

氧化石墨烯-氨基酰化酶/聚偏氟乙烯复合膜的制备及特性

朱振亚^{1,2}, 白成玲¹, 王磊^{*1}, 王旭东¹, 郭利妍³, 李永进³

(1. 西安建筑科技大学 环境与市政工程学院 陕西省膜分离技术研究院, 西安 710055;

2. 河北地质大学 水资源与环境学院 河北省水资源可持续利用与开发重点实验室, 石家庄 050031;

3. 金建工程设计有限公司, 烟台 264670)

摘要: 通过静电吸附法成功制备了氧化石墨烯-氨基酰化酶(GO-acylase)颗粒。将 GO 和 GO-acylase 颗粒分别添加到聚偏氟乙烯(PVDF)铸膜液中, 通过相转化法制备了 GO/PVDF 和 GO-acylase/PVDF 复合膜。结果显示, GO-acylase/PVDF 复合膜的粗糙度最低($R_a=8.21\text{ nm}$), 表面最平滑。GO/PVDF 和 GO-acylase/PVDF 复合膜的接触角较小(73.72° 和 71.31°), 说明复合膜的亲水性优于纯 PVDF 膜。由于 GO 的添加会增强溶质和非溶质之间的转化过程, 从而导致 GO/PVDF 复合膜的纯水通量最大($69.0\text{ L}/(\text{m}^2\text{ h})$)。经过测定, GO-acylase/PVDF 复合膜的生物活性在 4°C 下可以持续 4 周左右。研究结果表明, GO-acylase/PVDF 复合膜的成功制备为抗生物污染膜的研发提供了新思路。

关键词: 聚偏氟乙烯; 氧化石墨烯; 氨基酰化酶; 纳米颗粒; 复合膜

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2019)11-2495-07

Preparation and characteristic of graphene oxide-acylase/poly(vinylidene fluoride) composite membrane

ZHU Zhenya^{1,2}, BAI Chengling¹, WANG Lei^{*1}, WANG Xudong¹, GUO Liyan³, LI Yongjin³

(1. Research Institute of Membrane Separation Technology of Shaanxi Province, School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China;

2. Province Key Laboratory of Sustained Utilization and Development of Water Resources,

School of Water Resources and Environment, Hebei GEO University, Shijiazhuang 050031, China;

3. Gocom Engineering Design Limited Company, Yantai 264670, China)

Abstract: A new type of graphene oxide-acylase (GO-acylase) nanoparticles was produced via an electrostatic force. The GO and GO-acylase were added to the poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membrane casting solution respectively, and the GO/PVDF and GO-acylase/PVDF composite membranes were prepared through phase inversion by the immersion precipitation technique. The results show that the surface roughness of GO-acylase/PVDF membrane is very smooth ($R_a=8.21\text{ nm}$), and the contact angles of GO/PVDF and GO-acylase/PVDF membranes are relatively lower (73.72° and 71.31°), which indicates that the hydrophilicity of composite membranes are better than that of pristine PVDF membrane. The addition of GO enhances the transformation process between solute and insoluble, which results in the highest pure water flux ($69.0\text{ L}/(\text{m}^2\text{ h})$) of GO/PVDF membrane. The biological activity of GO-acylase/PVDF membrane can be maintained for about 4 weeks, which indicates that the new GO-acylase/PVDF membrane is prepared successfully, and provides a new way to mitigate the bio-fouling of membrane.

Keywords: poly(vinylidene fluoride); graphene oxide; acylase; nanoparticle; composite membrane

收稿日期: 2018-11-22; 录用日期: 2019-02-28; 网络出版时间: 2019-03-04 08:58

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190228.001>

基金项目: 陕西省重点科技创新团队计划(2017KCT-19-01); 陕西省重点产业链(群)项目(2017ZDCXL-GY-07-02); 西安市科技计划项目(201805033YD11CG17(3)); 陕西省技术创新引导专项(2018HJCG-18); 陕西省自然科学基金研究计划课题(2017JM5110)

通讯作者: 王磊, 博士, 教授, 研究方向为膜法水处理技术 E-mail: wl0178@126.com

引用格式: 朱振亚, 白成玲, 王磊, 等. 氧化石墨烯-氨基酰化酶/聚偏氟乙烯复合膜的制备及特性[J]. 复合材料学报, 2019, 36(11): 2495-2501.

ZHU Zhenya, BAI Chengling, WANG Lei, et al. Preparation and characteristic of graphene oxide-acylase/poly(vinylidene fluoride) composite membrane[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2019, 36(11): 2495-2501 (in Chinese).

膜分离技术在使用过程中,最主要的问题是膜的污染。膜污染是个复杂现象,并不能很完全清晰、准确的定义和解释。许多研究者尝试各种方式来降低膜污染,主要包括物理化学方法^[1]、改进工艺过程^[2]和膜的改性^[3-4]等。由于膜面的生物层是一个复杂的生物单元,物理化学方法并不能从根本上解决膜的污染问题。

近几年来,有学者发现细菌的群体感应干扰和抑制(QQ)可以抑制生物膜的生长,从而降低生物污染^[5],造成基因表达和生物行为受限^[6]。自然界存在许多不同种类的信号分子 AHL 抑制酶或细菌,包括 AHL-内酯酶^[7]、AHL-酰化酶^[8]等。Yeon 等^[9]将氨基酰化酶(acylase)固定在磁性载体上制备了磁性的酶载体(MEC),通过连续使用 14 天和 29 次再循环,对比没有酶的反应器,膜的使用寿命得到很大程度地提高。Lee 等^[10]将抑制酶固定在磁性多孔硅球上,并将其放入膜生物反应器中用于水处理,结果显示,负载酶的硅球可以有效地减缓膜面的铜绿假单胞菌生物膜形成。

游离酶很容易失活,纳米材料是一种很好的生物载体。尤其是低维碳纳米材料,由于具有较大的比表面积和很好的生物相容性被应用在很多领域。在许多纳米材料中,氧化石墨烯(GO)具有典型的片状二维结构、较大的比表面积、大量的亲水性官能团及很好的抑菌能力^[11]。且 GO 对有机膜的改性使有机膜具有很好的抗污染能力^[12]。因此,GO 是一种合适的生物载体,既可以增强游离酶的活性,同时又可以改善酶易团聚的特性。

本研究中选择 acylase 作为群体感应抑制剂。通过静电吸附作用,将 GO 和 acylase 合成制备出新型的 GO-acylase 颗粒。将 GO 和 GO-acylase 颗粒分别加入到聚偏氟乙烯(PVDF)铸膜液中,采用低温浸没沉淀相转化法分别制备了 GO/PVDF 和 GO-acylase/PVDF 复合膜。对 GO/PVDF 和 GO-acylase/PVDF 复合膜的特性进行了详细测定。GO-acylase/PVDF 复合膜可以抑制铜绿假单胞菌等革兰氏阴性菌的生物膜形成,是一种新型的抗污染膜,可以被用于水处理等技术领域。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

天然鳞片石墨,南京先丰纳米有限公司;猪肾酰基转移酶 AC I (EC-Number 3. 5. 1. 14),中国希

恩斯有限公司;N-乙酰-L-蛋氨酸(东京化学工业公司,日本)溶于 20 mmol 磷酸(PB, pH=7. 2)缓冲溶液中储存于 4℃ 备用;聚偏氟乙烯(PVDF, 6020 Solef®, Solvay)、N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)、LiCl,分析纯,天津科密欧化学试剂有限公司。

1.2 纳米颗粒的制备

采用改进 Hummers 方法制备氧化石墨烯(GO)^[13]。将 20 mg 的 GO 分散在 100 mL 的磷酸缓冲溶液(0. 25 mol, pH=6. 8)中并超声以获得均相分散溶液。将 200 mg 的酶添加进缓冲溶液中,4℃ 下混合搅拌,将混合溶液真空冷冻干燥得 GO-氨基酰化酶(acylase)颗粒。

1.3 复合膜的制备

实验所用的所有膜均采用浸没沉淀相转换法制备。首先,将 0. 1wt% 的 GO 和 GO-acylase 分别加入到 83. 9wt% 的 DMAc 中,低温超声 30 min。加入 1wt% 的 LiCl 粉末,搅拌之后,加入 15wt% 的 PVDF 粉末,搅拌 12 h,至 PVDF 完全溶解,静置脱泡 12 h。在玻璃板上倒下适量的铸膜液,用刮刀刮平,迅速浸没在 10℃ 去离子水中分相成膜。将制好的膜放在去离子水稳定,冲洗后放入去离子水中 4℃ 保存。用同样的方法制备纯 PVDF 膜进行对比,膜厚度约为 40 μm。复合膜的含量见表 1。

表 1 氧化石墨烯-氨基酰化酶/聚偏氟乙烯 (GO-acylase/PVDF)复合膜的配方含量
Table 1 Cast solution composition of graphene oxide-acylase/ poly(vinylidene fluoride) (GO-acylase/PVDF) composite membrane

Membranes	Mass fraction/wt%			
	Nano-particle	LiCl	PVDF	DMAc
PVDF	0	1	15	84. 0
GO/PVDF	0. 1	1	15	83. 9
GO-acylase/PVDF	0. 1	1	15	83. 9

Note: DMAc—N,N-dimethylacetamide.

1.4 纳米颗粒和复合膜的特性测定

纳米颗粒的观察采用 TEM(JEM-2100, 日本)。采用傅立叶变换衰减全反射红外光谱法(FT-IR-ATR, Thermo Electron corp., iS50, 美国)定性检测膜表面基团。复合膜的晶型变化采用 XRD (Ultimq IV, Rigaku Corp., 日本)测定。复合膜断面和表面形貌观察分别采用 SEM(JSM-6510LV, 日本)和 AFM(MultiMode 8. 0, Bruker, 德国)。

膜面接触角采用静态接触角仪来测定,测定次数最少 10 次,求平均值以缩小实验误差。表面自

由能通过 Young-Dupre 公式^[14] 计算。膜孔隙率 ϵ 通过以下方法进行测定: 将膜浸没在去离子水中 24 h, 之后, 将膜取出并用滤纸擦去膜表面残留的水分。最后, 将烘干之后的膜片称重。孔隙率计算如下:

$$\epsilon = \frac{(w_0 - w) \bar{\rho}}{\bar{\rho} w_0 - (\rho - \bar{\rho}) w} \times 100\%$$

式中: w —膜的干重; w_0 —膜的湿重; ρ 和 $\bar{\rho}$ —水 (0.998 g/cm³) 和 PVDF (1.78 g/cm³) 的密度。

膜孔径尺寸通过 Guerout-Elford-Ferry 公式测定:

$$r_m = \sqrt{\frac{(2.9 - 1.75\epsilon) \times 8\eta l Q}{\epsilon A \Delta P}}$$

式中: g —水的黏度 (8.9 × 10⁻⁴ Pa·s); Q —纯水渗透速率 (m³/s); ΔP —跨膜压差 (100 kPa); A —膜有效面积 (m²); l —膜的厚度 (m)。

膜的渗透性能采用超滤杯 (SCM 杯式超滤系统, 中国科学院上海应用物理研究所) 测定。膜片的有效过滤面积为 32.6 cm², 渗透实验在 23℃ 和 0.1 MPa 下测定。通量测定前期, 每个膜片在 0.15 MPa 下用去离子水预压至通量保持稳定, 纯水通量 (L/(m²·h)) 计算如下:

$$J_w = \frac{V}{S t}$$

式中: V 为滤过液体积 (L); S 为有效过滤面积 (m²); t 为过滤时间 (h)。

1.5 纳米颗粒和复合膜的活性测定

纳米颗粒和复合膜的生物活性可以通过测定底物 N-乙酰-L-蛋氨酸的含量来考察。首先, 测定 acylase 和 GO-acylase 纳米颗粒的活性, 将 3 mg acylase 颗粒和 4 mg GO-acylase 分别放入 5 mL N-乙酰-L-蛋氨酸溶液中 (0.1 mmol, 溶于 20 mmol 磷酸缓冲溶液)。30℃ 振荡 30 min, 分别过滤, 过滤后溶液中的 N-乙酰-L-蛋氨酸含量采用高效液相色谱仪进行测定。其次, 测定 GO-acylase/PVDF 复合膜的活性, 将膜片浸没在装有 N-乙酰-L-蛋氨酸溶液的 30 mL 离心管内, 在指定周期内, 从离心管内取出一定量的溶液, 用高效液相色谱仪测定剩余 N-乙酰-L-蛋氨酸的含量。

2 结果与讨论

2.1 GO 和 GO-acylase 的微观形貌及结构

图 1 是 acylase 通过静电吸附在 GO 表面的示意图, 图 2 为 GO 和 GO-acylase 纳米颗粒的 TEM 图像。可以看出, GO 具有薄层的二维结构。GO-

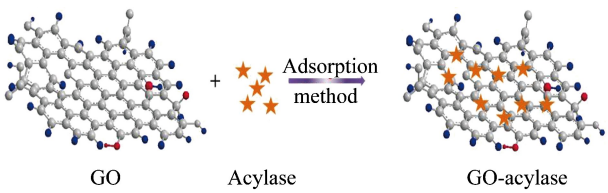


图 1 吸附方法示意图

Fig. 1 Schematic diagram of adsorption method

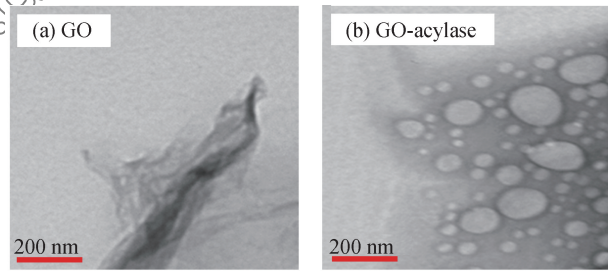


图 2 GO 和 GO-acylase 纳米颗粒的 TEM 图像

Fig. 2 TEM images of GO and GO-acylase nano particles

acylase 中有圆形的 acylase 颗粒黏附在 GO 表面。由于 GO 和 acylase 的空间位阻作用, 传统纳米颗粒的团聚现象得到了一定程度地缓解。由于 GO 具有较好的生物相容性, GO-acylase 纳米颗粒的生物活性并没有受到影响。

图 3 为 GO 和 GO-acylase 纳米颗粒的红外图谱。可知, 在 3 200 cm⁻¹ 至 3 600 cm⁻¹ 之间的峰为 —OH 和 —NH₂ 官能团。GO 在 1 720 cm⁻¹ 处对应于 C=O 羧基伸缩, 1 043 cm⁻¹ 处对应于 C—O—C。GO-acylase 在 1 289 cm⁻¹ 处对应于 C—O 伸缩。acylase 在 1 637 cm⁻¹ 处对应于酰胺 I (C=O 伸缩), 1 549 cm⁻¹ 和 1 398 cm⁻¹ 处对应于酰胺 II 和 IV (C—N 伸缩或 N—H 变形)。1 100 cm⁻¹ 处对应于

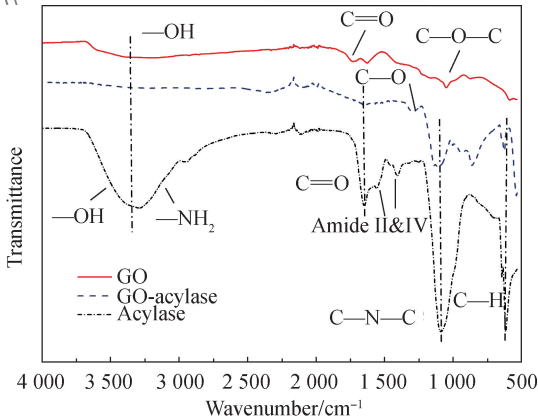


图 3 GO、GO-acylase 和 acylase 纳米颗粒的红外图谱

Fig. 3 ATR-FTIR spectra of GO, GO-acylase and acylase nano particles

C—O 或 C—N—C 伸缩, 618 cm^{-1} 处对应于 C—H 摆动^[15-16]。对比 GO, GO-acylase 在 $1\,549\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,289\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,100\text{ cm}^{-1}$ 和 618 cm^{-1} 处出现了一些新的峰型, 说明 acylase 成功吸附在 GO 纳米片层上。

2.2 GO-acylase/PVDF 复合膜的特性

图 4 为 PVDF、GO/PVDF 和 GO-acylase/PVDF 复合膜的 ATR-FTIR 图谱。可以看出, $1\,400\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,174\text{ cm}^{-1}$ 处分别对应 C—H 和 C—F 伸缩振动, $1\,070\text{ cm}^{-1}$ 处对应 C—C 骨架伸缩振动, 875 cm^{-1} 和 840 cm^{-1} 处对应 β 相的振动, 975 cm^{-1} 和 761 cm^{-1} 处对应 α 相的振动^[17]。可以看出, 纳米颗粒和 LiCl 的添加对 PVDF 膜结晶度的影响并不十分明显, 说明 PVDF 的晶型结构并未明显受到纳米颗粒的影响。

图 5 为 PVDF、GO/PVDF 和 GO-acylase/PVDF 复合膜断面的 SEM 图像。可以看到, PVDF、GO/PVDF 和 GO-acylase/PVDF 复合膜断面均显示出典型的皮层和指状孔复合结构。由图 5(b)可以看出, 添加 GO 之后 GO/PVDF 复合膜的断面指状孔形逐渐变宽和变长。图 5(c)中 GO-acylase/PVDF 复合膜的断面指状孔的数量有所降低, 取而代之的是大量圆形小孔, 这些圆形的小孔主要分布在膜断面的底部, 是由于 GO-acylase 颗粒的空间位阻作用造成的。

膜面形貌还可以用表面粗糙度 R_a 来表示。图 6 为 PVDF、GO/PVDF 和 GO-acylase/PVDF 复合膜的 AFM 图像。原子力的扫描范围为 $2\text{ }\mu\text{m} \times 2\text{ }\mu\text{m}$ 。可知, PVDF、GO/PVDF 和 GO-acylase/PVDF 复合膜的 R_a 值分别为 11.70 nm 、 10.70 nm 和 8.21 nm 。相比于 PVDF 和 GO/PVDF 复合膜

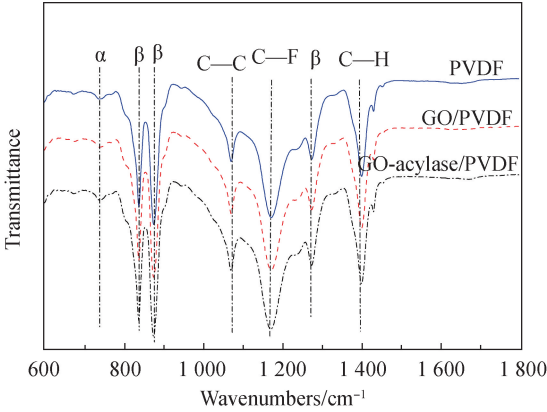


图 4 PVDF、GO/PVDF 和 GO-acylase/PVDF 复合膜的红外图谱
Fig. 4 ATR-FTIR spectra of PVDF, GO/PVDF and GO-acylase/PVDF composite membrane

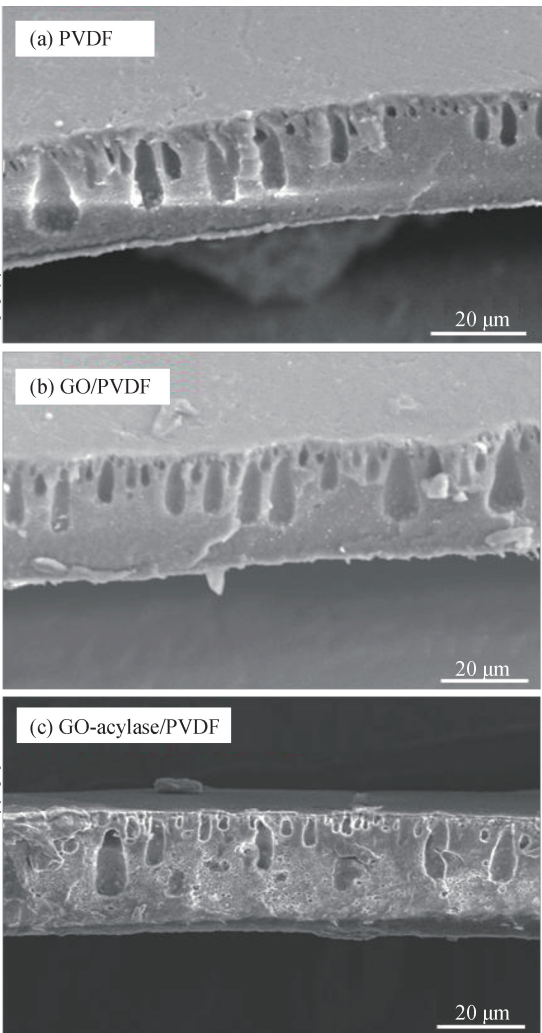


图 5 PVDF、GO/PVDF 和 GO-acylase/PVDF 复合膜断面的 SEM 图像

Fig. 5 SEM images of cross-section of PVDF, GO/PVDF and GO-acylase/PVDF composite membranes

的表面, GO-acylase/PVDF 复合膜更为平滑。膜的表面粗糙度不同主要是由于纳米颗粒添加之后, 导致有机物成核和结晶度发生变化。

之前的研究发现 GO 等纳米颗粒的添加会导致较多的成核和较小的结晶度, 同时会形成较平滑的表面^[18]。本研究发现了类似现象, PVDF 膜的粗糙度最大 ($R_a = 11.70\text{ nm}$), GO-acylase/PVDF 复合的粗糙度最小 ($R_a = 8.21\text{ nm}$)。分析其原因可能是由于 GO-acylase/PVDF 铸膜液中 GO-acylase 颗粒导致更小的成核和结晶度, 从而导致表面更平滑。

亲水性能是膜的重要性能之一, 主要影响膜的通量和抗污染能力。接触角通常被用来表示膜的亲水性能。一般来说, 较低的接触角代表水滴更容易润湿膜表面, 膜具有较高的表面自由能和较强的亲

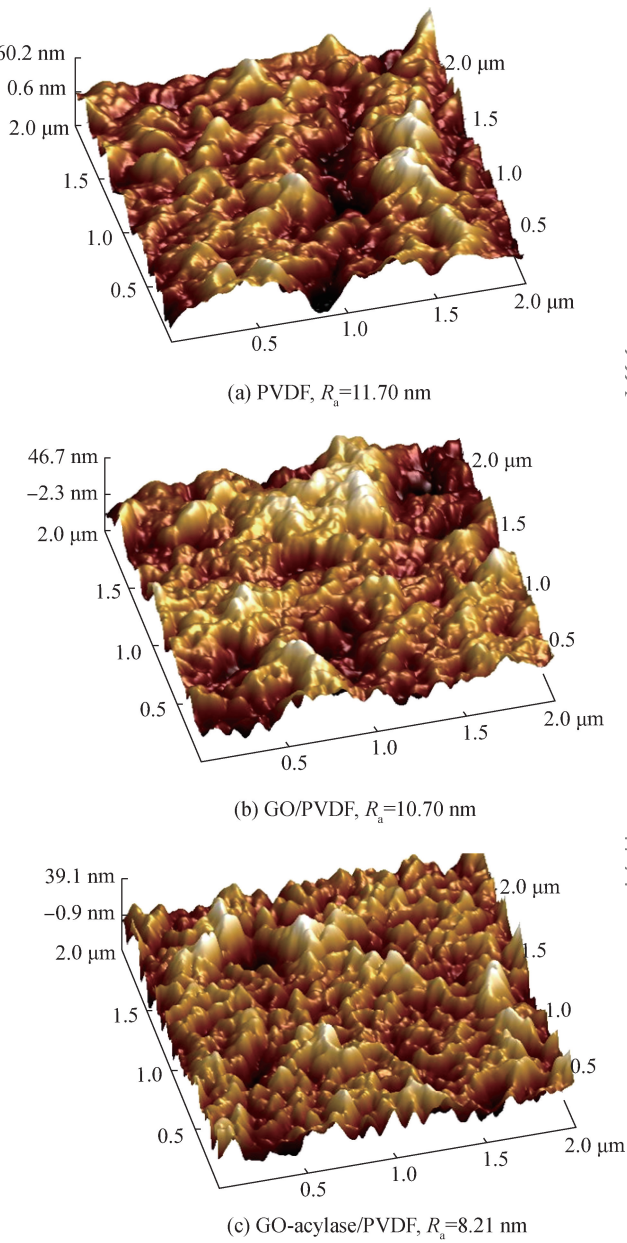


图6 PVDF、GO/PVDF 和 GO-acylase/PVDF 复合膜的 AFM 图像
Fig.6 AFM images of PVDF, GO/PVDF and GO-acylase/PVDF composite membranes(R_a —Roughness)

水性^[19]。表 2 为 PVDF、GO/PVDF 和 GO-acylase/PVDF 复合膜的运行参数。可见，GO/PVDF 和 GO-acylase/PVDF 复合膜的接触角数值较小(分

别为 73.72° 和 71.31°)，PVDF 膜的数值较高(73.18°)。其原因可能是由于纳米颗粒表面含有亲水性官能团(—COOH 和—OH)，改善了纯 PVDF 膜疏水性的 C—F 键，造成复合膜具有较小的接触角。另外，水的表面自由能($|\Delta G_s|$)较高，说明水滴不容易在具有较低表面自由能的表面铺散开来。因此，膜的表面自由能 $|\Delta G_s|$ 数值越低，膜的表面就越疏水。由表 2 可知，GO/PVDF 和 GO-acylase/PVDF 复合膜的 $|\Delta G_s|$ 相对较高(分别为 93.21 mJ/m² 和 96.13 mJ/m²)，说明 GO/PVDF 和 GO-acylase/PVDF 复合膜亲水性较强。

从表 2 还可以看出，GO/PVDF 复合膜的孔隙率和平均孔径最大(分别为 59.7% 和 12.9 nm)，GO/PVDF 复合膜的纯水通量(69.0 L/(m²·h))相比 PVDF 和 GO-acylase/PVDF 复合膜的纯水通量高。分析其原因可能是由于 GO 表面含有大量亲水性官能团，GO 的添加加速了分相过程中凝胶溶与基质之间的传质速率，有利于指状孔的发育，更容易形成较大的孔隙率和孔径，也更易提高膜的渗透性能，提升膜的纯水通量^[20-21]。

一般来讲，群体感应抑制剂(acylase 和 GO-acylase)的活性可以通过测定底物 N-乙酰-L-蛋氨酸的含量确定。图 7 为经过 acylase 和 GO-acylase

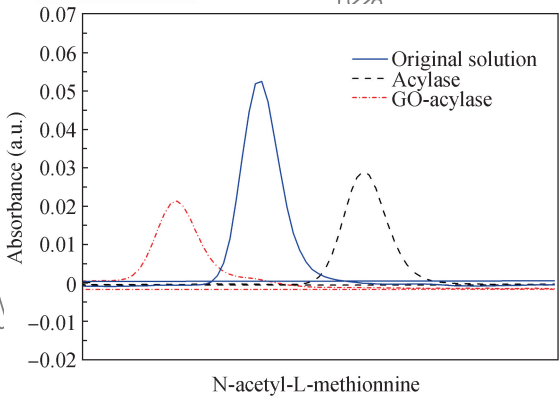


图7 GO-acylase 和 acylase 降解 N-乙酰-L-蛋氨酸的液相图谱
Fig.7 Chromatograms of N-acetyl-L-methionine degraded by GO-acylase and acylase

表 2 PVDF、GO/PVDF 和 GO-acylase/PVDF 复合膜的运行参数

Table 2 Performance index of PVDF, GO/PVDF and GO-acylase/PVDF composite membranes

Membrane	Pure water flux/L(m ² h) ⁻¹	Porosity/%	Mean pore size/nm	Contact angle/(°)	$ \Delta G_s /(mJ \cdot m^{-2})$
PVDF	49.5	32.1	8.8	78.18	87.71
GO/PVDF	69.0	59.7	12.9	73.72	93.21
GO-acylase/PVDF	57.9	51.3	11.0	71.31	96.13

Note: $|\Delta G_s|$ —Surface free energy.

分别降解之后的 N-乙酰-L-蛋氨酸的含量。可以看出, GO-acylase 的峰值最低, 原因可能是: (1)游离酶容易失活; (2)GO 颗粒具有潜在的吸附能力; (3)GO-acylase 颗粒中的酶活性并没有明显降低。

图 8 为不同时间经过 GO-acylase/PVDF 复合膜降解过的 N-乙酰-L-蛋氨酸的剩余含量。可知, 随着反应时间的增加, N-乙酰-L-蛋氨酸的含量逐渐降低, 说明 GO-acylase/PVDF 复合膜具有降解 N-乙酰-L-蛋氨酸的能力。通过测定, 在 4℃ 下 GO-acylase/PVDF 复合膜的活性可以持续 4 周左右。

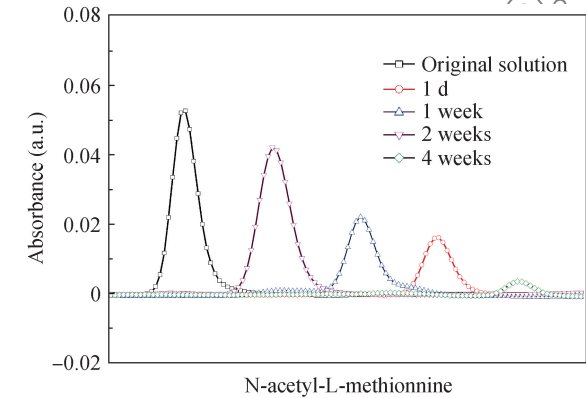


图 8 不同时间经 GO-acylase/PVDF 复合膜降解 N-乙酰-L-蛋氨酸剩余含量的液相图谱

Fig. 8 Chromatograms of residual N-acetyl-L-methionine by GO-acylase/PVDF composite membranes at different time

3 结 论

(1) 在低温下, 通过静电吸附作用将氧化石墨烯(GO)和氨基酰化酶(acylase)混合生成 GO-acylase 颗粒。GO 作为载体, 很好地保留了酶的活性。将纳米颗粒添加进聚偏氟乙烯(PVDF)铸膜液中, 通过浸没沉淀相转化法成功制备了 GO/PVDF 和 GO-acylase/PVDF 复合膜。

(2) 与 PVDF 和 GO/PVDF 复合膜相比, GO-acylase/PVDF 复合膜的粗糙度最小($R_a=8.21\text{ nm}$), 表面更光滑。由于添加了亲水性的纳米颗粒, GO/PVDF 和 GO-acylase/PVDF 复合膜的接触角相对较低(分别为 73.72° 和 71.31°), 表面自由能 $|\Delta G_s|$ 最大(分别为 93.21 mJ/m^2 和 96.13 mJ/m^2), 说明添加 GO 和 GO-acylase 纳米颗粒的复合膜亲水性优于纯 PVDF 膜。GO 的添加增强了溶质和非溶质之间的相转化过程, 导致 GO/PVDF 复合膜的纯水通量最大($69.0\text{ L/(m}^2\cdot\text{h)}$)。

(3) 通过对底物 N-乙酰-L-蛋氨酸含量的测定,

GO-acylase/PVDF 复合膜的活性在 4℃ 下可以持续 4 周左右, GO-acylase/PVDF 复合膜的成功制备为抗生物污染膜的研究提供了新思路。

参考文献:

[1] WANG Z, MA J, TANG C Y, et al. Membrane cleaning in membrane bioreactors: A review[J]. Journal of Membrane Science, 2014, 468(20): 276-307.

[2] YEON K M, PARK J S, LEE C H. Membrane coupled high-performance compact reactor: A new MBR system for advanced wastewater treatment[J]. Water Research, 2005, 39(10): 1954-1961.

[3] ZHU Z Y, WANG L, XU Y W, et al. Preparation and characteristics of graphene oxide-blending PVDF nanohybrid membranes and their applications for hazardous dye adsorption and rejection[J]. Journal Colloid and Interface Science, 2017, 504: 429-438.

[4] 朱振亚, 王磊, 姜家良, 等. 纳米 SiO₂-氧化石墨烯/聚偏氟乙烯杂化膜的制备及特性[J]. 复合材料学报, 2018, 35(4): 785-792.

[5] ZHU Z Y, WANG L, JIANG J L, et al. Preparation and properties of nano SiO₂-GO/polyvinylidene fluoride hybrid membrane[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(4): 785-792 (in Chinese).

[6] YEON K M, CHEONG W S, OH H S, et al. Quorum sensing: A new biofouling control paradigm in a membrane bioreactor for advanced wastewater treatment[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(2): 380-385.

[7] DONG Y H, XU J C, LI X Z, et al. AiiA, an enzyme that inactivates the acylhomoserine lactone quorum-sensing signal and attenuates the virulence of Erwinia carotovora[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2000, 97(7): 9526-9531.

[8] LADE H, PAUL D, KWEON J H. N-acyl homoserine lactone-mediated quorum sensing with special reference to use of quorum quenching bacteria in membrane biofouling control[J]. Biomed Research International, 2014, 2014: 1-25.

[9] KALIA V C. Quorum sensing inhibitors: An overview[J]. Biotechnology Advances, 2013, 32(2): 224-245.

[10] YEON K M, LEE C H, KIM J B. Magnetic enzyme carrier for effective biofouling control in the membrane bioreactor based on enzymatic quorum quenching[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(19): 7403-7409.

[11] LEE B, YEON K M, SHIM J, et al. Effective antifouling using quorum-quenching acylase stabilized in magnetically-separable mesoporous silica[J]. Biomacromolecules, 2014, 15(4): 1153-1159.

[12] LIU S, ZENG T H, HOFMANN M, et al. Antibacterial ac-

- tivity of graphite, graphite oxide, graphene oxide, and reduced graphene oxide: Membrane and oxidative stress[J]. *ACS Nano*, 2011, 5(9): 6971-6980.
- [12] ZHANG J G, XU Z W, SHAN M J, et al. Synergetic effects of oxidized carbon nanotubes and graphene oxide on fouling control and anti-fouling mechanism of polyvinylidene fluoride ultrafiltration membranes[J]. *Journal Membrane Science*, 2013, 448(24): 81-92.
- [13] MARCANO D C, KOSYNKIN D V, BERLIN J M, et al. Improved synthesis of graphene oxide[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(8): 4806-4814.
- [14] KIRAN S A, THUYAVAN Y L, ARTHANAREESWARAN G, et al. Impact of graphene oxide embedded polyether-sulfone membranes for the effective treatment of distillery effluent [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 286: 528-537.
- [15] ANIS A, BANTHIA A K, BANDYOPADHYAY S. Synthesis and characterization of polyvinyl alcohol copolymer/phosphomolybdic acid based crosslinked composite polymer electrolyte membranes[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 179(1): 69-80.
- [16] MORHARDT C, KETTERER B, HEIBLER S, et al. Direct quantification of immobilized enzymes by means of FTIR ATR spectroscopy: A process analytics tool for biotransformations applying non-porous magnetic enzyme carriers[J]. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 2014, 107(9): 55-63.
- [17] BLUNDELL T L, JOHNSON L N. Protein crystallography (3): Crystallization of proteins[M]. Academic Press, 1976.
- [18] LI Z K, LANG W Z, MIAO W, et al. Preparation and properties of PVDF/SiO₂@GO nanohybrid membranes via thermally induced phase separation method[J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 511: 151-161.
- [19] WANG Z, YU H, XIA J, et al. Novel GO-blended PVDF ultrafiltration membranes[J]. *Desalination*, 2012, 299(8): 50-54.
- [20] MENG N, PRIESTLEY R C E, ZHANG Y, et al. The effect of reduction degree of GO nanosheets on microstructure and performance of PVDF/GO hybrid membranes[J]. *Journal Membrane Science*, 2016, 501: 169-178.
- [21] ZHAO Y, XU Z, SHAN M, et al. Effect of graphite oxide and multi-walled carbon nanotubes on the microstructure and performance of PVDF membranes[J]. *Separation and Purification Technology*, 2013, 103: 78-83.