

壳聚糖基抗菌材料的制备 及在洗衣机中的应用研究

强孟丹¹, 吴剑荣^{1*}, 孙汉石², 巫志远², 詹晓北¹

(1. 江南大学, 糖化学与糖生物技术教育部重点实验室, 江苏 无锡 214122;
2. 无锡小天鹅电器有限公司, 江苏 无锡 214100)

摘要:以壳聚糖(CTS)为主要基材,结合无机抗菌剂 Ag、Cu,制备了 Ag/Cu-CTS 复合抗菌颗粒及一种天然无污染的应用于机洗过程的抗菌材料。对 Ag/Cu-CTS 复合抗菌颗粒的制备条件及其性能进行研究。考察 Ag 质量分数、致孔剂用量、交联剂体积分数、交联温度等对抗菌颗粒性能的影响。通过颗粒机械强度、傅里叶红外光谱(FT-IR)、扫描电子显微镜(SEM)对复合颗粒进行综合性能评估,并对 Ag/Cu-CTS 复合抗菌颗粒在机洗中的应用进行评估。结果表明,在 Ag 质量分数为 40%、致孔剂用量为 2.5 mL、交联剂体积分数为 1.0%、交联温度为 45℃ 条件下制备的 Ag/Cu-CTS 复合抗菌颗粒抑菌效果最好。

关键词:壳聚糖;洗衣机;银离子;交联;抑菌材料

中图分类号:Q819

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)04-0197-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.04.038

Preparation of chitosan-based antibacterial material and its application in washing machine

QIANG Meng-dan¹, WU Jian-rong^{1*}, SUN Han-shi², WU Zhi-yuan², ZHAN Xiao-bei¹

(1. Key Laboratory of Carbohydrate Chemistry and Biotechnology of the Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. Wuxi Little Swan Electrical Co., Ltd., Wuxi 214100, China)

Abstract: Taking chitosan (CTS) as substrate and Ag/Cu as inorganic antibacterial agents, Ag/Cu-CTS composite antibacterial particles are prepared, and hence a natural, non-polluting antibacterial material for washing machine is prepared. The preparation conditions and performance of Ag/Cu-CTS composite antibacterial particles are studied. The effects of Ag concentration, porogen dosage, crosslinking agent concentration, and crosslinking temperature on the performance of antibacterial particles are investigated. Comprehensive performance evaluation of Ag/Cu-CTS particles is carried out through the analysis of particle mechanical strength, FT-IR and SEM. The application of Ag/Cu-CTS antibacterial particles in washing machine is evaluated. It is verified that the best antibacterial effect will be performed by Ag/Cu-CTS composite antibacterial particles prepared under the conditions that the concentration of Ag is 40%, the dosage of porogen is 2.5 mL, the concentration of crosslinking agent is 1.0%, and the crosslinking temperature is at 45℃.

Key words: chitosan; washing machine; silver ion; crosslinking; antibacterial material

洗衣机在使用过程中存在严重的微生物污染^[1-2]。这些微生物来自洗涤衣物或滋生在洗衣机内部,导致衣物与洗衣机之间产生交叉污染,从而危害人体健康^[3]。目前常用的抑菌技术均存在缺陷^[4],研发满足健康洗护需求的抗菌材料成为解决问题的关键。

壳聚糖是天然生物多糖甲壳素脱乙酰后最主要的产物,是一种具有良好通透性和吸附性的天然高分子功能材料^[5],具有良好的抗菌活性、生物相容性、无细胞毒性和出色的理化性质^[6]。但是,壳聚糖的溶解度极大地限制了其抗菌活性。目前,提高壳聚糖抗菌活性的常用方法是将壳聚糖进行改性或

将壳聚糖与其他抗菌材料结合^[7-8]。近年来,通过化学或物理方法制备金属和壳聚糖复合材料已成为抗菌领域的研究热点。壳聚糖特殊的结构使其在一定条件下对金属离子有螯合作用^[9],在壳聚糖中添加金属可极大地提高其抗菌活性^[10-11]。Khan 等^[12]通过辐照制备了壳聚糖与锌的配合物,发现其对细菌有广谱抗菌性。Masayuki 等^[13]将纳米银吸附在壳聚糖上制备出对微生物具有有效抑制作用的壳聚糖/银材料。

笔者以壳聚糖为主要基材,结合无机抗菌剂 Ag、Cu,制备 Ag/Cu-CTS 复合抗菌颗粒,并对其制备条件及其性能进行研究。旨在制备一种天然无污

收稿日期:2021-05-07;修回日期:2022-02-10

基金项目:轻工技术与工程双一流计划(LITE2018-17)

作者简介:强孟丹(1997-),女,硕士研究生,研究方向为糖基生物材料,qiangmengdan12@163.com;吴剑荣(1976-),男,博士,副教授,研究方向为糖生物制造与糖基生物材料,通讯联系人,kinowu@jiangnan.edu.cn。

染的应用于机洗过程的抗菌材料。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

壳聚糖(脱乙酰度 80%~95%)、硝酸银、乙酸铜、戊二醛(25%水溶液)、邻苯二甲酸二丁酯,国药集团化学试剂有限公司生产;标准洗涤剂,按照标准 GB/T411 要求中的漂白中平布;大肠杆菌(*E. coli*) ATCC-25922、金黄色葡萄球菌(*S. aureus*) ATCC-6538,上海保藏生物技术中心生产。

TB80V80WDCLG 全自动洗衣机,无锡小天鹅电器有限公司生产;KQ-2 型颗粒强度测定仪,南京科环分析仪器有限公司生产;NEXUS 傅里叶变换红外光谱仪,美国尼高力仪器公司生产;su1510 扫描电子显微镜,日本日立株式会社生产。

1.2 Ag/Cu-CTS 复合颗粒的制备

Ag/Cu 壳聚糖复合颗粒的制备方法参考文献[14-15]中所述的方法并加以改进。将含有一定质量比的硝酸银和乙酸铜的金属盐共 0.5 g 溶于 100 mL 乙酸(质量分数为 4%)中,混合溶液超声至完全溶解,然后加入 8.0 g 壳聚糖置于水浴锅中于 60℃ 条件下加热并搅拌至完全溶解。加入一定量邻苯二甲酸二丁酯,搅拌均匀后,加入 10 mL 25%的戊二醛水溶液继续搅拌至溶液形成凝胶状。随后取合适大小凝胶制成颗粒状,置于 NaOH 溶液(质量分数为 2%)中浸泡 3 h,用蒸馏水洗涤后,再放入 50%乙醇溶液中密封浸泡 2 h,用蒸馏水洗涤至中性取出。置于烘箱干燥后得到壳聚糖多孔颗粒。

1.3 Ag/Cu-CTS 复合颗粒的表征

1.3.1 机械强度

取一定质量制备好的抑菌颗粒置于鼓风干燥箱中于 60℃ 下干燥,失水至恒重。利用颗粒强度测定仪测定不同组颗粒的破碎强度,测定 5 次取平均值。

1.3.2 抑菌性能

(1) 摇瓶抑菌率

采用大肠杆菌为代表菌种,取 1 mL 培养好的菌液滴至装有 100 mL 液体培养基的锥形瓶中。取一定质量制备好的壳聚糖复合颗粒放入锥形瓶中,置于恒温培养摇床中于 37℃ 振荡培养 12 h 后测量菌液 OD_{600} 值,记为 a_1 。对照组不加入壳聚糖复合颗粒,测定 OD_{600} 值,记为 a_0 ,则抑菌率 $R\%$ 为:

$$R/\% = (1 - a_1/a_0) \times 100\%$$

式中: R 为抑菌率,%; a_0 为对照组摇瓶的 OD ; a_1 为实验组摇瓶的 OD 。

(2) 平板抑菌实验

选取大肠杆菌和金黄色葡萄球菌为代表菌种。将消毒后的营养琼脂培养基液倾倒入培养皿中,迅速放入制备好的壳聚糖抑菌颗粒,待其凝固后移取 0.2 mL 稀释度为 10^{-3} 的菌液涂布均匀。将培养皿置于生化培养箱中 37℃ 下培养 12 h,记录抑菌圈大小。

1.3.3 红外光谱(FT-IR)检测

将样品充分干燥,利用傅里叶变换红外光谱仪对 CS、Ag/Cu-CS 复合颗粒的官能团变化进行分析,以空气为采样背景,扫描范围为 4 000 ~ 650 cm^{-1} ,扫描次数为 32 次,分辨率为 4 cm^{-1} 。

1.3.4 扫描电镜(SEM)检测

将样品表面及截面粘贴在导电胶上制样,经过喷金处理后,将样品送入电子扫描显微镜进行检测。

1.4 Ag/Cu-CTS 复合颗粒的机洗应用

1.4.1 抑菌性能损耗

将抑菌颗粒在标准程序下进行洗涤,每洗涤 20 次后取样,依据上述方法进行平板抑菌实验,测定抑菌圈大小。以抑菌圈的大小衡量复合抗菌材料抑菌性能损耗。

1.4.2 抑菌效果检测

依据 GB 21551.5—2010^[16] 附录 AA《带有除菌功能电动洗衣机除菌试验方法》进行检测。

1.4.3 银排放检测

分别取 5、10、15 g 抑菌颗粒,在一次标准洗涤程序下进行洗涤,每次于出水口进行取样,平行取样 3 次。用原子吸收分光光度计测定洗涤后废水的银含量。

2 结果与讨论

2.1 Ag/Cu-CTS 复合颗粒的制备

抑菌材料在洗衣机中经受较高强度水流冲击,因此抑菌材料机械强度要求较高。抑菌颗粒制备工艺条件对其机械强度的影响如表 1 所示。由表 1 中可以看出,Ag+质量分数对抑菌颗粒的强度影响不显著。而交联剂体积分数增加后抑菌颗粒的硬度明显提升,同组不同交联剂体积分数的颗粒间强度存在显著性差异($p < 0.05$)。产生这种现象是因为戊二醛的醛基和壳聚糖的氨基会反应生成席夫碱,使得颗粒的结构更加致密,从而导致机械强度提升^[17]。对于致孔剂,随着其用量的增加,抑菌颗粒的硬度提升。产生这种现象是因为邻苯二甲酸二丁酯是一种塑化剂,具有一定的黏结性和防水性。当

交联温度达到 45℃,抑菌颗粒的强度明显提升,之后温度再提高则强度变化不大。

表 1 抑菌颗粒制备条件对其机械强度影响的关系

	工艺条件	硬度/N
银质量分数	10%	264.9±31.7
	20%	356.1±56.9
	30%	307.3±12.3
	40%	323.7±15.6
	50%	330.6±60.6
交联剂体积分数	0.5%	181.7±14.7
	0.75%	366.1±40.5
	1%	448.2±13.8
	1.5%	728.8±21.1
	2%	881.2±10.8
致孔剂用量	0 mL	208.1±76.2
	2.5 mL	364.9±18.5
	5 mL	348.2±13.7
	7.5 mL	340.0±26.7
	10 mL	332.9±25.7
交联温度	25℃	364.7±52.7
	35℃	334.2±37.7
	45℃	441.2±19.6
	55℃	425.3±19.4
	65℃	425.9±47.0

2.2 Ag/Cu-CTS 复合颗粒的抑菌性能

采用液体培养方式考察壳聚糖颗粒的抑菌性能,结果如表 2 所示。由表 2 中可以看出,随着包裹的 Ag⁺ 的增加,抑菌颗粒的抑菌性越强。交联剂体积分数对抑菌颗粒在摇瓶中的抑菌效果并未产生明显的影响。而过多的致孔剂导致抑菌颗粒内部产生黏结性,银离子无法很好地释放。随着交联温度的提升,抑菌颗粒的抑菌性能有所提升。采用平板培养测定壳聚糖抑菌颗粒的抑菌圈大小,结果如表 3 和图 1 所示。由表 3 和图 1 中可以看出,所有样品均出现明显的抑菌圈,具有良好的抑菌效果。在银质量分数相同时,样品的抑菌圈大小相似,这是因为 Ag⁺ 在平板上的扩散程度相似。其中抑菌材料对大肠杆菌的抑菌效果要优于对金黄色葡萄球菌的抑菌效果,这是因为革兰氏阴性菌的细胞壁较薄,抑菌物质更容易对其起到杀灭作用。

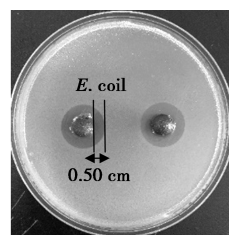
表 2 抑菌颗粒制备条件对其摇瓶抑菌效果影响

	工艺条件	抑菌率/%
银质量分数	10%	6.2
	20%	14.0
	30%	88.6
	40%	98.9
	50%	98.9

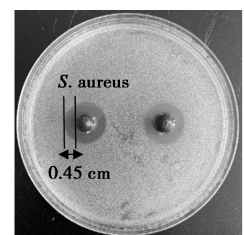
交联剂体积分数	0.5%	79.9
	0.75%	79.4
	1%	79.7
	1.5%	86.1
	2%	81.0
致孔剂用量	0 mL	95.6
	2.5 mL	95.3
	5 mL	0.7
	7.5 mL	8.2
	10 mL	1.0
交联温度	25℃	22.0
	35℃	23.7
	45℃	40.1
	55℃	36.2
	65℃	42.7

表 3 抑菌颗粒制备条件对其抑菌圈大小影响

	工艺条件	大肠杆菌 抑菌圈大小/cm	金黄色葡萄球菌 抑菌圈大小/cm
银质量分数	10%	0.40	0.25
	20%	0.50	0.35
	30%	0.70	0.40
	40%	0.80	0.45
	50%	0.80	0.45
交联剂	0.5%	0.80	0.40
	0.75%	0.80	0.40
	1%	0.80	0.40
	1.5%	0.80	0.40
	2%	0.80	0.40
致孔剂用量	0 mL	0.70	0.40
	2.5 mL	0.70	0.40
	5 mL	0.60	0.40
	7.5 mL	0.70	0.40
	10 mL	0.60	0.35
交联温度	25℃	0.70	0.35
	35℃	0.70	0.40
	45℃	0.80	0.40
	55℃	0.80	0.40
	65℃	0.80	0.40



(a) 大肠杆菌抑菌圈

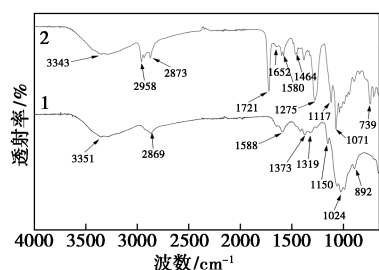


(b) 金黄色葡萄球菌抑菌圈

图 1 抑菌颗粒对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌圈

2.3 红外光谱(FT-IR)分析

为探索 CTS、无机抗菌剂和戊二醛之间的相互作用,对 CTS 和 Ag/Cu-CTS 复合抑菌颗粒进行了傅里叶红外光谱分析,结果如图 2 所示。



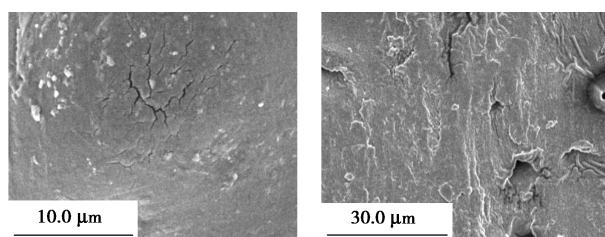
1—CTS;2—Ag/Cu-CTS

图 2 CTS 和 Ag/Cu-CTS 复合抑菌颗粒的红外光谱图

由图 2 中可以看出,3 351 cm^{-1} 处为 CTS 分子内氨基($-\text{NH}_2$)、羟基($-\text{OH}$)的伸缩振动吸收峰,1 588 cm^{-1} 处为 $-\text{NH}_2$ 的变角振动吸收峰,1 150 cm^{-1} 和 892 cm^{-1} 处对应的是 β 糖苷键的特征吸收峰^[18]。与 CS 的 FT-IR 相比,Ag/Cu-Cs 复合抑菌颗粒的 FT-IR 整体吸收峰发生了改变,但糖的特征吸收峰依然存在。其中在 1 721 cm^{-1} 突然出现的吸收峰是因为致孔剂的加入,出现了 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰。在 1 652 cm^{-1} 左右的吸收峰是因为戊二醛的加入,有 $\text{C}=\text{N}$ 希夫碱吸收峰形成^[19]。此外,在壳聚糖的 FT-IR 中观察到了 1 373 cm^{-1} 处的 CH_3 弯曲振动,而在 Ag/Cu-Cs 复合抑菌颗粒中没有观察到,这与之前的许多研究结论一致^[20-21]。1 580 cm^{-1} 处特征吸收峰是因为复合物中 Ag 的特征峰影响^[22]。红外光谱分析结果表明,Ag/Cu-CTS 复合抑菌颗粒中金属离子与壳聚糖发生螯合反应,交联剂也在反应体系中起作用。

2.4 扫描电镜(SEM)分析

Ag/Cu-CTS 复合抗菌材料的扫描电镜分析结果如图 3 所示。由图 3 中可以看出,壳聚糖颗粒外观相对平整,具有均匀致密结构,其表面的白色颗粒



(a) 表面图(5 000 \times)

(b) 截面图(1 700 \times)

图 3 Ag/Cu-CTS 抑菌颗粒扫描电镜图

含有 Ag 元素^[23]。颗粒截面图为材料内部结构,材料呈粗糙且多孔的状态。粗糙的表面形态是由于部分接枝在壳聚糖上的戊二醛基团的交联不足。此外,复合颗粒的多孔结构可以为被吸附物 Ag、Cu 提供更多的吸附位点^[24]。另外,具有较高总表面积和多孔结构的复合颗粒更有利于杀灭细菌。

2.5 Ag/Cu-CTS 复合颗粒在机洗中的抑菌损耗

抑菌颗粒长期在洗衣机中使用,其寿命参数也非常关键。抑菌颗粒机洗损耗结果如表 4 所示。

表 4 抑菌颗粒机洗损耗

标准程序下洗涤次数	0	20	40	60	80
大肠杆菌抑菌圈大小/cm	0.60	0.60	0.50	0.50	0.40
标准程序下洗涤次数	100	120	140	160	
大肠杆菌抑菌圈大小/cm	0.40	0.40	0.40	0.35	

由表 4 中可以看出,随着洗涤次数的增多,抑菌颗粒在平板上的抑菌圈大小有所减弱,但其减弱并不明显。壳聚糖本身的结构使其对金属有螯合作用,影响了抑菌颗粒,使其在长期洗涤损耗实验后仍然具有良好的抑菌效果。结果表明,抑菌颗粒在应用过程中具有长效性。

2.6 不同质量 Ag/Cu-CTS 复合颗粒的机洗抑菌效果和银排放量

抑菌颗粒质量对机洗抑菌效果的影响如表 5 所示。

表 5 抑菌颗粒机洗抑菌率及银排放表

机洗中抑菌颗粒质量/g	菌数/(CFU $\cdot\text{mL}^{-1}$)	抑菌率/%	排水 Ag 质量分数/%
0	2.65×10^5	—	0
5	2.085×10^5	21.32	0
10	5.85×10^4	77.92	0
15	0	99.99	0

由表 5 中可以看出,随着抑菌颗粒质量的增加,抑菌率逐渐提升。当抑菌颗粒质量达到 15 g 时,未检测出洗涤后的菌布上有菌生长,抑菌率达到 99.99%。抑菌颗粒在机洗实验中达到良好的抗菌效果。进一步测定机洗排水的银质量分数,均未检测出排放的水中含有银。因此,抗菌材料在机洗过程中不会造成排放污染的情况。

3 结论

制备了 Ag/Cu-CTS 复合抗菌材料,并对其制备条件和在机洗中的应用进行了研究。结果表明,在 Ag 质量分数为 40%、致孔剂用量为 2.5 mL、交联剂

体积分数为 1.0%、交联温度为 45℃ 条件下,制备所得到的 Ag/Cu-CTS 复合抗菌颗粒抑菌效果最好,形态较优。对抑菌颗粒进行损耗测试发现,其具有长效抑菌效用。并且此材料在机洗应用过程中不会造成污染,具有良好的抗菌效果。

参考文献

- [1] 李炎,梁辰,孙惠惠,等.普通民用洗衣机微生物污染状况[J].中国感染控制杂志,2016,5(15):313-316.
- [2] Stapleton K, Hill K, Day K, et al. The potential impact of washing machines on laundry malodour generation [J]. Applied Microbiology, 2013, 56: 299-306.
- [3] Dirk P B, Jan S, Laura R. Laundry and textile hygiene in healthcare and beyond [J]. Microbial Cell, 2019, 7(6): 299-306.
- [4] 王莹莹,李伟伟,刘振华,等.洗衣机抗菌、除菌技术综述[J].家电科技,2018,7:32-34.
- [5] Younes I and Rinaudo M. Chitin and chitosan preparation from marine sources, structure, properties and applications [J]. Marine Drugs, 2015, 13(3): 1133-1174.
- [6] Li J H and Zhuang S L. Antibacterial activity of chitosan and its derivatives and their interaction mechanism with bacteria; Current state and perspectives [J]. European Polymer Journal, 2020, 138: 1-12.
- [7] Lou C W, Chen A P, Lic T T, et al. Antimicrobial activity of UV-induced chitosan capped silver nanoparticles [J]. Materials Letters, 2014, 128: 248-252.
- [8] Malini M, Thirumavalavan M, Yang W Y, et al. A versatile chitosan/ZnO nanocomposite with enhanced antimicrobial properties [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2015, 80: 121-129.
- [9] Donia A M, Atia A A, Elwakeel K Z. Recovery of gold (III) and silver (I) on a chemically modified chitosan with magnetic properties [J]. Hydrometallurgy, 2007, 87: 197-206.
- [10] Krishnan S K, Prokhorov E, Iturriaga M H, et al. Chitosan/silver nanocomposites: Synergistic antibacterial action of silver nanoparticles and silver ions [J]. European Polymer Journal, 2015, 67: 242-251.
- [11] Mallick S, Sanpui P, Ghosh S S, et al. Synthesis, characterization and enhanced bactericidal action of a chitosan supported core-shell copper-silver nanoparticle composite [J]. RSC Advances, 2015, 5(16): 12268-12276.
- [12] Khan A, Mehmood S, Shafiq M, et al. Structural and antimicrobial properties of irradiated chitosan and its complexes with zinc [J]. Radiation Physics Chemistry, 2013, 91: 138-142.
- [13] Masayuki I, Vinh Q N, Yasutaka M, et al. Adsorption of silver nanoparticles onto different surface structures of chitin/chitosan and correlations with antimicrobial activities [J]. International Journal of Molecular Sciences, 2015, 36: 13973-13988.
- [14] An J, Ji Z, Wang D, et al. Preparation and characterization of uniform sized chitosan/silver microspheres with antibacterial activities. Materials Science and Engineering: B, 2014, 36: 33-41.
- [15] 喻弘,李发彩,彭春,等.戊二醛/SiO₂/壳聚糖复合膜的制备及其特性[J].食品工业,2019,40(6):87-91.
- [16] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.GB 21551.5—2010 家用和类似用途电器的抗菌、除菌、净化功能 洗衣机的特殊要求[S].北京:中国标准出版社,2011-01-14.
- [17] Li B, Shan C L, Zhou Q, et al. Synthesis, characterization, and antibacterial activity of cross-linked chitosan-glutaraldehyde. Marine Drugs, 2013, 11: 1534-1552.
- [18] Prashanth K V H, Kittur F S, Tharanathan R N. Solid state structure of chitosan prepared under different N-deacetylating conditions [J]. Carbohydrate Polymers, 2002, 50: 27-33.
- [19] Liu C, Thormann E, Claesson P M, et al. Surface grafted chitosan gels. Part II. gel formation and characterization [J]. Langmuir, 2014, 30(29): 8878-8888.
- [20] Mitra T, Sailakshmi G, Gnanamani A, et al. Preparation and characterization of malonic acid cross-linked chitosan and collagen 3D scaffolds; An approach on non-covalent interactions [J]. Journal of Materials Science, 2012, 23: 1309-1321.
- [21] Yao W J, Jiao Y, Luo J, et al. Practical synthesis and characterization of mannose-modified chitosan [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2012, 50: 821-825.
- [22] Zhao Y, Jiang Y, Fang Y. Spectroscopy property of Ag nanoparticles [J]. Spectrochimica Acta Part: Molecular Biomolecular Spectroscopy, 2006, 65(5): 1003-1006.
- [23] Li L H, Deng J C, Deng H R, et al. Preparation, characterization and antimicrobial activities of chitosan/Ag/ZnO blend films [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 160: 378-382.
- [24] Varma A J, Deshpande S V, Kennedy J F. Metal complexation by chitosan and its derivatives: A review [J]. Carbohydrate Polymers, 2004, 55: 77-93. ■
- [2] Lasek J, Yu Y, Wu J C S. Removal of NO_x by photocatalytic processes [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2013, 14: 29-52.
- [3] 杨世迎,张宜涛,郑迪.高级还原技术:一种水处理新技术[J].化学进展,2016,28(6):934-941.
- [4] 朱杰,张仁熙,潘循哲,等.水相中溴苯与 OH 自由基、H 原子及水合电子 e_{aq}⁻ 的反应机理 [J]. 环境科学, 2002, (S1): 69-72.
- [5] Bensalah N, Nicola R, Abdel-Wahab A. Nitrate removal from water using UV-M/S₂O₄²⁻ advanced reduction process [J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2014, 11(6): 1733-1742.
- [6] Moussavi G, Shekoohian S. Simultaneous nitrate reduction and acetaminophen oxidation using the continuous-flow chemical-less VUV process as an integrated advanced oxidation and reduction process [J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 318: 329-338.
- [7] 王娇.配二氧化氮调节氮氧化物氧化度湿法吸收氮氧化物实验研究[D].湘潭:湘潭大学,2012.
- [8] 文少飞.沿面放电臭氧氧化联合 NaOH-Na₂SO₃ 吸收还原烟气脱硝研究:[D].大连:大连理工大学,2017.
- [9] Xu M, Wang Y, Geng J, et al. Photodecomposition of NO_x on Ag/TiO₂ composite catalysts in a gas phase reactor [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 307: 181-188.
- [10] Duan Y, Zhang M, Wang L, et al. Plasmonic Ag-TiO_{2-x} nanocomposites for the photocatalytic removal of NO under visible light with high selectivity: The role of oxygen vacancies [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 204: 67-77.
- [11] Zeng Y, Wang Y, Zhang S, et al. A study on the NH₃-SCR performance and reaction mechanism of a cost-effective and environment-friendly black TiO₂ catalyst [J]. Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP, 2018, 20(35): 22744-22752. ■

(上接第 196 页)