

# 壳聚糖磁性微球的制备及在水处理中的应用

杨琥<sup>①\*</sup>, 袁博<sup>①</sup>, 卢耀柏<sup>①</sup>, 程榕时<sup>①②</sup>

① 南京大学化学化工学院 教育部介观化学重点实验室 高分子科学与工程系, 南京 210093;

② 华南理工大学 材料学院 高分子研究所, 广州 510640

\* 联系人, E-mail: [yanghu@nju.edu.cn](mailto:yanghu@nju.edu.cn)

收稿日期: 2008-04-07; 接受日期: 2008-05-22

国家自然科学重点基金资助(批准号: 50633030)

**摘要** 系统介绍了壳聚糖磁性微球的一般实验室制备方法, 并对其在当前水处理领域中, 针对不同受污水体(如: 含金属离子污水、染料污水等)的应用进行分类综述, 并探讨其作用机理。

## 关键词

壳聚糖磁性微球  
制备  
水处理

水是人类生存最基本的需求, 然而随着工业的迅猛发展, 水体污染问题日益突出, 同时, 人们物质生活水平的不断提高对水质也提出了更高的要求。就目前的水体污染特点看, 水体中可溶性有机物质及非生物降解化合物等逐年增多, 但目前常规水处理手段对这一类污染物的去除效果并不显著, 同时现行的许多水处理药剂还可能产生对环境有害的二次污染物质, 这无疑对环境保护以及可持续发展等带来不利影响。因此寻求兼有高效、环保、经济且无二次污染的水处理技术是当前水处理领域的研究热点和前沿课题<sup>[1,2]</sup>。

近年来, 人们开始尝试采用诸如高级氧化技术、膜技术和纳米技术等先进手段处理水体中的污染物, 并取得了一定的成功<sup>[1]</sup>。其中在纳米吸附技术的实际应用中, 如何选择合适的吸附材料无疑至关重要。天然高分子是自然界中动、植物以及微生物资源中的大分子, 它们在被废弃后很容易分解成水、二氧化碳等, 且来源广、无毒害, 是环境友好材料。此外, 更为值得一提的是, 天然高分子材料是完全脱离石油资源的一类可再生资源, 可以说是取之不尽用之不竭。正是由于天然高分子材料具有上述的优异性能, 其目

前在生物、医药及食品加工等诸多领域中已有着广泛的应用<sup>[3~7]</sup>。在水处理领域中, 由于天然高分子分子链上分布着大量的游离羟基、氨基等活性基团, 具有絮凝作用, 已被视为可作为现行使用的水处理剂的最佳替代材料之一<sup>[8,9]</sup>。

其中壳聚糖是性能最为优异的天然高分子材料之一。壳聚糖前体甲壳素广泛存在于虾蟹等甲壳动物及昆虫、藻类中, 是世界上仅次于纤维素的第二大类天然高分子化合物。壳聚糖是甲壳素脱乙酰基产物, 分子链中含有反应性基团—NH<sub>2</sub>, —OH, 在酸性溶液中会形成阳离子聚电解质, 显示出良好的絮凝性能。此外, 壳聚糖还具有良好的络合作用, 使得其能与水中的过渡金属离子、腐殖酸类物质及表面活性剂等产生络合作用, 并能实现对水溶性有机污染物的脱除。这样壳聚糖就兼有絮凝、金属离子吸附及水溶性有机物脱除等综合性能<sup>[8,9]</sup>。无疑开发以壳聚糖为基材的水处理剂是当前水处理领域发展的重要方向之一。

但是壳聚糖在实际应用中也存在着不足之处, 特别是对污染物经吸附脱除后, 有时很难有效快速地从水体中分离。寻找一种简便快捷的分离方法, 无

疑对推进壳聚糖在水处理中的深入应用极具意义。近年来,磁分离技术已被应用到水处理行业中,它是借助磁场力的作用,对不同磁性的物质进行分离的一种技术<sup>[1]</sup>。由于磁性物质在磁场中所受到的磁力比重力要大很多倍,因此具有处理量大、液固分离效率高且占地面积小等优点。但是绝大多数的化合物包括壳聚糖并没有磁性,如果要想通过磁分离技术进行处理,必须使得其具有磁性。而通常采用的方法是通过将这类不具有磁性的化合物与磁性物质(如: Fe, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 等)有机结合,形成以磁性物质为核,非磁性材料为壳的所谓核壳微球结构<sup>[10,11]</sup>,从而实现对材料的磁性化,进而可采用磁分离技术达到快速分离的目的。图1是壳聚糖-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>磁性微球的电子显微镜照片。将壳聚糖和磁性物质结合制备成磁性微球,除了保留了壳聚糖本身具有的吸附、络合等功能外,还使得兼有易于分离的优点;此外,壳聚糖磁性微球在一定条件下还可再生并能回收再利用,无疑这将使得其在水处理行业中更具实用前景。但是就壳聚糖磁性微球的研究,此前人们大多考虑其在医药及生物等领域的应用<sup>[12~15]</sup>,在水处理中应用的报道还不多,本文就壳聚糖磁性微球的一般制备方法及在当前水处理领域中,针对不同受污水体(如: 含金属离子污水、染料污水等)的应用进行分类综述,并讨论其作用机理。

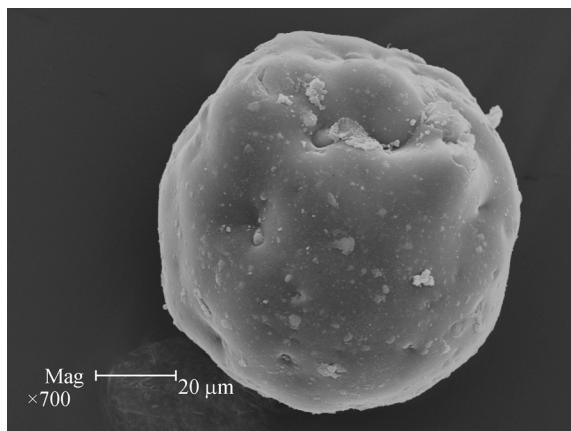


图1 壳聚糖-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>磁性微球扫描电子显微镜图<sup>1)</sup>

## 1 壳聚糖磁性微球的制备

壳聚糖是一种天然有机高分子,与无机磁性颗

粒的亲和性并不好,如何将磁性颗粒均匀地分散在高分子材料中是成功制备高分子磁性微球的关键。此外,壳聚糖是从天然产物中直接提取加工而成的,分子链比较刚性,溶解性差,可选择的溶剂不多。就目前,壳聚糖磁性微球的制备方法主要可分为两大类:反相悬浮交联法<sup>[16~20]</sup>和沉淀生成法<sup>[21~25]</sup>。

### 1.1 反相悬浮交联法<sup>[16~20]</sup>

反相悬浮交联法制备壳聚糖磁性微球是首先将壳聚糖溶解在酸性水溶液中,再将磁性颗粒分散在壳聚糖溶液里,加入一定量油相溶剂,如石蜡等,形成油包水的反相体系,再加入交联剂,如: 甲醛、戊二醛等,在一定温度条件下进行交联反应,形成壳聚糖磁性微球。

在制备过程中,为了得到磁性良好的微球,首先要解决磁性颗粒在壳聚糖溶液中的分散问题。由于一般无机磁性颗粒与有机高分子的相容性并不好,为了将磁性颗粒在加料过程中能均匀地分散在壳聚糖溶液中,常见的加料方式有两种:一种是将固体磁性颗粒直接加入到壳聚糖溶液中,通过超声、机械搅拌等方法分散;另一种方法是将制备得到的磁性颗粒通过加入稳定剂如聚乙二醇(PEG),柠檬酸钠等得到磁性液体,将磁性液体加入壳聚糖溶液中分散。另外,要使得微球的磁性达到一定程度,磁性颗粒与壳聚糖的质量比也是一个很重要的参数。丁明等<sup>[16]</sup>以Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>为磁性内核制备壳聚糖磁性微球,发现Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>与壳聚糖质量比大于9.05%时,微球已具有良好的磁分离效果。

此外,磁性微球的成球性能、微球的尺寸大小及其均一性等均受到不同实验条件的影响,如: 磁性颗粒与壳聚糖质量比、壳聚糖浓度、反应时间、机械搅拌速度及油、水相比例等等。Denkbas等<sup>[17]</sup>同样以Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>为磁性内核制备壳聚糖磁性微球,发现随着Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>含量的提高,微球的尺寸却随之减小,这是由于磁性颗粒的增加,使得壳聚糖溶液在微球中分散变得更为困难;他们还认为,反应中机械搅拌速度对成球尺寸影响也很大,随着搅拌速度的增加,微球的尺寸随之减小,这是由于搅拌速度的增加使得转移

1) Yang H, Liu Z J, Lu Y B, Yuan B, Cheng R S. Preparation of magnetic PAA/chitosan microspheres and its application in wastewater treatment. in Preparation

到悬浮颗粒的能量增加, 有利于形成更小的粒子; 另外, Denkbas 等<sup>[17]</sup>还发现壳聚糖的分子量与成球的尺寸及其均一性无直接关系。此外, 姜炜等<sup>[18]</sup>研究发现壳聚糖浓度对磁性微球的成球也有很大影响, 浓度过大在油相中分散变得困难, 形成的微球尺寸也偏大, 而且溶液粘度变大, 也使得磁性颗粒在壳聚糖溶液中分散效果下降; 但壳聚糖浓度过小, 对成球不利, 形成的颗粒球形不佳, 因此壳聚糖浓度应在一个合适的范围内选择。

## 1.2 沉淀生成法<sup>[21~25]</sup>

沉淀生成法是另一种制备壳聚糖磁性微球的方法。该方法是基于壳聚糖本身特殊的溶解性质而形成的, 由于壳聚糖一般仅溶解于酸性溶液中, 在碱性条件下将沉淀析出, 在一定条件下, 将壳聚糖溶液滴入碱液中, 壳聚糖将形成规则的球形颗粒。而从实际的制备过程看沉淀生成法制备壳聚糖磁性微球具体可分为两种: 一是首先将磁性颗粒均匀地分散在壳聚糖酸性溶液中, 再通过注射器或其他手段将壳聚糖磁性混合液逐滴加入碱性溶液中成球; 另一种方法是将相对易于分散的制备磁性颗粒的原料(如: 二价和三价铁盐等)先行分散在壳聚糖溶液中, 再将该混合液滴入共沉淀剂碱液中, 无机磁性颗粒在壳聚糖提供的受控环境下通过化学反应原位生成, 从而得到壳聚糖磁性微球, 最后在适当条件下通过化学交联固定。

Park 等<sup>[21]</sup>将磁性物质钡铁盐按照不同比例分散在壳聚糖溶液中, 然后采用注射器将不同组成的混合液分别滴入 NaOH 溶液中成球, 制得一系列壳聚糖磁性微球, 发现随着壳聚糖含量的增加, 微球的尺寸也在增大。此外, An 等<sup>[22]</sup>也通过类似的方法制备了壳聚糖磁性微球, 但不同于前者的是, 他们不是将磁性颗粒先行分散在壳聚糖溶液中, 而是将磁性颗粒分散在沉淀剂碱液中, 利用壳聚糖溶液滴入碱液沉淀成球过程, 包裹分散在碱液里的磁性颗粒, 最后再通过交联固定, 从而得到磁性良好的壳聚糖微球。

Yang 等<sup>[23]</sup>通过共沉淀生成法制备了壳聚糖-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>磁性微球, 他们首先将制备 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁性颗粒的原料二价铁和三价铁盐按照一定比例溶解于壳聚糖溶液中, 混合均匀后, 再将碱液滴加入该混合液中直至

溶液呈碱性, 通过共沉淀的办法制备得到壳聚糖-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁性微球。此外, 董海丽等<sup>[24]</sup>采用沉淀生成法与反相悬浮交联法相结合的办法制备了壳聚糖-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁性微球。他们首先通过反相悬浮交联法制得纯的壳聚糖微球, 再将该微球浸泡在制备 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁性颗粒的原料二价铁和三价铁盐的混合溶液中, 最后将吸附了铁盐的壳聚糖微球加入碱液中, 从而制得壳聚糖磁性微球。另外, Kim 等<sup>[25]</sup>还采用喷雾-共沉淀的方法制备了壳聚糖磁性微球。

比较反相悬浮交联和沉淀生成法制备壳聚糖磁性微球, 反相悬浮交联易于控制微球的尺寸大小, 一定条件下, 能够制得具有高比表面性质的纳米级微球; 而通常沉淀生成法制得的微球, 尺寸较大, 性能上受到一定的限制, 但相对反相悬浮交联法, 沉淀生成法工艺简单, 特别是在后处理等实际操作上具有一定的优势。此外, 为了进一步提高壳聚糖磁性微球的使用性能, 人们还采用不同手段制备了壳聚糖与其他高分子材料复合的磁性微球, 如: Ding 等<sup>[26]</sup>运用自组装技术, 通过原位生成法制备了壳聚糖-聚丙烯酸磁性微球等等。另外, 针对壳聚糖磁性微球在不同领域中的应用, 人们还通过对微球进行化学改性的办法来提高其实用性能。而对于如何进行化学改性这一问题, 我们将在下面结合壳聚糖磁性微球在水处理中的实际应用而具体阐述。

## 2 壳聚糖磁性微球在水处理中的应用

### 2.1 含金属离子的污水处理<sup>[27~39]</sup>

就目前报道看, 金属离子在水体中的去除是壳聚糖磁性微球在水处理中应用得最多的一个领域。壳聚糖由于分子链中含有羟基、氨基等反应性基团, 可与金属离子络合形成螯合物, 因此能有效地吸收并捕集溶液中的金属离子。

Rorrer 等<sup>[27]</sup>通过沉淀生成法制备了直径分别为 1 和 3 mm 两种不同尺寸的多孔壳聚糖磁性微球, 并研究了其在水体中对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附行为。发现在较高的 Cd<sup>2+</sup> 浓度条件下, 尺寸小的磁性球吸附的 Cd<sup>2+</sup> 量是大尺寸微球的吸附量的近三倍, 且小尺寸微球在溶液中达到吸附平衡的速度也要快得多; 另外还发现金属离子主要是优先吸附在微球的表面而不是内部,

并符合单分子层吸附原理, 作者认为引起两种小球吸附量的差异是由于尺寸上的不同而造成比表面积的差别所导致的。韩德艳等<sup>[28]</sup>通过反相悬浮交联法制备了壳聚糖磁性微球, 并考察了其对Cu<sup>2+</sup>和Pb<sup>2+</sup>的吸附行为, 发现在低浓度条件下对Cu<sup>2+</sup>和Pb<sup>2+</sup>的去除率可达到98%, 并且磁性球经反复回收再利用, 其吸附容量变化不大, 具有良好的稳定性。李继平等<sup>[29]</sup>进一步研究了壳聚糖磁性微球对稀土金属离子, 如: La<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Lu<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>等在溶液中的去除, 发现其去除率大于纯的壳聚糖, 并且pH值对吸附量的影响很大, 在弱酸或中性条件下, 具有较大的吸附量, 此外还发现其吸附行为符合Langmuir等温式。

考虑到壳聚糖磁性微球对于金属离子的去除主要是通过利用壳聚糖分子链上的活性基团与金属离子发生络合作用而去除的, 为了进一步提高壳聚糖磁性微球对金属离子的去除率, 人们通过化学改性的方法, 增强壳聚糖链上基团的活性, Chang等<sup>[30]</sup>首先对壳聚糖羧酸化处理, 再制备成粒径为13.5 nm的磁性微球, 并研究了该种磁性微球对Co<sup>2+</sup>的吸附行为, 发现在pH=3~7和温度20~45℃时吸附速度最快, 且pH为5.5时吸附量最大。Zhou等<sup>[31]</sup>同样用羧酸化的壳聚糖包裹Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>制备了粒径为18 nm的磁性微球, 将其用来处理含Zn<sup>2+</sup>溶液, 发现具有类似的高效吸附能力。

此外, 周利民等<sup>[32,33]</sup>还通过乙二胺改性制备壳聚糖磁性微球, 并研究了其处理Hg<sup>2+</sup>和UO<sup>2+</sup>的能力, 以及对Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>和Ni<sup>2+</sup>的吸附行为, 结果表明改进后微球的吸附量比单纯磁性微球的吸附能力要强。另外, Donia等<sup>[34,35]</sup>制备了磁性壳聚糖硫脲树脂, 并研究了其针对Au<sup>3+</sup>, Ag<sup>+</sup>和Hg<sup>2+</sup>的分离行为, 发现同样具有良好的处理效果。

## 2.2 染料污水处理<sup>[40~43]</sup>

壳聚糖磁性微球还可应用于染料污水的处理。随着国民经济的发展, 环境保护日益得到国家的重视, 国家环保部门对染料污水的排放指标也日益严格。而染料污水具有高色度及高化学需氧量(COD)等特点, 如何有效地降低色度及COD是治理染料污水的关键。一般染料污水的处理方法是采用物理化学方法-絮凝沉淀及活性吸附与生化处理相结合的方法

进行的。其中活性吸附不仅能有效地去除染料物质, 还能进一步提高污水的可生化性, 达到综合治理的目的。常用的吸附剂如: 活性炭和活性硅藻土等, 虽然具有良好的吸附性能, 但再生困难, 使用成本高, 不易普及。壳聚糖分子链上具有大量的活性基团, 对染料物质具有良好的吸附性能, 特别是赋予壳聚糖颗粒磁性后, 使得其还具有良好的分离性能, 这无疑为其回收再生提供了便利条件。

洪爱真等<sup>[40]</sup>考察了壳聚糖磁性微球在处理甲基橙污水中的应用情况, 发现壳聚糖磁性微球具有良好的脱色效果, 且在pH=3时, 吸附量达到最大, 是pH=7时的两倍; 此外, 与活性碳相比还具有较快的吸附速度, 相同初始浓度条件下, 搅拌吸附30 min对甲基橙的去除率已达到99%以上, 而活性碳吸附8小时后, 仅去除88%。更有趣的是, 吸附了甲基橙的壳聚糖磁性微球经磁分离富积后, 再在NaCl溶液中再生, 然后进行下一次实验, 仍然具有优良的吸附性能, 重复使用3次, 对甲基橙的去除率仍可达到95.8%, 可见壳聚糖磁性微球, 特别是在酸性条件下, 具有优良的染料污水脱色性能, 应有较好的应用前景。此外, 韩德艳等<sup>[41]</sup>针对壳聚糖磁性微球在处理甲基橙污水中的应用, 也做了类似的实验, 得到相同的结论。

为了进一步加强磁性微球的吸附及分离能力, 人们同样对微球进行了化学改性。Safarik<sup>[42]</sup>为了增强壳聚糖磁性微球对具有有机多芳环结构的染料物质的吸附去除能力, 在微球表面修饰固定上一种蓝色酞菁染料, 这种物质对有机多芳环化合物具有专门选择性, 经以刚果红、水晶紫等五种染料污水为研究对象, 验证了这种经修饰过的壳聚糖磁性微球确实具有优良的吸附性能。探究其作用机理, 从分子结构上看, 这是由于蓝色酞菁染料分子易于与有机多芳环化合物形成face-to-face的稳定结构, 从而达到有效去除, 并且其吸附动力学符合Langmuir吸附模型。此外, Chang等<sup>[43]</sup>对壳聚糖进行羧酸化处理, 制备了一种具有纳米尺寸的阴离子型磁性微球, 并考察了其对橘红染料G和酸性绿25两种染料污水的吸附行为, 发现随着酸性的增加, 该磁性微球对这两种染料的吸附量也在增加; 并且其吸附主要是发生在微球的表面, 其吸附动力学行为同样符合Langmuir吸附模型。此外, 这种具有纳米尺寸的磁性微球与具有微米

尺寸的磁性微球相比, 具有较大的吸附量和较快达到吸附平衡的速度, 这是由于纳米尺寸的磁性微球具有更大的比表面性质。另外, 作者还发现, 吸附了上述染料的磁性微球在NaCl和NaOH溶液中, 还具有良好的解吸附再生性能。

### 2.3 其他污水处理<sup>[44~48]</sup>

壳聚糖磁性微球除现已应用于含金属离子污水和染料污水的处理外, 还针对其他污水处理(如: 含酚污水, 造纸污水, 含氟及含大豆乳清污水等), 也进行了尝试, 发现壳聚糖磁性微球也同样具有良好的处理能力。

在炼油、石油化工、木材加工和煤气与炼焦等工业生产过程中常排放出含酚污水, 含酚污水具有污染范围广, 危害程度大等特点, 对其进行有效的治理是非常必要的。李晓飞等<sup>[44]</sup>采用反相悬浮交联法, 以草酸铁为磁核制备了壳聚糖磁性微球并用来处理含酚污水。他们发现由于磁性微球的高比表面性质, 利用其吸附作用, 能有效地去除酚类物质, 去除率可达到 64%, 明显优于其他药剂的净水效果; 此外, 微球良好的磁性使得其可利用外磁场简便地进行回收, 以便再利用, 可见壳聚糖磁性微球对于含酚污水的处理同样有效。另外, 为了能更为有效地处理含酚污水, 马秀玲等<sup>[45]</sup>将一种过氧化物酶通过化学修饰的办法固定在壳聚糖磁性微球上, 并应用于含酚污水的处理, 通过酶的催化作用将酚类物质氧化, 生成高活性的苯氧自由基等中间体物质, 从而进一步形成不溶于水的高分子量物质, 最终可通过简便的沉淀过滤方法分离除去。实验还表明磁性固定化酶不仅提高了酶本身的反应活性, 在混合酚废水处理中, 效果还更为显著; 此外, 良好的磁分离作用, 也有利于磁性酶的回收再利用, 因此壳聚糖磁性微球用于处理含酚污水与传统方法相比更加经济, 环保, 后续处理也十分简易。

此外, 朱开梅等<sup>[46]</sup>还尝试利用壳聚糖磁性微球对造纸污水进行处理。造纸污水成分复杂, 含有悬浮纤维物质及大量有机物等, 同时由于污染物中亲水性物质会与水形成较强的氢键, 很难实现从水体中分离, 这些问题长期困扰了人们对造纸污水的处理。

朱开梅等人经研究发现壳聚糖磁性微球用于造纸污水的处理也是可行的, 在接近中性条件下, 磁性微球与污水质量比仅  $1.4 \times 10^{-3}$ , COD去除率即可达到 85% 以上, 但从实验数据看对悬浮物质的去除效果还不理想, 需要进一步的研究工作。

最近, 还有人将壳聚糖磁性微球分别应用于含氟<sup>[47]</sup>及含大豆乳清<sup>[48]</sup>污水的处理中。实验结果表明, 壳聚糖磁性微球对含氟及含大豆乳清污水同样具有良好的处理能力。在含氟污水的处理实验中看到, 与活性氧化铝相比, 磁性微球具有更佳的吸附去除效果, 从对氟化物吸附机制看, 吸附行为主要是发生在微球的表面上。在含大豆乳清污水的处理结果看, 磁性微球能有效地吸附大豆乳清污水中的蛋白质, 在适当条件下, 污水中蛋白质去除率可高达 95.6%。此外, 在处理含氟及含大豆乳清污水中同样发现, 吸附处理后, 微球还具有分离简便, 易于回收再利用等特点, 并且经回收而反复使用的微球具有相同的处理效果。

## 3 展望

综上所述, 壳聚糖磁性微球除了具有壳聚糖材料本身的特点, 如易于与多种物质发生吸附及络合作用、价廉易得及无二次污染等, 还结合了磁性物质易于分离回收的优点, 使得壳聚糖磁性微球作为一种新型的水处理剂在水处理行业中具有其实用前景, 从在上述针对不同受污水体的处理研究中, 无疑已充分证明了这点。

在未来的工作中, 如何根据所需处理污染物质的不同结构特点, 有针对性地进一步改性壳聚糖磁性微球材料, 无疑具有重要意义。从具体的方法看, 可大致通过两种手段进行改性: 一是化学方法, 将不同的活性基团或对某些物质具有专门选择性的材料嫁接到磁性微球的表面, 也可与生物催化手段相结合, 将反应活性酶直接连到微球上, 使得具有更强的处理能力; 此外, 从文中还可看到, 磁性微球吸附处理污染物质的机理大多符合单分子层吸附机理, 吸附行为主要发生在微球的表面, 另一方法就是试图通过化学物理手段提高微球的比表面积, 制备纳米尺寸及多孔的微球材料, 无疑也能大大提高其实际污水的处理能力。

总而言之, 针对现今复杂严峻的水污染形势, 迫切需要新型高效环保的水处理技术的研究与开发, 壳聚糖磁性微球由于具有上述的许多优良性能, 无疑是未来水处理的重要方向之一。

## 参考文献

- 1 苑宝玲, 王洪杰. 水处理新技术原理与应用. 北京: 化学工业出版社, 2006
- 2 李凤亭, 张善发, 赵艳. 混凝剂与絮凝剂. 北京: 化学工业出版社, 2005
- 3 张俐娜. 天然高分子改性材料及应用. 北京: 化学工业出版社, 2006
- 4 戈进杰. 生物降解高分子材料及其应用. 北京: 化学工业出版社, 2002
- 5 蒋挺大. 壳聚糖. 北京: 化学工业出版社, 2007
- 6 Rinaudo M. Chitin and chitosan: properties and applications. *Prog Polym Sci*, 2006, 31(7): 603—632 [[DOI](#)]
- 7 Muzzarelli R A A, Muzzarelli C. Chitosan chemistry: relevance to the biomedical sciences. *Adv Polym Sci*, 2005, 186: 151—209 [[DOI](#)]
- 8 肖锦, 周勤. 天然高分子絮凝剂. 北京: 化学工业出版社, 2005
- 9 刘明华. 有机高分子絮凝剂的制备及应用. 北京: 化学工业出版社, 2006
- 10 马光辉, 苏志国. 高分子微球材料. 北京: 化学工业出版社, 2005. 191
- 11 许斌, 窦红静, 孙康. 原位生成法制备高分子磁性粒子. *高分子通报*, 2007, (11): 1—5
- 12 Wang Y J, Wang X H, Luo G S, Dai Y Y. Adsorption of bovin serum albumin (BSA) onto the magnetic chitosan nanoparticles prepared by a microemulsion system. *Biores Technol*, 2008, 99: 3881—3884 [[DOI](#)]
- 13 Li L L, Chen D, Zhang Y Q, Deng Z T, Ren X L, Meng X W, Tang F Q, Ren J, Zhang L. Magnetic and fluorescent multifunctional chitosan nanoparticles as a smart drug delivery system. *Nanotechnology*, 2007, 18: 405102(6pp) [[DOI](#)]
- 14 李琳琳, 陈东, 丁明慧, 唐芳琼, 孟宪伟, 任俊, 张琳. 磁性微胶囊的制备及其药物缓控释性能. *物理化学学报*, 2007, 23(12): 1969—1973
- 15 Liu C Z, Honda H, Ohshima A, Shinkai M, Kobayashi T. Development of chitosan-magnetite aggregates containing nitrosomonas europaea cells for nitrification enhancement. *J Biosci Bioengin*, 2000, 89(5): 420—425 [[DOI](#)]
- 16 丁明, 孙虹.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /壳聚糖核壳磁性微球的制备及特性. *磁性材料及器件*, 2001, 32(6): 1—3
- 17 Denkbas E B, Kilicay E, Birlkseven C, Ozturk E. Magnetic chitosan microspheres: preparation and characterization. *React Funct Polym*, 2002, 50: 225—232 [[DOI](#)]
- 18 姜炜, 李凤生, 杨毅, 刘宏英, 楚建军. 磁性壳聚糖复合微球的制备和性能研究. *材料科学与工程学报*, 2004, 22(5): 660—662
- 19 Feng T, Du Y M, Yang J H, Li J, Shi X W. Immobilization of a nonspecific chitosan hydrolytic enzyme for application in preparation of water-soluble low-molecular-weight chitosan. *J Appl Polym Sci*, 2006, 101, 1334—1339 [[DOI](#)]
- 20 Zhang J, Zhang S T, Wang Y P, Zeng J Y, Zhao X T. Composite Magnetic microspheres of tamarind gum and chitosan: preparation and characterization. *J Macromol Sci Part A: Pure Appl Chem*, 2007, 44: 433—437
- 21 Park J H, Im K H, Lee S H, Kim D H, Lee D Y, Lee Y K, Kim K M, Kim K N. Preparation and characterization of magnetic chitosan particles for hyperthermia application. *J Magnet Magn Mat*, 2005, 293: 328—333 [[DOI](#)]
- 22 An X N, Su Z X. Characterization and application of high magnetic property chitosan particles. *J Appl Polym Sci*, 2001, 81: 1175—1181 [[DOI](#)]
- 23 Yang P F, Lee C K. Hyaluronic acid interaction with chitosan-conjugated magnetite particles and its purification. *Biochem Eng J*, 2007, 33: 284—289 [[DOI](#)]
- 24 董海丽, 樊振江. 化学共转化法制备磁性壳聚糖微球及表征. *广西轻工业*, 2006, 97: 43—44
- 25 Kim D H, Lee S H, Im K H, Kim K N, Kim K M, Kim K D, Park H, Shim I B, Lee Y K. Biodistribution of chitosan-based magnetite suspensions for targeted hyperthermia in ICR mice. *IEEE Trans Magn*, 2005, 41(10): 4158—4160 [[DOI](#)]
- 26 Ding Y, Hu Y, Jiang X Q, Zhang L Y, Yang C Z. Polymer-monomer pairs as a reaction system for the synthesis of magnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -polymer hybrid hollow nanospheres. *Ang Chem Int Ed*, 2004, 43: 6369—6372 [[DOI](#)]
- 27 Rorrer G L, Hsien T Y. Synthesis of porous-magnetic chitosan beads for removal of cadmium ions from waste water. *Ind Eng Chem Res*, 1993, 32: 2170—2178 [[DOI](#)]

- 28 韩德艳, 蒋霞, 谢长生. 交联壳聚糖磁性微球的制备及其对金属离子的吸附性能. 环境化学, 2006, 25(6): 748—751
- 29 李继平, 宋立民, 张淑娟. 磁性交联壳聚糖对稀土金属离子的吸附性能. 中国稀土学报, 2002, 20(3): 219—221
- 30 Chang Y C, Chang S W, Chen D H. Magnetic chitosan nanoparticles: Studies on chitosan binding and adsorption of Co(II) ions. *React Funct Polym*, 2006, 66: 335—341 [[DOI](#)]
- 31 Zhou L M, Wang Y P, Liu Z R, Huang Q W. Carboxymethyl chitosan- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles: preparation and adsorption behavior toward  $\text{Zn}^{2+}$  ions. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2006, 22(11): 1342—1346 [[DOI](#)]
- 32 周利民, 王一平, 黄群武, 刘峙嵘. 改性磁性壳聚糖微球对  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  的吸附性能. 物理化学学报, 2007, 23(12): 1979—1984
- 33 周利民, 王一平, 黄群武. 乙二胺改性壳聚糖磁性微球吸附  $\text{Hg}^{2+}$  和  $\text{UO}_2^{2+}$ . 核化学与放射化学, 2007, 29(3): 184—188
- 34 Donia A M, Atia A A, Elwakeel K Z. Recovery of gold(III) and silver(I) on a chemically modified chitosan with magnetic properties. *Hydrometallurgy*, 2007, 87: 197—206 [[DOI](#)]
- 35 Donia A M, Atia A A, Elwakeel K Z. Selective separation of mercury(II) using magnetic chitosan resin modified with Schiff's base derived from thiourea and glutaraldehyde. *J Hazard Mat*, 2008, 151: 372—379 [[DOI](#)]
- 36 宋立民, 李继平, 张淑娟. 磁性壳聚糖对 Pr(III) 离子的吸附性能研究. 辽宁化工, 2001, 30(12): 517—519
- 37 宋立民, 张淑娟, 杨文利. 磁性交联壳聚糖对 Ce(III) 离子的吸附性能的研究. 辽宁化工, 2005, 34(11): 461—463
- 38 Chang Y C, Chen D H. Preparation and adsorption properties of monodisperse chitosan-bound  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic nanoparticles for removal of Cu(II) ions. *J Coll Int Sci*, 2005, 283: 446—451 [[DOI](#)]
- 39 Chang Y C, Chen D H. Recovery of gold(III) ions by a chitosan-coated magnetic nano-adsorbent. *Gold Bulletin*, 2006, 39(3): 98—102
- 40 洪爱真, 魏燕芳, 陈盛. 磁性壳聚糖微球对酸性偶氮染料废水的脱色研究. 福建轻纺, 2003, 165(2): 1—5
- 41 韩德艳, 谢长生. 铁壳聚糖磁性微球对甲基橙废水的脱色研究. 湖北师范学院学报(自然科学版), 2006, 26(1): 19—21
- 42 Safarik I. Removal of organic polycyclic compounds from water solutions with a magnetic chitosan based sorbent bearing copper phthalocyanine dye. *Wat Res*, 1995, 29(1): 101—105 [[DOI](#)]
- 43 Chang Y C, Chen D H. Adsorption kinetics and thermodynamics of acid dyes on a carboxymethylated chitosan-conjugated magnetic nano-adsorbent. *Macromol Biosci*, 2005, 5: 254—261 [[DOI](#)]
- 44 李晓飞, 黄绍洁. 壳聚糖包缚草酸铁处理含酚废水研究. 江苏环境科技, 2007, 20(3): 26—28
- 45 马秀玲, 陈盛, 黄丽梅, 张晓勤. 磁性固定化酶处理含酚废水的研究. 广州化学, 2003, 28(1): 17—22
- 46 朱开梅, 顾生玖, 黄耀峰, 李寿芬, 张方德. 壳聚糖磁性微球的制备及在处理造纸工业废水的应用. 华夏医学, 2006, 19(1): 3—5
- 47 Ma W, Ya F Q, Han M, Wang R. Characteristics of equilibrium, kinetics studies for adsorption of fluoride on magnetic-chitosan particle. *J Hazard Mat*, 2007, 143: 296—302 [[DOI](#)]
- 48 董海丽, 任晓燕. 磁性壳聚糖微球对大豆乳清废水中蛋白质的吸附作用. 食品科学, 2007, 28(7): 205—207