

磁性生物炭对镉、砷的吸附效果研究

李景心, 唐东山*, 许婉冰, 王宝茹

(南华大学资源环境与安全工程学院, 衡阳市土壤污染控制与修复重点实验室, 湖南 衡阳 421001)

摘要:用 Fe_3O_4 对谷壳生物炭进行改性得到磁性生物炭。利用 SEM、XRD 对磁性生物炭进行表征, 并通过响应面优化和共吸附实验探究该生物炭在共吸附系统对 As^{3+} 和 Cd^{2+} 的吸附性能。结果表明, 在 pH 为 5.0、镉(砷)初始质量浓度分别为 10 mg/L、吸附剂质量浓度为 1 g/L 时, 镉和砷去除率达到最大。在共吸附实验中, As^{3+} 和 Cd^{2+} 共存时, Cd^{2+} 质量浓度大于 20 mg/L 时会抑制生物炭对 As^{3+} 的吸附, 10 mg/L As^{3+} 与生物炭达到平衡后可以使 50 mg/L Cd^{2+} 的吸附量由 17.44 mg/g 增加到 31.91 mg/g, 说明砷和镉之间存在协同作用, 该协同作用是由于镉、砷与四氧化三铁形成了 B 型三元表面配合物, 增大了镉的吸附量。

关键词:磁性生物炭; 响应面优化; 镉; 砷; 吸附

中图分类号:X703

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)07-0160-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.07.034

Adsorption effect of cadmium and arsenic by magnetic biochar

LI Jing-xin, TANG Dong-shan*, XU Wan-bing, WANG Bao-ru

(Hengyang Key Laboratory for Soil Contamination Control and Remediation Technology,

Resource Environment and Safety Engineering College, University of South China, Hengyang 421001, China)

Abstract: Fe_3O_4 is used to modify husk biochar to obtain magnetic biochar. The obtained biochar is characterized by SEM and XRD. Response surface optimization and co-adsorption experiments are conducted to investigate the adsorption performance of the biochar to As^{3+} and Cd^{2+} in the co-adsorption system. The results show that the removal rates of the biochar to cadmium and arsenic respectively reach the highest when pH is 5.0, initial mass concentration of As^{3+} or Cd^{2+} is 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and adsorbent dosage is 1 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. In $\text{As}^{3+}/\text{Cd}^{2+}$ co-adsorption experiment, when the mass concentration of Cd^{2+} is more than 20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, it can inhibit the adsorption of As^{3+} by the biochar, the adsorption capacity of the biochar to 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Cd^{2+} increases from 17.44 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ to 31.91 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ after the pre-equilibrium between 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ As^{3+} and the biochar, indicating there is a synergistic adsorption effect between arsenic and cadmium. This synergistic effect is due to the formation of B-type ternary surface complexes of Cd, As and Fe_3O_4 , which can increase the adsorption capacity of cadmium.

Key words: magnetic biochar; response surface optimization; cadmium; arsenic; adsorption

砷和镉都是危害人类健康的重金属^[1-2], 常常在冶炼操作和矿井排水中共存, 污染土壤和水, 威胁着食物和饮用水的安全。因此开发经济有效的处理技术来去除废水中的镉和砷已成为相关行业的迫切需求^[3-4]。目前重金属的去除方法包括沉淀法、膜分离法、离子交换法、吸附法等^[5], 其中吸附法操作简单、成本相对较低, 是较为常用和有效的方法^[6]。生物炭可作为一种理想吸附剂去除水体中的重金属污染物^[7-10], 其可利用谷壳在无氧条件下热解生成, 含有大量的含氧官能团如羧酸盐、羰基和羟基和巨大的表面积^[11], 可为重金属及有机污染物的吸附提供有效的吸附位点。

笔者以谷壳为原料制备生物炭, 通过四氧化三

铁对其进行改性^[12-16], 利用 SEM、XRD 对合成的材料进行表面特征分析, 并通过响应面优化实验考察 pH、镉(砷)初始质量浓度和吸附剂质量浓度对去除率和吸附量的影响。

1 材料与amp;方法

1.1 实验试剂与仪器

实验试剂: 亚砷酸钠 (NaAsO_2)、硝酸镉 [$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$]、硼氢化钾 (KBH_4)、硫脲 [$(\text{NH}_2)_2\text{CS}$]、抗坏血酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)、盐酸 (HCl)、氢氧化钠 (NaOH)、硝酸 (HNO_3), 均为优级纯; 实验用水为去离子水和超纯水。

主要仪器: 管式炉; pH 计; 电子天平; 恒温烘箱;

收稿日期: 2019-09-23; 修回日期: 2020-05-06

基金项目: 南华大学双一流建设项目(2017SYL05); 衡阳市土壤污染控制与修复重点实验室项目(2018HPT06)

作者简介: 李景心(1995-), 女, 硕士研究生, 研究方向为废水处理新技术与新材料, 1494606918@qq.com; 唐东山(1967-), 男, 博士, 副教授, 主要从事环境生物技术、环境微生物学研究, 通讯联系人, 445430009@qq.com。

恒温振荡器;原子吸收分光光度计;原子荧光分光光度计。

1.2 磁性生物炭的制备

(1)用去离子水将谷壳清洗干净,干燥并粉碎待用。

(2)谷壳粉末烘干后在管式炉中以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温到 600°C 热解 40 min 得到原生生物炭。

(3)按 $n(\text{FeCl}_3):n(\text{FeCl}_2)=2:1$ 称取一定量 FeCl_3 和 FeCl_2 ,溶解于去离子水中。用氨水调节 pH 至 9,生成黑色 Fe_3O_4 胶状沉淀,加入原生生物炭,高速机械搅拌反应 30 min,得到磁性生物炭颗粒,振荡处理 24 h,保证接触均匀,静置,待其完全沉淀后倒出上清液,用超纯水洗涤至中性。得到的生物炭烘干置于真空环境中备用。

1.3 磁性生物炭的表征

利用扫描电镜(SEM)观察生物炭改性前后的形貌。生物炭研磨干燥后,将少量样品用导电双面胶固定在样品台上,喷金,放入样品室,随机选取试样表面部分,通过调整 SEM 倍数来观察表面形貌;利用 X 射线衍射仪(XRD)对样品进行矿物相鉴定。

2 吸附实验

2.1 响应面法优化实验

响应面法是一种把实验设计和数学建模结合在一起的优化方法^[17],该方法可以有效减少实验次数、提高实验效率。通过建立 Box-Behnken Design (BBD)模型进行优化求解得出实验最优方案,并通过方差分析检验模型的适用性和相关性。选取影响吸附效果的 3 个因素:吸附剂质量浓度、镉初始质量浓度和 pH 来进行实验设计,设计的三因素三水平实验组合如表 1 所示。

表 1 设计因素编码与水平

自变量	水平编码		
	-1	0	1
pH	4	5	6
吸附剂质量浓度/ $(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	0.6	0.8	1
镉初始质量浓度/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	10	20	50

2.2 镉、砷共吸附实验

在最优 pH 和吸附剂质量浓度条件下,研究在共吸附系统中,镉、砷初始质量浓度对吸附效果的影响和 2 种离子加入顺序对吸附效果的影响。具体实验过程如下:

Cd^{2+} 与 As^{3+} 在最佳 pH 条件下同时加入,实验标记为 $\text{MBC}+\text{Cd}+\text{As}$ 。

Cd^{2+} 与生物炭预平衡一段时间后加入 As^{3+} ,实验标记为 $(\text{MBC}+\text{Cd})+\text{As}$ 。

As^{3+} 与生物炭预平衡一段时间后加入 Cd^{2+} ,实验标记为 $(\text{MBC}+\text{As})+\text{Cd}$ 。

3 结果与讨论

3.1 生物炭的 SEM 表征

SEM 可以用来表征改性前后生物炭的表面物理结构(表面形态、孔隙结构)等发生的变化^[18],生物炭改性前后的 SEM 图如图 1 所示。

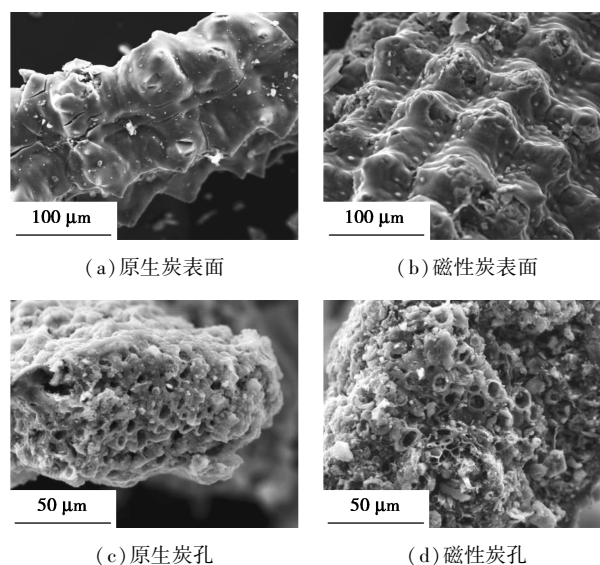


图 1 改性前后的 SEM 图

由图 1(a)可以看出,原生生物炭表面较光滑。由图 1(b)可以看出,用四氧化三铁改性的磁性生物炭表面可以明显地看到表面负载物;磁性生物炭孔径如图 1(d)所示,与图 1(b)原生生物炭的孔径相比并没有很大的变化,证明负载四氧化三铁并不会改变生物炭孔的结构,吸附量的增加是由于表面负载物上发生了反应。

3.2 生物炭 XRD 表征

为了确定四氧化三铁是否成功负载以及吸附后生物炭的矿物组分有无变化,对生物炭进行 XRD 表征,结果如图 2 所示。

由图 2 可以看出,制备的生物炭在 2θ 为 29.9° 、 35.4° 、 43.1° 和 62.5° 处观察到 Fe_3O_4 的特征峰,表明 Fe_3O_4 成功负载在生物炭上面,磁性生物炭制备成功。与吸附前相比,吸附后的生物炭的 XRD 图谱中出现新的特征峰,在 2θ 为 22.1° 、 35.3° 、 43.2° 、 57.4° 处

观察到生成了新的配合物 FeAsO_4Cd 。

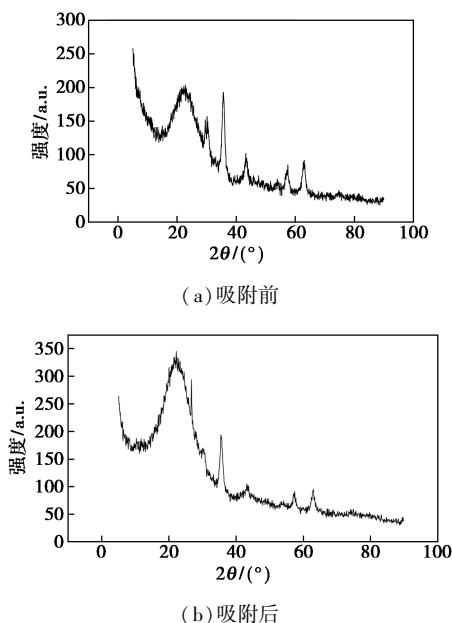


图 2 吸附前后生物炭的 XRD 图谱

3.3 响应面法优化设计

利用统计软件中的方差分析对实验结果进行分析,拟合出响应值的二阶多项式,由此分析各因素对响应值的影响,拟合出的二阶多项式为:

$$\text{去除率} = 42.29 + 6.67A + 8.39B - 21.3C - 3.59AB - 2.54AC + 2.03BC - 18.9A^2 - 2.15B^2 + 11.05C^2$$

利用软件分析得到的最大响应值对应的条件分别为:pH 为 5.0、镉质量浓度为 10 mg/L、吸附剂质量浓度为 1 g/L。此时镉的去除率达到最大。去除率的方差分析如表 2 所示。

表 2 响应面优化去除率方差分析

方差来源	平方和	自由度	均方和	F	P
模型	6251.94	9	694.66	13.72	0.0011
(A)pH	319.84	1	319.84	6.32	0.0402
(B)吸附剂质量浓度	506.82	1	506.82	10.01	0.0158
(C)镉初始质量浓度	3630.37	1	3630.37	71.69	<0.0001
AB	51.48	1	51.48	1.02	0.3469
AC	29.15	1	29.15	0.58	0.4728
BC	18.45	1	18.45	0.36	0.5651
A ²	1504.16	1	1504.16	29.70	0.0010
B ²	19.48	1	19.48	0.38	0.5548
C ²	255.59	1	255.59	5.05	0.0595
残差	354.48	7	50.64		
失拟值	255.22	3	85.07	3.43	0.1325
纯误差	99.26	4	24.81		
总误差	6606.42	16			

用 F 和 P 的值来决定实验响应值和模型拟合值之间的相关性大小, F 值越大, P 值越小,表明相关性越大,一般认为 $P < 0.05$ 时模型在统计学下是显著的。由表 1 中可以看出,计算得到的 F 值为 13.72, $P < 0.0001$,表明实验结果可以通过回归方程得到较好的解释,并且模型是显著的。

去除率模型分析可信度检验结果如表 3 所示。

表 3 模型可信度分析检验结果

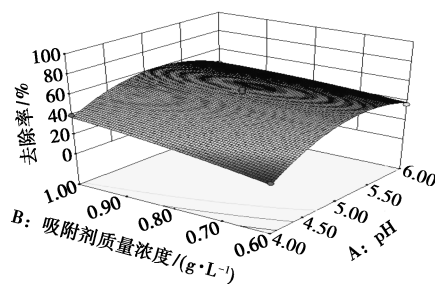
参数	数值
平均值	44.69
复相关系数 R^2	0.9951
校正后的 R^2	0.9888
变异系数/%	0.9313
信噪比	42.029 > 4

R^2 越大,表明相关性越好,由表 2 中可以看出,复相关系数 R^2 为 0.9951,校正后的 R^2 为 0.9888,2 个值越接近表明模型拟合越好,信噪比为 42.029,通常信噪比 > 4 都认为模型是可以接受的。综合来看,以上检验原则都较好的检验了拟合方程,表明模型拟合较好。

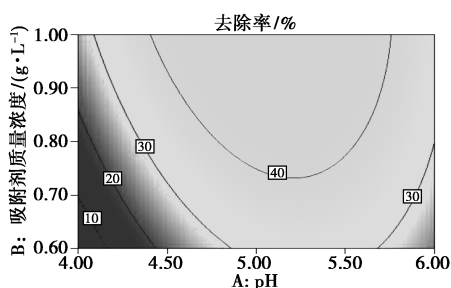
3.4 交互因子对响应值的影响

交互因子对响应值影响的 3D 图和等高线图如图 3 所示。

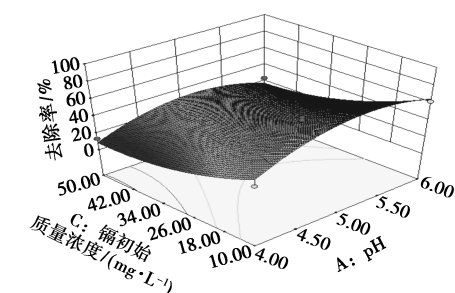
由图 3 可以看出,pH 和初始质量浓度对去除率的影响较大。相对来说,吸附剂质量浓度对去除率的影响不显著。



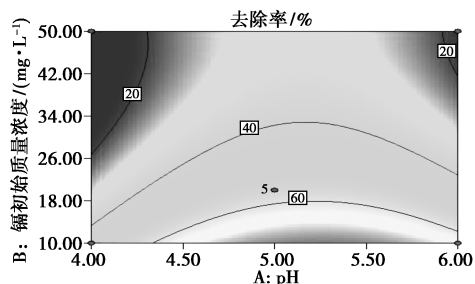
(a) pH 与吸附剂质量浓度 3D 图



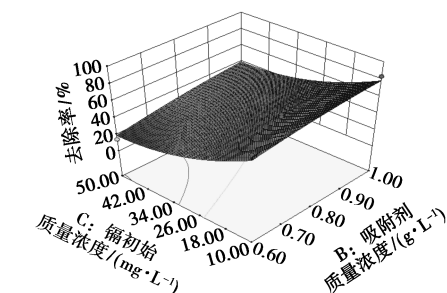
(b) pH 与吸附剂质量浓度等高线



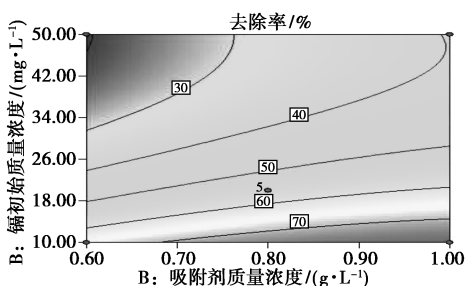
(c) pH与镉初始质量浓度3D图



(d) pH与镉初始质量浓度等高线图



(e) 镉初始质量浓度与吸附剂质量浓度3D图



(f) 镉初始质量浓度与吸附剂质量浓度等高线图

图3 交互因子对响应值影响的3D图和等高线图

预测值与试验值的对应关系如图4所示。

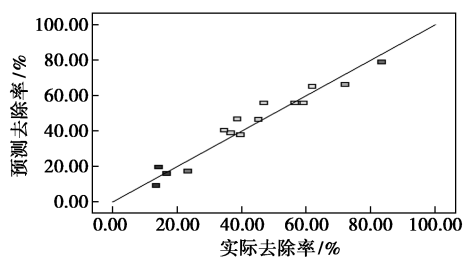


图4 预测值与试验值的对应关系

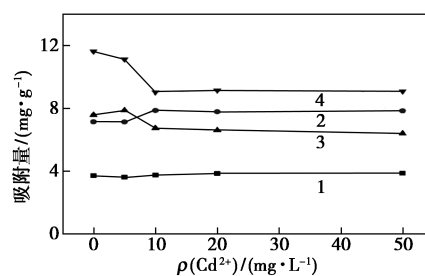
实验值和预测值越接近一条直线,说明偏差越

小,得到的预测结果越可靠。由图4可以看出,预测值和实验值关系接近一条直线,证明响应面法得到的实验条件可靠。用同样的实验方法对砷进行分析,砷的最大响应值对应的条件分别为:pH为5.0、砷初始质量浓度为10 mg/L、吸附剂质量浓度为1 g/L,此时砷的去除率达到最大。

3.5 共吸附实验

3.5.1 初始质量浓度对吸附效果的影响

Cd^{2+} 对 As^{3+} 吸附容量的影响如图5所示。

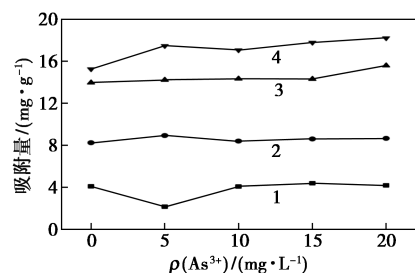


1— $\rho(As^{3+}) = 5 \text{ mg/L}$; 2— $\rho(As^{3+}) = 10 \text{ mg/L}$;
3— $\rho(As^{3+}) = 15 \text{ mg/L}$; 4— $\rho(As^{3+}) = 20 \text{ mg/L}$

图5 镉对砷吸附能力的影响

由图5可以看出,当 As^{3+} 质量浓度为5 mg/L时,不同 Cd^{2+} 质量浓度对 As^{3+} 的吸附影响不大;当 As^{3+} 质量浓度为10 mg/L时,随着初始 Cd^{2+} 质量浓度的增加, As^{3+} 的吸附量呈增加趋势;而当 As^{3+} 质量浓度为15 mg/L时,增加 Cd^{2+} 质量浓度使砷吸附量先增加后减小,总体还是呈减小趋势。

As^{3+} 对 Cd^{2+} 吸附容量的影响如图6所示。



1— $\rho(Cd^{2+}) = 5 \text{ mg/L}$; 2— $\rho(Cd^{2+}) = 10 \text{ mg/L}$;
3— $\rho(Cd^{2+}) = 15 \text{ mg/L}$; 4— $\rho(Cd^{2+}) = 20 \text{ mg/L}$

图6 砷对镉吸附能力的影响

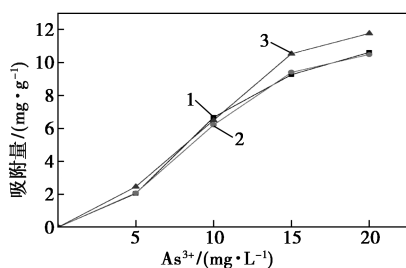
由图6可以看出,当 Cd^{2+} 质量浓度为5 mg/L时,5 mg/L的 As^{3+} 会减少对 Cd^{2+} 吸附,而后对 Cd^{2+} 的吸附又增加;当 Cd^{2+} 质量浓度大于5 mg/L时,随着初始 As^{3+} 质量浓度的增加 Cd^{2+} 吸附量呈增加趋势。 As^{3+} 对各种初始 Cd^{2+} 质量浓度吸附量的影响总体来看, As^{3+} 会增加生物炭对 Cd^{2+} 的吸附,说明砷和

镉之间还存在协同作用。

在共吸附系统中,大多数处理中 As^{3+} 和 Cd^{2+} 之间会存在对吸附位点的竞争, Cd^{2+} 存在会导致 As^{3+} 吸附减少,抑制砷的吸附,因为添加 1 个离子会抑制对另 1 个离子的吸附。20 mg/L 的砷中加入 10 mg/L 的镉使砷的吸附量从 11.629 mg/g 减少到 9.039 mg/g,说明镉的加入会抑制生物炭对砷的吸附。生物炭上面的吸附位点有限,镉的加入会和砷存在对吸附位点的竞争;如果竞争是这 2 种离子之间唯一的相互作用,那么增加 1 个离子的浓度就只会降低对另 1 个离子的吸附。然而加入 As^{3+} 并不只是抑制 Cd^{2+} 吸附,在某些情况下会增加生物炭对 Cd^{2+} 的吸附,在 50 mg/L 镉中加入 20 mg/L 砷使镉的吸附量由 18.047 mg/g 增加到 20.258 mg/g,表明 As^{3+} 和 Cd^{2+} 之间还存在协同作用。在共吸附系统中,镉的吸附量增加了近 10%,证明该生物炭材料可以用于修复镉、砷的共同污染。

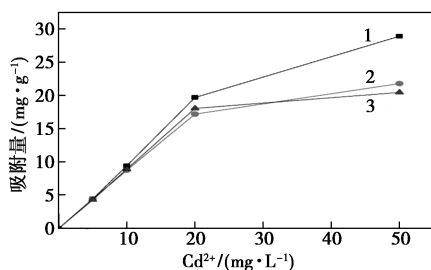
3.5.2 添加顺序对吸附效果的影响

镉添加顺序对砷吸附效果的影响如图 7 所示,砷添加顺序对镉吸附效果的影响如图 8 所示。



1—(MBC+ Cd^{2+})+ As^{3+} ; 2—MBC+ Cd^{2+} + As^{3+} ; 3—MBC+ As^{3+}

图 7 镉添加顺序对砷吸附效果的影响



1—(MBC+ As^{3+})+ Cd^{2+} ; 2—MBC+ As^{3+} + Cd^{2+} ; 3—MBC+ Cd^{2+}

图 8 砷添加顺序对镉吸附效果的影响

Cd^{2+} 添加顺序对 As^{3+} 吸附的影响不大, As^{3+} 添加顺序对 Cd^{2+} 的吸附具有显著影响。10 mg/L As^{3+} 的预平衡大大增强了不同初始质量浓度的 Cd^{2+} 在生物炭上的吸附。在 Cd^{2+} 质量浓度为 50 mg/L 时,

Cd^{2+} 的吸附容量达到 31.91 mg/g, 比原来增加了 14.462 mg/g。 (MBC+As)+Cd 系统的吸附容量远大于 MBC+Cd+As 和 MBC+Cd 系统的吸附容量, 表明 As^{3+} 加成序列强烈影响 Cd^{2+} 的吸附。

Ren 等^[19] 在 Cu^{2+} 、 PO_4^{3-} 和氧化铝的相互影响实验中发现, 磷酸盐和 Cu^{2+} 共存可以促进 Cu^{2+} 在 Al_2O_3 上的保留, 原因在于生成了(磷酸盐桥-氧化铝和铜)配合物, 这也可以用来解释我们的实验结果。Hu 等^[20] 通过吸附实验、 ζ 电位测定和表面络合模型实验证明在砷镉共存体系中倾向于在 TiO_2 表面生成 B 型三元表面配合物。 As^{3+} 对 Cd^{2+} 的吸附增加可以通过以下方法解释: 一方面 As^{3+} 吸附导致生物炭表面的负电荷增加引起较大量的 Cd^{2+} 被吸附; 另一方面在四氧化三铁表面形成 B 型三元表面配合物使吸附量增加。 尽管预先吸附 As^{3+} 占据了 Cd^{2+} 的一些吸附位点, 但是形成 B 型三元表面复合物会产生新的 Cd^{2+} 吸附位点^[21], 增加对镉的吸附。 金属离子与金属氧化物之间的相互作用有: 静电相互作用; 形成三元表面配合物; 表面沉淀物的形成。 XRD 分析结果表明, 生成的新矿物也可以证明表面络合物的生成。 结合 XRD 分析图谱, 吸附后的生物炭生成新的 B 型三元表面配合物 FeAsO_4Cd 主要是在四氧化三铁上面生成, 同时三元表面配合物的生成会增强对镉的吸附, 而且这种三元表面配合物又会抑制金属向水中分解, 从而促进了重金属的去除。

4 结论

用 Fe_3O_4 对原生生物炭进行改性, 制备出的磁性生物炭对 As^{3+} 和 Cd^{2+} 吸附效果较好, 实验证明这是一种可以用于同时去除水体中 As^{3+} 和 Cd^{2+} 的潜在材料。 SEM 和 XRD 分析结果表明, Fe_3O_4 被成功地负载在生物炭上, 通过响应面优化方法分析了 pH、镉、砷初始质量浓度和吸附剂质量浓度对镉、砷去除率和吸附量的影响, 结果表明, 在 pH 为 5.0、镉、砷初始质量浓度分别为 10 mg/L、吸附剂质量浓度为 1 g/L 时, 镉的去除率最大, 镉最大去除率达到 83.52%, 砷的最大去除率为 74.32%。 在共吸附实验中, 镉和砷之间存在竞争或协同效应, 砷的存在可以大大加大镉的吸附量, 一方面是因为吸附 As^{3+} 后导致生物炭表面的负电荷增加, 引起较大量的 Cd^{2+} 被吸附; 另一方面镉和砷在四氧化三铁表面形成 B 型三元表面配合物使镉吸附量增加。 吸附后的生物炭可以很容易地回收以避免二次污染, 因此可用于

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. ■
-
- (上接第 159 页)
- [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.* Thermoresponsive 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. ■