

基于分子印迹纳米结构聚合物选择性去除 养殖水环境中莠去津

左宏琳¹, 时衍伟¹, 尤金杰¹, 陆茵²,
孙爱丽¹, 张泽明¹, 史西志¹

(1. 宁波大学 海洋学院, 浙江 宁波 315823; 2. 宁波大学 食品与药学学院, 浙江 宁波 315823)

摘要: 本研究建立了一种基于分子印迹纳米结构聚合物 (molecularly imprinted polymers, MIPs) 的选择性去除养殖水环境中莠去津 (atrazine, ATR) 残留的技术。采用沉淀聚合法, 以 ATR 为模板分子、甲基丙烯酸 (methacrylic acid, MAA) 为功能单体、乙腈 (acetonitrile, ACN) 为致孔剂、二甲基丙烯酸乙二醇酯 (ethylene dimethacrylate, EGDMA) 为交联剂, 通过优化 ATR、MAA 和 EGDMA 的摩尔比例, 成功制备了对 ATR 具有特异性吸附能力的 MIPs。进一步通过扫描电镜、傅里叶变换红外光谱和吸附实验等方法, 对 MIPs 的表面形态、结构组成及其吸附性能进行了表征与分析; 并考察了 pH、NaCl 浓度和腐殖酸 (humic acid, HA) 对 MIPs 吸附性能的影响。结果表明, 所制备的 MIPs 具有规则的微球状结构和良好的印迹识别性能; 在 pH 为 6.0、NaCl 和 HA 的质量浓度分别为 4.0% 和 10.0% 的条件下, MIPs 的最大吸附量为 14.80 mg/g, 且吸附平衡时间小于 30 min; 该方法制备的 MIPs 在养殖水环境中对 ATR 残留的快速、高效去除具有较好的应用潜力。

关键词: 分子印迹; 莠去津; 吸附; 养殖水环境

中图分类号: S969.38

文献标识码: A

文章编号: 1007-6336(2025)04-0615-07

The application of molecular imprinting nanostructured polymers for selective removal of atrazine in aquaculture water environments

ZUO Honglin¹, SHI Yanwei¹, YOU Jinjie¹, LU Yin², SUN Aili¹,
ZHANG Zeming¹, SHI Xizhi¹

(1. School of Marine Sciences, Ningbo University, Ningbo 315823, China; 2. College of Food and Pharmaceutical Sciences, Ningbo University, Ningbo 315823, China)

Abstract: A technique for selective removal of atrazine (ATR) residues in aquaculture aqueous environment based on molecularly imprinted nanostructured polymers (MIPs) was established. Under the optimal molar ratio of template molecules, functional monomers and crosslinkers, MIPs were synthesized by precipitation polymerization with ATR as template molecule, methacrylic acid (MAA) as functional monomer, ethylene dimethacrylate (EGDMA) as cross-linking agent. Furthermore, the surface morphology, structure composition and adsorption properties of MIPs were characterized by scanning electron microscopy, fourier transform infrared spectroscopy and adsorption experiments. The effects of pH, ion concentration and humic acid (HA) on the adsorption performance of MIPs were also investigated. The results demonstrated that the prepared MIPs

收稿日期: 2024-05-30, 修订日期: 2024-08-29

基金项目: 浙江省公益项目 (LGF21C190001); 浙江省重点研发项目 (2023C02038)

作者简介: 左宏琳 (1997—), 女, 重庆人, 硕士研究生, 主要研究方向为污染物去除与生物毒理学, E-mail: dhn84@126.com

通信作者: 史西志 (1979—), 教授, 博士生导师, 研究方向为海洋环境健康与水产品安全, E-mail: shixizhi@nbu.edu.cn

exhibited a regular microspherical structure and good imprinting recognition capability. When pH 6.0, NaCl 4.0% and humic acid (HA) content 10.0%, the maximum adsorption capacity of the developed MIPs was 14.80 mg/g, and the adsorption equilibrium time was less than 30 min. The developed MIPs by this method could be used for the rapid and highly efficient removal of ATR residues in aqueous environment.

Key words: molecular imprinting; atrazine; adsorption; aquaculture water environment

莠去津(atrazine, ATR), 又名阿特拉津, 是一种广泛应用于玉米、高粱、甘蔗等作物种植过程中以控制阔叶杂草的三嗪类除草剂^[1]。由于具有难降解和易于富集的特性, ATR 可在环境中发生迁移转化, 并通过食物链对生物及人类健康产生毒副作用。已有研究表明, 三嗪类除草剂对动物的生长、发育、免疫和内分泌系统产生影响, 并可导致人体子宫系统受损、卵巢功能障碍、肝损伤和心血管功能障碍^[2-4]。由于其在环境中的持久性和较强的毒性效应, 1998 年, 美国国家环保局将其归为“农药类内分泌干扰物(endocrine disrupting pesticides)”, 并被列为危及人体和生物健康的“内分泌干扰物质”之一。目前, 我国规定在饮用水中 ATR 的最大残留量不得超过 0.004 mg/L^[5]; 董晓丽研究发现, 当养殖水体中 ATR 的残留量为 0.5 ~ 2.0 mg/L 时, 会导致底层水环境中节肢动物的生物量降低 50%, 尤其是长期暴露在较高浓度的 ATR 中, 可引起黑鲈体内求偶激素雌二醇和酮丁糖浓度的显著上升^[6]。此外, ATR 对水生植物的生长、繁殖和藻类光合作用的抑制效应也被证实。因此, 鉴于 ATR 在环境中的持久性和水生生物中的蓄积特性, 其对环境 and 人类健康构成了潜在威胁。

目前, 三嗪类除草剂的去除技术主要包括物理吸附法、生物降解法和化学降解法^[7-9], 其中, 物理吸附法主要依赖于吸附材料, 通过其高效吸附以达到去除环境中三嗪类除草剂的目的, 该方法具有操作简单、可循环利用、无有毒副产物产生和去除效率高等优点^[10-11]; 然而, 在实际应用中, 由于环境样品基质成分复杂, 传统吸附材料对目标污染物的吸附能力受到一定限制^[5]。分子印迹纳米结构聚合物(molecularly imprinted polymers, MIPs)作为一类对模板分子具有特定识别位点、互补空间构型的高分子聚合物, 对目标污染物表现出较高的选择性和亲和力, 在污染物的吸附去除方面表现出良好的应用

潜力^[12-13]。目前, MIPs 的制备方法有沉淀聚合、反相微乳液法等, 其中沉淀聚合法制备的 MIPs 因具有优异的比表面积和较高的产量而受到研究人员的青睐。

因此, 本研究采用沉淀聚合法, 以 ATR 为模板分子、甲基丙烯酸(methacrylic acid, MAA)为功能单体、二甲基丙烯酸乙二醇酯(ethylene dimethacrylate, EGDMA)为交联剂, 通过对模板分子与功能单体比例、交联剂和致孔剂用量进行优化, 获得对 ATR 具有最佳吸附性能的 MIPs; 进一步利用扫描电镜、傅里叶变换红外光谱和吸附实验等方法对 MIPs 的理化特性进行表征, 并重点考察不同 pH、NaCl 和腐殖酸(humic acid, HA)浓度条件下, MIPs 对 ATR 的吸附特性。本研究可为水环境中 ATR 的选择性去除提供重要的理论基础和技术支持。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

ATR、扑草净(prometryn, PMN)、莠灭净(ameetryn, ATN)、西玛津(simazine, SMZ)、环丙津(cyprazine, CYP)、扑灭津(propazine, PPZ)、环嗪酮(hexazinone, HEX)的结构式如图 1 所示, 购自上海安谱实验科技股份有限公司, EGDMA、MAA 购自美国 Sigma 公司; 偶氮二异丁腈(AIBN)、NaCl、HA、乙腈、甲醇、乙酸(分析纯)购自上海国药集团化学试剂有限公司(上海, 中国)。

仪器: LC-20A 高效液相色谱仪(日本 Shimadzu 岛津公司); S4800 场发射扫描电镜冷场(日本 Hitachi 公司); Nicolet 6700 傅里叶变换红外光谱仪(美国 Thermo 公司); EUROSTAR 20 机械搅拌器和 GENIUS 3 涡旋混合器(德国 IKA 公司)。

1.2 液相色谱方法

色谱柱为 C18 色谱柱(4.6 mm i.d. × 250 mm, 5 μm); 柱温为 25 °C; 检测器为 SPD-16, 检测波

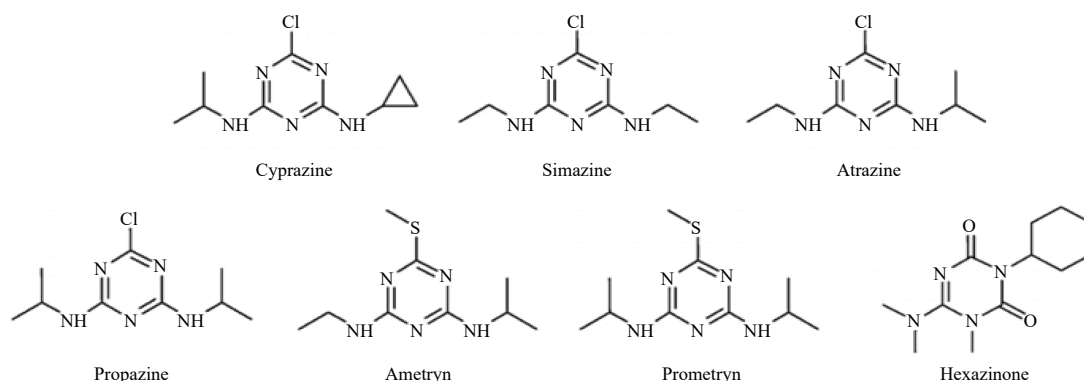


图1 三嗪类除草剂结构式

Fig. 1 Triazine herbicide structural formula

长为 220 nm; 流动相为甲醇: 水=80: 20($v: v$); 洗脱方式采用等度洗脱, 流速为 1.0 min/mL, 进样体积为 10.0 μL 。

1.3 MIPs 的制备

精确量取 45.0 mL 乙腈置于双颈圆底烧瓶中, 并依次加入 1.0 mmol ATR 和 4.0 mmol MAA, 超声混匀 5 min, 在 4 $^{\circ}\text{C}$ 条件下预聚合 30 min。随后向其中加入 6.0 mmol EGDMA、80.0 mg AIBN, 再次超声混匀 3 min, 通入氮气 10 min 以去除氧气, 密闭置于 65 $^{\circ}\text{C}$ 水浴锅中, 以 150 r/min 的速度搅拌反应 24 h。反应完成后, 将溶液转移至 50 mL 离心管中, $8.0 \times 10^3 \text{ g}$ 离心 10 min。最后, 将获得的聚合物置于索氏提取器内, 使用甲醇: 乙酸($v: v=9: 1$)进行洗脱, 每 8 h 更换一次洗脱液, 直至洗脱液中无 ATR 检出。同步制备对照聚合物(non-imprinted polymers, NIPs)。

1.4 MIPs 理化特性及吸附性能分析

理化特性表征: 利用扫描电镜(scanning electron microscope, SEM)观察 MIPs 的表面形态及其尺寸; 采用傅里叶变换红外光谱(fourier translation-infrared spectroscopy, FT-IR)技术分析 MIPs 的功能基团。

吸附性能分析: 准确称取 10.0 mg MIPs 置于 10 mL 离心管内, 然后分别加入 5.0 mL (100.0 mg/L) 配制好的 ATR 溶液(已预先配制成不同 pH、离子强度或含有不同浓度的 HA)。将上述离心管置于恒温摇床中, 设定温度为 25 $^{\circ}\text{C}$, 以 150 r/min 振荡 12 h。振荡结束后, 以 $1.0 \times 10^4 \text{ g}$ 离心 10 min, 取上清液。上清液经 0.22 μm 滤膜过滤后利用高效液相色谱(HPLC)进行定量分

析, 每组实验设置 3 个平行。

1.5 选择性吸附实验

准确称取 10.0 mg MIPs 置于 10 mL 离心管内, 分别加入 5.0 mL 乙腈配制的 CYP、SMZ、ATR、PPZ、PMN、HEX、ATN 溶液(浓度为 100.0 mg/L), 在 25 $^{\circ}\text{C}$ 和 150 r/min 条件下振荡 2 h, 振荡结束后, 以 $1.0 \times 10^4 \text{ g}$ 离心 10 min, 取上清液经 0.22 μm 滤膜过滤, 采用 HPLC 定量分析, 每组实验设置 3 个平行。

2 结果与讨论

2.1 MIPs 的制备

模板分子与功能单体之间的相互作用是决定 MIPs 特异性识别位点形成的关键, 进而影响聚合物的吸附性能^[14], 本研究首先探讨了模板分子 ATR 与功能单体 MAA 不同比例对 MIPs 吸附性能的影响, 结果如图 2A 所示。当 ATR 与 MAA 比例为 1: 4 时, 吸附量达到最大值(14.21 mg/g), 随着 MAA 的进一步增加, MIPs 的吸附量呈现下降趋势; 相反, 当 ATR 与 MAA 比例小于 1: 4 时, MIPs 上的特异性识别位点较少, 吸附量也随之减少。因此, 选择 ATR 与 MAA 比例为 1: 4 作为合成 MIPs 的最优比例。

通常, 交联剂的用量可显著影响 MIPs 的比表面积等结构特性^[15], 本研究探讨了不同交联剂用量对 MIPs 吸附性能的影响, 结果如图 2B 所示。当交联剂用量为 6.0 mmol 时, MIPs 对 ATR 具有最大的吸附量, 达到 14.63 mg/g; 当交联剂用量过多时, 获得的 MIPs 交联度过高、机械强度过大, 导致印迹孔腔变得狭小且缺乏弹性, 使

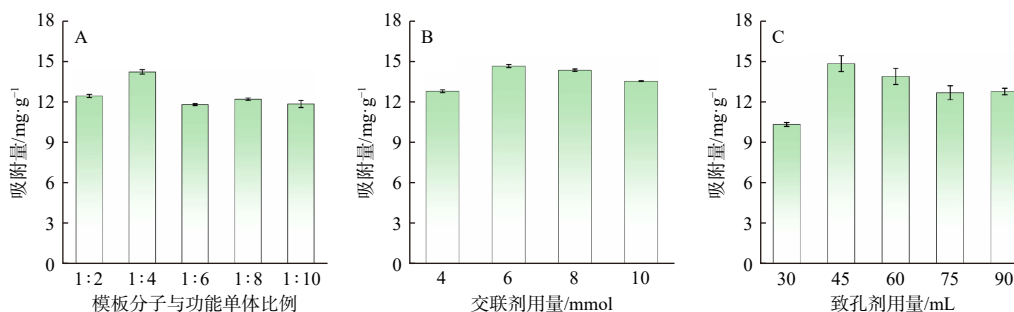


图2 模板分子(ATR)与功能单体(MAA)比例以及交联剂(EGDMA)用量、致孔剂用量对MIPs吸附ATR的影响

Fig. 2 Effects of the ratio of template molecule to functional monomer, the amount of crosslinking agent and pore-causing agent on the adsorption of ATR by MIPs

得模板分子很难进入,进而导致聚合物的吸附性能降低^[16];相反,当交联剂用量降低时,所获得的聚合物机械强度较低,表面和内部的印迹孔腔易于塌陷,从而导致识别位点数量减少、吸附性能降低。因此,选择6.0 mmol EGDMA作为合成MIPs的最佳用量。

致孔剂在MIPs的合成过程中具有形成孔隙和作为反应介质的双重作用,因此致孔剂的用量对MIPs的吸附性能有着至关重要的影响^[17]。因此,在ATR:MAA:EGDMA的摩尔比为1:4:6的条件下,研究了不同用量致孔剂对MIPs吸附性能的影响,结果如图2C所示。当致孔剂用量为45.0 mL时,MIPs吸附量最大,达到14.80 mg/g;而当致孔剂用量过多或不足时都会影响MIPs的吸附性能;致孔剂用量过多可导致MIPs内部交联度下降、特异性印迹识别位点固定化程度减弱,降低MIPs的吸附性能;当致孔剂用量不足时,形成的MIPs易发生团聚、分散性差,从而导致比表面积降低和特异性识别位点减少,降低吸附性能;此外,过量的致孔剂还会延长MIPs的生成时间,显著降低聚合物的产率。因此,本研究中止致孔剂最佳用量为45.0 mL。

2.2 MIPs理化特性分析

利用SEM对MIPs的形态特征进行分析,结果如图3所示。MIPs和NIPs均具有较好的分散性,其中,MIPs呈规则的微球状,粒径约为1.1 μm ,而NIPs粒径约为300.0 nm,大小不一,表面比较光滑。

为鉴定MIPs表面的官能团,通过FT-IR技术对MIPs进行了分析,结果如图4所示。以

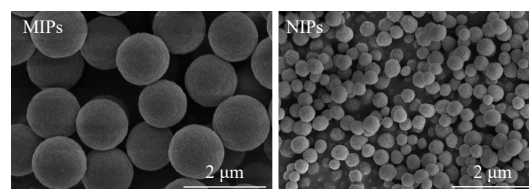


图3 MIPs和NIPs的SEM

Fig. 3 SEM images of MIPs and NIPs

EGDMA为交联剂合成MIPs,1155 cm^{-1} 处的吸收峰对应C-O-C的伸缩振动,这主要源于EGDMA自身结构含有C-O-C基团;在1455 cm^{-1} 处的吸收峰代表C-H伸缩振动,而1736 cm^{-1} 处的吸收峰归因于C=O伸缩振动;此外,3547 cm^{-1} 的宽吸收峰是羟基(O-H)伸缩振动峰。以上结果表明,功能单体MAA与交联剂EGDMA均参与了MIPs的制备过程,成功获得了MIPs^[18]。

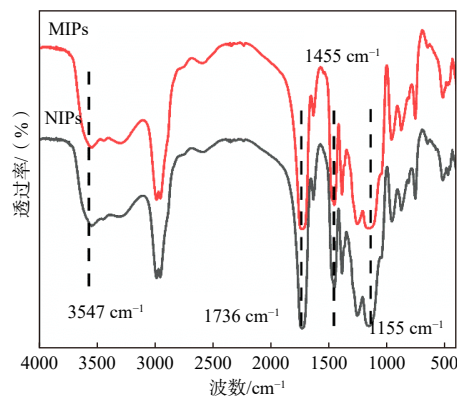


图4 MIPs和NIPs的FT-IR

Fig. 4 FT-IR images of MIPs and NIPs

2.3 MIPs的吸附性能分析

ATR是一种具有弱酸性的有机污染物,其 pK_a 值为1.68。本研究制备的MIPs表面含有大

量羧基,同样表现出弱酸性特征。环境 pH 的改变,可使 ATR 等三嗪类除草剂发生电离,改变其在环境中的存在状态,并对 MIPs 的吸附性能产生影响^[19]。因此,本研究首先探究了不同 pH 溶液对 MIPs 吸附性能的影响,结果如图 5A 所示。当溶液 pH 为 6.0 时, MIPs 吸附量达到最大值,这是因为 MIPs 表面的羧酸功能基团发生了电离,而 ATR 则主要以非质子化形式存在,二者

通过氢键相互作用,实现了最佳的结合效果和最大的结合能。随着溶液 pH 的逐渐升高或降低, MIPs 的吸附性能均有所下降,主要原因是,当溶液 pH 升高时,溶液呈现碱性,而过量的 OH⁻会破坏 MIPs 上的羧基,从而导致吸附量降低;当溶液 pH 降低时,溶液中 H⁺的增加会减弱 ATR 与 MIPs 之间的氢键作用,导致吸附性能下降。

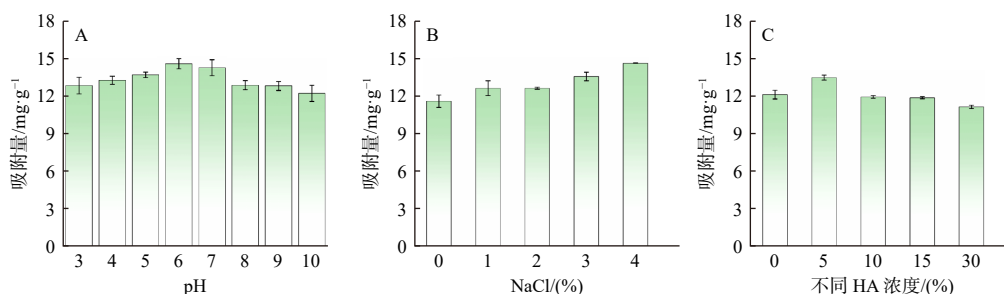


图 5 pH、NaCl 和 HA 对 MIPs 吸附莠去津的影响

Fig. 5 Effects of pH, NaCl and HA on adsorption of atrazine by MIPs

为进一步研究离子强度对 MIPs 吸附性能的影响,本研究设置了质量浓度为 0.0%、1.0%、2.0%、3.0%、4.0% 的 NaCl 梯度溶液。由图 5B 可以看出,离子强度对 MIPs 的吸附能力没有显著影响,但是随着 NaCl 浓度的增加, MIPs 的吸附能力略有提升。这主要是由于盐析效应降低了 ATR 在水中的溶解度,从而提高了 MIPs 对 ATR 的吸附量^[12]。通常, HA 在环境中的含量丰富,常作为干扰物用于评估吸附材料对目标分析物的吸附性能。本研究对不同质量浓度的腐殖酸对 MIPs 吸附效果的影响进行了考察,结果如图 5C 所示。当 HA 的浓度为 5.0% 时, MIPs 显示出最大的吸附量,这是由于 HA 自身具有羧酸官能团,当 HA 浓度较低时,能提高 MIPs 对 ATR 的吸附能力;然而,当 HA 浓度过高时, HA 的羧酸官能团会与 ATR 发生相互作用,从而影响 MIPs 对 ATR 的吸附性能,导致吸附量降低^[8]。以上结果表明, MIPs 对 ATR 具有较好的吸附性能。

2.4 MIPs 性能评估

通常情况下, MIPs 对特定的某一种或某一类分子表现出较好的选择性^[20]。为了深入探究 MIPs 的选择性吸附性能,本研究选取了 ATR 及

其 6 种结构类似物 (CYP、SMZ、PPZ、ATN、PMN 和 HEX) (图 1) 考察 MIPs 的选择吸附性能,结果如图 6A 所示。MIPs 对含有氯原子和甲硫基的三嗪类除草剂表现出良好的特异性识别能力;然而,由于 HEX 在结构上与含氯、含甲硫基的这类除草剂相差较大,导致其无法与 MIPs 上的结合位点特异性结合,因此对 HEX 的识别性能较差。以上结果表明,获得的 MIPs 在去除水中 ATR 等三嗪类除草剂方面具有良好的应用前景。

此外,稳定性、重现性和重复使用性是评估 MIPs 实际应用性能的重要指标。由图 6B 可以看出,在 7 d 的测试周期内,制备的 MIPs 对 ATR 的吸附量虽略有下降,但整体吸附效果基本保持一致,这表明制备的 MIPs 具有良好的稳定性;同时,图 6C 表明,在 5 个合成批次中, MIPs 对 ATR 的吸附量基本保持一致,表明该方法具有良好的重现性;图 6D 表明,在 5 次重复洗脱后, MIPs 对 ATR 的吸附量均有所下降,这是由于重复的洗脱过程可能对 MIPs 表面的印迹位点产生破坏,进而降低了其特异性吸附的能力,导致 MIPs 对 ATR 的吸附效果减弱,但仍保持 81% 以上的

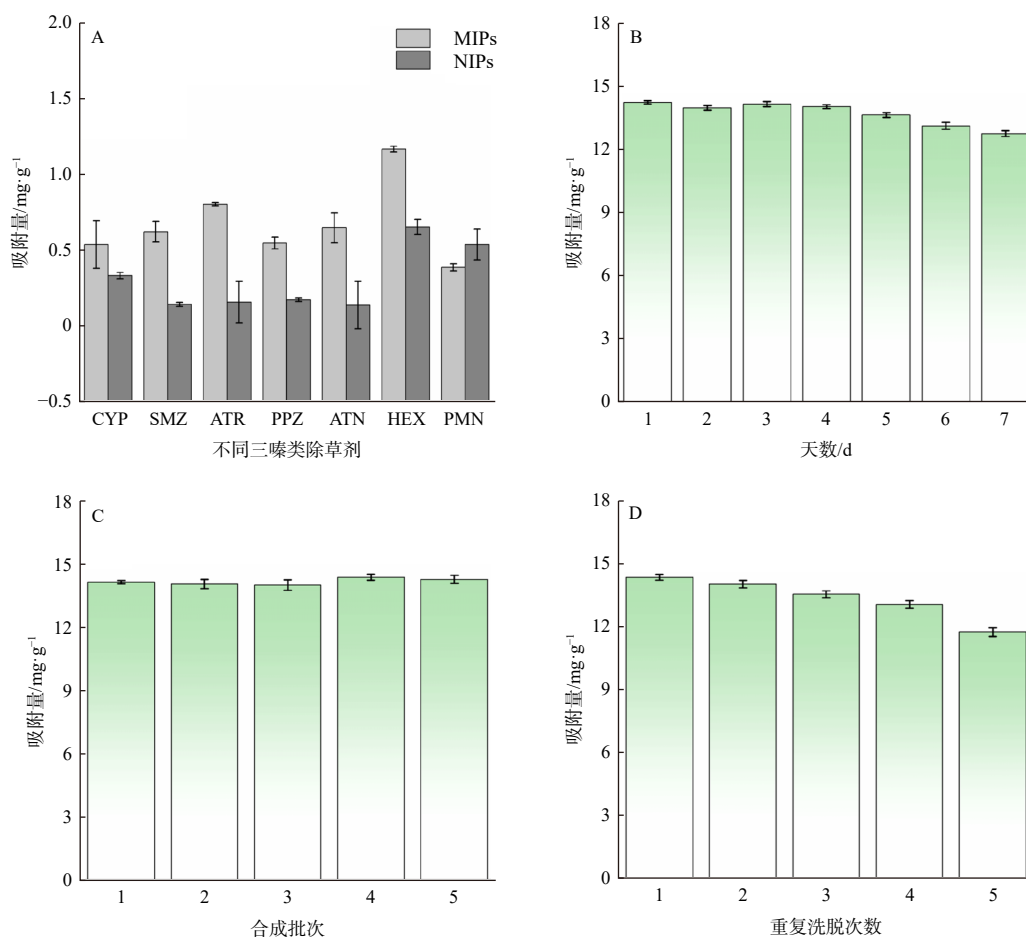


图6 三嗪类除草剂种类、贮藏天数、合成批次、重复洗脱次数对 MIPs 的吸附性能影响

Fig. 6 Effects of triazine herbicide species, storage days, synthetic batch and repeated elution times on the adsorption properties of MIPs

吸附性能,尤其是重复使用3次时,MIPs对ATR的吸附效果依然保持良好(92%以上),这说明MIPs具有较好的重复使用性。

2.5 MIPs对实际海水养殖环境中莠去津残留的去除性能研究

本研究探讨了MIPs对海水养殖环境中ATR残留的动态吸附性能,结果如图7所示。MIPs在30 min内基本达到了吸附平衡,尤其在最初的5 min内,MIPs可快速吸附残留的ATR,这一现象归因于洗脱后的MIPs表面及内部有大量的特异性识别位点,这些位点能在短时间内与溶液中的ATR分子快速结合,从而实现对目标分子的快速去除。同时,与NIPs相比,MIPs的吸附能力是NIPs的两倍,表明MIPs在其表面形成了更多的特异性结合位点,能够高效地吸附去除水环境中残留的ATR。

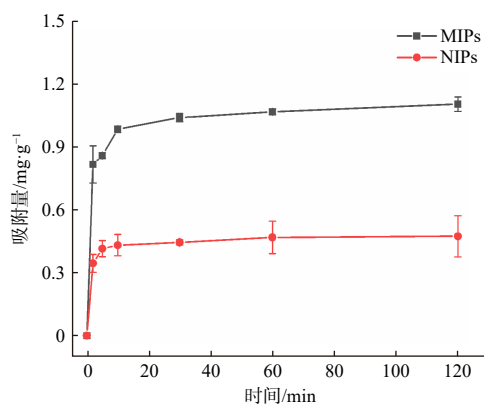


图7 MIPs和NIPs的吸附动力学曲线

Fig. 7 Adsorption kinetics curves of MIPs and NIPs

3 结论

(1)本研究采用沉淀聚合法,以ATR为模板分子、MAA为功能单体、EGDMA为交联剂、乙

脲为致孔剂,通过优化 ATR 与 MAA 比例、交联剂和致孔剂用量,成功制备了特异性识别 ATR 的 MIPs;进一步利用 SEM、FT-IR 以及吸附实验等方法对 MIPs 进行全面的表征。结果表明,制备的 MIPs 呈球形结构,并对 ATR 表现出良好的选择性。

(2)制备的 MIPs 对含氯和甲硫基的三嗪类除草剂表现出一定的吸附能力。进一步研究溶液 pH、离子强度以及 HA 含量对 MIPs 吸附性能的影响,证实了 MIPs 在实际环境应用中的潜力,可用于水环境中残留 ATR 的高效选择性去除。

(3)鉴于污染物去除经济成本和 MIPs 的专一吸附,未来研究应着重于复合 MIPs 的集成化和规模化制备,以期在复杂的水环境中实现对多种污染物的同步高效去除。

参考文献:

- [1] XUE Y, ZHANG Z M, ZHANG R R, et al. Aquaculture-derived distribution, partitioning, migration, and transformation of atrazine and its metabolites in seawater, sediment, and organisms from a typical semi-closed mariculture bay[J]. Environmental Pollution, 2021, 271: 116362.
- [2] ALMASI H, TAKDASTAN A, JAAFARZADEH N, et al. Spatial distribution, ecological and health risk assessment and source identification of atrazine in Shadegan international wetland, Iran[J]. Marine Pollution Bulletin, 2020, 160: 111569.
- [3] DENG S J, CHEN C R, WANG Y H, et al. Advances in understanding and mitigating Atrazine's environmental and health impact: A comprehensive review[J]. Journal of Environmental Management, 2024, 365: 121530.
- [4] ZHAO X Y, WANG B N, SONG X, et al. Synergistic developmental effects of zebrafish exposed to combined perfluorooctanoic acid and atrazine[J]. Chemosphere, 2024, 358: 142080.
- [5] 薛南冬, 王洪波, 徐晓白. 水环境中农药类内分泌干扰物的研究进展[J]. 科学通报, 2005, 50(22): 2441-2449.
- [6] 董晓丽. 莠去津对斑马鱼解毒酶系的影响及 DNA 损伤研究[D]. 泰安: 山东农业大学, 2009.
- [7] MOREIRA A J, BORGES A C, GOUVEA L F C, et al. The process of atrazine degradation, its mechanism, and the formation of metabolites using UV and UV/MW photolysis[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2017, 347: 160-167.
- [8] 汤家喜, 朱永乐, 刘悦, 等. 生物炭对农业面源污染物中农药分子的吸附性能研究[J]. 环境工程技术学报, 2020, 10(6): 1057-1062.
- [9] GEED S R, PRASAD S, KUREEL M K, et al. Biodegradation of wastewater in alternating aerobic-anoxic lab scale pilot plant by *Alcaligenes* sp. S₃ isolated from agricultural field[J]. Journal of Environmental Management, 2018, 214: 408-415.
- [10] ATARODI H, FAGHIHIAN H. Selective photodegradation of atrazine by a novel molecularly imprinted nanophotocatalyst prepared on the basis of chitosan[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2019, 382: 111892.
- [11] LI X, MA X G, HUANG R F, et al. Synthesis of a molecularly imprinted polymer on mSiO₂@Fe₃O₄ for the selective adsorption of atrazine[J]. Journal of Separation Science, 2018, 41(13): 2837-2845.
- [12] SENOSY I A, LU Z H, ABDELRAHMAN T M, et al. The post-modification of magnetic metal-organic frameworks with β -cyclodextrin for the efficient removal of fungicides from environmental water[J]. Environmental Science: Nano, 2020, 7(7): 2087-2101.
- [13] 骆祥. 分子印迹复合膜对水中内分泌干扰物的特异性去除研究[D]. 桂林: 桂林电子科技大学, 2023.
- [14] XIE W M, WU Y, YAN W Y, et al. The erythromycin sorption removal at environmentally relevant concentration based on molecular imprinted polymer: Performance and mechanism[J]. Environmental Pollution, 2023, 336: 122425.
- [15] ZHOU S X, LIN X T, WANG J, et al. Novel hydrocortisone magnetic molecularly imprinted polymers: Preparation, characterization, and application[J]. Food Chemistry, 2023, 421: 136196.
- [16] SHI X Z, WU A B, QU G R, et al. Development and characterisation of molecularly imprinted polymers based on methacrylic acid for selective recognition of drugs[J]. Biomaterials, 2007, 28(25): 3741-3749.
- [17] CHENG Y, LIU H D, KUANG L X, et al. Preparation and evaluation of molecularly imprinted polymers based on magnetic graphene oxide for selective extraction and determination of quercetin in red wine[J]. Microchemical Journal, 2023, 190: 108716.
- [18] 喻锋, 潘浪胜, 刘跃进, 等. 双酚 F 分子印迹聚合物的制备及其对水相中双酚 F 吸附性能的研究[J]. 分析科学学报, 2017, 33(4): 493-498.
- [19] 赵庆. 莠去津磁性分子印迹材料制备与吸附应用研究[D]. 合肥: 安徽建筑大学, 2016.
- [20] ZHOU T Y, DING L, CHE G B, et al. Recent advances and trends of molecularly imprinted polymers for specific recognition in aqueous matrix: Preparation and application in sample pretreatment[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2019, 114: 11-28.

(本文编辑: 胡莹莹)