

壳聚糖/氧化石墨烯复合材料研究现状

莫丽娟 刘莹 张靖玲 王子豪

Research status of chitosan/graphene oxide composites

MO Lijuan, LIU Ying, ZHANG Jingling, WANG Zihao

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240816.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

壳聚糖功能化磁性氧化石墨烯复合材料的制备及对甲基橙的吸附

Synthesis of chitosan functionalized magnetic graphene oxide composite and adsorption on methyl orange

复合材料学报. 2021, 38(4): 1262–1271 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200723.003>

纳米铁-氧化石墨烯/壳聚糖复合材料的制备及其力学性能

Preparation and mechanical properties of nano-iron-graphene oxide/chitosan composites

复合材料学报. 2022, 39(4): 1739–1747 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210601.003>

还原氧化石墨烯-壳聚糖复合膜的制备及其性能

Preparation and properties of reduced graphene oxide-chitosan composite film

复合材料学报. 2022, 39(3): 1291–1299 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210819.001>

壳聚糖-氧化石墨烯/热塑性聚氨酯复合材料的原位溶液聚合及性能

In-situ solution polymerization and properties of chitosan-graphene oxide/thermoplastic polyurethane composites

复合材料学报. 2020, 37(11): 2726–2734 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200302.002>

基于3D打印载银聚乙烯醇-羧甲基壳聚糖-海藻酸钠水凝胶伤口敷料构建及性能表征

Construction and characterization of silver-loaded polyvinyl alcohol-carboxymethyl chitosan-sodium alginate hydrogel wound dressing based on 3D printing

复合材料学报. 2022, 39(12): 5879–5891 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220120.010>

磁性介孔TiO₂/氧化石墨烯复合材料的制备及其对U(VI)的吸附

Preparation of magnetic mesoporous TiO₂/graphene oxide composites and their adsorption for U(VI)

复合材料学报. 2019, 36(9): 2176–2186 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20181220.002>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20240816.001

壳聚糖/氧化石墨烯复合材料研究现状



分享本文

莫丽娟¹, 刘莹^{*2}, 张靖玲¹, 王子豪¹

(1. 辽宁工程技术大学 材料科学与工程学院, 阜新 123000; 2. 辽宁工程技术大学 理学院, 阜新 123000)

摘要: 壳聚糖 (CS) 是具有良好的生物相容性、可生物降解、无毒、抗菌等优点的天然碱性多糖, 但 CS 材料力学性能较差、遇水易水解。氧化石墨烯 (GO) 具有较大的比表面积和良好的生物相容性、稳定性, 能与其他材料结合制备出性能更优异的复合材料。将 CS 与 GO 进行复合, 实现优势互补, 可以得到兼具优异力学性能、生物活性和生物相容性的壳聚糖/氧化石墨烯 (CS/GO) 复合材料, CS/GO 复合材料可以制备成水凝胶、纳米颗粒、薄膜、多孔材料等形式, 这使 CS/GO 复合材料在环保、食品、医用等领域具有良好的应用前景。本文综述了 CS/GO 复合材料在药物载体、伤口敷料、组织工程支架、污染物吸附、食品保鲜 5 个方面的研究现状, 并对 CS/GO 复合材料未来研究方向进行展望。

关键词: 壳聚糖; 氧化石墨烯; 药物载体; 伤口敷料; 组织工程支架; 吸附; 食品保鲜

中图分类号: R318.08; TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2025)03-1255-11

Research status of chitosan/graphene oxide composites

MO Lijuan¹, LIU Ying^{*2}, ZHANG Jingling¹, WANG Zihao¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China; 2. College of Science, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China)

Abstract: Chitosan (CS) is a natural alkaline polysaccharide with good biocompatibility, biodegradable, non-toxic, antibacterial and other advantages, but CS material has poor mechanical properties and easy hydrolysis in water. Graphene oxide (GO) has a large specific surface area and good biocompatibility, stability, and can be combined with other materials to prepare more excellent properties of composite materials. By combining CS and GO to achieve complementary advantages, chitosan/graphene oxide (CS/GO) composites with excellent mechanical properties, biological activity and biocompatibility can be obtained, CS/GO composites can be prepared into hydrogels, nanoparticles, films, porous materials and other forms, which makes CS/GO composites have good application prospects in environmental protection, food, medical and other fields. In this paper, the research status of CS/GO composites in drug carrier, wound dressing, tissue engineering scaffold, contaminant adsorption, food preservation was reviewed, and the future research direction of CS/GO composites was prospected.

Keywords: chitosan; graphene oxide; drug carrier; wound dressing; tissue engineering scaffold; adsorption; food preservation

壳聚糖 (CS) 是一种富含氨基的天然多糖, 也是天然多糖中唯一的碱性多糖。当甲壳素脱乙酰基程度达到 80%~85% 或更高时可以得到 CS (图 1)。CS 侧链上富含氨基和羟基, 易于进行化学修饰和改性, 能和多种基团反应制备得到各样衍生物, 具有良好生物相容性、生物可降解性、生物无毒

性、抗菌性, 是一种成本低廉、资源量丰富、性质独特、多功能的天然高分子生物材料, 因此 CS 被广泛应用于食品、纺织、农业、环保、生物医学等领域。但 CS 薄膜存在力学性能差, 遇水易水解等缺点, 严重限制了它的应用^[1-7]。

氧化石墨烯 (GO) 是一种用天然石墨制得的单

收稿日期: 2024-05-27; 修回日期: 2024-07-25; 录用日期: 2024-08-04; 网络首发时间: 2024-08-16 14:56:38

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240816.001>

通信作者: 刘莹, 硕士, 教授, 硕士生导师, 研究方向为生物功能材料 E-mail: liuyingfx02@126.com

引用格式: 莫丽娟, 刘莹, 张靖玲, 等. 壳聚糖/氧化石墨烯复合材料研究现状 [J]. 复合材料学报, 2025, 42(3): 1255-1265.

MO Lijuan, LIU Ying, ZHANG Jingling, et al. Research status of chitosan/graphene oxide composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(3): 1255-1265(in Chinese).

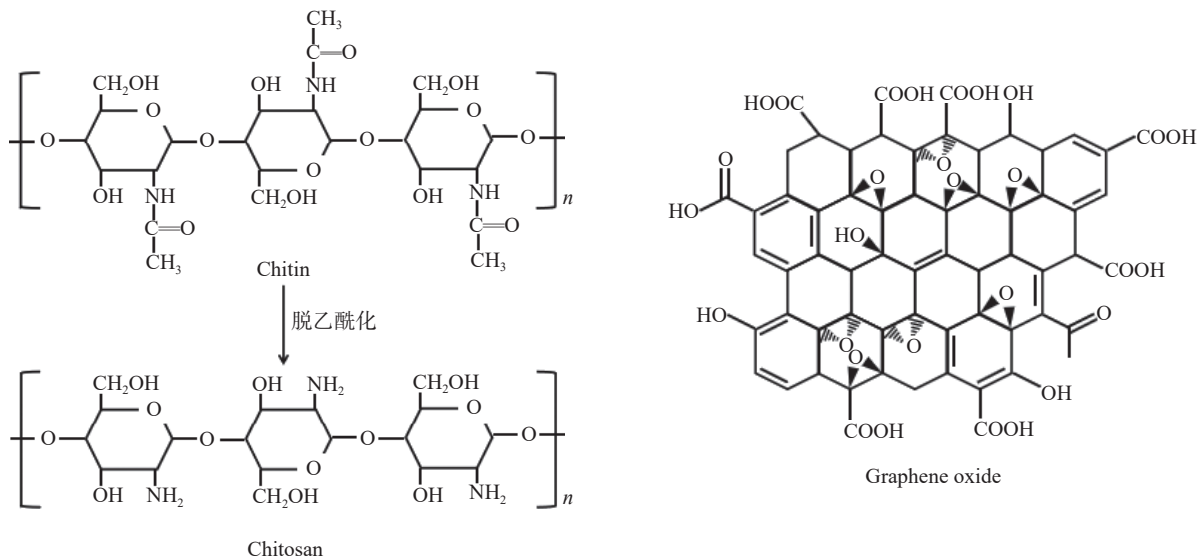


图1 甲壳素与壳聚糖 (CS) 化学结构示意图和氧化石墨烯 (GO) 结构示意图

Fig. 1 Schematic chemical structure of chitin and chitosan (CS) and schematic structure of graphene oxide (GO)

层纳米材料。GO 与石墨烯具有相似的单原子二维结构，但 GO 具有更大的比表面积。GO 含有一OH、—COOH 和—CO—官能团(图 1)，这些含氧官能团使其具有亲水性、强吸附性、良好的生物相容性和稳定性等。GO 能以共价键或非共价键的方式和其他纳米材料结合，制备出性能更优异的复合纳米材料[8-12]。

CS、GO 是具有生物相容性、安全性和抗菌性等特性的材料，将 CS 和 GO 以各种方式制备成的复合材料具有优异的力学性能、生物活性和生物相容性，壳聚糖/氧化石墨烯 (CS/GO) 复合材料在酸性溶液中比较稳定、易从水溶液中分离，有更丰富的官能团作为吸附位点，对阴阳离子都具有良好的吸附能力，这比单独使用 CS 或 GO 更好[13-15]。目前，关于 CS/GO 复合材料的制备、表征及其在不同领域的应用，如药物递送系统、组织工程支架等[16-18]，已有一些研究。在此背景下，本文综述了 CS/GO 复合材料在药物载体、伤口敷料、组织工程支架、污染物吸附、食品保鲜 5 个方面的研究现状，图 2 为本文综述的 CS/GO 复合材料的应用及优势。

1 CS/GO

由于 CS 的主链上有丰富的氨基和羟基活性基团，很容易通过共价键、氢键、静电相互作用等各种相互作用来修饰 CS，从而克服其力学性能和溶解度差的缺陷[19]。GO 表面有大量的含氧极性基团，如羟基、环氧基和羧基，它们在水中具有



图2 CS/GO 复合材料的应用及优势

Fig. 2 Application and characteristics of CS/GO composites

优异的分散性，能与许多聚合物发生物理或化学相互作用，从而可以获得具有更好的力学和其他功能特性的材料[20-21]。CS 表面存在的大量氨基能与 GO 表面的含氧官能团发生酰胺化反应，形成—NHCO—键，从而形成结构稳定的 CS/GO 复合材料(图 3)。将 CS 与 GO 复合可以得到具有优异力学性能的复合材料，而 GO 在 CS 基体中的良好分散是提高复合材料力学性能的基础。Pan 等[22]将 GO 片层与 CS 溶液共混，制备出了高强度、延展性好的纳米薄膜，CS/GO 纳米薄膜断层处的弹

性模量、拉伸强度、伸长率相比纯 CS 膜分别提高了 51%、93%、41%。这是由于 GO 片层在 CS 基体中均匀分布，避免了其团聚造成的应力集中，增大了两者间的界面面积，这有利于基体中的应力向单片层递，从而提高了 CS/GO 复合材料的力学性能。并且通过改善 GO 与 CS 间的界面相互作用强度，可以显著提高 CS/GO 复合材料的力学性

能。Han 等^[23]通过溶液共混法制备了 CS/GO 薄膜，GO 以分子尺度在 CS 基体中分散良好，二者通过物理交联以及化学键相结合，GO 的引入使得复合材料的内部结构更加密实。结果表明，在湿态条件下，CS/GO 复合薄膜的抗拉强度是纯 CS 膜的 3 倍。

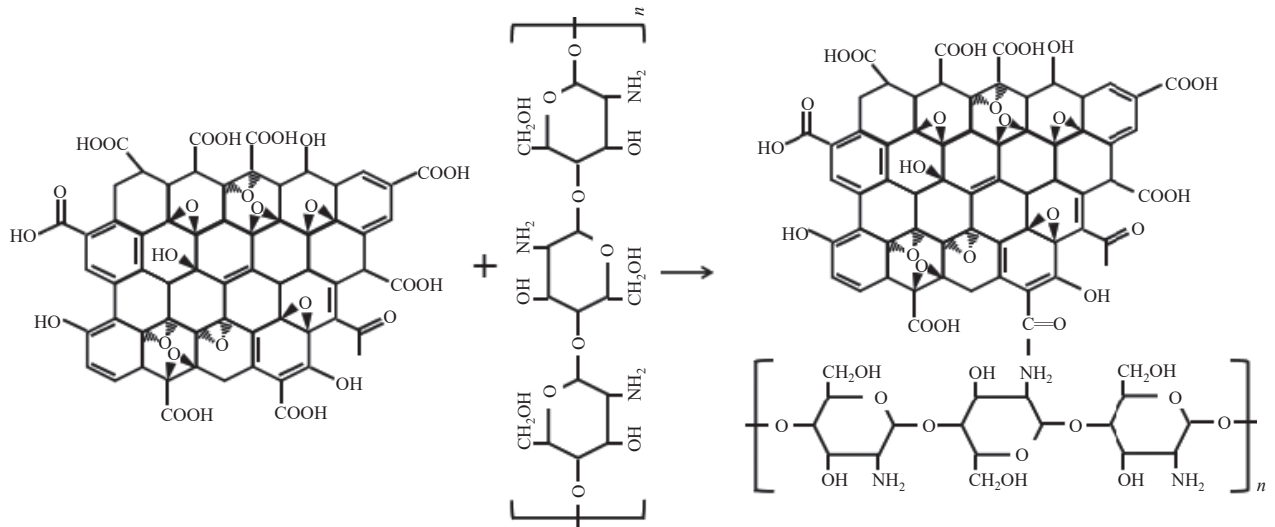


图 3 CS/GO 合成示意图

Fig. 3 Schematic diagram of CS/GO oxide synthesis

目前，CS/GO 复合材料的制备方法主要有共混法、纺丝法、凝胶法、冷冻干燥法等^[24-26]，且 CS/GO 复合材料可以制备成水凝胶、纳米颗粒、薄膜、多孔材料等形式(图 4)^[27-30]。共混法是将 GO 分散于 CS 酸性溶液中，加入交联剂(可提高 GO 在 CS 基质中的分散能力)，采用机械搅拌或超声处理使其混合均匀。共混法简便易操作，可以控制 GO 的体积分数等参数，缺点是难以彻底破坏 GO 片层间的范德华力和 π - π 相互作用，GO 易团聚，难以实现粒子的均匀分散。纺丝法是纺丝液在外力或电场作用下进行喷射纺丝形成纤维，包括湿法纺丝法和静电纺丝法，过程简单、直接，

纺丝法所得 CS/GO 排列有序规整、结构密实，易于工业化大规模生产。凝胶法根据不同的介质分为水凝胶法和气凝胶法，水凝胶通常在高于室温下制备，而气凝胶则通过冷冻干燥或临界干燥溶剂制备。水凝胶干燥可得气凝胶，气凝胶水化后可得水凝胶。与水凝胶相比，气凝胶具有更明显的各向异性，同时多孔形貌更为突出。CS 的活性官能团和 GO 的含氧官能团之间的相互作用便是形成凝胶的驱动力。在凝胶体系中，GO 片层在 CS 链间起“交联剂”的作用。冷冻干燥法是将聚合物溶液置于低温环境下，由制冷剂间接导热使物料中所含的水分冻结成冰，再通过抽真空并加

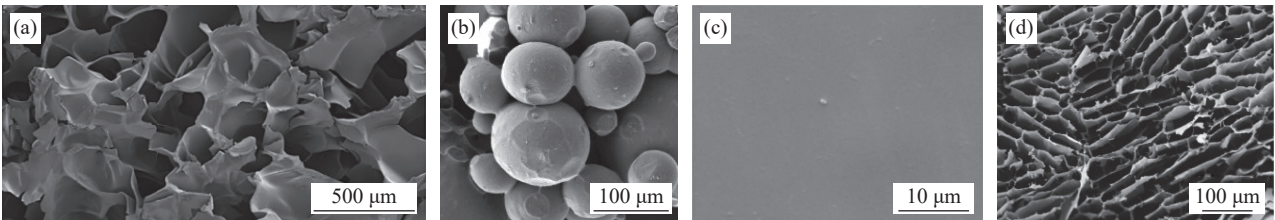


图 4 不同形式 CS/GO 复合材料的扫描电镜图：(a) 水凝胶^[27]；(b) 纳米颗粒^[28]；(c) 薄膜^[29]；(d) 多孔材料^[30]

Fig. 4 SEM images of different CS/GO composites: (a) Hydrogel^[27]; (b) Nanometer particle^[28]; (c) Thin film^[29]; (d) Porous material^[30]

热使冰升华，这是一种在低温和真空条件下制备复合材料的新途径。冷冻干燥法不仅可以赋予材料不同尺寸、形貌可控的连续多孔状结构，而且操作简便、经济环保，因此近年来广泛用于制备聚合物多孔材料。

2 药物载体

CS 具有生物降解性、生物相容性、膜渗透性、粘附性和无毒性，GO 具有较大的比表面积、能与疏水化合物相互作用、对生物成分相对惰性、可以装载大量药物^[31-32]，且 GO 能为 CS 等生物材料提供机械强化，因此将 CS 和 GO 进行复合可以使其成为高效药物传递系统的载体材料。

李旭蕊^[33]以平阳霉素为目标药物制备了用于直肠给药的 CS/GO 水凝胶，引入 GO 后，水凝胶内部具有更稳定的三维孔隙结构，且其储能模量得到较大的提升，这使复合凝胶的力学性能得到增强、载药率得到提升。二者间大量的氢键交联

使 CS/GO 水凝胶更容易在体内进行胶凝，从而适用于直肠给药。Pooresmaeil 等^[28]制备了递送阿莫西林的 CS/GO 微球，该微球具有更多的自由空间和孔隙，这使微球的溶胀率得以增大，且微球的溶胀率随 GO 含量的增加而增加。由于 CS 链的氨基官能团在酸性环境中发生质子化产生静电斥力，提高了 CS/GO 微球的溶胀速率，因此 CS/GO 微球在酸性条件下具有更高的药物释放量，这表明所制备的系统具有 pH 响应性和治疗胃部细菌感染的潜力。Kumar 等^[34]制备了 CS/GO 纳米珠药物载体并用于研究甲硝唑药物 (MTD) 的缓释效果 (图 5)，将 MTD 加入 CS/GO 中后，纳米珠的平均孔径减小，这表明药物是封装在 CS/GO 纳米珠的多孔结构中。该纳米珠具有的较高溶胀性、力学性能、孔隙率以及较大的表面积，可以持续、延长和控制药物的释放。表 1 为 CS/GO 复合材料负载不同药物的缓释效果。

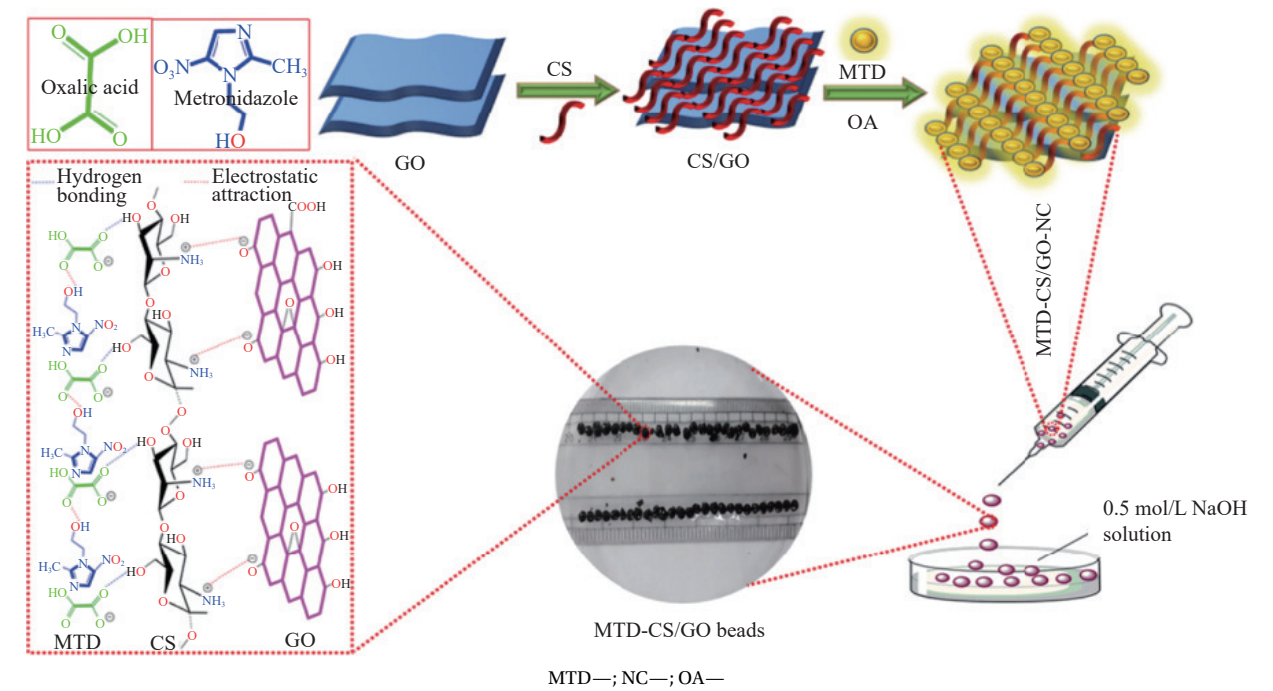


图 5 CS/GO 负载甲硝唑药物的制备步骤^[34]

Fig. 5 Preparation steps of metronidazole drugs loaded with CS/GO^[34]

为研究药物控制输送系统，Erol 等^[35]制备了负载氟比洛芬的 CS/GO 纳米颗粒，该纳米颗粒中存在氟比洛芬特定峰的波数，这表明药物负载过程中未改变氟比洛芬的晶体结构。因 CS 的极性—NH₂、—OH 与 GO 的 —COOH、>O、—OH 之间的氢键相互作用，以及带正电的 CS 和带负电

的 GO 之间的静电引力，这些相互作用使 CS/GO 具有更高的热稳定性。GO 的存在为药物从纳米颗粒中扩散到释放介质中提供了很长的途径，氢键、 π - π 堆积作用以及 CS/GO 与药物之间的相互作用降低了药物的初次突释，这使药物的释放更可控和持久。Sun 等^[36]制备了负载党参多糖 (CPP)

表 1 CS/GO 复合材料对不同药物的释放效果^[34]

Table 1 Release efficacy of CS/GO composites on different drugs^[34]

Carrier material	Carrier format	Drug	Release time/h
CS/GO	Gel	Ibuprofen	100
	Gel	Sumatriptan	50
	Thin film	Camptothecin	72
	Thin film	Famotidine	12
	Nanometer particle	Metronidazole	84
	Nanometer particle	Folic acid	72

的 CS/GO 纳米颗粒，并研究其对巨噬细胞免疫功能的影响。与 CS/GO、CPP 相比，CS/GO 纳米颗粒的热重质量损失最少，且纳米颗粒中存在多糖的特征吸收峰，这表明 CS/GO 纳米颗粒具有更好的热稳定性且仍具有多糖的特征。有研究发现纳米多糖能够通过 NF- κ B 信号通路激活巨噬细胞^[37]，因此当巨噬细胞被激活，不同的上游途径就会汇聚在高分子量 IkB 激酶复合物上，这可导致 NF- κ B 从细胞质中释放并易位到细胞核中，激活特定的靶基因，以致复合材料能促进巨噬细胞产生更多的 NO、促进 F4/80 蛋白表达、提高 CSCD40 和 CD86 细胞因子的表达活性，从而进一步增强细胞的免疫功能。

利用 CS/GO 复合材料的大比表面积和孔隙结构，可以实现提高药物负载量、提高药物稳定性及生物利用度，可以实现药物的可控释放，延长药物在体内的作用时间，进而提高疗效。CS/GO 复合材料可以实现特异地识别并将药物传递到靶器官，从而提高药物的选择性和疗效。且将 GO 引入 CS 中可以增加复合材料的力学性能，这有助于提高药物的传输效率和治疗效果。但 GO 作为纳米填料加入 CS 的孔中可能使药物的扩散变得困难，从而使药物的释放减缓。

3 伤口敷料

传统的创面敷料，如绷带、纱布等，存在抗菌性差、止血效果低、移除时可能造成继发性损伤的问题^[38]。而 CS 和 GO 都是较好的抗菌材料，并且 CS/GO 复合材料具有足够的力学性能、抗炎性和组织粘附性，因此 CS/GO 材料在伤口愈合中得到广泛的应用。

为研究 CS/GO 复合材料作为伤口敷料的可用性，徐聪聪^[39]制备了 CS/GO 止血海绵，其损耗模量与储能模量的比值远小于 1 表明该止血海绵处

于凝胶状态，并具有较好的力学性能。引入 GO 后，止血海绵的孔隙率得到显著增加，从而显著提高了海绵材料的液体吸收能力，这有助于止血材料迅速吸收溢出的血液，并实现伤口表面血液成分的富集，从而促进止血。因 GO 本身丰富的负电荷会中和 CS 的正电效应，使系统呈现表观近乎电中性，从而减少材料和血痂(血细胞)的界面电荷吸引，因此 CS/GO 止血海绵具有优异的组织粘附性和对血痂的弱粘附力使其能与内皮组织很好地贴合而不易掉落，还避免了在剥离材料的过程中引发组织残留和破坏受损血管表面。并且将 CS/GO 止血海绵贴合于伤口处还能防止外部细菌侵入导致伤口感染。Feng 等^[27]制备了可注射 CS/GO 水凝胶，CS 和 GO 之间的非共价相互作用的动态可逆断裂和重组使水凝胶具有可注射性和自愈合能力。CS 和 GO 之间的强非共价相互作用导致的网络交联密度的增加使水凝胶的孔隙结构得到改善，这有利于细胞的粘附和增殖，从而促进伤口愈合。并且水凝胶具备的良好吸水性能可以长期保持湿润的环境，这也有利于止血和伤口愈合。Lin 等^[40]制备的 CS/GO 止血海绵具有良好的力学性能，且海绵的形状可以任意切割，可以满足止血部位的不同体积和表面积。止血海绵的多孔结构还能刺激其与红细胞和血小板的界面反应，从而提高止血效率。与纱布海绵相比，CS/GO 止血海绵的快速吸收能力可促进巡航，达到快速止血效果。Du 等^[41]通过热自由基聚合技术制备了亲水抗粘附的 CS/GO 海绵，该海绵具有稳定的力学性能、快速的流体吸收能力和强烈的内外在凝血刺激。在体内严重出血模型中，CS/GO 海绵的止血效率显著优于市售止血敷料，且 CS/GO 海绵的剥离力减少了 79.3%。

CS/GO 复合材料提供的微环境能抑制伤口感染、减少并发症的发生，并促进伤口的愈合和再生。CS/GO 复合材料具有良好的力学性能和柔韧性能为创伤部位提供一定的物理支撑，保护伤口免受外界刺激和损伤。但复合材料的适用范围会因伤口类型和特殊情况而有所局限，其适用范围需要根据实际情况进行评估和选择。

4 组织工程支架

三维多孔支架是一种支撑物，允许细胞从周围组织中侵袭，并为细胞迁移、增殖、分化和矿化提供了一个合适的环境^[42]，因此受损的组织有

望从支架上再生。因 CS 具有生物相容性、生物降解性以及抗菌活性，且 CS 的结构与天然骨骼和软骨中的糖胺聚糖相似^[43]，这使 CS 成为理想的组织工程材料。而 GO 具有有限的细胞毒性、较高的力学性能、能响应电信号传导^[44]。因此将 CS 和 GO 进行复合，可以得到具有导电性的性能优良的组织工程支架材料。

Yang 等^[45]制备了用于大鼠脊髓治疗研究的具有导电性的 CS/GO 支架，支架具有的多孔结构支持组织生长、神经元迁移和代谢废物排出，而具有导电性的神经支架可以桥接坐骨神经损伤并引导神经元的生长。CS/GO 支架能诱导神经细胞长入 CS 分子链之间的孔隙中，诱导再生组织中的血管生成，并在支架孔隙中促进神经元迁移(图 6)和神经组织再生，从而促进受损神经组织的修复。刘杨等^[30]制备了 CS/GO 支架并将 MC3 T3 成骨细胞接种于其中，支架的内部孔洞是具有更大尺寸且更规则的矩形，这有利于细胞从外界向材料的内部发生迁移；其孔洞内壁是具有微皱褶的片层结构，这为支架结构的稳定性提供了保障，也为细胞粘附和细胞外基质的沉积提供了位点。结果表明 MC3 T3 细胞能在支架上较好地粘附和生长，且支架对 MC3 T3 细胞没有毒性。Wong 等^[46]将人骨肉瘤细胞系 MG63 接种到 CS/GO 支架上，接种后第 3 天，MG63 细胞在 CS/GO 支架上的细胞活力为 95.84%，与 CS 支架相比具有显著性差异；在骨诱导培养 7 天后，与 CS 支架相比 CS/GO 支架

表现出了显著较高的碱性磷酸酶活性。Shamekhi 等^[47]制备了用于人关节软骨细胞研究的 CS/GO 支架，该研究在高热和潮湿的环境中制备 CS/GO 支架有助于增加孔壁的强度。将关节软骨细胞接种到 CS/GO 支架和 CS 支架中，CS/GO 支架上的软骨细胞呈球形形态，且可以观察到片状细胞外基质沉积，而 CS 支架中的软骨细胞的形态处于拉伸状态，细胞外基质沉积量较低。该研究结果支持了“支架刚度的增加会导致软骨细胞形态的保存和增殖的增加”这一假设。Jiang 等^[48]制备了用于心脏组织工程研究的 CS/GO 导电支架，该 CS/GO 支架呈海绵状多孔结构，具有更好的膨胀率、孔隙率和导电率。与非 GO 支架相比，CS/GO 支架上有更多的心脏 H9 C2 细胞附着，这说明其具有更好的细胞活力以及细胞间的相互作用更好，同时 CS/GO 支架上的 CX-43 基因(电信号传导)的表达上调了 2.3 倍，并且在没有外源性电刺激的情况下增强了特异心肌蛋白和基因的表达。

CS 和 GO 具有的良好生物相容性使其能很好地与周围组织结合，减少排斥反应。CS/GO 复合材料的较大比表面积和孔隙结构有助于细胞的附着、迁移和增殖，从而促进组织再生和修复；其具有的优异力学性能和导电性能可以提供物理支撑和电刺激，从而促进细胞的分化及组织的形成。但 CS/GO 复合材料的适用范围可能受限于组织类型和特殊情况，且复合材料的制备成本相对较高，这可能限制其规模化应用。

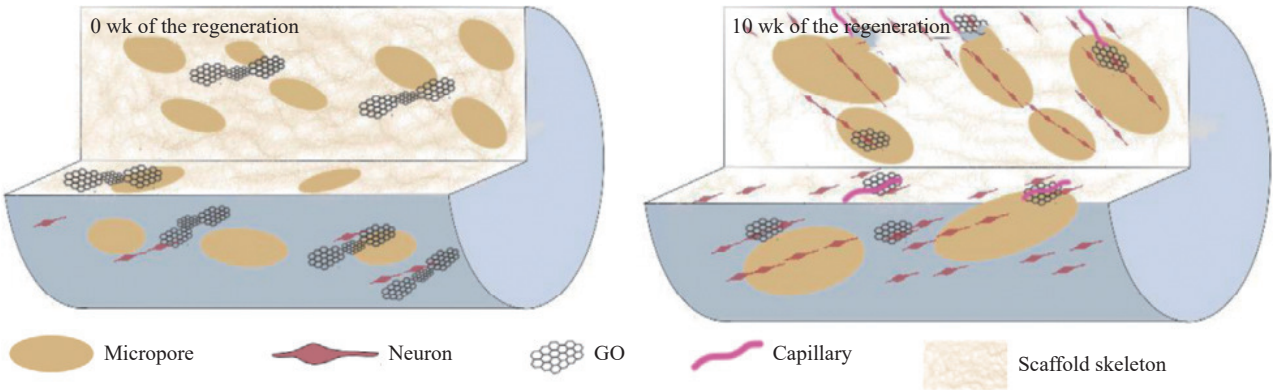


图 6 神经元在 CS/GO 支架中的迁移^[45]
Fig. 6 Neuron migration in the CS/GO scaffold^[45]

5 污染物吸附

目前，有许多材料可以作为有效的吸附剂材料，例如高分子材料、碳基材料、硅胶材料等^[49-51]。

但这些材料只对某一类型的污染物具有较高的去除能力，对其他类型污染物的去除能力较差。CS/GO 复合材料具有比表面积大、官能团数量多

且种类丰富等优点^[52], 这使其可以有效地吸收有机化合物和金属离子, 因此, 可以将 CS/GO 复合材料开发为具有高吸附能力的广谱吸附剂材料。

因 GO 上的含氧官能团为带负电的活性吸附位, CS 上的氨基则为带正电荷的吸附位, GO 片层的未氧化区则是 π 共轭活性吸附位置, CS 链段和 GO 片层上的活性官能团则可促进氢键的形成, 这使 CS/GO 复合材料具备良好的吸附性能^[25]。Vo 等^[53] 制备了具有网状结构的 CS/GO 水凝胶, 并用于不同的污染物的去除研究。与 GO 相比, CS/GO 水凝胶具有更高的热稳定性, 且其网状结构提高了对染料去除能力。CS/GO 水凝胶对染料的去除能力会随其组成发生变化, 当 GO 的含量增加时, CS/GO 水凝胶对阳离子染料(亚甲基蓝 MB、罗丹明 RhB) 的去除能力更高, 而 CS 的含量增加时 CS/GO 水凝胶对阴离子染料(甲基橙 MO、刚果红 CR) 去除能力更高, 该研究证明了 CS/GO 复合水凝胶可以作为各类水体污染物的广谱吸附剂。郭永梅等^[54] 制备了可吸附 MB 和 CR 的 CS/GO 薄膜, 并研究其吸附分离效果, 二者通过静电力和氢键相互作用进行复合。CS/GO 薄膜具有稳定的热化学性质, 且其表面形貌和孔隙可以通过组装层数进行调控。该研究表明 CS/GO 薄膜对 MB 和 CR 的渗透率随组装层数增加而下降, 截留率随组装层数增加呈上升趋势, 且 CS/GO 薄膜对带正电荷的 MB 具有优先选择吸附性。Faheem 等^[55] 制备了用于水净化研究的 CS/GO 水凝胶, CS 和 GO 以较弱的作用力进行结合, 没有发生化学反应产生新物质。用 CS/GO 水凝胶处理自制的 CuSO_4 、 ZnCl_2 和 NiSO_4 水样品, 结果显示 CS/GO 水凝胶成功降低了废水中污染物的浓度, 并且样品的颜色发生明显的变化, 且所有经 CS/GO 水凝胶处理的样品的透射率显著增加, 这表明 CS/GO 水凝胶可用于去除水中的 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 离子。龚育等^[56] 制备了可吸附 Nb 的 CS/GO 微球, 该研究中 CS 与 GO 之间主要为氢键和静电作用等物理作用, 且 GO 均匀分散在 CS 中。当 $\text{pH}=3$, GO 为 5 wt% 时, CS/GO 的吸附率最大。用 CS/GO 微球对 Nb 进行吸附洗脱并循环 3 次, 每一次的吸附率均大于 99%, 洗脱率分别为 84.9%、88.0%、88.2%, 结果表明其吸附率和洗脱率没有出现明显降低, 说明其循环使用性能良好。

CS/GO 复合材料具有的较大的比表面积和孔

隙结构能提高其吸附能力, 从而能对有机化合物和金属离子进行高效吸附和固定。CS 和 GO 均为天然材料, 具有良好的生物降解性和生物相容性, 不会对环境 and 人体造成污染和危害, 并且可以通过再生或再生处理恢复复合材料的吸附性能, 从而延长复合材料的使用寿命。但复合材料的吸附容量可能受到比表面积和孔隙结构的限制, 这对于高浓度的物质吸附可能存在限制, 且 CS/GO 复合材料的制备成本相对较高, 这制约了其规模化应用。

6 食品保鲜

近年来, 消费者对非加工食品和延长食品贮存时间的需求日益增长, 以及金属和塑料包装会影响人体健康和造成环境等问题^[57], 促使食品工业引入经济环保、具有抗菌功能的天然化合物作为食品包装材料。而 CS 具有抗菌活性, GO 具有稳定剂作用, 因此将 CS 和 GO 复合, 可以得到具有良好力学性能和热稳定性、对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌^[58-59] 具有抗菌活性的食品包装材料。

de Paiva 等^[29] 制备了用于甜瓜保鲜的 CS/GO 薄膜, 在 CS 基薄膜中加入 GO 不会引起 CS 的形态改变, 同时能增加其拉伸强度和杨氏模量, 能降低其水蒸气透过率以及微生物生长率, 因此 CS/GO 薄膜在储存过程中可以保存水果的理化质量、能有效地保持水果的外观, 且 CS/GO 薄膜比 CS 薄膜能更有效地抑制金黄色葡萄球菌。刘括等^[60-61] 制备了用于火龙果和荔枝保鲜的 CS/GO 保鲜剂, CS/GO 保鲜剂可以在果皮表面形成均匀且完整的保鲜膜, 与 CS 保鲜剂和蒸馏水相比, CS/GO 保鲜剂具有最缓慢的失重率上升趋势和可滴定酸含量下降速度, 可以有效地抑制果实中的可溶性固溶物的分解, 因此 CS/GO 保鲜剂保鲜的果实具有更长的贮藏寿命, 并能有效减缓果实内部的水分和营养物质流失, 使保鲜的果实具有更高的好果率。施昌谷等^[62] 制备了 CS/GO 薄膜, 并将其用于食品包装纸研究, 该研究将 CS 和 GO 进行复合, 增强了 CS/GO 薄膜食品包装纸的拉伸强度, 且在一定限度内, GO 的含量越高, 其拉伸强度越高, 水蒸气及油脂透过率越小, 油脂氧化程度越低。这使 CS/GO 薄膜在生鲜猪肉保鲜应用中表现出了良好的护色效果, 并能有效地保持生鲜猪肉的弹性, 且 CS/GO 薄膜对肉品的蛋白质以及蛋白胶体结构等具有一定的保护作用。

CS/GO 复合材料具有的良好吸附性能和抗氧化性能能够延缓食品的氧化和腐败过程,延长食品的保鲜期。复合材料还能保持食品的湿度和质量,防止食品的变质和质量下降,且 CS 和 GO 皆为环境友好型材料。但复合材料的比表面积和孔隙结构可能会限制其吸附容量,因此其对高湿度和高气味食品的保鲜效果可能受限,且复合材料的吸附选择性可能受到食品成分和特性的限制,无法完全实现对所有物质的高效吸附。

7 结语与展望

将壳聚糖/氧化石墨烯 (CS/GO) 复合,可以实现优势互补,从而得到兼具优异力学性能、生物活性和生物相容性的复合材料。CS/GO 复合材料的大比表面积、丰富的氨基及含氧官能团,使其在药物和生物大分子递送材料中占据很大优势,将其应用于药物传递系统,有望实现药物的靶向传递、控制释放和提高多种药物的疗效。CS/GO 复合材料能为细胞的迁移、增殖、分化提供适宜的环境,具有良好的骨诱导活性,对革兰氏阴性菌和革兰氏阳性菌都具有高抗菌活性,因此,CS/GO 纳米复合材料在组织工程和伤口敷料材料中发挥着极其重要的作用。此外,CS/GO 复合材料中含有的环氧化物、羧基、羟基等活性官能团,赋予其良好的生物相容性、较高的吸附能力和生物降解能力,这使其能在水处理和制药领域得到应用。

近年来,随着科研探索的持续深化,CS/GO 复合材料的综合性能已取得了显著进步,但以下几个方面仍需进一步的研究与优化:(1)虽然 CS/GO 复合材料在体内研究方面已经取得了进展,但其临床转化尚未成功,而许多工作都是建立在临床层面上的,为了充分开发利用 CS/GO 复合材料,研究者们需要开展更多的临床研究,以便更好地理解其作用机制,这将为 CS/GO 复合材料在生物医学领域的更广泛应用提供理论基础。(2)已有的研究主要集中在药物负载和重金属离子的吸附上,对食品领域的相关研究较少,因此需要更多的研究来了解它们对食品保鲜和防腐的影响,进而获得绿色、安全、可降解的食品包装材料。(3)目前 CS/GO 复合材料的合成成本较高,因此,如何制备出低成本、高质量、高性能的 CS/GO 复合材料是未来的一个重要研究课题。

参考文献:

- [1] 刘建新. 壳聚糖材料的制备及其应用研究进展 [J]. 纤维素科学与技术, 2023, 31(3): 60-66.
LIU Jianxin. Progress on the preparation and application of chitosan materials[J]. Journal of Cellulose Science and Technology, 2023, 31(3): 60-66(in Chinese).
- [2] 刘洁, 王娟, 李胜, 等. 壳聚糖的结构、功能及其在农业上的应用研究进展 [J]. 包装学报, 2023, 15(4): 21-28.
LIU Jie, WANG Juan, LI Sheng, et al. Research progress on structure and function of chitosan and its application in agriculture[J]. Packaging Journal, 2023, 15(4): 21-28(in Chinese).
- [3] 贾双珠, 李长安, 刘品祯, 等. 壳聚糖的应用研究进展 [J]. 精细与专用化学品, 2022, 30(1): 25-30.
JIA Shuangzhu, LI Chang'an, LIU Pinzhen, et al. Research progress of application for chitosan[J]. Fine and Specialty Chemicals, 2022, 30(1): 25-30(in Chinese).
- [4] 刘远远. 壳聚糖功能载体构建及其溶菌酶与蛋白酶固定化研究 [D]. 武汉: 华中农业大学, 2020.
LIU Yuanyuan. Fabrication of chitosan functional carriers and its application in lysozyme and protease immobilization[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2020(in Chinese).
- [5] AZMANA M, MAHMOOD S, HILLES A R, et al. A review on chitosan and chitosan-based bionanocomposites: Promising material for combatting global issues and its applications[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 185: 832-848.
- [6] LI L H, ZHOU C R. Tissue engineering: Scaffolds derived from chitosan[J]. Current Organic Chemistry, 2018, 22(7): 708-719.
- [7] MATICA M A, AACHMANN F L, TONDERVIK A, et al. Chitosan as a wound dressing starting material: Antimicrobial properties and mode of action[J]. International Journal of Molecular Sciences, 2019, 20(23): 5889.
- [8] RAZAQ A, BIBI F, ZHENG X X, et al. Review on graphene-, graphene oxide-, reduced graphene oxide-based flexible composites: From fabrication to applications[J]. Materials, 2022, 15(3): 1012.
- [9] 彭立. 氧化石墨烯复合碳化铌 MXene 人工角膜支架的构建及应用研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2022.
PENG Li. Construction and application of graphene oxide and niobium carbide MXene nanocomposite for artificial cornea scaffold[D]. Changsha: Central South University, 2022(in Chinese).
- [10] 王婷葛, 葛少华. 氧化石墨烯在生物医学领域方面应用的研究进展 [J]. 国际口腔医学杂志, 2017, 44(5): 591-595.
WANG Tingge, GE Shaohua. Research progress on the application of graphene oxide in the field of biomedicine[J].

- International Journal of Stomatology*, 2017, 44(5): 591-595(in Chinese).
- [11] 吴腾飞, 唐拴虎, 黄建凤, 等. 氧化石墨烯在农业领域的应用研究进展 [J]. 广东农业科学, 2023, 50(8): 126-135.
- WU Tengfei, TANG Shuanhu, HUANG Jianfeng, et al. Research progress on the application of graphene oxide in agriculture [J]. Guangdong. Agricultural Sciences, 2023, 50(8): 126-135(in Chinese).
- [12] 张笑娟, 魏琦峰, 任秀莲. 氧化石墨烯的制备方法、结构、性质及应用研究进展 [J]. 应用化工, 2022, 51(7): 2106-2112.
- ZHANG Xiaojuan, WEI Qifeng, REN Xiulian. Research progress of graphene oxide preparation methods, structure, properties and applications [J]. Applied Chemical Industry, 2022, 51(7): 2106-2112(in Chinese).
- [13] 张利芳. 氧化石墨烯/壳聚糖水凝胶对内皮祖细胞成血管功能的影响 [D]. 广州: 南方医科大学, 2021.
- ZHANG Lifang. Angiogenic effect of graphene oxide/chitosan hydrogel on endothelial progenitor cells [D]. Guangzhou: Southern Medical University, 2021(in Chinese).
- [14] 张文婧. 壳聚糖-氧化石墨烯的制备及其抗真菌性能的研究 [D]. 秦皇岛: 河北科技师范学院, 2023.
- ZHANG Wenjing. Preparation, characterization and antifungal properties of chitosan-graphene oxide [D]. Qinhuangdao: Hebei Normal University of Science & Technology, 2023(in Chinese).
- [15] 李亚峰, 侯瑞博. 壳聚糖/氧化石墨烯复合材料水处理技术研究进展 [J]. 水处理技术, 2023, 49(6): 1-7, 14.
- LI Yafeng, HOU Ruibo. Research progress on preparation of chitosan/graphene oxide composites and its application in wastewater treatment [J]. Technology of Water Treatment, 2023, 49(6): 1-7, 14(in Chinese).
- [16] 黄倩, 郝丽英, 贺龙龙, 等. 氧化石墨烯/壳聚糖复合涂层影响成骨细胞的生物学行为 [J]. 中国组织工程研究, 2023, 27(34): 5430-5435.
- HUANG Qian, HAO Liying, HE Longlong, et al. Graphene oxide-chitosan composite coating affects the biological behavior of osteoblasts [J]. Chinese Journal of Tissue Engineering Research, 2023, 27(34): 5430-5435(in Chinese).
- [17] POLITAIEVA N, YAKOVLEV A, YAKOVLEVA E, et al. Graphene oxide-chitosan composites for water treatment from copper cations [J]. Water, 2022, 14(9): 1430.
- [18] KAHYA N, ERIM F B. Graphene oxide/chitosan-based composite materials as adsorbents in dye removal [J]. Chemical Engineering Communications, 2022, 209(12): 1711-1726.
- [19] CROISIER F, JÉRÔME C. Chitosan-based biomaterials for tissue engineering [J]. European Polymer Journal, 2013, 49(4): 780-794.
- [20] JING X, MI H Y, NAPIWOCKI B N, et al. Mussel-inspired electroactive chitosan/graphene oxide composite hydrogel with rapid self-healing and recovery behavior for tissue engineering [J]. Carbon, 2017, 125: 557-570.
- [21] WAHID F, ZHAO X J, JIA S R, et al. Nanocomposite hydrogels as multifunctional systems for biomedical applications: Current state and perspectives [J]. Composites Part B: Engineering, 2020, 200: 108208.
- [22] PAN Y Z, WU T F, BAO H Q, et al. Green fabrication of chitosan films reinforced with parallel aligned graphene oxide [J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 83(4): 1908-1915.
- [23] HAN D L, YAN L F, CHEN W F. Preparation of chitosan/graphene oxide composite film with enhanced mechanical strength in the wet state [J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 83(2): 653-658.
- [24] 吕生华, 李莹杨, 杨文强, 等. 氧化石墨烯/壳聚糖生物复合材料的制备及应用研究进展 [J]. 材料工程, 2016, 44(10): 119-128.
- LYU Shenghua, LI Yingyang, YANG Wenqiang, et al. Research progress on preparation and application of graphene oxide/chitosan biocomposites [J]. Journal of Materials Engineering, 2016, 44(10): 119-128(in Chinese).
- [25] 姚庆达, 梁永贤, 王小卓, 等. GO/CS 的结构、性能及其在水处理中的应用研究进展 [J]. 材料导报, 2022, 36(4): 36-48.
- YAO Qingda, LIANG Yongxian, WANG Xiaozhuo, et al. Structure and performance of graphene oxide/chitosan composite and its application in water treatment: A review [J]. Materials Reports, 2022, 36(4): 36-48(in Chinese).
- [26] 刘相. 氧化石墨烯复合气凝胶的制备及其性能研究 [D]. 西安: 陕西科技大学, 2022.
- LIU Xiang. Preparation and properties of graphene oxide composite aerogels [D]. Xi'an: Shaanxi University of Science & Technology, 2022(in Chinese).
- [27] FENG W J, WANG Z K. Shear-thinning and self-healing chitosan-graphene oxide hydrogel for hemostasis and wound healing [J]. Carbohydrate Polymers, 2022, 294: 119824.
- [28] POORESMAEIL M, ASL E A, NAMAZI H. Simple fabrication of biocompatible chitosan/graphene oxide microspheres for pH-controlled amoxicillin delivery [J]. European Polymer Journal, 2021, 159: 110706.
- [29] DE PAIVA C A, VILVERT J C, DE MENEZES F L G, et al. Extended shelf life of melons using chitosan and graphene oxide-based biodegradable bags [J]. Journal of Food Processing and Preservation, 2020, 44(11): e14871.
- [30] 刘杨, 张中勋, 伍铭慧, 等. 氧化石墨烯修饰壳聚糖基支架的构建及其作为骨修复材料的研究 [J]. 常州大学学报 (自然科学版), 2018, 30(1): 87-92.
- LIU Yang, ZHANG Zhongxun, WU Minghui, et al. Prepara-

- tion of chitosan scaffold modified by graphene oxide and its potential applications as bone repair material[J]. Journal of Changzhou University(Natural Science Edition), 2018, 30(1): 87-92(in Chinese).
- [31] RAO Z Q, GE H Y, LIU L L, et al. Carboxymethyl cellulose modified graphene oxide as pH-sensitive drug delivery system[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 107: 1184-1192.
- [32] PRAMANIK N, RANGANATHAN S, RAO S, et al. A composite of hyaluronic acid-modified graphene oxide and iron oxide nanoparticles for targeted drug delivery and magnetothermal therapy[J]. *ACS Omega*, 2019, 4(5): 9284-9293.
- [33] 李旭蕊. 羧丁壳聚糖/氧化石墨烯复合温敏水凝胶的制备及直肠给药研究 [D]. 沈阳: 辽宁大学, 2022.
- LI Xurui. Preparation and rectal administration of hydroxybutyl chitosan/graphene oxide composite thermosensitive hydrogel[D]. Shenyang: Liaoning University, 2022(in Chinese).
- [34] KUMAR G, CHAUDHARY K, MOGHA N K, et al. Extended release of metronidazole drug using chitosan/graphene oxide bionanocomposite beads as the drug carrier[J]. *ACS Omega*, 2021, 6(31): 20433-20444.
- [35] EROL Ü H, GÜNCÜM E, İŞIKLAN N. Development of chitosan-graphene oxide blend nanoparticles for controlled flubiprofen delivery[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 246: 125627.
- [36] SUN M K, REN Z, WEI T T, et al. Preparation, characterization and immune activity of *Codonopsis pilosula* polysaccharide loaded in chitosan-graphene oxide[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 221: 1466-1475.
- [37] MONA A, MARZIEH M, SEYED M T, et al. Fabrication of aptamer decorated dextran coated nano-graphene oxide for targeted drug delivery[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 155: 218-229.
- [38] CAO S J, XU G, LI Q J, et al. Double crosslinking chitosan sponge with antibacterial and hemostatic properties for accelerating wound repair[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2022, 234: 109746.
- [39] 徐聪聪. 氧化石墨烯-壳聚糖复合止血海绵的制备及性能研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2020.
- XU Congcong. Research on preparation and properties of graphene oxide-chitosan composite sponge[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2020(in Chinese).
- [40] LIN X W, SHEN Y J, WANG L D. Multi-scale photoacoustic assessment of wound healing using chitosan-graphene oxide hemostatic sponge[J]. *Nanomaterials*, 2021, 11(11): 2879.
- [41] DU F L, WEN J A, LIU F, et al. Hydrophilic chitosan/graphene oxide composite sponge for rapid hemostasis and non-rebleeding removal[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2023, 316: 121058.
- [42] CROITORU A M, FICAI A, FICAI D, et al. Chitosan/graphene oxide nanocomposite membranes as adsorbents with applications in water purification[J]. *Materials*, 2020, 13(7): 1687.
- [43] YANG J, LONG T, HE N F, et al. Fabrication of a chitosan/bioglass three-dimensional porous scaffold for bone tissue engineering applications[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2014, 2(38): 6611-6618.
- [44] JING X, MI H Y, NAPIWOCKI B N, et al. Mussel-inspired electroactive chitosan/graphene oxide composite hydrogel with rapid self-healing and recovery behavior for tissue engineering[J]. *Carbon*, 2017, 125: 557-570.
- [45] YANG B, WANG P B, MU N, et al. Graphene oxide-composited chitosan scaffold contributes to functional recovery of injured spinal cord in rats[J]. *Neural Regeneration Research*, 2021, 16(9): 1829-2835.
- [46] WONG S H M, LIM S S, TIONG T J, et al. Preliminary in vitro evaluation of chitosan-graphene oxide scaffolds on osteoblastic adhesion, proliferation, and early differentiation[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2020, 21(15): 5202.
- [47] SHAMEKHI M A, MIRZADEH H, MAHDAVI H, et al. Graphene oxide containing chitosan scaffolds for cartilage tissue engineering[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 127: 396-405.
- [48] JIANG L L, CHEN D Y, WANG Z, et al. Preparation of an electrically conductive graphene oxide/chitosan scaffold for cardiac tissue engineering[J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2019, 188(4): 952-964.
- [49] 周国萍, 康成, 王士凡, 等. 纳米复合高分子重金属离子吸附材料的研究进展 [J]. 水处理技术, 2021, 47(8): 26-31.
- ZHOU Guoping, KANG Cheng, WANG Shifan, et al. Research progress on adsorption of heavy metal ions materials based on nanocomposite polymer[J]. *Technology of Water Treatment*, 2021, 47(8): 26-31(in Chinese).
- [50] 蒋达, 吴雪兰, 龙红明, 等. 碳基材料表面改性及吸附性能的研究进展 [J]. *应用化工*, 2023, 52(7): 2178-2183.
- JIANG Da, WU Xuelan, LONG Hongming, et al. Research progress on surface modification and adsorption properties of carbon-based materials[J]. *Applied Chemical Industry*, 2023, 52(7): 2178-2183(in Chinese).
- [51] 霍香岩, 许嘉兴, 严泰森, 等. 吸附式空气取水物理吸附材料研究进展 [J]. *科学通报*, 2023, 68(11): 1392-1405.
- HUO Xiangyan, XU Jiaxing, YAN Taisen, et al. Research

status of physical sorbents for sorption-based atmospheric water harvesting[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2023, 68(11): 1392-1405(in Chinese).

[52] 李亚峰, 侯瑞博. 壳聚糖/氧化石墨烯复合材料水处理技术研究进展 [J]. 水处理技术, 2023, 49(6): 1-7, 14.

LI Yafeng, HOU Ruibo. Research progress on preparation of chitosan/graphene oxide composites and its application in wastewater treatment[J]. *Technology of Water Treatment*, 2023, 49(6): 1-7, 14(in Chinese).

[53] VO T S, VO T T B C, SUK J W, et al. Recycling performance of graphene oxide-chitosan hybrid hydrogels for removal of cationic and anionic dyes [J]. *Nano Convergence*, 2020, 7(1): 4.

[54] 郭永梅, 邱宇. 聚丙烯酸/氧化石墨烯-壳聚糖复合膜的制备及其对染料的吸附分离 [J]. 高分子通报, 2023, 36(12): 1725-1733.

GUO Yongmei, QIU Yu. Preparation of poly(acrylic acid)/graphene oxide-chitosan composite membrane and the adsorption and separation on dyes[J]. *Polymer Bulletin*, 2023, 36(12): 1725-1733(in Chinese).

[55] FAHEEM S, SOHAIL M, HUSSAIN F, et al. Synthesis and characterization of chitosan and graphene oxide to form a nano-composite hydrogel for the removal of heavy metal ions[J]. *Journal of Water Chemistry and Technology*, 2021, 43(1): 22-28.

[56] 龚育, 孔亚飞, 马真真, 等. 氧化石墨烯/壳聚糖复合微球的制备及其对铈的吸附性能 [J]. 冶金分析, 2017, 37(8): 15-20.

GONG Yu, KONG Yafei, MA Zhenzhen, et al. Preparation of graphene oxide/chitosan composite beads and its adsorption performance for nibium[J]. *Metallurgical Analysis*, 2017, 37(8): 15-20 (in Chinese).

[57] 尹爽, 陈沛嘉, 余维粤, 等. 可生物降解聚酯抗菌功能化研究进展 [J]. 塑料, 2023, 52(5): 128-133, 161.

YIN Shuang, CHEN Peijia, YU Weiyue, et al. Recent progress on antibacterial functionalization of biodegradable polyester[J]. *Plastics*, 2023, 52(5): 128-133, 161(in Chinese).

[58] WRONSKA N, ANOUAR A, EL Achaby M, et al. Chitosan-functionalized graphene nanocomposite films: Interfacial interplay and biological activity[J]. *Materials*, 2020, 13(4): 998.

[59] HAMMI N, WRONSKA N, KATIR N, et al. Supramolecular chemistry-driven preparation of nanostructured, transformable, and biologically active chitosan-clustered single, binary, and ternary metal oxide bioplastics [J]. *ACS Applied Bio Materials*, 2019, 2(1): 61-69.

[60] 刘括, 叶肖杏, 张培, 等. 氧化石墨烯/壳聚糖复合保鲜剂对火龙果保鲜性能的影响 [J]. 玉林师范学院学报, 2019, 40(5): 77-83.

LIU Kuo, YE Xiaoxing, ZHANG Pei, et al. Study on the preservative properties of pitaya by graphene oxide/chitosan compound preservative[J]. *Journal of Yulin Normal University*, 2019, 40(5): 77-83(in Chinese).

[61] 刘括, 王成国, 聂国朝. 氧化石墨烯-壳聚糖复合保鲜剂对“六月红”荔枝保鲜性能的研究 [J]. 食品科技, 2019, 44(7): 62-67.

LIU Kuo, WANG Chengguo, NIE Guochao. The preservative properties of "June red" litchi by graphene oxidechitosan compound preservative[J]. *Food Science and Technology*, 2019, 44(7): 62-67(in Chinese).

[62] 施昌谷, 邵明聪, 李文娟, 等. 壳聚糖/氧化石墨烯复合涂膜食品包装纸的研究 [J]. 中国食品学报, 2019, 19(7): 192-200.

SHI Changgu, SHAO Mingcong, LI Wenjuan, et al. Studies on food cellulose paper coated by chitosan/graphene oxide[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2019, 19(7): 192-200(in Chinese).