评述

分子印迹超分子技术监测及治理低浓度环境污染物研究进展

肖刚, 赵怡琳, 苏海佳*

化工资源有效利用国家重点实验室, 北京化工大学软物质科学与工程高精尖创新中心, 北京化工大学, 北京 100029

*通讯作者, E-mail: suhj@mail.buct.edu.cn

收稿日期: 2017-08-16; 接受日期: 2017-09-26; 网络版发表日期: 2017-11-22

国家自然科学基金(编号: 21525625)、国家重点基础研究发展计划(编号: 2014CB745100)、国家高技术研究发展计划(编号: 2013AA020302)、中国博士后科学基金(编号: 2017M610038)和中央高校基本科研业务费(编号: ZY1712, XK1701)资助项目

摘要 低浓度环境污染物严重威胁着人类生命健康. 作为一类高效、稳定的分子识别体系, 分子印迹超分子在低浓度环境污染物的监测及治理方面具有广阔的发展前景. 本文简要回顾了分子印迹技术的发展, 全面综述了分子印迹技术在低浓度污染物监测中的应用, 展示了分子印迹技术应用于低浓度污染物处理时的多种工艺路线和策略, 如与生物催化和光催化相结合等. 最后探讨了分子印迹技术在低浓度环境污染物的监测及治理领域的研究和应用中需要解决的基础科学和关键技术问题.

关键词 分子印迹, 特异性识别, 低浓度环境污染物, 环境监测及治理

1 引言

分子印迹技术(molecular imprinting technology, MIT)也称为分子烙印或分子模板技术, 属于超分子识别研究范畴, 是人工设计针对特定目标分子具有特异性记忆的识别位点的技术^[1,2], 通常可以描述为人工定制“锁”以识别“人工钥匙”的技术^[3]. 1931年, 乌克兰Polyakov^[4]在研究具有特殊吸附能力和结构的硅胶时, 首次提出了分子印迹的概念. 而这一技术的迅猛发展则要归功于德国Wulff课题组和瑞典Mosbach课题组的开创性的研究工作. Wulff课题组^[5]于1972年提出了分子印迹聚合物的概念; Mosbach课题组^[6]则于1993年报道了以茶碱或地西洋分子印迹聚合物取代抗体用于免疫分析.

采用分子印迹技术制备得到的能够特异性识别目标分子的高分子材料被称为分子印迹聚合物(molecularly imprinted polymers, MIPs), 其通常是在功能单体-模板分子复合物存在时由功能单体和交联剂共聚合成^[7]. 共聚反应结束后, 采用物理或化学的方法将模板分子从高度交联的高分子基质中洗脱, 能够获得在形状、尺寸、互补官能团及其排列等方面均为模板分子量身定做的特异性识别空腔, 因而制备得到的分子印迹聚合物能够选择性识别和结合模板分子或其结构类似物^[1,7,8], 其原理如图1所示^[9].

分子印迹技术的主要方法是Wulff教授^[10]提出的可逆共价结合法(或称预组装法)和Mosbach等^[6]提出的非共价相互作用法(或称自组装法), 以及英国Whitcombe课题组^[11]结合上述两种方法发展而来的半共价法. 分

引用格式: 肖刚, 赵怡琳, 苏海佳. 分子印迹超分子技术监测及治理低浓度环境污染物研究进展. 中国科学: 化学, 2018, 48: 266-276
Xiao G, Zhao Y, Su H. Advances in molecularly imprinted supramolecular technology for monitoring and controlling trace environmental pollutants. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 266-276, doi: [10.1360/N032017-00138](https://doi.org/10.1360/N032017-00138)

图1 分子印迹技术原理及过程示意图^[9] (网络版彩图)

子印迹技术具有优越的预设性和专一识别能力,而且相对其他的超分子识别体系,具有制备方法简便、成本低廉、稳定性强、易重复使用等显著优势,已广泛应用于固相萃取、色谱分离、模拟酶催化、生物化学传感器、药物递送等领域^[1,12,13]。

水体、空气、土壤等自然环境中普遍存在不同种类的低浓度环境污染物,如农药、染料、各类药物和重金属,这些环境污染物通常具有微量致毒、难生物降解和生物累积等特性,对于人类的生命健康造成了严重威胁。分子印迹聚合物能够从复杂的环境样品中选择性识别目标污染物,在低浓度环境污染物监测和治理领域已经引起了研究者的广泛关注^[14]。本文重点介绍分子印迹超分子技术在这一领域的研究进展,关于分子印迹技术研究进展的全面介绍请参考国内外已发表的相关综述论文^[1,15,16]。

2 分子印迹技术监测低浓度环境污染物

2.1 分子印迹固相萃取

固相萃取(solid-phase extraction, SPE)常与色谱或者其他分析手段相结合,是目前环境样品分析中应用最为广泛的前处理技术,而分子印迹技术的引入则能够显著提高固相萃取的选择性。结合两者的优势而发展起来的分子印迹固相萃取(MISPE),是分子印迹技术发展最前沿的应用领域^[17]。

分子印迹固相萃取能够应用于环境样品中多种微量污染物的选择性富集,进而采用相应的分析手段对

其进行有效监测。He等^[18]以己烯雌酚作为模板分子,分别以甲基丙烯酸、乙二醇二甲基丙烯酸酯作为功能单体和交联剂,制备得到的分子印迹聚合物对于己烯雌酚的最大吸附容量是非印迹聚合物的近2倍;将制备得到的分子印迹聚合物作为固相萃取吸附剂并采用高效液相色谱(high performance liquid chromatography, HPLC)进行定量检测,可对海水中的痕量己烯雌酚进行监测,其检测限和定量限分别为1.8和6.0 ng/mL。Rodríguez-Reino等^[19]以甲基汞作为模板分子制备得到的分子印迹聚合物,能够从海水样品中定量回收无机汞、甲基汞、乙基汞,经过后续HPLC分离和电感耦合等离子体质谱(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)定量分析能够进行海水样品中3种痕量汞形态的定量分析,其定量限分别为11、6.7和12 ng/L。

除单一污染物之外,分子印迹固相萃取同样适用于多种污染物的选择性富集,这主要是利用分子印迹技术的类选择性或多模板印迹技术。其中前者主要对结构类似物有效。例如, Sun等^[20]制备了双酚分子印迹微球,能够从河流沉积物样品中选择性富集七种双酚污染物,加标回收率为75.5%~105.2%,采用HPLC进行分析,检测限可达0.6~1.1 ng/g。而多模板印迹技术对于目标分子是否结构类似则没有要求。例如, Lu等^[21]以6种酚类化合物同时作为模板分子,制备得到的分子印迹固相萃取吸附剂能够同时从环境水样中选择性富集6种酚类化合物(图2),加标回收率为82.13%~105.63%,采用毛细管电泳(capillary electrophoresis, CE)进行分

图2 多模板印迹聚合物制备原理示意图^[21] (网络版彩图)

析, 其检测限和定量限分别为0.17~0.31和0.57~1.03 $\mu\text{g/L}$; 而Madikizela等^[22]则制备了布洛芬、萘普生和双氯芬酸3种药物共印迹固相萃取吸附剂, 对环境水样中3种化合物的加标回收率超过80%, 采用HPLC分析的检测限分别达到0.15、1.00和0.63 $\mu\text{g/L}$ 。

上述研究中通常采用目标污染物分子作为模板分子, 虽然有利于获得较高的选择性识别能力, 但在实际操作中往往存在模板分子残留的问题, 对微量/痕量环境污染物的定量分析造成严重干扰。针对这一问题, 可以采用假模板分子印迹技术, 即采用目标污染物的结构类似物作为模板分子, 从而有效防止上述问题的发生。Yu等^[23]利用双酚A的结构类似物2,2-双(4-羟基苯基)六氟丙烷作为模板分子制备得到了介孔二氧化硅固相萃取吸附剂, 用于环境水样中双酚A的选择性富集, 加标回收率达到99%~105%, 检测限达到0.3 ng/mL 。此外, 假模板分子印迹技术还可用于通常情况下目标污染物分子难以直接作为模板的情况, 如针对呋喃分子易挥发、难以作为模板分子的问题,

Hashemi-Moghaddam等^[24]利用其结构类似物吡咯作为模板分子, 制备得到的分子印迹固相萃取吸附剂, 能够从环境水样中选择性回收呋喃, 采用气相色谱-质谱联用(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)进行定量分析, 检测限可达0.042 ng/mL 。

本体聚合是制备分子印迹聚合物的传统方法, 存在识别性能差、吸附容量低、响应时间长等问题^[25,26], 而将分子印迹位点定位在特定载体表面以制备表面分子印迹聚合物则能够很好地解决上述问题^[27]。Tan等^[25]以氨基修饰二氧化硅纳米粒子作为内核, 在其表面聚合得到分子印迹壳层, 成功实现了对有机磷杀虫剂——甲基对硫磷的选择性识别和富集回收。Chen等^[26]则以二氧化硅纳米粒子作为牺牲基质制备得到分子印迹中空球(图3), 并将其应用于环境水样中痕量雌激素的选择性富集和分析。若将磁性材料如四氧化三铁纳米粒子等作为载体, 则可制备得到磁性表面分子印迹介质, 从而有效实现其重复使用^[28-30]。

非共价印迹是制备分子印迹聚合物的主要手段, 这一过程通常需要在非极性或弱极性溶剂中进行, 而由此制备的分子印迹聚合物由于易受极性溶剂干扰而难以在其中实现较好的选择性识别能力, 这就严重限制了其在低浓度环境污染物监测中的实际应用^[1,31,32]。为解决这一问题, 通常有3种策略^[33]: (1) 采用极性溶剂体系甚至含水体系; (2) 采用亲水性或两亲性分子作为功能单体, 如丙烯酰胺、 β -环糊精、明胶; (3) 对分子印迹聚合物进行亲水性改性。Xu等^[33]结合上述3

图3 表面分子印迹中空球制备原理示意图^[26] (网络版彩图)

种策略制备得到的分子印迹聚合物, 相对采用单一手段而言, 在水溶液中具有更高的选择性识别能力, 作为固相萃取吸附剂则能够同时从复杂的环境水样中富集多种三嗪类除草剂.

对于外部刺激信号如温度、pH、光照等具有刺激响应性的智能型分子印迹聚合物是分子印迹固相萃取未来的重要发展方向^[34-38]. Wu等^[34]以*N*-异丙基丙烯酰胺为共聚合功能单体, 制备得到的温敏型分子印迹固相萃取吸附剂能够实现温度控制吸附-解吸循环, 显著提高了其选择性富集环境水样中痕量双酚A的性能.

目前分子印迹固相萃取大部分采用离线模式, 尽管操作简便灵活, 但耗时费力, 且容易影响分析结果的准确性和重现性^[39]. 在线模式则是构建了样品富集-检测串联的自动化系统, 可以减少溶剂消耗和样品损失, 提高分析的灵敏度和重现性, 更加符合分析化学高通量的发展趋势^[40,41]. Moein等^[41]采用分子印迹固相萃取-HPLC在线系统(图4)进行安赛蜜选择性富集和分析, 获得了较高的检测灵敏度和重现性. Muhammad等^[42]设计了一种简便、快速、精确的分子印迹固相萃取-光纤光谱在线分析系统, 成功实现了4-硝基苯酚的高效富集回收和精确分析, 并且该系统能够与HPLC兼容, 具有广泛的应用前景.

2.2 分子印迹传感器

分子印迹聚合物是一种制备方法简便、选择性强、稳定性良好的人工识别单元, 能够与不同类型的

信号转导系统相结合, 设计针对多种不同种类低浓度环境污染物的分子印迹传感器. 表1给出了近年来分子印迹传感器监测低浓度环境污染物的代表性研究成果, 其中最常用的信号转导系统是电化学传感器和荧光传感器^[43-54], 另外也包括一些针对特定污染物开发的传感器, 如纳米金表面等离子体共振(surface plasmon resonance, SPR)传感器^[55]、石英微天平压电传感器^[52]和表面声波传感器^[57].

由表1可知, 分子印迹传感器主要用于液相低浓度有机污染物的选择性识别和监测, 如Zhang等^[46]设计了绿麦隆分子印迹电化学传感器, 基于门控电催化氧化肼电流响应信号定量分析环境水样中痕量绿麦隆(图5), 检测限可达0.927 nM; Li等^[51]则利用表面分子印迹和比率荧光法选择性分析痕量污染物2,4,6-三硝基苯酚.

分子印迹传感器同样能够用于环境指示生物大分子的分析: 藻蓝蛋白是蓝藻中特有的卟啉类色素蛋白, 其可作为水体中蓝藻暴发的标志, 从而用作水体富营养化的指示分子; Wang等^[50]设计了分子印迹荧光传感器, 基于比率荧光技术实现了微量藻蓝蛋白的选择性检测(图6), 其检测限可达0.14 nM, 响应时间仅为6 min.

分子印迹传感器除用于液相环境污染物监测之外, 同样适用于气相污染物. Hussain等^[56]设计了基于石英微天平压电信号转导的甲醛分子印迹传感器, 可选择性分析气相微量甲醛, 检测限低至500 $\mu\text{L}/\text{m}^3$.

图4 分子印迹固相微萃取-HPLC在线系统示意图^[41] (网络版彩图)

表 1 分子印迹传感器监测低浓度环境污染物

目标污染物	传感器类别	响应时间	检测限	线性范围	重复使用次数	参考文献
对硝基苯酚	电化学	2 min	5 nM	0.01~100 μ M, 200~1000 μ M	—	[43]
杀扑磷		20 min	5.14 μ g/L	40~200 μ g/L	—	[44]
N-甲基苯丙胺		—	10 μ M	10~250 μ M	—	[45]
绿麦隆		—	0.927 nM	5~100 nM	—	[46]
Hg(II)		13 min	0.02 μ g/L	0.07~80 μ g/L	—	[47]
磷酸三苯酯	光电化学	15 min	—	0.01~500 ng/mL	—	[48]
五氯酚		—	4 pg/mL	0.01~100 ng/mL	—	[49]
藻蓝蛋白	光学	6 min	0.14 nM	—	—	[50]
2,4,6-三硝基苯酚		3 min	43 nM	—	—	[51]
2,4,6-三硝基甲苯		—	17 nM	—	10	[52]
瘦肉精		5 min	0.12 μ g/L	5.0~100.0 μ g/L	—	[53]
双酚A		10 min	29 nM	100 nM~2.5 μ M	—	[54]
阿特拉津		32.23 min	0.7134 ng/mL	0.5~15 ng/mL	—	[55]
甲醛	石英微天平	—	500 μ L/ m^3	—	—	[56]
磺胺甲二唑	表面声波	—	1.7 nM	—	3	[57]

图 5 绿麦隆分子印迹电化学传感器原理示意图^[46] (网络版彩图)

2.3 分子印迹免疫分析

基于抗原-抗体特异性识别的免疫分析技术是环境分析中的重要手段,但是天然生物抗体通常具有生产成本高、性能不稳定、结构脆弱等显著劣势^[58],严重限制了其实际应用.分子印迹技术则能够很好地解决上述问题,以分子印迹聚合物取代天然抗体发展而来的仿生免疫分析特别是仿生酶联免疫分析(biomimetic enzyme-linked immunosorbent assays, BELISAs)已在低浓度环境污染物监测中进行了广泛的研究和应用,成功实现了瘦肉精、敌百虫、万古霉素、孔雀绿等环境污染物的选择性分析,具有很高的灵敏度和选择性^[59-63].

3 分子印迹技术治理低浓度环境污染物

3.1 选择性吸附低浓度环境污染物

吸附是去除微量环境污染物最常用的方法之一,

具有操作简便、灵活、成本较低等显著优势,且能够用于污水的深度净化^[64].吸附过程是一种发生于固液界面的现象,主要是吸附质通过物理或者化学作用键合至固相吸附剂表面^[65].分子印迹聚合物作为一种特殊的吸附材料,相比活性炭、铁氧体纳米材料等传统的吸附剂,不仅具有适宜的吸附容量,而且能够选择性富集目标污染物,特别适用于处理大量污水中的微量污染物^[66].

分子印迹吸附剂能够实现废水中多种微量有机污染物如合成染料^[67-69]、多环芳烃^[70]、各类合成药物^[71,72]等的选择性吸附去除. Deng等^[68]设计了Ti(IV)功能化壳聚糖分子印迹聚合物微球,其对模板分子活性艳红X-3B染料的最大吸附容量达到161.1 mg/g,吸附剂重复使用3次后仍保持初始吸附容量的90%以上,其对X-3B染料的选择性识别和吸附是基于Ti⁴⁺与染料中磺酸根基团之间静电作用以及Ti⁴⁺与染料芳环 π 键之间相互作用. Krupadam等^[70]利用非共价印迹技术成功合成了针对多环芳烃的分子印迹微球,其对多环芳烃的最大吸附容量达到687 μ g/g,即使废水中共存溶解性有机物和无机颗粒时仍对多环芳烃具有明显的选择性,且分子印迹微球能够重复使用10批次以上.分子印迹吸附剂同样能够用于废水中微量重金属离子如Hg²⁺、Cd²⁺、Pb²⁺、Cu²⁺、Ni²⁺、Cr(VI)等的选择性吸附去除^[73-78].

目前,大部分研究所涉及的分子印迹吸附剂仅用

图6 藻蓝蛋白分子印迹荧光传感器原理示意图^[50] (网络版彩图)

于选择性吸附特定目标分子,而在实际应用中通常需要去除多种环境污染物,这时则可以采用上文中提到的多模板印迹技术^[79-81]。Madikizela等^[79]制备了布洛芬、萘普生、双氯芬酸3种模板分子共印迹分子印迹吸附剂,其对于3种药物分子均具有一定的选择性吸附能力,分子动力学模拟和红外光谱分析证明其印迹作用源于模板分子与功能单体2-乙烯基吡啶之间的氢键作用。Fu等^[80]的研究结果表明,多模板印迹技术同样适用于多种重金属离子的同时选择性吸附去除。Zhu等^[81]则成功合成了重金属离子和有机污染物共印迹吸附剂,其对 λ -三氯氟氰菊酯和Cu(II)能够实现同时选择性吸附去除。

相比传统本体聚合方法,表面分子印迹技术能够显著降低非特异性吸附,减少活性位点包埋现象,提高选择性吸附性能,降低成本。此外,还可以通过引入不同的固相基质,赋予表面分子印迹吸附剂更加丰富的功能,使其更加适用于实际废水处理过程。使用廉

价的吸附材料作为固相基质进行表面分子印迹,可以获得成本低、选择性高的表面分子印迹吸附材料。Su等^[82-88]以发酵工业废弃菌丝体作为基核,在其表面包覆金属离子印迹壳聚糖壳层,制备得到了新型表面分子印迹核壳型生物吸附剂(图7),对于 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 等重金属离子具有良好的选择吸附性能;对其选择性识别机理进行深入探讨的基础上,建立了静态吸附理论模型和动态吸附模型;表面分子印迹核壳型生物吸附剂具有良好的重复使用能力,静态吸附操作中能够连续进行吸附-解吸-再生循环超过100次,动态吸附操作则能够重复使用10次以上,并已成功应用于实际工业重金属废水的治理。具有高比表面积的多孔材料同样是一种良好的固相基质材料,Mishra等^[89]制备了纳米碳纤维接枝表面印迹聚合物多孔微球,成功实现了对 Pb^{2+} 的选择性吸附。而以磁性材料作为固相基质,不仅具有常规表面分子印迹吸附剂的优势,还能够实现其磁性分离,在重复使用过程中优势显著。Dai等^[90]受

图7 表面分子印迹核壳型生物吸附剂原理示意图^[84]. 1-菌丝体基核, 2-壳聚糖壳层, 3-金属离子, 4-金属离子识别位点; a-包覆, b-印迹, c-模板洗脱, d-选择性吸附

火龙果结构启发, 设计了磁性纳米介孔氧化硅-氯霉素表面印迹核壳型吸附剂, 实现了氯霉素选择性吸附, 该表面印迹介质具有良好的磁性分离性能, 能够方便地进行重复使用.

3.2 选择性降解或还原低浓度环境污染物

上文阐述的分子印迹吸附剂虽然能够较好地实现低浓度环境污染物选择性富集和吸附去除, 但由于吸附过程属于物理相转移, 无论是有机污染物或是重金属, 均无法实现其完全降解或还原, 容易引起二次污染问题. 在分子印迹吸附剂选择性富集环境污染物基础上, 采用耦合生物催化或耦合光催化的手段进行污染物的完全降解或还原去除, 是近年来研究者重点关注的一个方向.

3.2.1 分子印迹耦合生物催化

分子印迹技术的引入能够进一步地提高生物催化(酶催化或者微生物催化)对于极低浓度污染物的去除效率^[91]. Liu等^[92]利用静电纺丝技术制备了双酚A分子印迹聚乙烯醇纳米纤维膜, 并将其用于双酚A降解菌铜绿假单胞菌(*Pseudomonas aeruginosa*)的固定, 通过分子印迹聚合物选择性富集环境中微量污染物双酚A, 能够显著提高微生物降解微量污染物的性能. Xie等^[93]则利用分子印迹聚合物强化活性污泥降解微量污染物的性能, 其效果明显优于其他非特异性吸附剂. 耦合分子印迹技术强化生物催化降解, 是一种简便高效、环境友好的低浓度环境污染物降解技术, 是未来的重要研究方向.

3.2.2 分子印迹耦合光催化

光催化是一种绿色高级氧化技术, 其能够在紫外或者可见光激发下实现有机污染物的完全降解以及重金属的还原. 近年来, 基于半导体光催化的环境污染物治理技术受到越来越多的关注, 其中又以成本低、效率高、化学稳定性强的纳米TiO₂应用最为广泛^[94,95]. 将光催化技术与分子印迹技术相耦合, 则有望实现低浓度有机污染物的选择性降解以及低浓度重金属离子的选择性还原.

分子印迹耦合光催化包括直接、间接两种方式, 直接法即直接合成分子印迹TiO₂光催化剂, 该方法的关键在于如何在TiO₂无定形态转变为具有光响应活性的锐钛相的过程中保证印迹位点和孔穴不受破坏. Shen等^[96]利用液相沉积法制备了水杨酸分子印迹TiO₂薄膜(图8), 相比非印迹薄膜, 其光催化降解水杨酸速

图8 水杨酸分子印迹TiO₂薄膜原理示意图^[96] (网络版彩图)

率显著提高,且制备得到的分子印迹TiO₂薄膜具有良好的光化学稳定性,能够重复使用6次以上. Xu等^[97]在此基础上引入磁性内核,制备了表面分子印迹TiO₂薄膜核壳型磁性复合光催化材料,实现了选择性降解微量雌酮,获得了较高的重复使用能力.

分子印迹耦合光催化的间接法则是以其他分子印迹聚合物与TiO₂纳米粒子进行复合,形成具有一定结构的分子印迹复合光催化剂,该方法的关键在于如何保证印迹活性位点和光催化活性位点同时定位于复合介质表面. Xiao等^[98,99]设计了新型分子印迹壳聚糖-TiO₂核壳型复合光催化介质(图9),能够从复杂废水中选择性富集微量染料分子并进行降解,亦能够选择性吸附微量重金属离子并通过光催化还原作用使其负载在复合介质表面,该复合光催化介质无需经过复杂的解吸再生操作便可直接进行重复使用,具有深度处理低浓度复杂废水的应用潜能. Lai等^[100]以邻苯二胺作为功能单体,设计了双酚A表面分子印迹聚合物——TiO₂/石墨烯复合光催化剂,成功实现了微量目标污染物的选择性降解. 除有机分子印迹聚合物以外,基于无机材料的分子印迹技术同样能够用于提高

纳米TiO₂光催化选择性去除低浓度环境污染物的能力,其中较为常用的是SiO₂分子印迹材料. de Escobar等^[101]以一系列小分子药物作为模板分子,在少量P25型纳米TiO₂存在的条件下,通过酸催化溶胶-凝胶方法制备了SiO₂分子印迹负载TiO₂复合光催化材料,该材料相比原始的P25型纳米TiO₂,其吸附和光催化降解性能均有大幅提高.

4 结论

近年来,分子印迹超分子技术在低浓度环境污染物监测和治理领域取得了显著的进展,作为一种简便高效的超分子识别体系,引起了越来越多研究者的关注,展现出广阔的应用前景.

分子印迹技术监测低浓度环境污染物主要分为分子印迹固相萃取、分子印迹传感器、分子印迹免疫分析3种策略. 分子印迹固相萃取是分子印迹技术发展最前沿的应用领域之一,主要用于复杂环境样品中微量/痕量目标污染物的选择性富集,进而结合色谱或其他分析手段进行定量分析. 分子印迹传感器则是利用分子印迹聚合物选择性识别污染物目标分子,结合传统电化学、光学等化学传感器进行信号转导,从而实现定性定量分析. 分子印迹免疫分析则是将分子印迹超分子识别作用替代自然的抗原-抗体识别发展而来的仿生免疫分析.

分子印迹技术治理低浓度环境污染物包括选择性吸附和选择性降解或还原两个方面. 其中选择性吸附是基础,选择性降解或还原则是利用生物催化或者光催化技术对富集的环境污染物进行深度治理,催化有机污染物完全降解或重金属离子还原回收.

本文阐述的不同的监测或治理策略,其核心均是分子印迹超分子识别作用,其在环境领域实际应用中面临的主要挑战包括极性溶剂特别是水的耐受性问题、分子印迹聚合物的成本和稳定性问题以及模板分子的泄露问题等. 而针对多种不同种类目标污染物开发具有多重识别功能的分子印迹材料以及开发具有温度、光照、磁场等刺激响应能力的智能型分子印迹材料则是未来的重要发展方向.

图9 分子印迹壳聚糖-TiO₂核壳型复合光催化介质原理示意图^[98] (网络版彩图)

参考文献

- 1 Chen L, Xu S, Li J. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 2922–2942

- 2 Ki CD, Oh C, Oh SG, Chang JY. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 14838–14839
- 3 谭天伟. 分子印迹技术及应用. 北京: 化学工业出版社, 2010
- 4 Polyakov MV. *Russ J Phys Chem*, 1931, 2: 799–805
- 5 Wuff G, Sarhan A. *Angew Chem Int Ed*, 1972, 11: 341–345
- 6 Vlatakis G, Andersson LI, Müller R, Mosbach K. *Nature*, 1993, 361: 645–647
- 7 Horikawa R, Sunayama H, Kitayama Y, Takano E, Takeuchi T. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 13023–13027
- 8 Sibrian-Vazquez M, Spivak DA. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 7827–7833
- 9 Alexander C, Andersson HS, Andersson LI, Ansell RJ, Kirsch N, Nicholls IA, O'Mahony J, Whitcombe MJ. *J Mol Recognit*, 2006, 19: 106–180
- 10 Wulff G. *Angew Chem Int Ed*, 1995, 34: 1812–1832
- 11 Whitcombe MJ, Rodriguez ME, Villar P, Vulfson EN. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 7105–7111
- 12 Zhang Z, Zhang X, Liu B, Liu J. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 5412–5419
- 13 Takeuchi T, Kitayama Y, Sasao R, Yamada T, Toh K, Matsumoto Y, Kataoka K. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 7088–7092
- 14 Pichon V, Chapuis-Hugon F. *Anal Chim Acta*, 2008, 622: 48–61
- 15 Chen L, Wang X, Lu W, Wu X, Li J. *Chem Soc Rev*, 2016, 45: 2137–2211
- 16 郭秀春, 周文辉. 化学研究, 2012, 23: 103–110
- 17 Manzo V, Ullisse K, Rodríguez I, Pereira E, Richter P. *Anal Chim Acta*, 2015, 889: 130–137
- 18 He X, Mei X, Wang J, Lian Z, Tan L, Wu W. *Mar Pollut Bull*, 2016, 102: 142–147
- 19 Rodríguez-Reino MP, Rodríguez-Fernández R, Peña-Vázquez E, Domínguez-González R, Bermejo-Barrera P, Moreda-Piñeiro A. *J Chromatogr A*, 2015, 1391: 9–17
- 20 Sun H, Li Y, Yang J, Sun X, Huang C, Zhang X, Chen J. *J Sep Sci*, 2016, 39: 2188–2195
- 21 Lu W, Wang X, Wu X, Liu D, Li J, Chen L, Zhang X. *J Chromatogr A*, 2017, 1483: 30–39
- 22 Madikizela LM, Chimuka L. *J Pharm BioMed Anal*, 2016, 128: 210–215
- 23 Yu D, Hu X, Wei S, Wang Q, He C, Liu S. *J Chromatogr A*, 2015, 1396: 17–24
- 24 Hashemi-Moghaddam H, Ahmadifard M. *Talanta*, 2016, 150: 148–154
- 25 Tan L, Li W, Li H, Tang Y. *J Chromatogr A*, 2014, 1336: 59–66
- 26 Chen W, Xue M, Xue F, Mu X, Xu Z, Meng Z, Zhu G, Shea KJ. *Talanta*, 2015, 140: 68–72
- 27 Lv Y, Tan T, Svec F. *Biotech Adv*, 2013, 31: 1172–1186
- 28 He XP, Lian ZR, Tan LJ, Wang JT. *J Chromatogr A*, 2016, 1469: 8–16
- 29 Lu H, Xu S. *Talanta*, 2015, 144: 303–311
- 30 Shi S, Guo J, You Q, Chen X, Zhang Y. *Chem Eng J*, 2014, 243: 485–493
- 31 Dirion B, Cobb Z, Schillinger E, Andersson LI, Sellergren B. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 15101–15109
- 32 Hao Y, Gao R, Shi L, Liu D, Tang Y, Guo Z. *J Chromatogr A*, 2015, 1396: 7–16
- 33 Xu S, Lu H, Chen L. *J Chromatogr A*, 2014, 1350: 23–29
- 34 Wu X, Wang X, Lu W, Wang X, Li J, You H, Xiong H, Chen L. *J Chromatogr A*, 2016, 1435: 30–38
- 35 Chen K, He R, Luo X, Qin P, Tan L, Tang Y, Yang Z. *Biosens Bioelectron*, 2017, 94: 609–615
- 36 Liu Y, Zhong G, Liu Z, Meng M, Liu F, Ni L. *Chem Eng J*, 2016, 296: 437–446
- 37 Xu S, Lu H, Zheng X, Chen L. *J Mater Chem C*, 2013, 1: 4406–4422
- 38 Chen W, Ma Y, Pan J, Meng Z, Pan G, Sellergren B. *Polymers*, 2015, 7: 1689–1715
- 39 Appell M, Jackson MA, Wang LC, Ho CH, Mueller A. *J Sep Sci*, 2014, 37: 281–286
- 40 Masqué N, Marcé RM, Borrull F, Cormack PAG, Sherrington DC. *Anal Chem*, 2000, 72: 4122–4126
- 41 Moein MM, Javanbakht M, Karimi M, Akbari-Adergani B. *Talanta*, 2015, 134: 340–347
- 42 Muhammad T, Yimit O, Turahun Y, Muhammad K, Uludağ Y, Zhao Z. *J Sep Sci*, 2014, 37: 1873–1879
- 43 Luo J, Cong J, Liu J, Gao Y, Liu X. *Anal Chim Acta*, 2015, 864: 74–84
- 44 Bakas I, Hayat A, Piletsky S, Piletska E, Chehimi MM, Noguer T, Rouillon R. *Talanta*, 2014, 130: 294–298
- 45 Graniczowska K, Pütz M, Hauser FM, De Saeger S, Beloglazova NV. *Biosens Bioelectron*, 2016, 92: 741–747
- 46 Zhang L, Li J, Zeng Y. *Microchim Acta*, 2015, 182: 249–255
- 47 Ghanei-Motlagh M, Taher MA, Heydari A, Ghanei-Motlagh R, Gupta VK. *Mater Sci Eng-C*, 2016, 63: 367–375
- 48 Yang X, Li X, Zhang L, Gong J. *Biosens Bioelectron*, 2017, 92: 61–67
- 49 Sun G, Wang P, Ge S, Ge L, Yu J, Yan M. *Biosens Bioelectron*, 2014, 56: 97–103
- 50 Wang X, Yu J, Kang Q, Shen D, Li J, Chen L. *Biosens Bioelectron*, 2016, 77: 624–630

- 51 Li M, Liu H, Ren X. *Biosens Bioelectron*, 2017, 89: 899–905
- 52 Xu S, Lu H. *Biosens Bioelectron*, 2016, 85: 950–956
- 53 Tang Y, Gao Z, Wang S, Gao X, Gao J, Ma Y, Liu X, Li J. *Biosens Bioelectron*, 2015, 71: 44–50
- 54 Lu H, Xu S. *Biosens Bioelectron*, 2017, 92: 147–153
- 55 Yılmaz E, Özgür E, Bereli N, Türkmen D, Denizli A. *Mater Sci Eng-C*, 2017, 73: 603–610
- 56 Hussain M, Kotova K, Lieberzeit PA. *Sensors*, 2016, 16: 1011
- 57 Ayankojo AG, Tretjakov A, Reut J, Boroznjak R, Öpik A, Rappich J, Furchner A, Hinrichs K, Syritski V. *Anal Chem*, 2016, 88: 1476–1484
- 58 Xu ZX, Gao HJ, Zhang LM, Chen XQ, Qiao XG. *J Food Sci*, 2011, 76: R69–R75
- 59 Tang Y, Gao J, Liu X, Gao X, Ma T, Lu X, Li J. *Food Chem*, 2017, 228: 62–69
- 60 Shi C, Liu X, Song L, Qiao X, Xu Z. *Food Anal Methods*, 2015, 8: 2496–2503
- 61 Liu H, Ren L, Fang G, Li H, Wang S. *Anal Methods*, 2013, 5: 5677–5683
- 62 Chianella I, Guerreiro A, Moczko E, Caygill JS, Piletska EV, De Vargas Sansalvador IMP, Whitcombe MJ, Piletsky SA. *Anal Chem*, 2013, 85: 8462–8468
- 63 Li L, Peng AH, Lin ZZ, Zhong HP, Chen XM, Huang ZY. *Food Chem*, 2017, 229: 403–408
- 64 Rafatullah M, Sulaiman O, Hashim R, Ahmad A. *J Hazard Mater*, 2010, 177: 70–80
- 65 Foo KY, Hameed BH. *Adv Colloid Interface Sci*, 2011, 162: 22–28
- 66 Huang DL, Wang RZ, Liu YG, Zeng GM, Lai C, Xu P, Lu BA, Xu JJ, Wang C, Huang C. *Environ Sci Pollut Res*, 2015, 22: 963–977
- 67 Wang N, Xiao SJ, Su CW. *Colloid Polym Sci*, 2016, 294: 1305–1314
- 68 Deng H, Wei Z, Wang XN. *Carbohydr Polym*, 2017, 157: 1190–1197
- 69 de Escobar CC, Fisch A, dos Santos JHZ. *Ind Eng Chem Res*, 2015, 54: 254–262
- 70 Krupadam RJ, Khan MS, Wate SR. *Water Res*, 2010, 44: 681–688
- 71 Valtchev M, Palm BS, Schiller M, Steinfeld U. *J Hazard Mater*, 2009, 170: 722–728
- 72 Ou H, Chen Q, Chen G, Wang L, Xu Y, Ma J, Wang L. *Water Environ Res*, 2017, 89: 348–356
- 73 Pérez-Quintanilla D, Sánchez A, Sierra I. *J Colloid Interface Sci*, 2016, 472: 126–134
- 74 Huang K, Chen Y, Zhou F, Zhao X, Liu J, Mei S, Zhou Y, Jing T. *J Hazard Mater*, 2017, 333: 137–143
- 75 Li Y, Zhang J, Xu C, Zhou Y. *Sci China Chem*, 2016, 59: 95–105
- 76 Wang J, Li Z. *J Hazard Mater*, 2015, 300: 18–28
- 77 Guo N, Su SJ, Liao B, Ding SL, Sun WY. *Carbohydr Polym*, 2017, 165: 376–383
- 78 Bayramoglu G, Arica MY. *J Hazard Mater*, 2011, 187: 213–221
- 79 Madikizela LM, Mdluli PS, Chimuka L. *React Funct Polym*, 2016, 103: 33–43
- 80 Fu J, Wang X, Li J, Ding Y, Chen L. *RSC Adv*, 2016, 6: 44087–44095
- 81 Zhu H, Pan J, Cao J, Ma Y, Qiu F, Zhang W, Yan Y. *J Ind Eng Chem*, 2017, 49: 198–207
- 82 Su H. *Biotech Lett*, 2003, 25: 949–953
- 83 Su H, Wang Z, Tan T. *J Chem Technol Biotechnol*, 2005, 80: 439–444
- 84 Su H, Chen S, Tan T. *Process Biochem*, 2007, 42: 612–619
- 85 Su H, Li J, Tan T. *Biochem Eng J*, 2008, 39: 503–509
- 86 Jiang W, Su H, Huo H, Tan T. *Appl Biochem Biotechnol*, 2010, 160: 467–476
- 87 Zhang X, Su H, Tan T, Xiao G. *J Hazard Mater*, 2011, 193: 1–9
- 88 Xiao G, Zhang X, Su H, Tan T. *Bioresource Tech*, 2013, 143: 490–498
- 89 Mishra S, Verma N. *Chem Eng J*, 2017, 313: 1142–1151
- 90 Dai J, He J, Xie A, Gao L, Pan J, Chen X, Zhou Z, Wei X, Yan Y. *Chem Eng J*, 2016, 284: 812–822
- 91 Shen X, Zhu L, Wang N, Ye L, Tang H. *Chem Commun*, 2012, 48: 788–798
- 92 Liu F, Liu Q, Zhang Y, Liu Y, Wan Y, Gao K, Huang Y, Xia W, Wang H, Shi Y, Huang Z, Lu B. *Chem Eng J*, 2015, 262: 989–998
- 93 Xie Y, Li H, Wang L, Liu Q, Shi Y, Zheng H, Zhang M, Wu Y, Lu B. *Water Res*, 2011, 45: 1189–1198
- 94 Ansari SA, Khan MM, Ansari MO, Cho MH. *New J Chem*, 2016, 40: 3000–3009
- 95 Yue D, Qian X, Zhao Y. *Sci Bull*, 2015, 60: 1791–1806
- 96 Shen X, Zhu L, Yu H, Tang H, Liu S, Li W. *New J Chem*, 2009, 33: 1673–1679
- 97 Xu S, Lu H, Chen L, Wang X. *RSC Adv*, 2014, 4: 45266–45274
- 98 Xiao G, Su H, Tan T. *J Hazard Mater*, 2015, 283: 888–896
- 99 Xiao G, Zhang X, Zhang W, Zhang S, Su H, Tan T. *Appl Catal B-Environ*, 2015, 170–171: 255–262

- 100 Lai C, Wang MM, Zeng GM, Liu YG, Huang DL, Zhang C, Wang RZ, Xu P, Cheng M, Huang C, Wu HP, Qin L. *Appl Surf Sci*, 2016, 390: 368–376
- 101 de Escobar CC, Lansarin MA, Zimnoch Dos Santos JH. *J Hazard Mater*, 2016, 306: 359–366

Advances in molecularly imprinted supramolecular technology for monitoring and controlling trace environmental pollutants

Gang Xiao, Yilin Zhao, Haijia Su^{*}

State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing Advanced Innovation Center for Soft Matter Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

^{*}Corresponding author (email: suhj@mail.buct.edu.cn)

Abstract: Trace environmental pollutants cause serious threatens to human health. As a kind of highly efficient and stable molecular recognition system, molecularly imprinted supramolecules possess broad prospect in monitoring and controlling trace environmental pollutants. This paper briefly retrospects the development of molecularly imprinting technology, summarizes its application in monitoring trace environmental pollutants, and demonstrates a variety of processes and strategies for the treatment of trace environmental pollutants, such as coupling molecularly imprinting with bio-catalysis or photocatalysis. Finally, the basic science and key technical problems faced by the research and applications of molecularly imprinting in monitoring and controlling trace environmental pollutants are discussed.

Keywords: molecular imprinting, specific recognition, trace environmental pollutants, environmental monitoring and controlling

doi: [10.1360/N032017-00138](https://doi.org/10.1360/N032017-00138)