

超滤去除水中内分泌干扰物(BPA)的效果和影响因素

王琳, 董秉直*, 高乃云

(同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要: 采用终端超滤工艺去除饮用水中内分泌干扰物双酚 A(BPA), 主要考察了 BPA 初始浓度、膜截留相对分子质量、pH、离子强度和有机物对 BPA 去除效果的影响. 结果表明, 超滤对饮用水中 BPA 具有良好的去除效果. 当 BPA 的初始浓度在 100 ~ 600 $\mu\text{g/L}$ 范围内, 截留相对分子质量 2 000 ~ 10 000 的超滤膜对 BPA 的去除率均在 92.0% 以上. 溶液的 pH 值接近 BPA 的 $\text{p}K_a$ (9.6 ~ 11.3) 时, BPA 去除率明显降低. 离子强度对去除率的影响较小. 溶液中的腐殖酸对超滤去除 BPA 的影响较小. 试验证实, 吸附是超滤去除疏水性 BPA 分子的主要机理.

关键词: 饮用水; 双酚 A; 超滤; 吸附; 内分泌干扰物

中图分类号: X52; TU991.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)02-0329-06

Removal of EDCs(BPA) by Ultrafiltration and Impact Factors

WANG Lin, DONG Bing-zhi, GAO Nai-yun

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The removal of bisphenol A (BPA) in drinking water was investigated by ultrafiltration membranes (UF) using dead-end stirred-cell filtration system. The experiment was focused on the effect of various factors on removal efficiency with respect to BPA initial concentration, molecular weight cut offs (MWCOs) of membrane, pH, ionic strength and organic matter. The results showed that UF could remove BPA effectively. UF with 2 000 ~ 10 000 MWCOs removed BPA by over 92%, with initial concentration of BPA ranging from 100 to 600 $\mu\text{g/L}$. As pH of solution approached the $\text{p}K_a$ of BPA (9.6 ~ 11.3), BPA removal efficiency dropped significantly. The effect of ionic strength on BPA removal was negligible. The influence of humic acid in solution on BPA removal was minor. It can be concluded that adsorption may play a significant role in UF process for removing hydrophobic molecular BPA.

Key words: drinking water; bisphenol A (BPA); ultrafiltration; adsorption; EDCs

目前, 环境中的内分泌干扰物及它们对人体健康的影响和对人类生存的威胁已受到科学家及各国政府的关注. 美国内分泌干扰物筛检与测试咨询委员会 (Endocrine Disruptor Screening and Testing Advisory Committee) 将内分泌干扰物质 (endocrine-disrupting compounds, EDCs) 定义为: 改变机体内分泌系统功能, 从而导致生物体本身及其子代不良健康效应的外源性物质^[1]. 双酚 A, 即 4, 4'-二羟基二苯丙烷 (bisphenol A, BPA) 为苯酚、丙酮的衍生物, 是生产酚醛树脂和环氧树脂等高分子材料的主要原料. 已有研究证实, BPA 有与雌激素相类似的化学结构, 具有雌激素作用, 一旦进入体内, 可引起精子量减少等生殖功能异常. 美国、日本等均将 BPA 列为环境内分泌干扰物^[2]. 研究表明, BPA 在水体中分布广泛, 且浓度多为痕量级. 我国目前还没有对内分泌干扰物的分布进行大规模调查, 梁增辉等在天津南郊采集的沟渠水样中检出了 BPA, 初步测定 BPA 为 1.52 $\mu\text{g/L}$ ^[3]. 长期暴露于这种低浓度化合物下, 可对人体健康产生不利影响, 因此, 应对水环境中 BPA 物质加以控制.

近些年, 国外大量研究证实, 膜处理技术能有效去除饮用水中农药类、人工合成类以及天然雌激素等多种内分泌干扰物质, 特别是纳滤 (NF) 和反渗透 (RO) 较超滤而言, 具有明显的去除高效性. 试验表明, NF 对水中农药类内分泌干扰物的去除效率可达到 50% ~ 90% 以上^[4,5]. 超滤 (ultrafiltration, UF) 由于较大的截留相对分子质量, 较低的驱动压力^[6], 对水中雌激素类内分泌干扰物质亦有较高的去除效果^[7]. 由于超滤膜孔径较大, 对于分子量较小的内分泌干扰物质的去除不仅依赖于机械截留. 研究指出, 由于某些内分泌干扰物具有较高疏水性 (如 $\lg K_{ow} > 3.0$), 其分子态物质能与带负电的超滤膜表面发生疏水性吸附而被去除^[7], 由此可见, 吸附在超滤去除内分泌干扰物的过程中发挥了重要作用. 目前国内饮用水中内分泌干扰物的去除研究尚未起步阶段, 采用超滤工艺对饮用水中双酚 A 的去除研究鲜见

收稿日期: 2006-02-25; 修订日期: 2006-04-14

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863) 项目 (2002AA601130); 国家科技攻关计划重大项目 (2003BA808A17)

作者简介: 王琳 (1982 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为饮用水处理, E-mail: crackeking@hotmail.com

* 通讯联系人, E-mail: dongbingzhi@online.sh.cn

报道.本试验主要研究超滤工艺对饮用水中 BPA 的去除效果及其各种可能的影响因素,并对 BPA 去除机理进行探讨,为该工艺去除饮用水中 BPA 的实际应用提供实验依据.

1 材料与方法

1.1 试验装置

试验采用中国科学院上海应用物理研究所膜分离技术研发中心生产的平板式超滤膜,膜材质为聚醚砜(PES),膜表面带负电荷,膜过滤面积为 $3.32 \times 10^{-3} \text{ m}^2$.超滤膜主要特性参数见表 1.试验用新膜需在去离子水(Milli-Q)中浸泡 24 h 以上.

表 1 超滤膜主要特性
Table 1 Main UF membrane characteristics

截留相对分子质量	接触角 /($^{\circ}$)	操作压力 /kPa	纯水通量 /[$\text{L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$]
10 000	71	100	67.8
6 000	61	100	31.2
2 000	66	100	15

试验采用配水方式.先将色谱纯(纯度 $\geq 99\%$) BPA(ALDRICH 生产)溶于超纯水配制成高浓度母液,再用超纯水或本底水样将母液稀释,配成试验所需浓度的 BPA 水样.

试验采用终端过滤.首先将超纯水注入杯式过滤器(350 mL),运行压力调至 100 kPa,将膜预压 1 ~

2 h 以上,直至获得稳定通量,然后将初始体积为 300 mL 的 BPA 水样进行过滤,待渗透液体积达到 200 mL 时,停止过滤,并收集相应的截留液.试验取样后及时进行水质分析.

1.2 测定方法及理化性质

采用岛津 LC-2010AHT 高效液相色谱仪分别测定原液和渗透液中的 BPA 浓度.采用 shim-pack VP-ODS 色谱柱(150 mm $\times$ 4.6 mm i.d.),流动相为乙腈和超纯水;分析时间 4.5 min,柱温 35°C .BPA 出峰时间为 2.8 min.检测下限(LOD)为 $1 \mu\text{g/L}$.高效液相色谱方法(HPLC)采用外标法定量.试验主要的考察参数 BPA 去除率 $R(\%)$ 和超滤通量 J [$\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$]分别由公式(1),(2)计算得出.

试验中本底水样经 $0.45 \mu\text{m}$ 的膜过滤后,其 DOC 采用岛津 TOC-V_{C_{PH}} 仪器测定,UV₂₅₄ 采用 UV751GD 紫外分光光度计测定

$$R(\%) = \frac{c_t - c_p}{c_t} \times 100\%$$
 (1)

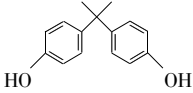
$$J = \frac{Q}{t \cdot A}$$
 (2)

式中, c_p 为渗透液中 BPA 浓度, $\mu\text{g/L}$; c_t 为原液中 BPA 浓度, $\mu\text{g/L}$; Q 为通过膜的水样体积, m^3 ; t 为水样过膜所用时间, h; A 为膜面积, m^2 .

试验将通量 J 与纯水通量 J_0 的比值 J/J_0 作为通量的表达形式.

BPA 的主要物理化学性质如表 2 所示.

表 2 内分泌干扰物双酚 A 的物理化学性质
Table 2 Physico-chemical properties of EDCs(BPA)

CAS 号	分子量	分子式	溶解度(水, 25°C) /[$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$]	辛醇/水分配系数 $\lg K_{ow}$	pK_a	亨利系数	分子结构式
85-05-7	228.3	$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$	120 ~ 300	3.4	9.6 ~ 11.3	4.03×10^{-6}	

1.3 试验有效性控制

在 HPLC 方法中,BPA 标准曲线的相关系数 R^2 为 0.999 123.BPA 单独加标测定时,回收率为 99.2% ~ 100.5%,在 EPA 规定的可接受范围(70% ~ 120%)之内,BPA 测量相对标准偏差为 2.0%,说明整个操作过程尽管存在误差,但是能够获得较为准确的检测结果.

对初始浓度和 DOC 浓度 2 种影响因素下的水样进行平行样试验,平行样个数 $n \geq 3$,相对标准偏差(RSD)为 0.20% ~ 13.69%.

2 结果与讨论

2.1 超滤去除纯水中 BPA 的效果

2.1.1 不同截留相对分子质量超滤膜对 BPA 的去除效果

用超纯水配制初始浓度分别约为 30、60 和 100 $\mu\text{g/L}$ 的中性 BPA 溶液,以截留相对分子质量(MWCO)分别为 2 000、6 000 和 10 000 的超滤膜分别过滤上述 3 种浓度的 BPA 溶液.BPA 去除率如表 3 所示.膜通量如图 1 所示.表 3 中的 R30、R60 和 R100

分别为初始浓度为 30、60 和 100 $\mu\text{g/L}$ 时的去除率.

表 3 不同截留相对分子质量对 BPA 的去除率/%
Table 3 Removal efficiency of BPA varied with MWCOs of UF membrane/%

截留相对分子质量	R30	R60	R100
2 000	> 96.7	> 98.3	97.7
6 000	> 96.7	> 98.3	88.9
10 000	> 96.7	> 98.3	93

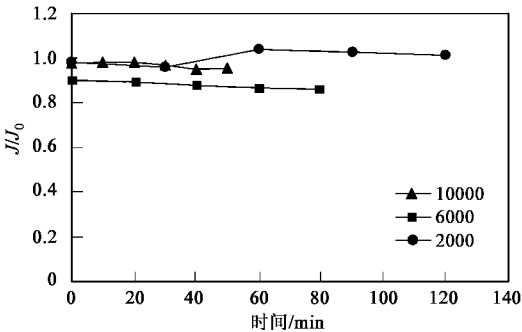


图 1 不同截留相对分子质量的通量变化
Fig.1 Variations of J/J_0 with different MWCOs

由表 3 可知,当初始浓度小于 100 $\mu\text{g/L}$ 时,由于渗透液中 BPA 浓度低于检测下限(LOD),均未检出.当 BPA 初始浓度为 100 $\mu\text{g/L}$ 时,对于不同截留相对分子质量的超滤膜,水样中 BPA 去除率在 88.9% ~ 97.7%之间.由此可见,超滤对 BPA 有很好的去除效果,同时,截留相对分子质量对超滤去除 BPA 的效果影响不明显.试验表明,虽然超滤膜孔径较大,但仍能去除小分子 BPA 物质.超滤膜去除小分子有机物不仅依赖于截留,吸附也发挥去除作用^[8],具有较大疏水性($\lg K_{ow} = 3.4$)的 BPA 分子易在带有负电荷的亲水性超滤膜表面吸附^[7].国外亦有试验表明,BPA 等内分泌干扰物在超滤膜中的吸附和扩散是其主要去除机理^[4].

由图 1 可知,相同截留相对分子质量超滤膜的 J/J_0 随时间变化不明显.超滤膜纯水通量 J_0 随截留相对分子质量的增大而增高,而 J/J_0 随截留相对分子质量的增大没有明显变化,通量下降在 1% ~ 6% 范围内.由此可见,该浓度下的 BPA 没有对超滤通量造成显著影响.

2.1.2 BPA 初始浓度对其去除效果的影响

采用超纯水配制初始浓度约为 30、60、100、200 和 600 $\mu\text{g/L}$ 的 BPA 溶液进行试验,在运行压力 100 kPa 下,考察截留相对分子质量为 10 000 的超滤膜对不同初始浓度 BPA 水样的去除效果(如表 4 所示)和膜通量的变化趋势(如图 2 所示).在浓度为 100、

200 和 600 $\mu\text{g/L}$ 时,平行样个数 n 分别为 3、3 和 6, RSD 分别为 5.95% ,4.49% 和 2.80% .

表 4 超滤对不同初始浓度 BPA 的去除率
Table 4 Rejection of BPA with different initial concentration

$c_i/\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	$c_p/\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	$R/\%$
31.6	< 1	> 96.8
61.9	< 1	> 98.4
99.2	6.9	92.9
218.9	16.5	92.4
562.6	47.8	91.5

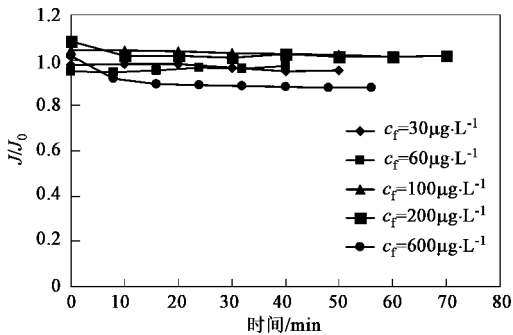


图 2 不同初始浓度下的通量变化
Fig.2 Changes of J/J_0 under different initial concentration of BPA

由表 4 可知,BPA 初始浓度在 100 $\mu\text{g/L}$ 以下,渗透液浓度未能检出.当大于 100 $\mu\text{g/L}$ 时,对应 BPA 的各初始浓度,其去除率没有明显变化,均为 92% 左右.

由图 2 可知,对于相同初始浓度 BPA 水样, J/J_0 随时间的增长,基本保持不变,说明在中性溶液中,BPA 的去除没有对膜通量造成影响.在不同初始浓度下, J/J_0 平均值均在 1.00 左右.由此可见,超滤去除浓度在 100 ~ 600 $\mu\text{g/L}$ 范围内的 BPA 溶液时,其通量没有明显变化.这与 Mulder^[9]等以溶解扩散理论为基础提出的迁移模型相符合,即对于低浓度范围内的微污染物,该迁移模型假定微污染物的去除率与其在原水中的初始浓度无关.Schafer 等对膜工艺去除水中天然雌激素类内分泌干扰物的研究表明,该类物质的初始浓度对去除率影响不大^[10].

2.1.3 初始 pH 值对超滤去除 BPA 的影响

试验考察了超滤对酸性、中性、碱性 3 种水样中 BPA 的去除效果.本试验 BPA 初始浓度约为 200 $\mu\text{g/L}$,超纯水中缓冲试剂为 1 mmol/L 碳酸氢钠和 1 mmol/L 氯化钠,用 1 mmol/L 盐酸或氢氧化钠将初始 pH 值分别调整到 3.95、6.96、10.41 后进行试验,结果如表 5 和图 3 所示.

由表 5 可知,当 pH 为中性或酸性时,BPA 的去

表 5 pH 对超滤去除 BPA 的影响

Table 5 Effect of pH on removal of BPA by UF

pH	$c_i/\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	$c_p/\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	$R/\%$
3.95	218.9	16.5	92.5
6.96	222.6	18.9	91.5
10.4	210.9	191.2	9.3

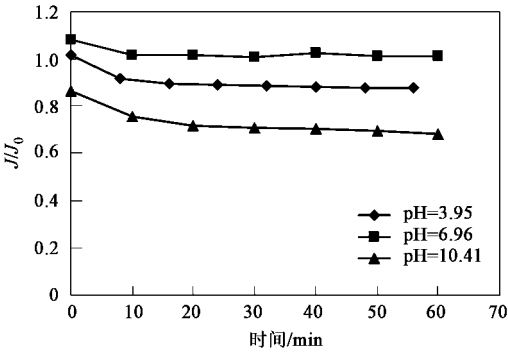


图 3 pH 对通量的影响
Fig.3 Effect of pH on flux

除率分别为 91.5%和 92.5%.而当 pH 提高至 10.41 时,BPA 去除率降为 9.34%.由此可见,中性或酸性水体条件更有利于超滤去除 BPA. 试验表明,水样初始 pH 值的变化可使 BPA 分子和超滤膜结构发生变化,同时,由于 pH 值变化还可引起 BPA 和膜表面间的静电作用,最终影响 BPA 在膜表面的吸附.当 pH 值接近 BPA 的酸式离解常数 pK_a (9.6 ~ 11.3) 时,BPA 分子失掉其 2 个质子,成为带负电荷的 BPA 离子,与同样带负电的膜表面产生相互排斥作用,由于 BPA 的尺寸小于膜孔径,它会容易透过膜孔,导致膜截留效果的下降.

由图 3 可知,对应 3 种不同初始 pH 值, J/J_0 随着时间的增长,基本保持不变.试验表明,pH 为中性时超滤通量没有明显下降.而当 pH 为 3.96 和 10.41 时,膜通量分别下降 5%和 29%,这与不含 BPA 但含有缓冲物质溶液的超滤通量下降趋势近似,证明通量下降是由于 pH 值变化造成.据报道分析,pH 值可以影响膜孔径的大小.当 pH 值为中性时,超滤膜表面官能团保持非电离状态,没有对膜孔径造成影响.而酸性或碱性时,大部分官能团以电离状态存在,从而增加了膜孔表面的固有电荷及膜孔内的双电层厚度,造成膜孔不同程度地压紧或收缩,最终膜通量因膜孔径的缩小而下降^[11,12].但酸性时溶液中的 H^+ 会中和膜表面的少量固有电荷,所以膜孔缩小程度不如碱性时,因而膜通量的下降幅度小于碱性.

2.1.4 离子强度对超滤去除 BPA 的影响

采用向超纯水中投加氯化钙的配水方式以模拟水体硬度,考察不同硬度对超滤去除 BPA 的影响.采用超纯水配制 3 种氯化钙浓度分别为 1、1.5 和 2.0 mmol/L 的水样,硬度(以 $CaCO_3$ 计)分别为 72.22、128.38 和 166.50 mg/L.水样 BPA 初始浓度约为 500 $\mu\text{g/L}$,pH 为中性.试验结果见表 6 和图 4.

表 6 钙离子对去除 BPA 的影响

Table 6 Effect of Ca^{2+} on removal of BPA by UF

$Ca^{2+}/\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	$c_i/\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	$c_p/\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	$R/\%$
1.0	534.3	40.4	92.4
1.5	518.7	65.6	87.3
2.0	543.7	50.5	90.7

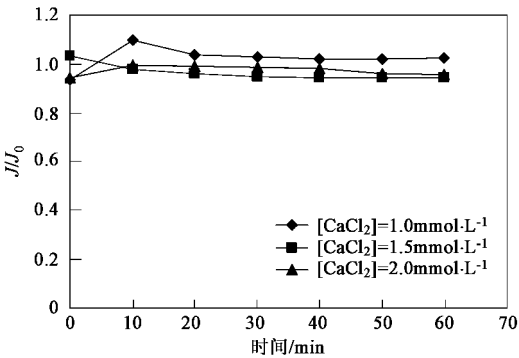


图 4 钙离子对通量的影响
Fig.4 Effect of Ca^{2+} on flux

由表 6 可知,随着 $CaCl_2$ 浓度的增大,BPA 去除率略有降低,但没有明显降低趋势.3 种 $CaCl_2$ 浓度下的去除率均在 90%左右.可以看出, $CaCl_2$ 浓度对超滤去除 BPA 的效果没有明显影响,进而说明饮用水中的硬度对 BPA 去除率影响甚微.这与 Nghiem^[4]等的研究结论相一致.

由图 4 可知,不同 $CaCl_2$ 浓度下超滤膜通量较纯水通量没有明显变化,且随着时间的增大,膜通量基本稳定不变.由此可见,过滤不同 $CaCl_2$ 浓度的 BPA 水样没有对超滤通量造成影响.

研究表明,离子强度(如 $CaCl_2$ 浓度)可以屏蔽被分离物质和膜表面的部分静电荷和极性.然而,中性溶液中的 BPA 并未电离,所以 Ca^{2+} 不会对其产生屏蔽作用,且不会与 BPA 分子形成络合物,从而影响 BPA 的带电性能,所以溶液中 $CaCl_2$ 的存在不会影响 BPA 和膜表面间的疏水性吸附作用^[4],进而影响 BPA 的去除率.

2.2 水中可溶性有机碳(DOC)对超滤去除 BPA 效果的影响

研究表明,溶解性有机质对膜分离去除内分泌干扰物有一定影响^[5].腐殖酸(humic acid)是水中天然有机物(NOM)的主要成分,试验采用腐殖酸作为原水中 DOC 的替代物,考察溶液中 DOC 对 BPA 去除效果的影响.采用超纯水将初始浓度(以 C 计)为 17.82 g/m³的腐殖酸溶液稀释,配制成 DOC 浓度(以 C 计)分别为 0、2.2、4.7 和 8.9 g/m³的本底水样. BPA 初始浓度约为 400 μg/L,水样 pH 为中性.对于各 DOC 浓度的本底水样,试验平行样个数 *n* 为 3, RSD 分别为 4.50%, 3.47%, 13.69% 和 0.20%. 试验结果见图 5 和表 7.

表 7 DOC 对去除 BPA 的影响

Table 7 Effect of DOC on removal of BPA by UF

DOC/mg·L ⁻¹	<i>c_t</i> /μg·L ⁻¹	<i>c_p</i> /μg·L ⁻¹	<i>R</i> /%
0.0	402.8	23.9	94.1
2.2	388.6	10.6	97.2
4.7	374.9	8.3	97.7
8.9	383.6	5.8	98.4

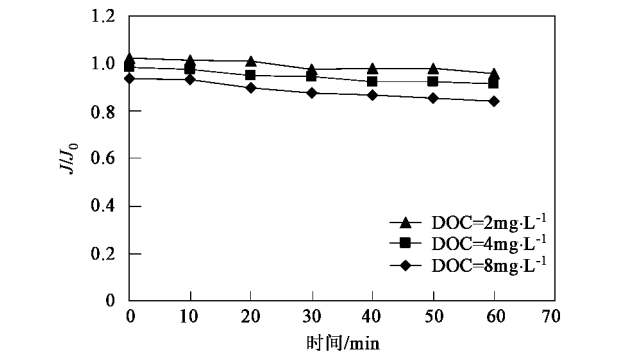


图 5 DOC 对通量的影响

Fig.5 Effect of DOC on flux

由表 7 可知,含有 DOC 的水样中 BPA 的去除率较纯水中的没有明显变化.由此可见,腐殖酸对超滤去除 BPA 的影响较小.

由图 5 可知,在相同 DOC 浓度下, *J*/*J*₀ 随时间的增长略有下降趋势.随着 DOC 浓度的增大, *J*/*J*₀ 依次降低.对应 DOC 浓度范围 2.2 ~ 8.9 mg/L,与超纯水样或仅含双酚 A 的超纯水样的超滤通量相比,含有腐殖酸的溶液渗透通量下降为 1% ~ 11.36%. 分析超滤通量下降的原因:腐殖酸类有机物易在膜表面形成凝胶层.腐殖酸一旦进入凝胶层,则会停留在其中.大凝聚物的形成以及被腐殖酸分子阻塞的膜孔,减少了可用来与水分子键合的膜孔数量^[13].

由于大孔径膜孔被阻塞,水分子只能从较小孔径膜孔通过^[15],因此造成了渗透通量的下降.

溶液中腐殖酸的存在对 BPA 的去除率无明显影响,这与 Berg^[14]等的研究报道相一致.同时该报道指出,EDCs 的去除率可能受 DOC 种类的影响.

可溶性有机物(NOM)对超滤去除 EDCs 的影响存在 2 种不同的观点:①原水中的 NOM 提高了 EDCs 的去除率^[5,9,15].其机理解释为,腐殖酸物质的疏水性加强了 BPA 分子在膜表面的吸附力,即更强的疏水性吸附造成 BPA 去除率提高^[9].对于疏水性 (*lgK_{ow}* = 3.4)的 BPA 小分子可直接与腐殖酸大分子通过氢键结合在一起,形成大分子的 BPA-有机物,从而通过机械截留被超滤去除^[5].②NOM 的存在降低了 EDCs 的去除效果.Yoon 等人的研究表明,水中 NOM 和 EDCs 竞争膜上的吸附位,从而降低了膜对 EDCs 的吸附,造成 EDCs 去除率下降^[7].因此,有必要对 BPA 进行超滤膜吸附试验,通过比较 BPA 吸附率,研究腐殖酸对超滤膜吸附 BPA 的影响,进一步探讨腐殖酸对 BPA 疏水性吸附的影响机理.

3 结论

(1) 超滤工艺对饮用水中内分泌干扰物双酚 A 具有良好的去除效果. BPA 初始浓度对 BPA 的去除率和超滤通量没有明显影响.试验所示不同孔径的超滤膜对 BPA 均有较高去除效率.在原水 BPA 浓度为 100 μg/L 左右,操作压力为 100 kPa 的条件下,截留相对分子质量为 10 000、6 000 和 2 000 的超滤膜对 BPA 的去除率分别为 93.0%、88.9% 和 97.7%.

(2) 在超滤去除 BPA 的过程中,当溶液 pH 值接近 BPA 的酸式离解常数 *pK_a* (9.6 ~ 11.3) 时, BPA 的去除率明显降低,而溶液离子强度对 BPA 的去除率影响较小.

(3) 溶液中存在的腐殖酸类天然有机物对超滤膜去除 BPA 没有显著影响.

(4) 吸附是大孔径超滤膜去除小分子 BPA 的主要作用.

参考文献:

[1] US EPA. Endocrine disruptor screening and testing advisor committee (EDSTAC) final report[R]. Washington, D C: U. S. Environment Protection Agency, 1998.

[2] 齐文启,孙宗光. 痕量有机污染物的监测[M]. 北京:化学工业出版社,2001. 10 ~ 20.

[3] 梁增辉,何世华,孙成均,等. 引起青蛙畸形的环境内分泌干扰物的初步研究[J]. 环境与健康杂志, 2002, 19(6): 419 ~ 421.

- [4] Nghiem L D, Schafer A I. Adsorption and transport of trace contaminant estrone in NF/RO membranes[J]. Environ. Eng. Sci., 2002, **6**: 441 ~ 451.
- [5] Devitt E C, Ducellier F, Cote P, *et al.* Effect of natural organic matter and the raw matrix on the rejection of atrazine by pressure-driven membranes[J]. Wat. Res., 1998, **32**(9): 2563 ~ 2568.
- [6] 董秉直,曹达文,范瑾初.膜技术应用于净水处理的研究和现状[J]. 给水排水,1999,**25**(1): 28 ~ 31.
- [7] Yoon Yeomin, Westerhoff Paul, Yoon Jaekyung, *et al.* Removal of 17 β Estradiol and Fluoranthene by nanofiltration and ultrafiltration [J]. J. Environ. Eng., 2004, **130**(12):1460 ~ 1467.
- [8] 董秉直,李伟英,秦祖群,等. 用超滤膜处理长江水[J]. 膜科学与技术,2005,**25**(1): 34 ~ 37.
- [9] Mulder A K, Legube B, Dard S. Atrazine and simazine removal mechanisms by nanofiltration: Influence of natural organic matter concentration[J]. Wat. Res., 1996, **30**(11):2535 ~ 2542.
- [10] Schafer A I, Nghiem L D, Waite T D. Removal of the natural hormone estrone from aqueous solutions using nanofiltration and reverse osmosis[J]. Environ. Sci. Technol., 2003, **37**:182 ~ 188.
- [11] Kilduf J E, Mattaraj Supatpong, Belfort Georges. Flux decline during nanofiltration of naturally-occurring dissolved organic matter: effects of osmotic pressure, membrane permeability, and cake formation[J]. J. Membr. Sci., 2004, **239**: 39 ~ 53.
- [12] Childress A E, Elimelech M. Effect of solution chemistry on the surface charge of polymeric reverse osmosis and nanofiltration membrane[J]. J. Membr. Sci., 1996, **119**: 253 ~ 268.
- [13] Lame J M, Hagstrijm J P, Clark M M, *et al.* Effects of ultrafiltration membrane composition[J]. J. AWWA, 1989, **81** (11): 61 ~ 67.
- [14] Berg P, Hagmeyer G, Gimbel R. Removal of pesticides and other micropollutants by nanofiltration[J]. Desalination, 1997, **113**: 205 ~ 208.
- [15] B Van der Bruggen, Schaep J, Maes W, *et al.* Nanofiltration as a treatment method for the removal of pesticides from ground waters [J]. Desalination, 1998, **117**: 139 ~ 147.