

DOI: 10.3969/j.issn.1671-024x.2024.02.011

小麦淀粉生物基水凝胶合成及其辅助 NO_2^- -N 的去除

许世超¹, 祖彤彤², 郝梦琛², 杨杰¹

(1. 天津工业大学 化学学院, 天津 300387; 2. 天津工业大学 环境科学与工程学院, 天津 300387)

摘要: 针对小麦淀粉(CS)凝胶力学性能较差的缺陷, 利用小麦淀粉与聚乙烯醇(PVA)、硼砂(B)、海藻酸钠(SA)等天然/无机材料通过物理/化学交联合成了 PVA/B/CS 和 SA/B/CS 2 种生物基水凝胶, 考察其力学性能和溶胀性能; 并制备生物基水凝胶包埋反硝化菌剂, 考察其对水体中亚硝酸盐氮(NO_2^- -N)的去除性能。结果表明: 合成的 2 种生物基水凝胶均具有良好的力学性能, PVA/B/CS 水凝胶的拉伸断裂伸长率最高可达 1 088%, SA/B/CS 水凝胶的拉伸断裂伸长率最高可达 562%; PVA/B/CS_{2.7} 水凝胶包埋反硝化菌剂(D-PVA/B/CS_{2.7})去除水中 NO_2^- -N 30 h 后, 去除效率为 94.81%; SA/B/CS_{2.7} 水凝胶包埋反硝化菌剂(D-SA/B/CS_{2.7})去除水中 NO_2^- -N 40 h 后, 去除效率为 94.99%, 说明所合成的生物基水凝胶具有辅助去除水体中氨氮的效果。

关键词: 小麦淀粉; 生物基水凝胶; 固定载体; 生物脱氮; 力学性能

中图分类号: TQ427.26

文献标志码: A

文章编号: 1671-024X(2024)02-0068-07

Synthesis of wheat starch bio-based hydrogel and its assisted removal for NO_2^- -N

XU Shichao¹, ZU Tongtong², HAO Mengchen², YANG Jie¹

(1. School of Chemical, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 2. School of Environmental Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

Abstract: Aiming at the defect of poor mechanical properties of wheat starch (CS) gel, PVA/B/CS and SA/B/CS bio-based hydrogels were synthesized by physical/chemical crosslinking of wheat starch with natural/inorganic materials such as polyvinyl alcohol (PVA), borax (B) and sodium alginate (SA). The mechanical properties and swelling properties of two composite bio-based hydrogels were studied. Bio-based hydrogel entrapped denitrifying bacteria was prepared, and its removal performance of nitrite nitrogen (NO_2^- -N) in water was investigated. The results showed that the two bio-based hydrogels had good mechanical properties, the tensile elongation at break of PVA/B/CS hydrogels was up to 1 088%, and the tensile elongation at break of SA/B/CS hydrogels was up to 562%. The removal efficiency of PVA/B/CS_{2.7} hydrogel-embedded denitrifying bacteria (D-PVA/B/CS_{2.7}) for NO_2^- -N in water was 94.81% after 30 h. The removal efficiency of SA/B/CS_{2.7} hydrogel-embedded denitrifying bacteria (D-SA/B/CS_{2.7}) for NO_2^- -N in water was 94.99% after 40 h. It indicates that the synthesized bio-based hydrogel has an auxiliary effect on the removal of ammonia nitrogen in water.

Key words: wheat starch; bio-based hydrogel; fixed carrier; biological denitrification; mechanical property

2020年9月,我国提出了“双碳”战略目标,推进生态管理与环境保护,减少碳排放,引导绿色技术创新^[1-2]。生物基材料主要来源于生物体内^[3],具有绿色环保、节能减排、原料可再生等优点^[4-5],有望逐渐替代石油基材料^[6-8]。

小麦淀粉凝胶作为可再生生物质的代表,具有无毒、可降解、可再生和具有良好生物相容性等优点。但是,小麦淀粉凝胶质地脆、力学性能差的缺点大大限制了其应用^[9],因此,常利用天然聚合物或无机材料与小麦淀粉发生物理/化学交联,形成复合水凝胶^[10-13]。

收稿日期: 2022-12-27

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51772208, 51678409)

通信作者: 许世超(1975—),男,博士,副教授,主要研究方向为大气污染防治及纳米功能材料。E-mail: xushichao@tiangong.edu.cn

研究发现,在去除水体中氨氮的反硝化过程中会出现亚硝酸盐氮(NO_2^- -N)积累现象^[14-15]。 NO_2^- -N 具有一定毒性,可使生物体内正常的血红蛋白氧化成为高铁血红蛋白,使生物出现组织缺氧的症状,导致水体具有一定危险性^[16]。因此,可利用微生物菌剂包埋固定法富集反硝化菌剂去除氨氮反硝化过程中积累的 NO_2^- -N^[17-19]。生物基水凝胶作为微生物菌剂固定化载体,具有机械强度高、成本低、生物相容性好的优点^[20-21]。

聚乙烯醇(PVA)是一种通过聚醋酸乙烯酯醇解得到的水溶性多羟基高分子,具有水溶性好、可生物降解、生物相容性好等特点,结构与小麦淀粉有一定的相似性,分子中都有多个游离的羟基,具有亲水性较强的性质,因此,与淀粉在溶液状态下容易实现均匀共混。海藻酸钠是一种以海带、海藻为原料,经各种离子交换提取制成的天然链锁状高分子多糖聚合物,具有水溶性好、增稠性好、胶凝性等特点,与淀粉复配可达到很好的协同作用。

基于此,本文合成了2种生物基水凝胶,分别为聚乙烯醇/硼砂/小麦淀粉物理-化学交联网络水凝胶(PVA/B/CS)和海藻酸钠/硼砂/小麦淀粉双交联网络水凝胶(SA/B/CS);并将2种生物基水凝胶作为反硝化菌剂固定载体,研究其对于水体中 NO_2^- -N 的去除效果。

1 实验部分

1.1 材料、试剂与设备

材料与试剂:小麦淀粉(CS),上海源叶生物科技有限公司产品;聚乙烯醇(PVA),天津市元立化工有限公司产品;硼砂($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$),上海迈瑞尔化学技术有限公司产品;海藻酸钠(SA),重庆澍翊科技有限公司产品;亚硝酸盐氮(NO_2^- -N),天津艾利安电子科技有限公司产品。

仪器与设备:ME104E/02型电子分析天平,上海梅特勒-托利多仪器有限公司产品;RH basic 2型磁力转子搅拌器,IKA集团产品;DF-101S型集热式恒温磁力搅拌器,山东鄄城华鲁电热仪器有限公司产品;LDJ-10D型冷冻干燥机,北京四环科学仪器厂产品;DZF-6020型真空干燥箱,上海申贤恒温设备厂产品;GeminSEM 500型冷场发射扫描电子显微镜,英国卡尔蔡司公司产品;Nicolet iS50型傅里叶变换红外光谱仪,美国 Thermo Fisher 公司产品;D8 DISCOVER型X射线衍射仪,德国 Bruker 公司产品;AGS-X-50N型

万能试验机,日本岛津公司产品。

1.2 PVA/B/CS_x 水凝胶制备

以去离子水为溶剂,分别按照1:2、1:3和1:2.7的质量比加入PVA与CS,于75℃水浴加热搅拌1h制备PVA/CS_x溶液,即PVA/CS₂、PVA/CS₃和PVA/CS_{2.7}溶液。PVA/CS_x溶液中加入5mL质量分数为6%的硼砂溶液混合搅拌2h形成水凝胶。将水凝胶置于4℃条件下静置12h后,于-8℃冷冻4h,融化4h得到PVA/B/CS_x水凝胶,即PVA/B/CS_{2.0}、PVA/B/CS_{3.0}和PVA/B/CS_{2.7}水凝胶。制备过程示意如图1所示。

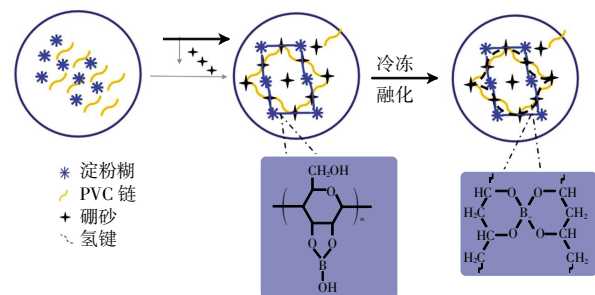


图1 PVA/B/CS_x水凝胶制备

Fig.1 Preparation of PVA/B/CS_x hydrogel

1.3 SA/B/CS_x 水凝胶制备

以去离子水为溶剂,加入0.5g SA粉末,于75℃水浴加热搅拌30min至粉末完全溶解,加入5mL质量分数为6%的硼砂溶液搅拌1h,合成SA/B单交联网络水凝胶。分别按照SA:CS=1:2、1:3和1:2.7的比例加入CS,于75℃水浴加热搅拌1h形成水凝胶,将水凝胶置于4℃条件下静置12h得到SA/B/CS_x水凝胶,即SA/B/CS_{2.0}、SA/B/CS_{3.0}和SA/B/CS_{2.7}水凝胶。制备过程示意如图2所示。

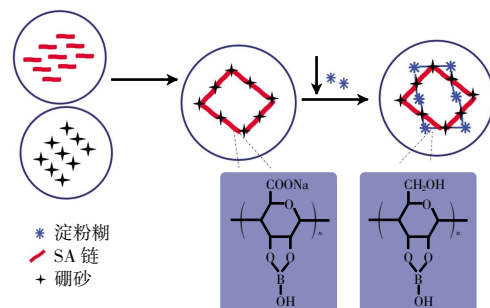


图2 SA/B/CS_x双交联网络水凝胶制备

Fig.2 Preparation of SA/B/CS_x hydrogel

1.4 结构表征与性能测试

(1) 微观结构:将2种生物基水凝胶进行冷冻干燥处理,用液氮进行淬断,在氮气下镀上金-钼层。将冻干凝胶用导电胶固定在样品台侧面(断面朝上),通

过 GeminSEM 500 型冷场发射扫描电子显微镜在 10.0 kV 电压下观察样品的表面形貌。

(2) 分子结构:通过 Nicolet iS50 型傅里叶变换红外光谱仪分析生物基水凝胶的化学结构,扫描波数范围为 500~4 000 cm^{-1} 。

(3) 结晶结构:通过具有 CuK 辐射的 D8 ADVANCE/D8 DISCOVER 型 X 射线衍射仪分析生物基水凝胶的结晶性能。将冻干凝胶研磨成粉末,以 10°/min 在 5°~45°的范围内扫描测试样品。

(4) 拉伸/压缩性能:通过 AGS-X-50N 型万能试验机对生物基水凝胶进行拉伸、压缩测试。在拉伸测试过程中,将长度为 20 mm、宽度(b_1)为 10 mm、厚度(d_1)为 3 mm 的待测水凝胶样品两端固定在夹具上,拉伸速率为 50 mm/min。在压缩测试中,将直径(b_2)、高度(d_2)均为 10 mm 的圆柱体待测水凝胶放置于压盘之间,以 10 mm/min 的压缩速率进行测试。按照式(1)计算水凝胶的拉伸、压缩强度(σ),并按照式(2)计算水凝胶的断裂伸长率(ε):

$$\sigma = \frac{F}{b \times d} \quad (1)$$

$$\varepsilon = \frac{L - L_0}{L_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: F 为样品最大载荷(N); L_0 为原始标距(mm); L 为断裂标距(mm)。

(5) 自愈合性能:通过 AGS-X-50N 型万能试验机对生物基水凝胶进行自愈合性能测试。室温条件下,将长度为 20 mm、宽度(b_1)为 10 mm、厚度(d_1)为 3 mm 的待测水凝胶样品切分为 2 块,将其完全重合在一起进行自愈合,再进行拉伸试验研究其自愈合效果。

(6) 溶胀性能:室温下,将生物基水凝胶球样品(直径 10 mm)置于 37 °C 烘箱中真空干燥至恒重,质量记为 m_d ;将干凝胶置于去离子水中吸水溶胀,每隔一段时间取出,用滤纸将水凝胶表面水分拭干,于分析天平上称重,并记为 m_t ,溶胀至平衡时水凝胶质量记为 m_e 。按照式(3)计算 t 时刻水凝胶的溶胀率(R),按照式(4)计算水凝胶的平衡溶胀率(R_e):

$$R = \frac{m_t - m_d}{m_d} \quad (3)$$

$$R_e = \frac{m_e - m_d}{m_d} \quad (4)$$

(7) NO_2^- -N 去除效率:将反硝化菌剂包埋于 PVA/B/CS_{2.7} 水凝胶和 SA/B/CS_{2.7} 水凝胶中,测试 2 种水凝胶包埋反硝化菌剂去除水体中 NO_2^- -N 的效率。根据《GB/T 7493-1987 水质 亚硝酸盐氮的测定分光光

度法》,测定 0~60 h 水体中 NO_2^- -N 的质量浓度变化,按照式(5)计算水体中 NO_2^- -N 的去除效率:

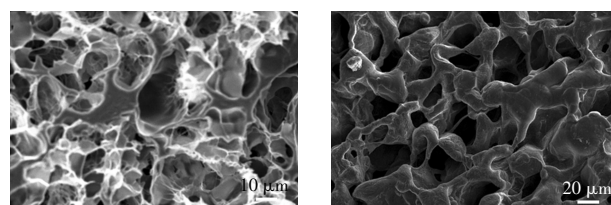
$$\eta = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (5)$$

式中: C_0 为 NO_2^- -N 的初始质量浓度,本实验设定为 5 mg/L; C_e 为 NO_2^- -N 最终质量浓度(mg/L)。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

图 3 为 PVA/B/CS_{2.7} 与 SA/B/CS_{2.7} 2 种生物基水凝胶的 SEM 图。



(a) PVA/B/CS_{2.7} 水凝胶

(b) SA/B/CS_{2.7} 水凝胶

图 3 2 种生物基水凝胶的 SEM 图

Fig.3 SEM images of two biobased hydrogels

由图 3 可以看出,本文所制备的 2 种水凝胶均具有相互连通呈蜂窝状的孔道结构,内部网络没有坍塌,表明这 2 种生物基水凝胶均具有较强韧的网络结构。由图 3 还可以发现,水凝胶孔径跨度较大,PVA/B/CS 孔径最大为 10 μm ,而 SA/B/CS 孔径约为 10~20 μm 。

2.2 FTIR 分析

图 4 所示为 PVA、B、SA、PVA/B、SA/B、CS、CS/B、PVA/B/CS_{2.7} 与 SA/B/CS_{2.7} 的红外吸收光谱。

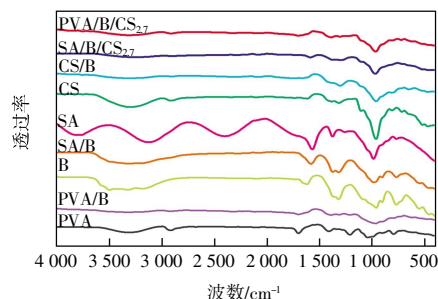


图 4 各种材料的 FTIR 谱图

Fig.4 FTIR images of various materials

由图 4 可知,在 PVA 单层网络水凝胶的红外光谱中,1 440 cm^{-1} 处为 C—H 弯曲振动吸收峰,1 076 cm^{-1} 处为 C—O 特征吸收峰;在硼砂的红外光谱中 1 350 cm^{-1} 处为 B—O—C 特征吸收峰,1 000 cm^{-1} 处为 B—O 特征吸收峰;在 SA 单层网络水凝胶谱图中,1 597 cm^{-1}

处和 $1\,412\text{ cm}^{-1}$ 处分别为 $-\text{COO}$ 不对称伸缩振动和对称伸缩振动吸收峰, $1\,024\text{ cm}^{-1}$ 处为糖苷单元上 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动吸收峰;在 CS 单层网络水凝胶谱图中, $1\,346$ 和 $1\,000\text{ cm}^{-1}$ 处为 $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ 的变形振动吸收峰;在 PVA/B 单层网络水凝胶的红外光谱中, $1\,343\text{ cm}^{-1}$ 处为 $\text{B}-\text{O}-\text{C}$ 的特征吸收峰, $1\,000\text{ cm}^{-1}$ 处为 $\text{B}-\text{O}$ 的特征吸收峰;SA/B 单层网络水凝胶的红外光谱中, $1\,350\text{ cm}^{-1}$ 处为 $\text{B}-\text{O}-\text{C}$ 的特征吸收峰, $1\,024\text{ cm}^{-1}$ 处为 $\text{B}-\text{O}$ 的特征吸收峰;CS/B 单层网络水凝胶的谱图中, $1\,338\text{ cm}^{-1}$ 处为 $\text{B}-\text{O}-\text{C}$ 的特征吸收峰, $1\,000\text{ cm}^{-1}$ 处为 $\text{B}-\text{O}$ 的特征吸收峰;在 SA/B/CS₂₇ 双交联网络水凝胶的红外光谱中, $1\,327\text{ cm}^{-1}$ 处为 $\text{B}-\text{O}-\text{C}$ 的特征吸收峰, $1\,006\text{ cm}^{-1}$ 处为 $\text{B}-\text{O}$ 特征吸收峰;在 PVA/B/CS_{2.7} 物理-化学交联网络水凝胶的红外光谱中, $1\,350\text{ cm}^{-1}$ 处为 $\text{B}-\text{O}-\text{C}$ 特征吸收峰, $1\,006\text{ cm}^{-1}$ 处为 $\text{B}-\text{O}$ 特征吸收峰。由此可以看出,硼砂和硼酸根的特征吸收峰在 PVA/B、SA/B、CS/B、SA/B/CS 和 PVA/B/CS 水凝胶网络中均有所体现,证明硼砂作为交联剂已被成功引入水凝胶网络,且 $\text{B}-\text{O}-\text{C}$ 特征吸收峰发生蓝移,原因是在合成过程中产生了氢键。

2.3 结晶度(XRD)分析

图 5 为 PVA/B/CS₂₇ 与 SA/B/CS₂₇ 的 X 射线衍射图。

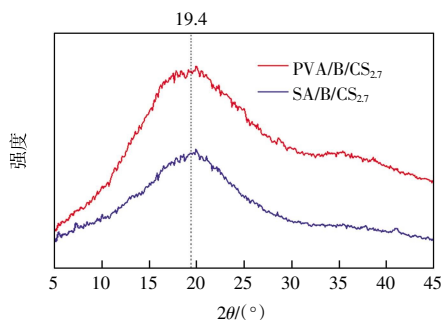


图 5 PVA/B/CS₂₇、SA/B/CS₂₇ 的 XRD 图

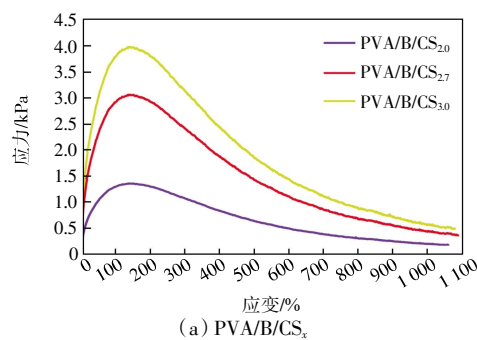
Fig.5 XRD images of PVA/B/CS₂₇ and SA/B/CS₂₇

由图 5 可以看出, PVA/B/CS₂₇、SA/B/CS₂₇ 在 $2\theta = 19.4^\circ$ 处均出现一个比较钝的非晶漫散峰。由此可知, PVA/B/CS₂₇、SA/B/CS₂₇ 均呈无定形态。

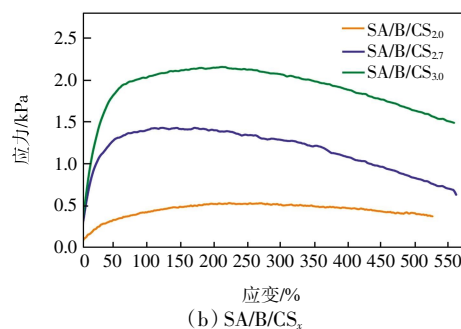
2.4 拉伸/压缩性能分析

图 6 为 PVA/B/CS_x、SA/B/CS_x 水凝胶的拉伸应力-应变曲线图,图 7 为 PVA/B/CS_x、SA/B/CS_x 水凝胶的压缩应力-应变曲线图。

由图 6 可知, PVA/B/CS₂₀、PVA/B/CS₂₇、PVA/B/CS₃₀ 不存在明显的屈服点,最高拉伸强度分别为 1.36、3.00、4.01 kPa,断裂伸长率分别为 1 058%、1 088%、1 079%; SA/B/CS₂₀、SA/B/CS₂₇、SA/B/CS₃₀ 也不存在明显的屈服点,最高拉伸强度分别为 0.59、1.49 和 2.20 kPa,断裂



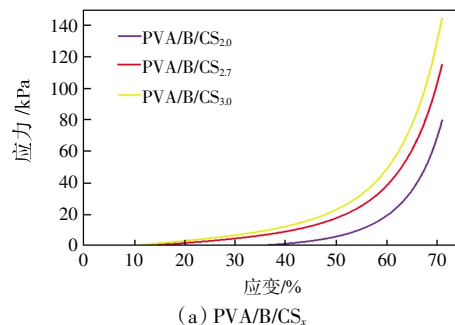
(a) PVA/B/CS_x



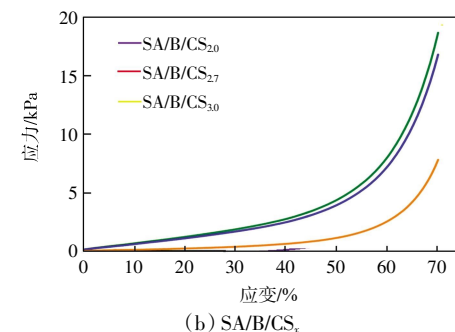
(b) SA/B/CS_x

图 6 拉伸应力-应变曲线

Fig.6 Curves of tensile stress-strain



(a) PVA/B/CS_x



(b) SA/B/CS_x

图 7 压缩应力-应变曲线

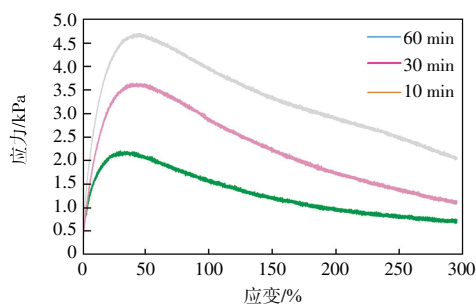
Fig.7 Curves of compression stress-strain

伸长率分别为 526%、559% 和 562%。由图 7 可知, PVA/B/CS₂₀、PVA/B/CS₂₇ 和 PVA/B/CS₃₀ 最高压缩强度分别为 81.49、115.60 和 144.50 kPa; SA/B/CS₂₀、SA/B/CS₂₇ 和 SA/B/CS₃₀ 最高压缩强度分别为 7.82、16.84 和 18.71 kPa。水凝胶的拉伸/压缩强度随着 CS 含量的增加而增大,这是因为 CS 含量增加使化学交联网络中共价作用加强,水凝胶内部交联度增大,水凝胶含水

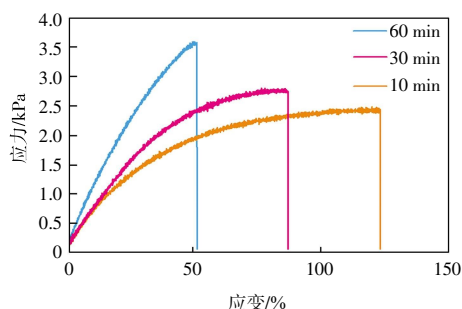
率降低,形成了更加紧密的三维网络结构。与 PVA/B/CS_x 相比,SA/B/CS_x 在拉伸/压缩过程中不易发生较大的形变。在小麦淀粉质量比相同的情况下,PVA/B/CS_x 比 SA/B/CS_x 水凝胶拉伸、压缩性能更好。造成这种对比的原因是 PVA/B/CS_{2.7} 孔径较小,材料刚性较强,力学性能较强,而 SA/B/CS_{2.7} 与前者相反。

2.5 自愈性能分析

图 8 所示为 PVA/B/CS_{2.7}、SA/B/CS_{2.7} 水凝胶分别愈合 10、30 和 60 min 后的自愈合拉伸应力-应变曲线图。



(a) PVA/B/CS_{2.7}



(b) SA/B/CS_{2.7}

图 8 自愈合后拉伸应力-应变曲线

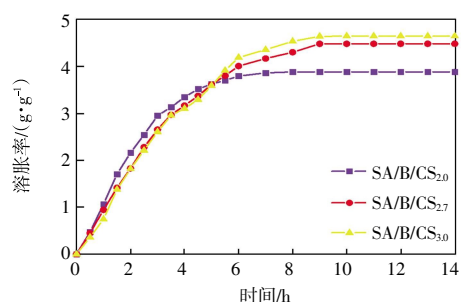
Fig.8 Tensile stress-strain curves after self-healing

由图 8 可知,PVA/B/CS_{2.7} 水凝胶自愈合拉伸应力-应变曲线图不存在明显的屈服点,最高拉伸强度分别为 2.20、3.64 和 4.71 kPa。SA/B/CS_{2.7} 水凝胶自愈合拉伸应力-应变曲线图存在明显的屈服点,最高拉伸强度分别为 2.48、2.80 和 3.59 kPa。水凝胶的拉伸强度随着自愈合时间的延长而增大,这是因为硼酸酯键赋予了水凝胶自愈性能,与 SA/B/CS_{2.7} 相比,PVA/B/CS_{2.7} 水凝胶自愈合后拥有更高的伸长率。在小麦淀粉质量比相同的情况下,与 SA/B/CS_x 水凝胶相比,PVA/B/CS_x 孔径较小,材料刚性更好,力学性能较强,其自愈合拉伸性能也更好。

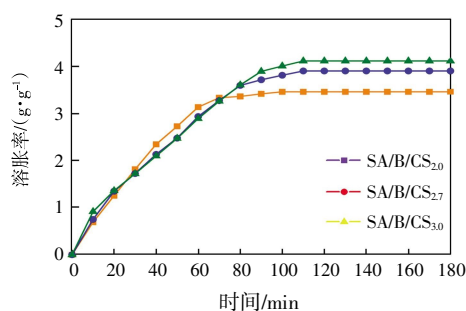
2.6 溶胀性能分析

图 9 为 2 种水凝胶的溶胀曲线图。

由图 9 可知,PVA/B/CS_{2.0} 在 0~4 h 溶胀率升高较快,PVA/B/CS_{2.7}、PVA/B/CS_{3.0} 在 0~6 h 溶胀率升高较快;SA/B/CS_{2.0} 在 0~60 min 溶胀率升高较快,SA/B/CS_{2.7}、



(a) PVA/B/CS_x



(b) SA/B/CS_x

图 9 2 种水凝胶的溶胀曲线

Fig.9 Swelling curves of two hydrogels

SA/B/CS_{3.0} 在 0~80 min 溶胀率升高较快。这是由于水凝胶内外存在渗透压差,随着时间延长,溶胀率升高变得缓慢,PVA/B/CS_x 在 10 h 达到溶胀平衡;SA/B/CS_x 在 100 min 达到溶胀平衡。小麦淀粉质量比相同的情况下,PVA/B/CS_x 比 SA/B/CS_x 水凝胶溶胀速率慢。这是由于 SA/B/CS_x 孔径较大,整体结构紧密性不强,材料亲水性更强。

2.7 对水中 NO₂⁻-N 的去除效果

图 10 所示为在 PVA/B/CS_{2.7} 包埋反硝化菌剂 (D-PVA/B/CS_{2.7})、SA/B/CS_{2.7} 包埋反硝化菌剂 (D-SA/B/CS_{2.7}) 作用下水体中 NO₂⁻-N 质量浓度的变化。

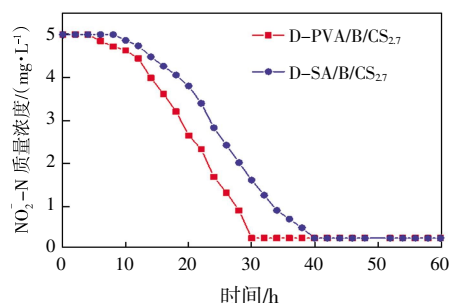


图 10 NO₂⁻-N 质量浓度变化

Fig.10 Changes of NO₂⁻-N concentration

由图 10 可知,经过 5 h D-PVA/B/CS_{2.7} 开始去除 NO₂⁻-N,前 9 h 内 D-PVA/B/CS_{2.7} 对 NO₂⁻-N 去除效率较低,经过 11 h 去除效率开始加快,30 h 后 NO₂⁻-N

浓度趋于稳定,最终质量浓度为 0.26 mg/L,去除率为 94.81%; 经过 10 h D-SA/B/CS₂₇ 开始去除 NO_2^- -N,前 20 h 对 NO_2^- -N 去除效率较低,时间延长到 21 h 后去除效率开始加快,经过 40 h 后 NO_2^- -N 浓度趋于稳定,最终质量浓度为 0.25 mg/L,去除率为 94.99%。在固定化载体缓释反硝化菌方面,PVA/B/CS₂₇ 优于 SA/B/CS₂₇,可能是由于 SA/B/CS₂₇ 吸水后粘性更强,造成反硝化菌缓释能力变弱;在去除水中 NO_2^- -N 效率方面,D-SA/B/CS₂₇ 优于 D-PVA/B/CS₂₇,这可能是由于 SA/B/CS₂₇ 中反硝化菌剂富集停留时间更长,因此,对水中 NO_2^- -N 去除更彻底。

3 结 论

本文采用小麦淀粉作为生物基,制备了 PVA/B/CS 和 SA/B/CS 2 种生物基水凝胶,对 2 种水凝胶的微观形状、结晶度、机械性能以及其作为微生物固定化载体的潜能进行研究。结果表明:

(1) 2 种生物基水凝胶微观结构呈蜂窝状,结构稳定,且均为无定形态。

(2) 2 种生物基水凝胶具有良好的拉伸、压缩、自愈合性能,具有微生物固定化载体的潜力。PVA/B/CS 水凝胶的拉伸断裂伸长率最高可达 1 088%,自愈合拉伸强度最高可达 4.71 kPa,压缩强度最高可达 144.50 kPa; SA/B/CS 水凝胶的拉伸断裂伸长率最高可达 562%,自愈合拉伸强度最高可达 3.59 kPa,压缩强度最高可达 18.71 kPa。

(3) 在缓释反硝化菌速率方面,PVA/B/CS₂₇ 优于 SA/B/CS₂₇,分别于 30、40 h 后达到浓度平衡;而在去除水中 NO_2^- -N 效率方面,D-SA/B/CS₂₇ 大于 D-PVA/B/CS₂₇,去除率都达到了 94% 以上。

参考文献:

- [1] 丛晓男,王丽娟. 推进“双碳”目标与生态环境资源目标协同的思考[J]. 环境保护, 2022, 50(21): 33-36.
CONG X N, WANG L J. Thoughts on promoting the synergy performance between the double-carbon goals and the ecological improvement, environment protection and resource utilization[J]. Environmental Protection, 2022, 50(21): 33-36 (in Chinese).
- [2] 齐祥昭. “双碳”目标给涂料行业带来的机遇与挑战[J]. 中国涂料, 2021, 36(10): 1-4.
QI X Z. Opportunities and challenges brought by the “double carbon” goals to the coatings industry[J]. China Coatings, 2021, 36(10): 1-4(in Chinese).
- [3] FAZLI WAN NAWAWI W M, LEE K Y, KONTTURIE, et al. Chitin nanopaper from mushroom extract: Natural composite of nanofibers and glucan from a single biobased source[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7(7): 6492-6496.
- [4] WU S P, SHI W J, LI K H, et al. Recent advances on sustainable bio-based materials for water treatment: Fabrication, modification and application [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(6): 108921.
- [5] GÖSWEIN V, AREHART J, PHAN-HUY C, et al. Barriers and opportunities of fast-growing biobased material use in buildings[J]. Buildings and Cities, 2022, 3(1): 745-755.
- [6] 胡航,潘智超,陈必正,等. 生物基材料改性聚乳酸研究进展[J]. 当代化工研究, 2022(17): 77-80.
HU H, PAN Z C, CHEN B Z, et al. Research progress in biobased material modification of polylactic acid[J]. Modern Chemical Research, 2022(17): 77-80(in Chinese).
- [7] COLTELLI M B, COIAI S. Polymeric substrates modification with biobased functional compounds[J]. Compounds, 2022, 2(3): 196-199.
- [8] ZHANG R, ZONG L S, WANG J Y, et al. Fully bio-based furyl-functionalized bisphenols and bio-based cross-linking poly(aryl ether ketone)s with high biomass content, thermo-reversibility, excellent processing and mechanical properties[J]. Polymer Degradation and Stability, 2022, 200: 109961.
- [9] ZHANG C, LIM S. Physical modification of various starches by partial gelatinization and freeze-thawing with xanthan gum[J]. Food Hydrocolloids, 2021, 111: 106210.
- [10] ESMAEILI M, PIRCHERAGHI G, BAGHERI R. Optimizing the mechanical and physical properties of thermoplastic starch via tuning the molecular microstructure through co-plasticization by sorbitol and glycerol[J]. Polymer International, 2017, 66(6): 809-819.
- [11] BALLA B, BARTOS A, KUN D, et al. Improving mechanical and water sorption properties of thermoplastic starch by incorporating chitosan filler[J]. Polymer Testing, 2021, 101: 107278.
- [12] GONG Y Q, GU T, ZHANG T T, et al. Effects of hydroxypropyl and lactate esterified glutinous rice starch on wheat starch gel construction[J]. Gels, 2022, 8(11): 714.
- [13] BAI J E, DONG M X, LI J Y, et al. Effects of egg white on physicochemical and functional characteristics of steamed cold noodles(a wheat starch gel food)[J]. LWT, 2022, 169: 114057.
- [14] 康沛伦,李俊达,叶晟祺,等. 不同阳离子和碳氮比对反硝化性能及亚硝酸盐氮积累的影响[J]. 环境工程学报, 2022, 16(8): 2540-2548.
KANG P L, LI J D, YE S Q, et al. Effects of different cations and C/N on denitrification performance and nitrite accumula-

- tion[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(8): 2540-2548 (in Chinese).
- [15] 姚力, 信欣, 鲁航, 等. 连续流态下以实际低基质生活污水培养好氧颗粒污泥及其脱氮性能[J]. 环境科学, 2015, 36(7): 2626-2632.
YAO L, XIN X, LU H, et al. Cultivation of aerobic granular sludge with real low concentration domestic wastewater and its denitrification performances under the continuous flow[J]. Environmental Science, 2015, 36(7): 2626-2632 (in Chinese).
- [16] 李晶, 孙炜, 刘莉莹, 等. 气相分子吸收光谱法测定水中亚硝酸盐氮的样品保存时间分析[J]. 中国资源综合利用, 2022, 40(11): 11-17.
LI J, SUN W, LIU L Y, et al. Analysis of sample storage time for determination of nitrite nitrogen in water by gas-phase molecular absorption spectrometry[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2022, 40(11): 11-17 (in Chinese).
- [17] 张喆. 固定化材料的制备及其在景观水体生态修复的应用[D]. 上海: 上海应用技术大学, 2021.
ZHANG Z. Preparation of immobilized materials and their application in ecological restoration of landscape water[D]. Shanghai: Shanghai Institute of Technology, 2021 (in Chinese).
- [18] 孟婷, 杨宏. 高效反硝化菌和包埋填料性能及微生物群落分析[J]. 环境科学, 2017, 38(8): 3339-3346.
MENG T, YANG H. Analysis of high-efficiency denitrifying bacteria and embedding filler performance and microflora[J]. Environmental Science, 2017, 38(8): 3339-3346 (in Chinese).
- [19] 张焕杰. 固定化反硝化细菌在人工湿地系统中处理低污染水性能研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2016.
ZHANG H J. Study on the performance of immobilized denitrifying bacteria in constructed wetland for slightly-polluted water treatment[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2016 (in Chinese).
- [20] 尹子君, 李秀芬, 任月萍. 多孔淀粉固定化堆肥用微生物菌剂的制备条件优化及其堆肥效果验证[J]. 环境工程学报, 2021, 15(10): 3334-3344.
YIN Z J, LI X F, REN Y P. Preparation optimization and performance validation of microbial agent for porous starch immobilized compost [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(10): 3334-3344 (in Chinese).
- [21] ZHANG K, WU X L, LUO H B, et al. Biochemical pathways and enhanced degradation of dioctyl phthalate (DEHP) by sodium alginate immobilization in MBR system[J]. Water Science and Technology, 2021, 83(3): 664-677.

本文引文格式:

- 许世超, 祖彤彤, 郝梦琛, 等. 小麦淀粉生物基水凝胶合成及其辅助 NO_2^- -N 的去除 [J]. 天津工业大学学报, 2024, 43(2): 68-74.
XU S C, ZU T T, HAO M C, et al. Synthesis of wheat starch bio-based hydrogel and its assisted removal for NO_2^- -N [J]. Journal of Tiangong University, 2024, 43(2): 68-74 (in Chinese).

(上接第 67 页)

- [30] LIU Y, HU C S, FENG X, et al. Isolation, characterization and antioxidant of polysaccharides from *Stropharia rugosoannulata* [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 155: 883-889.
- [31] LAN X Y, WANG Y H, DENG S, et al. Physicochemical and rheological properties of *Tremella fuciformis* polysaccharide fractions by ethanol precipitation [J]. CyTA—Journal of Food, 2021, 19(1): 645-655.
- [32] ZHOUSY, HUANG G L, CHENG Y. Extraction, structural analysis, derivatization and antioxidant activity of polysaccharide from Chinese yam [J]. Food Chemistry, 2021, 361: 130089.
- [33] ZHOUSY, HUANG G L. Extraction, derivatization, and antioxidant activity of *morinda citrifolia* polysaccharide [J]. Chemical Biology & Drug Design, 2022, 99(4): 603-608.
- [34] MENG Q R, CHEN Z H, CHEN F, et al. Optimization of ultrasonic-assisted extraction of polysaccharides from *Hemerocallis citrina* and the antioxidant activity study [J]. Journal of Food Science, 2021, 86(7): 3082-3096.

本文引文格式:

- 侯彦辉, 李喜阁, 张凤仪, 等. 银耳多糖的纯化及其生物活性 [J]. 天津工业大学学报, 2024, 43(2): 60-67, 74.
HOU Y H, LI X G, ZHANG F Y, et al. Purification and biological activity of *Tremella fuciformis* polysaccharides [J]. Journal of Tiangong University, 2024, 43(2): 60-67, 74 (in Chinese).