

生物纳米银/聚醚砜复合膜的制备及性能研究

张曼莹 刘姿钰 邬艳君

(江苏理工学院化学与环境工程学院,常州 213001)

摘 要 采用生物还原法制备生物纳米银(Bio-Ag⁰),通过相转化法制备 Bio-Ag⁰/聚醚砜(PES)复合膜。扫描电镜分析表明,Bio-Ag⁰ 可以均匀稳定地分散在 PES 基膜中。纳米银共混可以改善膜断面孔结构,在不影响蛋白质截留率的前提下提高复合膜的纯水通量。采用抑菌环、菌落计数及孔板生物膜培养法研究了 Bio-Ag⁰/PES 复合膜的抗污染性能。结果显示,Bio-Ag⁰ 不仅使纳米复合膜具备良好的抗菌性,而且能有效地抑制细菌在膜表面的粘附及生物膜的形成,显著提高膜材料的抗生物污染性能。

关键词 生物纳米银,纳米复合膜,抗菌性,抗生物污染,通量恢复率

Preparation and characterization of Bio-Ag⁰/PES nanocomposite membrane

Zhang Manying Liu Ziya Wu Yanjun

(Department of Chemical and Environmental Engineering, Jiangsu University of Technology,
Changzhou 213001)

Abstract Biogenic silver nanoparticles (Bio-Ag⁰) were synthesized via the bioreduction method. Bio-Ag⁰/PES nanocomposite membranes were prepared by blending different amounts of Bio-Ag⁰ to the PES dope solution using the phase-inversion process. SEM results demonstrated that Bio-Ag⁰ can well disperse on PES matrix without obvious aggregation. Bio-Ag⁰ incorporation slightly improved the cross-section morphology of PES membrane, and improved the water permeability and also did not sacrifice the protein rejection capability of composite membranes. The antibiofouling property of Bio-Ag⁰/PES were tested by inhibition zone method, colony forming count method and the biofilm formation assay. Bio-Ag⁰/PES not only exhibited excellent anti-bacterial activity, but also prevented bacteria attachment on the membrane surface and decreased the biofilms formation. Bio-Ag⁰/PES were considered to be an effective strategy to significantly improve the anti-biofouling properties of membrane materials.

Key words biogenic nano silver, nanocomposite membrane, antibacterial, antibiofouling, flux recovery ratio

膜分离技术应用广泛,然而因膜污染引起的膜通量和分离性能下降仍然是膜技术面临的最严重问题^[1]。膜污染可分为有机污染、无机污染、胶体污染和生物污染。其中,由于生物膜形成而造成的生物污染被认为是危害最大的膜污染。一旦发生生物污染,会对膜分离性能造成一系列负面影响,如通量下降、增加运行维护成本、频繁的膜清洗也会对膜材料造成不可逆的损害^[2]。因此,抗污染膜材料的制备已成为膜研究热点。

为了降低生物污染,用杀菌剂或者抗菌材料对膜材料进行改性受到了越来越多的关注。其中,纳米银粒子以优异的抗菌性成为应用最广泛的抗菌剂之一^[3]。纳米银粒子已经被成功地引入到聚砜(PS)^[4-5]、聚醚砜(PES)^[6-7]、聚偏氟乙烯(PVDF)^[8]、

聚酰胺^[9]等多种膜材料中。目前最常见的化学法合成的纳米银,在使用过程中面临着团聚及在膜基质中分散性差的问题。

近年来,生物法制备纳米银作为一种环境友好型方法应运而生。Patil 等^[10]以小冠熏植物叶片提取物作为还原剂和保护剂制备了粒径在 25~40nm 纳米银颗粒。Anil 等^[11]利用诃子果提取物在室温下制备了粒径 50nm 左右纳米银。研究表明,生物法制备的纳米银对多种细菌表现出良好的杀菌效果。本研究采用乳酸杆菌(LMG 8900)作为还原剂和保护剂,无需添加其他化学还原试剂,制备了小粒径、稳定分散的生物纳米银(Bio-Ag⁰)粒子,并将其以共混方式引入 PES 膜材料中,研究了 Bio-Ag⁰ 对 Bio-Ag⁰/PES 复合膜结构和性能的影响。

基金项目:国家自然科学基金青年基金(51508239);江苏省自然科学基金青年基金(BK20150245);江苏省“青蓝工程”项目

作者简介:张曼莹(1987-),女,博士研究生,讲师,研究方向为抗污染膜材料制备及应用。

1 实验部分

1.1 材料

PES(牌号 Ultrason 6020P),德国巴斯夫公司;
N,N-二甲基乙酰胺(DMAc),上海金山经纬化工有限公司;硝酸银(AgNO_3),分析纯,上海申博化工有限公司;银元素标准溶液(1000mg/L),国家有色金属及电子材料分析测试中心;胃蛋白酶(相对分子质量 20×10^3)、卵清蛋白(相对分子质量 45×10^3)、牛血清蛋白(相对分子质量 69×10^3),购自北京索莱宝科技有限公司;乳酸杆菌(LMG 8900)由根特大学微生物生态和技术实验室提供。

1.2 Bio-Ag⁰ 的制备及表征

在 250mL 三角瓶中加入一定质量的乳酸杆菌(LMG 8900)干菌粉搅拌均匀,接着加入银氨溶液和氢氧化钠溶液,通过加入去离子水使整个反应体系为 100mL 且最终的生物物质、 Ag^+ 离子质量浓度分别为 10g/L、10g/L, OH^- 浓度为 0.2mol/L。将干菌粉混合液在 30℃ 摇床中以 200r/min 转速培养 24h,再以 5000r/min 转速离心去除固体,从上清液中得到银溶胶,将银溶胶冷冻、干燥,研磨后得到 Bio-Ag⁰ 粉末。用透射电子显微镜(TEM, Tecnai F30 型,美国 FEI 公司)对其形貌进行表征。

1.3 Bio-Ag⁰/PES 复合膜的制备

通过相转化法制备复合膜。首先将不同含量的 Bio-Ag⁰(银在铸膜液中的质量分数分别为 0%、0.1%、0.3%、0.5%、1.0%)加入到 DMAc 中,超声磁力搅拌使其均匀分散,再加入 PES 搅拌直至溶解,于 60℃ 烘箱脱泡 24h,用刮刀将铸膜液刮在聚酯无纺布上,即刻置于纯水凝胶浴中,使相转化完全充分成膜,膜样品编号分别为 M0、M1、M2、M3、M4。所制复合膜用去离子水洗净,浸泡待测。

1.4 膜结构表征

用场发射扫描电子显微镜(FESEM, HITACHI S-4800 型,日本日立公司)对复合膜表面和断面结构进行表征,表征前将样品烘干喷金。测试断面时,需将样品用液氮脆断、喷金。膜材料中 Ag 元素含量用能量散射 X 射线能谱(EDX-PV77-47230 型,日本日立公司)测定。

1.5 膜纯水通量和截留分子量测试

采用杯式超滤装置测试纯水通量。在 0.2MPa 条件下预压 30min,待通量稳定后在 0.1MPa、25℃ 条件下测试纯水通量。纯水通量计算方法见式(1):

$$J_w = \frac{V}{A \Delta t} \quad (1)$$

式中, J_w 为纯水通量, $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; V 为透过液体积, L; A 为膜的有效测试面积, m^2 ; Δt 为取样的持续时间, h。

截留分子量的测试:被截留物质的截留率大于 90% 时,用被截留物质的相对分子质量表示膜的截留性能,称为截留分子量^[12]。采用相对分子质量不同的蛋白质,如胃蛋白酶(20×10^3)、卵清蛋白(45×10^3)、牛血清蛋白(69×10^3)进行测试。纯水通量测试完毕,将纯水换成质量浓度 1000mg/L 的蛋白质溶液,用紫外-可见分光光度计在波长 280nm 处测量蛋白质透过液和原液的吸光度,通过标准曲线计算透过液和原液浓度,截留率计算方法见式(2):

$$R = (1 - \frac{C_p}{C_t}) \times 100\% \quad (2)$$

式中, R 为截留率, %; C_p 为透过液中蛋白质质量浓度, mg/L; C_t 为原液中蛋白质质量浓度, mg/L。

1.6 Bio-Ag⁰/PES 复合膜抗菌性能测试

1.6.1 抑菌环

用大肠杆菌 *Escherichia coli* (ATCC15597) 和铜绿假单胞菌 *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC27853) 作为测试菌种进行抑菌环实验。将测试细菌培养 12h,吸取 100 μL 菌液均匀涂布在 Luria-Bertani (LB) 溶菌肉汤平板上,将直径 25mm 的复合膜放在平板中心,在 37℃ 生化培养箱中培养 24h,用数码相机记录抑菌环实验结果。

1.6.2 菌落形成计数法

选用上述 2 种细菌作为测试菌种。将培养 12h 的菌液用磷酸盐缓冲液稀释 100 倍,随后放入 2 片 25mm 复合膜,在 37℃ 生化培养箱中培养 12h,吸取 100 μL 菌液均匀涂布在 LB 平板上,于 37℃ 生化培养箱中培养 12h,得到样品中的菌落数(CFU)。

1.6.3 抗生物粘附和生物膜形成性能

抗生物膜实验在 6 孔板中进行。将培养的大肠杆菌 *Escherichia coli* 用 LB 培养液稀释 100 倍,每个孔中滴加 5mL 稀释菌液。随后将样品膜放入孔板中,在 37℃ 生化培养箱中培养 48h,使细菌生物膜充分生长粘附。采用杯式超滤装置测试复合污染前后及用 200mg/L 次氯酸钠(NaClO)清洗之后的纯水通量。用复合膜生物污染后相对通量及通量恢复率表征抗生物污染性能。相对通量、通量恢复率的计算方法见式(3)、式(4):

$$\text{相对通量} = \frac{J_e}{J_{w1}} \times 100\% \quad (3)$$

式中, J_e 和 J_{w1} 分别为生物污染前后膜的纯水通量, $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。

$$FRR = \frac{J_{w2}}{J_{w1}} \times 100\% \quad (4)$$

式中, FRR 为通量恢复率, %; J_{w2} 为 NaClO 清洗后膜的纯水通量, $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。

同时, 取样分析孔板中培养 48h 的复合膜, 用戊二醛固定, 梯度酒精 (30%, 50%, 70%, 90%, 100%) 脱水后用扫描电子显微镜对膜表面微生物粘附及生长情况进行观测。

2 结果与讨论

2.1 TEM 分析

Bio-Ag^0 的 TEM 图见图 1。由图可以看出, 制备的 Bio-Ag^0 大部分呈圆球形, 分散均匀, 粒径小于 10nm。

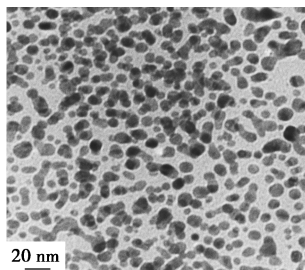


图 1 Bio-Ag^0 的 TEM 图

2.2 FESEM 分析

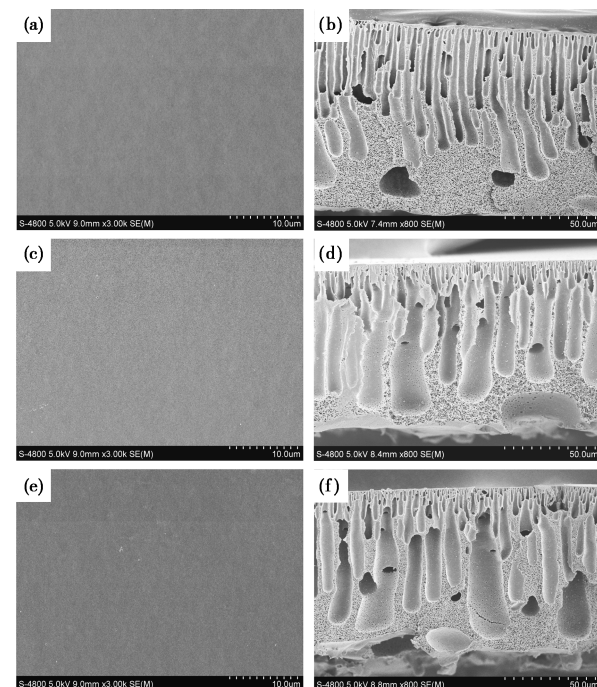


图 2 样品膜表面和断面结构 FESEM 图
[(a)、(b)分别为样品膜 M0 的表面和断面结构;
(c)、(d)分别为样品膜 M2 的表面和断面结构;
(e)、(f)分别为样品膜 M4 的表面和断面结构]

图 2 为样品 M0、M2 和 M4 膜表面和断面结构 FESEM 图。由图可见, Bio-Ag^0 颗粒均匀地分散在膜材料中, 样品表面均未见明显团聚。图 2 也反映了膜断面结构随着 Bio-Ag^0 添加量变化的情况。样品均呈现典型的非对称结构, 即致密的皮层、指状大孔亚层和海绵孔支撑层。对于 PES 基膜 (样品 M0) 而言, 从断面结构可见相对细长的指状孔和明显的海绵状孔底层, 亚层和底部支撑层之间有明显的分界线。随着 Bio-Ag^0 的加入, 指状孔延长变宽, 贯穿整个截面。研究认为铸膜液中溶剂和非溶剂之间的相对扩散速度对膜孔结构影响很大。 Bio-Ag^0 纳米粒子的添加增加了铸膜液的不稳定性, 加速了混合物分层现象, 从而有利于指状大孔的形成^[13]。

图 3 为 Bio-Ag^0 含量为 0.3% (wt, 质量分数, 下同) 时复合膜中元素能谱图。从图可以看到 Ag 的吸收峰, 说明通过共混方式可以成功地将 Bio-Ag^0 引入到 PES 基膜中。共混改善了 PES 超滤膜的断面孔结构, 这势必会对膜的过滤性能产生影响。

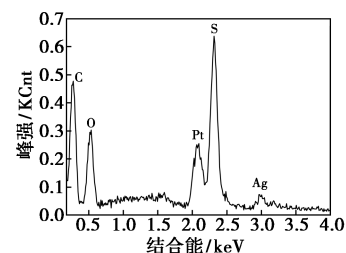


图 3 Bio-Ag^0 含量为 0.3% 时复合膜中元素能谱图

2.3 膜纯水通量及截留率

膜纯水通量和截留率是衡量水处理膜性能的基本指标。图 4 为 $\text{Bio-Ag}^0/\text{PES}$ 复合膜在 0.1MPa 下过滤 18h 纯水通量的变化情况。由图可见, 随着 Bio-Ag^0 含量的增加, 复合膜的初始纯水通量显著提高, 这与膜断面结构的变化相一致。 Bio-Ag^0 的加入使断面指状孔变宽并延长至整个断面, 减少了水流阻力, 从而增加了纯水通量。

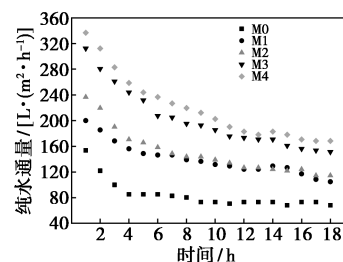


图 4 过滤 18h 复合膜纯水通量的变化曲线图

图 5 为样品膜对不同相对分子质量蛋白质的截留率。由图可见, 随着蛋白质相对分子质量的增加,

样品膜对蛋白质的截留率明显提高。由截留相对分子质量的定义可知,样品膜的截留相对分子质量均为 45×10^3 ,说明 Bio-Ag⁰ 的添加没有对 PES 膜表面孔径产生大的影响。尤其对牛血清蛋白(69×10^3)而言,复合膜的截留率约为 95.7%,当 Bio-Ag⁰ 的含量增加到 0.3%,对牛血清蛋白的截留率升高至 98.6%。由此可知,Bio-Ag⁰ 的加入提高了复合膜的纯水通量,同时不会影响膜的截留性能。

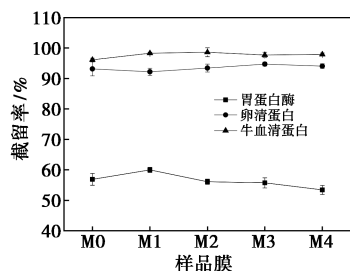


图 5 样品膜对不同相对分子质量蛋白质的截留率

2.4 Bio-Ag⁰/PES 复合膜的抗菌性能

2.4.1 抑菌环实验

图 6 为复合膜对大肠杆菌 *Escherichia coli* 和铜绿假单胞菌 *Pseudomonas aeruginosa* 的抑菌环实验结果。由图可见,PES 膜(样品 M0)对 2 种细菌没有任何抗菌性,而 Bio-Ag⁰/PES 复合膜均表现

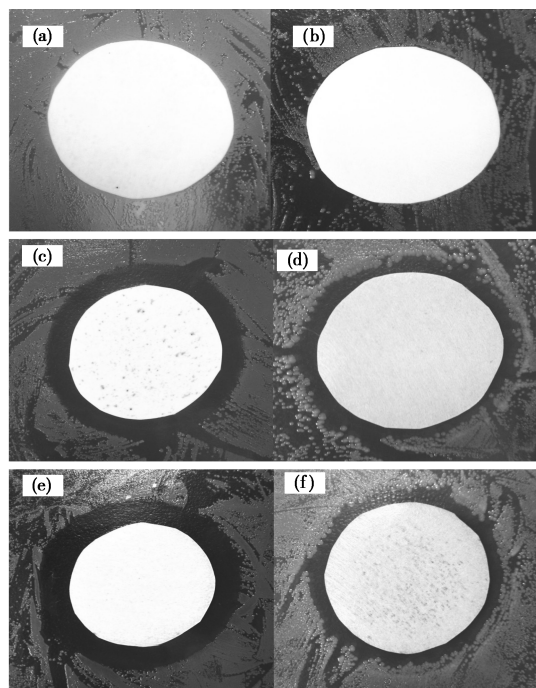


图 6 复合膜对不同细菌的抑菌环

[(a)样品膜 M0 对铜绿假单胞菌的抑菌环;(b)样品膜 M0 对大肠杆菌的抑菌环;(c)样品膜 M2 对铜绿假单胞菌的抑菌环;(d)样品膜 M2 对大肠杆菌的抑菌环;(e)样品膜 M4 对铜绿假单胞菌的抑菌环;(f)样品膜 M4 对大肠杆菌的抑菌环]

出良好的抗菌性,膜周围出现明显的抑菌环,且随着 Bio-Ag⁰ 含量的增加,抑菌环更宽更清晰。这可能是因为具有生物毒性的 Ag⁺ 离子释放进入培养介质,从而对细菌生长产生抑制^[14]作用。

2.4.2 菌落形成计数法

采用菌落计数法对复合膜的抗菌性能进行测试。如图 7 所示,培养 12h 后,空白样品和对照样品(M0)中细菌生长显著,log CFU 值最大。说明 Bio-Ag⁰/PES 复合膜可以有效杀灭细菌,抑制微生物的生长,且随着 Bio-Ag⁰ 含量的增加,抑菌效果更明显。

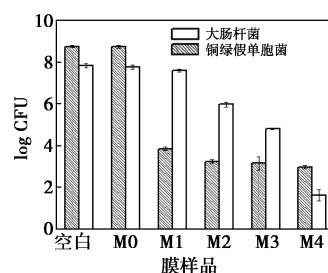


图 7 复合膜的抑菌效果

2.4.3 抗生物污染性能

以大肠杆菌为测试菌种考察了 Bio-Ag⁰/PES 复合膜抗生物污染的性能。图 8 为复合膜生物污染后的相对通量及化学清洗后膜通量恢复率趋势图。由图可见,复合膜污染 48h 后,所有膜样品的水通量均下降,其中 PES 膜水通量下降最明显,仅为初始水通量的 46.7%。复合膜的相对通量随着 Bio-Ag⁰ 含量的增加而提高。这是细菌在 PES 膜表面的大量粘附生长及生物膜的形成造成的。

复合膜被生物污染后用 200mg/L NaClO 清洗去除可逆污染,再次测试纯水通量,通过计算得到膜通量恢复率。由图 8 可知,Bio-Ag⁰/PES 复合膜的膜通量恢复率明显高于 PES 膜。样品 M0 的膜通量恢复率仅为 60%,说明化学清洗效果微弱,大部分污染为不可逆污染。样品膜 M2、M3 和 M4 的膜

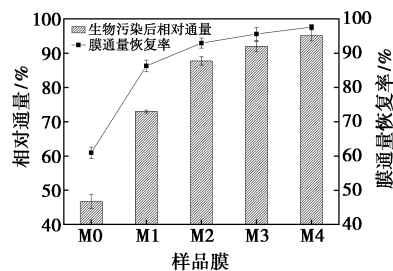


图 8 复合膜样品被生物污染后相对通量及化学清洗后的膜通量恢复率趋势图

通量恢复率均在 90% 以上,膜通量恢复率越大,复合膜抗污染性能越强^[8,15]。因此 Bio-Ag⁰ 修饰后的纳米复合膜表现出良好的抗生物污染性能。

图 9 为生物污染后复合膜样品 M0 和 M2 表面细菌粘附的 SEM 图。由图可以看出,细菌在 PES 膜(样品 M0)表面大量繁殖,形成厚厚的生物膜几乎将 PES 膜表面完全覆盖。而 Bio-Ag⁰/PES 复合膜(样品 M2)表面仅有少量细菌粘附生长,说明 Bio-Ag⁰ 能够有效杀灭粘附的细菌,抑制生物膜的形成。

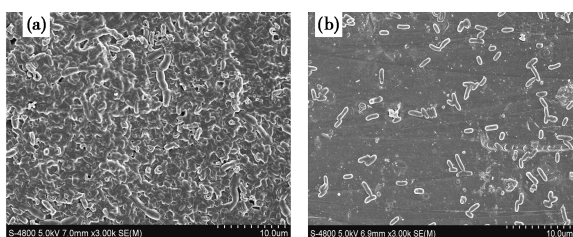


图 9 生物污染后样品膜表面细菌粘附 SEM 图

[(a) 样品膜 M0; (b) 样品膜 M2]

3 结论

(1) 通过生物还原法制备的 Bio-Ag⁰ 粒子可以均匀地分散在 PES 基膜中,膜表面未见明显团聚;共混改善了膜的断面孔结构,在不影响膜截留性能的前提下提高了 Bio-Ag⁰/PES 复合膜的纯水通量。

(2) Bio-Ag⁰ 的添加使复合膜 Bio-Ag⁰/PES 具有良好的抗菌、抗生物污染性能,因此, Bio-Ag⁰ 作为一种新型有效的抗菌剂能够成功地应用于抗污染膜材料的制备,减少膜污染的危害。

参考文献

- [1] Zhao W, Huang J, Fang B, et al. Modification of polyethersulfone membrane by blending semi-interpenetrating network polymeric nanoparticles [J]. Journal of Membrane Science, 2011, 369(1): 258-266.
- [2] Wu H, Tang B, Wu P. Preparation and characterization of anti-fouling β -cyclodextrin/polyester thin film nanofiltration composite membrane [J]. Journal of Membrane Science, 2013, 428: 301-308.
- [3] Levard C, Hotze E M, Lowry G V, et al. Environmental transformations of silver nanoparticles: impact on stability and toxicity [J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(13): 6900-6914.
- [4] Koseoglu-Imer D Y, Kose B, Altinbas M, et al. The production of polysulfone (PS) membrane with silver nanoparticles (AgNP): physical properties, filtration performances and bio-fouling resistances of membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2013, 428(12): 620-628.
- [5] Mollahosseini A, Rahimpour A, Jahamshahi M, et al. The effect of silver nanoparticle size on performance and antibacteriality of polysulfone ultrafiltration membrane [J]. Desalination, 2012, 306(18): 41-50.
- [6] Akar N, Asar B, Dizge N, et al. Investigation of characterization and biofouling properties of PES membrane containing selenium and copper nanoparticles [J]. Journal of Membrane Science, 2013, 437(12): 216-226.
- [7] Basri H, Ismail A F, Aziz M. Polyethersulfone (PES)-silver composite UF membrane: effect of silver loading and PVP molecular weight on membrane morphology and antibacterial activity [J]. Desalination, 2011, 273(1): 72-80.
- [8] Li J H, Shao X S, Zhou Q, et al. The double effects of silver nanoparticles on the PVDF membrane: surface hydrophilicity and antifouling performance [J]. Applied Surface Science, 2013, 265(1): 663-670.
- [9] Yin J, Yang Y, Hu Z, et al. Attachment of silver nanoparticles (AgNPs) onto thin-film composite (TFC) membranes through covalent bonding to reduce membrane biofouling [J]. Journal of Membrane Science, 2013, 441(16): 73-82.
- [10] Patil R S, Kokate M R, Kolekar S S. Bioinspired synthesis of highly stabilized silver nanoparticles using ocimum tenuiflorum leaf extract and their antibacterial activity [J]. Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc, 2012, 91(91): 234-238.
- [11] Anil K S, Abyaneh M K, Gosavi S, et al. Nitrate reductase-mediated synthesis of silver nanoparticles from AgNO₃ [J]. Biotechnol Lett, 2007, 29(3): 439-445.
- [12] Zhang F, Zhang W, Yu Y, et al. Sol-gel preparation of PAA-g-PVDF/TiO₂ nanocomposite hollow fiber membranes with extremely high water flux and improved antifouling property [J]. Journal of Membrane Science, 2013, 432(7): 25-32.
- [13] Huang J, Zhang K S, Wang K, et al. Fabrication of polyethersulfone-mesoporous silica nanocomposite ultrafiltration membranes with antifouling properties [J]. Journal of Membrane Science, 2012, 423(51): 362-370.
- [14] Zodrow K, Brunet L A, Mahendra S, et al. Polysulfone ultrafiltration membranes impregnated with silver nanoparticles show improved biofouling resistance and virus removal [J]. Water Research, 2009, 43(3): 715-723.
- [15] Taurozzi J S, Arul H, Bosak V Z, et al. Effect of filler incorporation route on the properties of polysulfone-silver nanocomposite membranes of different porosities [J]. Journal of Membrane Science, 2008, 325(1): 58-68.

收稿日期: 2017-08-05

修稿日期: 2018-08-14