

纳米氧化锌改性聚偏氟乙烯超滤膜的性能

龚烨霞¹, 左行涛^{1,*}, 张事¹, 周墨², 胡波¹

1. 华中农业大学, 资源与环境学院生态环境系, 武汉 430000

2. 珠海格力电器股份有限公司, 珠海 519000

摘 要 采用共混法制备了纳米 ZnO 改性聚偏氟乙烯 (PVDF) 超滤膜, 考察纳米 ZnO 添加量对聚偏氟乙烯膜性能的影响。膜性能测定数据表明, 适量纳米 ZnO (1.5% ~ 2.0%) 的添加使膜孔径增大了 53.91%, 膜纯水通量提高了 77.01%。同时, 膜接触角随着纳米 ZnO 添加而降低, 从 89.3° 逐渐减小到 77.9°; 衰减系数减小了 48.84%, 膜阻降低了 76.62%, PVDF-ZnO 超滤膜对牛血清白蛋白 (BSA) 的截留率稳定在 90% 以上。以大肠杆菌为代表的 PVDF-ZnO 膜抑菌性能测试结果表明, 随着纳米 ZnO 添加量的增加, PVDF-ZnO 膜抑菌率相应增加, 尤其在纳米 ZnO 质量分数为 3.0% 时抑菌率高达 62.9%, 显著提高 PVDF 膜的抗菌效果。

关键词 超滤膜; 聚偏氟乙烯; 纳米氧化锌; 膜性能; 抑菌

中图分类号 X703.1 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2017)07-4091-06 DOI:10.12030/j.cjee.201605244

Characteristic of polyvinylidene fluoride ultrafiltration membrane modified by nano-zinc oxide

GONG Yexia¹, ZUO Xingtao^{1,*}, ZHANG Shi¹, ZHOU Zhao², HU Bo¹

1. School of the Environment, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430000, China

2. Zhuhai GREE electric Limited by Share Ltd., Zhuhai 519000, China

Abstract The performance of PVDF ultrafiltration membranes prepared with different ZnO weight ratios via blending was investigated. Experimental data showed that optimal addition of ZnO (1.5% to 2.0%) increased membrane pore size and water flux by 53.91% and 77.01%, respectively. Meanwhile, membrane contact angle decreased from 89.3° to 77.9° with increasing nano-ZnO content in membrane-forming materials. Compared to the original PVDF membrane, the flux reduction coefficient and the membrane resistance of the PVD-ZnO membrane decreased by 48.84% and 76.62%, respectively. BSA retention of PVDF membranes modified with nano-ZnO was stable at 90% with further addition of ZnO. The antibacterial capacity of the PVDF-ZnO membrane in the presence of *Escherichia coli* was also studied, with results indicating that incorporation of nano-ZnO into the PVDF membrane phase led to an improved antibacterial rate. Most notably, at 3.0% ZnO, this was as high as 62.9%.

Key words ultrafiltration membrane; PVDF; nano-ZnO; membrane property; antibacterial capacity

聚偏氟乙烯 (Polyvinylidene fluoride, PVDF) 高分子材料具有良好的机械强度, 耐极端溶液环境、耐辐射等优点^[1]。然而, PVDF 膜的强疏水性使其在实际使用过程中表面容易吸附和沉积污染物^[2]; 此时, 微生物也会附着在膜表面甚至膜孔中^[3], 并进一步生长、繁殖形成生物污垢。在疏水性膜表面引入亲水性基团可以改善膜的亲水性^[4], 同时其抗污染能力也得到了很大的提高^[5]。PVDF 超滤膜的表面涂覆改性、共混改性和掺杂无机纳米粒子改性是目前改善膜亲水性的 3 个常用方法^[6], 其中 PVDF 掺杂无机纳米粒子是当前研究的热点。纳米氧化锌具有亲水疏油性^[7-8], 无毒、热稳定性和化学稳定性高, 同时具备优良的抗菌性能, 原材料来源广泛的特性^[9-11]。因此, 为了综合利用 PVDF 和纳米氧化锌两者的最优性能, 制备了 ZnO 改性聚偏氟乙烯超滤膜, 并考察不同纳米 ZnO 添加量对超滤膜性能的影响。

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项 (2662017JC019); 湖北省自然科学基金资助项目 (2016CFB495)

收稿日期: 2016-05-31; **录用日期:** 2016-08-18

第一作者: 龚烨霞, 女, (1993—), 硕士研究生, 研究方向: 水处理技术。E-mail: 511349975@qq.com

* 通信作者, E-mail: zxt@mail.hzau.edu.cn

1 实验部分

1.1 实验材料

聚偏氟乙烯(FR904),上海有机氟材料有限公司;纳米氧化锌(纳米 ZnO),阿拉丁试剂有限公司;N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP_{K30})、牛血清白蛋白(BSA)、牛肉膏、蛋白胨、琼脂粉和氯化钠等均由上海市国药集团化学试剂有限公司提供。

1.2 膜制备

按质量百分比称取 PVDF 粉末、添加剂 PVP_{K30}、纳米 ZnO 和溶剂 DMAc 于烧杯中,搅拌至 PVDF 全部溶解,静置脱泡,在玻璃板上用刮刀刮出液膜,放入凝固浴(纯水),得固体膜,简称为 PVDF-ZnO。文中 ω 表示纳米 ZnO 在成膜材料中的质量分数。

1.3 膜性能表征

1) 纯水通量(J_w)

将膜样品放入超滤杯中,以纯水作为料液,在 0.1 MPa 和室温条件下(本实验所有水样的通量测试条件均为 0.1 MPa 和室温)进行测定。单位膜面积、单位时间透过膜的纯水体积即为膜的纯水通量: J_w 。

2) 截留率(R)

在室温及 0.1 MPa 下用纯水将膜压实 20 min 后,对浓度为 $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 BSA 溶液进行超滤,用紫外-可见分光光度计在 280 nm 波长处测量 BSA 透过液和原液的吸光度值,两者之比可换算成透过液和原液中 BSA 的浓度之比,计算得截留率 R 。

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_j}\right) \times 100\% \tag{1}$$

式中: C_p 为透过液浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; C_j 为原液浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

3) 孔径

将 PVDF 膜放入超滤杯中,以纯水作为料液,在 0.1 MPa 和室温条件下进行测定。并结合膜孔隙率、厚度、有效膜面积以及溶液黏度计算得到膜孔径(d)。

$$d = \sqrt{\frac{(2.9 - 1.75\tau \times 8\mu\delta V_w)}{(\tau \times A \times \Delta P \times T)}} \tag{2}$$

式中: τ 为膜的孔隙率, %; μ 为溶液的黏度, $\text{Pa}\cdot\text{s}$; δ 为膜厚度, m; V_w 为单位时间内通过膜的水量, L; A 为有效膜面积, m^2 ; ΔP 为跨膜压差, Pa; T 为过滤时间, h。

4) 衰减系数(m)

在室温及 0.1 MPa 下用纯水将膜压实 10 min 后,测定膜的纯水通量。在超滤浓度为 $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 BSA 溶液后,用纯水冲洗膜,并再次测定将膜压实 10 min 后的纯水通量,计算得水通量衰减系数 m 。

$$m = \frac{(F_0 - F_1)}{F_0} \times 100\% \tag{3}$$

式中: F_0 为超滤料液前膜的纯水通量, $\text{L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$; F_1 为超滤料液后膜的纯水通量, $\text{L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$ 。

5) 孔隙率

用干湿质量法测定所制得膜的孔隙率^[12],每个样品平行测定 3 次,取其平均值。

6) 接触角的测定

采用 ZSA25 型接触角测量仪测定接触角。

2 结果与讨论

2.1 纳米 ZnO 含量对膜孔的影响

在常温下,将制备的含不同质量分数的纳米 ZnO 的 PVDF-ZnO 膜在纯水中浸泡 24 h 后进行孔隙率、孔径和接触角测定,结果如表 1 所示。

表 1 纳米 ZnO 含量对 PVDF-ZnO 膜性能的影响

Table 1 Effect of nano-ZnO content on PVDF-ZnO membrane performance

PVDF-ZnO			孔隙率	接触角	孔径
PVDF	PVP	纳米 ZnO	/%	/ $^{\circ}$	/nm
14%	0.2%	0.0%	28.08	89.3	91.46
		0.5%	14.96	85.3	133.45
		1.0%	17.76	83.3	132.74
		1.5%	21.92	82.6	140.77
		2.0%	21.44	78.7	133.10
		3.0%	21.60	77.9	97.04

由表 1 可以看出,随着铸膜液中纳米 ZnO 含量增加,PVDF 超滤膜的孔隙率呈现出先减小后增大的趋势。当加入少量纳米 ZnO ($<1.5\%$) 的时候,由于纳米粒子与致孔剂 PVP 竞争溶剂,使得孔隙率减小;随着其质量分数超过 1.5% 时,铸膜液中 ZnO 颗粒表面的羟基浓度越高,使铸膜液中溶剂(DMAc)和凝固浴(纯水)的相互渗透速率增加,引起瞬时液液分相,导致孔隙率增大。另一方面,随着纳米 ZnO 含量增加,膜孔径有先增大后减小的趋势,从未加入纳米 ZnO 的 91.46 nm 增大到 $\omega = 1.5\%$ 时的最大值 140.77 nm ,而后又下降到 $\omega = 3.0\%$ 时的 97.04 nm 。DAMODAR 等^[13]研究也发现,当加入过量的纳米颗粒($\text{TiO}_2 > 1\text{ wt.}\%$)时,PVDF 膜的孔径也会变小。这是因为铸膜液中加入纳米 ZnO 粒子后,降低了聚合物与溶剂之间的相互作用,加速了分相时溶剂与非溶剂的交换速率,从而导致膜表面大孔的形成,但随着纳米 ZnO 加入量的饱和,过多的纳米 ZnO 粒子不能均匀分散在铸膜液中,反而会堵塞膜孔,使得孔径减小。

同时,随着膜相中纳米 ZnO 含量的增加,PVDF 超滤膜的接触角从 89.3° 逐渐减小到 77.9° 。与纯 PVDF 膜相比,PVDF-ZnO 膜亲水性显著提高,这说明将无机纳米 ZnO 粒子掺杂到聚合物铸膜液中能够改善 PVDF 膜的亲水性。

2.2 纳米 ZnO 含量对膜水分离性能的影响

将 PVDF 膜浸泡在纯水中 24 h 以上,随后将剪取的圆形膜片放入超滤杯中,以纯水作为料液,测定膜的纯水通量、通量衰减系数和 BSA 截留率,实验数据如图 1 所示。

由图 1 可知,随着纳米 ZnO 的添加,膜的衰减系数(m)先稍有增大后又逐渐减小。这是因为纳米 ZnO 添加量过少的时候膜的透水性改善不明显,从而衰减系数没有下降的趋势,而当 ω (纳米 ZnO) $> 1.0\%$ 时,纳米材料均匀分散在铸膜液中,有效改善了膜的透水性能,进而显著降低 PVDF-ZnO 膜的衰减系数。随着纳米 ZnO 添加量的不断增加,膜的水通量(J_w)亦有先增大后减小的趋势,添加量较少即 ω (纳米 ZnO) $< 1.5\%$ 时,水通量从未添加纳米 ZnO 时的 $196.34\text{ L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$ 提高到 $347.55\text{ L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$,增幅约为 77% ;当 ω (纳米 ZnO) 达到 1.5% 以后出现通量降低,原因分析如下:一方面,当亲水性纳米氧化锌成功的分散并嵌入到疏水性的 PVDF 超滤膜相中时,膜表面的纳米氧化锌粒子能够与水分子之间形成氢键,在膜表面吸附水分子,从而提高了 PVDF 超滤膜表面的亲水性,使超滤膜的水通量提高,这与表 1 中接触角的测定结果吻合;另一方面,当 ω (纳米 ZnO) $> 1.5\%$ 时,膜孔隙率无明显变化,但是膜的孔径逐渐减小,即有效膜过滤面积减小,这在一定程度上减小水的透过性,从而使水通量不断减小。

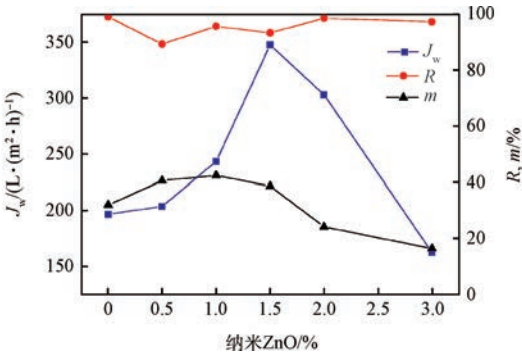


图 1 纳米 ZnO 添加量对 PVDF-ZnO 膜纯水通量、BSA 截留率和衰减系数的影响

Fig. 1 Effect of nano-ZnO content on water flux,BSA retention and reduction coefficient of PVDF-ZnO membrane

由图 1 还可以看出,纳米 ZnO 含量从 0% 增大到 1.5% 时,由于孔径的增大,膜对 BSA 截留率(R)逐渐从 99.10% 下降到 89.35%;当铸膜液中纳米 ZnO 含量从 1.5% 增大到 3.0% 时,由于 PVDF-ZnO 膜孔径减小和表面亲水性不断增强(见表 1),膜对 BSA 截留率逐渐增大到 97.34%。这与何杨^[14]的研究结果相一致,当铸膜液中纳米 ZnO 含量从 0% 增大到 0.005% 时,膜 BSA 截留率逐渐减小;当铸膜液中纳米 ZnO 含量从 0.005% 增大到 1% 时,膜对 BSA 截留率增大。本研究的结果表明,虽然孔径增大不利于膜对 BSA 的截留,但是由于超滤膜亲水性的增强大大促进了膜的截留作用,其促进效果处于主导地位。因此,添加一定量的纳米氧化锌能够保持超滤膜对污水中蛋白质较好的截留作用。

2.3 纳米 ZnO 含量对膜过滤阻力的影响

由于膜孔径有限,膜滤过程中膜自身就会产生阻力为膜阻 R_m ,实验采用死端过滤的方法以纯水作为水样进行过滤,测定膜自身阻力 R_m ,如图 2 所示。

$$R_m = \frac{\Delta P}{\mu J_w} \tag{4}$$

式中: R_m 为膜自身阻力; ΔP 为跨膜压差,kPa; μ 为纯水黏度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$; J_w 为纯水通量, $\text{L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ 。

由图 2 可以看出,PVDF 膜阻由未加入纳米 ZnO 时的 $1.36 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ 降到 $\omega(\text{纳米 ZnO}) = 1.5\%$ 时的 $0.77 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$,之后随着成膜材料中纳米 ZnO 添加量的增大而逐渐增大;在 $\omega(\text{纳米 ZnO}) = 3.0\%$ 的时候显著增大,超过了初始的膜阻值。

膜阻的大小与膜孔径有关,当膜的表面孔径较大时,纯水比较容易透过膜,膜本身阻力较小;相反,当膜表面孔径较小时,纯水透过膜需要更大的压力,膜阻力较大。当铸膜液中 $\omega(\text{纳米 ZnO}) < 1.5\%$ 时,膜孔径的增大使膜阻力减小;当铸膜液中 $\omega(\text{纳米 ZnO}) > 1.5\%$ 时,膜表面孔径逐渐变小导致膜阻力增大。另外,膜的亲水性增加改善水的透过性,膜阻也会相应降低。综上所述,加入适量(1.5% ~ 2.0%)的纳米氧化锌可以减小超滤膜自身的阻力,从而提高超滤效果。

实验采用连续 180 min 测定浓度为 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 BSA 溶液的通量,计算得到超滤过程中的过滤总阻力 R_t 随运行时间的变化趋势。

$$R_t = \frac{\Delta P}{\mu J_v} \tag{5}$$

式中: R_t 为膜总阻力; ΔP 为跨膜压差,kPa; μ 为纯水黏度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$; J_v 为 BSA 通量, $\text{L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ 。

如图 3 所示,添加纳米 ZnO 后,PVDF 膜的过滤总阻力从 $5.06 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ 一直降低到 $\omega(\text{纳米 ZnO}) = 1.5\%$ 时的 $2.63 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$,之后又逐渐增大到 $3.43 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$,这与图 2 中 R_m 相比,每个膜样的 R_t 较 R_m 都有显著的增大,说明在过滤 BSA 的过程中,超滤膜截留的 BSA 越来越多的沉积在膜表面和膜孔中,对膜造成了严重的污染,使得膜的过滤阻力越来越大。综上所述,铸膜液中添加一定量的纳米氧化锌能够降低 PVDF 膜自身阻力和膜过滤总阻力,有效减少 PVDF 膜污染。

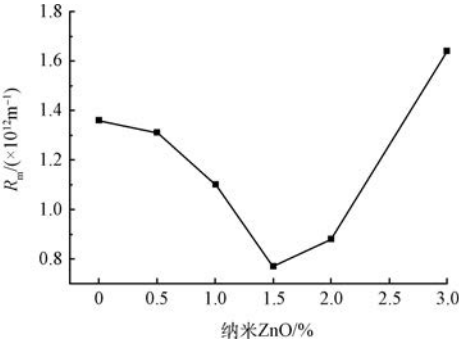


图 2 $\omega(\text{纳米 ZnO})$ 对 PVDF-ZnO 膜自身阻力影响
Fig.2 Effect of nano-ZnO content on membrane-self resistance

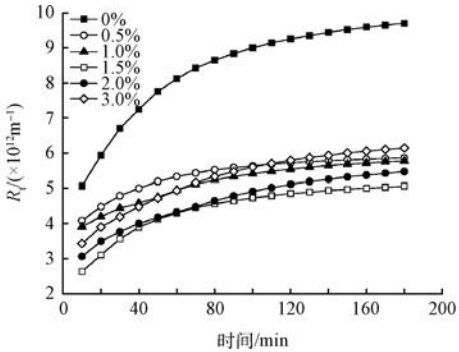


图 3 $\omega(\text{纳米 ZnO})$ 对 PVDF-ZnO 膜过滤总阻力影响
Fig.3 Effect of nano-ZnO content on PVDF-ZnO membrane resistance

2.4 纳米 ZnO 含量对膜污染指数的影响

超滤膜在过滤水样时,膜表面容易吸附和沉积水样中的污染物,而膜污染指数可以反映超滤膜的污染程度。根据 SCHIPPERS 等^[15] 提出膜污染指数概念,实验以 1 g · L⁻¹ 的 BSA 溶液作为水样进行 PVDF-ZnO 膜过滤,以 10 min 为计时单位,记录时间 *t* 内滤液体积并建立 *t*/*V*-*V* 线性方程,其斜率即为膜的污染指数,结果如图 4 所示。

由图 4 可知,铸膜材料中加入纳米 ZnO 以后,PVDF 膜污染指数显著下降,从 50 574.75 下降到 1 000 ~ 2 000 之间。当 ω (纳米 ZnO) = 0.5% ~ 1.5% 时,污染指数较稳定,维持在 1 000 左右,但是当 ω (纳米 ZnO) > 1.5% 之后,污染指数又有了较明显的上升趋势。BSA 容易吸附在纯 PVDF 膜表面甚至进入膜孔,引起膜孔堵塞,造成膜污染,纯 PVDF 膜污染指数很大。添加纳米 ZnO 使膜的亲水性得到明显改善,污染指数显著降低,膜的抗污染能力大大增强。但是当加入纳米氧化锌的量过多之后,膜污染指数反而变大,原因是过量的纳米粒子容易沉积在膜孔,造成膜孔堵塞,纯水通量下降,膜污染更严重。

2.5 纳米 ZnO 含量对超滤膜抑菌性能的影响

为了考察 PVDF-ZnO 膜的抗菌性能,选取革兰氏阴性大肠杆菌作为指示菌株进行改性膜的抗菌测试,采用稀释涂布平板法,根据活菌菌落数计算抑菌率,从而判断超滤膜抑菌性能。

由图 5 所示,B、C、D、E 和 F 相比 A 中的菌落数是逐渐减少,随着 ω (纳米 ZnO)的添加量增大,菌落数不断在减少,意味着纳米 ZnO 可以提高 PVDF 膜的抗菌性。由表 2 所示,PVDF 膜的抑菌率随着 ω (纳米 ZnO)的增加逐渐升高, ω (纳米 ZnO) = 3.0% 时,抑菌率达到 62.90%。实验结果表明,纳米 ZnO 的添加使 PVDF 膜具有抑菌性,且抑菌效果随着膜相中纳米 ZnO 含量增加而增强。喻兵权等^[16] 研究发现纳米粒子的表面原子数量远多于传统粒子,其表面原子由于缺少邻近的配位原子而具有很高的能量,这可增强纳米 ZnO 与细菌的亲合力,提高抗菌效率。

3 结论

- 1) 纳米 ZnO 的添加使超滤膜的亲水性显著提高,水通量提高到 347.55 L · (m² · h)⁻¹,衰减系数减小 48.84% 的同时 PVDF 膜截留率维持在 90% 以上。
- 2) 纳米 ZnO 的添加使 PVDF 膜阻降低了 76.62%,膜污染指数降低了近 70%,适量纳米 ZnO (1.5% ~ 2.0%) 的添加能有效降低膜污染。
- 3) PVDF-ZnO 膜的抑菌率随膜相中纳米 ZnO 含量的增加而不断增强,且在纳米 ZnO 质量分数为

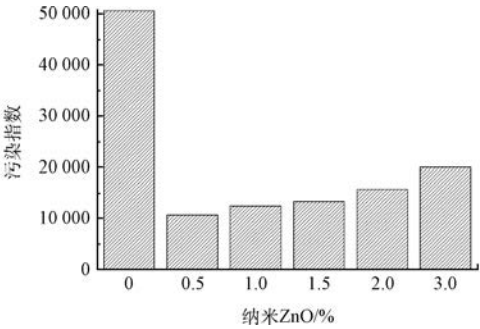


图 4 ω (纳米 ZnO) 对 PVDF-ZnO 膜污染指数的影响
Fig.4 Effect of ω (nano-ZnO) on PVDF-ZnO membrane fouling index

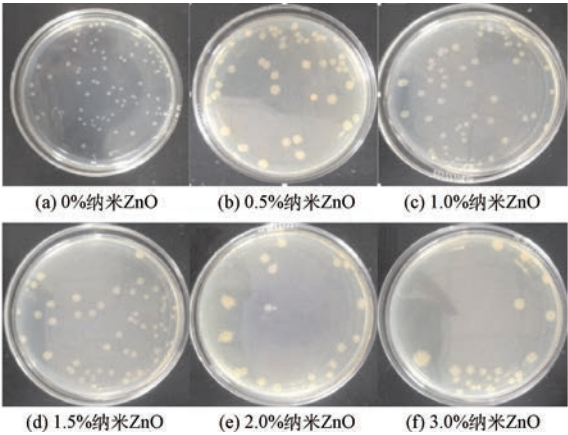


图 5 纳米 ZnO 含量对超滤膜抑菌性能的影响
Fig.5 Pictures of nano-ZnO dishes for different ultrafiltration membranes

表 2 不同配方膜抑菌率
Table 2 Anti-bacterial rate of PVDF-ZnO membrane

PVDF-ZnO			抑菌率
PVDF	PVP	纳米 ZnO	/%
14%	0.2%	0.5%	20.97
		1.0%	32.26
		1.5%	35.48
		2.0%	38.71
		3.0%	62.90

3.0% 时抑菌率达到 62.9%, 抗菌效果显著。

参 考 文 献

- [1] 蔡报祥, 于水利, 卢艳. PVDF/纳米 Al_2O_3 共混超滤膜的制备及其性能[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2007, 39(6): 879-882
- [2] CAO X, MA J, SHI X, et al. Effect of TiO_2 nanoparticle size on the performance of PVDF membrane[J]. Applied Surface Science, 2006, 253(4): 2003-2010
- [3] 黄肖容, 隋贤栋. CVD 法在氧化铝微滤膜上制备氧化锌抑菌膜[J]. 膜科学与技术, 2003, 23(6): 69-72
- [4] 芦艳, 赵国发, 张广洲, 等. 相转化法制备 PVDF 超滤膜及其亲水化改性研究进展[J]. 塑料工业, 2011, 39(10): 17-21
- [5] LIANG S, XIAO K, MO Y, et al. A novel ZnO nanoparticle blended polyvinylidene fluoride membrane for anti-irreversible fouling[J]. Journal of Membrane Science, 2012, 394: 184-192
- [6] LIU F, HASHIM N A, LIU Y, et al. Progress in the production and modification of PVDF membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2011, 375(1): 1-27
- [7] 崔琛琛, 陈捷, 曹雪丽, 等. 亲水性氧化锌纳米粒子控制合成及光学性质研究[J]. 人工晶体学报, 2013, 42(9): 1875-1879
- [8] 毛桂洁, 王鹏. 聚乙烯醇/纳米氧化锌复合材料的性能[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2008, 40(10): 1666-1668
- [9] 王雪, 徐佳, 蒋钰烨, 等. 新型抑菌聚砜超滤膜的制备及性能[J]. 高等学校化学学报, 2012, 33(9): 2129-2134
- [10] 胡占江, 赵忠, 王雪梅. 纳米氧化锌抗菌性能及机制[J]. 中国组织工程研究, 2012, 16(3): 527-530
- [11] TALEBIAN N, AMININEZHAD S M, DOUDI M. Controllable synthesis of ZnO nanoparticles and their morphology-dependent antibacterial and optical properties[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 2013, 120: 66-73
- [12] ZHENG Q Z, WANG P, YANG Y N, et al. The relationship between porosity and kinetics parameter of membrane formation in PSF ultrafiltration membrane[J]. Journal of Membrane Science, 2006, 286(1/2): 7-11
- [13] DAMODAR R A, YOU S J, CHOU H H. Study the self cleaning, antibacterial and photocatalytic properties of TiO_2 entrapped PVDF membranes[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 172(2/3): 1321-1328
- [14] 何杨. 掺杂纳米 ZnO 改性 PVDF 超滤膜的制备及特性研究[D]. 厦门: 华侨大学, 2013
- [15] SCHIPPERS J C, VERDOUW J. The modified fouling index, a method of determining the fouling characteristics of water[J]. Desalination, 1980, 32: 137-148
- [16] 喻兵权, 张宏福, 陆伟, 等. 纳米氧化锌与普通氧化锌抑菌性能差异研究[J]. 饲料工业, 2007, 28(24): 34-37