

双酚 A 磁性分子印迹聚合物的制备及性能研究

Study on preparation and characters of BPA magnetic molecularly imprinted polymers

袁列江¹ 王会娟² 李忠海² 黎继烈² 张 慧²

YUAN Lie-jiang¹ WANG Hui-juan² LI Zhong-hai² LI Ji-lie² ZHANG Hui²

(1. 湖南省产商品质量监督检验研究院, 湖南 长沙 410007; 2. 中南林业科技大学食品科学与工程学院, 湖南 长沙 410004)

(1. Institute of Product Quality Supervision and Inspection of Hunan Province, Changsha, Hunan 410007, China;

2. School of Food Science and Engineering, Central South University of Forestry and Technology,
Changsha, Hunan 410004, China)

摘要:采用共沉淀法制备出磁性 Fe_3O_4 纳米粒子, 利用凝胶溶胶法进行表面包覆 SiO_2 得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{SiO}_2$ 纳米粒子, 并且以此作为磁核、双酚 A 作为模板分子、 α -甲基丙烯酸作为功能单体、二乙烯基苯为交联剂、偶氮二异丁腈为引发剂乳液聚合制备出磁性双酚 A 分子印迹聚合物, 通过红外衍射光谱(FT-IR)、透射电镜(TEM)以及振动样品磁强计(VSM)对聚合物的表面形貌、结构、磁性质等进行表征。结果表明: 聚合物粒径分布均匀, 在 15 nm 左右, 磁响应性好, 吸附动力学试验表明印记聚合物对双酚 A 的吸附性能大于非印记聚合物, 且聚合物对双酚 A 具有较高的选择吸附性, Scatchard 方程分析得出 MIPS 对 BPA 表现最大吸附量为 $126.44 \mu\text{mol/g}$ 。

关键词: 双酚 A; 磁性分子印迹聚合物; 制备; 表征; 吸附性能

Abstract: Fe_3O_4 magnetic nanoparticles were prepared by coprecipitation method and coated with SiO_2 via a sol-gel process, then a magnetic molecularly imprinted polymers (Fe_3O_4 -MIPS) of bisphenol A were prepared by emulsion polymerization using BPA as template, α -methacrylic acid as functional monomer, divinylbenzene as cross-linker, azobisisobutyronitrile as initiator. The Fe_3O_4 -MIPS were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), Transmission electron microscopy (TEM) and Sample vibrating magnetometry (VSM) in order to elucidate the morphology, magnetic and other properties, the results showed that they possessed uniform distribution of particle size, which was about 15 nm, and with a good magnetic property. The results of adsorption experiment indicated that

the Fe_3O_4 -MIPS have a much higher adsorbability than Fe_3O_4 -MNIPS, and it had a high selective adsorption for BPA, the Scatchard analysis results demonstrate that the maximum apparent adsorption quantity of BPA was $126.44 \mu\text{mol/g}$.

Keywords: bisphenol A; magnetic molecularly imprinted polymers; Preparation; characterization; adsorption ability

双酚 A 是一种有机化合物, 是一种重要的有机化工原料, 主要应用于生产聚碳酸酯、环氧树脂等高分子材料, 也可以用做橡胶、塑料、农药、油漆、油墨等的抗氧化剂及稳定剂, 由于具有可以让聚碳酸酯等塑料产品变得透明、耐用和防摔的性能, 双酚 A 被广泛用于矿泉水瓶、太空杯、塑料餐具、婴儿奶瓶等产品中。但最近的研究^[1-4]表明双酚 A 对水生生物具有毒性作用, 且具有雌性激素的特性, 为环境内分泌干扰物, 同时具有致畸性、致癌性和致突变性。由此, 2010 年, 欧盟成员国多位专家呼吁禁止在食品容器中添加双酚 A, 同年 10 月加拿大全面限制使用双酚 A^[5]。

双酚 A 在环境中的痕量分布使得检测和消除 BPA 有很大困难。目前, 对于双酚 A 检测的前处理技术主要有固相萃取、液-液萃取等^[6-8], 但是这些方法用到的有机溶剂多, 耗时长, 且提取剂对双酚 A 不具有选择性分离的性能, 因此有必要开发一种快速高效、识别性能好、能直接分离双酚 A 的技术。目前国内外分子印迹技术分离富集双酚 A 的报道很多^[9], 但是分离之后难以对分子印迹聚合物进行重复使用和回收。本研究拟结合分子印记技术和磁分离技术, 以四氧化三铁磁性纳米粒子作为吸附载体, 通过表面修饰以及分子印迹制备对双酚 A 具有特异性识别功能的聚合物, 并对其吸附性能进行考察。

基金项目: 国家科技支撑计划课题 (编号: 2012BAD29B05, 2012BAC01B07); 质检公益性行业科研专项项目 (编号: 201310128, 201210036, 201210035)

作者简介: 袁列江 (1973—), 男, 湖南省产商品质量监督检验研究院高级工程师, 博士。E-mail: 1277523129@qq.com

通讯作者: 王会娟, 李忠海

收稿日期: 2015-01-08

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

FeCl₃·6H₂O、FeCl₂·4H₂O:分析纯,台山市化工厂有限公司;

NH₃·H₂O:25wt%,湖南汇虹试剂有限公司;

SDS:化学纯,江苏永华精细化学品有限公司;

正硅酸乙酯(TEOS):分析纯,西陇化工股份有限公司;

双酚 A:纯度>99%,上海 Aladdin 公司;

二乙烯基苯(DVB):97%,上海 Aladdin 公司;

偶氮二异丁腈(AIBN,用前重结晶):化学纯,上海山浦化工有限公司;

乙腈:色谱纯,天津市大茂化学试剂厂;

冷冻干燥箱:LGJ-10 型,宁波新芝生物科技有限公司;

智能恒温磁力搅拌器:ZNCL-G 型,河南爱博特科技公司;

超纯水机:ZWL-LS1-10 型,湖南中沃水务环保科技有限公司;

高效液相色谱仪:LC-20A 型,日本岛津公司;

超声仪清洗仪:KQ-50B 型,昆山市超声仪器有限公司;

透射电镜:Philips CM 200 型,荷兰飞利浦公司;

傅里叶红外光谱仪:Avatar 330 型,美国热电公司;

振动样品磁强计:Lakeshore 741 型,上海宜鸿商贸有限公司。

1.2 色谱条件

色谱柱为 C₁₈ 柱(WondaCract ODS-2, 250 mm×4.6 mm,5 μm),流动相 A 为超纯水,B 为乙腈,且 A : B=60 : 40(V/V),流速为 0.8 mL/min,检测器波长 271 nm,进样量 10 μL,柱温 40 ℃^[10]。

1.3 试验方法

1.3.1 双酚 A 分子印记聚合物的制备

(1) 采用共沉淀法^[11]制备磁性 Fe₃O₄ 粒子:准确称取 FeCl₃·6H₂O 9.72 g、FeCl₂·4H₂O 3.96 g,溶于 300 mL 超纯水中置于 500 mL 三口烧瓶中,加热至 50 ℃时通入高纯氮,缓慢加入 NH₃·H₂O 至 pH 为 10,磁力搅拌(350 r/min)溶液逐渐由棕褐色变为黑色时升温到 70 ℃熟化 30 min,得到产物磁铁沉淀之后分别用超纯水和乙醇各清洗 5 次至中性,冷冻干燥 12 h,研磨得到黑色粉末状 Fe₃O₄。

(2) 采用溶胶凝胶法^[12]进行表面修饰:取上述黑色粉末 0.6 g 溶于 150 mL 的 HCl(0.1 mol/L)中,超声 10 min(频率 40 kHz,功率 50 W),水洗至中性后分散于 150 mL 乙醇—水(4 : 1,V/V)溶液中,依次缓慢加入 NH₃·H₂O 4 mL、TEOS 6 mL,搅拌 6 h 之后取产物磁铁沉淀之后分别用超纯水和乙醇各清洗 5 次至中性,冷冻干燥 12 h 得棕褐色 Fe₃O₄—SiO₂ 粒子。

(3) 采用乳液聚合方法进行分子印迹:取 1 mmol 的模板分子 BPA 与 4 mmol 的功能单体 MAA,溶于 3 mL 异丙醇中搅拌 1 h,另取 Fe₃O₄—SiO₂ 粒子 1 g、交联剂 DVB 20 mol、十六醇(0.03 mol/L)0.5 mL 超声处理 5 min(频率 40 kHz,功率 50 W),将上述溶液一并加入到 300 mL 0.01 mmol/L 的 SDS 溶液中,搅拌,通氮气脱气 10 min 之后,加入引发剂 AIBN 0.5 mmol,氮气氛围下 70 ℃搅拌聚合 16 h,产物磁铁沉淀之后分别用超纯水和乙醇各清洗 5 次至中性,冷冻干燥 12 h,得到土红色的印记聚合物 Fe₃O₄—MIPS,用含有 10%乙酸的甲醇溶液 200 mL 索氏提取 48 h 除去模板分子。除了不加 BPA 之外以同样步骤制备出非印记聚合物 Fe₃O₄—NIPS。

1.3.2 样品的表征 将制备好的样品 Fe₃O₄、Fe₃O₄—SiO₂ 和 Fe₃O₄—MIPS 纳米粒子分别装入塑料棉签中(长度约 2 cm),轻轻震荡以确保分散均匀,封口。所有样品送至中国计量科学研究院磁性测量室进行磁性性能的测定。

1.3.3 吸附性能测定 为了测定印记聚合物 Fe₃O₄—MIPS 的吸附性能,称取印记聚合物和非印记聚合物各 20 mg,加入到 10 mL 不同浓度双酚 A 的乙醇溶液中,室温下震荡 12 h 进行吸附,外磁场沉淀之后取上清液过 0.22 μm 聚四氟乙烯膜之后等待色谱分析检测,所有样品平行测定 3 次,取平均值。吸附量计算公式见式(1)^[13]。

$$Q=\frac{(C_0-C_s)\times V}{m} \tag{1}$$

式中:

- Q——吸附量, μmol/g;
- C₀——BPA 溶液的初始浓度,mmol/L;
- C_s——吸附平衡时溶液中 BPA 的浓度,mmol/L;
- V——BPA 溶液的体积,mL;
- m——聚合物的质量,g。

1.3.4 聚合物重复利用试验 准确称取 20 mg 聚合物粒子,置于 10 mL 浓度为 0.1 mmol/L 的 BPA 溶液中按照 1.3.3 的方法进行吸附,将达到吸附饱和的聚合物粒子用 10 mL 甲醇—乙酸(9 : 1,V/V)分别超声洗脱,并在此基础上漩涡震荡洗脱^[14] 10 min,干燥后进行下一次吸附试验,重复吸附 5 次。

1.3.5 实际样品检测 称取已粉碎样品 0.4 g,加入 25 mL 三氯甲烷,搅拌至完全溶解,慢慢加入甲醇 25 mL,析出高分子化合物,静置 10 min,吸出上清液转入旋转蒸发器的蒸馏瓶中,65 ℃条件下旋转蒸发,用甲醇溶解之后定容至 10 mL。准确称取印记聚合物 20 mg,加入到 10 mL 样品处理液中,静置吸附 12 h 之后,外磁场分离弃去上清液,用所得到的最佳的解析条件对实际样品中提取的双酚 A 进行富集分离检测,解析液旋转蒸发之后甲醇定容至 10 mL,用 0.22 μm 过滤膜过滤之后待机检测。

2 结果与讨论

2.1 印记聚合物表征

2.1.1 印记聚合物的 FT—IR 表征 为了考察印记聚合物的构成组分,通过 FT—IR 对 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{SiO}_2$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{MNIPS}$ 粒子进行了官能团的分析,结果(图 1)表明,在 $3\,414\text{ cm}^{-1}$ 处为—OH 的伸缩振动峰, $1\,635\text{ cm}^{-1}$ 处出现的峰可归于 O—H 弯曲振动,说明粒子表面存在—OH 基团^[15],这是样品在洗涤过程中表面残留的乙醇造成的; $1\,096\text{ cm}^{-1}$ 和 949 cm^{-1} 分别为 Si—O—Si 和 Si—OH 的伸缩振动峰。通过对比可知 $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{SiO}_2$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{MIPS}$ 粒子中均存在包覆了的 SiO_2 层, $1\,635\text{ cm}^{-1}$ 处和 $1\,399\text{ cm}^{-1}$ 处的峰分别是 C=O 和 C—N 吸收峰, Fe_3O_4 粒子中 Fe—O 键在 562 cm^{-1} 处,复合物中的 Fe—O 键在 569 cm^{-1} 处,同时,由于 Fe_3O_4 粒子表面修饰以及印记使得复合物的峰强度也逐渐减小。

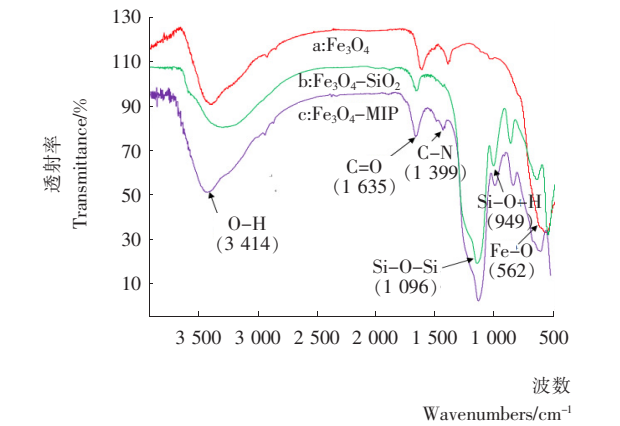


图 1 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{SiO}_2$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{MIPS}$ 纳米粒子的 FT—IR 图谱
Figure1 FT—IR spectra for Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{SiO}_2$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{MIPS}$

2.1.2 Fe_3O_4 及印记聚合物透射电镜表征 所制得的样品在无水乙醇中超声分散一定时间之后,对其进行 TEM 观察。由图 2 可知, Fe_3O_4 粒子平均粒径在 15 nm 左右,分散性较好,但也存在一定的团聚,放大之后可清楚地看到完整晶体所表现出来的规则晶型结构(有横竖条纹),单个 Fe_3O_4 形貌近乎球型,经过分子印迹之后的粒子 $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{MIPS}$ 经过 TEM 检测可看到粒子表面明显的包覆了一层物质。

2.1.3 印记聚合物的磁滞回线 表 1 表示的分别是 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{SiO}_2$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{MIPS}$ 纳米粒子的磁性性能参数,通过数据可看出,印记聚合物的饱和磁强度相对于 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{SiO}_2$ 粒子明显减低,这是因为 Fe_3O_4 的表面修饰以及分子印迹过程使得粒子表面非磁性物质厚度增加,复合物磁性降低,这与 Huang^[16] 和 Liu^[17] 等的研究结果是一致的。从图 3 中 $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{MIPS}$ 的磁滞回线图可看出不存在明显的滞后环,磁化曲线基本是重合的,呈“S”型,无滞后现象,表现为超顺磁性。

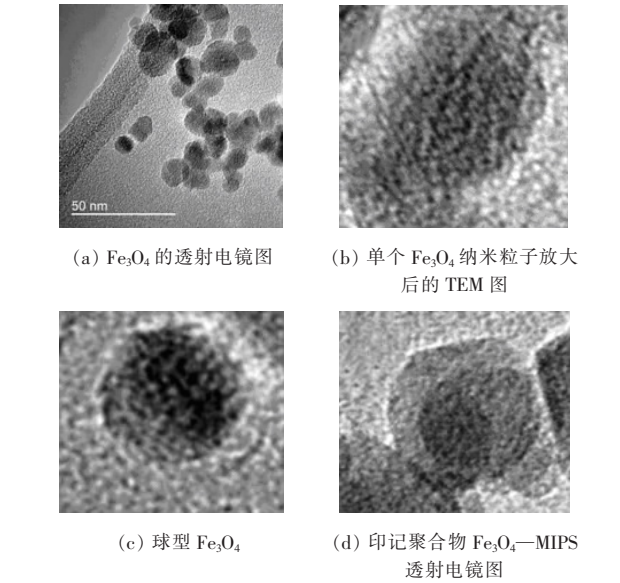


图 2 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{MIPS}$ 粒子的 TEM 图
Figure 2 The TEM images of Fe_3O_4 and $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{MIPS}$

表 1 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{SiO}_2$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{MIPS}$ 纳米粒子的磁性性能参数
Table 1 The magnetic parameters of Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{SiO}_2$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{MIPS}$ nanoparticles

粒子	饱和磁强度 $M_s /$ ($\text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$)	剩余磁强度 $M_r /$ ($\text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$)	矫顽力 H_{ci} / Oe
Fe_3O_4	76.277	2.377 6	15.742
$\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{SiO}_2$	50.545	1.115 3	14.041
$\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{MIPS}$	46.680	1.063 9	12.896

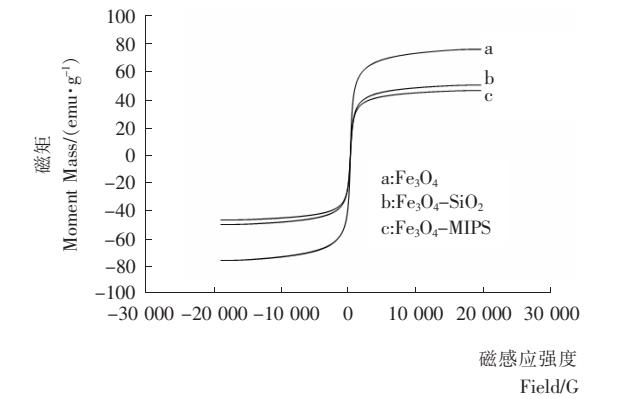


图 3 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{SiO}_2$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{MIPS}$ 粒子的磁滞回线图
Figure 3 The VSM magnetization curves for Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{SiO}_2$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{MIPS}$

2.2 吸附动力学

设置时间梯度为 0.5,1.0,2.0,4.0,6.0,10.0,15.0,

25.0 h,取 0.1 mmol/L 的双酚 A 底物溶液各 10 mL,加入 20 mg 的磁性印记聚合物(Fe₃O₄—MIPS),室温下进行吸附,非印记聚合物(Fe₃O₄—NIPS)按照同样过程处理,得出吸附速率曲线(吸附动力学曲线)。由图 4 可知,聚合物对 BPA 的吸附性能大于非印记聚合物。

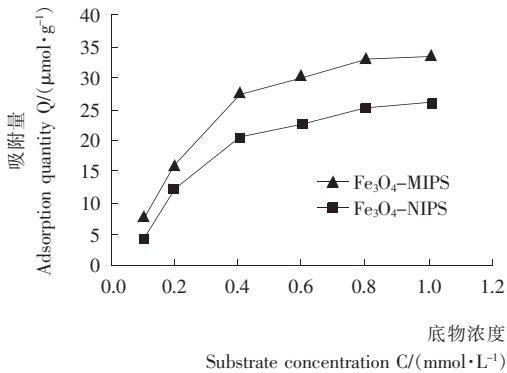


图 4 Fe₃O₄—MIPS 与 Fe₃O₄—NIPS 的吸附动力学曲线

Figure 4 The adsorption kinetics curve of Fe₃O₄—MIPS and Fe₃O₄—NIPS

2.3 印记聚合物的吸附性分析

对于印记聚合物的吸附特性,一般采用 Scatchard^[18]模型来评价,其方程式见式(2)。

$$\frac{Q}{C_s} = (Q_{\max} - Q) \times K_d \tag{2}$$

式中:
Q_{max}——结合位点的最大表观吸附量,μmol/g;
K_b——结合位点的平衡结合常数,μmol/L。

印记聚合物的 Scatchard 模型计算结果见图 5。由图 5 可知,印记聚合物对 BPA 的吸附量具有明显的线性关系,其拟合方程为 y=−0.505 4x+70.266,R²=0.989 4,根据模型的斜率和截距可得出,结合位点的 K_d=0.559 8 μmol/L,最大表观吸附量 Q_{max}=126.44 μmol/g。

2.4 重复使用性

磁性分子印迹聚合物对BPA分子的重复使用结果见

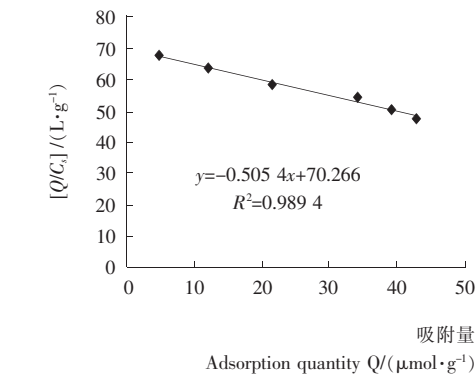


图 5 Fe₃O₄—MIPS 的 Scatchard 模型

Figure 5 Scatchard model of Fe₃O₄—MIPS

表 2。由表 2 可知,聚合物在连续重复使用 5 次之后吸附量仍然可以达到首次使用的 91.26%,说明多次使用聚合物的吸附量只是稍微下降,因此聚合物具有良好的重复使用性。

表 2 Fe₃O₄—MIPS 的重复使用性
Table2 The reusability of Fe₃O₄—MIPS

使用次数	Q/(μmol·g ⁻¹)	使用次数	Q/(μmol·g ⁻¹)
1	15.21	4	14.72
2	15.16	5	13.88
3	14.91		

2.5 选择吸附性结果

在底物浓度均为 0.1 mmol/L 的条件下,印记聚合物 Fe₃O₄—MIPS 和非印记聚合物 Fe₃O₄—NIPS 对双酚 A 的吸附分布系数 K_d、印记因子 α、选择性因子 I 的计算结果见表 3。由表 3 可知:单独吸附时 BPA 的 α 值高于结构类似物,并且 α 值均大于 1,说明单独吸附的时候,聚合物 Fe₃O₄—MIPS 对 BPA 及其结构类似物都有吸附性能和一定的印记效果,相比较而言,聚合物对 BPA 的印记效果更好一些;在选择性吸附中,双酚 A、苯酚和邻氯苯酚的 α 值均有所增加,另外在选择性吸附中,分别将 BPA 与苯酚和邻氯苯酚进行选择性吸附,结果表明,苯酚和邻氯苯酚的 I 值均减小了,说明在混合溶液中,聚合物 Fe₃O₄—MIPS 对 BPA 的选择性加强。以上结论也说明了,在吸附过程中虽然聚合物上的结合位点一部分会被双酚 A 结构类似物占据,但还是有双酚 A 与识别性空穴结合匹配而将结构类似物替换,以达到吸附动态平衡。在实际可能含有双酚 A 的样品中,即使存在含量较高的干扰物苯酚或者邻氯苯酚,静态选择性吸附试验也证明了这种干扰作用的影响甚微可以忽略不计。

3 结论

以共沉淀制备出的磁性 Fe₃O₄ 纳米粒子,表面修饰之后作为磁核,采用分子印迹技术合成了对双酚 A 具有吸附性的

表 3 各种底物的 K_d、α 和 I 的计算结果

Table 3 The K _d , α and I results of different substrates		K _d /(mL·g ⁻¹)		α	I
吸附方式	因素	MIPS	NIPS		
单独吸附	BPA	2 358.12	1 579.66	1.48	1.00
	苯酚	556.95	406.53	1.37	0.93
	邻氯苯酚	687.40	667.38	1.03	0.69
选择性吸附	BPA	2 117.45	1 043.08	2.03	1.00
	苯酚	833.44	478.99	1.74	0.86
	BPA	1 932.74	818.96	2.36	1.00
	邻氯苯酚	927.31	626.56	1.48	0.63

聚合物 Fe₃O₄—MIPS,通过对粒子以及聚合物的表征,结果表明:聚合物 Fe₃O₄—MIPS 的平均粒径为 15 nm,磁滞回线表明饱和磁强度、剩磁、矫顽力分别为 46.680 emu/g、1.063 9 emu/g、12.896 G。聚合物在 BPA 乙醇液中的吸附试验结果表明:Fe₃O₄—MIPS 对 BPA 的吸附速率大于非印记聚合物;Scatchard 模型分析表明分子印迹聚合物 Fe₃O₄—MIPS 对 BPA 的表观最大吸附量为 126.44 μmol/g;重复吸附性试验表明,聚合物在对 BPA 进行了 5 次吸附之后仍然可以达到首次吸附量的 91.26%,选择吸附性试验进一步说明聚合物对双酚 A 具有特异识别性,能很好的进行选择分离。

参考文献

1 牛海岗,王宏元,张育辉. 双酚 A 对中国林蛙蝌蚪生长发育的毒性效应[J]. 生态毒理学报,2009,4(3): 408~414.

2 Tyl R W,Myers C B,Marr M C,et al. Two-generation reproductive toxicity study of dietary bisphenol A (BPA) in CD-1 (Swiss) mice[J]. Toxicol. Sci. , 2008,104(2): 362~384.

3 Jose Luis Vilchez, Alberto Zafra, Antonio Gonzalez-Gasado, et al. Determination of trace amounts of Bisphenol F, Bisphenol A and their diglycidyl ethers in wastewater by gas chromatography mass spectrometry[J]. Analytica chimica acta,2001,431: 31~40.

4 任仁,陈明,武少华,等. 环境样品中烷基酚和双酚 A 的分析方法[J]. 北京工业大学学报,2004,30(3):348~353.

5 于达维. 欧美禁用双酚 A 塑料婴儿奶瓶中国出口将遭冲击[N]. 新世纪周刊,2010-12-05(001).

6 Tsuda T,Suga K,Kaneda E,et al. Determination of 4-nonylphenol, nonylphenol monoethoxylate, nonylphenol diethoxylate and other alkylphenols in fish and shellfish by highperformance liquid chromatography with fluorescence detection[J]. Chromatogr. B: Biomedical Sciences and Applications, 2000, 746(2): 305~309.

7 Maragou N C,Lampi E N,Thomaidis N S,et al. Determination of bisphenol A in milk by solid phase extraction and liquid chromatography - mass spectrometry[J]. Chromatogr. A, 2006,1 129 (2): 165~173.

8 Hegnerova K,Pi liarikI M, Tyinbachov M, et al. Detection of bisphenol A using a novel surface Plasmon resonance biosensor[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2010, 398: 1 963 ~ 1 966.

9 Navarro-Villoslada F, Vicente Blanca San, Moreno-Bondi Maria C. Application of multivariate analysis to the screening of molecularly imprinted polymers for bisphenol A[J]. Analytica Chimica Acta,2004, 504(1):149~162.

10 Ji Yong-sheng,Yin Juan-juan,Xu Zhi-gang,et al. Preparation of magnetic molecularly imprinted polymer for rapid determination of bisphenol A in environmental water and milk samples [J]. Anal Bioanal Chem. ,2009, 395:1 125~1 133.

11 陈亨汝,孙瑾. Fe₃O₄ 磁性纳米粒子的共沉淀法制备研究[J]. 应用化工,2009,38(2):226~228.

12 Xu Zhou, Ding Li, Long Yan-jiao, et al. Preparation and evaluation of superparamagnetic surface molecularly imprinted polymer nanoparticles for selective extraction of bisphenol A in packed food[J]. Anal. Methods, 2011, 3: 1 737~1 744.

13 苏博,宫建龙,罗来盛,等. 双酚 A 分子印迹聚合物的制备及其在水相中的吸附性能[J]. 化工环保,2011,31(2):167~171.

14 许志峰,刘岚,邓芹英. 双酚 A 的分子烙印聚合物的制备和结合特性的研究[J]. 中山大学学报(自然科学版),2005,44(3):53~57.

15 Shen Xing-can,Fang Xiu-zhou,Zhou Ying-hua, et al, Synthesis and Characterization of 3-Aminopropyltriethoxysilane-modified superparamagnet magnetite nanoparticles[J]. Chemisty Letters, 2004,33(11):1 468~1 469.

16 Huang Zhong-bing, Tang Fang-qiong. Preparation, structure, and magnetic properties of mesoporous magnetite hollw spheres [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 281: 432~436.

17 Liu Z L, Ding Z H, Yao K L,et al. Preparation and characterization of polymer-coated core-shell structured magnetic microbeads[J]. Magn Magn Mater,2003,265:98~105.

18 赵美萍,李元宗,张新祥,等. 双酚 A 分子印迹聚合物的制备和识别性能研究[J]. 高等学校化学学报,2003,24(7):1 204~1 206.

(上接第 82 页)

7 Li Y G, Tanner G, Larkin P. The DMACA-HCl protocol and the threshold proanthocyanidin content for bloat safety in forage legumes[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 1996, 70 (1): 89~101.

8 Orak H H. Total antioxidant activities, phenolics, anthocyanins, polyphenol oxidase activities of selected red grape cultivars and their correlations[J]. Scientia Horticulturae, 2007, 111(3): 235~241.

9 Brandwilliams W, Cuvelier M E, Berset C. Use of a free-radical method to evaluate antioxidant activity[J]. LWT-Food Science and Technology, 1995, 28(1): 25~30.

10 Apak R, Guclu K, Ozyurek M, et al. Novel total antioxidant

capacity index for dietary polyphenols and vitamins C and E, using their cupricion reducing capability in the presence of neocuproine: CUPRAC method [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2004, 52(26): 7 970~7 981.

11 Takayoshi Y, Seok T J, Nami G Y, et al. Effects of temperature on anthocyanin biosynthesis in grape berry skins[J]. American Journal of Enology and Viticulture, 2006, 57(1): 54~59.

12 Hess S. Exploring high altitude viticulture[EB/OL]. (2007—10—04) [2014—07—10]. [http://www. theelevationofwine. org/press](http://www.theelevationofwine.org/press).

13 Radovanović B, Radovanović A. Free radical scavenging activity and anthocyanin profile of Cabernet Sauvignon wines from the Balkan region[J]. Molecules, 2010, 15(6): 4 213~4 226.