

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2021.24.007

纳滤去除水环境中药品和个人护理品的研究进展

聂 铮¹, 刘彩虹¹, 刘乾亮², 宋 丹³, 林 旭¹, 周艺凡¹, 何 强¹,
马 军³

(1. 重庆大学环境与生态学院 三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045; 2. 哈尔滨理工大学 化学与环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150040; 3. 哈尔滨工业大学环境学院 城市水资源与水环境国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘 要: 药品和个人护理品 (PPCPs) 作为水环境中普遍存在的痕量有机物, 具有环境持久性、生物累积性和降解难度大等特点, 严重威胁水生生态环境和人类健康。控制水体中 PPCPs 污染是当前环境领域的重点和热点。而纳滤膜技术在去除 PPCPs 方面有很好的应用前景。结合国内外最新研究进展, 介绍了纳滤膜工艺的基本特点, 分析了纳滤膜去除 PPCPs 的分离机制及影响因素。同时, 归纳了当前强化去除 PPCPs 的纳滤膜改性方法, 总结了以纳滤为核心的几种组合工艺。最后, 对未来的研究工作提出了几点建议和展望。

关键词: 药品和个人护理品; 纳滤膜; 膜改性; 组合工艺

中图分类号: TU99 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2021)24-0045-06

Review on Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products in Water Environment by Nanofiltration

NIE Zheng¹, LIU Cai-hong¹, LIU Qian-liang², SONG Dan³, LIN Xu¹, ZHOU Yi-fan¹,
HE Qiang¹, MA Jun³

(1. Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment <Ministry of Education>, College of Environment and Ecology, Chongqing University, Chongqing 400045, China; 2. School of Chemical and Environmental Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040, China; 3. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, School of Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: As ubiquitous trace organics in the water environment, pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) exhibit characteristics of environmental persistence, bio-accumulation, and degradation difficulty, which seriously threaten the water ecological environment and human health. Control of PPCPs pollution in the water environment has attracted increasing attention, where nanofiltration (NF) shows promising potential in PPCPs removal. Based on the latest research progress,

基金项目: 中央高校基本科研业务费资助项目(2020CDJQY-A017); 国家重点研发计划项目(2018YFC1903203、2017YFC0404703); 重庆市技术创新与应用发展专项重点项目(cstc2019jscx-tjsbX0002); 黑龙江省博士后科研启动资助金资助项目(LBH-Q18066); 哈尔滨市应用技术研究开发与开发项目青年后备人才项目(2017RAQXJ246)

通信作者: 刘彩虹 E-mail:caihong.liu@cqu.edu.cn

the basic properties of nanofiltration membrane technology were introduced, and the separation mechanism and influencing factors for the removal of PPCPs by NF were analyzed. Meanwhile, current modification strategies of NF membranes and combined processes based on NF to enhance the removal of PPCPs were summarized. Finally, suggestions and prospects for the future research work considering the removal of PPCPs by nanofiltration were put forward.

Key words: pharmaceuticals and personal care products; nanofiltration membrane; membrane modification; combined processes

随着人们在预防或治疗疾病以及个人护理方面需求的日益增高,药品和个人护理品(PPCPs)的产量随之增加,其在地表水、地下水、污(废)水中也被频繁检出^[1]。虽然 PPCPs 在水体中的含量较低,检出水平为 ng/L ~ μg/L 级,但 PPCPs 具有降解难度大、生物毒性强、环境持久性以及生物累积性等特点,对生态环境和人类健康具有潜在的危害^[2-4]。

近年来,膜分离技术由于应用方便、操作简单、占地小、出水水质好且易于维护等特点,在水处理领域越来越受到关注^[5]。研究表明,反渗透和纳滤对去除 PPCPs 均表现出良好的处理效果,与反渗透相比,纳滤因其较低的操作压力,在经济效益上更有优势^[6]。此外,与颗粒活性炭吸附、太阳光-芬顿和臭氧氧化等高级氧化技术相比,纳滤膜具有更低的生态毒性^[7]。结合国内外研究进展,对纳滤膜去除 PPCPs 的分离机制及影响因素进行介绍,同时总结纳滤膜的改性方法以及组合工艺对 PPCPs 去除的强化作用,并对未来研究工作提出建议和展望。

1 纳滤技术去除 PPCPs 的分离机制

1.1 纳滤膜工艺

纳滤(NF)膜是一类特殊的具有纳米级截留性能的分离膜,孔径为 1 nm 左右,截留分子质量为 100 ~ 1 000 u,截留性能介于反渗透和超滤之间。典型的纳滤膜大多采用芳香族聚酰胺、醋酸纤维素和聚醚砜等材料,通常由支撑层和功能性多孔层组成^[8]。纳滤可截留小分子有机物、二价离子和部分一价离子的盐类等,不仅可用于去除饮用水中的微污染物(PPCPs、杀虫剂及其转化产物等)、有毒有害物质(砷和消毒副产物,一些放射性元素等)、氟化物以及钙盐、镁盐等,还可以去除废水中的铬、镉、铅等重金属^[8-9]。

1.2 纳滤膜分离机理模型

纳滤膜对污染物的分离过程同时遵循不同的截留机理,主要包括空间位阻、道南效应以及介电排

斥^[8],如表 1 所示,纳滤膜在截留过程中通常为几种分离机理的结合。

表 1 NF 膜分离机理

Tab. 1 Separation mechanism of NF membrane

分离机理	描述	分离对象
空间位阻	尺寸排斥	中性溶质
道南效应	膜表面带电(静电排斥或吸引)	带电溶质
介电排斥	膜分离过程中由纳米级的极端空间限制所引起有效电荷排斥现象(镜像力或溶剂化能垒)	溶质

为了描述分离机理,常用的分离模型有:溶解扩散模型、不可逆热力学模型、细孔模型、电荷模型、扩展的 Nernst-Planck 方程模型、道南-位阻-孔径模型、位阻-静电-介电排斥(DSPM&DE)等^[8]。

应用 DSPM&DE 模型来预测纳滤膜对 PPCPs 的截留效果是目前的研究热点。Wang 等^[10]使用 DSPM&DE 模型准确预测了纳滤膜对一些分子质量相对较低、亲水性 PPCPs(如咖啡因等)的去除率。研究发现,DSPM&DE 模型对一些高疏水性 PPCPs 的预测结果偏高,可能是由于吸附到膜上的高疏水性物质易透过膜使截留率降低^[11]。Xu 等^[12]考虑温度对膜孔径和渗透系数的影响,对 DSPM&DE 模型加以改进,准确预测了一些带电和不带电 PPCPs 的截留率,但部分 PPCPs 的吸附作用会对截留率的预测造成影响。因此,考虑溶质与膜的亲和力,能提高膜对一些 PPCPs 截留率预测的准确性。

2 纳滤膜工艺去除 PPCPs 的研究进展

2.1 纳滤膜去除 PPCPs 的关键影响因素

基于以上分离模型,纳滤膜对水环境中 PPCPs 的截留作用主要来自于尺寸排斥、静电作用和疏水性吸附等^[5]。大量研究表明,纳滤膜自身性质、PPCPs 性质及二者之间的相互作用,还有水质条件都会影响纳滤膜对 PPCPs 的截留作用^[13]。

2.1.1 尺寸排斥及其影响因素

纳滤膜对分子质量为 150 ~ 1 000 u 的有机物截

留效果较好,而大多数 PPCPs 分子质量为 200 ~ 400 u,为纳滤膜去除 PPCPs 提供了理论基础。一般情况下,当中性 PPCPs 分子质量大于纳滤膜截留分子质量时,由于尺寸排斥,其截留率较高;反之,其截留率较低。研究表明,温度对 PPCPs 的截留有较大影响,主要源于温度与膜孔径有较大的关联,随着温度的升高,膜孔径随之增加,如 5 °C 下疏松和致密纳滤膜孔径分别为 0.48 nm 和 0.46 nm,25 °C 下孔径分别增加到 0.56 nm 和 0.51 nm,从而降低了对中性和带正电 PPCPs 的截留效果^[12]。

除了膜与 PPCPs 基本特性的影响外,水环境中有机物和无机物的存在也会影响纳滤膜对 PPCPs 的截留。腐殖酸和钙离子同时存在会在疏松纳滤膜上形成稳定层,以提高对中性小分子醋氨酚的截留,但由于浓差极化会增强 PPCPs 在膜上的扩散,减少了对磺胺甲恶唑和三氯生的截留^[14]。类似结论也适用于二氧化硅污染的疏松纳滤膜^[15]。

2.1.2 静电作用及其影响因素

带电 PPCPs 与膜之间的静电作用能显著影响其去除效能。Wei 等^[16]通过两种带相反电荷的中空纤维纳滤膜(带正电聚乙烯亚胺纳滤膜 PEI - NF 和带负电哌嗪纳滤膜 PIP - NF)对药物的截留实验,进一步证实了静电排斥对截留的正面作用和静电吸引对截留过程的负面作用。如对于带负电的磺胺甲恶唑,PIP - NF 的去除率(91.5%)显著高于 PEI - NF 膜(去除率 79.9%);相反,对于带正电的阿替洛尔,PIP - NF 的去除率(79.1%)远低于 PEI - NF 膜(去除率 98.1%)。

pH 值对静电作用的影响较大,主要体现在两方面:①影响膜表面的 Zeta 电位,膜的 Zeta 电位随着 pH 值升高而降低,当 pH 值小于膜等电点时,膜带正电,否则带负电^[16];②影响 PPCPs 的带电性质,如布洛芬随着 pH 值的增加,其离子化程度增大,与带负电膜的排斥作用增强^[17]。此外,钙离子等二价离子的存在,会产生电荷屏蔽和化学作用,使膜表面负电性减少,进而促进对正电性 PPCPs 的截留^[12]。腐殖酸由于含有大量羧基、醇羟基和酚羟基等亲水性基团,水解后带负电,能吸附带正电的 PPCPs,故也能提高对带正电 PPCPs 的截留率^[12]。而 Lin^[18]研究发现,海藻酸钠、腐殖酸及二氧化硅等会在疏松纳滤膜表面形成滤饼层浓差极化,从而加剧可离子化 PPCPs 与膜之间的静电屏蔽,降低 PPCPs 的截留率。

2.1.3 疏水性吸附及其影响因素

疏水性 PPCPs 与膜之间的疏水性吸附对 PPCPs 的截留起一定的促进作用,然而疏水性吸附仅在吸附平衡前对 PPCPs 的截留起促进作用,吸附趋于平衡后,随着膜对 PPCPs 的吸附达到饱和,其截留率也随之降低。一般认为,较低的亲脂性和较高的亲水性药物(LogKow < 2.6)一般不易被膜表面吸附,而疏水性药物分子(LogKow > 4.5)则易被吸附^[19]。吸附作用不仅与 LogKow 有关,还与 PPCPs 物化性质(分子尺寸、带电性等)和膜特性(孔径、电荷、粗糙度等)有关。Dang 等^[13]研究发现,虽然 17 - β 雌二醇的 LogKow 为 4.01,但由于静电排斥,其与膜的吸附作用低于预期效果。PPCPs 除了吸附在膜表面,还能吸附于支撑层及膜孔内,且吸附量会随着膜孔径的增大而增多^[13,15]。吸附量易受 pH 值的影响,pH 值增加会导致膜与污染物的静电排斥作用增强,进而减少膜对 PPCPs 的吸附^[15]。此外,吸附量还与膜表面粗糙度相关,如相对光滑的纳滤膜对水杨酸的吸附量为 81%,而粗糙纳滤膜则为 94%^[13]。膜对不同 PPCPs 的吸附场所也不尽相同,如三氯生吸附在纳滤膜上的活化层,而磺胺二甲嘧啶吸附在纳滤膜上的二氧化硅污染层^[20]。因此,在利用纳滤膜去除 PPCPs 时,需多因素综合考虑。

2.2 纳滤膜调控强化去除 PPCPs

如前所述,纳滤工艺对 PPCPs 的截留作用与膜的孔径、带电性和亲疏水性等基本特性密切相关。大量研究通过对膜进行改性来调控膜特性,从而提高 PPCPs 的去除率。研究表明,亲水性改性膜对截留率的提高并不显著^[20]。因此,目前相关改性研究主要集中在增强膜的带电性及减小膜孔径等方面。

基于 PPCPs 的荷电性,可有针对性地增强纳滤膜的负电性或正电性,如选取负电单体(如 3 - 磺酸丙基甲基丙烯酸钾盐、甲基丙烯酸等),在引发剂作用下进行接枝聚合来增强膜表面负电性,或在膜上接枝带正电官能团(如胺基、聚乙烯亚胺等)来增强膜表面正电性,从而增强膜与不同电性 PPCPs 之间的静电斥力,有效提高带电 PPCPs 的去除率。

针对 PPCPs,调控纳滤膜孔径也是提高 PPCPs 截留率的有效手段,且对目标污染物的截留具有广谱性。多巴胺常用作表面改性剂来调控膜孔径,此外,由于其附着能力强,有助于功能材料在膜表面进行修饰,可进一步提高膜性能^[21]。逐层技术(layer-

by-layer)^[22]是一种常用的膜表面改性方法,可通过涂覆层数对膜结构进行调控,如降低膜孔径、增强带

电性等。纳滤膜针对去除 PPCPs 的主要膜改性手段及相应的 PPCPs 去除能力^[20-25]见表 2。

表 2 纳滤膜改性方法及其性能

Tab. 2 Modified methods and performance of NF membrane

改性目的	改性手段	去除效果
增强负电性	接枝聚合 3-磺酸丙基甲基丙烯酸钾盐	布洛芬:91.6%→96.4%;磺胺类:70.4%~85.7%→94%~96%;卡马西平:33.9%→80%、三氯生:38.4%→42%
	接枝聚合甲基丙烯酸羟乙酯烯酸钾盐	磺胺类:70.4%~85.7%→82%~88%;卡马西平:33.9%→68%;三氯生:38.4%→44%
	接枝聚合甲基丙烯酸	布洛芬:98.1%→99.7%;水杨酸:97.0%→99.1%;双酚 A:74.1%→96.9%
	接枝聚合甲基丙烯酸、交联乙二醇、用琥珀酸取代官能团	布洛芬:98.1%→99.7%;水杨酸:97.0%→99.1%;双酚 A:74.1%→97.6%
增强正电性	超滤膜表面交联聚乙烯亚胺	头孢羟氨苄:72%;恩诺沙星:85%~93%
减小膜孔径	基于聚乙二醇修饰纳滤膜表面涂覆多巴胺	妥布霉素:91.2%→99.9%;克林霉素磷酸酯:86.4%→97.8%;头孢氨苄:81.6%→94.6%
同步增强带电性、减小膜孔径	在超滤膜表面采用逐层自组装技术制备带正电荷的四层半组装改性膜	氨基地平:86.7%;阿替洛尔:80.1%;卡马西平:71.4%;布洛芬:63.9%
	逐层涂覆聚烯丙胺盐酸盐和聚丙烯酸等弱电解质	磺胺甲恶唑:40%→60%;阿替洛尔:48%→76%;萘普生:67%→72%
	超滤膜表面交联聚乙烯亚胺并涂覆聚醚醚酮	磺胺嘧啶:0%~40%→50%~92%
	金属有机骨架 UiO-66 真空过滤经多巴胺改性的氧化石墨烯聚丙烯腈膜	盐酸四环素:98.5%;环丙沙星:95.5%;磺胺甲恶唑:83.0%

2.3 纳滤膜组合工艺强化去除 PPCPs

为了进一步强化纳滤对 PPCPs 的截留率,减轻膜污染,降低纳滤运行维护成本,延长膜使用寿命,

研究者以纳滤技术为基础,探讨了纳滤与其他工艺组合对处理含 PPCPs 原水的工艺性能,常见的组合工艺^[19,26-30]总结见表 3。

表 3 纳滤膜组合工艺强化去除 PPCPs

Tab. 3 Enhanced removal of PPCPs by combined process of NF membrane

组合工艺	工艺特点	去除效果
膜生物反应器-纳滤	适用于绝大多数 PPCPs 且去除率较高,而对一些难降解的低分子质量 PPCPs 去除率相对较低	磺胺甲恶唑、美托洛尔、雌激素等:41.1%~95.4%→95%以上;醋氨酚:20%→30%
臭氧-纳滤	适用于痕量有机物的去除,有效减少膜有机污染	$R_{\text{臭氧}} > 70\%$, $R_{\text{膜}} > 90\%$, 组合工艺可用公式近似计算 $R = R_{\text{臭氧}} + R_{\text{膜}}(1 - R_{\text{臭氧}})$
纳滤-芬顿	适用于高浓度、难降解、低分子质量 PPCPs 的去除	卡马西平:约 0%→近 100%
活性炭-纳滤	可去除低分子质量亲水性 PPCPs,减轻膜污染	咖啡因:约 80%→95%以上;双氯芬酸:约 88%→95%以上
超滤-纳滤	适用于去除高疏水性和高分子质量 PPCPs,对亲水性、低分子质量 PPCPs 的去除效果较差	磺胺甲恶唑:70.8%→99.9%;布洛芬:86.6%→95.2%;双氯芬酸:68.7%→98.1%;醋氨酚:4.91%→76.5%

由表 3 可知,由于纳滤膜对 PPCPs 的高截留性,通常将其置于组合工艺的末端,保障出水水质。前置工艺的主要功能包括减轻膜污染、强化协同处理 PPCPs 等。如膜生物反应器-纳滤组合工艺中,膜生物反应器可通过生物吸附或降解,有效去除可生物降解 PPCPs(如布洛芬和萘普生去除率 > 84%)等,同时去除引起膜污染的有机物^[27]。活性炭-纳滤组合工艺中,纳滤对分子极性(亲水)PPCPs 的去除率低于非极性(疏水)PPCPs,而活性炭可加强对

极性 PPCPs 的去除,从而提高组合工艺对不同极性 PPCPs 的截留率^[5]。高级氧化与纳滤膜的组合工艺,按处理目标可分为三类:①纳滤后置,即高级氧化技术作为预处理,可提高对痕量有机物的去除效率,同时减少膜污染^[28];②纳滤前置,即纳滤作为高级氧化的预处理,用于处理高浓度有机物,纳滤截留可有效减少消耗羟基自由基的有机物,进而增强高级氧化技术的降解能力^[29];③高级氧化技术处理纳滤膜浓缩液,如采用光-芬顿、类光-芬顿-铁(Ⅲ)-

EDDS 络合物(35% 乙二胺和二琥珀酸三钠)和臭氧氧化等^[31]去除浓缩液中的 PPCPs。研究表明,组合工艺不仅能缩短处理时间,还能提高经济效益。

3 结语

纳滤膜处理工艺对 PPCPs 有较好的截留效果,可有效降低其潜在风险,保障饮用水安全。目前的研究主要集中于针对 PPCPs 荷电性和分子质量的膜表面特性调控,以及组合工艺的强化处理,通过对以往研究的分析和总结,认为在以下几方面需要进一步研究:①综合考虑纳滤膜与 PPCPs 间的相互作用,优化调控纳滤膜功能表面,强化纳滤膜对 PPCPs 的截留,减轻膜污染;②结合不同分离机制,优化纳滤工艺运行参数,提高对 PPCPs 的截留效能;③组合膜工艺在去除 PPCPs 方面具有较大的潜力,如超滤-纳滤-反渗透。

参考文献:

- [1] YANG Y, OK Y S, KIM K H, *et al.* Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: a review [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 596: 303 – 320.
- [2] WANG J L, WANG S Z. Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: a review [J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 182: 620 – 640.
- [3] 王樱凝, 崔迪, 庞长泷, 等. 水中 PPCPs 的污染现状及其控制技术研究进展 [J]. *中国给水排水*, 2015, 31 (24): 25 – 29.
WANG Yingning, CUI Di, PANG Changlong, *et al.* Pollution status and control technologies of pharmaceuticals and personal care products: review [J]. *China Water & Wastewater*, 2015, 31 (24): 25 – 29 (in Chinese).
- [4] 鲁金凤, 王斌, 廖洋, 等. 水环境中残留抗生素的消毒副产物问题最新研究进展 [J]. *中国给水排水*, 2020, 36 (4): 6 – 12.
LU Jinfeng, WANG Bin, LIAO Yang, *et al.* Latest research progress on the disinfection by-products of residual antibiotics in water environment [J]. *China Water & Wastewater*, 2020, 36 (4): 6 – 12 (in Chinese).
- [5] TAHERAN M, BRAR S K, VERMA M, *et al.* Membrane processes for removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) from water and wastewaters [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 547: 60 – 77.
- [6] FOUREAUX A F S, REIS E O, LEBRON Y, *et al.* Rejection of pharmaceutical compounds from surface water by nanofiltration and reverse osmosis [J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 212: 171 – 179.
- [7] TARPANI R R Z, AZAPAGIC A. Life cycle environmental impacts of advanced wastewater treatment techniques for removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) [J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 215: 258 – 272.
- [8] MOHAMMAD A W, TEOW Y H, ANG W L, *et al.* Nanofiltration membranes review: recent advances and future prospects [J]. *Desalination*, 2015, 356: 226 – 254.
- [9] 李新冬, 代武川, 袁佳彬, 等. 纳滤膜分离技术处理饮用水研究进展 [J]. *应用化工*, 2018, 47 (8): 1767 – 1771.
LI Xindong, DAI Wuchuan, YUAN Jiabin, *et al.* The application of nanofiltration membrane technology in drinking water treatment [J]. *Applied Chemical Industry*, 2018, 47 (8): 1767 – 1771 (in Chinese).
- [10] WANG X M, LI B, ZHANG T, *et al.* Performance of nanofiltration membrane in rejecting trace organic compounds: experiment and model prediction [J]. *Desalination*, 2015, 370: 7 – 16.
- [11] KONG F X, YANG H W, WANG X M, *et al.* Assessment of the hindered transport model in predicting the rejection of trace organic compounds by nanofiltration [J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 498: 57 – 66.
- [12] XU R, ZHOU M Y, WANG H, *et al.* Influences of temperature on the retention of PPCPs by nanofiltration membranes: experiments and modeling assessment [J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 599: 117817.
- [13] DANG H Q, NGHIEM L D, PRICE W E. Factors governing the rejection of trace organic contaminants by nanofiltration and reverse osmosis membranes [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2014, 52 (4/6): 589 – 599.
- [14] CHANG E E, CHANG Y C, LIANG C H, *et al.* Identifying the rejection mechanism for nanofiltration membranes fouled by humic acid and calcium ions exemplified by acetaminophen, sulfamethoxazole, and triclosan [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 221: 19 – 27.
- [15] LIN Y L, CHIOU J H, LEE C H. Effect of silica fouling

- on the removal of pharmaceuticals and personal care products by nanofiltration and reverse osmosis membranes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 277:102 – 109.
- [16] WEI X Z, BAO X Y, WU J W, *et al.* Typical pharmaceutical molecule removal behavior from water by positively and negatively charged composite hollow fiber nanofiltration membranes[J]. *RSC Advances*, 2018, 8 (19):10396 – 10408.
- [17] 黄丹, 郑甜甜, 刘蕊, 等. 纳滤去除水中布洛芬的研究[J]. *膜科学与技术*, 2014, 34(2):72 – 76.
HUANG Dan, ZHENG Tiantian, LIU Rui, *et al.* Study on the nanofiltration of ibuprofen from water source[J]. *Membrane Science and Technology*, 2014, 34(2):72 – 76(in Chinese).
- [18] LIN Y L. Effects of organic, biological and colloidal fouling on the removal of pharmaceuticals and personal care products by nanofiltration and reverse osmosis membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 542:342 – 351.
- [19] VONA A, MARTINO F, GARCIA-IVARS J, *et al.* Comparison of different removal techniques for selected pharmaceuticals [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2015, 5:48 – 57.
- [20] LIN Y L. In situ concentration-polarization-enhanced radical graft polymerization of NF270 for mitigating silica fouling and improving pharmaceutical and personal care product rejection[J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 552:387 – 395.
- [21] CHENG X Q, ZHANG C, WANG Z X, *et al.* Tailoring nanofiltration membrane performance for highly-efficient antibiotics removal by mussel-inspired modification[J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 499:326 – 334.
- [22] ILYAS S, ABTAHI S M, AKKILIC N, *et al.* Weak polyelectrolyte multilayers as tunable separation layers for micro-pollutant removal by hollow fiber nanofiltration membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 537:220 – 228.
- [23] KIM J H, PARK P K, LEE C H, *et al.* Surface modification of nanofiltration membranes to improve the removal of organic micro-pollutants (EDCs and PhACs) in drinking water treatment: graft polymerization and cross-linking followed by functional group substitution [J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 321 (2): 190 – 198.
- [24] ZHAO S S, YAO Y X, BA C Y, *et al.* Enhancing the performance of polyethylenimine modified nanofiltration membrane by coating a layer of sulfonated poly (ether ether ketone) for removing sulfamerazine[J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 492:620 – 629.
- [25] HUANG Z H, LI M K, LI N, *et al.* Antibacterial properties enhancement of layer-by-layer self-assembled nanofiltration membranes [J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2018, 18(7):4524 – 4533.
- [26] WANG Y G, WANG X, LI M W, *et al.* Removal of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) from municipal waste water with integrated membrane systems, MBR – RO/NF [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2018, 15 (2):269.
- [27] CHON K, KYONGSHON H, CHO J. Membrane bioreactor and nanofiltration hybrid system for reclamation of municipal wastewater: removal of nutrients, organic matter and micropollutants [J]. *Bioresource Technology*, 2012, 122:181 – 188.
- [28] PARK M, ANUMOL T, SIMON J, *et al.* Pre-ozoneation for high recovery of nanofiltration (NF) membrane system: membrane fouling reduction and trace organic compound attenuation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 523:255 – 263.
- [29] MINELLA M, DE BELLIS N, GALLO A, *et al.* Coupling of nanofiltration and thermal Fenton reaction for the abatement of carbamazepine in wastewater [J]. *ACS Omega*, 2018, 3(8):9407 – 9418.
- [30] HUANG Z J, GONG B N, HUANG C P, *et al.* Performance evaluation of integrated adsorption-nanofiltration system for emerging compounds removal: exemplified by caffeine, diclofenac and octylphenol [J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 231:121 – 128.
- [31] MIRALLES-CUEVAS S, AUDINO F, OLLER I, *et al.* Pharmaceuticals removal from natural water by nanofiltration combined with advanced tertiary treatments (solar photo-Fenton, photo-Fenton-like Fe (III)-EDDS complex and ozonation) [J]. *Separation and Purification Technology*, 2014, 122:515 – 522.

作者简介: 聂铮 (1997 –), 男, 重庆人, 硕士研究生, 主要研究方向为纳滤膜水处理。

E-mail: 1208864500@qq.com

收稿日期: 2020 – 10 – 18

修回日期: 2020 – 11 – 27

(编辑: 丁彩娟)