

李天翠, 王飞华, 梁 威. 吸附法去除水环境中邻苯二甲酸酯类污染的研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(8): 1565–1573.

LI Tian-cui, WANG Fei-hua, LIANG Wei. A review on phthalates removal using adsorption in aqueous environments[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(8): 1565–1573.

吸附法去除水环境中邻苯二甲酸酯类污染的研究进展

李天翠^{1,2}, 王飞华¹, 梁 威^{1*}

(1. 中国科学院水生生物研究所淡水生态与生物技术国家重点实验室, 武汉 430072; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要:邻苯二甲酸酯类(Phthalic acid esters, PAEs)是一类应用广泛的增塑剂,主要添加在塑料制品、橡胶、医疗器械和儿童玩具中。PAEs通过废水排放、大气干湿沉降、塑料废弃物渗出等途径进入饮用水、地表水和地下水环境中,由于其具有致畸、致癌和致突变作用,并对鱼类、哺乳类动物具有内分泌干扰效应,因此引起了全世界的广泛关注。本文综述了目前常用的吸附方法去除水环境中PAEs的效果和机理,重点阐述了活性炭、壳聚糖、生物质、黏土矿物、人工树脂、膜材料、纳米材料、分子印迹聚合物等新型材料对PAEs的吸附效果、吸附性能和机理,对这些材料吸附去除PAEs的优缺点做了简单总结,并对吸附法去除PAEs的发展前景进行了展望。

关键词:吸附;邻苯二甲酸酯类;水环境;研究进展

中图分类号:X52 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2018)08-1565-09 doi:10.11654/jaes.2017-1601

A review on phthalates removal using adsorption in aqueous environments

LI Tian-cui^{1,2}, WANG Fei-hua¹, LIANG Wei^{1*}

(1.State Key Laboratory of Freshwater Ecology and Biotechnology, Institute of Hydrobiology, Chinese Academy of Science, Wuhan 430072, China; 2.University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Phthalate esters (PAEs) are widely-used plasticizers added to plastic products, rubber materials, medical implements, and toys to improve plasticity. Over the last decades, the occurrence of PAEs in drinking water, surface water, and ground water is largely due to wastewater discharge, dry and wet deposition, and leachates from plastic waste. PAE-contaminated water has been linked to teratogenesis, mutagenicity and endocrine disruption in the reproduction system of fish and mammals, and has known carcinogenic effects. This work presents a review of current and future adsorptive materials used for phthalate removal from aquatic environments. Adsorbents include activated carbon and its derivatives, chitosan and modified chitosan, biochar, clay minerals, polymer resin, membrane, nanomaterials, molecular imprinted polymers (MIPs), as well as other emerging materials. Additionally, adsorbent efficiency, adsorption mechanisms, and costs have been summarized; generally, adsorption capacity increases with PAE hydrophobicity for most adsorbents. Langmuir and Freundlich's isotherm models are useful in describing adsorption data. Adsorption processes can be attributed to hydrophobic interaction, hydrogen bonding, electrostatic interaction, π - π stacking, and pore filling. Moreover, research advances suggest that modified chitosan, clay mineral and biochar of activated sludge and bacteria are promising adsorbents as they are low cost, environmentally friendly, and highly efficient.

Keywords: adsorption; phthalate esters; aqueous environment; research advances

邻苯二甲酸酯类(Phthalic acid esters, PAEs)被广泛应用于工业生产和日常消费品中,其90%的用途

是作为增塑剂被添加到有机高分子聚合物中,尤其是聚氯乙烯(PVC)中。使用较多的PAEs包括邻苯二甲

收稿日期:2017-11-22 录用日期:2018-02-01

作者简介:李天翠(1989—),女,博士研究生,主要研究方向为环境微生物学。E-mail:besmarttel@163.com

*通信作者:梁 威 E-mail:wliang@ihb.ac.cn

基金项目:国家自然科学基金项目(51578538, 51408593);水利部科技推广项目(TG1520)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China(51578538, 51408593); Science and Technology Promotion Program of Ministry of Water Resources(TG1520)

酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP)、邻苯二甲酸二乙基己基酯(DEHP)、邻苯二甲酸二辛酯(DOP)、邻苯二甲酸二庚酯(DHPp)等^[1]。2011年,全世界每年使用的PAEs化合物总量超过800万t,通常添加在塑料制品、建筑材料(地板、管道、油漆、电缆线等)、纺织品、儿童玩具和医疗器械中^[2]。这些大量使用的PAEs经工业生产中的废水排放、固体废物垃圾的焚烧和渗出、大气干湿沉降等进入水环境中,对人体健康产生潜在的危害。目前,PAEs在污水处理厂、地下水、生活饮用水和地表水环境中均受到不同程度的污染^[2-3]。我国台湾地区饮用水中可检测出8种PAEs污染物,其中DEHP最高检出浓度为 $172 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[4]。地下水PAEs污染来源于垃圾填埋场中塑料废弃物中PAEs的渗出,化粪池和污水管网的渗漏等,美国地下水中已报道的DEP最大浓度在 $147 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,DBP为 $50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[2]。地表水中PAEs主要来源于雨水径流、大气沉降、工业废水和生活污水排放。我国地表水PAEs污染情况也不容乐观,巢湖水中PAEs总量在 $0.47\sim 17.95 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,广州城市湖泊中的PAEs污染处于中等水平,主要污染物为DBP和DEHP^[5-6]。水环境中的PAEs能对水生生物产生生殖毒性,通过食物链等途径可能对人体健康产生潜在的威胁^[7]。研究表明,DEHP和DBP与重金属铜对大型溞具有协同毒性效应^[8]。水中的DEHP(浓度 $>2 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)、DBP($>2 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)和BBP($>1 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)均对臂尾轮虫的生殖具有抑制作用^[9]。因此,采取有效的方法去除水中的邻苯二甲酸酯类污染具有十分重要的意义。

目前已经报道的去除水中邻苯二甲酸酯类污染的方法有很多,主要包括生物降解法、高级氧化法、吸附法、超声法等,其中吸附法是重要的方法之一。各种吸附材料,如活性炭、生物炭、石墨烯、碳纳米管、离子交换树脂、壳聚糖、蛭石、沸石等矿物材料等能有效吸附废水中的PAEs。本文总结了吸附法去除水中PAEs的最新研究进展,重点介绍了一些常用去除PAEs的吸附方法和吸附机理,在此基础上对吸附法去除水中PAEs的研究前景进行了展望。

1 吸附法去除水中PAEs的主要方法

1.1 活性炭和改性活性炭

活性炭是废水处理中应用最为广泛的吸附剂,可高效去除水中的PAEs。活性炭具有酸性基团、微孔结构和较大的表面积,所以能有效地吸附PAEs,是目

前研究比较多的去除PAEs的吸附材料。PAEs表面的疏水性基团和色散力是影响吸附性能的主要因素。Mohan等^[10]研究了粒径为 $70 \mu\text{m}$,表面积为 $500 \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 的活性炭对DEP的吸附性能。结果显示,pH是影响吸附效果最主要的因子,当pH为2时,吸附去除效率最高。酸性条件下,活性炭表面带质子化的酸性基团(如氨基、羧基),因此对疏水性的DEP具有较好的吸附效果;中性条件下,活性炭表面疏水性基团和DEP非极性烷基之间的相互作用力导致吸附性能下降;碱性条件下活性炭表面带负电荷羟基等官能团,与疏水性基团的DEP产生排斥作用使吸附性能下降。

高旭等^[11]比较了活性炭和沸石滤柱对饮用水中四种PAEs(DMP、DBP、DEHP和DOP)的吸附性能差异,发现活性炭对DMP和DBP具有较好的吸附效果,两种吸附剂对DEHP和DOP的吸附性能并无显著性差异;活性炭滤柱对总PAEs的去除率在 $69.2\%\sim 72.3\%$ 之间,沸石对总PAEs的去除效率在 $32.8\%\sim 58.6\%$ 之间,活性炭滤柱对PAEs的去除效果优于沸石滤柱。沸石作为一种价格更加低廉的材料,可作为活性炭滤柱的替代材料来处理饮用水中的PAEs,具有较好的应用前景。

Fang等^[12]研究了果壳类活性炭对DBP的吸附效果,发现随着温度($25\sim 55 \text{ }^\circ\text{C}$)和DBP浓度的升高,吸附容量增大,说明吸附过程吸热,温度的升高加剧了DBP分子扩散速率,从而增大了吸附容量。随着pH值的升高,吸附容量先升高后减小,pH在 $5\sim 7$ 之间时吸附性能最好,pH为7时,DBP水解为亲质子的邻苯二甲酸(PA)而带正电荷,从而与带正电荷的活性炭发生排斥作用;pH超过7时活性炭表面带负电荷,而DBP水解成为邻苯二甲酸盐与活性炭表面的阴离子基团发生静电排斥使吸附容量降低。

de Oliveira等^[13]研究了四种微孔粒径不同的活性炭对水中DEP的吸附性能,发现微孔粒径最低,且表面呈酸性的活性炭吸附性能最好。胡家朋^[14]等用粉末活性炭吸附水中的DEHP,发现粉末活性炭对DEHP吸附等温线符合Langmuir吸附等温曲线;吸附反应以颗粒内扩散吸附反应为主,该吸附过程主要为物理吸附,粉末活性炭增大了吸附表面积,更有利于水中PAEs的去除。

Adhoum等^[15]用四丁基氯化铵(TBA)和铜改性的活性炭来去除工业废水中的PAEs,结果发现未经改性的活性炭随着溶液pH值升高,吸附量下降。为了改进中性溶液中活性炭的吸附容量,采用TBA和铜

进行改性,改性后活性炭吸附容量是原来的2倍,TBA改性的活性炭吸附量是改性前的1.7倍,可能是因为铜改性的活性炭表面的Cu与PAEs发生了化学吸附过程形成Cu(Ph)₂络合物;而TBA改性的活性炭表面带正电荷,与带负电荷的PAEs产生静电作用而使吸附量增加,这两种改性的活性炭能去除废水中98%的PAEs。

Wang等^[16]研究了磷酸改性的梧桐叶制备的活性炭对DBP的吸附效果,结果表明,磷酸改性后的活性炭对DBP的吸附性能显著提高,这可能是由于经过磷酸化改性以后,活性炭表面微孔结构的直径变小、数量增多,从而增大了吸附接触的表面积。与其他研究不同的是,随着pH值的升高,吸附容量增加,pH为13时吸附容量最大,可能是由于磷酸改性后的区域活性炭表面呈正电荷,增强了与DBP分子之间的静电作用。

饶潇潇等^[17]用花生壳制备出的生物炭吸附水中的DEP和DBP,吸附过程符合Freundlich方程,吸附能力随热解温度的升高而增强;同一种生物炭对DBP的吸附能力均高于DEP,这可能主要与2种邻苯二甲酸酯的分子疏水性有关,DBP的疏水性高于DEP,因此更容易被生物炭所吸附。

1.2 壳聚糖和改性壳聚糖

壳聚糖是一种价格低廉、无毒无害的高分子化合物,其分子中的氨基可与有机化合物中的醛、酮等发生接枝或交联反应,生成不同功能的吸附剂。壳聚糖的吸附性能好、在环境中可生物降解,能吸附废水中的重金属和多种有机污染物。

Salim等^[18]用壳聚糖吸附水中的PAEs及其降解产物邻苯二甲酸单酯(MPEs)和PA,结果发现壳聚糖对几种物质的吸附容量依次为DBP>DEHP>DMP,对几种邻苯二甲酸酯类降解产物的吸附效果为PA>PAEs>MPEs。DBP的吸附容量大于疏水性更强的DEHP,可能是由于一方面壳聚糖含有较长的碳链结构,碳链外含有氨基、羟基这些亲水性基团,而DEHP更高的疏水性使得其难以被吸附,另一方面是由于DEHP分子较大,在吸附过程中发生了空间位阻作用,所以其吸附量低于分子粒径更小的DBP,这说明吸附剂的化学结构也影响吸附效果。壳聚糖对PA的吸附量最大,可能是因为PA羧基阴离子与壳聚糖表面氨基之间的相互作用力增加了吸附量。壳聚糖对邻苯二甲酸丁酯(MBP)的吸附量大于邻苯二甲酸甲酯(MMP)和邻苯二甲酸乙基己基酯(MEHP),即吸

附量为MBP>MMP>MEHP。壳聚糖对MPEs的吸附容量比PA和PAEs低,一方面是因为其水溶性比PAEs好,疏水作用降低;另一方面由于MPEs是弱酸弱电解质,其电离能力远远低于PA,其表面的羧基等基团与壳聚糖表面的氨基之间相互作用力较弱,因此吸附量较低。

Chen等^[19]采用壳聚糖吸附DMP、DEP、邻苯二甲酸二丙酯(DPP)、DBP、DEHP和DHpP这六种PAEs,结果发现,壳聚糖对PAEs的吸附量为DHpP>DBP>DEHP>DPP>DEP>DMP,总体来说,随着PAEs分子疏水性的增加,吸附量增大。同时,他们还研究了温度、pH、Ca²⁺浓度(水的硬度)和NaCl含量(盐度)对吸附性能的影响,结果发现,吸附量随着温度的升高而降低,在25~60℃温度范围内会发生解吸;在pH8~9时吸附效率最高;溶液Ca²⁺浓度低于400 mg·L⁻¹对吸附效率没有影响;溶液中的NaCl浓度对PAEs的吸附基本无影响,说明壳聚糖能去除地表水、地下水和海水中的PAEs。温度15℃、pH为8是吸附反应的最佳条件。

Chen等^[20]同时研究了α-环糊精改性的壳聚糖对常见6种邻苯二甲酸酯类(DMP、DEP、DPP、DBP、DEHP、DHpP)的吸附性能,结果表明,随着PAEs分子疏水性的增加,吸附量增大,对DHpP的吸附效果最好,对DMP的吸附效果最差;温度是影响吸附性能的主要因子,pH、Ca²⁺和NaCl浓度对吸附容量并无显著的影响,低温(15℃)更有利于α-环糊精改性的壳聚糖对PAEs的吸附。

同时,Chen等^[21]还研究了钼酸盐改性壳聚糖对PAEs的吸附效果,结果与环糊精改性的壳聚糖类似,随着疏水性的增强,吸附容量增大;与纯壳聚糖相比吸附量得到提高,吸附性能不如环糊精改性的壳聚糖好,但是成本比环糊精低,所以也具有很好的应用前景。

Li等^[22]用香草精改性壳聚糖(CTSV)吸附去除水中的DBP,发现CTSV比纯壳聚糖的吸附容量大,吸附过程可以用Freundlich模型很好地描述,吸附过程达到平衡需要1h。由于壳聚糖和香草精都属于环保、绿色的天然材料,因此CTSV作为去除PAEs的吸附剂具有一定的应用前景。

1.3 生物吸附剂

生物降解法去除水中PAEs是目前使用最为广泛的方法之一。除了微生物的降解作用,植物的吸收和吸附是其主要的去除机理。生物吸附是指生物膜、活性污泥中的菌胶团、藻类团体、胞外聚合物(EPS)、细

菌悬浮液等对PAEs的吸附作用。

Wang等^[23]比较了活细菌悬浮液和死亡细菌悬浮液对DBP的吸附效果,发现死亡细菌悬浮液对DBP的吸附容量大于活细菌的吸附量,这可能是由于死亡的细菌悬浮液细胞内部的糖类、DNA等物质渗出,这些物质表面具有更强的疏水作用,因此能很好地吸附DBP。

赵丽丽等^[24]研究发现,细胞浓度为 5×10^9 CFU·mL⁻¹的嗜酸乳杆菌NCFM对DEP、DBP和DEHP(浓度 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)的吸附率分别为21.48%、43.32%和9.62%。温度为37℃条件下,菌株吸附DBP的最佳时间为4h;热、酸和NaCl处理都会显著提高菌体NCFM吸附这三种塑化剂的效果,这可能是由于热处理后加快了分子扩散,酸性条件下菌体表面带正电荷有利于吸附PAEs,NaCl处理后细胞内部糖类、蛋白质等物质释放,NCFM细胞具有更强的疏水性,从而提高了对PAEs的吸附性能。

活性污泥法是污水处理中最为成熟的生物方法,污泥和污泥中的胞外聚合物都能吸附去除PAEs。Fang等^[25]研究了活性污泥和其中的EPS(糖类、蛋白质、腐殖质、醛类、DNA等)对DEP和DBP的吸附性能。结果表明,活性污泥对DEP的吸附去除率随着DEP初始浓度的升高而降低,最大的去除率为46.2%,对各种浓度的DBP吸附去除率都能达到99%以上;EPS的吸附效果与污泥类似,对DEP的吸附效率随着浓度升高从38.8%下降到31.5%,对DBP的吸附效率在58.8%~80%之间。由于污泥及EPS对PAEs的吸附主要是依靠生物物质表面的有机质和PAEs的疏水作用进行的,因此,活性污泥对PAEs的吸附量随着PAEs分子疏水性的增强而升高。

Chan等^[26]用四种海藻生物体吸附污水中的DEHP,发现DEHP的浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、海藻生物量为 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、温度为25℃、pH为4是吸附的最佳条件,饱和吸附容量最大($45 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$),对DEHP的吸附去除率达到98%以上。pH是影响海藻生物体对DEHP吸附性能的最主要因素,DEHP的初始浓度、温度和海藻生物量都影响吸附性能;吸附过程能很好地用Langmuir和Freundlich吸附动力学模型进行描述。海洋中和海洋沿岸的海藻种类丰富,海藻体是一种天然的、环保的吸附剂,可用于去除海洋、地下水等的PAEs污染物。

Lu等^[27]研究发现伯克氏细菌(*Burkholderia cepacia*, Bc)、蒙脱石、高岭土、针铁矿对DBP具有很好的

吸附效果。Bc悬浮液对DBP的吸附容量为 $9.04 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$;三种矿物材料对DBP的吸附容量依次为蒙脱石>针铁矿>Bc>高岭土。在矿物中添加Bc后,蒙脱石和针铁矿对DBP的吸附量下降,而高岭土的吸附量增加,这可能是由于投加了Bc后黏土矿物的疏水性改变。

1.4 黏土矿物材料

黏土矿物材料是一类绿色环保、价格低廉、资源丰富的天然吸附剂,由于其中含有钙、铁、镁、铝等金属元素和非金属化合物,因此容易与污水中的各类污染物发生物理、化学吸附过程。黏土矿物材料没有生物毒性,来源广泛,被广泛用于污水处理、水体藻华的治理、湿地基质填充等,同样可用于水中PAEs的吸附去除。

Wu等^[28]研究了黏土矿物对DEP的吸附性能,结果表明,黏土矿物的种类、离子交换电荷、土壤有机质含量(主要是腐植酸)、pH、温度和黏土颗粒的复合结构都影响吸附效率。DEP吸附等温线符合Freundlich模型;高岭土对DEP的吸附效果不很理想。蒙脱石不同的离子层间对DEP的吸附量不同,K⁺渗透的蒙脱石层是最重要的DEP吸附层,其吸附量大于Na⁺和Ca²⁺间层,可能是因为K⁺的水化半径小于Na⁺和Ca²⁺,使K-蒙脱石间层的疏水性更好,所以更容易吸附DEP;DEP分子能插入K-/Ca蒙脱石间层,并能通过羧基官能团和黏土吸附水之间的氢键诱导与黏土相互作用。腐植酸覆盖黏土表面能促进低浓度DEP的吸附,而使高浓度的DEP吸附性能降低;溶液的pH和离子强度仅影响黏土矿物表面的吸附过程,对黏土内部的吸附性能无影响,因此并不影响黏土K-/Ca层的吸附过程;随着温度升高,吸附容量下降。

Wen等^[29]用天然黏土矿物材料蛭石来吸附PAEs,结果发现蛭石对PAEs具有很好的吸附效果,且吸附过程放热,随着温度的升高吸附容量下降;pH会影响蛭石表面的电荷从而影响吸附效果;由于腐植酸与PAEs的竞争作用,加入腐植酸后蛭石对PAEs的吸附容量下降。

沸石是一种含水铝硅酸盐矿物,具有多孔结构,对有机物、重金属等污染物均具有较好的吸附效果,在水环境治理领域有较广泛的应用。高旭^[30]等研究发现,沸石对水中痕量PAEs总去除率在24.7%~33.8%之间,随着进水浓度的增加,DMP、DBP的去除率下降,DEHP和DOP的去除率升高。徐宇峰^[31]等用季铵盐阳离子表面活性剂CTMAB和阴离子表面活性

剂 SDS 对粉末状沸石进行改性,制备得到 CTMAB/SDS 改性沸石,发现阴阳离子表面活性剂对沸石的层状结构未产生较大影响,PAEs 在天然沸石和 CTMAB/SDS 改性沸石上的吸附更符合表面吸附-分配作用复合模型,吸附质的大小、极性及溶解度都影响吸附性能。张晓影等^[32]对比研究了天然土壤、沸石、陶粒对 DBP 的吸附特性,发现 3 种基质对 DBP 的饱和吸附量大小为土壤>沸石>陶粒,土壤作为湿地基质容易发生堵塞,因此可结合沸石共同填充作为人工湿地基质来处理 PAEs。

1.5 高分子树脂

人工合成树脂具有能耗低、可回收利用、无毒无害等特点,其吸附去除污染物的原理主要是离子交换、静电作用和官能团之间的相互作用。随着超高交联吸附树脂技术的发展,出现了多功能基团、不同孔径的吸附树脂,可以用于去除含有不同官能团和多种粒径分子的有机污染物。

Xu 等^[33]用两种超高交联聚合树脂(NDA-99、NDA-15)来吸附水中两种 PAEs(DMP、DEP),并与粉煤灰活性炭(AC-750)的吸附效果进行比较。结果发现,两种交联聚合树脂对 PAEs 的吸附量均大于活性炭的吸附量。同样地,Xu 等^[34]发现功能树脂(NDA-702)对水中 DEP 的吸附分离效率高、吸附和解吸性能好,与大孔吸附树脂(AXD-4)和粉煤灰活性炭(AC-750)相比是一种更好的 DEP 吸附剂。随着温度的升高,几种吸附剂对 DEP 的吸附量降低;对 DEP 的吸附量为 NDA-702>AXD-4>AC-750,分别为 649、504、301 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$,可能是由于 NDA-702 功能树脂表面的多微孔结构和极性基团增强了其对 DEP 分子的吸附性能。

王小祥等^[35]用柠檬醛化学改性壳聚糖,制备柠檬醛交联壳聚糖树脂来吸附水中的 DMP、DEHP 和 DBP。结果表明,在 25 $^{\circ}\text{C}$, pH 为 7 条件下,柠檬醛交联壳聚糖树脂对 DMP、DEHP 和 DBP 的吸附容量分别为 147、166 和 190 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$;而壳聚糖对 DMP、DEHP 和 DBP 的吸附容量分别为 92、113 和 87 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$,这说明通过交联制备的功能树脂对 PAEs 的吸附性能得到了很大的提高。研究还表明,柠檬醛交联壳聚糖树脂对 PAEs 的脱附率达到 96.5%~97.1%,可重复使用。

Okoli 等^[36]研究了 γ -环糊精(GPP)、淀粉聚氨酯(SPP)单独吸附和用环糊精及淀粉改性的聚氨酯(GSP)对 DMP 和 DEP 的吸附性能,发现改性后的聚氨酯对 PAEs 的吸附容量最大;吸附动力学能很好

地用 Langmuir 和 Freundlich 模型进行拟合。GSP 对 PAEs 的吸附是 PAEs 与吸附剂之间的氢键结合、 π - π 键重叠和微孔插入的过程,因此提高了对 PAEs 的吸附性能。

1.6 膜吸附法

膜技术分离方法是通过膜两侧物质的压力差、温度差、电位差或浓度差来实现对物质的分离富集的一种手段,具有能耗低、操作简单、无反应副产品、分离效率高等特点。膜技术被广泛用于污水处理中以分离富集重金属和有机物等。

Bodzek^[37]在 2004 年用反渗透(RO)、纳滤(NF,压力 2.0 MPa)和超滤膜(UF,压强 0.3 MPa)来去除水中的 DEP、DBP 和 DEHP,发现去除率在 97.6%~99.9% 之间。不同孔径的膜对污染物的去除机理不一样,反渗透和纳滤膜主要是通过优先吸附、溶解-扩散和氢键结合来实现对物质的分离,超滤是“筛分”分子级的物质,即它可截留溶液中溶解的大分子物质,而透过小分子物质。

金叶等^[38]研究了 DK 型纳滤膜对水中三种微量 PAEs(DMP、DEP、DBP)的吸附及截留特性,结果表明,DK 型纳滤膜对 DMP、DEP、DBP 的截留率分别为 55%、78% 和 96%;Freundlich 吸附方程能较好地描述 3 种 PAEs 在 DK 型纳滤膜表面的动态吸附行为;DK 型纳滤膜对水中微量 PAEs 的截留特性表现为膜面吸附作用和膜孔筛分效应,吸附平衡后的截留机理取决于膜孔的筛分效应。与 DMP 和 DEP 相比,DBP 的辛醇-水分布系数(K_{ow})较高,疏水性更强,更容易被吸附,DBP 分子比 DMP 和 DEP 分子大,所以筛分效果更好。

Wei 等^[39]研究了纳滤中空纤维膜(NF)对五种 PAEs(DMP、DEP、DBP、DEHP、DOP)的截留吸附效果,结果发现,PAEs 初始浓度、pH、温度、压力和离子强度影响截留吸附效果。随着碳链和分子量的增加,纳滤中空纤维膜截留吸附的平衡时间越长,吸附容量越大,对 DMP、DEP、DBP、DEHP、DOP 的吸附去除率分别为 82.3%、86.7%、91.5%、95.1% 和 95.4%;疏水性作用、氢键结合和空间位阻效应是纳滤膜吸附 PAEs 的主要机理。从吸附动力学曲线可以看出,纳滤中空纤维膜对 PAEs 的吸附分为快速吸附和慢速吸附过程,在最初的 40 min 快速吸附 PAEs 分子在中空纤维膜表面,此后缓慢达到吸附平衡。

1.7 其他新型材料

随着纳米技术、分子印迹技术、分子交联和枝接

技术等新型材料合成技术的发展,越来越多的新型材料可以作为去除有机污染物的吸附剂,在未来可能更多地应用于废水处理当中。

Adachi等^[40]采用水稻加工的副产品米糠来吸附水中的DBP,米糠投加量为 $0.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,DBP浓度设定为 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,反应60 min后对DBP的吸附去除率可达93%。实验还发现吸附反应过程中米糠中的氮和磷并没有释放到水溶液中。

水滑石类化合物(Hydrotalcite Compounds, HTALs)是一类新型无机功能材料,具有水镁石[Brucite, $\text{Mg}(\text{OH})_2$]的层状结构,位于层间的水及阴离子可以被一些有机、无机阴离子或极性分子替换。王龙等^[41]研究发现,pH为6.36时,Mg/Al水滑石对浓度为 $500\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的DMP、DEHP和DOP均有较好的吸附效果。水滑石类材料热稳定性好,吸附饱和后可高温再生,因此在去除PAEs中具有一定的应用前景,缺点是价格比常用的活性炭和壳聚糖高。

Wang等^[42]研究对比了四种不同粒径的碳纳米管(Carbon Nanotubes, CNTs)对三种常见邻苯二甲酸酯类(DMP、DBP和DEP)的吸附性能,结果发现随着CNTs粒径的减小,吸附容量增大。四种碳纳米管对三种PAEs的吸附去除率为 $\text{DBP}>\text{DEP}>\text{DMP}$,这可能是因为随着碳链的增长,PAEs的疏水性增加。碳纳米管对PAEs吸附的主要机理:(1)PAEs与碳纳米管表面的疏水效应;(2)CNTs表面的 π - π 电子供/受体与PAEs的相互作用;(3)吸附剂的含氧官能团和PAEs的酯基之间的氢键结合作用;(4)CNTs表面的羟基与PAEs分子的 π -氢键结合作用;(5)被吸附的分子和溶液中其他分子之间的相互作用力。

Yin等^[43]研究了氧化石墨烯功能化的磁性纳米粒子(GO-MNPs)对PAEs的吸附性能,发现吸附过程能很好地用Langmuir吸附等温式拟合,最大吸附容量为 $8.71\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,且吸附在5 min达到平衡;GO-MNPs(浓度在 $275\sim 330\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)能吸附水中99.9%的PAEs(浓度 $0.12\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。接触时间、pH、离子强度都影响吸附过程。吸附的机理主要是 π - π 电子供-给交互反应。

Khan等^[44]用一种锌复合材料-有机金属框架材料(ZIF-8)来吸附水溶液中的DEP,并与活性炭(AC)和其他两种金属有机复合材料 $\text{UiO}-66$ 、 NH_2 - $\text{UiO}-66$ 的吸附性能进行比较。结果显示,ZIF-8对DEP具有最好的吸附效果。pH和吸附剂表面所带电荷影响其吸附效果,随pH值升高,材料的吸附量先升高后降

低。可能是因为pH升高,有机金属材料表面逐渐由正电荷变为负电荷,与邻苯二甲酸表面的负电荷形成静电排斥作用而使吸附量降低。因此,在较高的pH下,带正电荷的ZIF-8对DEP具有较好的吸附效果。

生物炭-石墨烯纳米片(BGNS)是一种表面积大、具有多孔结构、热稳定性好的新型复合材料,Abdul等^[45]发现该复合材料对水中三种PAEs(DMP、DEP、DBP)具有很好的吸附效果。小分子DMP首先通过微孔扩散的机理吸附进入石墨烯炭层,BGNS表面发生 π - π 电子供-给交互反应,DBP则是通过疏水性作用被吸附。

袁峰等^[46]将丙烯酸丁酯(BA)接枝到聚丙烯(PP)纤维上,在DBP质量浓度为 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,接枝纤维对DBP的吸附容量达到 $2.88\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,吸附容量比未改性的纤维提高了4.5倍,吸附过程符合Lagergren二级动力学吸附模型。这可能是由于接枝以后复合纤维表面的疏水性增强,提高了对DBP的吸附容量。

何音韵等^[47]用三氟丙基三甲氧基硅烷作为改性剂对MCM-41分子筛进行表面修饰,研究发现,改性基团能成功接枝到分子筛表面,三氟丙基接枝的分子筛TFP-MCM-41比丙基接枝后的材料P-MCM-41具有更强的疏水性,两种改性后的分子筛对DBP的吸附性能均优于未改性的MCM-41;中性及酸性条件下,pH值的改变对DBP吸附并无显著影响,碱性条件下DBP的吸附容量下降。

分子印迹技术已经被应用于邻苯二甲酸酯类物质的检测,由邻苯二甲酸酯类制备的印迹聚合物可用来吸附环境中的PAEs^[48]。He等^[49]与张泉明等^[50]制备了性能优于传统本体聚合物的DBP-MIPs分子印迹聚合物、硅基DBP表面分子印迹聚合物和磁性表面分子印迹聚合物,并研究了三种DBP分子印迹聚合物对DBP的吸附性能。对比发现,后两种表面印迹聚合物要比本体聚合合成的印迹聚合物对DBP的吸附量更大,吸附速率加快,达到吸附平衡的时间越来越短,磁性表面印迹聚合物较前两者拥有更好的吸附分离效果。

2 结论与展望

吸附作用在水环境中PAEs的去除过程中发挥了十分重要的作用。吸附与传统的生物方法相比更为快速,且通过解吸过程可将吸附剂循环使用。活性炭、壳聚糖、黏土矿物、沸石、生物炭等都是环保、经济的吸附剂,可用来去除水中的PAEs。随着各种化学

改性技术、交联技术、纳米技术和分子印迹技术等快速发展,越来越多的吸附材料可用于高效去除环境中的PAEs。各种吸附材料去除水环境中的PAEs效果、机理不同,具有各自的优缺点。

(1)活性炭和改性活性炭吸附法是最为成熟的吸附技术,而且吸附量比较大,不仅能吸附PAEs,还能吸附水中其他的污染物,可以经过解吸后循环使用,但成本相对较高,不建议大规模使用;梧桐叶、花生壳等制成的生物炭成本低廉,吸附效果好,但制作过程复杂,处理量较低,建议用来处理水中的痕量PAEs。

(2)壳聚糖是价格相对低廉、成分天然、无二次污染的吸附材料,改性后的壳聚糖吸附性能很好,并且可以再生利用,在去除PAEs方面具有很好的应用潜力,缺点是吸附容量不大,回收利用困难。

(3)生物质吸附法具有环保、天然、安全、成本低的优点,缺点是单独使用对污水的处理量很低,该吸附过程与生物降解法(如活性污泥、生物滤池等)结合使用,具有较好的处理效果和应用前景。

(4)人工树脂由于其独特的离子交换性能和官能团,较容易改性和交联,便于回收利用。吸附性能也较高,缺点是仅适合水质不太复杂的污水处理,可用于自来水厂、工业废水的三级处理。

(5)黏土矿物材料,如火山岩、沸石、砾石等,优点是成分天然、含量丰富、价格低廉、无毒无害,吸附效果好,可作为人工湿地的填料结合生物降解作用去除水中的PAEs,缺点是吸附饱和后难以重复利用。

(6)膜技术作为一种高效的分离方法,在工业清洁生产中使用较多,水中PAEs去除主要采用纳滤膜和超滤膜,优点是去除率高,缺点是在使用中容易发生膜污染,随着吸附饱和会发生堵塞,该方法适合去除单一类型、痕量的PAEs。

(7)碳纳米管、石墨烯纳米片、分子筛、分子印迹聚合物和其他新型金属复合材料吸附PAEs最大的优点是去除效率高、吸附达平衡的时间短,缺点在于生产成本较高,且多处于实验研究阶段,在实际中应用较少。

目前,吸附法去除水中PAEs的研究存在一些问题:(1)多数研究集中在吸附效果的描述、吸附性能的研究,而对于吸附的深层次机理研究的还不够系统;(2)活性炭、黏土矿物、功能树脂等吸附材料研究的比较多,对材料的改性和重复利用方面研究较少;(3)DEP和DBP的吸附去除研究较多,而关于使用量最大、毒性更强、更难降解的DEHP的吸附研究相对较

少。(4)目前研究多集中于实验室的小规模研究阶段,大规模应用和实际案例很少。未来的研究建议侧重于改性的活性炭、改性壳聚糖、改性黏土等吸附材料的研究上,从而提高对PAEs的吸附性能。随着纳米、分子技术的发展,新材料对PAEs的吸附具有较大的研究和应用前景。吸附结合生物降解方法去除水中的PAEs是未来研究的趋势之一。

参考文献:

- [1] Srivastava A, Sharma V P, Tripathi R, et al. Occurrence of phthalic acid esters in Gomti River sediment, India[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2010, 169(1/2/3/4):397-406.
- [2] Gani K M, Tyagi V K, Kazmi A A. Occurrence of phthalates in aquatic environment and their removal during wastewater treatment processes: A review[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(21):17267-17284.
- [3] Roslev P, Vorkamp K, Aarup J, et al. Degradation of phthalate esters in an activated sludge wastewater treatment plant[J]. *Water Research*, 2007, 41(5):969-976.
- [4] Liou S H, Yang G C, Wang C L, et al. Monitoring of PAEMs and beta-agonists in urine for a small group of experimental subjects and PAEs and beta-agonists in drinking water consumed by the same subjects[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 277(4):169-179.
- [5] He W, Qin N, Kong X, et al. Spatio-temporal distributions and the ecological and health risks of phthalate esters (PAEs) in the surface water of a large, shallow Chinese lake[J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 461:672-680.
- [6] Zeng F, Cui K Y, Xie Z Y, et al. Occurrence of phthalate esters in water and sediment of urban lakes in a subtropical city, Guangzhou, South China[J]. *Environment International*, 2008, 34(3):372-380.
- [7] Chen W L, Sung H H. The toxic effect of phthalate esters on immune responses of giant freshwater prawn (*Macrobrachium rosenbergii*) via oral treatment[J]. *Aquatic Toxicology*, 2005, 74(2):160-171.
- [8] Huang B, Li D, Yang Y. Joint toxicity of two phthalates with waterborne copper to *Daphnia magna* and photobacterium phosphoreum[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2016, 97(3):380-386.
- [9] Cruciani V, Iovine C, Thome J P, et al. Impact of three phthalate esters on the sexual reproduction of the *Monogonont rotifer*, *Brachionus calyciflorus*[J]. *Ecotoxicology*, 2016, 25(1):192-200.
- [10] Mohan S V, Shailaja S, Krishna M R, et al. Adsorptive removal of phthalate ester (Di-ethyl phthalate) from aqueous phase by activated carbon: A kinetic study[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 146(1/2):278-282.
- [11] 高旭,刘宇飞,郭劲松,等.活性炭和沸石滤柱对饮用水中邻苯二甲酸酯类吸附性能的比较[J]. *水处理技术*, 2009, 35(3):57-61. GAO Xu, LIU Yu-fei, GUO Jin-song, et al. Synthesis of a new biodegradable scale inhibitor aconitic acid: Sodium allyl acid copolymer[J]. *Technology of Water Treatment*, 2009, 35(3):57-61.

- [12] Fang Z Q, Huang H J. Adsorption of di-n-butyl phthalate onto nut-shell-based activated carbon. equilibrium, kinetics and thermodynamics[J]. *Adsorption Science & Technology*, 2009, 27(7): 685-700.
- [13] de Oliveira T F, Cagnon B, Fauduet H, et al. Removal of diethyl phthalate from aqueous media by adsorption on different activated carbons: Kinetic and isotherm studies[J]. *Separation Science and Technology*, 2012, 47(8): 1139-1148.
- [14] 胡家朋, 赵升云, 张乐忠, 等. 粉末活性炭对水溶液中邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯的吸附[J]. *环境工程学报*, 2012, 6(10): 3573-3578.
HU Jia-peng, ZHAO Sheng-yun, ZHANG Le-zhong, et al. Adsorption of DEHP from aqueous solution by powder activated carbon[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2012, 6(10): 3573-3578.
- [15] Adhoum N, Monser L. Removal of phthalate on modified activated carbon: Application to the treatment of industrial wastewater[J]. *Separation and Purification Technology*, 2004, 38: 233-239.
- [16] Wang Z. Efficient adsorption of dibutyl phthalate from aqueous solution by activated carbon developed from phoenix leaves[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2015, 12(6): 1923-1932.
- [17] 饶潇潇, 方 昭, 王建超, 等. 花生壳生物炭的制备、表征及其吸附性能[J]. *环境科学与技术*, 2017, 40(6): 14-18.
RAO Xiao-xiao, FANG Zhao, WANG Jian-chao, et al. Preparation, characterization and adsorption properties of peanut-shells-derived biochar[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 40(6): 14-18.
- [18] Salim C J, Liu H, Kennedy J F. Comparative study of the adsorption on chitosan beads of phthalate esters and their degradation products [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 81(3): 640-644.
- [19] Chen C Y, Chung Y C. Removal of phthalate esters from aqueous solutions by chitosan bead[J]. *Journal of Environmental Science and Health Part A-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 2006, 41(2): 235-248.
- [20] Chen C Y, Chen C C, Chung Y C. Removal of phthalate esters by alpha-cyclodextrin-linked chitosan bead[J]. *Bioresource Technology*, 2007, 98(13): 2578-2583.
- [21] Chen C Y, Chung Y C. Removal of phthalate esters from aqueous solution by molybdate impregnated chitosan beads[J]. *Environmental Engineering Science*, 2007, 24(6): 834-841.
- [22] Li H Y, Wang P, Liu W. Removal of dibutyl phthalate (DBP) from aqueous solution by adsorption using vanillin-modified chitosan beads (CTSV) [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2015, 56(2): 452-462.
- [23] Wang X L, Grady C P L. Comparison of biosorption isotherms for di-n-butyl phthalate by live and dead bacteria[J]. *Water Research*, 1994, 28(5): 1247-1251.
- [24] 赵丽丽, 贺新丽, 杨嘉越, 等. 乳杆菌吸附塑化剂的影响因素分析及效果评价[J]. *微生物学通报*, 2015, 42(6): 1185-1191.
ZHAO Li-li, HE Xin-li, YANG Jia-yue, et al. Influencing factors analysis and effect evaluation of *Lactobacillus* strains to bind plasticizers[J]. *Microbiology China*, 2015, 42(6): 1185-1191.
- [25] Fang H H, Zheng H H. Adsorption of phthalates by activated sludge and its biopolymers[J]. *Environmental Technology*, 2004, 25(7): 757-761.
- [26] Chan H W, Lau T C, Ang P O, et al. Biosorption of di(2-ethylhexyl) phthalate by seaweed biomass[J]. *Journal of Applied Phycology*, 2004, 16(4): 263-274.
- [27] Lu T, Xue C, Shao J, et al. Adsorption of dibutyl phthalate on *Burkholderia cepacia*, minerals, and their mixtures: Behaviors and mechanisms [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2016, 114: 1-7.
- [28] Wu Y, Si Y, Zhou D, et al. Adsorption of diethyl phthalate ester to clay minerals[J]. *Chemosphere*, 2015, 119: 690-696.
- [29] Wen Z D, Gao D W, Li Z, et al. Effects of humic acid on phthalate adsorption to vermiculite[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 223: 298-303.
- [30] 高 旭, 李怀茂, 郭劲松, 等. 沸石滤柱对饮用水中邻苯二甲酸酯的去除[J]. *土木建筑与环境工程*, 2009, 31(6): 128-131.
GAO Xu, LI Huai-mao, GUO Jin-song, et al. Removal of phthalate esters from drinking water with zeolite filter column[J]. *Journal of Civil, Architectural & Environmental Engineering*, 2009, 31(6): 128-131.
- [31] 徐宇峰, 王 龙, 郭劲松, 等. CTMAB/SDS 改性沸石对水中痕量邻苯二甲酸酯吸附机制[J]. *环境工程学报*, 2013, 7(10): 3913-3920.
XU Yu-feng, WANG Long, GUO Jin-song, et al. Mechanism of removal of trace phthalate esters with CTMAB/SDS zeolite[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2013, 7(10): 3913-3920.
- [32] 张晓影, 海热提, 王晓慧, 等. 3 种人工湿地基质对邻苯二甲酸二丁酯的吸附特性[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(3): 1389-1394.
ZHANG Xiao-ying, HAI Re-ti, WANG Xiao-hui, et al. Adsorption characteristics of three kinds of constructed wetland substrate on dibutyl phthalate[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2017, 11(3): 1389-1394.
- [33] Xu Z W, Zhang W M, Pan B C, et al. Application of the Polanyi potential theory to phthalates adsorption from aqueous solution with hyper-cross-linked polymer resins[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, 319(2): 392-397.
- [34] Xu Z W, Zhang W M, Pan B C, et al. Treatment of aqueous diethyl phthalate by adsorption using a functional polymer resin[J]. *Environmental Technology*, 2011, 32(2): 145-153.
- [35] 王小祥, 王 平, 王 芳. 改性壳聚糖的制备及其对水中酞酸酯的吸附[J]. *环境科学与技术*, 2012, 35(8): 26-29.
WANG Xiao-xiang, WANG Ping, WANG Fang. Preparation of modified chitosan and its adsorption of phthalic esters from aqueous solution[J]. *Environmental Science and Technology*, 2012, 35(8): 26-29.
- [36] Okoli C P, Adewuyi G O, Zhang Q, et al. Mechanism of dialkyl phthalates removal from aqueous solution using gamma-cyclodextrin and starch based polyurethane polymer adsorbents[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 114: 440-449.
- [37] Bodzek M, Dudziak M, Luks-Betlej K. Application of membrane techniques to water purification: Removal of phthalates[J]. *Desalination*, 2004, 162(1/2/3): 121-128.
- [38] 金 叶, 吴礼光, 张 林. DK 型纳滤膜对水中微量邻苯二甲酸酯的吸附及截留特性[J]. *中国工程科学*, 2014, 16(7): 36-41.

- JIN Ye, WU Li-guang, ZHANG Lin. Adsorption dynamics and rejection characteristics of phthalic acid esters in DK nanofiltration membrane[J]. *Engineering Science of China*, 2014, 16(7):36-41.
- [39] Wei X, Shi Y, Fei Y, et al. Removal of trace phthalate esters from water by thin-film composite nanofiltration hollow fiber membranes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 292:382-388.
- [40] Adachi A, Asa K, Okano T. Efficiency of rice bran for removal of Di-n-butyl phthalate and its effect on the growth inhibition of *Selenas-trum capricornutum* by Di-n-butyl phthalate[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2006, 76(5):877-882.
- [41] 王 龙, 高 旭, 郭劲松, 等. Mg/Al 水滑石对水中痕量邻苯二甲酸酯的吸附动力学和热力学[J]. *环境工程学报*, 2011, 11(5):2537-2541.
- WANG Long, GAO Xu, GUO Jin-song, et al. Adsorption kinetics and thermodynamics of trace phthalate esters on Mg/Al hydrotalcite[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2011, 11(5):2537-2541.
- [42] Wang F, Yao J, Sun K, et al. Adsorption of dialkyl phthalate esters on carbon nanotubes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(18):6985-6991.
- [43] Yin L L, Lin Y X, Jia L. Graphene oxide functionalized magnetic nanoparticles as adsorbents for removal of phthalate esters[J]. *Microchimica Acta*, 2014, 181(9/10):957-965.
- [44] Khan N A, Jung B K, Hasan Z, et al. Adsorption and removal of phthalic acid and diethyl phthalate from water with zeolitic imidazolate and metal-organic frameworks[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 282:194-200.
- [45] Abdul G, Zhu X Y, Chen B L. Structural characteristics of biochar-graphene nanosheet composites and their adsorption performance for phthalic acid esters[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 319:9-20.
- [46] 袁 峰, 魏俊富, 汤恩旗, 等. BA 接枝改性聚丙烯纤维对水中邻苯二甲酸二丁酯的吸附[J]. *天津工业大学学报*, 2009, 28(2):22-24.
- YUAN Feng, WEI Jun-fu, TANG En-qi, et al. Polypropylene grafting butyl acrylate and its applications on absorbing DBP in water[J]. *Journal of Tianjin Polytechnic University*, 2009, 28(2):22-24.
- [47] 何音韵, 全 凤, 胡 芸, 等. 疏水改性 MCM-41 材料对邻苯二甲酸二丁酯的吸附[J]. *水处理技术*, 2014, 40(12):48-51.
- HE Yin-yun, QUAN Feng, HU Yun, et al. Adsorption of dibutyl phthalate by hydrophobically modified MCM-41 materials[J]. *Technology of Water Treatment*, 2014, 40(12):48-51.
- [48] 徐婉珍, 张泉明, 黄卫红, 等. 表面接枝法制备磁性邻苯二甲酸二丁酯印迹聚合物及其识别性能研究[J]. *分析化学*, 2017, 45(4):521-528.
- XU Wan-zhen, ZHANG Xiao-ming, HUANG Wei-hong, et al. Preparation of magnetic imprinted polymer by surface grafting and its recognition performance for dibutyl phthalate[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2017, 45(4):521-528.
- [49] He J, Lv R H, Zhu J, et al. Selective solid-phase extraction of dibutyl phthalate from soybean milk using molecular imprinted polymers[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2010, 661(2):215-221.
- [50] 张泉明. 邻苯二甲酸二丁酯印迹聚合物的制备及其吸附性能和应用研究[D]. 镇江:江苏大学, 2016.
- ZHANG Xiao-ming. Study on preparation, adsorption performance and application of phthalic acid dibutyl molecularly imprinted polymer [D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2016.