

DOI: 10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2024.21.014

分子印迹改性 MIL100(Fe) 去除双酚 S 的性能研究

梁建军, 胡春燕, 陈书黎, 柯俊丞
(重庆大学 环境与生态学院, 重庆 400045)

摘要: 通过分子印迹改性 MIL100(Fe) 制得材料 BPS-MIP@MIL, 以便选择性地去除水中双酚 S (BPS)。采用扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线衍射仪 (XRD) 和傅里叶红外光谱仪 (FTIR) 对 BPS-MIP@MIL 进行表征, 并考察了吸附剂投加量、BPS 初始浓度、接触时间、溶液 pH 和环境温度对其吸附 BPS 的影响。结果表明, 当吸附剂投加量为 0.875 mg/mL、BPS 初始浓度为 10 mg/L、接触时间为 10 min、溶液 pH 为 6 和环境温度为 15 °C 时, BPS-MIP@MIL 对 BPS 的平均去除率可达 90.60%, 吸附量可达 10.35 mg/g, 选择吸附和循环利用性能良好。该吸附过程更符合准二级动力学模型和 Freundlich 等温线模型, 属于自发放热过程。BPS-MIP@MIL 通过与双酚 S 结构匹配的印迹空腔对其产生选择吸附性, 氢键的形成有助于增强印迹位点的官能团识别作用。

关键词: 双酚 S; 吸附; 分子印迹; MIL100(Fe)

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2024)21-0087-08

Performance of Molecularly Imprinted Modified MIL100(Fe) for Bisphenol S Removal

LIANG Jian-jun, HU Chun-yan, CHEN Shu-li, KE Jun-cheng

(College of Environment and Ecology, Chongqing University, Chongqing 400045, China)

Abstract: The BPS-MIP@MIL material was prepared by molecular imprinting modification of MIL100(Fe) to selectively remove bisphenol S (BPS) from water. The BPS-MIP@MIL was characterized through scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The influences of adsorbent dosage, initial concentration of BPS, contact time, pH of the solution, and ambient temperature on the adsorption of BPS were examined. When the dosage of the adsorbent was 0.875 mg/mL, the initial concentration of BPS was 10 mg/L, the contact time was 10 min, the pH of the solution was 6, and the ambient temperature was 15 °C, the average BPS removal efficiency and adsorption capacity of BPS-MIP@MIL reached 90.60% and 10.35 mg/g, respectively, suggesting excellent adsorption and recycling performance. The adsorption process was more in line with the pseudo-second-order kinetic model and Freundlich isotherm model, and it belonged to the spontaneous exothermic process. The selective adsorption of BPS on BPS-MIP@MIL was attributed to the imprinted cavity matching the structure of BPS, and the formation of hydrogen bonds contributed to enhancing the functional group recognition of the imprinted site.

Key words: bisphenol S; adsorption; molecular imprinting; MIL100(Fe)

基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFD1100103)

通信作者: 梁建军 E-mail: liangjianjun98@126.com

双酚S(BPS)作为双酚A(BPA)的主要替代品^[1],已广泛应用于人类社会的生产生活,在环境中逐渐累积且难以自然降解^[2],近年来在水环境^[3]、室内灰尘^[4]、食品包装^[5]和人体体液^[6]中均有检出。BPS具有神经毒性^[7],可诱发内分泌紊乱,对生物体生长发育具有明显的负面效应^[8],对人类健康及环境保护造成潜在威胁。

目前,去除BPS的方法主要有催化氧化^[9]、生物降解^[10]和吸附^[11]等。其中,吸附法具有操作条件温和、无有毒副产物产生及成本低等优点而被广泛应用^[12]。相较于传统多孔吸附材料,金属有机骨架(MOF)因其更高的比表面积、孔道尺寸可调节和良好的化学稳定性等优点受到关注^[13]。然而,当体系中存在竞争干扰物时,吸附剂的吸附效果大幅下降^[14]。分子印迹技术(MIT)为复杂水环境体系中特定的目标污染物去除提供了新思路。分子印迹技术以目标污染物为模板分子,以具有特征官能团的物质为功能单体,两者相互作用,然后加入交联剂进行聚合,洗脱模板分子后,形成与其分子形状互补、官能团相匹配的印迹空腔,对模板分子表现出优秀的特异性识别^[15]。

笔者对具备大比表面积金属有机骨架MIL100(Fe)进行分子印迹改性,得到了吸附材料BPS-MIP@MIL,用以选择性去除水体中的BPS,同时考察了吸附剂投加量、BPS初始浓度、接触时间、溶液pH和环境温度对吸附性能的影响,研究改性材料的选择吸附和循环利用性能,并对吸附模型进行分析,探究吸附机理,旨在为BPS的选择性吸附提供参考。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

实验试剂:BPS、BPA、 α -甲基丙烯酸(MAA)、乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA)、偶氮二异丁腈(AIBN)、四水合氯化亚铁($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、均苯三甲酸、乙腈、氢氧化钠、盐酸、甲醇、乙醇、乙酸均为分析纯,实验用水为纯水。

实验设备及仪器:电子天平、超纯水机、机械搅拌器、磁力搅拌器、紫外分光光度计、冷冻离心机、真空干燥箱、超声波清洗仪、恒温振荡摇床、便携式pH计、扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射仪(XRD)、傅里叶红外光谱仪(FTIR)。

1.2 催化剂的制备

参照文献[16]制备MIL100(Fe)。取60 mL乙腈作为溶剂加入100 mL三口圆底烧瓶中,加入1 mmol BPS、4 mmol MAA、20 mmol EGDMA和0.4 g MIL100(Fe)。在室温条件下,采用25 kHz超声分散10 min,再通氮气20 min以充分排除体系中的氧气,然后加入0.05 g AIBN迅速密封。在冰水浴条件下,采用25 kHz超声分散10 min。之后置于65 °C油浴锅中,在250 r/min条件下磁力加热搅拌12 h,采用8 000 r/min离心分离10 min,得到反应产物。

将反应产物转移至100 mL的锥形瓶中,加入40 mL甲醇/乙酸溶液(体积比为9:1),在200 r/min条件下振荡洗脱24 h,每8 h更换一次洗脱液。洗脱后的产物经水洗、醇洗后离心分离,在60 °C下真空干燥12 h,得到印迹改性材料BPS-MIP@MIL。非印迹改性材料BPS-NIP@MIL在制备过程中不加入模板分子BPS,其余步骤与BPS-MIP@MIL相同。

1.3 吸附性能实验

静态吸附实验:分别考察吸附剂投加量、BPS初始浓度、溶液pH、接触时间和环境温度对BPS-MIP@MIL吸附BPS的影响,并以BPS-NIP@MIL和MIL100(Fe)作为对照组。向50 mL锥形瓶中加入40 mL BPS溶液,投加吸附材料后于200 r/min条件下振荡,振荡结束后用注射器取上部混合液,采用0.45 μm 滤头过滤,并于258 nm波长下测定其吸光度,重复实验3次,计算吸附量及去除率。

竞争吸附实验:以BPA作为BPS的竞争吸附污染物,考察BPS-MIP@MIL吸附BPS的特异选择性,并以BPS-NIP@MIL和MIL100(Fe)作为对照组。取20 mg/L的BPS和BPA溶液各20 mL加入50 mL的锥形瓶中,投加35 mg吸附材料,在25 °C条件下以200 r/min的转速振荡3 h,同时设置10 mg/L的BPS溶液作为对照组。振荡结束后用注射器取上部混合液,采用0.45 μm 滤头过滤,并于258 nm波长下测定BPS吸光度,于277 nm波长下测定BPA吸光度,重复实验3次,计算吸附量。以印迹因子 α 和选择因子 β 来评价竞争吸附的实验结果,计算方法分别见式(1)和式(2)。

$$\alpha = \frac{Q_1}{Q_2} \quad (1)$$

$$\beta = \frac{\alpha_1}{\alpha_2} \quad (2)$$

式中: Q_1 为印迹吸附剂对污染物的吸附量,mg/g; Q_2 为非印迹吸附剂对污染物的吸附量,mg/g; α_1 为吸附剂对目标污染物的印迹因子; α_2 为吸附剂对竞争污染物的印迹因子。

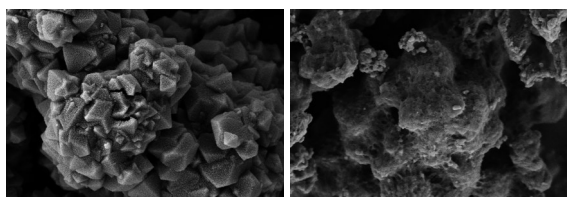
循环利用实验:取 10 mg/L 的 BPS 溶液 200 mL 于 250 mL 锥形瓶中,加入 0.875 mg/mL 的 BPS-MIP@MIL,在 25 °C 条件下以 200 r/min 振荡 3 h。振荡结束后将 BPS-MIP@MIL 离心分离并于 150 mL 甲醇/乙酸溶液中进行模板洗脱。洗脱后将 BPS-MIP@MIL 洗净分离,真空干燥,以进行循环利用,共计使用 7 次。

2 结果与讨论

2.1 BPS-MIP@MIL 表征分析

2.1.1 SEM 分析

为确定改性材料 BPS-MIP@MIL 的微观形貌,采用 SEM 对其进行表征,结果如图 1 所示。可以看出,改性前 MIL100(Fe) 表面较为光滑,呈现出典型的三角立面结构。经分子印迹改性后,BPS-MIP@MIL 产生明显变化,表面粗糙,存在多孔结构,有利于污染物的吸附。



a. MIL100(Fe)

b. BPS-MIP@MIL

图 1 MIL100(Fe)和 BPS-MIP@MIL 的 SEM 照片

Fig.1 SEM images of MIL100(Fe) and BPS-MIP@MIL

2.1.2 FTIR 分析

为确定改性材料 BPS-MIP@MIL 中的官能团,采用 FTIR 对其进行表征,结果如图 2 所示。可以看出,在 2 983、2 956 cm^{-1} 处出现 $-\text{CH}_3$ 的伸缩振动峰,在 1 379 cm^{-1} 处出现 $-\text{CH}_3$ 的弯曲振动峰,表明存在 $-\text{CH}_3$ 。1 730 cm^{-1} 处为羰基 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰,而 1 625 cm^{-1} 处的特征峰归因于 $\text{C}=\text{C}$,结合 3 000 cm^{-1} 处宽峰所表现的羟基 $-\text{OH}$,可以推断在印迹改性过程中,MAA 接枝在了 MIL100(Fe) 表面,MAA 中的羧基可以通过氢键作用对目标污染物 BPS 产生特异性吸附。此外,1 258 和 1 158 cm^{-1} 处 MAA 与 EGDMA 聚合形成的异丙基及 *t*-丁基伸缩振动峰^[17]也证明了印迹组分的成功接枝。1 572 和 1 447 cm^{-1} 处的特

征峰由 MIL100(Fe) 中的苯环结构引起,而 2 983 和 2 956 cm^{-1} 处则应是苯环上 $=\text{C}-\text{H}$ 的弯曲振动。以上分析表明,改性材料 BPS-MIP@MIL 制备成功。

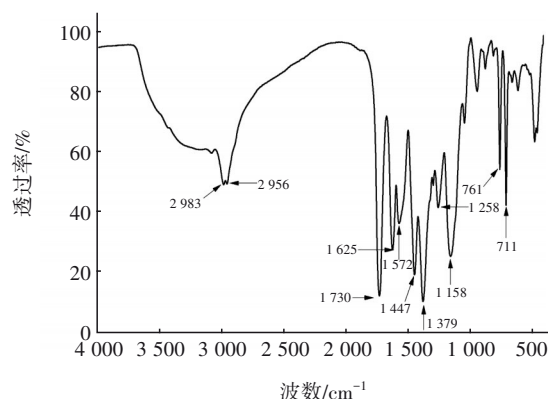


图 2 BPS-MIP@MIL 的 FTIR 图谱

Fig.2 FTIR spectrum of BPS-MIP@MIL

2.1.3 XRD 分析

为了确定改性材料 BPS-MIP@MIL 中物相的组成,采用 XRD 对其进行表征,结果如图 3 所示。可以看出,BPS-MIP@MIL 在 10.84°、12.40°、14.10°、18.78°、20.00°、23.94° 和 27.88° 处出现了明显的 MIL100(Fe) 特征衍射峰,说明 MIL100(Fe) 在改性后晶体结构没有发生改变。而印迹组分 MAA、EGDMA 等物质属于非晶体,其结构无定型,因此未表现于图 3 中。

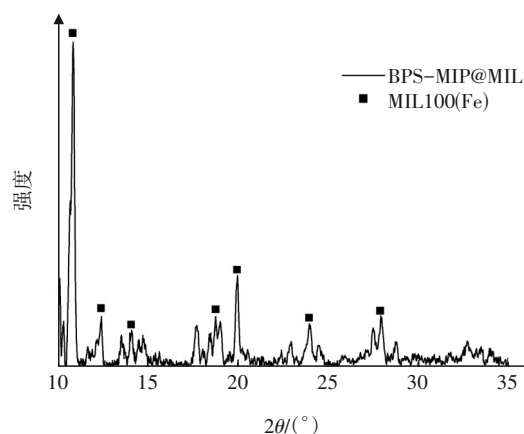


图 3 BPS-MIP@MIL 的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of BPS-MIP@MIL

2.2 吸附性能实验

2.2.1 吸附剂投加量的影响

在 BPS 初始浓度为 10 mg/L、接触时间为 3 h、溶液 pH 为 6.8±0.2、环境温度为 25 °C 的条件下,吸附剂投加量对 BPS 去除效果的影响如图 4 所示。可以

看出,随着吸附剂投加量的不断增加,3种吸附材料对BPS的去除率先升高后逐渐趋于稳定,吸附量不断降低。当BPS-MIP@MIL投加量从0.125 mg/mL增加到0.875 mg/mL时,BPS-MIP@MIL对BPS的去除速率较快。当其投加量为0.875 mg/mL时,其平均去除率为88.61%;当投加量进一步增加至1.000和1.125 mg/mL时,其平均去除率分别为90.01%和90.35%,基本趋于稳定。在BPS-MIP@MIL投加量增加过程中,吸附量从29.28 mg/g降至8.00 mg/g。由于污染物的量固定,吸附剂投加量增加致使吸附BPS的位点数量增加,因此去除率升高。而对于固定的污染物量,增加的吸附位点高于相应被吸附的BPS的量,因此吸附量下降。此外,在相同条件下,BPS-MIP@MIL对BPS的去除率和吸附量明显高于BPS-NIP@MIL和MIL100(Fe)。

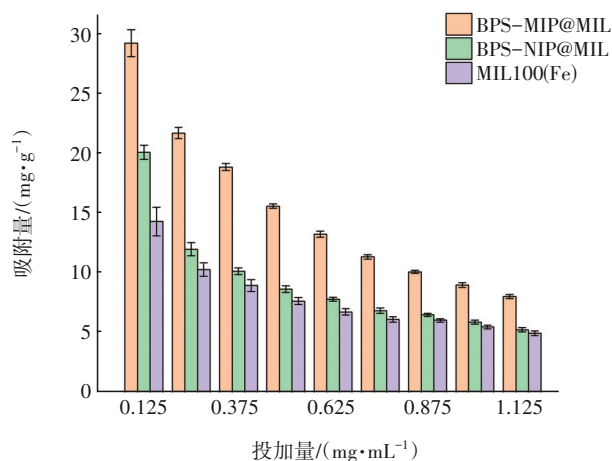


图4 吸附剂投加量对BPS去除效果的影响

Fig.4 Effect of adsorbent dosage on BPS removal

2.2.2 BPS初始浓度的影响

在吸附剂投加量为0.875 mg/mL、接触时间为3 h、溶液pH为 6.8 ± 0.2 、环境温度为25℃条件下,BPS初始浓度对BPS去除效果的影响如图5所示。可以看出,当BPS初始浓度为2~8 mg/L时,BPS-MIP@MIL对BPS的平均去除率保持在90%左右。相比之下,BPS-NIP@MIL对BPS的平均去除率从43.54%增加到53.31%,MIL100(Fe)对BPS的平均去除率从36.27%增加到46.72%,去除率均明显低于BPS-MIP@MIL。这可能是因为印迹改性后的BPS-MIP@MIL对BPS具有选择特异性,即使在较低BPS浓度下也能高效去除BPS。当BPS初始浓度达到10 mg/L时,吸附基本饱和。在BPS初始浓度增加

过程中,由于吸附剂的量固定,不断增加的BPS初始浓度提高了吸附剂利用效率,因此吸附量不断增加。

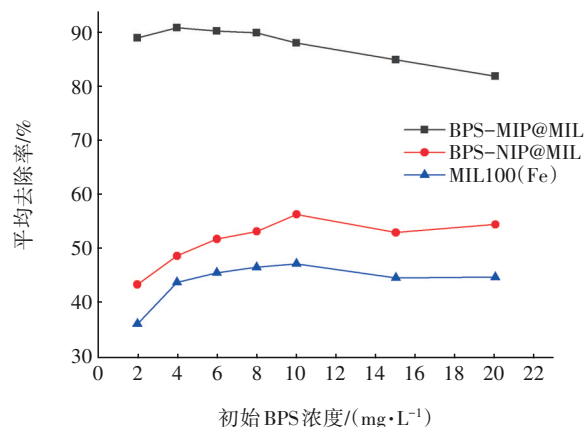


图5 BPS初始浓度对BPS去除效果的影响

Fig.5 Effect of initial BPS concentration on BPS removal

2.2.3 接触时间的影响

在吸附剂投加量为0.875 mg/mL、BPS初始浓度为10 mg/L、溶液pH为 6.8 ± 0.2 、环境温度为25℃的条件下,接触时间对BPS去除效果的影响如图6所示。可知,3种吸附剂对BPS的去除率和吸附量均随接触时间的增加呈现先升高后趋于稳定的趋势。BPS-MIP@MIL在10 min左右达到吸附平衡,相对于BPS-NIP@MIL和MIL100(Fe)在60 min左右达到吸附平衡,更为高效快速。BPS-MIP@MIL因其选择特异性优势,能在较短时间内迅速将目标污染物由溶液体系中吸附至表面,并达到吸附饱和。

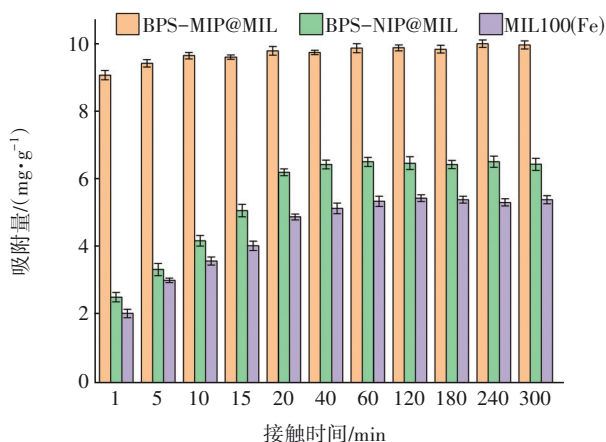


图6 接触时间对BPS去除效果的影响

Fig.6 Effect of contact time on BPS removal

2.2.4 溶液pH的影响

在吸附剂投加量为0.875 mg/mL、BPS初始浓度为10 mg/L、接触时间为10 min、环境温度为25℃的

条件下,溶液pH对BPS去除效果的影响如图7所示。可以看出,当溶液pH为4~8时,BPS-MIP@MIL对BPS的去除效果较为稳定,去除率在86.20%~89.08%之间,且pH为6时去除率最高。进一步提高pH后对BPS的去除效果有所下降,这可能是由于吸附剂表面因溶液中OH⁻的增加而带负电。BPS的pK_a为8.47,当溶液pH>9时,BPS在溶液中主要以阴离子形式存在,两者之间的静电斥力作用阻碍了BPS-MIP@MIL对BPS的吸附。当溶液pH=10时,BPS-MIP@MIL对BPS的去除率降低至81.45%。可见,BPS-MIP@MIL在中性和弱酸弱碱条件下对BPS具有较好的吸附去除效果。

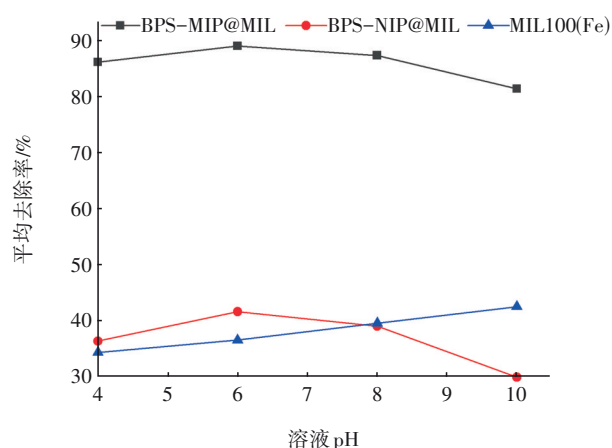


图7 溶液pH对BPS去除效果的影响

Fig.7 Effect of solution pH on BPS removal

2.2.5 环境温度的影响

在吸附剂投加量为0.875 mg/mL、BPS初始浓度为10 mg/L、接触时间为10 min、溶液pH为6的条件下,环境温度对BPS去除效果的影响如图8所示。

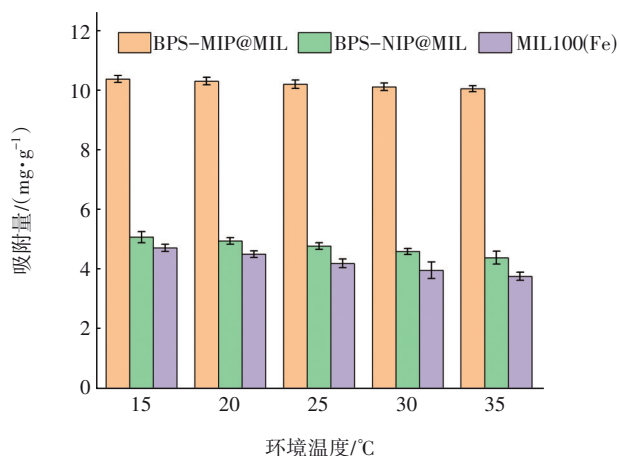


图8 环境温度对BPS去除效果的影响

Fig.8 Effect of ambient temperature on BPS removal

从图8可以看出,当环境温度从15 °C增加到35 °C时,3种材料对BPS的去除效果呈现缓慢下降的趋势。在升温过程中,BPS-MIP@MIL对BPS的去除率从90.60%下降到87.76%,吸附量从10.35 mg/g下降到10.03 mg/g,仍明显高于相同温度下BPS-NIP@MIL和MIL100(Fe)对BPS的去除效果。整体而言,环境温度对BPS-MIP@MIL去除BPS的影响较小。

综上所述,在吸附剂投加量为0.875 mg/mL、BPS初始浓度为10 mg/L、接触时间为10 min、溶液pH为6、环境温度为15 °C条件下,BPS-MIP@MIL对BPS的平均去除率为90.60%,吸附量为10.35 mg/g。相同条件下,BPS-NIP@MIL对BPS的平均去除率为44.35%,吸附量为5.07 mg/g;MIL100(Fe)对BPS的平均去除率为41.26%,吸附量为4.72 mg/g。BPS-MIP@MIL对BPS的去除率高于BPS-NIP@MIL,这表明印迹聚合物BPS-MIP@MIL对BPS具有良好的印迹效果。MIL100(Fe)分子印迹改性得到的BPS-MIP@MIL结合了分子印迹的选择性和MIL100(Fe)较大的比表面积,与原始MIL100(Fe)相比,其吸附性能显著增强。

2.2.6 竞争吸附与循环利用

相比于其他类型的吸附剂,分子印迹吸附剂的重要特性是对特定污染物的选择吸附性。为验证分子印迹改性材料BPS-MIP@MIL对BPS的吸附选择性,采用与BPS结构类似的BPA作为竞争吸附污染物,设计二元污染物混合体系进行竞争吸附实验,BPS-NIP@MIL和MIL100(Fe)作为对照组,实验结果如图9所示。

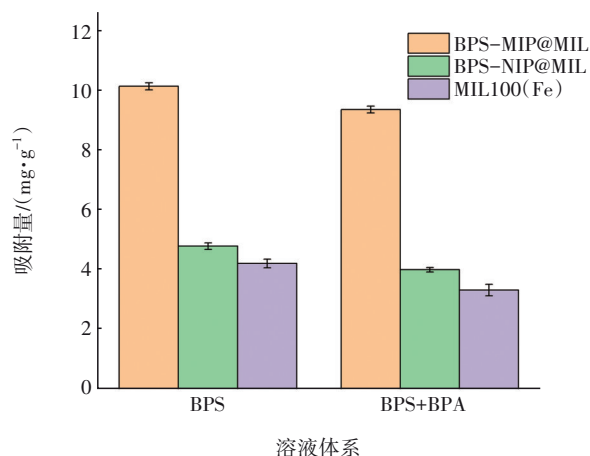


图9 竞争吸附的实验结果

Fig.9 Experimental results of competitive adsorption

在引入竞争吸附污染物BPA后,BPS-MIP@MIL对BPS的吸附量由10.13 mg/g下降至9.35 mg/g。与对照组BPS-NIP@MIL和MIL100(Fe)相比,BPS-MIP@MIL对目标污染物BPS的印迹因子 α_1 分别为2.35和2.83,对竞争污染物的印记因子 α_2 分别为0.98和0.88,选择因子 β 分别为2.39和3.24,表明其对BPS的选择特异性较好。这是由于分子印迹改性的BPS-MIP@MIL在制备过程中,模板分子BPS与功能单体相互作用,洗脱模板后,材料中保留着与BPS在结构和功能基团等方面相匹配的立体空腔,对BPS表现出优异的选择性。

BPS-MIP@MIL循环利用的实验结果如图10所示。可以看出,经7次循环利用后,BPS-MIP@MIL对BPS的去除率由87.76%下降至83.30%,吸附量由10.03 mg/g下降至9.52 mg/g。Yang等^[18]制备的分子印迹材料在4个循环后的吸附容量下降不到10%;Zhang等^[19]制备的分子印迹材料在8次循环后,吸附容量损失6.52%。本研究制备的BPS-MIP@MIL在经过7次循环利用后,仍保持初始吸附容量的94.92%,说明BPS-MIP@MIL的结构较为稳定,循环利用效果良好。

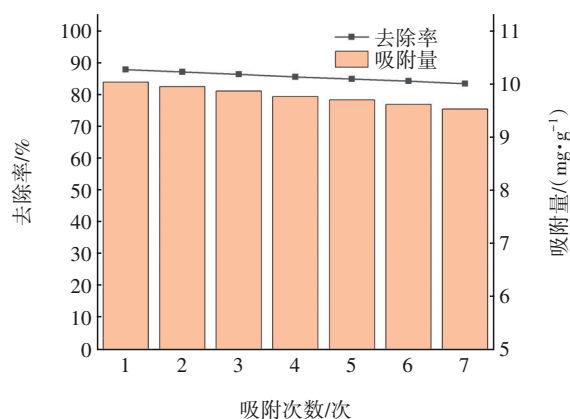


图10 BPS-MIP@MIL循环利用的实验结果

Fig.10 Experimental results of recycling experiments with BPS-MIP@MIL

2.3 吸附模型及机理分析

2.3.1 吸附模型

对BPS-MIP@MIL吸附BPS的过程进行准一级动力学模型和准二级动力学模型拟合,结果如图11所示。可以看出,该吸附过程更符合准二级动力学模型,说明BPS-MIP@MIL对BPS的吸附主要由化学吸附所控制,预测的平衡吸附量 q_m 为10.12 mg/g,

与实验中的饱和吸附量10.14 mg/g基本一致。

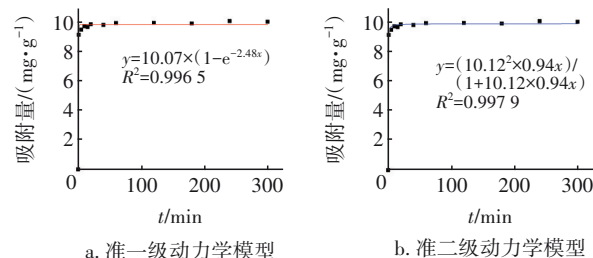


图11 BPS-MIP@MIL对BPS的吸附动力学模型

Fig.11 Adsorption kinetics models of BPS-MIP@MIL for BPS

采用Langmuir模型和Freundlich模型拟合BPS-MIP@MIL吸附BPS的过程,结果如图12所示(C_e 表示吸附平衡时污染物浓度,mg/L; q_e 表示吸附平衡时吸附剂的吸附量,mg/g)。可以看出,该吸附过程更符合Freundlich模型,表明吸附剂表层应是非均相、多层的。模型线性指数 n 的倒数值为0.79 ($0 < 1/n < 1$),说明吸附容易进行。

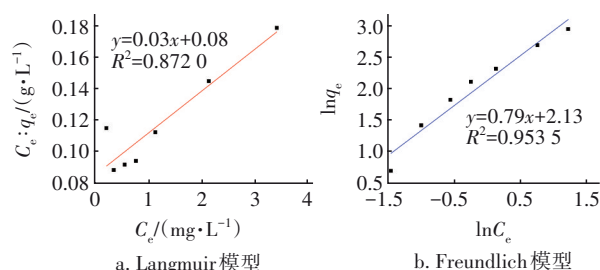


图12 BPS-MIP@MIL对BPS的等温吸附模型

Fig.12 Isothermal adsorption models of BPS-MIP@MIL for BPS

采用范德霍夫方程对BPS-MIP@MIL吸附BPS的过程进行热力学模型拟合,其拟合结果如图13所示(K 表示吸附过程中不同温度下的平衡常数)。

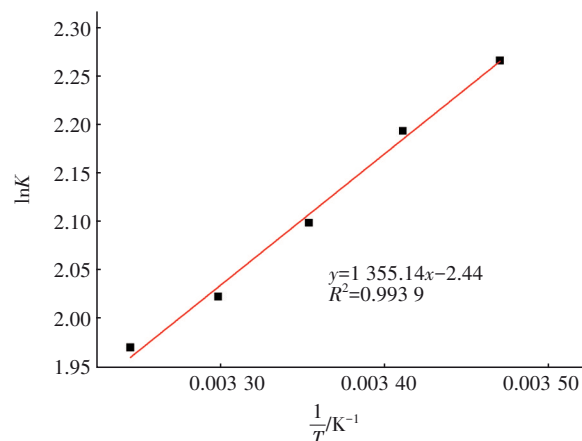


图13 热力学模型

Fig.13 Thermodynamic model

从图 13 可以看出,模型拟合情况较好($R^2=0.9939$)。各温度下(288、293、298、303、308 K), ΔG (-5.43、-5.35、-5.20、-5.10、-5.05 kJ/mol) <0 ,说明反应自发进行; ΔH (-11.27 kJ/mol) <0 ,说明吸附过程放热; ΔS [-20.29 J/(mol·K)] <0 ,属于熵减过程,表明体系的混乱度减小。其中 $-20\text{ kJ/mol}<\Delta G<0$,表明存在物理吸附^[20]。

2.3.2 机理分析

综上所述,采用 MIL100(Fe)进行分子印迹改性制得的 BPS-MIP@MIL 对 BPS 具有选择吸附性,吸附过程发生在非均相、多层的吸附剂表面,由化学吸附所控制,同时存在物理吸附。吸附过程由与 BPS 结构匹配的印迹空腔起主要作用。通过分子模拟检测印迹体系中氢键的存在。BPS-MIP@MIL 印迹体系中的氢键如图 14 所示,MAA 上羧基中的 H 可以与 BPS 上羟基中的 O 形成氢键;MAA 上羧基中的 H 可以与 BPS 上磺基中的 O 形成氢键;MAA 中羰基上的 O 可以与 BPS 上羟基中的 H 形成氢键,氢键的形成有利于特异性吸附位点的生成。

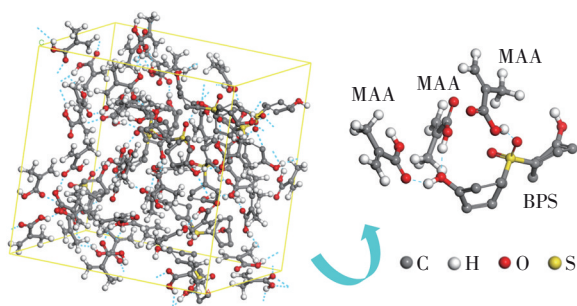


图 14 BPS-MIP@MIL 印迹体系中的氢键

Fig.14 Hydrogen bonds in imprinting system of BPS-MIP@MIL

3 结论

采用分子印迹改性 MIL100(Fe)制备了 BPS-MIP@MIL 以去除 BPS,材料表面粗糙,存在多孔结构,在吸附剂投加量为 0.875 mg/mL、BPS 初始浓度为 10 mg/L、接触时间为 10 min、溶液 pH 为 6、环境温度为 15 °C 的条件下,对 BPS 的平均去除率可达 90.60%,吸附量可达 10.35 mg/g,对 BPS 具有较高的选择吸附和循环利用性能。该吸附过程更符合准二级动力学模型和 Freundlich 等温线模型,由化学吸附所控制,且存在物理吸附,自发放热。BPS-MIP@MIL 通过与 BPS 结构匹配的印迹空腔对其产生选择吸附,其中氢键的形成有助于增强印迹位点

的官能团识别作用。

参考文献:

- [1] WU L H, ZHANG X M, WANG F, *et al.* Occurrence of bisphenol S in the environment and implications for human exposure: a short review [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 615: 87-98.
- [2] QIU W H, ZHAN H Y, HU J Q, *et al.* The occurrence, potential toxicity, and toxicity mechanism of bisphenol S, a substitute of bisphenol A: a critical review of recent progress [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 173: 192-202.
- [3] YAMAZAKI E, YAMASHITA N, TANIYASU S, *et al.* Bisphenol A and other bisphenol analogues including BPS and BPF in surface water samples from Japan, China, Korea and India [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2015, 122: 565-572.
- [4] YANG Y, SHI Y M, CHEN D, *et al.* Bisphenol A and its analogues in paired urine and house dust from South China and implications for children's exposure [J]. *Chemosphere*, 2022, 294:133701.
- [5] 任贝贝, 路杨, 王丽英, 等. 河北省市售食品中双酚 A 和双酚 S 残留状况调查与分析[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(5): 1720-1724.
REN Beibei, LU Yang, WANG Liying, *et al.* Investigation and analysis of bisphenol A and bisphenol S in market food in Hebei Province [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2021, 12(5): 1720-1724 (in Chinese).
- [6] JIN H B, XIE J H, MAO L L, *et al.* Bisphenol analogue concentrations in human breast milk and their associations with postnatal infant growth [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 259: 113779.
- [7] WANG C C, HE J Y, XU T F, *et al.* Bisphenol A (BPA), BPS and BPB-induced oxidative stress and apoptosis mediated by mitochondria in human neuroblastoma cell lines [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2021, 207: 101299.
- [8] FRENZILLI G, MARTORELL-RIBERA J, BERNARDESCHI M, *et al.* Bisphenol A and bisphenol S induce endocrine and chromosomal alterations in brown trout [J]. *Frontiers in Endocrinology*, 2021, 12: 645519.
- [9] CAI J, ZHANG Y. Enhanced degradation of bisphenol S by persulfate activated with sulfide-modified nanoscale zero-valent iron [J]. *Environmental Science and*

- Pollution Research, 2022, 29(6): 8281-8293.
- [10] HUANG W C, JIA X F, LI J Y, *et al.* Dynamics of microbial community in the bioreactor for bisphenol S removal[J]. Science of the Total Environment, 2019, 662: 15-21.
- [11] GOYAL N, BARMAN S, BULASARA V K. Efficient removal of bisphenol S from aqueous solution by synthesized nano-zeolite secony mobil-5 [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2018, 259: 184-194.
- [12] LIU B Y, LIU M X, XIE Z Y, *et al.* Performance of defective Zr-MOFs for the adsorption of anionic dyes [J]. Journal of Materials Science, 2022, 57(9): 5438-5455.
- [13] KASULA M, LE T, THOMSEN A, *et al.* Silver metal organic frameworks and copper metal organic frameworks immobilized on graphene oxide for enhanced adsorption in water treatment [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 439: 135542.
- [14] 姜杰, 付秋平, 余磊, 等. MOF(Ni)-74对废水中偶氮染料刚果红的吸附性能研究[J]. 化学试剂, 2021, 43(11): 1466-1472.
- LOU Jie, FU Qiuping, YU Lei, *et al.* Adsorption performance of azo dyes Congo red in wastewater by MOF(Ni)-74[J]. Chemical Reagents, 2021, 43(11): 1466-1472 (in Chinese).
- [15] 梁建军, 向冰彦, 何芹, 等. PAEs同分异构体双模板分子印迹聚合物的制备及性能 [J]. 哈尔滨工业大学学报, 2020, 52(11): 46-52.
- LIANG Jianjun, XIANG Bingyan, HE Qin, *et al.* Preparation and properties of double template molecularly imprinted polymers with phthalate isomers [J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2020, 52(11): 46-52 (in Chinese).
- [16] GUESH K, CAIUBY C A D, MAYORAL A, *et al.* Sustainable preparation of MIL-100 (Fe) and its photocatalytic behavior in the degradation of methyl orange in water [J]. Crystal Growth & Design, 2017, 17(4): 1806-1813.
- [17] LI X T, WAN J Q, WANG Y, *et al.* Selective removal and persulfate catalytic decomposition of diethyl phthalate from contaminated water on modified MIL100 through surface molecular imprinting[J]. Chemosphere, 2020, 240: 124875.
- [18] YANG X, CHEN J, LIU H, *et al.* Molecularly imprinted polymers based on zeolite imidazolate framework-8 for selective removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2019, 570: 244-250.
- [19] ZHANG Y F, REN J Q, YANG Z T, *et al.* Fabrication of surface-imprinted magnetic wrinkled microspheres and their specific adsorption of BSA [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2021, 60(30): 11277-11288.
- [20] BEKÇI Z, SEKI Y, YURDAKOÇ M K. A study of equilibrium and FTIR, SEM/EDS analysis of trimethoprim adsorption onto K10 [J]. Journal of Molecular Structure, 2007, 827(1/3): 67-74.
- 作者简介:**梁建军(1974-),男,河南上蔡人,博士,副教授,主要从事饮用水安全控制技术等方面的研究。
E-mail:liangjianjun98@126.com
收稿日期:2022-06-13
修回日期:2022-11-29

(编辑:任莹莹)

珍惜水,爱护水,以水促和平