al. Can ultrafiltration singly treat the iron- and manganese-containing groundwater?[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 409: 124983.
- [37] URAZOVA T S, BYCHKOV A L, LOMOVSKII O I. Sorption capacity of lignocellulosic materials toward humic acids[J]. *Russian Chemical Bulletin*, 2015, 64(5): 1183-1188.
- [38] SU X, HU J, ZHANG J, et al. Investigating the adsorption behavior and mechanisms of insoluble Humic acid/starch composite microspheres for metal ions from water[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 610: 125672.
- [39] WU Y, ZHAO X, JIN M, et al. Copper removal and microbial community analysis in single-chamber microbial fuel cell[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 253: 372-377.

- [40] JIA L, WU W, ZHOU Q, et al. New insights on the synergetic removal of nutrients and sulfonamides in solid carbon/manganese ore supported denitrification system: Water quality, microbial community and antibiotic resistance genes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 446: 136992.
- [41] FENG J, LI X, YANG Y, et al. Insight into biofouling mechanism in biofiltration-facilitated gravity-driven membrane (GDM) system: Beneficial effects of pre-deposited adsorbents[J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 662: 121017.
- [42] XUE J, ZHANG Y, LIU Y, et al. Effects of ozone pretreatment and operating conditions on membrane fouling behaviors of an anoxic-aerobic membrane bioreactor for oil sands process-affected water (OSPW) treatment[J]. *Water Research*, 2016, 105: 444-455.
- [43] CIANCIO CASALINI L, PIAZZA A, MASOTTI F, et al. Manganese removal efficiencies and bacterial community profiles in non-bioaugmented and in bioaugmented sand filters exposed to different temperatures[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, 36: 101261.
- [44] ZHANG X C, LI X G. Equilibrium and kinetic studies of copper metal ion biosorption by flavobacterium sp[J]. as a low-cost natural biosorbent[C]//International Conference on Material Science, Environmental Science and Computer Science, Guangzhou, China, 2011: 436-439.

(责任编辑: 曲娜)

Gravity-driven filtration system based on wood membrane coupled with polymer membrane strengthening heavy metal removal from source water: insight of performance and mechanism

ZHAO Fuwang¹, LU Qingxuan¹, YU Wenzheng^{1,2}, LIU Minmin^{2*}

1. School of Energy and Environment, Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou 451191, China; 2. Key Laboratory of Drinking Water Science and Technology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China

*Corresponding author, E-mail: mmliu@rcees.ac.cn

Abstract Gravity-driven membrane filtration system (GDM) with polymer membrane has a disadvantage of low efficiency of heavy metals removal from water. To address this problem, it is coupled with wood membrane (WM) to promote heavy metal removal in an environmentally friendly and low-cost way. In this study, we compared two microfiltration-based GDM systems, one was the wood membrane coupled with polymeric microfiltration (MF) membrane (GDM1), and the other was polymeric microfiltration membrane (GDM2) only. Their removal of heavy metals from water was compared and the underlying mechanism was further investigated. The results showed that, compared with GDM2, the GDM1 system with wood membrane had a thinner biofilm thickness with more sparse reticular structures on the microfiltration membrane (GDM1-MF). Thus, GDM1 system exhibited a lower membrane resistance and a higher stable flux. During the stable operation stage, the GDM1 system decreased 67%, 43% and 59% of Fe, Mn and Cu in water, respectively, which were much better than GDM2 system (64%, 15% and 36%, respectively). This is because the coupling of wood membrane increased the protein content as well as —OH and —COOH groups of the extracellular polymer (EPS) in the biofilm, which contributed to more heavy metal retention in the GDM1 system. In addition, the presence of more manganese-oxidizing bacteria, *Acidobacteria* phylum and *Flavobacter spp.* in GDM1-MF promoted the removal of Mn and Cu. This study provides a new insight into the removal of heavy metals in water by GDM system, which is of great significance to promote the application of GDM system in treating heavy metal contaminated water.

Keywords gravity-driven membrane filtration system; heavy metals; source water; wood membrane; polymer membrane; microorganism