

# 黑曲霉菌丝体-壳聚糖的制备及对 Cr(VI) 的吸附性能研究

夏远涛, 郭倩, 覃楠楠, 唐玉, 谭邱竟, 孙会杰, 高雅廷, 郭庆, 周桂

(广西民族大学海洋与生物技术学院, 广西高校微生物与植物资源利用重点实验室,  
广西多糖材料与改性重点实验室培育基地, 广西南宁 530006)

**摘要:** 研究了黑曲霉菌丝体-壳聚糖对 Cr(VI) 的吸附特性。以废弃黑曲霉菌丝体、壳聚糖作为吸附剂制备原料, 采用环氧氯丙烷进行交联, 三聚磷酸钠进行固化, 制备成黑曲霉菌丝体-壳聚糖复合型吸附剂。探究了 pH 值、黑曲霉菌丝体-壳聚糖的投加量对 Cr(VI) 的吸附影响。实验结果表明, 黑曲霉菌丝体-壳聚糖的用量为 0.5 g 时对 Cr(VI) 吸附率最高达到 92.30%, pH=6 时对 Cr(VI) 吸附率最高达 84.32%。动力学数据分析表明黑曲霉菌丝体-壳聚糖生物吸附剂对 Cr(VI) 的吸附过程符合准二级动力学模型 ( $R^2=1$ )。同时该吸附过程符合 Freundlich 等温线模型, 最大吸附量为 108.23 mg/g; 扫描电镜和红外光谱证实吸附反应发生吸附剂的颗粒表层, 主要活性基团为 -OH, -COOH。上述结果表明, 黑曲霉菌丝体-壳聚糖对 Cr(VI) 吸附性能良好, 绿色环保, 应用前景广泛。

**关键词:** 黑曲霉菌丝体; 壳聚糖; Cr(VI); 吸附性能

文章编号: 1673-9078(2019)02-68-73

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2019.2.010

## Preparation of *Aspergillus niger* Mycelium-chitosan Biosorbent and Its Adsorption Characteristics for Cr(VI)

XIA Yuan-tao, GUO Qian, QIN Nan-nan, TANG Yu, TAN Qiu-jing, SUN Hui-jie, GAO Ya-ting, GUO Qing, ZHOU Gui

(College of Marine Sciences and Biotechnology, Guangxi University for Nationalities, Guangxi Colleges and Universities Key Laboratory of Utilization of Microbial and Botanical Resources, Guangxi Key Laboratory Cultivation Base for Polysaccharide Materials and their Modification, Nanning 530006, China)

**Abstract:** The adsorption characteristics of *Aspergillus niger* mycelium-chitosan for Cr(VI) were studied. The waste *Aspergillus niger* mycelium and chitosan were used as raw materials for the preparation of *Aspergillus niger* mycelium-chitosan composite biosorbent for Cr(VI), through cross-linking with epichlorohydrin and then immobilization with sodium tripolyphosphate. The effects of pH and loading amount of *Aspergillus niger* mycelium-chitosan on the adsorption of Cr(VI). The experimental results showed that the adsorption rate of Cr(VI) was up to 92.30% when the loading amount of *Aspergillus niger* mycelium-chitosan was 0.5 g, and reached 84.32% when pH=6. Analysis of kinetic data revealed that the adsorption process of *Aspergillus niger* mycelium-chitosan biosorbent on Cr(VI) conformed to the quasi-secondary kinetic model ( $R^2=1$ ), and in the meantime, the Freundlich isotherm model (with the maximum adsorption capacity reaching 108.23 mg/g); Scanning electron microscopy (SEM) and infrared spectroscopy (IR) confirmed that the adsorption reaction occurred on the surface layer of the *Aspergillus niger* mycelium-chitosan adsorbent, involving mainly -OH and -COOH functional groups; The above results showed the good performance of *Aspergillus niger* mycelium-chitosan towards Cr(VI), which is environmentally friendly and has broad application prospects.

**Key words:** *Aspergillus niger* mycelium; chitosan; Cr(VI); adsorption process

收稿日期: 2018-09-05

基金项目: 广西自然科学基金(2014GXNSFAA118076); 广西科学研究与技术开发项目(14125008-1-2); 广西民族大学 2017 年研究生教育创新计划项目(gxun-chxzs2017118); 广西民族大学 2018 年大学生创新创业训练项目(201810608022)

作者简介: 夏远涛(1992-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 环境治理

通讯作者: 周桂(1969-), 女, 博士, 教授, 研究方向: 环境治理

重金属污染问题日趋严重, 污染作物种植的土壤、水体, 影响生态环境。其中 Cr(VI) 是工业生产中应用极其广泛的一种工业原料, 主要在皮革制造、印染技术、钢铁冶炼等行业, 大量的 Cr(VI) 进入到自然环境中, 对人体健康威胁极大, 还能对作物的生长产生抑制作用<sup>[1,2]</sup>。目前, 我们对水质和土壤中 Cr(VI) 的去除方法主要有吸附法、电化学法、生物法等, 而应用较

为广泛、易于操作、经济节约的吸附法,是人们清除Cr(VI)及其他污染物质的首选方式<sup>[3,4]</sup>。最常用的吸附剂是活性炭,但其存在强度低、选择性差、再生成本高、价格昂贵等缺点<sup>[5]</sup>,因而研发经济成本低、绿色环保、高效的生物吸附剂具有重要意义。

壳聚糖(chitosan)是高分子活性化合物,一种天然的高分子多糖,具有无毒、可生物降解等优点<sup>[6]</sup>,另外,壳聚糖中大量的活性基团(-NH<sub>2</sub>/-OH)可与重金属离子形成螯合物<sup>[7,8]</sup>;但壳聚糖由于机械性能较低,易于流失,故吸附性能低,已有研究将纤维素与壳聚糖制备的环境友好的复合吸附剂,对铜和铅等金属离子有较好的吸附效果<sup>[9]</sup>。因此,将壳聚糖作为缓解作物重金属胁迫具有广泛的应用前景。黑曲霉(*Aspergillus niger*)常见于发酵工业和食品加工等领域中的一些副产物,因其在自然环境中能够广泛生存,原材料易于获得。而工业废弃的黑曲霉菌丝体来源广泛稳定且价格低廉,表面含有氨基、羧基和羟基等官能团,对金属离子具有较好的吸附作用<sup>[10]</sup>。

以黑曲霉菌丝体-壳聚糖作为生物吸附剂,以Cr(VI)作为吸附对象,探讨Cr(VI)的初始浓度、反应的温度、反应的时间、吸附剂投加量等因素对吸附剂吸附性能的影响,并通过准一级、准二级动力学模型和吸附等温线模型,揭示黑曲霉菌丝体-壳聚糖对Cr(VI)的吸附机理。以期为菌丝体-壳聚糖应用于甘蔗、玉米等作物抗重金属胁迫、促生长和为水污染治理提供新材料。

## 1 材料与方法

### 1.1 原料与仪器

黑曲霉菌丝体:利用黑曲霉制得,由山东东营东辰生物化工股份有限公司购得;壳聚糖(脱乙酰度90%);冰乙酸(分析纯);环氧氯丙烷(分析纯);三聚磷酸钠(分析纯);重铬酸钾(分析纯);二苯基碳酰二肼(分析纯);硫酸(分析纯);氯化钠(分析纯)。

涡旋仪,上海天呈医流科技股份有限公司;真空干燥箱(DZF型),邦西仪器科技(上海)有限公司;恒温摇床,武汉瑞华仪器设备有限公司;扫描电镜(S-3400N),日本日立;傅里叶变换红外光谱仪,瑞士Bruker公司;电子天平,梅特勒-托利多仪器有限公司;双光束紫外-可见分光光度计(TU-1901),北京普析通用仪器有限公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 生物吸附剂的制备

取1g壳聚糖溶于50mL 2%的冰乙酸中,待壳聚糖溶解后,加入3mL的环氧氯丙烷,在30℃条件下进行搅拌5h,混合均匀后加入黑曲霉菌丝体1g,后加入50mL的3%三聚磷酸钠进行固化,过滤,真空干燥,磨碎,冷藏备用。

#### 1.2.2 黑曲霉菌丝体-壳聚糖扫描电镜(SEM)检测分析

将黑曲霉菌丝体-壳聚糖吸附(吸附条件:30℃、3h、Cr<sup>6+</sup>的浓度为20μg/mL,不调pH)前、后的黑曲霉菌丝体-壳聚糖经真空干燥处理后,采用SUPRA 55 Sapphire场发射扫描电子显微镜(SEM)进行形态扫描,对扫描后的图片进行成像分析,观察两者的表面微观结构的差异。

#### 1.2.3 黑曲霉菌丝体-壳聚糖傅里叶红外光谱(FT-IR)检测分析

将菌丝体-壳聚糖吸附(吸附条件同1.2.2)前、后的黑曲霉菌丝体-壳聚糖经真空干燥处理后,样品的制备采用溴化钾压片法,取少量样品与干燥后的溴化钾按比例1:100在研钵中研磨均匀,而后使用手动压机压成透明薄片测试,使用傅里叶红外光谱进行分析,波数为4000~400cm<sup>-1</sup>。

#### 1.2.4 黑曲霉菌丝体-壳聚糖对Cr(VI)吸附试验

##### 1.2.4.1 吸附量和吸附率的计算

Cr(VI)的测定采用二苯碳酰二肼分光光度法进行,平行测三次,取平均值。黑曲霉菌丝体-壳聚糖对Cr(VI)的吸附量(mg/g)吸附率P(%)的计算方法如下:

$$P = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} \times V \quad (2)$$

式中: C<sub>0</sub>: Cr(VI)的初始质量浓度, μg/mL; C<sub>t</sub>: 测得溶液中的Cr(VI)的质量浓度, μg/mL; V: 体积, L; m: 为所用吸附剂的质量, g。

##### 1.2.4.2 吸附量对吸附效果的影响

准确称取0.1g、0.2g、0.3g、0.4g、0.5g的黑曲霉菌丝体-壳聚糖,不调节pH值,加入初始浓度20mg/L Cr<sup>6+</sup> 50mL,吸附温度为30℃的条件下,在130r/min条件下摇床120min,过滤后,取上清液测定溶液中Cr<sup>6+</sup>的质量浓度。

##### 1.2.4.3 pH值对吸附效果的影响

准确称取0.4g的黑曲霉菌丝体-壳聚糖,加入初始浓度20mg/L 50mL的pH值为2、3、4、5和6的Cr<sup>6+</sup>溶液,吸附温度为30℃的条件下,摇床时间为120min,过滤后,取上清液测定溶液中Cr<sup>6+</sup>的质量浓度。

### 1.2.5 吸附等温线

配制浓度为 10 mg/L、20 mg/L、50 mg/L、80 mg/L、100 mg/L 的 50 mL Cr<sup>6+</sup>, pH 为 6, 加入吸附剂的量为 0.4 g, 摇床时间为 120 min, 过滤后, 取上清液测定溶液中 Cr<sup>6+</sup>的质量浓度。

### 1.2.6 分析测量

二苯碳酰二肼在酸性条件下与 Cr<sup>6+</sup>离子络合可生成在 540 nm 下有特征紫外吸收的紫红色络合物, 通过双光束紫外可见分光光度计 (TU-1901) 测量样品在 540 nm 下的吸光值, 根据标准曲线:  $y=0.66361x+0.03097(R^2=0.9978)$  计算出 Cr<sup>6+</sup>的质量浓度。

### 1.2.7 吸附机理分析

在此次 Cr<sup>6+</sup>吸附试验中, 拟采用准一级、准二级动力学模型, 等温线模型对实验数据进行拟合分析。

### 1.2.8 数据统计分析

所有数据均通过 Origin (Pro 9.0) 软件进行处理分析以及作图。

## 2 结果与讨论

### 2.1 SEM 结构分析

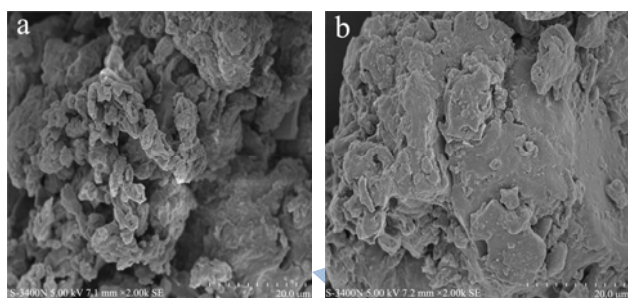


图1 黑曲霉菌丝体-壳聚糖 Cr(VI)吸附前后的超微结构

Fig.1 Ultrastructure of *Aspergillus niger* mycelium-chitosan before and after the adsorption chromium

通过图 1 中得到的扫描电镜结果可以看出, a 为黑曲霉菌丝体-壳聚糖在吸附重金属离子前的图片, 可以看出其表面有很多不平整的孔隙, 使得其表面积较大, 较高的比表面积更有利于吸附重金属离子<sup>[11]</sup>。b 为黑曲霉菌丝体-壳聚糖在吸附重金属离子后的图片, 其表面附着的颗粒物明显增加, 大量的小颗粒团聚在其表层, 说明重金属离子在黑曲霉菌丝体-壳聚糖表面发生吸附作用。

### 2.2 红外光谱分析

为了研究菌丝体-壳聚糖中参与络合反应的活性基团类型, 将对 Cr<sup>6+</sup>吸附前后的黑曲霉菌丝体-壳聚糖进行红外光谱扫描。

Cr<sup>6+</sup>吸附前后的黑曲霉菌丝体-壳聚糖 FT-IR 光谱

如图 2 所示。图中出现一些列强且宽的吸收峰是不同官能团之间的震动叠加所形成的, 说明黑曲霉菌丝体吸附前后的黑曲霉菌丝体-壳聚糖结构复杂, 分子量较大。吸附前后谱图大致相同, 主要的吸收峰的位置没有发生明显变化。分析谱带的归属, 黑曲霉菌丝体-壳聚糖 1446 cm<sup>-1</sup> 处的特征吸收峰 O-H 发生变形振动, 说明吸附 Cr<sup>6+</sup>后的黑曲霉菌丝体-壳聚糖上的 O-H 位点被 Cr<sup>6+</sup>占据。吸附前后 3440 cm<sup>-1</sup> 和 3445 cm<sup>-1</sup> 处的特征吸收峰发生伸缩振动, 说明黑曲霉菌丝体-壳聚糖具有高度杂环化结构, 其中的一些含氧官能团、芳香类化合物为吸附剂与 Cr<sup>6+</sup>的结合提供了  $\pi$  电子<sup>[12]</sup>, 可以说明黑曲霉菌丝体-壳聚糖对 Cr<sup>6+</sup>吸附过程中, 有  $\pi$  电子作用存在。同时也有研究证实了吸附剂吸附重金属离子的机理主要为金属离子与芳香结构和含氧官能团(-OH、-COOH)发生离子交换作用<sup>[13]</sup>。

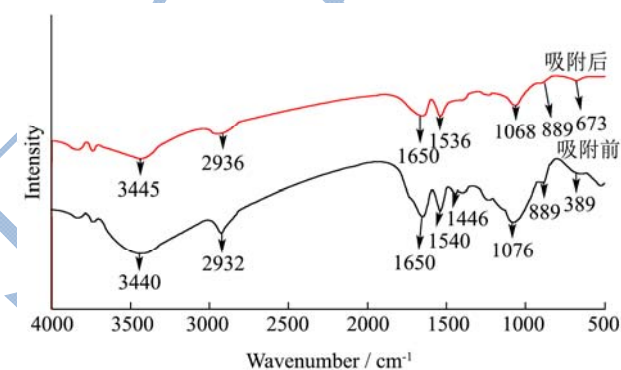


图2 黑曲霉菌丝体-壳聚糖 Cr(VI)吸附前后的红外光谱图

Fig.2 Infrared spectra of *Aspergillus niger* mycelium-chitosan chrome before and after adsorption

### 2.3 菌丝体-壳聚糖对 Cr<sup>6+</sup>的吸附

#### 2.3.1 吸附剂的投加量对吸附过程的影响

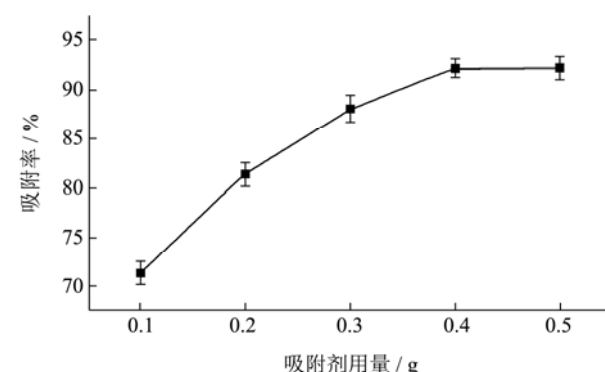


图3 吸附剂用量对吸附效果的影响

Fig.3 The influence on adsorption capacity of dosage

由图 3 可以看出黑曲霉菌丝体-壳聚糖吸附剂用量对 Cr<sup>6+</sup>的去除率影响显著, 且在一定黑曲霉菌丝体-壳聚糖生物吸附剂用量范围内, 黑曲霉菌丝体-壳聚糖生物吸附剂对 Cr<sup>6+</sup>的吸附率随着黑曲霉菌丝体-壳聚

糖生物吸附剂加入量的增加而增大,当黑曲霉菌丝体-壳聚糖生物吸附剂用量大于 0.2 g 时,吸附剂对 Cr<sup>6+</sup> 的吸附率有略微减缓的趋势。在黑曲霉菌丝体-壳聚糖生物吸附剂用量为 0.4 g 时,吸附率趋于平稳。考虑为当菌丝体-壳聚糖生物吸附剂用量达到一定程度时,由于菌丝体-壳聚糖生物吸附剂间的碰触几率增加,而单位质量黑曲霉菌丝体-壳聚糖生物吸附剂表面的有效吸附活性点就会减少,而溶液中的 Cr<sup>6+</sup> 含量是一定的,导致吸附率的趋于稳定。

### 2.3.2 反应 pH 对吸附过程的影响

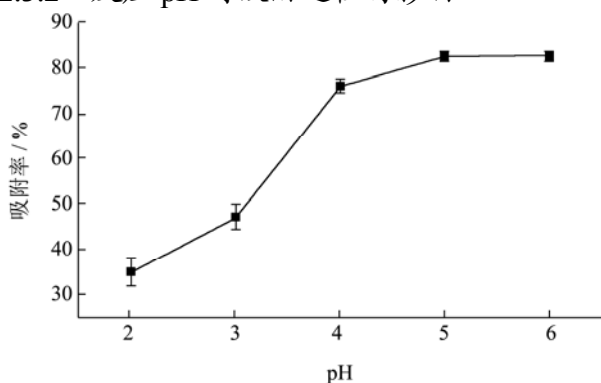


图4 pH对吸附效果的影响

Fig.4 The influence on adsorption capacity of pH

pH 值不仅影响金属离子和吸附剂上官能团的存在形式,还影响吸附剂潜在应用价值,因此探讨 pH 值对吸附的影响很有必要。当 pH 值在 2~4 时,随着 pH 值不断增大,吸附率逐渐升高,pH 值对吸附率影响较为明显,在 pH 值为 4 时,吸附率开始逐渐趋于平稳,在 pH=6 时,吸附率达到最大为 84.32%,这可能是由于,在 pH<4 的强酸性条件下,吸附剂中的壳聚糖因溶解而流失,导致吸附剂表面结合位点减少,从而使吸附率降低。另外,在较低 pH 值条件下,大量的 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>所携带的正电荷在吸附剂表面会形成“笼效应”,阻碍 Cr<sup>6+</sup>的靠近,造成吸附率降低<sup>[14]</sup>。而当 pH 过大时,会与金属离子结合产生沉淀,影响黑曲霉菌丝体-壳聚糖对 Cr<sup>6+</sup>的吸附率,故选 pH=6 为最适 pH。

### 2.4 吸附动力学

为了能更好的研究黑曲霉菌丝体-壳聚糖对 Cr<sup>6+</sup>的吸附过程中,吸附速率与时间的关系,在本实验中,采用一级动力学模型(式3),准二级动力学模型<sup>[15,16]</sup>(式4)对实验数据进行拟合分析。动力学方程如下:

表1 黑曲霉菌丝体-壳聚糖吸附 Cr<sup>6+</sup>的动力学模型

Table 1 Kinetic model of adsorption of Cr<sup>6+</sup> by *Aspergillus niger* mycelium-chitosan

C <sub>0</sub> (mg/L)	准一级动力学			准二级动力学		
	q <sub>e</sub> (mg/g)	K <sub>1</sub> (h <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub> (mg/g)	K <sub>2</sub> (h <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
20	0.015	0.002	0.511	3.215	18.315	1

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

$$t/q_t = 1/k_2 q_e + t/q_e \quad (4)$$

式中: q<sub>t</sub>: 任意时间点的吸附量, μg/m<sup>2</sup>; q<sub>e</sub>: 平衡时的吸附量, μg/g; k<sub>1</sub>: 一级动力学反应的吸附速率常数; t: 吸附过程的反应时间, min。

一级动力学模型和准二级动力学模型的拟合曲线分别见图5和图6。

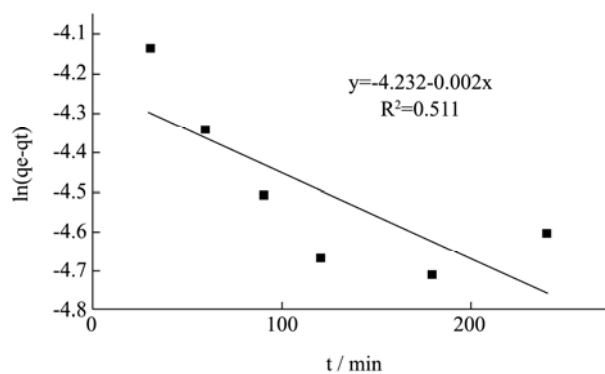


图5 一级动力学模型拟合结果

Fig.5 Pseudo-first-order kinetic fit for the adsorption

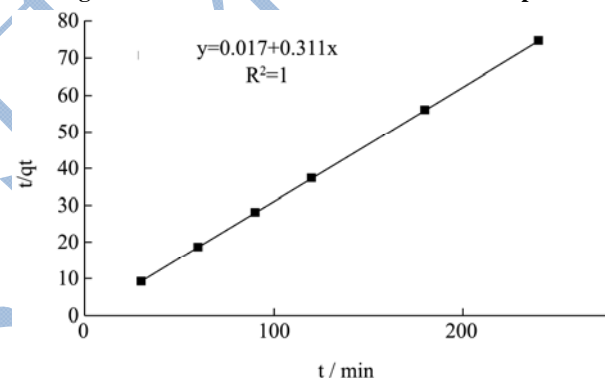


图6 二级动力学模型拟合结果

Fig.6 Pseudo-second-order kinetic fit for the adsorption

如表1所示,一级动力学模型中的 R<sup>2</sup>=0.511,准二级动力学型 R<sup>2</sup>=1,准二级动力学模型 R<sup>2</sup>值(1)大于准一级动力学模型中的 R<sup>2</sup>(0.511),准二级动力学模型拟合效果优于准一级动力学模型,准二级动力学模型推算出的最大理论吸附量更接近于实际值,黑曲霉菌丝体-壳聚糖对 Cr<sup>6+</sup>的吸附过程符合准二级动力学模型。在黑曲霉菌丝体-壳聚糖对 Cr<sup>6+</sup>的吸附反应初始阶段,其表面活性位点较多,容易与 Cr<sup>6+</sup>发生吸附,随着反应的不断进行,吸附位点逐渐趋于饱和,界面之间的离子浓度差缩小,吸附速率也逐渐下降,最终达到动态平衡的效果。

表 2 Langmuir 等温线模型和 Freundlich 等温模型的参数

Table 2 Langmuir isotherm model and Freundlich isothermal model parameters

Langmuir			Freundlich		
q <sub>0</sub> /(mg/g)	K <sub>L</sub> /(L/mg)	R <sup>2</sup>	K <sub>F</sub> /(L/mg)	n	R <sup>2</sup>
108.23	0.0016	0.6550	0.1714	1.0131	0.9992

### 2.5 吸附等温线

Langmuir 和 Freundlich 等温线模型是为了解释吸附机理较常采用的方法，可以用等温线估计黑曲霉菌丝体-壳聚糖对 Cr<sup>6+</sup>的吸附特征，采用 Langmuir 吸附等温模型<sup>[17]</sup>是假设吸附过程为单层吸附，线性表达式如式 (5)，Freundlich 方程<sup>[18]</sup>适用于描述非均相表面的经验方程，线性表达式如式 (6)。图 3 为 Cr<sup>6+</sup>吸附等温线，图 7 和图 8 为拟合结果。

Langmuir 吸附等温模型：

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_0} + \frac{C_e}{q_0} \quad (5)$$

Freundlich 吸附等温模型：

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_F \quad (6)$$

式中：q<sub>e</sub>：平衡吸附量，mg/g；C<sub>e</sub>：吸附平衡时 Cr<sup>6+</sup>的浓度，mg /mL；q<sub>0</sub>：最大吸附量，mg/g；K<sub>F</sub>：Freundlich 常数，L/mg，与吸附容量有关；n：与吸附质、吸附剂作用强度相关的 Freundlich 常数，K<sub>L</sub>：非均相因子，与吸附强度有关。

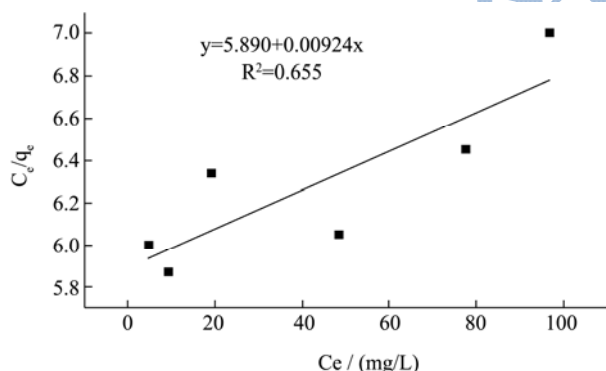


图 7 Langmuir 吸附等温线

Fig.7 Langmuir adsorption isotherm

Langmuir 模型是单分子层吸附的理论模型，而 Freundlich 模型通常应用于分布不均匀的非均相体系表面的吸附。Langmuir 吸附等温线模型的 R<sup>2</sup>=0.655 小于 Freundlich 模型的 R<sup>2</sup>=0.9992，这表明黑曲霉菌丝体-壳聚糖 Cr<sup>6+</sup>的吸附用 Freundlich 吸附等温线模型能够更好的描述其吸附过程，这可能是由于黑曲霉菌丝体-壳聚糖对 Cr<sup>6+</sup>的吸附基团分布不均，导致吸附过程呈现非均质吸附特性。Freundlich 模型中的 n 值大于 1，说明黑曲霉菌丝体-壳聚糖对 Cr<sup>6+</sup>的吸附是优惠吸附<sup>[19]</sup>。由表 2 可知，黑曲霉菌丝体-壳聚糖对 Cr<sup>6+</sup>的最大

吸附量为 108.23 mg/g，表明黑曲霉菌丝体-壳聚糖对 Cr<sup>6+</sup>有较好的吸附性能。

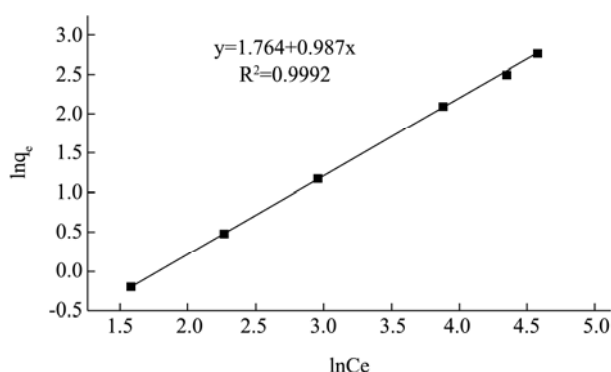


图 8 Freundlich 吸附等温线

Fig.8 Freundlich adsorption isotherm

### 3 结论

通过对黑曲霉菌丝体-壳聚糖进行交联固化，得到的黑曲霉菌丝体-壳聚糖生物吸附剂用 SEM、FT-IR 表征手段对吸附剂的微结构及组成进行了一系列的分析，吸附剂吸附重金属离子的机理主要为金属离子与芳香结构和含氧官能团(-OH、-COOH)发生离子交换作用。探讨了菌丝体-壳聚糖对 Cr<sup>6+</sup>吸附动力学性能，该吸附过程与准二级动力学模型 (R<sup>2</sup>=1) 有较高的拟合度。同时发现黑曲霉菌丝体-壳聚糖生物吸附剂对 Cr<sup>6+</sup>的吸附符合 Freundlich 模型(R<sup>2</sup>=0.9992)，对 Cr<sup>6+</sup>的最大吸附量为 108.23 mg/g。因此，将黑曲霉菌丝体-壳聚糖作为一种吸附重金属的生物吸附材料，有较好的应用前景。

### 参考文献

[1] 王晓光. 改性活性炭高效去除废水中 Cr(VI)的研究[D]. 山东大学, 2016  
WANG Xiao-guang. Study on efficient removal of Cr(VI) from wastewater by modified activated carbon [D]. Shandong University, 2016

[2] 孙浩, 许燕滨, 陈锦棠, 等. 一种污泥基陶粒的表面改性及其在含 Cr(VI)废水生物净化中的应用[J]. 环境工程学报, 2016, 10(7):3937-3942  
SUN Hao, XU Yan-bin, CHEN Jin-xi, et al. Surface modification of sludge-based ceramsite and its application in biological purification of Cr(VI)-containing wastewater [J].

- Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, 10(7): 3937-3942
- [3] Feng S, Su J, Xiao Z, et al. Chitosan-derived carbonaceous material for highly efficient adsorption of chromium (VI) from aqueous solution [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2016, 91: 443-449
- [4] Borna M O, Pirsabe M, Niri M V, et al. Batch and column studies for the adsorption of chromium(VI) on low-cost *Hibiscus cannabinus* kenaf, a green adsorbent [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2016, 68: 80-89
- [5] Saleh T A, Naeemullah, Tuzen M, et al. Polyethylenimine modified activated carbon as novel magnetic adsorbent for the removal of uranium from aqueous solution [J]. Chemical Engineering Research & Design, 2017, 117: 218-227
- [6] 董岩,张群正,李小玲,等.壳聚糖在药物载体中的应用进展[J].现代食品科技,2007,23(7):98-100  
DONG Yan, ZHANG Qun-zheng, LI Xiao-ling, et al. Progress in the application of chitosan in drug carriers [J]. Modern Food Science & Technology, 2007, 23(7): 98-100
- [7] Cai J, Ye W, Wang X, et al. Preparation of copper-chelate quaternized carboxymethyl chitosan/ organic rectorite nanocomposites for algae inhibition [J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 151: 130
- [8] Hu L, Cheng S, Li Y, et al. Chitosan-Zn chelate downregulates TLR4-NF- $\kappa$ B signal pathway of inflammatory response and cell death-associated proteins compared to inorganic zinc [J]. Biological Trace Element Research, 2017, 1: 1-7
- [9] 胡剑灿,肖敏,李改利.纤维素/壳聚糖复合吸附剂的制备及其对重金属离子吸附的研究[J].山东化工,2016,45(14): 150-152  
HU Jian-can, XIAO Min, LI Gai-li. Preparation of cellulose/chitosan composite adsorbent and its adsorption of heavy metal ions [J]. Shandong Chemical, 2016, 45(14): 150-152
- [10] 辛馨.改性黑曲霉吸附水中低浓度 U(VI)的研究[D].南华大学,2015  
XIN Xin. Study on the adsorption of low concentration U(VI) in water by modified *Aspergillus niger* [D]. University of South China, 2015
- [11] Yu J, Li Y, Lu Q, et al. Synthesis, characterization and adsorption of cationic dyes by CS/P (AMPS-co-AM) hydrogel initiated by glow-discharge-electrolysis plasma [J]. Iranian Polymer Journal, 2016, 25(5): 423-435
- [12] 王震宇,刘国成, Monica Xing,等.不同热解温度生物炭对 Cd(II)的吸附特性[J].环境科学,2014(12):4735-4744  
WANG Zhen-yu, LIU Guo-cheng, Monica Xing, et al. Adsorption characteristics of Cd(II) by different pyrolysis temperature biochar [J]. Environmental Science, 2014, 12: 4735-4744
- [13] 张江水,刘文,孙卫玲,等.胞外聚合物对 Pb<sup>2+</sup>和 Cd<sup>2+</sup>吸附行为研究[J].北京大学学报(自然科学版),2013,49(3):514-522  
ZHANG Jiang-shui, LIU Wen, SUN Wei-ling, et al. Adsorption behavior of extracellular polymers on Pb<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> [J]. Journal of Peking University (Natural Science), 2013, 49(3): 514-522
- [14] 张红霞.U(VI),Th(IV)在几种吸附剂上的吸附机理研究[D].兰州大学,2011  
ZHANG Hong-xia. Adsorption mechanism of U(VI) and Th(IV) on several adsorbents [D]. Lanzhou University, 2011
- [15] Wen X, Sun N, Yan C, et al. Rapid removal of Cr(VI) ions by densely grafted corn stalk fibers: High adsorption capacity and excellent recyclable property [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2018, 89: 98-104
- [16] Vishnuganth M A, Remya N, Kumar M, et al. Photocatalytic degradation of carbofuran by TiO<sub>2</sub>-coated activated carbon: Model for kinetic, electrical energy per order and economic analysis [J]. Journal of Environmental Management, 2016, 181: 201-207
- [17] Wu F C, Tseng R L, Juang R S. Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 153, 1: 1-8
- [18] Ghosal P S, Gupta A K. Development of a generalized adsorption isotherm model at solid-liquid interface: A novel approach [J]. Journal of Molecular Liquids, 2017, 240: 21-24
- [19] 郭素华,许中坚,李方文,等.生物炭对水中 Pb(II)和 Zn(II)的吸附特征[J].环境工程学报,2015,9(7):3215-3222  
GUO Su-hua, XU Zhong-jian, LI Fang-wen, et al. Adsorption characteristics of Pb(II) and Zn(II) in water by biochar [J]. Journal of Environmental Engineering, 2015, 9(7): 3215-3222