

选择性生物强化处理二元互抑体系中苯胺和硝基苯

胡学伟, 李爱民*, 范俊, 邓丛林, 朱兆连

(南京大学环境学院污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京 210093)

摘要: 采用树脂吸附与生物强化相组合的方法处理含有苯胺和硝基苯的混合废水, 对苯胺和硝基苯的降解抑制类型、吸附分离条件、生物强化降解过程与树脂性能变化等进行了研究. 结果表明, 硝基苯与苯胺均对对方的生物降解产生抑制; 当进水中苯胺与硝基苯浓度分别为 330 与 44 mg/L 时, 在 pH 为 4 且流速为 110 mL/h 条件下, 通过装填有 10 mL 吸附树脂 NDA-150 (7.2 g) 的吸附柱, 吸附出水中硝基苯浓度低于 4 mg/L; 吸附出水中苯胺的浓度保持不变, 可通过生物强化而得到降解; 吸附过程中约有 597 mg 的硝基苯被树脂所吸附, 其中约有 224 mg 可通过生物强化方法得到脱附降解, 系统降解硝基苯的容积负荷为 315 mg/(L·d); 在此过程中树脂吸附能力获得部分恢复, 其再生程度受到微生物对硝基苯降解能力的限制; 70 d 的重复性实验证明, 树脂性能保持稳定.

关键词: 吸附; 选择性生物强化; 硝基苯; 苯胺; 废水处理; 二元互抑体系

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)06-1561-06

Biological Treatment of Nitrobenzene and Aniline in Interactional Inhibitory System Through the Selective Bioaugmentation

HU Xue-wei, LI Ai-min, FAN Jun, DENG Cong-lin, ZHU Zhao-lian

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: The mixed wastewater containing aniline and nitrobenzene was treated through combining adsorption and bioaugmentation. Tests were conducted to investigate the inhibition of aniline and nitrobenzene on another biodegradation, the condition of adsorption separation, the biodegradation process through bioaugmentation and the variation of resin performance. The experimental results showed that aniline and nitrobenzene interactional inhibited another biodegradation. Adjusting pH to 4 and absorption velocity to 110 mL/h, the mixed wastewater of aniline (330 mg/L) and nitrobenzene (44 mg/L) passed through the adsorption column containing 10 mL resin NDA-150 (7.2 g). In the adsorption effluent the nitrobenzene concentration was not more than 4 mg/L and aniline concentration had no change. The residual aniline in effluent could be degraded through bioaugmentation. During this process about 597 mg nitrobenzene had been adsorbed by resin, in which 224 mg could be desorbed and biodegraded through bioaugmentation. The volumetric loading to nitrobenzene was 315 mg/(L·d). Through bioregeneration the adsorption capacity of resin NDA-150 could be recovered partly, which extent was limited by the bioavailability to nitrobenzene. After about 70 d recycled experiment the performance of resin NDA-150 was stable.

Key words: adsorption; selective bioaugmentation; nitrobenzene; aniline; wastewater treatment; interactional inhibitory system

生物强化技术在有毒难降解有机污染物处理方面具有明显的优势与潜力^[1~4], 但在实际废水处理过程中, 由于进水水质的复杂性, 存在多种抑制性物质, 导致专效微生物的降解活性下降^[5,6]或种群结构发生退化甚至消失^[6,7], 难以达到预期的目的, 使得生物强化技术长期停留于实验室或中试阶段^[8,9]. 因此, 研究在复杂混合基质、多元抑制条件下, 如何实现生物强化对不同污染物的高效降解具有明显的实践意义.

近年来, 国内外研究者^[10~13]试图通过与其它技术的组合来提高其处理效果, 但效果仍不能令人满意. 吸附树脂作为一种有效的吸附分离材料, 在化工废水治理中得到了成功地应用^[14]. 硝基苯作为一种有毒难降解有机物^[15,16], 因其在化工行业的广泛应用, 产生了严重的环境问题. 苯胺相对于硝基苯是一

种较易被生物所利用的物质, 在苯胺废水中经常会有硝基苯存在. 本研究将树脂吸附与生物强化技术相结合, 针对硝基苯和苯胺共存的二元互抑型废水进行了选择性生物强化处理分析, 旨在为此类废水的生物强化处理提供一条经济有效的新途径.

1 材料与方法

1.1 实验材料

硝基苯降解菌与苯胺降解菌, 均从某化工厂污水管道底泥或曝气池中经筛选分离纯化得到. 分别

收稿日期: 2007-06-01; 修订日期: 2007-08-09

基金项目: 国家自然科学基金项目(50578073); 国家高技术研究发展计划(863)项目(2006AA06Z383); 2006 江苏省六大高峰“333”工程人才基金项目

作者简介: 胡学伟(1979~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为污染预防与控制技术, E-mail: huxuewei_nju@gmail.com

* 通讯联系人, E-mail: liaimin@nju.edu.cn

将处于对数生长期的 2 种菌株经4 000 r/min离心分离后,弃去上清液,用灭菌无机营养盐溶液均匀分散,制成菌悬液待用.吸附树脂采用江苏南大戈德环保科技有限公司所产 NDA-150,苯胺、硝基苯和丙酮均为国产分析纯,购自中国医药集团上海化学试剂公司.

1.2 试验方法

1.2.1 硝基苯对苯胺生物强化降解的影响实验

取含有硝基苯浓度为 0、1、3、5、7 和 10 mg/L 的苯胺(274 mg/L)无机培养液 95 mL,将其置于 250 mL 三角摇瓶中,投加苯胺降解菌菌悬液 5 mL,无菌纱布封口后,置于恒温振荡器中,在 120 r/min 和 25℃ 的条件下恒温振荡,每隔 4 h 测定 1 次硝基苯和苯胺浓度的变化.

1.2.2 苯胺对生物强化降解硝基苯的影响实验

将取含有硝基苯(41 mg/L)和苯胺(331 mg/L)的无机培养液 90 mL,以及仅含有硝基苯(41 mg/L)的无机培养液 90 mL,分别将其置于 250 mL 三角摇瓶中,加入硝基苯降解菌菌悬液 5 mL,以 120 r/min 和 25℃ 的条件恒温振荡,每隔 4 h 测定 1 次硝基苯和苯胺浓度的变化.

1.2.3 pH 和流速对树脂吸附选择性的影响实验

取含 62 mg/L 硝基苯和 249 mg/L 苯胺的模拟废水 90 mL,置于 250 mL 磨口锥形瓶,用 1 mol/L 的氢氧化钠溶液调节混合废水的初始 pH 值为 2~8,准确称取 0.1 g 树脂加入瓶中,用聚四氟乙烯带密封瓶口,在 25℃ 和 120 r/min 的条件下恒温振荡 24 h,确保吸附达到平衡.分别测定吸附平衡时苯胺与硝基苯的浓度,考察 pH 值对树脂吸附选择性的影响.取 10 mL(干重 7.2 g)吸附树脂装入带有加热水套的 10 cm×4.6 mm 吸附柱中,将含有 44 mg/L 硝基苯和 330 mg/L 苯胺的混合溶液调节 pH 到 4,控制吸附进水温度为 25℃,分别调节动态吸附的流速为 30、70、110 和 150 mL/h,进行动态吸附实验,当出水中硝基苯浓度超过 4 mg/L 时停止吸附.

1.2.4 生物强化降解硝基苯与树脂再生实验

动态吸附结束后,将吸附有硝基苯的 10 mL 树脂置于 250 mL 摇瓶中,投加无机营养盐溶液 85 mL,并用 1 mol/L 的氢氧化钠溶液调节混合液的 pH 为 7 左右,随后投加 5 mL 硝基苯降解菌菌悬液,在 25℃ 与 120 r/min 的条件下恒温匀速振荡,进行硝基苯生物强化降解与树脂再生的实验,每 12 h 取样 1 次.当无机培养中硝基营养盐溶液中硝基苯浓度达到稳定后,将树脂取出装柱,沥去水分,用 20 mL 丙酮进

行萃取洗脱,测得树脂所残留的硝基苯量,计算生物强化降解硝基苯量.

1.2.5 生物强化降解苯胺实验

将动态吸附出水调节 pH 为中性,补充必要的无机营养盐后,引入生物强化反应器中,按照 5% (体积分数)的比例投加苯胺降解菌菌悬液,进行生物强化降解实验,每隔 4 h 取样 1 次.作为对比,在相同的条件下对动态吸附进水直接进行生物强化降解实验.

1.3 分析方法

硝基苯和苯胺采用高效液相色谱法测定,菌体密度采用光密度法测定,树脂强度采用渗磨圆球率测定.

2 结果与讨论

2.1 硝基苯对苯胺降解的影响

由图 1 可见,当废水中不存在硝基苯时,苯胺可以在 9h 内被顺利降解.当废水中有硝基苯存在时,其对苯胺降解的抑制程度随硝基苯浓度的增加而逐渐加强,这与先前的研究相吻合^[17].当废水中硝基苯浓度低于 5 mg/L 时,其对苯胺降解菌的活性抑制尚不明显;当其在混合废水中浓度达到 7 mg/L,甚至 10 mg/L 时,苯胺的降解速率明显下降,微生物的降解活性被严重抑制,即使经历 12 h 的生物降解,仍有相当部分苯胺没有被微生物所降解.这是因为硝基苯所具有的结构毒性^[18],对苯胺降解菌的降解活性产生了毒性抑制.由图 1 还可得,苯胺降解菌对硝基苯的耐受下限是 5 mg/L,当废水中硝基苯浓度低于该浓度时,苯胺降解菌仍能基本保持原有对苯胺的降解能力,这为选择性吸附控制条件的选择提供了依据.为保证生物强化系统的稳定性,给系统保留

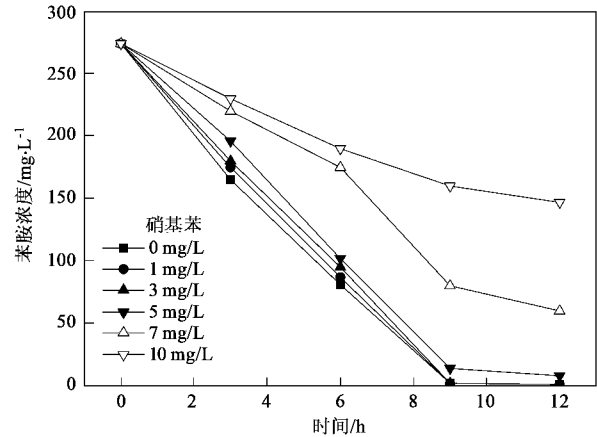


图 1 硝基苯浓度对苯胺降解的影响

Fig.1 Effect of nitrobenzene concentration on the aniline biodegradation

一定的抗冲击负荷能力,后续实验优选的硝基苯控制浓度为 4 mg/L.

2.2 苯胺对硝基苯降解的影响

由图 2 可见,在无机盐溶液中当仅有硝基苯存在的条件下,硝基苯降解菌能在 60 h 内将溶液中的硝基苯降解到 2 mg/L 以下.但是当溶液中硝基苯和苯胺 2 种组分并存时,在起始阶段硝基苯浓度有所下降,苯胺浓度则保持不变;随着反应时间的延长,溶液中苯胺的浓度也开始出现下降,与此同时,硝基苯的降解速率开始趋缓,在 60 h 实验结束时,仍有相当部分的硝基苯仍未被完全被降解,苯胺的降解也出现停滞.这是因为,一方面苯胺作为硝基苯降解的代谢中间产物^[17],高浓度苯胺会对硝基苯的降解产生反馈抑制;另一方面,虽然苯胺本身并不对硝基苯的生物降解产生毒性抑制,但由于苯胺相对于硝基苯而言,属于易生物降解有机物,硝基苯降解菌经过数十小时的接触驯化后,微生物开始逐步转而优先代谢废水中更易利用的苯胺这一碳氮源,从而弱化了对废水中目标污染物硝基苯的降解能力.这一结果与全向春等有关生物强化代谢对象转移的结论相似^[5~7,19].

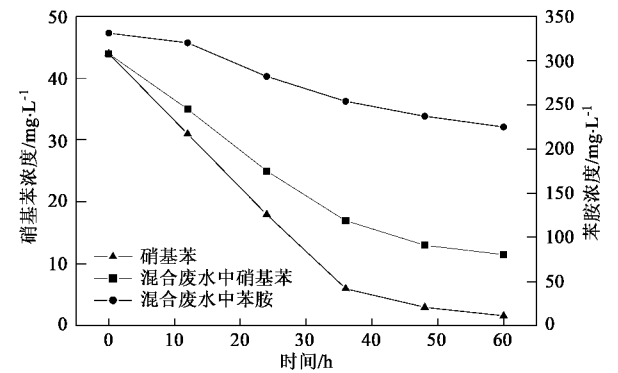


图 2 苯胺存在对硝基苯降解的影响

Fig. 2 Effect of aniline on the nitrobenzene biodegradation

由上可知,在硝基苯和苯胺共存条件下,都会对对方的生物强化降解产生了不同类型的抑制,形成了二元互抑的废水体系,从而严重阻碍了生物强化处理效果的实现.

2.3 环境条件对分离效果的影响

由图 3 可见,随着废水 pH 值的降低,吸附平衡时溶液中的苯胺浓度也在不断升高,当 pH = 4 时,苯胺的平衡浓度与起始浓度相接近,说明在此 pH 条件下树脂基本丧失对苯胺的吸附能力.这是因为苯胺作为一种弱碱性化合物,随着 pH 的降低,苯胺由分子态存在为主转为以离子态存在为主,从而不

利于吸附树脂对其的吸附.而硝基苯的分子形态并不随着 pH 值的变化而改变,因此树脂对其的吸附能力保持相对稳定.树脂在不同 pH 条件下对硝基苯与苯胺吸附效果的巨大差异,这就构成了树脂选择性吸附分离的基础.由于 pH 在 4 以下的分离效果提高不明显,从效费比考虑,实验优选吸附 pH 值为 4.

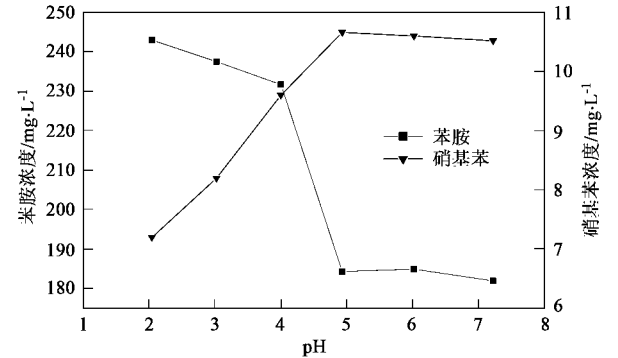


图 3 pH 对吸附选择性的影响

Fig. 3 Effect of pH on the adsorption selectivity

在优选 pH 为 4 的条件下,进行混合废水在不同吸附流速条件下的动态吸附实验.由图 4 可见,在吸附过程中,吸附出水中苯胺浓度不随吸附流速的变化而增减,与进水浓度基本持平.而硝基苯的吸附出水浓度则随着吸附流速的增大而升高.在吸附穿透之前,当吸附流速为 110 mL/h 时,吸附出水中硝基苯浓度低于 3 mg/L,这一点对于保证后续的生物强化降解苯胺过程的稳定运行非常重要;当流速超过 110 mL/h,达到 150 mL/h 时,吸附出水中硝基苯浓度已经超过 4 mg/L,接近苯胺降解菌对硝基苯的耐受下限.从后续生物强化处理系统的稳定性综合考虑,本实验选取 110 mL/h 的流速作为优选流速.当吸附出水中硝基苯浓度超过 4 mg/L 时,即停止动态吸附实验,此时吸附穿透体积约为 13 500 mL,累计有 597

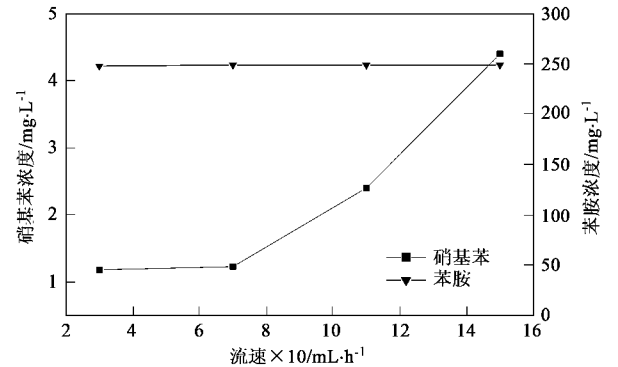


图 4 流速对吸附选择性的影响

Fig. 4 Effect of flow rate on the adsorption selectivity

mg 左右的硝基苯被吸附到树脂内部,折合每 g(干重)树脂吸附硝基苯 83 mg.

2.4 生物强化降解硝基苯与树脂的再生

由图 5 可见,在生物强化降解脱附硝基苯的过程中,随着反应时间的增加,溶液中硝基苯的浓度不断下降,混合溶液的生物量不断增加.先前预实验证明树脂对硝基苯的吸附是一个可逆的过程,因此在硝基苯在树脂内部与液相主体间存在动态吸附平衡,硝基苯降解菌对溶液中硝基苯的不断降解,导致溶液中硝基苯浓度的下降,使得硝基苯在树脂与溶液之间的动态平衡被打破,树脂内部所吸附的硝基苯被不断的释放出来,最终实现对树脂吸附硝基苯的生物降解与树脂的再生.在这一过程中,微生物通过代谢硝基苯而获得生长与生物量增加.

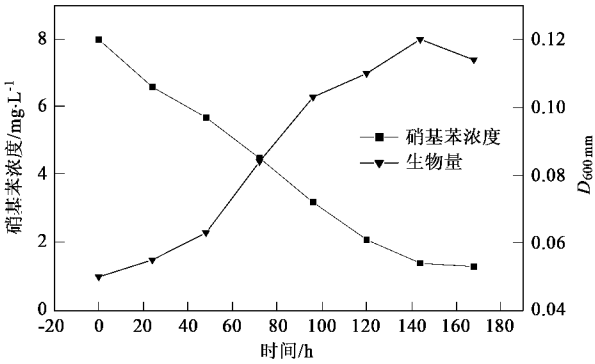


图 5 树脂脱附与生物量增长的关系

Fig.5 Relationship between microorganism growth and nitrobenzene biodegradation

当溶液中硝基苯浓度不再随时间而下降,说明生物强化脱附降解硝基苯到达终点,此时溶液中硝基苯浓度为 1 mg/L 左右.由于树脂再生过程是一个因硝基苯被降解而产生的浓差推动过程,其再生程度受到硝基苯降解菌对硝基苯的可利用浓度下限的约束^[10].此前实验证明,硝基苯降解菌所能利用以维持生长的最低浓度在 1 mg/L 左右,当溶液中硝基苯浓度低于此浓度时,微生物将难以利用溶液中残余的硝基苯维持正常的生理活动,即宣告生物强化降解与树脂再生过程的结束.对生物强化再生后的树脂经丙酮萃取,结果表明每 g 树脂中仍有约 52 mg 左右的硝基苯滞留在树脂内部,难以被微生物所脱附利用,与此前树脂所吸附的硝基苯总量 83 mg/g 相比较,每 g 树脂中约有 31 mg 的硝基苯可通过硝基苯降解菌的生理代谢而得到降解.在此生物强化条件下,尽管生物强化过程历时达到近 170 h,但是结合再次过程中硝基苯的降解量(224 mg)与反应器

的体积(0.1 L),硝基苯生物强化处理系统的容积负荷为 0.315 mg/(L·d),这一数字高于多数国内外同类研究的容积负荷^[20,21].

2.5 选择性吸附对苯胺降解的影响

由图 6 可见,没有经过选择性吸附预处理的混合废水,苯胺在起始阶段浓度略有下降,随后则保持稳定.这是因为,没有经过预处理的废水中,含有 44 mg/L 的硝基苯,这一浓度的硝基苯会对苯胺降解菌产生严重的毒性抑制,使其完全丧失对苯胺的降解活性,而其最初的苯胺浓度下降可能是由于微生物对硝基苯的生物吸附作用所致.与此形成鲜明对比,经选择性吸附预处理的混合废水,在 12 h 的生物强化降解过程中,苯胺的浓度随着降解时间的增长而迅速降低,最终溶液中的苯胺被微生物所彻底代谢降解.这一结果说明,由于通过树脂对硝基苯的选择性吸附去除,吸附出水中硝基苯浓度低于苯胺降解菌的耐受下限,从而解除了硝基苯对苯胺降解菌的毒性抑制,保证了苯胺降解菌可以不受毒性抑制地对废水中苯胺进行高效生物降解.

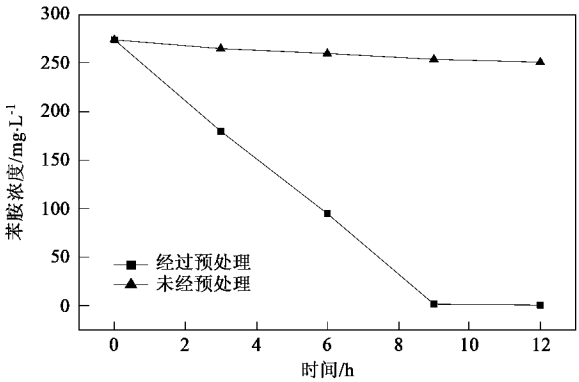


图 6 预处理对苯胺降解的影响

Fig.6 Pretreatment effect on aniline biodegradation

2.6 生物强化脱附对树脂吸附性能的影响

由于微生物的代谢产物以及所形成的胞外多聚物,甚至微生物本身都可能会对树脂的结构与性能产生影响^[22,23],因此需要考察长期生物强化再生对树脂结构强度与吸附性能的影响.通过测定树脂渗磨圆球率表明,树脂经过 70 d 的重复性实验后,树脂使用前后的渗磨圆球率变化不足 3%,在实验误差之内,因此可以认为硝基苯降解菌并未对树脂的骨架结构产生明显的降解和破坏.这是由于在实验过程中,pH 值的周期性剧烈变化,使得微生物难以在树脂表面稳定存活,从而缺乏足够的驯化时间以产生对树脂骨架的降解能力,从而避免了树脂骨架被微生物所降解.

通过比较树脂生物再生次数与吸附出水中硝基苯浓度的变化情况,考察树脂吸附性能的变化.如图7所示,尽管在第1次生物强化再生后,吸附出水中硝基苯的浓度有了较大幅度的上升,但随后变化增幅趋缓,但最终在1.6 mg/L左右保持相对的稳定.这是因为,经过首次生物再生后,树脂内部有部分硝基苯难以被完全生物脱附出来,形成了新的平衡,从而限制了后续吸附出水的浓度;随后由于树脂对微生物代谢产物的附着吸附,树脂的吸附选择性能有了一定程度的下降.最终吸附出水达到一个稳定的水平,这是因为,一方面树脂的光滑外表面与高速振荡所产生的高强度水力剪切作用,都阻碍了微生物及其残体在树脂表面的形成稳定附着在^[24];另一方面,由于硝基苯降解过程中的代谢中间产物多为亲水性物质,而以疏水性苯乙烯为骨架的吸附树脂,对亲水性有机物的吸附能力较弱^[25],二方面的综合作用保证了树脂吸附性能的稳定.

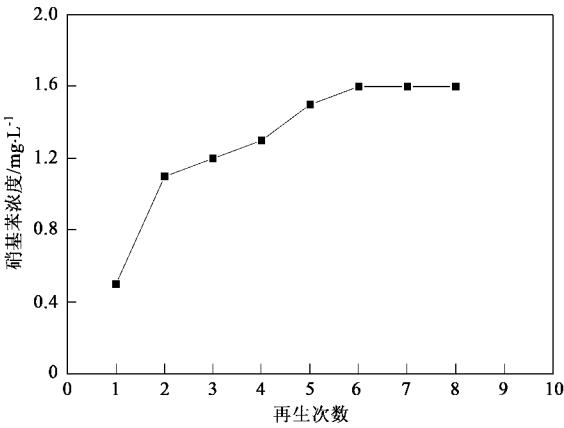


图7 吸附出水中硝基苯浓度随生物强化再生次数的变化

Fig.7 Variation of concentration in adsorption outflow as a function of recycled bioregeneration

3 结论

(1)由于硝基苯的对苯胺降解的毒性抑制,以及苯胺对硝基苯降解的反馈抑制,构成了二元互抑体系,常规的生物强化方法难以对其进行经济有效地处理.

(2)通过调节混合废水的 pH 值和吸附流速,通过树脂选择性吸附,可以控制吸附出水中硝基苯的浓度低于 4 mg/L,吸附出水中苯胺可以通过生物强化的方法得到降解;树脂所吸附的硝基苯可通过生物强化方法进行脱附降解,同时树脂吸附能力获得部分恢复,树脂再生程度受到微生物代谢硝基苯能力的限制;经过 60 d 的循环实验表明,树脂的骨架

强度和吸附性能保持稳定.

(3)树脂吸附技术与生物强化技术相结合,可以有效地降解二元互抑体系中苯胺和硝基苯.

参考文献:

[1] Gentry T J, Rensing C, Pepper I L. New approaches for bioaugmentation as a remediation technology[J]. Crit Rev Env Sci Tec, 2004, 34(5):447-494.

[2] 韩力平, 王建龙, 施汉昌, 等. 生物强化技术在难降解有机物处理中的应用[J]. 环境科学, 1999, 20(6):100-103.

[3] Vogel T M. Bioaugmentation as a soil bioremediation approach[J]. Curr Opin Biotechnol, 1996, 7(3):311-316.

[4] Wang J L, Quan X C, Wu L B, et al. Bioaugmentation as a tool to enhance the removal of refractory compound in coke plant wastewater [J]. Process Biochem, 2002, 38(5): 777-781.

[5] 全向春, 施汉昌, 王建龙, 等. 4-氯酚存在对生物强化系统降解 2,4-二氯酚的影响研究[J]. 环境科学学报, 2003, 23(1): 69-73.

[6] 全向春, 施汉昌, 王建龙, 等. 苯酚存在对生物强化系统降解 2,4-二氯酚的影响[J]. 环境科学, 2003, 24(1): 75-79.

[7] Bouchez T, Patureau D, Dabert P. Ecological study of a bioaugmentation failure[J]. Environ Microbiol, 2000, 2(2): 179-190.

[8] Dybas M J, Hyndman D W, Heine R. Development, operation, and long-term performance of a full-scale biocurtain utilizing bioaugmentation[J]. Environ Sci Technol, 2002, 36(16): 3635-3644.

[9] El Fantroussi S, Agathos S N. Is bioaugmentation a feasible strategy for pollutant removal and site remediation? [J]. Curr Opin Microbiol, 2005, 8(3):268-275.

[10] Silva M, Fernandes A, Mendes A. Preliminary feasibility study for the use of an adsorption/bio-regeneration system for molinate removal from effluents[J]. Wat Res, 2004, 38(11): 2677-2684.

[11] Yang L Y, Zhou Z, Xiao L. Chemical and biological regeneration of HDTMA-modified montmorillonite after sorption with phenol [J]. Environ Sci Technol, 2003, 37(21):5057-5061.

[12] Wang J L, Zhao G, Wu L B. Slurry-phase biological treatment of nitrophenol using bioaugmentation technique[J]. Biomed Environ Sci, 2005, 18(2): 77-81.

[13] Zhang C L, Hughes J B, Nishino S F. Slurry-phase biological treatment of 2, 4-dinitrotoluene and 2, 6-dinitrotoluene: Role of bioaugmentation and effects of high dinitrotoluene concentrations[J]. Environ Sci Technol, 2000, 34(13):2810-2816.

[14] Xu Z Y, Zhang Q X, Herbert H. Applications of Porous Resin Sorbents in Industrial Wastewater Treatment and Resource Recovery [J]. Crit Rev Env Sci Tec, 2003, 33:1-27.

[15] Mantha R, Taylor K E, Biswas N. A continuous system for Fe-0 reduction of nitrobenzene in synthetic wastewater[J]. Environ Sci Technol, 2001, 35(15):3231-3236.

[16] Majumder P S, Gupta S K. Hybrid reactor for priority pollutant nitrobenzene removal[J]. Wat Res, 2003, 37(18):4331-4336.

[17] 韦朝海, 任源, 谢波, 等. 硝基苯与苯胺类废水生物降解协同

- 作用研究[J]. 环境科学研究, 1999, **12**(3): 10-13.
- [18] Ohkuma Y, Kawanishi S. Oxidative DNA damage by a metabolite of carcinogenic and reproductive toxic nitrobenzene in the presence of NADH and Cu(II) [J]. Biochem Bioph Res Co, 1999, **257**(2): 555-560.
- [19] Quan X C, Shi H C, Liu H, *et al.* Removal of 2,4-dichlorophenol in a conventional activated sludge system through bioaugmentation [J]. Process Biochem, 2004, **39**(11): 1701-1707.
- [20] 蔡邦成, 高士祥, 肖琳, 等. 一株硝基苯高效降解菌的筛选及其降解特性[J]. 环境科学与技术, 2003, **26**(4): 1-2, 58, 64.
- [21] 侯轶, 任源, 韦朝海. 硝基苯好氧降解菌筛选及其降解特性[J]. 环境科学研究, 1999, **12**(6): 25-28.
- [22] Roy D, Maillacheruvu K, Mouthon J. Bioregeneration of granular activated carbon loaded with 2, 4-D [J]. J Environ Sci Heal B, 1999, **34** (5): 769-791.
- [23] Sirotkin A S, Koshkina L Y, Ippolitov K G. The BAC-process for treatment of waste water containing non-ionogenic synthetic surfactants [J]. Wat Res, 2001, **35** (13): 3265-3271.
- [24] Friedrich J, Kuhn G, Mix R, *et al.* Polymer surface modification with monofunctional groups of variable types and densities [J]. J Adhes Sci Technol, 2003, **17**(12): 1591-1617.
- [25] Goddard J M, Hotchkiss J H. polymer surface modification for the attachment of bioactive compounds [J]. Prog Poly Sci, 2007, **32**: 698-725.