

温敏性凝胶壳聚糖/纤维素/ 甘油体系的制备及性能研究

王 俊, 许 莉, 刘世梁, 喻 琴*
(东北石油大学, 黑龙江 大庆 163000)

摘要:采用共混法将壳聚糖(CS)和羟丙基甲基纤维素(HPMC)共混后制备一系列CS/HPMC溶液。考察了CS、HPMC、甘油(Gyl)质量分数以及HPMC分子质量对体系最低临界转变温度(LCST)的影响。同时,探究CS/HPMC/Gyl水凝胶最佳制备质量比为1:5:60。通过SEM、流变仪对该体系进行了表征,讨论了CS/HPMC/Gyl体系凝胶的温敏性、流变性和黏弹性。结果表明,CS/HPMC/Gyl溶液体系具有一定的温敏性,且在反应后的储能模量均大于损耗模量;在CS/HPMC/Gyl溶液体系中,同一低黏度下的HPMC在同一剪切频率下随着HPMC质量分数的增大剪切黏度增大。

关键词:温敏性凝胶;最低临界转变温度;黏弹性;流变性

中图分类号:0636

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)07-0155-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.07.033

Preparation of temperature-sensitive gel chitosan/cellulose/glycerin system and study on its performance

WANG Jun, XU Li, LIU Shi-liang, YU Qin*
(Northeast Petroleum University, Daqing 163000, China)

Abstract: Chitosan (CS) and hydroxypropyl methylcellulose (HPMC) are blended together to prepare a series of CS/HPMC solutions. The effects of CS content, HPMC content, glycerol (Gyl) content and HPMC molecular weight on the system's lowest critical transition temperature (LCST) are studied. It is found that the optimal preparation ratios of CS/HPMC/Gyl hydrogel system is 1:5:60. The system is characterized by SEM and rheometer, and its temperature sensitivity, rheology and viscoelasticity are discussed. Results show that the CS/HPMC/Gyl solution system exhibits a certain temperature sensitivity, and its energy storage modulus after reaction is greater than the loss modulus. In a CS/HPMC/Gyl solution system, at the same shear frequency, the shear viscosity of HPMC increases with the increasing HPMC mass fraction.

Key words: temperature sensitive gel; lowest critical transition temperature; viscoelasticity; rheology

在聚合物治疗的新兴应用中,水凝胶具有突出的作用。水凝胶是三维聚合物网络结构,能够在膨胀状态下保持大量的水^[1-2]。目前,热固性水凝胶是一类具有广泛应用前景的水凝胶^[3],可以作为溶液使用,并在体温下变成凝胶,很多医药产品中都使用热凝胶制剂,如用于鼻腔、眼部、皮肤给药和关节内注射^[4-5]。药物可以溶解或悬浮在原聚合物溶液中,形成凝胶时被困在凝胶中,通过水凝胶网络扩散释放^[6-8]。合成的(聚丙烯酰胺、聚乙二醇-聚酯嵌段)共聚物、生物基化合物和聚合物(环糊精、壳聚糖、藻酸盐、透明质酸、明胶)作为热固性凝胶的基础被研究^[9-11]。近年来,天然聚合物因具有生物相容性^[12]、无毒^[13]、非免疫原性、可生物降解性^[14],从而引起人们的广泛关注,特别是基于壳聚糖的温敏性凝胶,因壳聚糖(CS)属于可再生资源,能持续生产,固基于壳聚糖(CS)的温敏性凝胶在这些研究中脱颖而出,并已实现商业化^[15]。

壳聚糖共混水凝胶因制备工艺简单、成本较低,

因此具有广阔地应用前景。Chenite等^[16]首次将脱乙酰度较大的壳聚糖与甘油磷酸钠进行混合,获得了常温中性条件下呈液体状态的溶液,当温度上升到人体体温(37℃)时,溶液会进行凝胶化转变。Ruel-Gariépy等^[17]探索了CS/GP温敏水凝胶的物理性质,结果表明,凝胶率主要取决于CS的脱乙酰程度和温度,脱乙酰度为84%的CS/GP凝胶在4℃条件下可以保存3个月左右,而且溶液的黏度不会发生明显的变化。Tang等^[18]将配置好的PVA/NaHCO₃溶液滴加到CS溶液中,得到透明均匀的混合溶液,该体系在一定配方下可以在37℃下30min中形成凝胶。凝胶的凝结温度根据CS与PVA的配比不同而不同,PVA浓度越高,凝胶的温度也越高。在CS的改性过程中,能够充分发挥CS自身的优良特性,但是该过程中使用大量的有机试剂,不符合绿色化学的理念。而共混方法简单易行,使用的有机试剂较少,比较符合绿色化学的理念。因此,选用具有温敏性的HPMC与CS共混,纤维素醚也属于多

收稿日期:2019-09-05;修回日期:2020-05-06

作者简介:王俊(1965-),男,博士,教授,主要从事精细化学品合成及高分子材料的研究,wangjun1965@yeah.net;喻琴(1980-),女,博士,副教授,主要从事高分子材料的研究,通讯联系人,y187459762379@163.com。

糖,与 CS 具有相似结构,二者具有良好的相容性。

为了进一步探索 CS/HPMC/Gyl 凝胶体系形成热固性水凝胶在药物应用方面的巨大潜力^[20],笔者考察了 Gyl 质量分数、CS 质量分数、HPMC 质量分数和 HPMC 分子质量对 CS/HPMC/Gyl 凝胶体系的 *LCST* 的影响,以及 HPMC 质量分数对该体系的黏弹性和流变性的影响,并通过这些变量控制该体系的粘弹性和流变性,为了评估 CS/HPMC/Gyl 凝胶体系在医学领域应用的可能性,并利用 SEM、流变仪对该体系进行了表征。

1 实验

1.1 原料及试剂

羟丙基甲基纤维素 (HPMC)、壳聚糖 (CS)、甘油 ($C_3H_8O_3$)、醋酸 (HAc),均为分析纯;HPMC-H,黏度为 400 mPa·s;HPMC-M,黏度为 100 mPa·s;HPMC-L1,黏度为 50 mPa·s;HPMC-L2,黏度为 30 mPa·s。

1.2 实验仪器

集热式恒温加热磁力搅拌器;布式黏度计;真空干燥箱;DHR-1 动态剪切流变仪;扫描电子显微镜。

1.3 凝胶的制备

(1)配液:用量筒量取一定量冰醋酸并移入 1 000 mL 的容量瓶,配成 0.2 mol/L 稀醋酸溶液。

(2)干混:用电子天平称取一定量的壳聚糖和羟丙基甲基纤维素,并将 2 种高分子聚合物混合均匀。

(3)加热溶液:将 0.2 mol/L 的乙酸溶液放到 80℃ 的水浴锅中加热 10 min。

(4)溶解:将混合均匀的粉末加入到 0.2 mol/L 的热乙酸溶液中,置于恒温磁力搅拌器上搅拌溶解至溶液透明,置至室温。

(5)加入添加剂:待溶液溶解均匀后逐滴滴加甘油,将混合液混合均匀。

(6)放置到 4℃ 的冰箱里保存。

1.4 测试与表征

1.4.1 流变性测试

采用动态振荡方法在 DHR-1 型混合流变仪 (美国 TA 公司生产)上测定凝胶体系的黏弹性。首先固定应力为 0.02 Pa,在 0.1~100 rad/s 范围内进行角频率扫描,然后固定角频率范围为 0.1~1 rad/s。测定 HPMC 浓度影响时,固定应力为 0.02 Pa 进行频率扫描,选择频率为 0.1~1 rad/s 范围内,测试温度为 45℃,将储能模量 (G') 和耗能模量 (G'') 与

HPMC 浓度及黏度作图。

1.4.2 CS/HPMC/Gyl 溶液凝胶温敏性能的测试

溶液-凝胶的转变温度即凝胶温度 (测定的是最低临界转变温度 *LCST*),采用倒置法和布氏黏计测试黏度的方法确定 *LCST*^[27]。取一定量配置好的溶液加入到 100 mL 的密封瓶中,恒温水浴一定时间后取出并将其倒置,观察液体是否流动。若不流动则可以确定此温度为样品的 *LCST*;若液体流动,观察到有明显的缔合现象,则可以测试瓶中溶液的黏度,与初始黏度相比,黏度显著升高,可以确定此温度为样品的 *LCST*。若上述 2 个条件均不满足,则继续恒温水浴锅加热,1 h 后再观察液体是否流动和测试黏度,重复上述步骤,直到 24 h 后,在此温度下并未出现凝胶现象,则将恒温水浴锅的温度上升 5℃,在此温度下以相同的方法继续观察 24 h。以此类推,直至找到样品的 *LCST*。当 *LCST* 的温度达到 60℃ 以后,CS/HPMC/Gyl 溶液仍未成胶,则停止探求 *LCST*。

利用倒置法和布氏黏度计测黏度的方法探讨 CS 的质量分数、HPMC 的质量分数、HPMC 的分子质量及 Gyl 质量分数对 CS/HPMC/Gyl 凝胶体系的 *LCST* 的影响。

1.4.3 SEM 测试

凝胶的微观形态用电镜 (SEM, 5600, Japan) 进行表征。将配好的 CS/HPMC/Gyl 溶液在一定温度下进行恒温水浴,使其凝胶化后进行冷冻干燥、喷金处理,在加速电压为 10 kV 的条件下观察样品的形态。

2 结果与讨论

2.1 CS/HPMC/Gyl 溶液凝胶温敏性能

2.1.1 CS 的质量分数对 CS/HPMC/Gyl 凝胶 *LCST* 的影响

按 1.3 所述的方法制备配置成 CS 质量分数不同的 CS/HPMC/Gyl 凝胶体系。利用倒置法测定其 *LCST*,结果如图 1 所示。

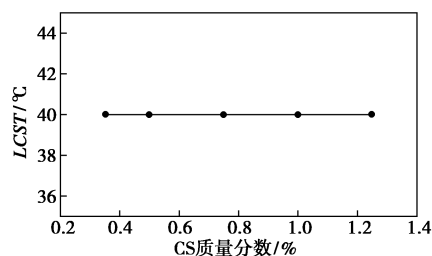


图 1 CS 质量分数对溶液 *LCST* 的影响

注:HPMC-H 质量分数为 2.5%,Gyl 质量分数为 30%。

由图1可知,在CS/HPMC/Gyl凝胶体系中,随着CS质量分数的增加,CS/HPMC/Gyl凝胶体系的 $LCST$ 未受到明显影响,但在 40°C 左右时,均达到了 $LCST$ 。这是因为CS促进了HPMC在水溶液中的疏水缔合作用。CS作为大分子,其分子骨架对HPMC分子运动阻碍作用小,不影响HPMC的疏水结合,然而CS分子上含有较多的亲水基团,易与水分子结合,从而与HPMC亲水作用形成竞争,使得HPMC分子的疏水化作用增强。不仅如此,CS分子还可以与HPMC分子间的氢键作用形成三维网络结构,从而呈现凝胶状态。考虑到凝胶的强度,确定此凝胶体系中CS质量分数为0.5%。

2.1.2 HPMC质量分数对CS/HPMC/Gyl凝胶 $LCST$ 的影响

利用倒置法确定HPMC质量分数对CS/HPMC/Gyl凝胶体系相转变温度的影响,如图2所示。

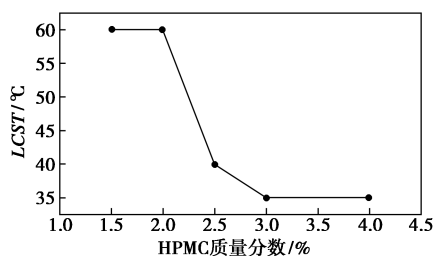


图2 HPMC质量分数对溶液 $LCST$ 的影响
注:CS质量分数为0.5%,Gyl质量分数为30%。

由图2可知,当体系中CS质量分数为0.5%、Gyl质量分数为30%时,随着HPMC质量分数的增加,CS/HPMC/Gyl凝胶体系的 $LCST$ 显著降低,当HPMC质量分数为1.5%时, $LCST$ 为 60°C ;当HPMC质量分数增至3.0%时, $LCST$ 显著降低至为 35°C 。说明HPMC的质量分数对CS/HPMC/Gyl凝胶体系的温敏性能影响较大。CS/HPMC/Gyl溶液的温敏性主要是由HPMC分子上的亲疏水基团的作用产生的。这是因为随着HPMC质量分数的增加,单位体积溶液中甲氧基的质量分数也增加,疏水基团在体系中起主导作用,使HPMC分子之间的疏水作用变得更加容易,从而降低了 $LCST$ 。结合 $LCST$ 的需求,最终确定HPMC在体系中的质量分数为2.5%。

2.1.3 Gyl质量分数对CS/HPMC/Gyl凝胶 $LCST$ 的影响

按1.3中所述的方法制备CS/HPMC/Gyl溶液体系,体系中CS的质量分数为0.5%,HPMC的质量分数为2.5%,配置成一系列甘油质量分数不同

的CS/HPMC/Gyl溶液体系,利用倒置法确定其 $LCST$,如图3所示。

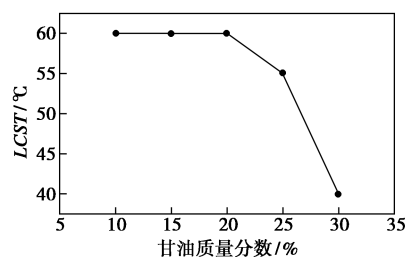


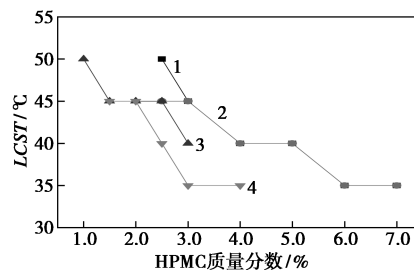
图3 甘油质量分数对溶液 $LCST$ 的影响
注:CS质量分数为0.5%,HPMC-H质量分数为2.5%。

由图3可知,CS/HPMC/Gyl凝胶体系的 $LCST$ 随着Gyl质量分数的增大而显著降低,当HPMC质量分数为5%时, $LCST$ 为 60°C ;当HPMC质量分数增至30%时, $LCST$ 降低至 40°C 。说明Gyl质量分数对CS/HPMC/Gyl凝胶体系的温敏性能影响较大。由于Gyl是一种具有强亲水性的小型多羟基分子,当其加入到CS/HPMC溶液时,显示出强烈的亲水效果,与HPMC竞争水分子,使HPMC与水分子之间的作用减弱。由于HPMC结合的水分子数减少,所需要的热量就减少了,即HPMC需要的脱水能量降低,导致HPMC的疏水结合可以在较低的温度下进行。除此之外,Gyl还可以与HPMC形成氢键,Gyl在HPMC分子链之间进行连接。使HPMC分子链之间的连接程度增大,增加了形成三维网络结构的可能。

综合以上几个因素可以得出,黏度为 $400\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 的HPMC制备的CS/HPMC/Gyl凝胶体系最优质量比为1:5:60。

2.1.4 HPMC的分子质量对CS/HPMC/Gyl凝胶 $LCST$ 的影响

按1.3中所述的方法配置一系列HPMC质量分数不同的CS/HPMC/Gyl溶液。利用倒置法确定其最低临界相转变温度($LCST$),如图4所示。



1— $30\text{ mPa}\cdot\text{s}$;2— $50\text{ mPa}\cdot\text{s}$;3— $100\text{ mPa}\cdot\text{s}$;4— $400\text{ mPa}\cdot\text{s}$

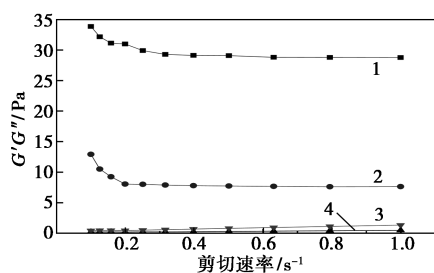
图4 HPMC的分子质量对溶液 $LCST$ 的影响
注:CS的质量分数为0.35%,Gyl的质量分数为30%。

HPMC 的分子质量直接影响分子间作用的强弱和结构尺寸,CS/HPMC/Gyl 体系之所以具有温敏性质,主要是由于 HPMC 分子具有亲疏水基团使其具有温敏性,因此 CS/HPMC/Gyl 体系中对 HPMC 的分子质量有一定的要求。由图 4 中可以看出,随着 HPMC 质量分数的升高,CS/HPMC/Gyl 溶液的 *LCST* 值随之降低。这是由于随着 HPMC 质量分数的增多,单位体积内甲氧基的质量分数也随之增多,体系中的疏水基团作用占了主导地位,使得 HPMC 的疏水作用加强,使 HPMC 分子间的疏水结合更容易,从而降低溶液的 *LCST*;对于黏度在 400 mPa·s 以下的 HPMC 而言,黏度过低即分子质量过小,当质量分数过低时,小分子的热运动较快,使分子间的碰撞几率有所降低,凝胶形成温度较高,需要的凝结时间也较长。质量分数较低时,分子质量占主导地位,黏度越大,分子的分子质量越大,热运动需要的能量越大,溶液的 *LCST* 值越高;到达一定质量分数后,溶液体系的黏度随着 HPMC 分子质量的增加而急剧增加,溶液流动逐渐减弱,从而使得只要有一定的 HPMC 析出,溶液的表现表现就是凝结。综上,当将 400 mPa·s 以下不同黏度的 HPMC 统一到同一浓度时,随着黏度的增加,分子质量增大,*LCST* 值逐渐降低,高黏度 HPMC 的 *LCST* 值较低。

2.2 CS/HPMC/Gyl 的温敏性及凝胶黏弹性

2.2.1 温敏性

通过流变仪表征 CS/HPMC/Gyl 凝胶体系损耗模量、储能模量、剪切黏度之间的关系,由此来判定 CS/HPMC/Gyl 凝胶体系是否形成,如图 5 所示。



1—反应前 G' ; 2—反应前 G'' ; 3—反应后 G'' ; 4—反应后 G'

图 5 同一 CS/HPMC/Gyl 溶液体系的储能模量和损耗模量随角频率的变化曲线

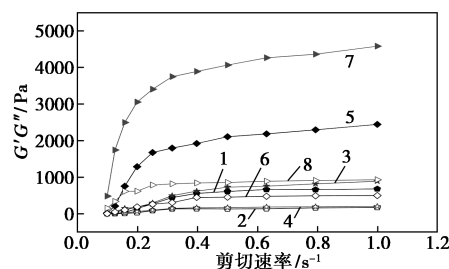
注:CS 质量分数为 0.5%,HPMC-L1 质量分数为 3%,Gyl 质量分数为 30%。

由图 5 可知,与未反应体系相比,反应后 CS/HPMC/Gyl 凝胶体系的储能模量有较大提高,随着角频率的增大先逐渐减小后趋于平缓。成胶后的储

能模量在角频率为 0.316 23 s^{-1} 后趋于稳定,达到 29.275 7 Pa,未反应体系的平衡态的储能模量为 0.202 28 Pa。这是因为成胶后,凝胶存储弹性变形能量的能力增强。同时,随着角频率的改变,CS/HPMC/Gyl 凝胶体系反应后的损耗模量比反应前的损耗模量更大。在 0.316 23 s^{-1} 的角频率下,反应后的损耗模量是 7.879 24 Pa,反应前的损耗模量为 0.572 42 Pa。反应前体系中损耗模量大于储能模量,表示体系处于流体状态,未形成凝胶。反应后体系中储能模量大于损耗模量,说明凝胶由线形的大分子结构变成了三维网络结构,黏弹性增大,物理交联形成的凝胶越接近相对理想的弹性材料。

2.2.2 HPMC 质量分数对 CS/HPMC/Gyl 凝胶黏弹性的影响

以 HPMC 的原料配制成不同质量分数的 CS/HPMC/Gyl 溶液体系,HPMC 质量分数对其黏弹性的影响如图 6 所示。



1—1% G' ; 2—1% G'' ; 3—1.5% G' ; 4—1.5% G'' ;

5—2.0% G' ; 6—2.0% G'' ; 7—2.5% G' ; 8—2.5% G''

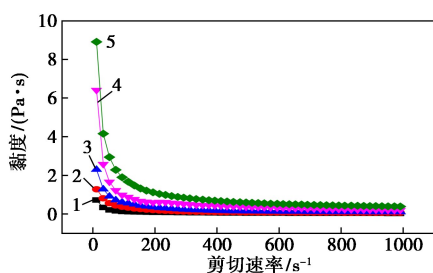
图 6 CS/HPMC/Gyl 溶液体系的储能模量和损耗模量随角频率的变化曲线

注:CS 质量分数为 0.5%,HPMC-M2 的黏度为 100 mPa·s, Gyl 质量分数为 30%。

由图 6 可知,CS/HPMC/Gyl 溶液体系在反应后的储能模量均大于损耗模量,表明该体系由反应前的流体变成了具有黏弹性的凝胶体系。在同一角频率下,随着质量分数的增加,储能模量和损耗模量均一直增大,当剪切频率小于 0.398 11 s^{-1} 时储能模量和损耗模量均在增大;当剪切频率大于 0.398 11 s^{-1} 时储能模量和损耗模量处于稳定的平缓状态。反应后体系中储能模量均大于损耗模量,说明该体系形成了稳定的三维网络结构,黏弹性增大。

2.3 HPMC 质量分数对 CS/HPMC/Gyl 凝胶流变性的影响

利用不同质量分数黏度为 100 mPa·s 的 HPMC 进行黏弹性的研究,CS/HPMC/Gyl 溶液的剪切黏度随剪切速率的变化曲线如图 7 所示。



1—1.0%;2—1.5%;3—2.0%;4—2.5%;5—3.0%

图7 CS/HPMC/Gyl 溶液的剪切黏度随剪切速率的变化曲线

注:CS 质量分数为 0.5%,HPMC-M 的质量分数为 2.5%,Gyl 质量分数为 30%。

由图 7 可知,在低黏度下的 HPMC,随着剪切速率的增加,CS/HPMC/Gyl 溶液体系的剪切黏度均降低,这是因为剪切变稀。在剪切速率大于 200 s^{-1} 时,剪切黏度变化趋于平缓。同一低黏度下的 HPMC,在同一剪切频率下,随着质量分数的增大,剪切黏度增大。即质量分数大的凝胶体系的黏度大于质量分数小的凝胶体系的黏度。

2.4 SEM 分析

CS/HPMC/Gyl 溶液的 SEM 图如图 8 所示。

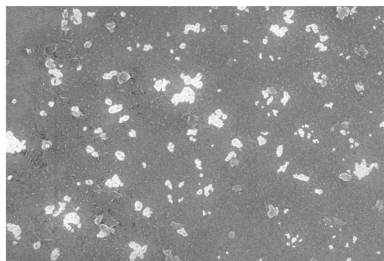


图8 CS/HPMC/Gyl 溶液的 SEM 图

由 8 可知,CS/HPMC/Gyl 凝胶体系分散的均匀,可聚集形成“笼状结构”。聚集体尺寸大概在 $1\ \mu\text{m}$ 左右,说明 CS/HPMC/Gyl 凝胶体系具有温敏性。

3 结论

(1) 采用机械混合法制备了不同实验条件下的 CS/HPMC/Gyl 温敏水凝胶,通过倒置法探究了 CS/HPMC/Gyl 温敏水凝胶中不同实验组分对相转变温度的影响,结果发现在小分子添加剂中,Gyl 可以明显地降低温敏水凝胶的相转变温度。

(2) 通过流变仪表征了形成的水凝胶的性质,探究发现 HPMC 质量分数对 CS/HPMC/Gyl 温敏水凝胶的外表形状、凝胶的强度和弹性都有一定的影响。经实验及数据分析,CS/HPMC/Gyl 凝胶体系只

是物理交联作用,并没有发生任何化学反应;并且该 CS/HPMC/Gyl 凝胶体系的温敏凝胶原理是建立在一定的亲疏水理论原则上。

(3) 确定了 CS 和 Gyl 的最优配比后发现,HPMC 质量分数对 CS/HPMC/Gyl 凝胶体系黏度产生影响,在同一剪切速率下,随着质量分数的增大,溶液的黏度呈增大趋势。且溶液在室温下放置时是溶胶状态;升温到相转变温度时是凝胶状态。因此,CS/HPMC/Gyl 凝胶体系具有可逆性,可根据温度的变化进行自我形态的改变,具有智能性。

参考文献

- [1] Buwalda S J, Boere K W M, Dijkstra P J, *et al.* Hydrogels in a historical perspective: From simple networks to smart materials [J]. *Journal of Controlled Release*, 2014, 190: 254-273.
- [2] Ullah F, Bisyrul M, Othman H, *et al.* Classification, processing and application of hydrogels: A review [J]. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*, 2015, 57: 414-433.
- [3] 周娟, 顾铁卓, 谢旻, 等. 热固性预浸料凝胶特性的固体扭转测试方法 [J]. *复合材料学报*, 2009, 26(5): 8-13.
- [4] Wang Q W, Zuo Z, Chucky Cheung C K, *et al.* Updates on thermo-sensitive hydrogel for nasal, ocular and cutaneous delivery [J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2019, 559: 86-101.
- [5] Lu K Y, Lin Y C, Lu H T, *et al.* A novel injectable in situ forming gel based on carboxymethyl hexanoyl chitosan/hyaluronic acid polymer blending for sustained release of berberine [J]. *Elsevier*, 2019, 206: 664-673.
- [6] Dorati R, Colonna C, Genta I, *et al.* In vitro characterization of an injectable in situ forming composite system for bone reconstruction [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2015, 119: 151-158.
- [7] Dorati R, DeTrizio A, Genta I, *et al.* Formulation and in vitro characterization of a composite biodegradable scaffold as antibiotic delivery system and regenerative device for bone [J]. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 2016, 35: 124-133.
- [8] Li Y, Rodriguez J, Tomas H. Injectable and biodegradable hydrogels: Gelation, biodegradation and biomedical applications [J]. *Chemical Society reviews*, 2012, 41(6): 2193-221.
- [9] Concheiro A, Alvarez-Lorenzo C. Chemically cross-linked and grafted cyclodextrin hydrogels: From nanostructures to drug-eluting medical devices [J]. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2013, 65(9): 1188-1203.
- [10] Matricardi P, Di Meo C, Coviello T, *et al.* Interpenetrating polymer networks polysaccharide hydrogels for drug delivery and tissue engineering [J]. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2013, 65(9): 1172-1187.
- [11] Montaser A S, Rehan Mohamed, El-Naggar Mehrez E. pH-thermo-sensitive hydrogel based on polyvinyl alcohol/sodium alginate/N-isopropyl acrylamide composite for treating re-infected wounds [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 124: 1016-1024.

(下转第 165 页)

修复 As^{3+} 和 Cd^{2+} 共污染的废水。在投入实际应用之前,需要进一步研究毒理学效应,研究改性生物炭的老化期和回收率等。

参考文献

- [1] Li R, Liang W, Huang H, *et al.* Removal of cadmium(II) cations from an aqueous solution with aminothiurea chitosan strengthened magnetic biochar [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135(19): 46239-46249.
- [2] Qiu Y, Zhang Q, Li M, *et al.* Adsorption of Cd(II) from aqueous solutions by modified biochars: Comparison of modification methods [J]. *Water, Air & Soil Pollution*, 2019, 230(4): 84-94.
- [3] 王在兴. 废水中的重金属处理方法分析 [J]. *环境与发展*, 2019, 31(1): 77-79.
- [4] 廖家隆, 张喆秋, 陈丽杰, 等. 含砷废水处理研究进展 [J]. *有色金属科学与工程*, 2018, 9(1): 86-91.
- [5] 沈懿静. 污水重金属去除研究进展 [J]. *科学技术创新*, 2018, (12): 25-27.
- [6] Luo L, Ma C, Ma Y, *et al.* New insights into the sorption mechanism of cadmium on red mud [J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(5): 1108-1113.
- [7] 司凤霞, 于丽红. 农业废弃物综合利用方法和途径 [J]. *现代农业*, 2019, 511(1): 83-84.
- [8] Bera T, Purakayastha T J, Patra A K, *et al.* Comparative analysis of physicochemical, nutrient, and spectral properties of agricultural residue biochars as influenced by pyrolysis temperatures [J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2017, 20(2): 1115-1127.
- [9] 朱司航, 赵晶晶, 尹英杰, 等. 针铁矿改性生物炭对砷吸附性能 [J]. *环境科学*, 2019, 40(6): 2773-2782.
- [10] 吴文卫, 周丹丹. 生物炭老化及其对重金属吸附的影响机制 [J]. *农业环境科学学报*, 2019, 38(1): 13-19.
- [11] 李杰, 高洪涛. 壳聚糖复合磁性生物炭吸附去除水中 Cu^{2+} 的性能和机理 [J]. *青岛科技大学学报: 自然科学版*, 2018, 39(2): 16-20.
- [12] 胡学玉, 陈窈君, 张沙沙, 等. 磁性玉米秸秆生物炭对水体中 Cd 的去除作用及回收利用 [J]. *农业工程学报*, 2018, 34(19): 208-218.
- [13] O'Laughlin J, Mcelligott K. Biochar for environmental management: Science and technology, Johannes lehmann stephen M. Joseph Earthscan, London UK (2009), 448 p [J]. *Forest Policy & Economics*, 2009, 11(7): 535-536.
- [14] 李莉, 张赛, 何强, 等. 响应面法在试验设计与优化中的应用 [J]. *实验室研究与探索*, 2015, 34(8): 41-45.
- [15] Han Z, Sani B, Mroziak W, *et al.* Magnetite impregnation effects on the sorbent properties of activated carbons and biochars [J]. *Water Research*, 2015, 70: 394-403.
- [16] Wang H Y, Chen P, Zhu Y G, *et al.* Simultaneous adsorption and immobilization of As and Cd by birnessite-loaded biochar in water and soil [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(9): 8575-8584.
- [17] Wang S, Gao B, Zimmerman A R, *et al.* Removal of arsenic by magnetic biochar prepared from pinewood and natural hematite [J]. *Bioresource Technology*, 2015, 175: 391-395.
- [18] Reguyal F, Sarmah A K. Site energy distribution analysis and influence of Fe_3O_4 nanoparticles on sulfamethoxazole sorption in aqueous solution by magnetic pine sawdust biochar [J]. *Environmental Pollution*, 2017, 233: 510-519.
- [19] Ren X, Yang S, Tan X, *et al.* Mutual effects of copper and phosphate on their interaction with $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: Combined batch macroscopic experiments with DFT calculations [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 237-238: 199-208.
- [20] Hu S, Yan L, Chan T S, *et al.* Molecular insights into ternary surface complexation of arsenite and cadmium on TiO_2 [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(10): 5973-5979.
- [21] Uheida A, Salazar-Alvarez G, Björkman, Eva, *et al.* Fe_3O_4 and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles for the adsorption of Co^{2+} from aqueous solution [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 298: 501-507. ■
- [12] 余荣峰, 邓江, 黄文良, 等. 丝素蛋白/壳聚糖复合支架材料的细胞相容性 [J]. *中国组织工程研究*, 2012, 16(3): 455-458.
- [13] 余荣峰, 邓江, 黄文良, 等. 丝素蛋白/壳聚糖三维支架材料的制备方法 [J]. *中国组织工程研究*, 2011, 15(47): 8821-8824.
- [14] 杨晓鹏, 姜明欣. 壳聚糖-胶原支架的降解性及生物相容性的研究 [J]. *中国民康医学*, 2019, 31(1): 5-8.
- [15] Bajaj I, Singhal R, Poly (glutamic acid)-an emerging biopolymer of commercial interest [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(10): 5551-5561.
- [16] Chenite A, Chaput C, Wang D, *et al.* Novel injectable neutral solutions of chitosan form biodegradable gels in situ [J]. *Biomaterials*, 2000, 21: 2155-2161.
- [17] Ruel-Gariépye E, Chenite A, Chaput C, *et al.* Characterization of thermosensitive chitosan gels for the sustained delivery of drugs [J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2000, 203: 89-98.
- [18] Tang Y F, Du Y M, Hu X W, *et al.* Rheological characterisation of a novel thermosensitive chitosan/poly (vinylalcohol) blend hydrogel [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2007, 67: 491-499.
- [19] Miguel Sonia P, Riberio Maximiano P, Brancal Hugo, *et al.* Thermosensitive chitosan-agarose hydrogel for skin regeneration [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 111: 366-373.
- [20] 张袁松, 蒋瑜春, 陈丽嫚, 等. 西瓜纤维素的提取及其吸液性能 [J]. *纺织学报*, 2014, 35(1): 13-19. ■

(上接第 159 页)