

壳聚糖及其衍生物在水处理中的应用

张金生 田中禾 李丽华* 马 诚 吴 限 张子炎 邓雪莹

(辽宁石油化工大学化学化工与环境学部,抚顺 113001)

摘 要 综述了近年来壳聚糖及其改性衍生产品在水污染治理中的应用。对壳聚糖类产品在絮凝、金属离子吸附、染料脱色,以及各类水处理等方面的使用情况和作用机理进行了总结。最后对壳聚糖未来进一步发展应用提出展望。

关键词 壳聚糖,改性,水处理

Application of chitosan and its derivative in water treatment

Zhan Jinsheng Tian Zhonghe Li Lihua Ma Cheng Wu Xian Zhang Ziyang Deng Xueying

(College of Chemistry, Chemical Engineering and Environmental Engineering,
Liaoning Shihua University, Fushun 113001)

Abstract The application of chitosan and its modified derivatives in wastewater treatment in recent years was reviewed. The service condition and function mechanism of chitosan product in flocculation, metal ions adsorption, dye-decoloration as well as such aspect of wastewater treatment were summarized. Finally, the further prospect of development and application of chitosan were put forward.

Key words chitosan, modification, wastewater treatment

甲壳素(Chitin)又名几丁质,广泛存在于虾、蟹、昆虫的外壳,以及真菌和植物的细胞壁中,是自然界唯一带正电的阳性食物类纤维素。壳聚糖是甲壳素脱乙酰化后的产物,其溶解性较甲壳素大,天然无毒且对人体的健康无任何损害^[1],分子间存在氢键,通过氨基($-\text{NH}_2$)相互作用。壳聚糖可以溶解在酸性溶液中形成阳离子型聚合物电解质,这类物质具有独特的理化性能和生物活化功能,能与水中的负电污染物、表面活性剂以及重金属离子等产生络合以及静电吸附作用,达到对水中有机污染物的去除效果,且能够自身降解,不产生二次污染。

近年来,国内外对壳聚糖基水处理产品的主要研究重点在解决壳聚糖自身存在的弊端,如:分子量较小、机械强度差、pH 依赖性强和使用成本较高等。采用化学方法(接枝,交联等)对壳聚糖进行改性处理以拓展实用价值,提高对污染物处理效率^[2]。其他的化学改性方法包括:酯化、酰化、醚化、烷基化、羧甲基化和席夫碱等反应。笔者对壳聚糖类产

品在絮凝、金属离子吸附、染料脱色和水处理等领域的使用情况进行了介绍。

1 壳聚糖的物化性质

壳聚糖由于分子内外存在的氢键,使其形成一种有序的大分子结构,溶解性能较差。而壳聚糖分子量范围较大,从几百到几十万不等,对分子量较大的壳聚糖,其本体中存在立构规整性和较强的分子间氢键,在多数有机溶剂、水和碱中较难溶解,而且壳聚糖还具有一种特殊的双螺旋结构^[3],这种螺旋结构由六个糖残基所组成的各个螺旋平面围绕着氢键螺旋轴而组成,每个螺旋沿着氢键轴由一串平行的壳聚糖分子组成微纤维结构,微纤维核心中的壳聚糖分子常排列成三维的晶格结构。但壳聚糖中的胺基在稀有机酸中 H^+ 活度足够等于 $-\text{NH}_2$ 的浓度条件下,使 $-\text{NH}_2$ 质子化成 $-\text{NH}_3^+$,破坏原有氢键和晶格,使 $-\text{OH}$ 与水分子水合,分子膨胀并溶解。分子量较小的低聚壳聚糖又称壳寡糖,这种壳

基金项目:辽宁省科学研究基金(RXYJ2015001)

作者简介:张金生(1960-),男,教授,研究方向为现代分离与分析测试技术。

联系人:李丽华。

聚糖的分子内的氢键效应随分子量降低而减弱,分子构像发生改变,有序的大分子结构受到破坏,增加了结构的无序性,使壳聚糖的溶解性能和应用得到巨大提升。

2 壳聚糖及其衍生物在水处理中的应用

2.1 在絮凝领域的应用

在水处理技术中应用较多的絮凝剂依旧是以铁盐、铝盐类为主的无机类絮凝剂以及以聚丙烯酰胺为主的有机絮凝剂。这类絮凝剂的主要优点为产量大、价格低廉和使用技术较为成熟等。但是该类絮凝剂中含有的铝离子(Al^{3+})并非人体必需元素,在水中残留可能导致人体摄入后对脑神经组织造成不可逆的损伤;聚丙烯酰胺类絮凝剂极难降解,而且降解后产物也具有很大的毒性,给人类的饮用水安全造成隐患。

壳聚糖分子中含有胺基基团,能与水中的 H^+ 结合形成 $-\text{NH}_3^+$ 而带正电荷,通过电中和作用和架桥作用吸附絮凝水中带负电荷的胶体杂质、有机物质等,使其脱稳凝聚而沉淀。胡文云等^[4]以虾皮为原料在碱性条件下运用微波辅助制得壳聚糖,并配制成 0.2% 的醋酸溶液研究不同条件下对水的浊度去除的影响,结果表明壳聚糖的醋酸溶液对水的浊度最大去除率为 90.4%。Rao^[5]对壳聚糖用于纺织工业废水的絮凝性进行了研究,并对絮凝剂用量、pH 和混合时间等因素进行了考察,研究结果显示,单独以壳聚糖为絮凝剂条件下,在絮凝剂用量为 30mg/L,最佳 pH=4,混合时间为 20min 条件下,化学需氧量(COD)去除率为 63%~64%,对浊度的去除也较有效。在壳聚糖单独使用作为絮凝剂,虽然能对部分易絮凝水体产生一定的絮凝效果,但是对部分高污染和特殊水体由于壳聚糖的分子量和阳离子度较低,与其他絮凝剂相比絮凝作用较差,且成本相对较高,无法达到预期效果。因此,可以采取对壳聚糖进行复配及改性使用。Sun 等^[6]采用不同于普通加热和微波的等离子体激发方法,以壳聚糖、丙烯酰胺以及二甲基二丙烯基氯化铵为原料接枝合成出一种高效环保的壳聚糖类絮凝剂壳聚糖接枝聚二甲基二烯丙基氯化铵—丙烯酰胺(CS-g-P(AM-DMDAAC)),扫描电子显微镜结果显示其已生成交联网状结构,而 X 射线衍射表明合成产物后,壳聚糖有序的晶体结构已经变为无序的非晶结构。对低藻类浊度的水源絮凝结果显示,在絮凝剂用量

10mg/g(壳聚糖含量为 40%),pH=9,水力条件 $G=350\text{s}^{-1}$ 的浊度、COD 和叶绿素 a 去除率分别达到 99.02%、96.11% 和 92.20%,絮凝效果明显高于非离子型高分子絮凝(PAM)和聚合铝铁。Yang 等^[7]将壳聚糖与聚甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵进行接枝合成羧甲基壳聚糖接枝聚甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵共聚物(CMC-g-PDMC)新型絮凝剂,并分别对高岭土、腐殖酸以及两者的混合溶液的絮凝效果进行考察,并与传统絮凝剂聚合氧化铝(PAC)进行对比。经过比对,该絮凝剂在酸碱中性条件下的絮凝效果均高于 PAC,并且在同一条件下该产品产生的絮体具有更大的尺寸结构和更快的沉降速度,这是由于引入阳离子聚电解质(PDMC)后接枝产物的吸附位点增加带来的强电荷吸引力,以及高分子量共聚物容易相互接近的梳状结构。而且与已报道的 PDMC 类絮凝剂相比,这种絮凝剂在更小的用量上表现出更高的絮凝效果^[8-9]。Perez 等^[10]研究了壳聚糖与三氯化铁(FeCl_3)复合絮凝剂对生物柴油原料纤细角毛藻的絮凝作用,在考察 2 种试剂使用剂量、pH 和盐度等条件后发现:在盐度为 20g/L,pH 为 4.5~9.5,絮凝剂用量较少(壳聚糖 10mg/L, FeCl_3 20g/L)的条件下,对纤细角毛藻的生物量收率普遍达到 100%,有效降低了絮凝成本,提升了絮凝效率。

2.2 在金属离子吸附领域的应用

各类工业废水、采矿废水以及生活污水中都有可能含有大量的有毒有害金属离子及其盐类,如这些金属离子通过各种渠道进入人体,将对人体各项机能造成巨大损害。对有毒重金属的处理,主要分为物理法、化学法和生物吸附法。其中物理法中的吸附法因其成本低、效率高、处理速度快以及几乎不造成二次污染等特点被广泛采用。其中壳聚糖作为天然的可降解阳离子聚合物,可以通过其中的氢键作用以及胺基与金属形成稳定的络合物,通过配位作用捕获多种重金属离子。

Sharma 等^[11]使用微波辅助合成 β -环糊精接枝壳聚糖,并在含钯离子[$\text{Pd}(\text{II})$]的废水处理和工业 Pd 催化剂回收领域应用。该吸附剂在普通加热条件下需要在 70℃ 下反应 6h,而在微波辐射下只需在 140℃ 反应 5min。在吸附方面, β -环糊精接枝壳聚糖在较低用量(0.03g)条件下的吸附容量可达 202.02mg/g,对工业 Pd 催化剂的回收率可达 96%±0.07%。而且在温和条件下只需 0.1mol/L

的硫脲即可对吸附剂进行洗脱再生,吸附效果可保持3次以上。Meng等^[12]通过一种新型的微波辅助一步水热法以壳聚糖、六水合氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、水合硫酸锰($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)为原料合成出壳聚糖-铁酸锰($\text{CTS-MnFe}_2\text{O}_4$)纳米颗粒并对其铜离子(Cu^{2+})吸附能力方面进行了研究。在纳米颗粒的形态方面,采用X射线衍射对铁酸锰(MnFe_2O_4)进行表征,表明 MnFe_2O_4 为尖晶石结构纳米粒子,而壳聚糖的引入不会引起纳米材料产生相变。在 Cu^{2+} 吸附方面,pH在2.5~6.5的范围内吸附量缓慢上升,pH过低会引起质子与 Cu^{2+} 的竞争作用,吸附受阻;而pH过高 Cu^{2+} 变为氢氧化铜 $[\text{Cu}(\text{OH})_2]$ 沉淀,无法进行吸附反应。在初始浓度和吸附时间对吸附影响的研究方面,初始浓度在50~500mg/L范围内,吸附时间为500min,吸附量逐渐稳定在64.3mg/L。在各个最佳条件下,CTS- MnFe_2O_4 对50mg/L和100mg/L的 Cu^{2+} 溶液吸附效率分别可以达到100%和96.7%,最大吸附量为65.1mg/g。单纯使用壳聚糖作为金属离子的络合吸附剂,通过增加其分散度虽然对吸附效率有一定的提升,但每个壳聚糖分子仅有1个氨基,过于复杂改性还有可能会占据氨基的作用点位,对吸附产生不利影响,因此提升壳聚糖阳离子度和氨基含量也是一种提升吸附效率的有效方法。Elwakeel等^[13]合成出多胺交联壳聚糖,并向其中掺杂了磁铁矿,形成一种磁性树脂,使用这种树脂对放射性元素铀进行吸附,在pH=4,25℃条件下对铀离子(UO_2^{2+})最大吸附量为1.8mmol/g,对0.5mol/L的氯化氢(HCl)的最大脱附率为98%,经3次重复利用后吸附效率仅降低10%。Ge等^[14]通过引入三乙烯四胺来和氧化石墨烯来提高产物吸附,在微波辐射条件下合成出改性石墨烯-壳聚糖(TGOCS)材料并应用于对铬离子 $[\text{Cr}(\text{VI})]$ 的吸附。研究发现,在303℃,pH=2,吸附剂用量为20mg条件下最大吸附量为219.5mg/g,并且吸附量随着温度的提升逐渐升高。整个吸附过程以化学吸附为主,静电吸附为辅,前25min能达到整个吸附量的85%,其余吸附大多在2h内完成。与其他壳聚糖类产品相比吸附量有较大提升^[15-16]。TGOCS对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 吸附量的提升主要是由于三乙烯四胺对整个体系阳离子度的提升以及氧化石墨烯本身对金属离子的吸附能力,另一个重要原因是微波辐射对产量以及吸附量的提升:微波能直接作用于反应物,通过分子介质与电磁

场产生一种“非热效应”促进合成,并从内而外在反应混合物内部进行均匀反应^[17]。特别是对氨基、羧基和羟基等极性基团,能很好吸收微波辐射带来的能量^[18],从而极大提高了反应效率。

2.3 在染料脱色领域的应用

染料废水通常具有污染量大、色度高和毒性强等特点,但在染料污水处理手段中生物处理法、电化学法和化学氧化法或多或少存在运行成本高、能耗较高和处理效率低等问题。絮凝吸附法相比之下优势较为突出,但是传统的无机絮凝剂以及有机合成絮凝剂都有在水体中残留不易降解物引起二次污染的问题。壳聚糖作为天然可降解的带正电性有机高分子物质,经过改性后无论在吸附性还是絮凝性上都表现良好,是一种处理印染污水的理想材料。贾海红等^[19]研究了壳聚糖对刚果红染料的吸附性能,结果表明吸附的最佳pH范围在4~7;染料吸附总量的83%在前2min内完成,10℃条件下最佳吸附量为19.8mg/g,壳聚糖分子中存在的大量羟基和氨基发挥了主要作用。但是单独使用壳聚糖的吸附处理染料污染依旧存在处理效率低的问题,仅仅通过吸附不能达到水处理的要求。郑顺姬等^[20]制得戊二醛交联磁性壳聚糖纳米颗粒(GMCNs),通过减小颗粒大小,提高比表面积的方式增加壳聚糖对食品类染料亮蓝以及柠檬黄的吸附能力,在25℃,pH=3条件下,对亮蓝和柠檬黄的最大吸附量分别为475.61mg/g和292.07mg/g。热力学结果表明整个过程为自发的放热反应,且GMCNs可在碱性环境下解吸重复利用。张聪璐等^[21]在戊二醛交联磁性壳聚糖的基础上放弃了纳米化,采用了增加阳离子度的方法,制得了阳离子磁性壳聚糖季铵盐(CS/EPTAC/ Fe_3O_4),采用静态法研究了其对酸性红1、二甲酚橙的吸附行为。结果表明,在25℃,pH=3.0的条件下,对2种酸性染料的吸附量分别为781.55mg/g和537.40mg/g。吸附过程为非均质吸附且为自发放热过程,且循环使用6次后去除率仍可达到95%以上。Yue等^[22]使用壳聚糖-PAM复合絮凝剂通过絮凝-吸附作用处理印染污水。在絮凝剂用量为2.5g/L,pH=8,温度为35~45℃,搅拌速率为120r/min条件下,对COD的去除率为90.43%,脱色率为85.61%。其作用原理有两点:一是通过壳聚糖-PAM的絮凝作用与水中的好氧物质形成絮体,二是壳聚糖上氨基所带来的吸附螯合作用。Wu等^[23]采用Yang^[7]的方法合成羧

甲基壳聚糖接枝聚甲基丙烯酸氧乙基三甲基氯化铵共聚物(CMC-g-PDMC)两性产物,并应用对阴离子和阳离子染料的脱色。在酸性绿 25 和亮黄 2 种染料的脱色絮凝方面,对酸性绿 25 (20mg/L),CMC-g-PDMC 用量为 15~18mg/L 条件下,染料的脱色率可达到 96%以上;而对亮黄,CMC-g-PDMC 使用量需达到 120mg/L 才能有上述效果。这是由于在较高 pH 条件下,强阳离子季铵盐的作用高于阴离子基团,使得酸性绿 25 与 CMC-g-PDMC 之间产生强烈的静电作用;另一方面是在结构上,阳离子的基团主要是由 PDMC 暴露在结构骨架外部的分支组成,而带阴离子基团的羧甲基结构却分布在结构的主干部分,极易容易被接枝链所掩盖,这就造成了其对阳离子染料静电作用较弱的现象。但与其他类似产品相比其脱色能力有了较大的提升^[24-25]。

2.4 在其他类型污水处理中的应用

壳聚糖系列产物除了应用传统的水污染体系进行水体净化,也在一些特殊的水体中进行一些功能化的应用。王红艳等^[26]以多乙烯多胺为阳离子化试剂,采用反向悬浮交联法制备了单分散、高强度和多胺化的柔性链改性壳聚糖微球,用于对水体中木瓜蛋白酶的固定化。该载体在 pH=8,室温固定 25h 条件下,固定化酶的最高表观活力为 313U/g,活力回收率最高为 61.5%,是未经多胺化产品的 2.3 倍。其粒径为 220~300 μm ,可被现有最小孔径的工业反应器筛板截留,从而易于实现与产物分离达到重复利用的目标。魏红等^[27]研究了通过稀土金属镧离子(La^{3+})与壳聚糖羟基的配位作用,以浸渍法制备稀土金属掺杂壳聚糖对饮用水中氟离子的吸附,在水合硝酸镧($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)与壳聚糖质量配合比为 1:4,氟离子初始浓度为 10mg/L 条件下,改性壳聚糖对氟离子吸附效果最佳;氟离子的去除率为 75.0%,吸附容量达到 3.76mg/g,并且随着氟离子浓度升高其去除率降低,吸附容量升高。而在饮用水 pH 范围内,pH 对其吸附量几乎没有影响,而且在碱性条件下可进行脱附循环利用。Morsi 等^[28]以壳聚糖为载体,采用银纳米颗粒(AgNPs)、铜纳米颗粒(CuNPs)以及碳纳米管合成了复合多功能纳米材料。在对水体中细菌的繁殖抑制,在 1% 浓度以及 10min 的接触条件下,该材料对除了真菌以外的革兰氏阴性、阳性、大肠杆菌、金黄葡萄球菌和黄曲霉菌的抑制效果非常明显。除此之外,石油类产品频繁泄露,给环境造成巨大的破坏,人们迫切

需求一种高效油类吸附剂的背景下,壳聚糖的衍生产品在此方面也有一定的应用。Doshi 等^[29]采用 N,O-羧甲基壳聚糖作为浮油吸附剂,对船用柴油、普通柴油以及船用-2T 油进行了吸附效果测试。在海水高盐碱度的条件下,较低的 pH 有利于对油的吸收。对船用柴油以及普通柴油,形成尺寸 100 μm 以下的油珠所需吸油剂的量在 20~25mg/g,而船用-2T 油仅需 5mg/g,盐度的提升会使吸油效率得到一定的提高。相比之下,这类产品对船用柴油的处理效率最高,可作为海上发生船用柴油溢油事故时的有效处理剂。

3 前景与展望

步入 21 世纪以来,随着社会科技的发展、人类思想的进步、环保投入的增加、技术和工艺的成熟以及对环境质量和生态平衡的高要求,壳聚糖一类的生物高分子物质经化学改性及与其他物质复配后,在水处理领域的应用表现突出,与其他水处理剂相比,具有天然无毒,水体中残留可降解和不会造成二次污染等特性,更是得到了广泛的研究和应用。欧美等发达国家已将壳聚糖用于水源的净化,我国对壳聚糖的应用研究起步较晚,还没有实际进入大规模的应用。究其原因主要有以下几点:(1)壳聚糖的制造使用成本都相对较高,在使用成本上没有竞争力;(2)壳聚糖类产品在应用时自身对 pH 依赖性高,对污水处理效果有影响;(3)壳聚糖类产品在水处理上针对性单一,一种类型的改性物大多只对水处理领域的某一个方面适用,不能做到对不同污水体系的普适性,多功能一体化的水处理产品鲜见报道。

加强对壳聚糖产品应用的不足之处进一步研究开发,将壳聚糖类产品的科学研究与实际应用并重,随着人们环保意识的提升,这类环境友好型的水处理剂定将给人类环境带来巨大的积极作用。

参考文献

- [1] Yan W L, Bai R B. Adsorption of lead and humic acid on chitosan hydrogel beads[J]. Water Research, 2005, 39(4): 688-698.
- [2] 周耀珍. 交联与接枝改性壳聚糖的制备及吸附性能研究[D]. 南京: 南京林业大学, 2014.
- [3] 蒋挺大. 甲壳素[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003, 1-26.
- [4] 胡文云, 卢桦. 壳聚糖絮凝剂去除水源水浊度[J]. 武汉工程大学学报, 2013, 35(1): 12-16.

- [5] Rao L N. Coagulation and flocculation of industrial wastewater by chitosan[J]. International Journal of Engineering and Applied Sciences, 2015, 2(7): 50-52.
- [6] Sun Y J, Zhu C Y, Sun W Q, et al. Plasma-initiated polymerization of chitosan-based CS-g-P(AM-DMDAAC) flocculant for the enhanced flocculation of low-algal-turbidity water[J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 164: 222-232.
- [7] Yang Z, Li H, Yan H, et al. Evaluation of a novel chitosan-based flocculants with high flocculation performance, low toxicity and good floc properties[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 276: 480-488.
- [8] Yang Z, Shang Y B, Lu Y B, et al. Flocculation properties of biodegradable amphoteric chitosan-based flocculants [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 172(1): 287-295.
- [9] Yang Z, Yuan B, Huang X, et al. Evaluation of the flocculation performance of carboxymethylchitosan-graft-polyacrylamide, a novel amphoteric chemically bonded composite flocculants [J]. Water Research, 2012, 46(1): 107-114.
- [10] Perez L, Salgueiro J L, Maceiras R, et al. Study of influence of pH and salinity on combined flocculation of chaetoceros gracilis microalgae[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 286: 106-113.
- [11] Sharma S, Rajesh N. Expedient preparation of cyclodextrin grafted chitosan using microwave radiation for the enhanced palladium adsorption from aqueous waste and an industrial catalyst[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2017, 5(2): 1927-1935.
- [12] Meng Y, Chen D, Sun Y, et al. Adsorption of Cu^{2+} ions using chitosan-modified magnetic Mn ferrite nanoparticles synthesized by microwave-assisted hydrothermal method[J]. Applied Surface Science, 2015, 324: 745-750.
- [13] Elwakeel K Z, Atia A A, Guibal E. Fast removal of uranium from aqueous solutions using tetraethylenepentamine modified magnetic chitosan resin [J]. Bioresource Technology, 2014, 160: 107-114.
- [14] Ge H, Ma Z. Microwave preparation of triethylenetetramine modified graphene oxide/chitosan composite for adsorption of Cr(VI) [J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 131: 280-287.
- [15] Huang R H, Yang B C, Liu Q. Removal of chromium (VI) Ions from aqueous solutions with protonated crosslinked chitosan [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 129(2): 908-915.
- [16] Li L L, Fan L L, Sun M, et al. Adsorbent for chromium removal based on graphene oxide functionalized with magnetic cyclodextrin-chitosan[J]. Colloids and Surfaces B, Biointerfaces, 2013, 107: 76-83.
- [17] Singh V, Kumar P, Sanghi R. Use of microwave irradiation in the grafting modification of the polysaccharides-a review[J]. Progress in Polymer Science, 2012, 37: 340-364.
- [18] Vergara U L, Sarrionandia M, Gondra K, et al. Polymerization and curing kinetics of furan resins under conventional and microwave heating[J]. Thermochimica Acta, 2014, 581: 92-99.
- [19] 贾海红, 周洪英, 王学松. 生物吸附剂壳聚糖对刚果红的吸附[J]. 食品与生物技术学报, 2013, 32(6): 651-655.
- [20] 郑顺姬, 黄晶雯, 徐佳赛. 壳聚糖复合絮凝剂处理印染废水应用研究[J]. 黑龙江环境通报, 2016, 40(1): 14-16.
- [21] 张聪璐, 胡筱敏, 赵研, 等. 磁性壳聚糖衍生物对阴离子染料的吸附行为[J]. 环境科学, 2015, 36(1): 221-226.
- [22] Yue Q Y, Gao B Y, Wang Y, et al. Synthesis of polyamine flocculants and their potential use in treating dye wastewater [J]. J Hazard Mater, 2008, 152(1): 221-227.
- [23] Wu H, Yang R, Li R H, et al. Modeling and optimization of the flocculation processes for removal of cationic and anionic dyes from water by an amphoteric grafting chitosan-based flocculant using response surface methodology [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, 17(22): 13038-13048.
- [24] Fang R, Cheng X, Xu X. Synthesis of lignin-base cationic flocculant and its application in removing anionic azo-dyes from simulated wastewater [J]. Bioresource Technol, 2010, 101: 7323-7329.
- [25] Zhou Z K, Lin S H, Yue T L, et al. Adsorption of food dyes from aqueous solution by glutaraldehyde cross-linked magnetic chitosan nanoparticles [J]. Journal of Food Engineering, 2014, 126: 133-141.
- [26] 王红艳, 朱建星, 张万忠, 等. 多胺柔性链改性壳聚糖微球固定木瓜蛋白酶[J]. 食品工业科技, 2010, 31(3): 267-270.
- [27] 魏红, 李克斌, 史京转. 壳聚糖改性去除饮用水中氟离子的研究[J]. 西北农林科技大学学报, 2010, 38(11): 209-215.
- [28] Morsi R E, Alsabagh A M, Nasr S A, et al. Multifunctional nanocomposites of chitosan, silver nanoparticles, copper nanoparticles and carbon nanotubes for water treatment: antimicrobial characteristics [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2017, 97: 264-269.
- [29] Doshi B, Repoa E, Heiskanen J P, et al. Effectiveness of N, O-carboxymethyl chitosan on destabilization of marine diesel, diesel and marine-2T oil for oil spill treatment [J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 167: 326-336.

收稿日期: 2017-09-02

修稿日期: 2018-11-04