

# 可溶性有机物对四溴双酚 A 的增溶作用研究

毛丽, 孙兆海, 余益军, 鲜 鸣, 于红霞\*

(南京大学环境学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京 210093)

摘要: 用批平衡法研究了污水处理厂进、出污水中提取的可溶性有机物(DOM)和商用腐殖酸(HA)等 3 种 DOM 对四溴双酚 A (TBBPA) 的增溶作用, 并用红外、紫外吸收、元素组成、分子大小分布、扫描电镜等对 DOM 进行结构表征。结果表明, 增溶作用受 DOM 结构、分子大小以及溶液离子强度的影响, 并且与 TBBPA 形态有关。进水 DOM 和出水 DOM 对 TBBPA 的增溶等温曲线呈非线性, 可用 Langmuir 方程描述, 结合系数( $K_{dc}$ )分别为  $1.19 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$  和  $1.27 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 其中的大分子 DOM(相对分子质量 > 1 000)对 TBBPA 的增溶等温曲线呈线性, 主要机制为分配, 非线性变化由小分子 DOM(相对分子质量 < 1 000)造成, 进出水中小分子 DOM 的增溶能力( $K_{dc}$ )比大分子高约 55%, 增溶贡献率也更大(75% ~ 80%)。增溶作用同时受溶液离子强度影响, 离子强度低时促进增溶作用, 随着离子强度增大而引起 DOM 聚合、絮凝等降低了增溶效果。

关键词: 可溶性有机物; 四溴双酚 A; 增溶

中图分类号: X13 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)01-0184-07

## Water Solubility Enhancements of Tetrabromobisphenol A by Dissolved Organic Matters

MAO Li, SUN Zhao-hai, YU Yi-jun, XIAN Qi-ming, YU Hong-xia

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

**Abstract:** Water solubility enhancements by two types of dissolved organic matter (DOM) extracted from a local wastewater treatment plant and by a commercial humic acid (HA) have been studied for tetrabromobisphenol A (TBBPA) using batch equilibrium technique, and the characteristics of DOM were studied with the aid of infrared and ultraviolet absorbance, elemental analysis, dialysis membranes and scanning electron microscope (SEM). The results showed that the effectiveness of DOM in enhancing solute solubility appeared to be controlled by the structure and molecular size of DOM, the ionic strength of solution and the dissociation ratio of TBBPA. Langmuir Equation could fit the isotherms of the total influent DOM and effluent DOM, and their binding coefficients ( $K_{dc}$ ) are  $1.19 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$  and  $1.27 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ , respectively. The interaction of TBBPA with DOM (relative molecular weight > 1 000) can be explained by partition according to the linear isotherms, while the nonideal binding behavior of the total DOM was caused by DOM (relative molecular weight < 1 000) which contributed about 75% to 80% of the total water solubility enhancement effect and had higher binding coefficients to TBBPA, about 55%, than those of DOM (relative molecular weight > 1 000). The capability of solubility enhancements by the influent DOM and effluent DOM was greater than that of HA in which the high molecular weight DOM controlled the effect of solubility enhancement. In addition, it was also found that the capability of solubility enhancements was affected by the ionic strength of solutions. The capability of solubility enhancements was increased when the ionic strength was low, while it was decreased at higher ionic strength due to the aggregation and flocculation of DOM.

**Key words:** dissolved organic matter (DOM); tetrabromobisphenol A (TBBPA); water solubility enhancements

四溴双酚 A (tetrabromobisphenol A, TBBPA) 是世界上生产量最大的溴代阻燃剂, 以反应型和添加型 2 种方式应用于塑料、橡胶、纺织、纤维、造纸等工业<sup>[1]</sup>。毒理学试验表明 TBBPA 对藻类、鱼类和其他生物有一定毒性<sup>[1-3]</sup>。由于 TBBPA 的广泛使用, 它对环境造成了一定污染。据文献报道, TBBPA 已在沉积物、污水、污泥、垃圾渗滤液以及生物体内检出<sup>[3-5]</sup>。其中污水、污泥中的 TBBPA 很难在常规处理过程中降解, 因此会随着污水灌溉或污泥农用再次进入环境造成污染。

污水、污泥农用一方面可以降低处理成本, 增加土壤有机质含量和肥力, 另一方面污水、污泥中残留的有机污染物会随污水、污泥农用再次进入生态系

统; 污水中的 DOM 作为环境中的天然络合剂和吸附载体, 可以通过疏水分配、离子交换、氢键等作用影响污染物的环境行为和生物可利用性等<sup>[6-9]</sup>。另外, 污水、污泥中含有的高浓度电导物质、悬浮颗粒物等, 会影响土壤物理、化学和生物性质<sup>[10-13]</sup>, 使上述作用变得更加复杂。

目前 DOM 对化合物增溶作用的研究主要集中在腐殖酸与中性化合物的交互作用上, 而污水中的 DOM 对离子态有机污染物作用机制的研究还鲜见

收稿日期: 2008-01-30; 修订日期: 2008-03-24

基金项目: 国家自然科学基金项目(20737001, 20577020)

作者简介: 毛丽(1984~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为有机污染物的环境行为。

\* 通讯联系人, E-mail: yulix@nju.edu.cn

报道. 本研究将南京某污水处理厂进出污水中提取的 DOM 与商用腐殖酸(HA) 一起进行结构表征后, 分析了此 3 种 DOM 对 TBBPA 的增溶作用, 同时也探讨了溶液离子强度对增溶作用的影响规律, 以期阐明污水灌溉、污泥农用过程中 DOM 对 TBBPA 环境行为的影响, 为污灌和污泥农用的科学化管理以及受 TBBPA 污染的土壤的修复提供理论依据.

## 1 材料与方法

### 1.1 药品与试剂

四溴双酚 A (TBBPA, Sigma 公司出品, 97%), 甲醇(Tedia 公司出品, 色谱级), 其余试剂均为分析纯. 商用腐殖酸购自 Fluka 公司, 透析袋购于上海绿鸟公司.

### 1.2 水样采集及 DOM 提取

水样采自南京某污水处理厂, 其基本性质如表 1. 将进水、出水在 4℃ 下以 10 000 r/min 离心 15 min, 取上清液过 0.45 μm 滤膜, 在抽滤液中加入 NaN<sub>3</sub> (100 mg/L) 抑制生物降解. 抽滤液分成 3 份, 第 1 份在 4℃ 下保存用于增溶试验, 第 2 份用相对分子量为 1 000 的透析袋透析, 透析出的溶液用于增溶试验和分子大小分布的表征, 用 CaCl<sub>2</sub> (0.005 mol/L) 和 NaN<sub>3</sub> (100 mg/L) 的混合溶液(下同) 作为背景液, 以保证透析袋内外的离子强度相差不大, 第 3 部分经冷冻干燥后得到 DOM 粉末用于结构表征.

表 1 污水处理厂进水、出水水质特征

Table 1 Properties of influent and effluent of the wastewater treatment plant

项目	pH	电导率/μS·cm <sup>-1</sup>	TOC/mg·L <sup>-1</sup>
进水	7.95	1 016	79.50
出水	7.70	646	44.90

### 1.3 增溶试验

采用批平衡处理法进行增溶实验. 对于 HA, 配置成一定浓度的溶液后过 0.45 μm 滤膜, 再将滤液冷冻干燥, 取冷冻干燥后的粉末用背景液配制、稀释成含一定有机碳浓度梯度的 HA 溶液; 进、出水抽滤液经 0.45 μm 滤膜过滤后用背景液稀释得到一定有机碳浓度梯度的进、出水 DOM 溶液. 调节上述 3 种 DOM 溶液 pH 值为 7.5, 以消除 pH 值影响并接近实际污水条件, 然后投加过量 TBBPA 粉末, 在 25℃ 下 150 r/min 恒温振荡 24 h 后, 4 000 r/min 离心 15 min, 针头取样器取样并用高效液相色谱-紫外检测器测定 TBBPA 浓度.

### 1.4 结构表征与仪器分析

水中可溶性有机质含量均以总有机碳含量(TOC) 表示, 由 Shimadzu TOC5000 型总有机碳分析仪测定; 元素组成、紫外可见、红外吸收和表观形态等分别由 Elementar Vario MICRO、SHIMADZU UV-2550、Nexus 870 FT-IR 和 JSM-6300 扫描电子显微镜表征.

分子大小分布表征采用透析方法<sup>[14]</sup>, 取 20 mL 经相对分子质量为 1 000 的透析袋透析后溶液, 放入相对分子质量为 14 000 的透析袋中透析, 透析方法同上. 再用总有机碳分析仪测定将 2 次透析液中 TOC 的含量.

TBBPA 定量分析由 HP 1100 高效液相色谱系统完成, 色谱柱为 Zorbax SB-C18 (25 cm × 4.6 mm × 5 μm, Agilent), 检测波长为 210 nm, 流动相为甲醇/水(体积比) = 85/15, 流速为 1 mL/min, 进样 40 μL, 柱温恒定在 30℃.

## 2 结果与讨论

### 2.1 DOM 的结构表征

#### 2.1.1 DOM 元素分析、紫外吸收和分子大小分布特征

H/C 值越高说明脂肪族含量越高, 芳香性越小<sup>[15]</sup>; O/C 值越高表明含氧基团如羧基、羟基官能团或碳水化合物含量越高<sup>[16]</sup>; (N+O)/C 越大则极性越强<sup>[17]</sup>. 从表 2 可以看出, 进、出水 DOM 的元素组成有一定差异, 出水 H/C 比进水的大, 可见此污水经过生物降解等处理后, 脂肪族物质增多, 同时 N 元素含量增加; 商用 HA 的 H/C 和 O/C 都很低, 表明 HA 的脂肪族化合物含量少、饱和和键化合物含量较多, (N+O)/C 比其他 2 种低, 则同时说明 HA 极性最小.

254 nm 摩尔吸光系数( $A_{254\text{nm}}/\text{TOC}$ ) 可用于表征 DOM 分子大小, 平均分子量越高其值越大<sup>[18]</sup>,  $A_{280\text{nm}}/\text{TOC}$  反映 DOM 的芳香性和分子大小<sup>[9]</sup>,  $E4/E6$ <sup>[20]</sup> 用来表示水中腐殖酸的熟化程度. 从表 3 可见 HA 分子量与芳香性较其余两者更大, 而进水与出水的性质相差不大, 只是进水 DOM 的熟化程度较小, 芳香性略强.

#### 2.1.2 红外光谱分析

由红外光谱分析可知, 进水、出水 DOM 和 HA 中均含有羧酸、不饱和键、多糖类化合物. 进水、出水的 DOM 在 1 400、1 100 cm<sup>-1</sup> 的吸收比 HA 强, 说明两者比 HA 含有更多的糖类和羧基化合物, 而 HA 在

表 2 DOM 元素组成和原子比

Table 2 Elemental composition and molar ratios of three types of DOM samples

项目	质量组成/%				原子比		
	C	H	N	O	H/C	O/C	(O+ N)/C
进水	10.85	1.39	0.90	33.28	1.54	2.30	2.37
出水	9.23	1.39	1.34	33.65	1.81	2.73	2.86
HA	40.63	3.52	1.08	38.69	1.04	0.71	0.74

表 3 DOM 紫外吸收和分子大小分布结果

Table 3 Ultraviolet absorbance and molecular weight fractions of three types of DOM samples

项目	紫外吸收			相对分子质量大小分布/%		
	$A_{280\text{nm}}/\text{TOC}$	$A_{254\text{nm}}/\text{TOC}$	E4/E6	< 1 000	1 000~ 14 000	> 14 000
进水	0.003	0.003	2.63	81	14	4
出水	0.003	0.003	4.00	66	28	6
HA	0.016	0.014	4.39	68	29	3

3 380、1 580~ 1 700  $\text{cm}^{-1}$  的吸收比进水、出水强, 说明 HA 含有较多的不饱和键, 这与元素分析结果相吻合。

2.1.3 电镜扫描

从图 1 中可以看出, 进出水 DOM 的聚合体表面构造比较相似, 多为海绵状, 比表面积较大, 而 HA 的聚合体表面构造为片状。另外, HA 分子形成的聚

合体要比进水、出水 DOM 大。

2.2 DOM 对 TBBPA 的增溶作用

2.2.1 进出水 DOM 和腐殖酸(HA) 对 TBBPA 的增溶作用

图 2(a) 揭示了进水、出水 DOM 和 HA 对 TBBPA 等温增溶的非线性变化规律, TBBPA 表观溶解度 ( $S^*$ ) 随着进、出水 DOM 浓度增加而逐渐增加, 直至

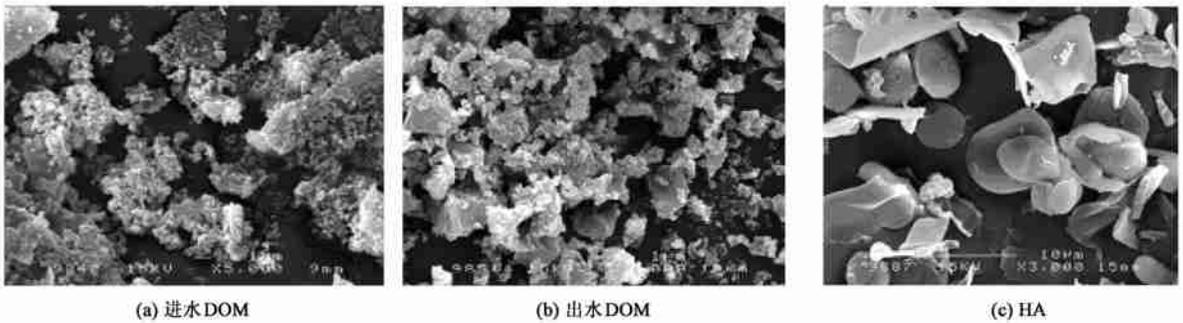


图 1 3类 DOM 的扫描电镜图

Fig. 1 SEM images of three types of DOM samples

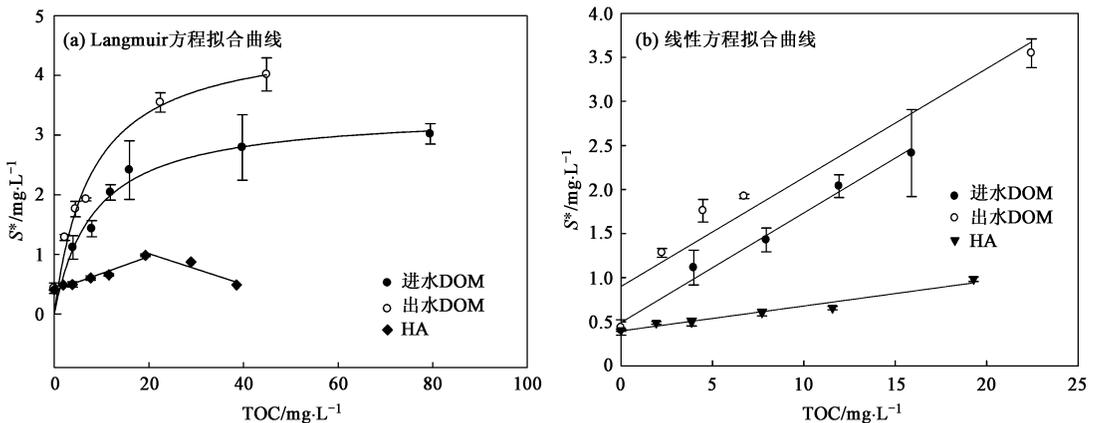


图 2 3种 DOM 对 TBBPA 的增溶曲线

Fig.2 Water solubility enhancement of TBBPA by three types of DOM samples

出现一个相对稳定的最大表观溶解度;而 HA 在高浓度时对 TBBPA 的增溶不明显,甚至出现 TBBPA 表观溶解度下降的现象,这可能源于 HA 在高浓度下发生部分絮凝,载带部分 TBBPA 沉降下来.当 HA 和进出水 DOM 浓度较低时( $\text{TOC} < 25 \text{ mg/L}$ ),TBBPA 表观溶解度随着 DOM 浓度的增加而呈线性变化[见图 2(b)].

对于 DOM 在低浓度状态下的增溶规律,本研究采用 Chiou 等<sup>[6]</sup>的增溶方程进行拟合,获得较好的线性关系(进水:  $n=5$ ,  $R^2=0.9931$ ,  $\text{SE}=0.1064$ ,  $F=215.6$ ;出水:  $n=5$ ,  $R^2=0.9635$ ,  $\text{SE}=0.3526$ ,  $F=38.8$ ; HA:  $n=5$ ,  $R^2=0.9825$ ,  $\text{SE}=0.0215$ ,  $F=83.4$ );而 DOM 在高低浓度范围内,其对 TBBPA 的增溶作用符合 Langmuir 方程拟合的规律,并且得到的结合系数  $K_{\text{doc}}$  小于线性拟合得到的结合系数  $K_{\text{doc}}$  (如图 3 所示).出现这一现象的可能原因是:Langmuir 模型建立的前提是所有表面位点对吸附剂的吸引力相同,而有研究表明,DOM 表面吸附位点的能量是不均匀分布的<sup>[21]</sup>,高活性位点总是先被占据,所以当 DOM 浓度较低时溶质尽可能先占据高活性位点,随着 DOM 浓度的增大,DOM 分子易于积聚,这可能使原本形成的具有最大表面积的胶束状态被破坏,DOM 表面高吸附活性位点数减少,因此非线性外推所得的吸附系数也变小<sup>[22]</sup>.当然,这一机制还需要进一步通过实验来确证.

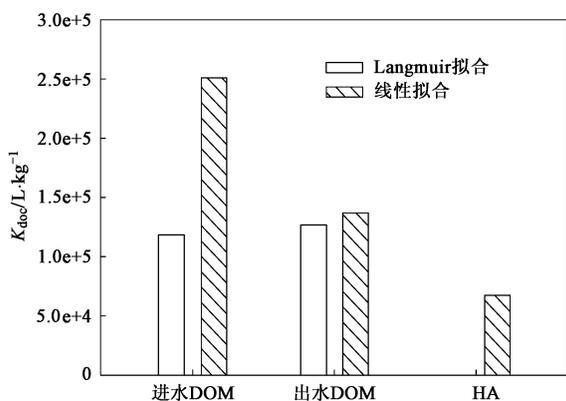


图3 Langmuir 方程和线性拟合的 DOM 与 TBBPA 结合系数

Fig. 3 Binding coefficients of TBBPA to DOM by Langmuir equation and linear fitting

有研究表明分子越大、芳香性越强的 DOM 越有利于中性疏水化合物分配在其中<sup>[6]</sup>,而在本研究中发现,分子最大、芳香性最强的 HA 对 TBBPA 的增溶能力却最弱,这可以由 DOM 和 TBBPA 的性质特征来解释:从 DOM 的表观结构来看,进水和出水 2 类

DOM 呈现海绵状,而 HA 则呈现片状结构,相对于污水 DOM,HA 具有较少的有效表面,这可能是 HA 对 TBBPA 增溶作用弱于污水 DOM 的原因之一.另外, TBBPA 具有 2 个酚羟基,处于阴离子和分子的平衡状态,是一个中性疏水物质和相对较大水溶性离子的复合体系,因此单纯中性疏水化合物得出的分配增溶机制不适用于这样的复合体系.

### 2.2.2 透析后大、小分子 DOM 对 TBBPA 的增溶差异

3 种 DOM 经透析后得到的大分子 DOM(相对分子量  $> 1000$ )对 TBBPA 的增溶曲线如图 4 所示,所研究浓度范围内的大分子 DOM 对 TBBPA 的增溶都呈线性变化趋势,因此它们对 TBBPA 的增溶机制主要是分配作用. HA 大分子增溶能力与透析前总 HA 的增溶能力很接近,说明其增溶作用主要由大分子贡献,而进水和出水 2 类 DOM 的大分子增溶能力远小于各自透析前总的增溶能力,并且进水、出水 2 类大分子 DOM 对 TBBPA 增溶作用的区别不大,在 95% 置信区间基本没有显著性差异,这表明大分子 DOM 在污水处理前后吸附特性改变不大,且由此可以推测,在透析中被去除的小分子 DOM 造成了总 DOM 对 TBBPA 增溶的非线性变化,并且进水、出水中小分子 DOM 的差异造成了进水、出水 2 类 DOM 的增溶差异.

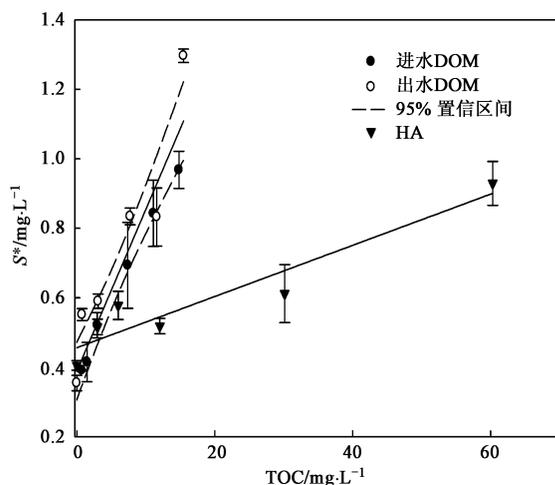


图4 3种大分子 DOM(相对分子量  $> 1000$ )对 TBBPA 的线性增溶

Fig. 4 Water solubility enhancement of TBBPA by DOM with relative molecular weight  $> 1000$

根据透析前后的增溶差异以及结构表征中 DOM 分子量分布结果,将总体 DOM 对 TBBPA 增溶作用区分为大分子 DOM(相对分子量  $> 1000$ )、小

分子 DOM (相对分子质量 < 1000) 及与大分子联合作用 3 部分, 并且将后两者作为同一类增溶作用, 定量分析小分子 DOM 对 TBBPA 增溶作用的贡献, 得到小分子 DOM (相对分子质量 < 1000) 对 TBBPA 的增溶曲线如图 5 所示, 小分子对 TBBPA 的增溶能力要比大分子的增溶能力强, 图 6 的结果证实了这一点. 在整个增溶作用中, 进出水 DOM 大分子的贡献为 25% ~ 30%, 小分子的贡献为 70% ~ 85%; HA 大分子的贡献为 80% ~ 90%, 小分子在一定浓度下则对增溶呈负作用, 这可能是小分子部分的絮凝作用导致 TBBPA 随絮状物沉降, 减少了 TBBPA 在水中的浓度. 图 2(a) 和图 5 中 HA 在高浓度时 TBBPA 的表现溶解度降低证明了这一点. 也有研究认为小分子 DOM 的增溶主要原因是其具有类似表面活性剂的两亲性质<sup>[14]</sup>, 疏水化合物与疏水端作用, 由于进水、出水 DOM 都来源于生活污水, 小分子 DOM 在性质上比 HA 更接近表面活性剂, 因而增溶作用更明显.

当然, 非线性增溶还有一个原因, 就是 TBBPA 含有分子态与解离态. 进水、出水 2 类 DOM 极性更大, 具有更多活性基团, 芳香性也不及 HA, 但是对 TBBPA 的增溶能力却大于 HA, 这很可能是离子态 TBBPA 通过静电、氢键等作用结合到 DOM 表面上, 使表现溶解度增加.

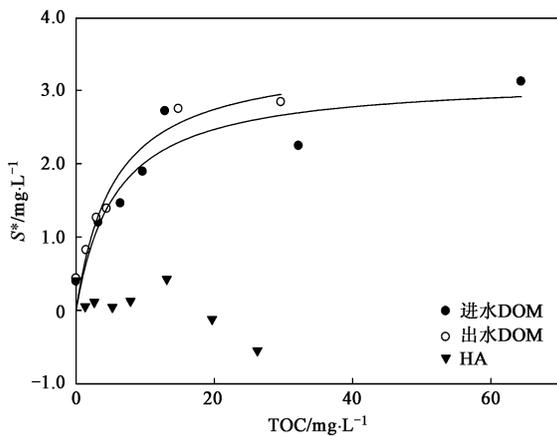


图 5 3 种小分子 DOM (相对分子质量 < 1000) 与对 TBBPA 的增溶曲线

Fig. 5 Water solubility enhancement of TBBPA by DOM with relative molecular weight < 1000

### 2.2.3 离子强度对 DOM 增溶作用的影响

对于进出水 DOM, 低含量  $\text{CaCl}_2$  可以提高 DOM 对 TBBPA 的增溶效果, 表现为溶解度增加量 ( $\Delta S$ ) 变大, 但随着离子强度增大, 又会出现抑制现象, 然后接近一个平台. 而 HA 在实验的离子强度范围内,

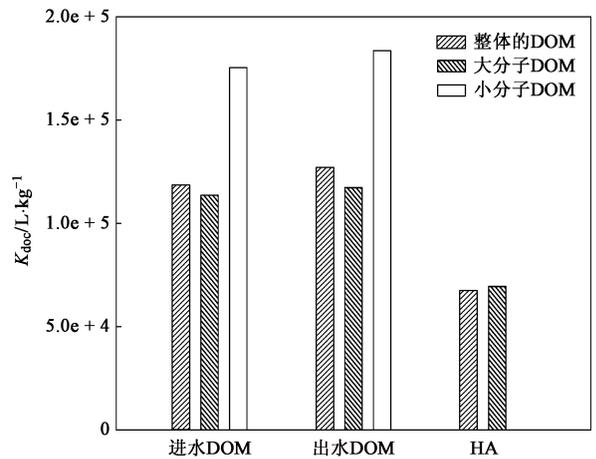


图 6 大分子/小分子 DOM 与 TBBPA 的结合系数

Fig. 6 Binding coefficients of TBBPA to different sizes of DOM

先增加, 然后有少许降低, 没有出现大幅度的降低和平台 (图 7). 这与 Lee 等<sup>[23]</sup>的研究结果比较相似: 电解质溶液浓度对腐殖酸与 PAHs 结合系数  $K_{\text{doc}}$  影响的变化趋势为提高、抑制和平衡 3 个阶段.

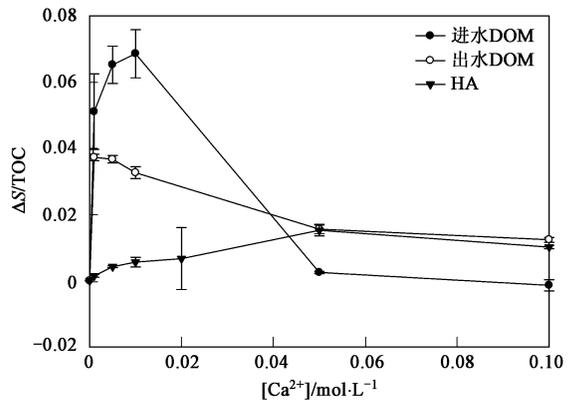


图 7 在不同  $\text{Ca}^{2+}$  浓度下 DOM 对 TBBPA 的增溶作用

Fig. 7 Water solubility enhancement of TBBPA by DOM in solutions with various concentrations of  $\text{CaCl}_2$

这与 DOM 的构造、聚合以及 TBBPA 本身的性质有关. 在实验 pH 条件下, TBBPA 存在较大比例的负离子态, 而 DOM 也因为存在羧酸等结构呈现负电荷状态,  $\text{Ca}^{2+}$  能中和腐殖酸大分子的酚羟基和羧基官能团的电荷, 降低静电相斥作用, 同时还有可能参加桥联作用<sup>[24]</sup>, 更容易促使 TBBPA 疏水分配. 另外有研究表明, DOM 在低浓度  $\text{CaCl}_2$  下形成开放的网状结构, 这种网状结构随着盐度的增加而紧密连接, 分子也就越大结构越紧缩<sup>[25]</sup>, 再加上盐析效应, 这就比较有利于 TBBPA 分子分配到 DOM 分子中. 随着  $\text{Ca}^{2+}$  浓度的继续增大, 大量阳离子桥可改变 DOM 的疏水和亲水组分构成, 降低了疏水组分含量; 过高

浓度的  $\text{Ca}^{2+}$  也可能引起 DOM 分子的内部作用,使其从较为疏松的结构变为紧密的卷缩体<sup>[23]</sup>,不利于疏水分配作用.当  $\text{Ca}^{2+}$  浓度达到一定程度时,DOM 的聚合体可能像刚性的球形胶体,里边疏水外面亲水<sup>[26]</sup>,增溶达到了平衡期.

由于进水、出水中的 DOM 极性较大、含有较多羧基,当加入  $\text{Ca}^{2+}$  后中和了 DOM 的负电荷,降低了 TBBPA 阴离子与 DOM 的静电斥力作用,增溶作用明显增加.而由于 HA 在实验的离子强度范围内没有出现大幅度的降低,可能原因是由于 HA 分子成片状,所加的离子浓度仍不能使 HA 分子卷缩,或者是由于 HA 分子形成的聚合体较大,受  $\text{Ca}^{2+}$  作用后,容易形成刚性的球状胶体,而使 TBBPA 表观溶解度变化很小.

### 3 结论

(1) 本研究分析了来自污水处理厂进、出污水中的 DOM 和商用腐殖酸 HA 对 TBBPA 的增溶作用.结果表明,增溶作用受 DOM 结构、分子大小、溶液离子强度以及 TBBPA 形态的影响.

(2) 红外、紫外吸收、元素组成、分子大小分布、扫描电镜等的结构表征手段证明,不同来源 DOM 结构差异显著,进出水 DOM 的结构比较相似,而与 HA 差别较大;结构差异引起了增溶能力的不同.在 DOM 浓度较低时,TBBPA 的表观溶解度与 DOM 浓度呈线性变化趋势,而在所研究的高低浓度范围内进出水的增溶曲线可用 Langmuir 方程描述.大分子 DOM 对 TBBPA 的线性增溶说明其与 TBBPA 的结合主要是分配作用,而大小分子联合增溶的非线性变化是由小分子 DOM 引起,并且进出水的小分子 DOM 的增溶能力比大分子更强,增溶的贡献率更大(75%~80%).而 HA 的增溶效果主要是由大分子贡献的.

(3) 增溶作用受溶液中离子强度的影响,当  $\text{Ca}^{2+}$  浓度较低时能够促进增溶作用, $\text{Ca}^{2+}$  浓度继续增高则会引起 DOM 聚合、絮凝,降低增溶效果.另外,由于 TBBPA 可解离,造成研究的复杂性,很多来自中性分子态化合物的研究规律并不能完全解释 TBBPA 在 DOM 作用下的增溶现象,这需要进一步深入研究才能阐明其内在增溶机制.

参考文献:

[1] WHO. Tetrabromobisphenol A and derivatives International Program on Chemical Safety[R]. Geneva, Switzerland, 1995.  
[2] 刘红玲,刘晓华,王晓,等.双酚 A 和四溴双酚 A 对大型

和斑马鱼的毒性[J].环境科学,2007,28(8):1784-1787.

- [3] Tada Y, Fujitani T, Yano N, *et al.* Effects of tetrabromobisphenol A, brominated flame retardant, in ICR mice after prenatal and postnatal exposure [J]. *Food Chem Toxicol*, 2006, **44**: 1408-1413.
- [4] Veldhoen N, Boggs A, Walzak K, *et al.* Exposure to tetrabromobisphenol A alters TH-associated gene expression and tadpole metamorphosis in the Pacific tree frog *Pseudacris regilla* [J]. *Aquat Toxicol*, 2006, **78**: 292-302.
- [5] Verslycke T A, Vethaak A D, Arijis K, *et al.* Flame retardants, surfactants and organotins in sediment and mysid shrimp of the Scheldt estuary (The Netherlands) [J]. *Environ Pollut*, 2005, **136**: 19-31.
- [6] Chiou C T, Malcolm R L, Brinton T I, *et al.* Water Solubility Enhancement of Some Organic Pollutants and Pesticides by Dissolved Humic and Fulvic Acids [J]. *Environ Sci Technol*, 1986, **20**: 502-508.
- [7] 马爱军,周立祥,何任红.水溶性有机物对草萘胺在土壤中吸附与迁移的影响[J].环境科学,2006,27(2):356-360.
- [8] 占新华,周立祥,万寅婧,等.水溶性有机物对植物吸收菲的影响及其机制研究[J].环境科学,2006,27(9):1884-1888.
- [9] 吴文铸,占新华,周立祥.水溶性有机物对土壤吸附解吸菲的影响[J].环境科学,2007,28(2):267-271.
- [10] Polubesova T, Sheman-Nakache M, Chefetz B. Binding of Pyrene to Hydrophobic Fractions of Dissolved Organic Matter: Effect of Polyvalent Metal Complexation [J]. *Environ Sci Technol*, 2007, **41**: 5389-5394.
- [11] Mamedov A I, Shainberg I, Levy G J. Irrigation with effluent water: Effects of rainfall energy on soil infiltration [J]. *Soil Sci Soc Am J*, 2000, **64**: 732-737.
- [12] Ovreas L, Jensen S, Daas F L, *et al.* Microbial community changes in a perturbed agricultural soil investigated by molecular and physiological approaches [J]. *Appl Environ Microb*, 1998, **64**: 2739-2742.
- [13] Tarchitzky J, Golobati Y, Keren R, *et al.* Wastewater effects on montmorillonite suspensions and hydraulic properties of sandy soils [J]. *Soil Sci Soc Am J*, 1999, **63**: 554-560.
- [14] Raber B, Kogel-Knabner I. Influence of origin and properties of dissolved organic matter on the partition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) [J]. *Eur J Soil Sci*, 1997, **48**: 443-455.
- [15] Gauthier T D, Seitz W R, Grant C L. Effects of structural and compositional variations of dissolved humic materials on pyrene Koc values [J]. *Environ Sci Technol*, 1987, **21**: 243-248.
- [16] Christensen J B, Jensen D L, Gron C, *et al.* Characterization of the dissolved organic carbon in landfill leachate-polluted groundwater [J]. *Water Res*, 1998, **32**: 125-135.
- [17] Rutherford D W, Chiou C T, Kile D E. Influence of soil organic matter composition on the partition of organic compounds [J]. *Environ Sci Technol*, 1992, **26**: 336-340.
- [18] Peuravuori J, Pihlaja K. Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances [J]. *Anal Chim Acta*, 1997, **337**: 133-149.

- [19] Williams C F, Lety J, Farmer W J. Molecular weight of dissolved organic matter-napropamide complex transported through soil columns [J]. *J Environ Qual*, 2002, **31**: 619-627.
- [20] Chen Y, Senesi N, Schnitzer M. Information provided on humic substances by E4/E6 ratios [J]. *Soil Sci Soc Am J*, 1977, **41**: 352-358.
- [21] Pan B, Ghosh S, Xing B S. Nonideal binding between dissolved humic acids and polyaromatic hydrocarbons [J]. *Environ Sci Technol*, 2007, **41**: 6472-6478.
- [22] 瑞恩 P. 施瓦茨巴赫著, 王连生译. 环境有机化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 184-185.
- [23] Lee C L, Kuo L J, Wang H L, *et al.* Effects of ionic strength on the binding of phenanthrene and pyrene to humic substances: three-stage variation model [J]. *Water Res*, 2003, **37**: 4250-4258.
- [24] Engbrätson R R, Von Wandruszka R. The effect of molecular size on humic acid associations [J]. *Org Geochem*, 1997, **26**: 759-767.
- [25] Baalousha M, Motelica-Heino M, Le Coustumer P. Conformation and size of humic substances: Effects of major cation concentration and type, pH, salinity and residence time [J]. *Colloid Surfaces A*, 2006, **272**: 48-55.
- [26] Pedersen J A, Gabelich C J, Lin C H, *et al.* Aeration effects on the partitioning of a PCB to anoxic estuarine sediment pore water dissolved organic matter [J]. *Environ Sci Technol*, 1999, **33**: 1388-1397.

## 第五届国际水协会膜技术大会暨展览会通知

第五届国际水协膜技术大会暨膜技术与设备展览会(IWA Membrane Technology Conference & Exhibition)是2009年度全世界最有影响力的膜产业界的盛事之一,本次大会由清华大学与国际水协联合主办,将于2009年9月1~3日在北京召开。

大会将邀请来自国际水协、联合国教科文组织、耶鲁大学、牛津大学、新南威尔士大学、清华大学、中国科学院、北京大学、天津大学、浙江大学、哈尔滨工业大学、上海交通大学等国内外著名大学和研究机构的专家学者参会,与您分享当前膜领域最新研究动态和成果。

届时,也会有来自各国的膜企业参加展览会,为业内人士提供与国内外顶尖学者和业界著名企业家交流沟通的平台和机会,让您了解到当前最新的膜技术应用案例与成果。

热忱希望您充分利用此次机会踊跃投稿!具体要求请见大会官方网站.期待我们在北京相聚!

会议主要围绕以下几个内容展开:

- (1) 新型膜材料和装置;
- (2) 不同的膜和复合膜的工艺;
- (3) 膜污染机理和控制;
- (4) 饮用水处理;
- (5) 生活污水处理和回用;
- (6) 工业废水处理 and 回用;
- (7) 脱盐工艺;
- (8) 工程案例研究.

会议网站: <http://www.IWA-MTC2009.org>

联系电话: 010-62796518; 010-62780050

联系人: 张硕洁 张凯琴

传真: 010-62771472; 010-62795275

E-mail: [iwamtc2009@tsinghua.edu.cn](mailto:iwamtc2009@tsinghua.edu.cn); [iwamtc2009@gmail.com](mailto:iwamtc2009@gmail.com)