

DOI:10.3969/j.issn.1003-5060.2025.06.010

等离子体引发 PA RO 复合膜材料接枝 APD/TOB 抗菌性能的研究

汪心雨¹, 胡淑恒¹, 许子牧¹, 兰彦², 程诚²

(1. 合肥工业大学 资源与环境工程学院, 安徽 合肥 230009; 2. 中国科学院 等离子体物理研究所, 安徽 合肥 230031)

摘要:文章采用等离子体引发接枝聚合技术,在芳香聚酰胺(PA)反渗透(reverse osmosis, RO)复合膜表面接枝了 3-氨基-1,2-丙二醇(APD)和妥布霉素(TOB),制备了具有抗生物污染性能的改性膜(PA_x)。随着 TOB 质量浓度的增加,改性膜对大肠杆菌(*E. coli*)和金黄色葡萄球菌(*S. aureus*)的扩散杀菌、接触杀菌和抑制微生物膜形成能力都有明显提升。当 TOB 质量浓度为 10 g/L 时,PA₁₀ 改性膜对 *E. coli* 的抑菌圈(zone of inhibition, ZOI)最大可达 10.4 mm,对 *S. aureus* 的 ZOI 最大可达 20.0 mm。此外,PA₁₀ 改性膜对 2 种细菌的接触杀菌率均超过 99.0%,抑制生物膜形成率分别为 67.4%和 85.3%。该等离子体方法和改性膜的抗菌机制为 RO 膜表面改性提供了一种有效的策略。

关键词:芳香聚酰胺反渗透复合膜;膜生物污染;等离子体改性;3-氨基-1,2-丙二醇(APD);妥布霉素(TOB)

中图分类号:X52 **文献标志码:**A **文章编号:**1003-5060(2025)06-0776-09

Study on antibacterial properties of PA RO composite membrane grafted with APD/TOB induced by plasma

WANG Xinyu¹, HU Shuheng¹, XU Zimu¹, LAN Yan², CHENG Cheng²

(1. School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 2. Institute of Plasma Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

Abstract: This study used plasma-induced grafting polymerization technology to graft 3-amino-1,2-propanediol(APD) and tobramycin(TOB) onto the surface of aromatic polyamide(PA) reverse osmosis (RO) composite membrane, and prepared a modified membrane(PA_x) with anti-biofouling properties. As the TOB mass concentration increased, the modified membrane showed significant improvement in diffusion killing, contact killing and biofilm formation inhibition abilities against *Escherichia coli* (*E. coli*) and *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*). When the TOB mass concentration was 10 g/L, the PA₁₀ modified membrane achieved a maximum zone of inhibition(ZOI) of 10.4 mm for *E. coli* and 20.0 mm for *S. aureus*. Moreover, the PA₁₀ modified membrane had a contact killing rate of over 99.0% for both bacteria and biofilm formation inhibition rates of 67.4% and 85.3% for *E. coli* and *S. aureus*, respectively. This plasma method and the antibacterial mechanism of the modified membrane provide an effective strategy for RO membrane surface modification.

Key words: aromatic polyamide(PA) reverse osmosis(RO) composite membrane; membrane biofouling; plasma modification; 3-amino-1,2-propanediol(APD); tobramycin(TOB)

收稿日期:2023-04-14;修回日期:2023-06-12

基金项目:安徽省自然科学基金资助项目(1908085MA29;2108085MD136)

作者简介:汪心雨(1998—),女,安徽庐江人,合肥工业大学硕士生;

胡淑恒(1975—),女,安徽砀山人,博士,合肥工业大学副教授,硕士生导师,通信作者,E-mail:hushuheng@hfut.edu.cn.

0 引言

淡水资源短缺是全球面临的一个严峻问题,随着人口增长、工业化发展和气候变暖等问题日益加剧。海水淡化是利用地球上大量的海水资源来解决淡水危机的重要途径^[1]。反渗透(reverse osmosis, RO)膜技术是海水淡化的主要技术之一,具有操作简单、能耗低、成本低等优点^[2]。目前,RO膜技术主要采用芳香聚酰胺(PA)复合膜,其具有高透水性、高耐盐性和良好的稳定性。

RO膜技术面临的一个主要挑战是PA复合膜的易污染性,有机或无机污染物会附着在膜表面或堵塞膜孔,导致膜性能降低和寿命缩短。其中,生物污染尤为严重和难以消除。生物污染是指细菌等微生物在RO膜表面形成的一层胞外聚合物(extracellular polymeric substances, EPS)覆盖的生物膜,会影响RO膜的渗透性和选择性。

目前,制备抗生物污染RO膜的方法主要有:
① 通过增加亲水性来延迟微生物黏附;② 通过添加杀菌剂来抑制微生物定植。文献^[3-5]将亲水性材料(如聚丙烯酸、3-氨基-1-丙醇、聚乙烯醇)与膜结合可以减少微生物与膜表面的相互作用力,从而降低微生物黏附率。但是,这些材料不能阻止已经黏附在膜表面的微生物进一步定植和形成生物膜。为解决这个问题,文献^[6-9]尝试将金属纳米颗粒(如铜、银和铁)或石墨烯基纳米材料(如石墨烯和氧化石墨烯)与聚合物膜结合,制备有机-无机复合防污膜。这些纳米材料具有良好的杀菌效果,可以有效抑制微生物定植。然而,在实际应用中,这些纳米材料可能会从膜中逐渐释放出来,造成二次污染或影响防污效果。

为解决上述问题,研究者试图在膜表面同时组装亲水和杀菌物质,如3-氨基-1,2-丙二醇(APD)(含有氨基和羟基的多元醇)和妥布霉素(TOB)(氨基糖苷类抗生素)。文献^[10-11]分别将聚丙烯酸、APD与TOB在RO膜表面组装,制备出具有较高抑菌效果的复合膜。然而,这些改性方法都需要使用化学溶剂,这不仅会造成环境污染,而且因化学溶剂价格昂贵也会提高成本。因此,开发一种无需使用化学溶剂的改性方法具有重要的意义。

等离子体改性是一种利用低温等离子体对材料表面进行物理和化学作用的技术。该技术可以在不影响材料本体性能的情况下,增加材料表面的极性基团、自由基等活性基团,从而提高材料表

面的亲水性、抗菌性等功能。文献^[12]利用介质阻挡放电等离子体装置将晶体银纳米颗粒(Ag-NPs)和铜纳米(CuO_x)颗粒接枝到膜表面,提高膜的抗菌活性;文献^[13]利用等离子体处理对新型聚偏氟乙烯膜进行预处理,增加膜表层的羧基和羟基,并促进二氧化钛与膜表面的配位键,提高膜的亲水性和抗菌性。然而,这些改性技术需要复杂的合成条件,并且可能会影响膜通量和截盐率,因此需要寻找更有效、更省时和更合适的膜改性方法。等离子体引发接枝聚合是一种操作简单、加工速度快、处理效果好、环境污染小、节能等优点的等离子体改性方法。目前,利用等离子体引发接枝聚合APD和TOB以提高膜表面抗菌特性的研究较少。

为此,本研究利用空气等离子体处理PA RO复合膜表面,生成羧基基团。通过将含有氨基基团的防污材料(TOB)和亲水材料(APD)与膜上的羧基基团进行化学反应,在膜表面形成接枝聚合物,以改善PA RO复合膜表面的抗生物污染性能。革兰氏阴性菌*E. coli*和革兰氏阳性菌*S. aureus*被用来评价改性前后膜的抗生物污染性能,并对膜的抗菌机理进行了探讨。

1 材料与方法

1.1 材料

商用PA RO复合膜购于时代沃顿科技有限公司,用作改性基质;异丙醇(IPA)(分析纯)、97%纯度的APD和98%纯度的TOB均购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司;氯化钠(分析纯)和氢氧化钠(分析纯)均购于国药集团化学试剂有限公司;99.5%纯度的羟乙基哌嗪乙磺酸(HEPES)购于Sigma-Aldrich贸易有限公司;LB(Luria-Bertani)肉汤和LB营养琼脂均购于海博生物技术有限公司;*S. aureus*和*E. coli*获取于安徽医科大学第一附属医院;去离子水由实验室二级反渗透系统制备,电导率小于 $1 \mu\text{S}/\text{cm}$ 。所有其他化学品均为分析纯试剂,按标准使用。

1.2 低气压射频等离子体处理装置

采用的等离子体为低气压射频电容放电。电极由2个平行不锈钢平板组成,间距30 mm,分别连接射频电源和接地。利用真空泵抽气使腔室内气压维持在45 Pa,射频电源施加功率为40 W,放电气体为空气。PA RO复合膜被放置在下电极的中心位置上。

1.3 膜的准备

膜接枝过程如图 1 所示。首先,将商品 PA RO 复合膜浸泡在 25% IPA 溶液中 0.5 h;然后用去离子水冲洗 5 min,重复 3 次,放在 60 °C 烘箱中干燥 3 h;接着用射频等离子体处理 20 min;最后将膜放在不同质量浓度 TOB(0.1、5、10 g/L)、2 g/L APD、9 g/L NaCl、2 g/L HEPES 溶液中 25 °C 浸泡 24 h。

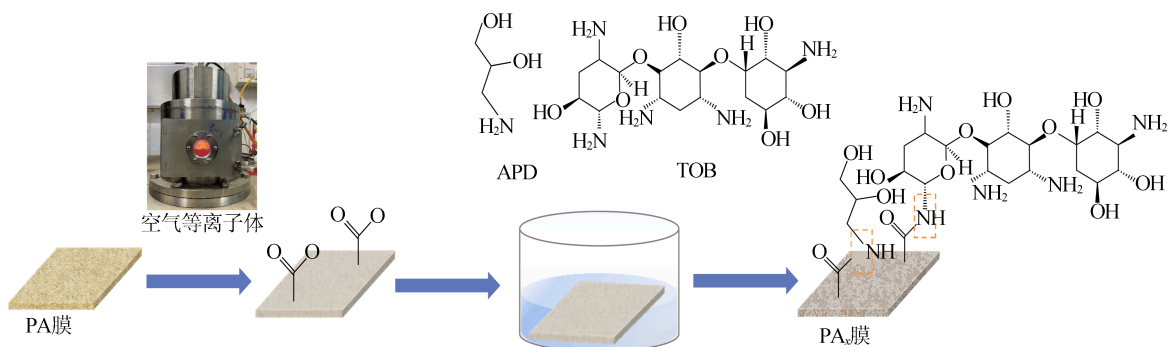


图 1 膜接枝过程

1.4 膜的结构表征

采用赛默飞世尔公司生产的 Nicolet iS50 衰减全反射-傅里叶变换红外光谱仪(attenuated total reflection-Fourier transform infrared spectrometer, ATR-FTIR)分析 PA RO 复合膜表面的官能团;采用赛默飞世尔公司生产的 Escalab 250Xi X 射线光电子能谱仪(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)表征 PA RO 复合膜表面的元素组成;采用日立公司生产的 Regulus 8230 扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)和布鲁克公司生产的 Dimension Fastscan 原子力显微镜(atomic force microscope, AFM)表征 PA RO 复合膜表面的形貌及粗糙度。所有分析用的膜片样品事先通过大量去离子水浸泡冲洗后,置于 60 °C 真空烘箱中干燥处理 3 h 所得到。

1.5 膜抗菌性能

1.5.1 膜扩散杀菌性能

本研究采用 Kirby-Bauer 试验法^[14]比较原始 PA 膜和改性膜的扩散杀菌性能。将膜样品切成直径为 8 mm 的圆片,分别放置在涂布了 10^6 、 10^5 、 10^4 CFU/mL 的 *S. aureus* 或 *E. coli* 的 LB 固体培养基中央;将培养皿放在 37 °C 下培养 15 h,然后测量抑菌圈(zone of inhibition, ZOI)的直径和细菌生长面积。抑菌率和被抑制菌落数计算公式为:

$$R_i = [(r^2 - 64)/R^2] \times 100\% \quad (1)$$

合成的膜命名为 PA_x ,其中 x 为接枝溶液中 TOB 的质量浓度。例如 PA_5 是指 TOB 的质量浓度为 5 g/L。

所获得的等离子体引发接枝改性的 PA RO 复合膜用大量的去离子水浸泡冲洗,最后浸泡在 4 °C 的 DI 中保存待用。为方便在后文中的表述,原始 PA RO 复合膜命名为原始 PA 膜,其他处理过的膜统称为改性膜。

$$A_i = (r^2 - 64)/R^2 \quad (2)$$

其中: R_i 和 A_i 分别为抑菌率和抑制菌落数; r 和 R 分别为抑制区直径和细菌生长区直径。

1.5.2 膜接触抑菌性能

将膜样品浸入 10 mL 10^7 CFU/mL 细菌悬浮液中,在 37 °C 下浸泡 2 h;取 100 μ L 所得菌液在 LB 固体培养基上平板涂布,在 37 °C 下培养 15 h,计数平板上的菌落数。以原始 PA 膜作为空白对照样品,计算接触抑制率,其公式为:

$$M = \frac{B - A}{B} \times 100\% \quad (3)$$

其中: A 为菌悬液与膜接触后所统计的菌落数量; B 为空白对照样品的菌落数。

1.5.3 膜抑制生物膜形成性能

将原始 PA 膜和改性膜切成直径为 8 mm 的圆片样品,分别与 10 μ L 10^6 CFU/mL 细菌悬浮液和 1 mL LB 液体培养基一起放入 48 孔板中,在 37 °C 下共培养 24 h;培养后,浮游细菌可以相互附着,并在表面形成生物膜;然后除去 LB 液体培养基,并用无菌水轻轻冲洗生物膜,以除去松散附着的浮游细菌;将圆片膜样品放在 0.8 mL 的无菌水中超声分散 20 min 以去除附着细菌;经过十进制稀释后,取 100 μ L 所得菌液在 LB 固体培养基上涂布,在 37 °C 下培养 15 h 后计数平板上的菌落数。以原始 PA 膜作为空白对照样品,计算改性膜的抑菌率,其公式为:

$$Q = \frac{N_0 - N_1}{N_0} \times 100\% \quad (4)$$

其中:Q为细菌死亡率; N_0 和 N_1 分别为原始PA膜和改性膜平板上的菌落数。

1.6 细菌的新陈代谢能力

本文基于刃天青的体外毒理学试剂盒来测量细菌悬浮液中 *E. coli* 和 *S. aureus* 的代谢能力。将 100 μL 1.5.2 节与 1.5.3 节中共培养后的细菌悬浮液的等分试样分别移入 96 孔板(样品 1 个/孔)中,并将 100 μL 的刃天青染料溶液掺入每个孔中,孔板在黑暗中于 37 $^{\circ}\text{C}$ 孵育 3 h;孵育后,通过 Varioskan Flash 标准酶标仪在 560/590 nm 的激发波长/发射波长处检测每种样品悬浮液的荧光强度。本实验以原始 PA 膜作为空白对照样品。

2 结果和讨论

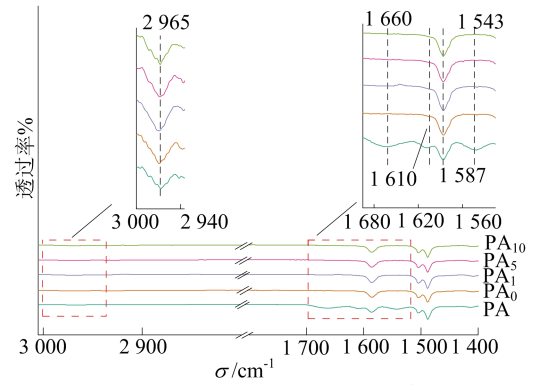
2.1 膜表面微结构分析

2.1.1 反渗透膜表面化学结构

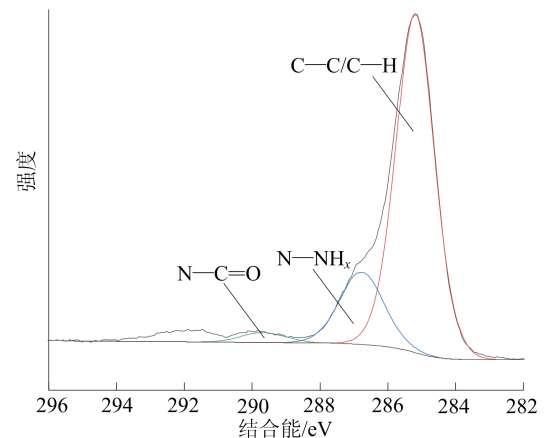
原始 PA 膜和改性膜的 ATR-FTIR 谱图和 XPS 谱图如图 2 所示。

从图 2a 可以看出,位于 1 660、1 610、1 543、2 965 cm^{-1} 处存在的峰分别对应于(酰胺 I)的伸缩振动、氢键缔结 $\text{C}=\text{O}$ (酰胺 I)伸缩振动、 $\text{N}-\text{H}$ (酰胺 II)平面弯曲振动和 CH_3- 不对称伸缩振动^[15]。改性膜在 1 660、1 610 cm^{-1} 处特征峰消失,1 543 cm^{-1} 处特征峰明显减弱,2 965 cm^{-1} 处的特征峰先增强再减弱。这是由于等离子体处理后膜内部聚砜结构暴露,导致 2 965 cm^{-1} 处的特征峰先增强;而后引入的羧基与 APD 和 TOB 分子上的氨基反应,导致 2 965 cm^{-1} 处的特征峰逐渐减弱^[16]。另外,等离子体引发接枝改性的 PA 膜在 1 587 cm^{-1} 处的特征峰先增强再减弱。这是羰基振动产生的,等离子处理后,膜表面引入了羧基,导致特征峰先增强,接着引入的羧基与 APD 和 TOB 分子上的氨基发生反应。结果表明 APD 和 TOB 分子成功接枝在 PA RO 复合膜表面^[17]。

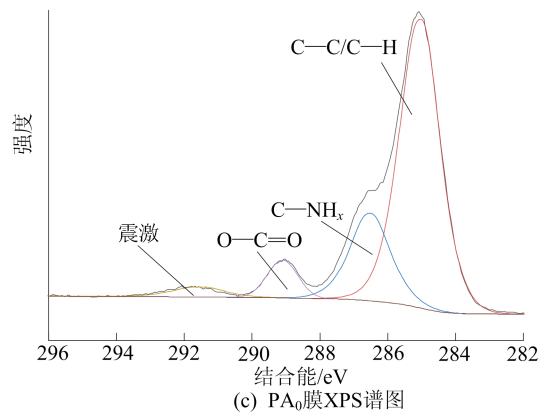
XPS 可以确定表面 1~5 nm 深度的元素组成和化学组成。通过膜表面的 XPS 分析进一步确定了 PA 膜的化学变化。图 2b 中,XPS 谱图中的 5 个峰的结合能分别为 285.0、286.5、288.0、289.1、291.5 eV,分别对应于 $\text{C}-\text{C}/\text{C}-\text{H}$ 、 $\text{C}-\text{NH}_x$ 、 $\text{N}-\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ 、 $\pi-\pi^*$ 震激(在聚砜的芳香环中)^[18-19]。



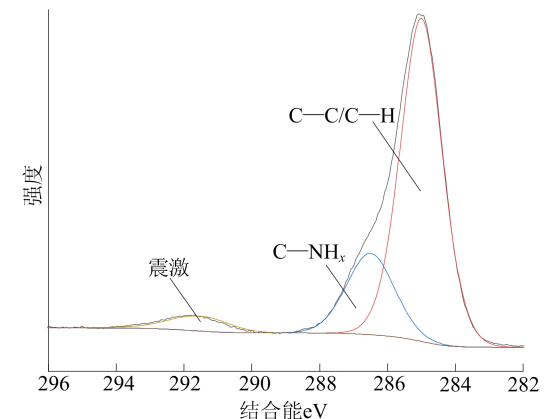
(a) 原始PA膜和改性膜的ATR-FTIR谱图



(b) 原始PA膜XPS谱图



(c) PA₀膜XPS谱图



(d) PA₁₀膜的XPS谱图

图2 原始PA膜和改性膜表面化学结构

PA₀膜和原始 PA 膜相比,发现了新的 O—C=O、 $\pi-\pi^*$ 震激吸收峰,PA₁₀膜 XPS 谱图中没有 O—C=O 峰,这表明接枝改性过程中利用了全部的羧基生成新的酰胺键,并且接枝在膜表面的 APD 和 TOB 分子填充了膜表面的孔隙^[11]。此外,PA₀和 PA₁₀膜这 2 种改性膜的 C—NH_x 峰强度相对于原始 PA 膜有所降低,说明等离子体处理破坏了膜表面的 C—NH_x 键。

2.1.2 膜的表面形貌分析

原始 PA 膜和改性膜的表面形貌如图 3 所示。由图 3a 可知,原始 PA 膜表面呈现典型的“叶状”和“峰谷”结构,而 PA₁₀膜表面叶片变厚、颗粒增多,几乎看不见“叶状”和“峰谷”的结构^[20-21]。这是由于等离子体引入的活性粒子刻蚀了 PA 表面后接枝了 APD 和 TOB 分子。这种等离子体表面改性技术可以通过改变膜材料表面的化学性质、形貌和结构来实现对膜材料性能的调控。

由图 3b 可知,原始 PA 膜有典型的“峰谷”形态,表面粗糙度为 57.3 nm,与文献^[19]数值基本一致。PA₁₀膜的 R_a 值分别为 73.0 nm,说明接枝 APD 和 TOB 的膜更加粗糙。这与 SEM 观察到

的形貌一致。

TOB 质量浓度过高会导致膜表面 TOB 分布不均,使得 PA₁₀膜的粗糙度明显增加。表面粗糙度是影响细菌黏附的重要因素。通常情况下,表面粗糙度越小,细菌黏附的面积就越小,从而减少细菌的黏附,提高抗菌性能^[22-23]。然而,后续的抑菌实验结果显示,随着 TOB 质量浓度的升高,PA₁₀膜的粗糙度也增加,但抗菌效果却有所提高。这可能是由于 TOB 是一种强效的抗菌药物,具有很强的抗菌性,因此其效果不会因膜表面粗糙度的增加而降低^[24]。因此,在接枝 APD 和 TOB 的 PA₁₀膜中,TOB 的抗菌性能可能比表面粗糙度更为重要,从而导致了实验结果的这一变化。

类似的结果也在文献^[25]中得到了验证,TFC-BPA-MOF 和 TFC-PS-MOF 膜的抗菌性能比 TFC-PS 膜强,但膜的粗糙度却比 TFC-PS 膜高。这可能是因为在实验中使用的改性剂 Ag-MOF 可以产生持续的强效抗菌活性,所以在制备抗菌膜时,表面粗糙度的影响应该与药物的抗菌性能等其他因素综合考虑,以提高膜的综合抗菌性能。

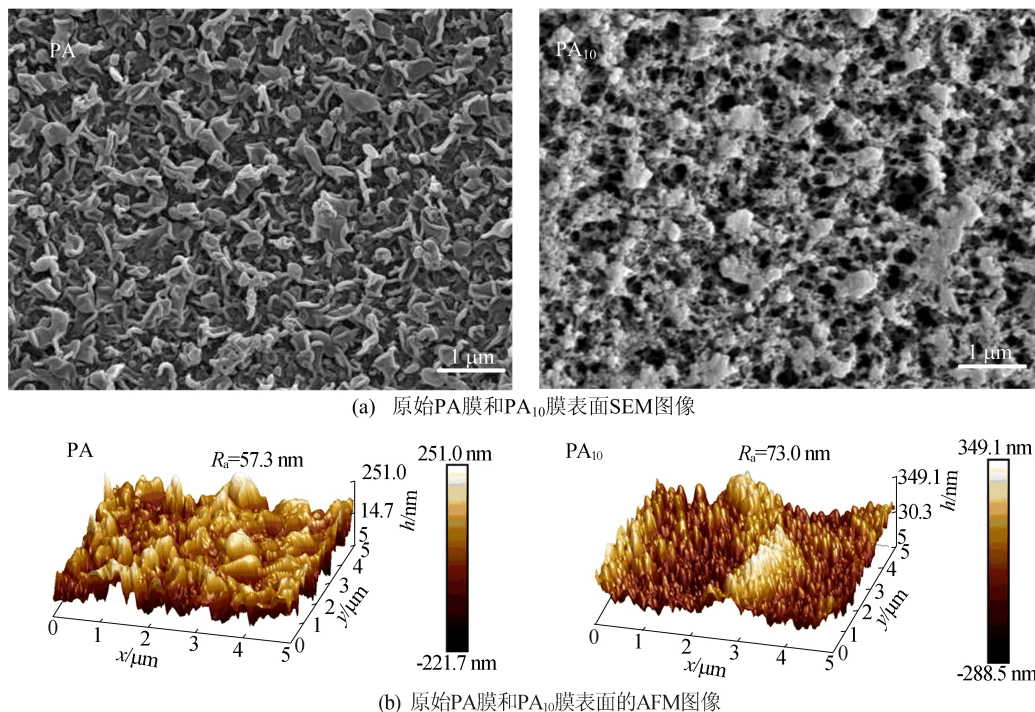


图 3 原始 PA 膜和改性膜表面形貌

2.2 膜的抗菌性能分析

2.2.1 扩散抑菌性能

原始 PA 膜和改性膜对 *E. coli* 和 *S. aureus*

的扩散抑菌性能如图 4 所示。

由图 4a 可知:PA₁₀膜在 *E. coli* 初始菌落浓度为 8×10^6 CFU/mL 时,能够形成约 10.0 mm

的 ZOI,随着 *E. coli* 初始菌落浓度的减少,PA₁₀ 膜的 ZOI 逐渐增大,达到最大值 10.4 mm。当 *E. coli* 初始菌落浓度为 8×10^4 CFU/mL 时,其他改性膜也表现出类似的趋势。由图 4b 可知:对于 8×10^6 CFU/mL 的 *E. coli* 菌落,PA₀ 膜抑制的菌落数为 1 752;而对于 PA₁ 与 PA₅ 膜,受抑制的菌落数分别为 24 843、28 805。当 TOB 质量浓度增加至 10 g/L 时,受抑制的菌落数是 PA₀ 膜样品 34 倍以上。对于 8×10^5 、 8×10^4 CFU/mL 的 *E. coli* 也有相似规律。受抑制的菌落数从大到小依次为 PA₁₀、PA₅、PA₁、PA₀、PA。

由图 4d 可知, *E. coli* 菌落浓度为 3×10^6

10^6 CFU/mL 时,ZOI 随 TOB 质量浓度增加而增加,说明改性膜对革兰氏阳性菌和革兰氏阴性菌都有高效抑制作用,不同菌落数下 *S. aureus* 的 ZOI 比 *E. coli* 大。由图 4e 可知:对于 3×10^6 CFU/mL 的 *S. aureus* 菌落,PA₀ 膜抑制菌落数为 24 271,PA₁、PA₅ 膜受抑制菌落数分别为 46 753、53 024;当 TOB 质量浓度增加至 10 g/L 时,受抑制的菌落数是 PA₀ 膜样品 3.4 倍以上。

用式(1)计算的膜抑制 *E. coli* 比率如图 4c 和图 4f 所示。由图 4c、图 4f 可知,*E. coli* 的抑制比率远小于 *S. aureus*,这可能与 *E. coli* 的初始菌落浓度比 *S. aureus* 高 2.3 倍有关。

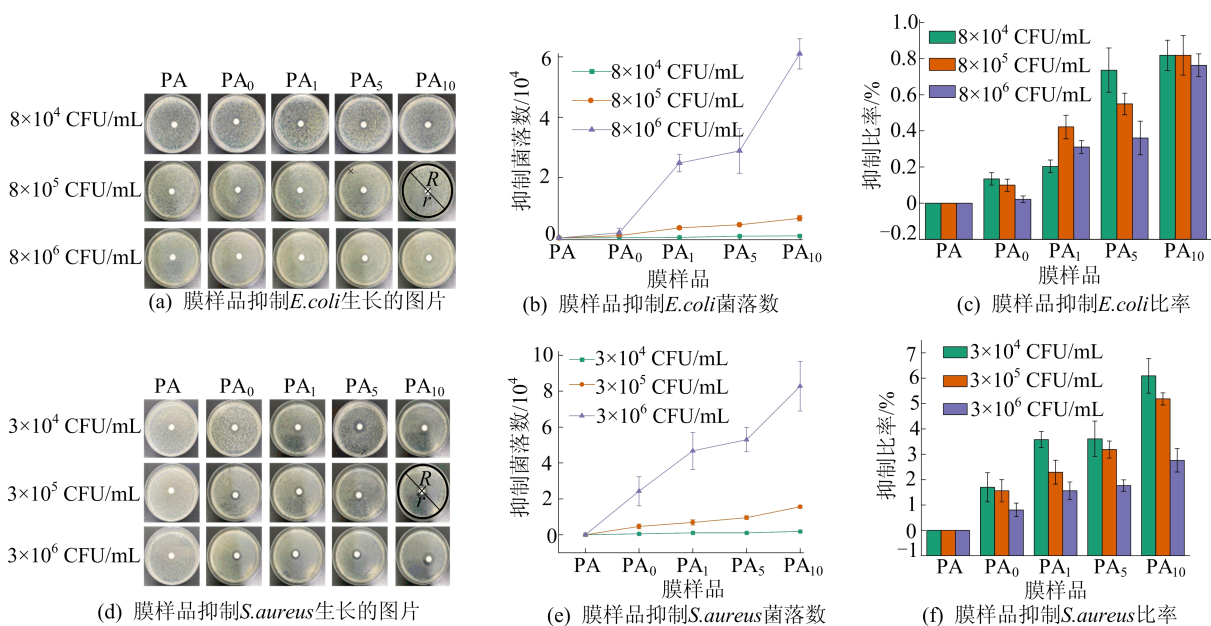


图 4 原始 PA 膜和改性膜对 *E. coli* 和 *S. aureus* 的扩散抑菌性能

以上结果表明,改性膜的抗菌性能与 TOB 质量浓度正相关,质量浓度越高,抑制细菌的作用越强,负载 TOB 分子的膜材料会在周围形成不利于生物生长的环境,使一些细菌死亡。文献[24]也得到了类似的结果,并发现含有 TOB 分子的物质只有遇水时才能释放出 TOB,释放过程不是瞬时的,这保证了 PA_x 膜持续高效的抗菌效果。而当 TOB 质量浓度为 0 g/L 时,膜表面仍有一定抗菌性能,这是由于 APD 接枝增加了膜表面的亲水性,亲水性使得膜表面不易被细菌黏附^[26]。

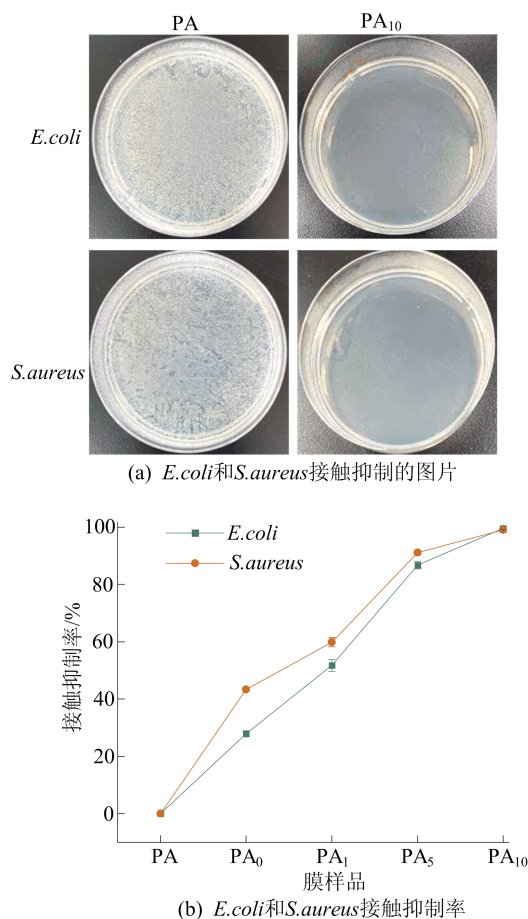
2.2.2 接触杀菌性能

不同膜样品对 *E. coli* 和 *S. aureus* 的接触杀菌性能的影响如图 5 所示。

由图 5 可知,原始 PA 膜对 2 种细菌均无明

显杀菌作用,而改性膜随着抗菌剂 TOB 负载量的增加,其对 *E. coli* 和 *S. aureus* 的接触杀菌率均显著提高。当以 *E. coli* 为模型菌时,PA₀、PA₁、PA₅ 和 PA₁₀ 膜的接触杀菌率分别为 27.9%、51.7%、86.8%、99.6%。当以 *S. aureus* 为模型菌时,这 4 种膜的接触杀菌率分别为 43.3%、59.8%、91.1%、99.0%。这主要归功于 TOB 和 APD 的协同杀菌机制^[11]。

TOB 是一种氨基糖苷类抗生素,能够通过抑制细菌的蛋白质合成、破坏细胞外膜并导致细胞溶解等途径,灭活细菌并阻止其生长繁殖^[27]。APD 的接枝则提高了改性膜的表面亲水性,从而减少了细菌在膜上的黏附^[26]。因此,该膜对革兰氏阴性菌 *E. coli* 和革兰氏阳性菌 *S. aureus* 均具有良好的接触杀菌效果。

图 5 不同膜对 *E. coli* 和 *S. aureus* 接触抑制率的影响

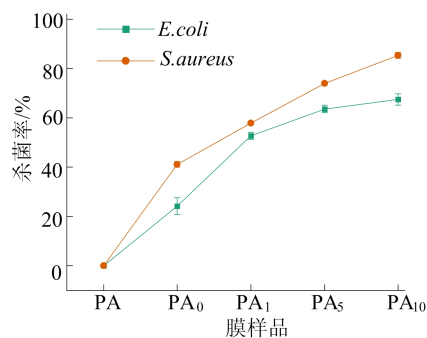
2.2.3 膜对生物膜形成的抑制作用

细菌与 RO 膜表面接触后,会先发生可逆的黏附,然后通过黏附素蛋白或其他黏附因子转变为不可逆的黏附。不可逆黏附的细菌会分泌 EPS 来保护自己,并形成微小的菌落。这些菌落会不断扩展并连接起来,最终发展成为生物膜。生物膜内部可能会由于各种原因产生裂缝或气泡,导致一些细菌从生物膜中脱落并恢复浮游状态,这就是生物膜的脱落和再定植过程。生物膜比浮游细菌更容易造成 RO 膜的污染。因此,减少细菌和 RO 膜表面的黏附力是防止生物膜生成的有效方法之一。

生物膜菌落涂板的情况如图 6 所示。从图 6 可以看出,杀菌率随着 TOB 质量浓度的增加而提高,PA₁₀膜对 *E. coli* 和 *S. aureus* 的杀菌率分别为 67.4%和 85.3%,均为最高值。改性膜的杀菌率越高,说明改性膜对生物膜形成的抑制作用越强。

根据实验结果,对 PA_x 膜抑制细菌生物膜生长的可能机制进行了分析,具体如下:首先,由于该膜表面含有丰富的氨基,能够与水形成氢键,形

成水合层,提高了亲水性^[28],从而使浮游细菌落到膜表面时很难黏附上去;其次,即使有少量细菌黏附在膜表面,TOB 也能够破坏细胞结构,导致死亡;最后,由于膜表面的高亲水性,死亡的细菌细胞和生物膜碎片能够被轻易冲走,从而清除了细菌生物膜的来源。

图 6 不同膜对 *E. coli* 和 *S. aureus* 生物膜形成的抑制能力

2.3 细菌的新陈代谢能力分析

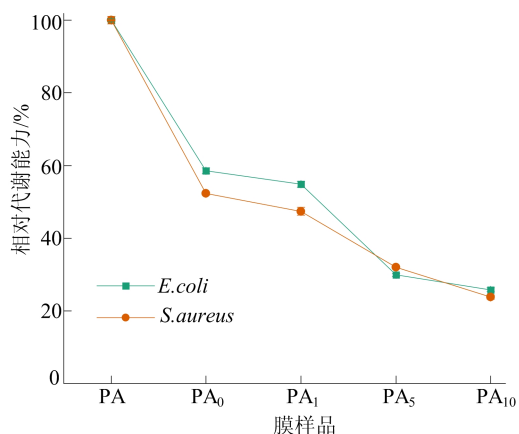
为测试改性膜对细菌活性的影响,本文采用刃天青法对其活性进行检测。刃天青是一种能够渗透到细胞内并被还原为粉红色荧光物质试卤灵的蓝色染料,试卤灵的荧光强度可以反映细菌的新陈代谢水平^[29]。本实验采用刃天青测定法测定 *E. coli* 和 *S. aureus* 的新陈代谢,相关结果如图 7 所示。

由图 7a 可知,细菌悬浮液与不同膜样品接触 2 h 后的细菌新陈代谢水平与 PA 膜(对照组)相比,*E. coli*,在与 PA₀、PA₁、PA₅ 和 PA₁₀ 膜接触 2 h 后新陈代谢水平分别下降 41.4%、45.1%、70.1%、74.7%。*S. aureus*,在与 PA₀、PA₁、PA₅、PA₁₀ 膜接触 2 h 后的新陈代谢水平分别下降 47.7%、52.6%、68.0%、76.2%。

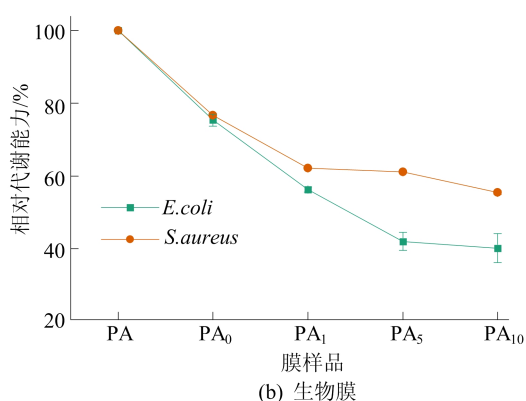
由图 7b 可知,随着 TOB 接枝质量浓度的增加,生物膜中活性细菌所占的比例逐渐减少。相比于原始 PA 膜,PA₀ 膜相对于原始 PA 膜,使得 *E. coli* 和 *S. aureus* 的活性细菌比例分别降低了 24.6%和 23.3%。随着 TOB 接枝质量浓度的提高,PA₁、PA₅、PA₁₀ 膜对细菌活性的抑制效果更加显著,其中 PA₁₀ 膜使得 *S. aureus* 的活性细菌比例仅为 44.4%,下降了 55.6%,而 *E. coli* 的活性细菌比例为 40.1%,下降了 59.9%。

从图 7 可以看出,随着膜表面接枝 TOB 质量浓度的提高,活性细菌所占的比例逐渐减少。值得注意的是,与图 5 和图 6 所示的细菌可培养性不同,本研究发现部分 *E. coli* 和 *S. aureus* 在与

高质量浓度 TOB 接枝膜接触后,虽然仍然具有一定的新陈代谢水平,但已经失去了在培养基上生长的能力。这表明其处于一种亚致死状态,即细菌处于活着但不能培养状态。这种状态是细菌对氧化压力、温湿度不适等不利环境的一种适应性反应。推测 TOB 分子可能会在膜表面产生活性氧,对细菌造成氧化损伤,并促使细菌进入 VBNC 状态^[30],但这一机制还需要更多的实验数据来验证。



(a) 细菌悬浮液与膜样品接触2 h



(b) 生物膜

图7 刃天青测定法测定的 *E. coli* 和 *S. aureus* 的代谢能力

3 结 论

本文采用等离子体引发接枝技术,在传统工艺制备的 PA RO 复合膜表面接枝亲水材料 APD 和抗污染材料 TOB,通过 ATR-FTIR、XPS、SEM 和 AFM 等分析手段证明了接枝成功。接枝后 PA_x RO 复合膜引入了羟基、羰基、氨基等基团,提高了膜表面的亲水性,形成了亲水性阻挡层,有效减少了蛋白质分子在膜表面的吸附,增强了抗生物污染性能。与原始 PA RO 复合膜相比,PA_x RO 复合膜具有良好的扩散杀菌、接触杀菌和抑制微生物膜生长性能。本研究结果表明,等

离子体引发接枝聚合是一种有效的方法,可以在不影响膜性能的情况下,提高膜表面的抗菌性能。这为探索更加环保、高效的膜改性方法提供了新思路。

[参 考 文 献]

- [1] LIN S, ZHAO H, ZHU L, et al. Seawater desalination technology and engineering in China: a review[J]. Desalination, 2021, 498: 114728-114741.
- [2] LIM Y J, MA Y, CHEW J W, et al. Assessing the potential of highly permeable reverse osmosis membranes for desalination: specific energy and footprint analysis[J]. Desalination, 2022, 533: 11571-11589.
- [3] CHEN F F, SU T, ZHAO X T, et al. A rigid-flexible interpenetrating polyamide reverse osmosis membrane with improved antifouling property fabricated via two step modifications [J]. Journal of Membrane Science, 2021, 637: 119625-119632.
- [4] KHOO Y S, LAU W J, LIANG Y Y, et al. Functionalization of reverse osmosis membrane with titania nanotube and polyacrylic acid for enhanced antiscaling properties[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(5): 105937-105950.
- [5] LI Q, ZHANG X, YU H, et al. A facile surface modification strategy for improving the separation, antifouling and antimicrobial performances of the reverse osmosis membrane by hydrophilic and schiff-base functionalizations [J]. Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 587: 124326-124334.
- [6] LIU C, WANG Z, HE Q, et al. Facile preparation of anti-biofouling reverse osmosis membrane embedded with polydopamine-nano copper functionality: performance and mechanism[J]. Journal of Membrane Science, 2022, 658: 120721-120730.
- [7] PARK S H, KIM S H, PARK S J, et al. Direct incorporation of silver nanoparticles onto thin-film composite membranes via arc plasma deposition for enhanced antibacterial and permeation performance [J]. Journal of Membrane Science, 2016, 513: 226-235.
- [8] KAMRAN U, RHEE K Y, LEE S Y, et al. Innovative progress in graphene derivative-based composite hybrid membranes for the removal of contaminants in wastewater: a review[J]. Chemosphere, 2022, 306: 135590-135610.
- [9] ARMENDÁRIZONTIVEROS M M, GARCIZ A, MAIP ROCHNOW A, et al. Optimal loading of iron nanoparticles on reverse osmosis membrane surface to reduce biofouling [J]. Desalination, 2022, 540: 115997-116010.
- [10] WANG Y, WANG Z, HAN X, et al. Improved flux and anti-biofouling performances of reverse osmosis membrane via surface layer-by-layer assembly [J]. Journal of Membrane Science, 2017, 539: 403-411.
- [11] LI J, WANG D, WANG Y, et al. Surface modification of

- reverse osmosis membranes for enhanced boron removal and fouling resistance[J]. *American Chemical Society Environmental Science & Technology Water*, 2021, 1(10): 2284-2292.
- [12] RUI L, WANG Y, ZHOU J, et al. Surface modification of nitrile membranes by DBD plasma and their antibacterial properties[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2022, 186:125-135.
- [13] SINHA RAY S, DANGAYACH R, KWON Y N. Surface engineering for anti-wetting and antibacterial membrane for enhanced and fouling resistant membrane distillation performance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 405: 126702-126714.
- [14] FANG F, XIAO D, ZHANG X, et al. Construction of intumescent flame retardant and antimicrobial coating on cotton fabric via layer-by-layer assembly technology[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2015, 276:726-734.
- [15] CHAN W F, MARAND E, MARTIN S M. Novel zwitterion functionalized carbon nanotube nanocomposite membranes for improved RO performance and surface anti-biofouling resistance[J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 509:125-137.
- [16] ZHENG P Y, LI X Q, WU J K, et al. Enhanced butanol selectivity of pervaporation membrane with fluorinated monolayer on polydimethylsiloxane surface [J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 548:215-222.
- [17] GHORPADE V S, YADAV A V, DIAS R J, et al. Citric acid crosslinked carboxymethylcellulose-poly(ethylene glycol) hydrogel films for delivery of poorly soluble drugs [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 118:783-791.
- [18] MA C, WANG L, NIKIFOROV A, et al. Atmospheric-pressure plasma assisted engineering of polymer surfaces: from high hydrophobicity to superhydrophilicity[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 535:147032-147049.
- [19] LIU C, LIU Y, GUO Y, et al. High-hydrophilic and salt rejecting PA-g/co-PVP RO membrane via bionic sand-fixing grass for pharmaceutical wastewater treatment[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 357:269-279.
- [20] LIU C, GUO Y, ZHANG J, et al. Tailor-made high-performance reverse osmosis membranes by surface fixation of hydrophilic macromolecules for wastewater treatment [J]. *RSC Adv*, 2019, 9(31):17766-17777.
- [21] ZAHID M A, PARK H, CHO Y H, et al. Plasma etched PMMA/CaF₂ anti-reflection coating for light weight PV module[J]. *Optical Materials*, 2021, 112:110813-110818.
- [22] RAJAKUMARAN R, KUMAR M, CHETTY R. Morphological effect of ZnO nanostructures on desalination performance and antibacterial activity of thin-film nanocomposite (TFN) membrane [J]. *Desalination*, 2020, 495: 114673-114685.
- [23] LI W, THIAN E S, WANG M, et al. Surface design for antibacterial materials; from fundamentals to advanced strategies [J]. *Advanced Science*, 2021, 8(19):2100368-2100380.
- [24] LIU W, YAN M, ZHAO W. Antibacterial-renew dual-function anti-biofouling strategy: self-assembled schiff-base metal complex coatings built from natural products [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 629: 496-507.
- [25] PEJMAN M, FIROUZJAEI M D, AKTIJ S A, et al. Improved antifouling and antibacterial properties of forward osmosis membranes through surface modification with zwitterions and silver-based metal organic frameworks[J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 611:118352-118363.
- [26] TIAN M, CAI S, LING L, et al. Superhydrophilic hydroxyapatite/hydroxypropyltrimethyl ammonium chloride chitosan composite coating for enhancing the antibacterial and corrosion resistance of magnesium alloy[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2022, 165:106745-106754.
- [27] HUANG Y, DING X, QI Y, et al. Reduction-responsive multifunctional hyperbranched polyaminoglycosides with excellent antibacterial activity, biocompatibility and gene transfection capability[J]. *Biomaterials*, 2016, 106:134-143.
- [28] 任静, 刘状, 郭淑娟, 等. 亲水/疏水复合膜强化膜蒸馏深度处理工业废水的研究进展[J]. *化工进展*, 2021, 40(11): 6347-6357.
- [29] O'BRIEN J, WILSON I, ORTON T, et al. Investigation of the alamar blue (resazurin) fluorescent dye for the assessment of mammalian cell cytotoxicity[J]. *European Journal of Biochemistry*, 2000, 267(17):5421-5426.
- [30] MEMAR M Y, GHOTASLOU R, SAMIEI M, et al. Antibacterial use of reactive oxygen therapy: current insights [J]. *Infection and Drug Resistance*, 2018, 11:567-576.

(责任编辑 吴 亮)