

基于群感淬灭的磁性分子印迹聚合物制备及其对信号分子吸附特性研究

孙俊强¹, 杨海洋¹, 曲 垚², 余华荣¹, 瞿芳术^{1,*}, 万雨轩¹

(1. 广州大学土木工程学院, 广东 广州 510006; 2. 中城院环境科技股份有限公司, 北京 100032)

摘要: 在厌氧膜生物反应器(AnMBR)中, 微生物的群体感应会加重生物污染, 而调控 N-酰基高丝氨酸内酯(AHLs)浓度对膜污染控制至关重要。基于表面分子印迹技术, 本研究选用呋喃酮(DMHF)作为 AHLs 的结构类似物, 采用纳米磁性 Fe₃O₄ 颗粒作为载体, 通过表面聚合成功制备了对 DMHF 具有选择吸附性的磁性分子印迹聚合物(DMHF/SMIP)。利用红外光谱仪(FTIR)、扫描电子显微镜(SEM)和振动样品磁强计(VSM)对 DMHF/SMIP 进行了表征, 结果表明, 成功包裹印迹层的 DMHF/SMIP 粒径均匀、晶型稳定, 且有较好的超顺磁性。随后, 进行了 DMHF/SMIP 吸附性能及其对膜污染控制的模拟研究。结果显示, DMHF/SMIP 在 50 min 基本达到吸附平衡, 对 DMHF 的最大吸附量可达 85.97 mg/g, 吸附过程符合二级动力学及 Langmuir 方程, 表明其主要以化学吸附和单层吸附为主。DMHF/SMIP 表现出优异的稳定性和可回收性, 在经过 5 次吸附-解吸循环后, 吸附效率仍可达 83.01%。在选择性吸附实验中, DMHF/SMIP 对 DMHF 表现出高度选择识别能力。利用 DMHF/SMIP 吸附特征 AHLs(C₆-HSL), 其吸附量可达 3.93 ug/g, 最后, 在针对 AnMBR 的吸附实验中, DMHF/SMIP 对 C₆-HSL 的去除率可达到 34.87%。

关键词: 磁性分子印迹技术; 群感淬灭; 信号分子; 呋喃酮; 选择性吸附

中图分类号: X505

文献标识码: A

Preparation of magnetic molecularly imprinted polymers based on group sensing quenching and their adsorption characteristics on signaling molecules

SUN Junqiang¹, YANG Haiyang¹, QU Yao², YU Huarong¹,
QU Fangshu^{1,*}, WAN Yuxuan¹

(1. School of Civil Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China; 2. Cuce Environmental Technology Co., Ltd., Beijing 100032, China)

Abstract: In the Anaerobic Membrane Bioreactor (AnMBR), microbial quorum sensing exacerbates biological fouling. Controlling the concentration of N-acyl homoserine lactones (AHLs) is crucial for membrane fouling control. Furanone (DMHF), a structural analog of AHLs, was selected based on surface molecularly imprinted technology. Nanoscale magnetic Fe₃O₄ particles, modified with the silane coupling agent KH-570, were used as carriers. A magnetic molecularly imprinted polymer (DMHF/SMIP) with selective adsorption for DMHF was successfully prepared through surface polymerization. The DMHF/SMIP was characterized using Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM), and Vibrating Sample Magnetometer (VSM). The results indicated that the DMHF/SMIP had a successfully encapsulated imprinting layer, uniform

收稿日期: 2024-10-19

修回日期: 2024-11-13

接受日期: 2024-11-18

DOI: 10.20078/j.eep.20241104

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(62218901)

作者简介: 孙俊强(2000—), 男, 广东珠海人, 硕士研究生, 主要研究方向为磁性分子印迹技术。E-mail: sjq@gzhu.edu.cn

通讯作者: 瞿芳术(1984—), 男, 福建宁德人, 教授, 主要研究方向为膜法水处理技术。E-mail: qufs@gzhu.edu.cn

particle size, stable crystalline form, and good superparamagnetism. Simulation studies investigated the adsorption performance and membrane fouling control by DMHF/SMIP. DMHF/SMIP reached adsorption equilibrium in approximately 50 minutes, with a maximum adsorption capacity of 85.97 mg/g for DMHF. The adsorption process followed second-order kinetics and fit the Langmuir equation, indicating chemical and monolayer adsorption. DMHF/SMIP exhibited excellent stability and recyclability, maintaining an adsorption efficiency of 83.01% after five adsorption-desorption cycles. Selective adsorption experiments demonstrated the high selectivity of DMHF/SMIP for DMHF. Using C₆-HSL as a representative AHL, the adsorption capacity was 3.93 ug/g. Finally, in an AnMBR application experiment, the removal rate of C₆-HSL by DMHF/SMIP was 34.87%.

Keywords: Magnetic molecular imprinting technology; Quorum quenching; Signaling molecules; Furanone; Selective adsorption

0 引 言

群体感应(Quorum Sensing, QS)是一种普遍存在于细胞间的化学通信方式,由特定的信号分子调控,这些信号分子在细菌群体中积累并产生协同作用,从而触发基因表达^[1-2]。作为革兰氏阴性菌的主要信号分子,N-酰基高丝氨酸内酯(Acyl Homoserine Lactones, AHLs)调控多种基因表达^[3],包括生物发光、抗生素合成、胞外酶分泌、生物膜构建、次级代谢产物合成、DNA 摄取能力及毒力因子的产生等^[4-7]。在膜生物反应器(MBRs)中,革兰氏阴性菌释放的 AHLs,特别是 C₆-HSL 和 C₈-HSL,与生物膜形成密切相关^[8-9],降低 C₆-HSL 和 C₈-HSL 的浓度被认为是控制膜生物污染的有效途径^[10-11]。WANG 等研究了 22 个污水处理厂的生物膜样本,发现 AHLs 在厌氧、生物量大的内层生物膜中含量最高^[12],而 HUANG 等则指出氧气对 AHLs 分泌具有抑制作用^[13],表明厌氧膜生物反应器(AnMBRs)的厌氧条件及高微生物浓度的特点使得 AHLs 浓度高于好氧条件。

群体淬灭(Quorum Quenching, QQ)能够破坏微生物细胞间的通讯过程,虽然不会抑制细菌生长,但能抑制相关基因的表达^[14-15]。常见的群体淬灭手段包括抑制信号分子合成、信号拮抗及通过酶促反应降解信号分子^[16-17]。例如,降低 LuxI 型合成酶蛋白活性可显著抑制 AHLs 的合成^[18]。投加与信号分子结构相似的信号拮抗剂作为竞争性抑制剂,能够减少信号分子与受体的结合。YAZDANI 等从大蒜中提取大蒜素,证明其能选择性地与细胞质中 SidA 受体蛋白结合,从而抑制群体感应信号传导和生物膜的产生^[19]。此外,直接投加 QQ 菌或将 QQ 菌固定到海藻酸盐珠内进行

投加,均可成功降低 AnMBR 或 MBR 中的 C₆-HSL 和 C₈-HSL 含量^[8,20]。然而,目前群体淬灭的方式中,抑制信号分子合成会影响细菌生理功能^[7],投加信号分子结构相似物可能会与细菌表面的非目标分子发生非特异性结合而影响细菌活性^[21],投加 QQ 酶或 QQ 菌后其活性及稳定性易受到环境条件影响^[22]。因此,开发一种选择性明确、效果稳定、不影响细菌生理功能的 QQ 手段极为必要。

在水处理领域中,基于抗原-抗体相互作用发展的分子印迹技术(Molecular Imprinting Technology, MIT)因其选择性识别、良好稳定性、低成本和快速吸附等优点受到关注^[23-24]。已有研究表明,采用分子印迹技术制备的聚合物能够实现多种类型特定目标污染物(Ag⁺、抗生素及有机磷农药)的高选择性识别与吸附^[25-27]。因此,基于 MIT 技术并选用合适模板分子制备对 AHLs 具有高效吸附作用的分子印迹聚合物(Molecularly Imprinted Polymers, MIPs)具有可行性。呋喃酮(DMHF)是食品、化妆品和烟草行业中常见的添加剂,因与 AHLs 结构相似,具有作为制备高选择性 AHLs 分子印迹聚合物模板分子的潜力。前人的研究表明,以 AHLs 结构类似物为模板分子制备的 MIPs 具有选择性吸附 AHLs 的能力^[16,28]。然而之前的研究仅针对 MIPs 用于传感器开发及 AHLs 浓度检测^[29-31],但制备对 AHLs 具有高效选择吸附作用的表面分子印迹技术(SMIP),实现 QQ 作用以缓解 AnMBR 中膜污染的研究仍十分匮乏。

综上,本研究基于 SMIP,制备选择性吸附 AHLs 的 DMHF/SMIP,系统解析 DMHF/SMIP 的结构特性,探究其对 AHLs 的选择吸附性能、稳定性、再生性和可回收性,并考察 DMHF/SMIP 在

AnMBR 中对 AHLs 的吸附效果,为控制 AnMBR 污水处理中 AHLs 含量及缓解膜污染提供新的解决方案。

1 材料与方法

1.1 材料及仪器

实验材料包括六水三氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、甲基丙烯酸(MAA)、3-丙基-2-甲基-2-丙烯酸酯(KH-570)、正硅酸四乙酯(TEOS)、乙二醇二甲基丙烯酸酯(EDGMA)、偶氮二异丁腈(AIBN)、呋喃酮(DMHF)、乙二醇、无水乙酸钠、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (25%~28%),均购自阿拉丁化学试剂有限公司。此外,甲醇、乙腈为色谱纯,购自德国默克试剂公司。实验中所用试剂均为分析纯,实验用水为超纯水。

实验仪器及参数如下:六联水浴恒温电动搅拌器(JJ-4S,金坛新瑞仪器厂)、数控超声波清洗器(KQ5200DB,昆山市超声仪器有限公司)、数显恒温振荡器(TH2-82A,常州奥华仪器有限公司)、紫外分光光度计(T-1810,上海精宏实验设备有限公司)、数显恒温水浴锅(KH-W420,科析仪器有限公司)、真空干燥箱(DZF-6 050,上海一恒科学仪器有限公司)及抽滤装置(VP-10L,群安实验仪器有限公司)。

实验所用厌氧颗粒污泥购于山东利博源环保材料有限公司,其颗粒直径为 0.2~5.0 mm,沉降速度 20~150 m/h,有效污泥颗粒度 $\geq 60\%$,实验中将污泥浓度稀释至 5 g/L,投加葡萄糖(4 g/L COD)作为碳源。

1.2 磁性分子印迹聚合物 DMHF/SMIP 的制备

DMHF/SMIP 的制备流程如图 1 所示,称取 6.92 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、9.24 g 乙酸钠加至 140 mL 乙二醇中并机械搅拌 30 min,随后将混合液置于铁氟龙内衬的反应釜加热至 200 °C 并保持 8 h,产物用乙醇和蒸馏水交替洗涤 3 次后放入真空干燥箱(60 °C、24 h)中,获得纳米 Fe_3O_4 颗粒。向 200 mL 乙醇、水混合液(体积比为 4 : 1)加入 3 g 的纳米 Fe_3O_4 颗粒并超声 20 min。随后缓慢滴加 5 mL $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$,机械搅拌 5 min 后加入 6 mL TEOS,最后将烧瓶封口并在室温下搅拌 8 h,产物用乙醇和蒸馏水交替洗涤 3 次后放入真空干燥箱(60 °C、24 h)中,即得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 。在 480 mL 含有 10% 乙酸的水溶液中加入 2.4 mL 的 KH-570,在室温下以 150 r/min 机械搅拌 5 h。然后加入 3 g

$\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$,在 60 °C 水浴中反应 6 h,产物用乙醇和蒸馏水交替洗涤 3 次后放入真空干燥箱(60 °C、24 h)中,即得到 KH-570/ $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 。在 200 mL 乙腈溶液中加入 0.35 g MAA 和 0.12 g DMHF,超声处理 30 min 后置于 4 °C 的环境中保存 24 h 以进行预聚合。随后,称取 0.2 g 的 KH-570/ $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 、4.0 g EGDMA 和 20 mg AIBN 加入混合液中,超声 5 min 后用 N_2 吹扫 10 min,最后将烧瓶封口并置于 60 °C 的水浴中机械搅拌 24 h。产物用甲醇和乙酸混合溶剂(体积比为 9 : 1)进行表面洗脱,随后用乙醇和蒸馏水交替洗涤 3 次后放入真空干燥箱(60 °C、24 h)中,即得到 DMHF/SMIP。DMHF/SMIP 的制备和上述 DMHF/SMIP 基本相同,仅在表面聚合反应的过程中不加入模板分子 DMHF。

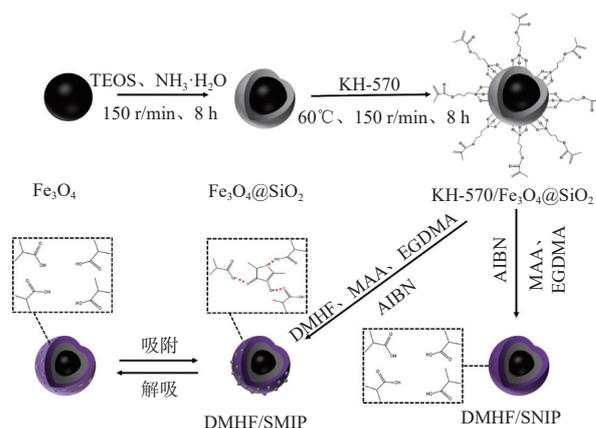


图 1 磁性分子印迹聚合物 DMHF/SMIP 的制备流程
Fig. 1 Preparation process of magnetic molecularly imprinted polymer DMHF/SMIP

1.3 检测方法

1.3.1 DMHF、Mesifurane、5-Hydroxymethylfurfural 检测

DMHF 采用液相色谱(HPLC, LC-16, 日本)检测,方法如下:溶剂 A 为含 0.15% 乙酸的色谱级水,溶剂 B 为乙腈;流速为 0.5 mL/min,紫外检测波长为 290 nm。检测时长为 20 min,其中在 0~16 min,溶剂 B 的流动相体积比例由 12% 增加到 30%,随后在 16~20 min,溶剂 B 的流动相体积比例由 30% 减少到 12%。4-甲氧基-2,5-二甲基-3(2H)-呋喃酮(Mesifurane)和 5-羟甲基糠醛(5-Hydroxymethylfurfural)的检测采用同样参数,紫外检测波长调整为 284 nm。

1.3.2 C_6 -HSL 检测

C_6 -HSL 通过液相质谱(LC-MS, LCMS-8045,

日本)检测,方法如下:溶剂 A 为含 0.10% 甲酸的色谱级水,溶剂 B 含 0.10% 甲酸的乙腈;流速为 0.3 mL/min;检测时长为 14.50 min,溶剂 B 的体积比例在 0~0.5 min 保持 10%, 0.5~2.5 min 升至

60%, 2.5~3.0 min 升至 99%, 3.0~10.5 min 维持在 99%, 最后在 10.5~14.5 min 降至 10%。为提高 LC-MS 对 C₆-HSL 检测响应值,前期进行多反应监测优化,参数见表 1。

表 1 基于多反应监测的 C₆-HSL 参数优化

Table 1 Parameter optimization for C₆-HSL based on multiple reaction monitoring

参数	保留时间	离子对	Q ₁ /V	CE/V	Q ₃ /V
数值	6.3 min	200.2→99.1	-14.0	-23.0	-17.0
		200.2→44.1	-14.0	-10.0	-20.0

注: Q₁为第一级四级杆选择电压, CE为碰撞能, Q₃为第三级四级杆选择电压。

1.4 磁性分子印迹聚合物表征

采用傅里叶变换红外光谱 (FTIR, Tensor 27, 美国) 测试样品的表面官能团; 氮气等温吸脱附曲线 (BET, ASAP2460, 麦克, 美国) 检测样品的表面积, 设定脱气时间为 12 h, 脱气温度为 180 °C; 扫描电子显微镜 (SEM, CLARA, TESCAN, 捷克) 检测样品表面形貌; X 射线光电子能谱 (XPS, Nexsa, 赛默飞世尔科技, 美国) 分析样品表面组成成分; 振动样品磁强计 (VSM, ASAP2460, 麦克, 美国) 检测样品的磁性性能, X 射线衍射 (XRD, Empyren, 荷兰) 对样品的晶体结构进行表征, 检测电流为 40 mA, 电压为 45 kV。

1.5 DMHF/SMIP 吸附实验

吸附动力学实验中, 向 9 组 DMHF 溶液 (5 mL, 200 mg·L⁻¹) 中加入 20 mg DMHF/SMIP, 吸附时间分别设定为 1、2、5、10、15、30、45、90 和 180 min。吸附完成后使用液相色谱测定样品的 DMHF 浓度。等温吸附实验中, 向 7 组 DMHF 溶液 (25、50、100、200、400、800 和 1 600 mg·L⁻¹) 中加入 20 mg DMHF/SMIP, 吸附 180 min 后检测 DMHF 浓度。

再生性实验中, 向 DMHF 溶液 (5 mL, 200 mg·L⁻¹) 中加入 20 mg DMHF/SMIP, 吸附 180 min 后用磁体回收 DMHF/SMIP, 用甲醇和乙酸混合溶剂 (9 : 1) 洗涤数次。随后, 在真空干燥箱 (60 °C、12 h) 干燥用于下一次吸附试验, 吸附-解吸实验共循环 5 次。

选择性吸附实验中, 将 20 mg DMHF/SMIP 加入 DMHF、Mesifurane 和 5-Hydroxymethylfurfural (5 mL, 200 mg·L⁻¹) 溶液中, 180 min 后进行液相色谱检测。此后, 将 DMHF/SMIP 替换为 DMHF/SNIP 进行上述实验。针对 AHLs 吸附效果研究中, 配制 25、50、100、200 和 400 nmol·L⁻¹ 的 C₆-HSL 标

准溶液, 分别加入 40 mg 的 DMHF/SMIP, 吸附 180 min 后用液相色谱测定溶液中 C₆-HSL 的浓度。随后, 为研究 DMHF/SMIP 对 AnMBR 反应器中吸附 AHLs 能力, 在 30 mL AnMBR 厌氧活性污泥投加 0.16 g 的 DMHF/SMIP 为实验组, 不投加 DMHF/SMIP 为 AnMBR 厌氧活性污泥空白对照组。在 150 r/min、30 °C 的条件下持续震荡, 分别在 30、60、90、120 和 180 min 时用液相色谱测定上清液中 C₆-HSL 的浓度。

1.6 吸附公式及模型

DMHF/SMIP 的吸附量 (Q), 计算公式如下:

$$Q = \frac{(C_0 - C_t)V}{W} \quad (1)$$

式中: Q 是吸附量 (mg·g⁻¹), C₀ 和 C_t 分别为初始和 t 时刻 DMHF 的浓度 (mg·L⁻¹), V 是吸附溶液的体积 (L), W 是 DMHF/SMIP 的质量 (g)。

用准一级动力学模型 (式 (2)) 和准二级动力学模型 (式 (3)) 拟合 DMHF/SMIP 动力学吸附过程。

$$\ln(Q_{eq} - Q_t) = \ln Q_{1cal} - K_1 t \quad (2)$$

$$\frac{t}{Q_{eq}} = \frac{1}{K_2 Q_{2cal}^2} + \frac{t}{Q_{2cal}} \quad (3)$$

式中: Q_{eq} 为吸附平衡时 DMHF/SMIP 的吸附量 (mg·g⁻¹); Q_t 为 t 时刻 DMHF/SMIP 的吸附量 (mg·g⁻¹); Q_{1cal}、Q_{2cal} 分别为一级动力学模型、二级动力学模型的理想吸附量 (mg·g⁻¹); t 为吸附时间 (min); K₁ (min⁻¹) 和 K₂ (mg·g⁻¹·min⁻¹) 分别为准一阶方程和准二阶方程的速率常数。

利用 Langmuir 方程 (式 (4)) 和 Freundlich 方程 (式 (5)) 拟合 DMHF/SMIP 的等温吸附数据。

$$\frac{1}{Q_{eq}} = \frac{1}{K C_{eq} Q_{max}} + \frac{1}{Q_{max}} \quad (4)$$

$$\log Q_{eq} = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_{eq} \quad (5)$$

式中: C_{eq} 为吸附平衡时 DMHF 的浓度 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); Q_{\max} 为 DMHF/SMIP 和 DMHF/SNIP 对 DMHF 的饱和吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); $K(\text{L}\cdot\mu\text{mol}^{-1})$ 和 $K_F(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$ 分别为 Langmuir 方程和 Freundlich 方程的吸附平衡常数, n 为 Freundlich 常数。

2 结果与讨论

2.1 DMHF/SMIP 及 DMHF/SNIP 性能表征

图 2 显示了 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 、KH570/ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 、DMHF/SMIP 的 FTIR 光谱图。如图 2(a) 所示, 4 种材料在 586 cm^{-1} 处显示出明显的特征峰,

与 Fe_3O_4 中 Fe—O 的伸缩振动相关^[32]。 Fe_3O_4 经过正硅酸乙酯处理后, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 在 1087 cm^{-1} 处出现的强烈吸收峰归属于 Si—O—Si 官能团的伸缩振动^[32], 这表明 SiO_2 成功包覆了 Fe_3O_4 纳米颗粒。在经过 KH-570 硅烷化后, KH-570/ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 在 1597 cm^{-1} 观察到来源于 C=C 官能团的伸缩振动的吸收峰^[33]。在完成聚合反应后, DMHF/SMIP 也在 1639 cm^{-1} 处观测到 C=O 官能团吸收峰^[34]。上述 DMHF/SMIP 制备过程中出现的特征峰符合各阶段官能团预测结果, 表明其成功制备。

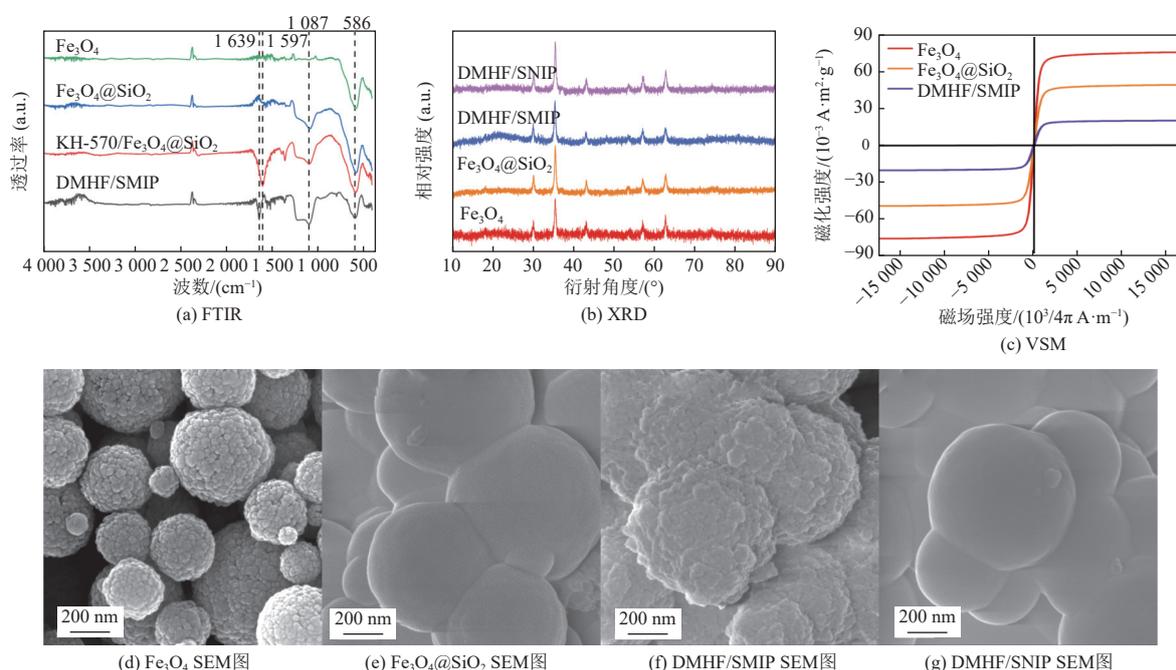


图 2 材料表征

Fig. 2 Material characterization

XRD 用于确定 Fe_3O_4 晶体的结构及其制备过程中的变化。图 2(b) 的结果表明, Fe_3O_4 样品的衍射峰出现在 30° 、 35° 、 43° 、 57° 和 62° , 对应于标准 PDF 卡 (JCPD 卡号 88-0866) 上的 (200)、(311)、(400)、(511) 和 (440) 衍射晶面^[35], 证实了 Fe_3O_4 成功合成。然而 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 、DMHF/SMIP 和 DMHF/SNIP 的衍射峰均出现在 30° 、 35° 、 43° 、 57° 和 62° , 表明 Fe_3O_4 晶体结构在制备过程中保持稳定, 证实了磁性分子印迹聚合物的制备过程中并未改变纳米 Fe_3O_4 载体晶型结构。

图 2(c) 展示了采用 VSM 测量 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 、DMHF/SMIP 的磁滞回线。结果表明, 所有样品均显示出 S 型曲线并通过原点, 无磁滞现象, 展现了优异的超顺磁性。 Fe_3O_4 的饱和磁化强度

为 $7.648\times 10^{-2}\text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 而 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 、DMHF/SMIP 的饱和磁化强度分别降低至 $4.072\times 10^{-2}\text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $2.040\times 10^{-2}\text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 这是由于在 Fe_3O_4 表面不断嫁接的官能基团致使 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒被不断包裹^[36]。尽管如此, DMHF/SMIP 仍呈现出磁性特征, 并可在 1 min 内被磁体迅速回收。

利用 SEM 观察了 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 、DMHF/SMIP 和 DMHF/SNIP 的表面形态, 结果如图 2(d)~(g)。如图 2(d) 所示, 纳米 Fe_3O_4 颗粒表面呈现粗糙团聚状态, 这是由于纳米 Fe_3O_4 颗粒之间存在布朗运动而相互接近, 同时为了降低表面 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 和 O^{2-} 之间的库仑力和表面能, 纳米 Fe_3O_4 颗粒之间会产生团聚现象^[37]。在经过 TOES 涂覆后的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 样品表面变光滑且粒径增大。

Fe₃O₄@SiO₂ 经过 KH-570 修饰、表面聚合反应、洗脱剂洗脱后的表面再次变得粗糙,这是由于 DMHF 洗脱后出现吸附孔位所致^[34]。相比之下,由于未加入 DMHF,对照组中 DMHF/SNIP 中并不存在洗脱后的吸附孔位,因而样品表面呈光滑状态。此外,DMHF/SNIP 的 BET 表面积为 31.63 m²/g,而 DMHF/SNIP 的 BET 表面积为 23.31 m²/g, BET 测试结果进一步解释了 2 种材料的 SEM 图像光滑度差异是洗脱后是否存在吸附孔位导致的^[38]。

利用 XPS 对 Fe₃O₄、Fe₃O₄@SiO₂、DMHF/SNIP 表面进行元素分析,结果见表 2,在 Fe₃O₄@SiO₂ 表面嫁接 SiO₂ 后,其表面的 Si 元素占比升至 26.93%,而 O 元素含量从 47.24% 升至 60.72%,表面 Fe、C 元素占比大幅下降,说明 SiO₂ 成功包覆了 Fe₃O₄ 纳米颗粒,而 Fe₃O₄@SiO₂ 经过硅烷化及表面聚合反应后,DMHF/SNIP 表面以 C、O 元素为主,这是由于 MAA 和 EGDMA 是 DMHF/SNIP 表面聚合反应的功能单体及交联剂,二者在 DMHF/SNIP 表面形成印迹层所致。

表 2 Fe₃O₄、Fe₃O₄@SiO₂、DMHF/SNIP 的 XPS 元素分析
Table 2 XPS elemental analysis of Fe₃O₄, Fe₃O₄@SiO₂, and DMHF/SNIP

样品	w _C	w _O	w _{Fe}	w _{Si}
Fe ₃ O ₄	24.78	47.24	27.98	0.00
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂	11.35	60.72	1.00	26.93
DMHF/SNIP	71.22	27.51	0.42	0.85

2.2 DMHF/SNIP 的吸附动力学

为评估 DMHF/SNIP 的吸附性能,对其进行动力学吸附实验。结果如图 3(a)(b)所示,吸附初期 DMHF/SNIP 的吸附量-时间曲线斜率较大,45 min 之后曲线斜率逐渐变缓。DMHF/SNIP 对 DMHF 的去除率与其吸附量有相同的变化趋势。这是由于在初始吸附阶段,DMHF/SNIP 的表面上具有大量羧基及与 DMHF 形状、结构相同的吸附孔位^[39-40],孔位上的羧基可与单个 DMHF 分子形成多个氢键,使得 DMHF 在 DMHF/SNIP 表面被快速吸附,随着吸附进行,当外部印迹位点被大量占据时,DMHF 需被运送到 DMHF/SNIP 的内层被吸附,此时被吸附在 DMHF/SNIP 外孔的 DMHF 会阻碍传质过程,吸附的空间阻力增大使得吸附速率明显下降,直至达到吸附动态平衡^[35]。

图 3(c)(d)是一级动力学及二级动力学的拟合曲线,可以看出,DMHF/SNIP 对一级动力学模

型有较好的拟合结果,二级动力学模型的相关系数更高,说明 DMHF/SNIP 以化学吸附为主,物理吸附在吸附过程中也有一定贡献^[39],这和 DMHF/SNIP 上印迹位点以氢键形式与目标化合物结合进行吸附的原理相符^[41]。

2.3 DMHF/SNIP 的吸附热力学

为研究磁性分子印迹聚合物在吸附过程中的热力学特性、参数及规律,对 DMHF/SNIP 和 DMHF/SNIP 进行了热力学吸附实验,结果如图 4(a)(b)所示。DMHF 浓度高于 800 mg/L 时,DMHF/SNIP 的吸附量随浓度变化开始放缓,在 DMHF 浓度为 1 600 mg·L⁻¹ 时,实验中的最大吸附量为 85.97 mg·g⁻¹。在 DMHF 浓度为 25~400 mg·L⁻¹ 时,DMHF/SNIP 吸附量在 0.64~2.51 mg·g⁻¹ 之间。虽然 DMHF/SNIP 和 DMHF/SNIP 表面成分相同,但二者对 DMHF 吸附能力存在较大差异。这是因为 DMHF/SNIP 表面具有大量的吸附孔位,而 DMHF/SNIP 印迹层上虽存在羧基但没有吸附位点,只具有微弱的化学、物理吸附能力,产生非特异性吸附。

图 4(c)(d)中 DMHF/SNIP 对 Langmuir 模型的相关系数更高,说明 DMHF/SNIP 更符合单层吸附的假设^[42],同时 Freundlich 也有不错的拟合效果,说明材料吸附行为存在多样性,吸附初期以单分子层吸附为主,而当吸附量接近饱和吸附量时,DMHF/SNIP 也展现出一定的多分子层吸附特点^[34]。分析动力学及热力学拟合结果可知,在吸附初期,由于 DMHF/SNIP 的吸附孔位只存在于表面,且需与 DMHF 形成氢键进行吸附,故 DMHF/SNIP 对 DMHF 的吸附主要是以单分子层吸附、化学吸附的形式进行的。当吸附量接近饱和吸附,DMHF/SNIP 表面的吸附孔位被大量占据,这时展现出较弱的多分子层吸附、物理吸附的特性^[43]。

2.4 DMHF/SNIP 的再生性和选择性吸附效能

DMHF/SNIP 以 Fe₃O₄ 为载体,在吸附饱和后,可通过甲醇和乙酸混合溶剂(9:1)进行 DMHF 洗脱,使 DMHF/SNIP 再生。如图 5(a)所示,经过 5 次解吸附后,DMHF/SNIP 的吸附效能达到 83.01%,这说明 DMHF/SNIP 依旧保持良好的吸附能力。为探究 DMHF/SNIP 的吸附选择性,对比 DMHF/SNIP 对 DMHF 及其结构类似物(Mesifurane)、非结构类似物(5-Hydroxymethylfurfural)的吸附效能差异。如图 5(b)所示,DMHF/SNIP 对 DMHF 的吸附量为 24.09 mg·g⁻¹,

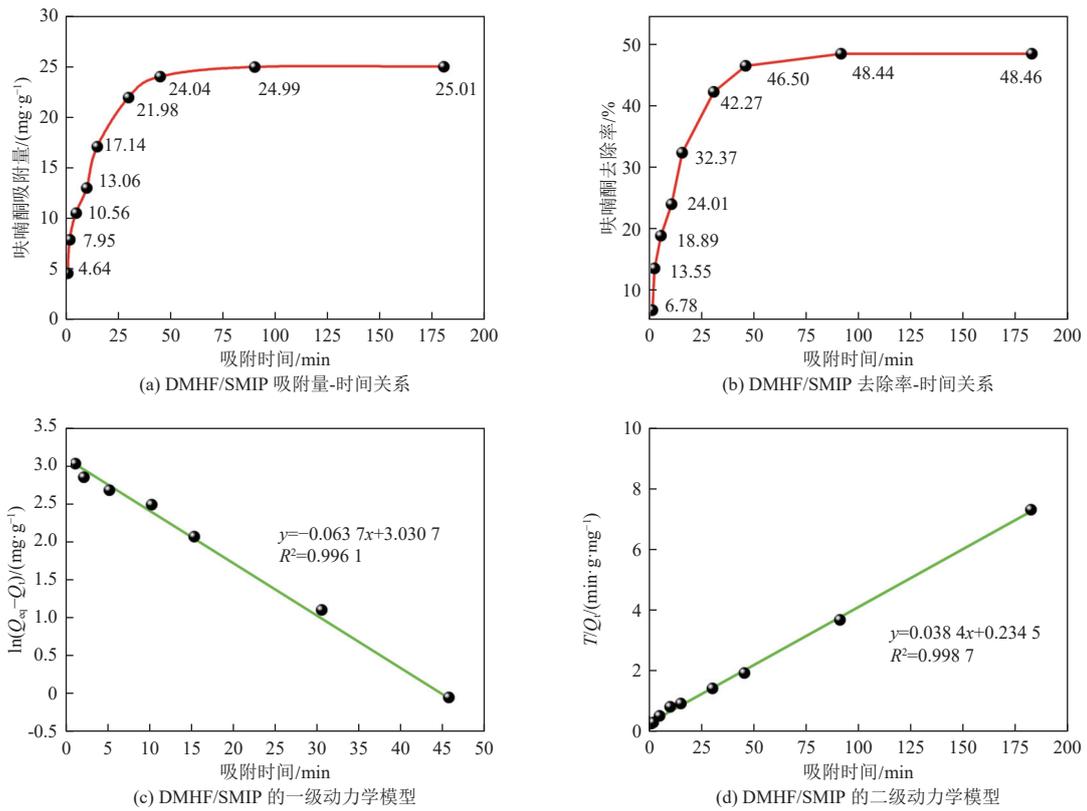


图 3 DMHF/SMIP 吸附动力学及模型拟合

Fig. 3 DMHF/SMIP adsorption kinetics and model fitting

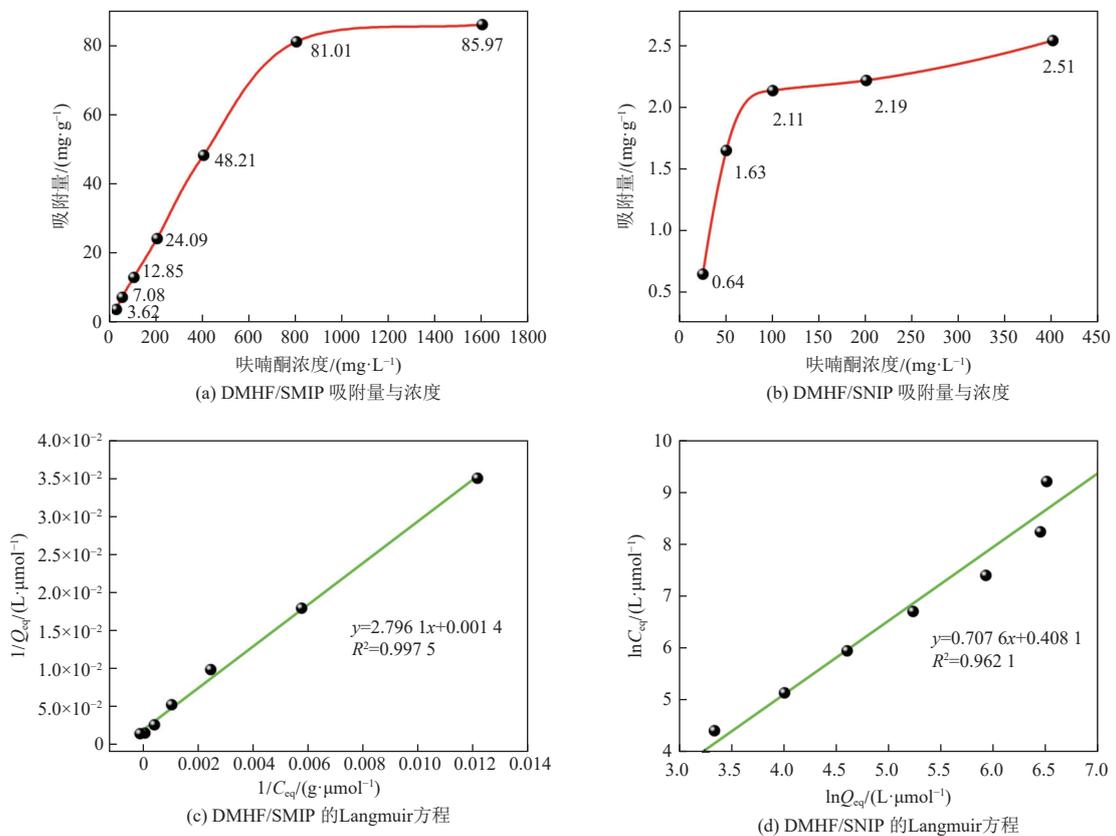


图 4 DMHF/SMIP 吸附热力学及模型拟合

Fig. 4 DMHF/SMIP adsorption thermodynamics and model fitting

对 DMHF 的结构类似物 Mesifurane 的吸附量为 $12.38 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 说明 DMHF/SMIP 对 DMHF 具有优异的吸附效果, 且对 DMHF 结构类似物 Mesifurane 具有一定的识别和吸附能力^[42], 表明 DMHF/SMIP 吸附 AHLs 具有可行性。对 DMHF 的非结构类似物 5-Hydroxymethy 的吸附量仅为 5.34

$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 证明结构相似度降低吸附量也随之下降。此外, DMHF/SMIP 表面具有多孔结构及丰富的氢键形成位点, 使得可形成氢键的 5-Hydroxymethy 被少量吸附。相比之下, 未具有多孔结构的 DMHF/SNIP 对 DMHF、Mesifurane 和 5-Hydroxymethy 的吸附量仅为 2.19、1.77 和 $1.54 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

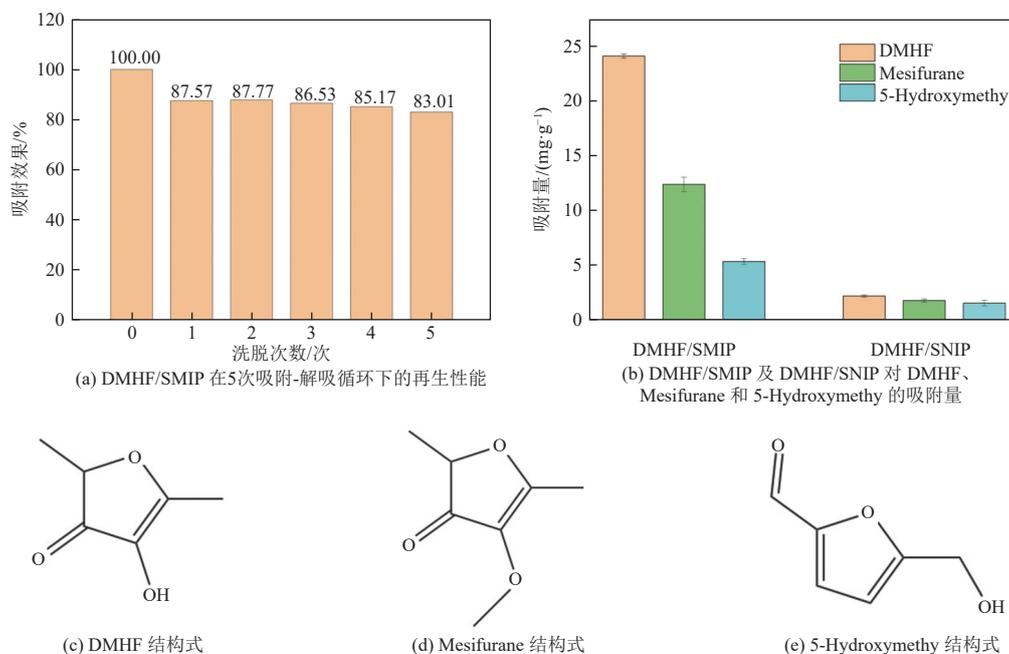


图 5 重复吸附及选择性吸附实验

Fig. 5 Regeneration and selective adsorption experiments

2.5 DMHF/SMIP 对 AHLs 吸附作用

AHLs 由高丝氨酸内酯环和一个酰基侧链组成, 其中酰基侧链的碳链长度、饱和度可变化, 从而形成多种不同但结构相似的 AHLs, 其中 C_6 -HSL 被证明和生物膜的形成密切相关。为探究 DMHF/SMIP 对 AHLs 的吸附效果, 本实验向不同浓度的 C_6 -HSL 溶液中投加 DMHF/SMIP, 利用液

相色谱检测 C_6 -HSL 剩余浓度并计算吸附量。结果如图 6(a) 所示, 当 C_6 -HSL 浓度由 $25 \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 上升到 $400 \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$, DMHF/SMIP 对 C_6 -HSL 的吸附量从 $0.35 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 上升到 $3.93 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 这证明了 DMHF/SMIP 对 C_6 -HSL 有较好的吸附能力。本实验进一步考察 DMHF/SMIP 对 AnMBR 污泥中 C_6 -HSL 的吸附效果。结果如图 6(b) 所示, 相比于对

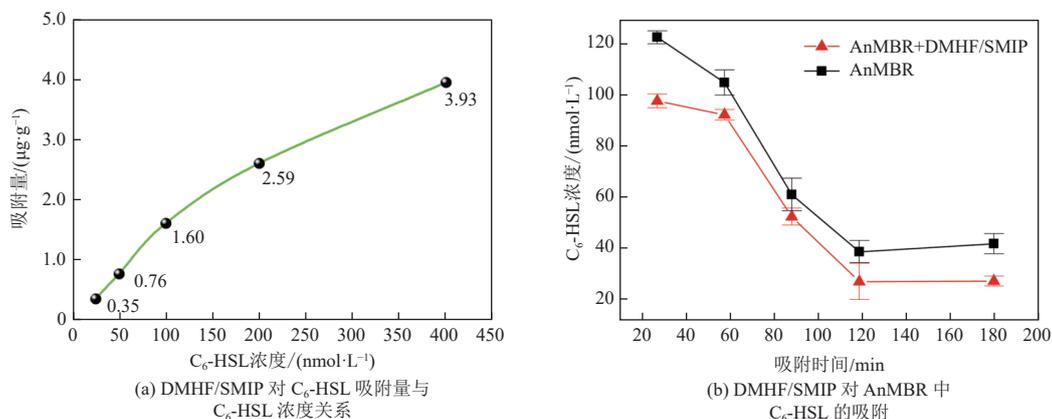


图 6 DMHF/SMIP 对 C_6 -HSL 吸附

Fig. 6 DMHF/SMIP adsorption of C_6 -HSL

照组,投加 DMHF/SMIP 组的 C₆-HSL 的浓度有所下降,其效果在 120 min 后趋向稳定。在吸附时间为 180 min 时,DMHF/SMIP 组内 C₆-HSL 浓度为 27.43 nmol·L⁻¹,对照组内 C₆-HSL 浓度为 42.12 nmol·L⁻¹,可见在 AnMBR 污泥中投加 DMHF/SMIP 可吸附 34.87% 的 AHLs,表明 DMHF/SMIP 具有在 AnMBR 中应用以实现群体感应淬灭,进而缓解膜生物污染的潜力。

3 结 论

针对 AnMBR 中群体感应引起的膜污染,成功合成了一种以 DMHF 为模板分子的新型磁性分子印迹聚合物 DMHF/SMIP,并开展了吸附性能和膜污染控制效能研究,主要结论如下。

(1)实验制备的 DMHF/SMIP 具有结构稳定、吸附容量大、选择性高、可重复回收利用等优点。

(2)DMHF/SMIP 在 1 600 mg·L⁻¹ 的 DMHF 溶液中最大吸附量为 85.97 mg·g⁻¹,经过 5 次循环的吸附-解吸试验,DMHF/SMIP 的吸附能力仍可保留 83.01%。

(3)DMHF/SMIP 的吸附过程与二级动力学模型及 Langmuir 模型拟合结果更好,说明其以化学、单层吸附为主。

(4)DMHF/SMIP 对 DMHF 具有高度的选择识别能力,对 DMHF 的结构类似物具有一定的吸附作用。

(5)DMHF/SMIP 对 AnMBR 污泥中 AHLs 具有较好的吸附效能,在吸附时间为 180 min 时,投加 DMHF/SMIP 反应组对 C₆-HSL 的去除率比对照组提高了 34.87%,具有突出的控制微生物群体感应以及膜污染的潜能。

参考文献 (References):

- [1] MUKHERJEE S, BASSLER B L. Bacterial quorum sensing in complex and dynamically changing environments[J]. *Nature Reviews Microbiology*, 2019, 17(6): 371-382.
- [2] ABISADO R G, BENOMAR S, KLAUS J R, et al. Bacterial quorum sensing and microbial community interactions[J]. *mBio*, 2018, 9(3): e02331-17.
- [3] CHURCHILL M E A, SIBHATU H M, UHLSON C L. Defining the structure and function of acyl-homoserine lactone autoinducers[J]. *Methods in Molecular Biology*, 2011, 692: 159-171.
- [4] NG W L, BASSLER B L. Bacterial quorum-sensing network architectures[J]. *Annual Review of Genetics*, 2009, 43: 197-222.
- [5] VASHISTHA A, SHARMA N, NANAJI Y, et al. Quorum sensing inhibitors as therapeutics: Bacterial biofilm inhibition[J]. *Bioorganic Chemistry*, 2023, 136: 106551.
- [6] DEFOIRD T. Quorum-sensing systems as targets for antivirulence therapy[J]. *Trends in Microbiology*, 2018, 26(4): 313-328.
- [7] GRANDCLÉMENT C, TANNIÈRES M, MORÉRA S, et al. Quorum quenching: Role in nature and applied developments[J]. *FEMS Microbiology Reviews*, 2016, 40(1): 86-116.
- [8] KIM S R, OH H S, JO S J, et al. Biofouling control with bead-entrapped quorum quenching bacteria in membrane bioreactors: Physical and biological effects[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(2): 836-842.
- [9] YEON K M, CHEONG W S, OH H S, et al. Quorum sensing: A new biofouling control paradigm in a membrane bioreactor for advanced wastewater treatment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(2): 380-385.
- [10] SUN Yuepeng, GUAN Yuntao, WANG Dan, et al. Potential roles of acyl homoserine lactone based quorum sensing in sequencing batch nitrifying biofilm reactors with or without the addition of organic carbon[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 259: 136-145.
- [11] LIU Jianbo, ENG C Y, HO J S, et al. Quorum quenching in anaerobic membrane bioreactor for fouling control[J]. *Water Research*, 2019, 156: 159-167.
- [12] WANG Jinfeng, LIU Qiuju, HU Haidong, et al. Insight into mature biofilm quorum sensing in full-scale wastewater treatment plants[J]. *Chemosphere*, 2019, 234: 310-317.
- [13] HUANG Yili, LU Zejia, JIANG Tingting, et al. Oxygen availability affects the synthesis of quorum sensing signal in the facultative anaerobe *Novosphingobium pentaromativorans* US6-1[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2021, 105(3): 1191-1201.
- [14] HONG K W, KOH C L, SAM C K, et al. Quorum quenching revisited—From signal decays to signalling confusion[J]. *Sensors*, 2012, 12(4): 4661-4696.
- [15] BOBAN T, NADAR S, TAURO S. Breaking down bacterial communication: A review of quorum quenching agents[J]. *Future Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2023, 9(1): 77.
- [16] FU Boming, XING Yifei, GONG Changbao, et al. Sensitive detection of quorum signaling molecules (N-acyl homoserine lactones) in activated sludge based on surface molecularly imprinted polymers on CQDs@MIL-101[J]. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2022, 8(6): 1211-1222.
- [17] GOHIL N, RAMÍREZ GARCÍA R, PANCHASARA H, et al. Book review: Quorum sensing vs. quorum quenching: A battle with no end in sight[J]. *Frontiers in Cellular and Infection Microbiology*, 2018, 8: 106.
- [18] LADE H, PAUL D, KWEON J H. Quorum quenching

- mediated approaches for control of membrane biofouling[J]. *International Journal of Biological Sciences*, 2014, 10(5): 550-565.
- [19] YAZDANI M, BEIHAGHI M, ATAEE N, et al. Anti-quorum sensing effects of SidA protein on *Escherichia coli* receptors: *In silico* analysis[J/OL]. *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics*, 2024; 1-12[2024-03-15]. <https://doi.org/10.1080/07391102.2024.2322632>.
- [20] XU Boyan, ALBERT NG T C, HUANG Shujuan, et al. Feasibility of isolated novel facultative quorum quenching consortiums for fouling control in an AnMBR[J]. *Water Research*, 2020, 169: 115251.
- [21] SIKDAR R, ELIAS M. Quorum quenching enzymes and their effects on virulence, biofilm, and microbiomes: A review of recent advances[J]. *Expert Review of Anti-Infective Therapy*, 2020, 18(12): 1221-1233.
- [22] MURUGAYAH S A, GERTH M L. Engineering quorum quenching enzymes: Progress and perspectives[J]. *Biochemical Society Transactions*, 2019, 47(3): 793-800.
- [23] LI Suping, GUAN Huaimin, XU Guobao, et al. Progress in molecular imprinting electrochemiluminescence analysis[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2015, 43(2): 294-299.
- [24] 何永红, 高志贤, 晁福寰. 分子印迹-仿生传感器的研究进展 [J]. *分析化学*, 2004, 32(10): 1407-1412.
HE Yonghong, GAO Zhixian, CHAO Fuhuan. The progress of the study on molecular imprinting-based biomimetic sensors[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2004, 32(10): 1407-1412.
- [25] HUO Hongyan, SU Haijia, TAN Tianwei. Adsorption of Ag^+ by a surface molecular-imprinted biosorbent[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 150(1): 139-144.
- [26] FANG Lei, MIAO Yunxia, WEI Dong, et al. Efficient removal of norfloxacin in water using magnetic molecularly imprinted polymer[J]. *Chemosphere*, 2021, 262: 128032.
- [27] SURAPONG N, PONGPINYO P, SANTALAD CHAIYAKIT Y, et al. A biobased magnetic dual-dummy-template molecularly imprinted polymer using a deep eutectic solvent as a coporogen for highly selective enrichment of organophosphates[J]. *Food Chemistry*, 2023, 418: 136045.
- [28] YANG Xingxing, SUN Jiadi, CUI Fangchao, et al. An eco-friendly sensor based on CQD@MIPs for detection of N-acylated homoserine lactones and its 3D printing applications[J]. *Talanta*, 2020, 219: 121343.
- [29] CUI Zhimeng, LI Zhuanying, JIN Yuting, et al. Novel magnetic fluorescence probe based on carbon quantum dots-doped molecularly imprinted polymer for AHLs signaling molecules sensing in fish juice and milk[J]. *Food Chemistry*, 2020, 328: 127063.
- [30] DE DIEU HABIMANA J, JI Jian, PI Fuwei, et al. A class-specific artificial receptor-based on molecularly imprinted polymer-coated quantum dot centers for the detection of signaling molecules, N-acyl-homoserine lactones present in gram-negative bacteria[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2018, 1031: 134-144.
- [31] JIANG Hui, JIANG Donglei, SHAO Jingdong, et al. Magnetic molecularly imprinted polymer nanoparticles based electrochemical sensor for the measurement of Gram-negative bacterial quorum signaling molecules (N-acyl-homoserine-lactones) [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2016, 75: 411-419.
- [32] FAUZIA S, ANDREAS A, MUZDALIFAH D, et al. Core-shell magnetic-modified molecular imprinted polymer (Fe_3O_4 @ SiO_2 @MIP) for dihydroartemisinin recognition and separation[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2023, 34(8): 2451-2462.
- [33] SO J, PANG C, DONG Hongxing, et al. Adsorption of 1-naphthyl methyl carbamate in water by utilizing a surface molecularly imprinted polymer[J]. *Chemical Physics Letters*, 2018, 699: 199-207.
- [34] WANG Biao, KUANG Yi, LI Minghui, et al. Magnetic surface molecularly imprinted polymers for efficient selective recognition and targeted separation of daidzein[J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2023, 6(6): 196.
- [35] XIE Dongliang, KUANG Yi, YUAN Bingnan, et al. Convenient and highly efficient adsorption of diosmetin from lemon peel by magnetic surface molecularly imprinted polymers[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2025, 211: 159-170.
- [36] 热阳古·阿布拉, 热萨莱提·伊敏, 吴泽. 磁性分子印迹聚合物对石榴皮中白藜芦醇的选择性富集 [J]. *食品科学*, 2024, 45(18): 33-39.
ABULA Reyangu, YIMIN Resalaiti, WU Ze. Magnetic molecularly imprinted polymer for selective enrichment of resveratrol in pomegranate rind[J]. *Food Science*, 2024, 45(18): 33-39.
- [37] LIU Zhengjian, CHENG Qiang, WANG Yaozu, et al. The interaction of nanoparticulate Fe_3O_4 during the diffusion-limited aggregation process: A molecular dynamics simulation[J]. *Powder Technology*, 2021, 384: 141-147.
- [38] WU Ningli, LUO Zhimin, GE Yanhui, et al. A novel surface molecularly imprinted polymer as the solid-phase extraction adsorbent for the selective determination of ampicillin sodium in milk and blood samples[J]. *Journal of Pharmaceutical Analysis*, 2016, 6(3): 157-164.
- [39] KUANG Yi, CHEN Wei, CHEN Zhouhan, et al. Highly-efficient selective recognition and rapid enrichment of chrysin by magnetic surface molecularly imprinted polymer[J]. *Food Chemistry*, 2023, 405: 134993.
- [40] 彭宁, 阎凤超, 陈磊, 等. 咪喃分子印迹聚合物的制备及其吸附特性 [J]. *分析化学*, 2010, 38(4): 559-563.
PENG Ning, YAN Fengchao, CHEN Lei, et al. Prepara-

- tion and binding characteristics of molecularly imprinted polymers for furan[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2010, 38(4): 559-563.
- [41] 王悦, 王超峰, 赵文昌, 等. 雏菊花状雌二醇轻质磁性表面分子印迹聚合物的制备及其吸附性能研究 [J]. *分析化学*, 2021, 49(11): 1908-1918.
WANG Yue, WANG Chaofeng, ZHAO Wenchang, et al. Preparation and recognition characters of daisy flower-like lightweight magnetic surface molecularly imprinted polymers for estradiol[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2021, 49(11): 1908-1918.
- [42] BASHIR K, GUO Pengqi, CHEN Guoning, et al. Synthesis, characterization, and application of griseofulvin surface molecularly imprinted polymers as the selective solid phase extraction sorbent in rat plasma samples[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2020, 13(2): 4082-4091.
- [43] KUANG Yi, XIA Yunlong, WANG Xing, et al. Magnetic surface molecularly imprinted polymer for selective adsorption of 4-hydroxycoumarin[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2022, 10: 862777.