

基于 γ -聚谷氨酸的纳米颗粒制备及吸附性能的分析

林依依, 戴欣钰, 骆梦琦, 袁嘉蓉, 王家涛, 余作龙*, 魏云潇

浙江树人学院生物与环境工程学院, 浙江 杭州

收稿日期: 2022年9月4日; 录用日期: 2022年10月3日; 发布日期: 2022年10月10日

摘要

本文以壳聚糖(chitosan, CS)和 γ -聚谷氨酸(γ -polyglutamic acid, PGA)为主要原料, 加入三聚磷酸钠(sodium tripolyphosphate, STPP)、聚乙烯吡咯烷酮(polyvinylpyrrolidone, PVP)作为螯合剂与稳定剂, 制备纳米颗粒并用于重金属离子吸附。为探究基于PGA纳米粒对重金属离子 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 竞争性吸附特性的影响, 利用单因素及正交实验确定纳米颗粒的制备工艺, 并利用粒径分析仪对其粒径大小和粒径分布(particle size distribution, PDI)进行测定。结果表明, 最佳配比: PGA浓度为0.6%、STPP浓度为0.1%、PVP浓度为0.2%、CS浓度为0.02%时, 纳米颗粒的粒径大小为322.5 nm, PDI为0.144; PGA基纳米粒对 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 的吸附率分别为75.64%和82.35%。因此, 以生物基PGA和CS为原材料制备的纳米颗粒具有用于重金属离子吸附的潜力。

关键词

γ -聚谷氨酸, 壳聚糖, 纳米颗粒, 制备, 吸附性能

Preparation and Adsorption Property Analysis of Nanoparticles Based on γ -Polyglutamate Acid

Yiyi Lin, Xinyu Dai, Mengqi Luo, Jiarong Yuan, Jiatao Wang, Zuolong Yu*, Yunxiao Wei

Biology and Environment Engineering College, Zhejiang Shuren University, Hangzhou Zhejiang

Received: Sep. 4th, 2022; accepted: Oct. 3rd, 2022; published: Oct. 10th, 2022

*通讯作者。

文章引用: 林依依, 戴欣钰, 骆梦琦, 袁嘉蓉, 王家涛, 余作龙, 魏云潇. 基于 γ -聚谷氨酸的纳米颗粒制备及吸附性能的分析[J]. 环境保护前沿, 2022, 12(5): 936-944. DOI: 10.12677/aep.2022.125116

Abstract

Nanoparticles of γ -Polyglutamic acid (PGA) and chitosan (CS) as matrix were prepared by adding sodium tripolyphosphate (STPP), polyethylene pyrrolidone (PVP) as chelating agent and stabilizer. And the heavy ions adsorption of the products was evaluated. In order to investigate the effect of PGA nanoparticles on the competitive adsorption characteristics of heavy metal ions Cu^{2+} and Co^{2+} , single factor and orthogonal experiments were used to determine the preparation process of nanoparticles, and particle size analyzer was used to determine the size and distribution of nanoparticles. The results showed that when the optimal condition was 0.6% PGA, 0.1% STPP, 0.2% PVP and 0.02% CS, the particle size of the nanoparticles and the PDI was 322.5 nm and 0.144, respectively, and the adsorption rate of PGA-based nanoparticles for Cu^{2+} and Co^{2+} reached 75.64% and 82.35%, respectively. Therefore, nanoparticles prepared with bio-based PGA and CS as raw materials have the potential to be used for heavy metal ion adsorption.

Keywords

γ -Polyglutamic Acid (PGA), Chitosan (CS), Nanoparticles, Preparation, Adsorption Properties

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

近几年来,我国江河流域的污染已经覆盖了 80%以上,其中重金属污染,已经严重破坏了生态环境,并影响了我国经济的发展[1]。重金属如 Pb^{2+} 、 Co^{3+} 等,来源十分广泛,具有积累性强、不可被降解等特点[2]。动物食用受重金属污染的食品,会使重金属在体内长期存在,造成中毒、致畸、致癌等危害[3]。

目前吸附法因成本低、效率高等优点作为处理重金属污染水体较为常见的一种方法[4]。如改性树脂的吸附剂性能优异但却要回收多次[5];采用辐射诱导共聚法制备的聚乙烯吡咯烷酮/聚丙烯酸(PVP/AAc)共聚物水凝胶吸附重金属后很难被降解[6]。研究表明开发生物基原料如纤维素、壳聚糖、海藻酸钠等制备纳米颗粒、水凝胶等应用于水体中重金属的吸附,此类产品具有设计性强、比表面积大等优点[7] [8] [9]。 γ -聚谷氨酸(PGA)因含多个游离羧基而具备金属螯合性,在环境保护和污水处理等方面应用前景广阔[10]。PGA的羧基可与CS等带正电的物质通过静电作用改善产品的溶解性、缓释性、吸附性等[11] [12]。本文以PGA、CS等为基材,选择三聚磷酸钠(STPP)、PVP作为螯合剂与稳定剂制备纳米颗粒,能较好地吸附 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 等重金属离子,为提高资源利用率,推动绿色经济发展,满足对环保类产品的需求提供基础。

2. 实验部分

2.1. 试剂与仪器

γ -聚谷氨酸(分子量 200 万 Da)南京轩凯生物科技有限公司;壳聚糖(脱乙酰度 95%)阿拉丁试剂有限公司;聚乙烯吡咯烷酮、三聚磷酸钠、硝酸铜、硝酸钴、冰乙酸等国药集团化学试剂有限公司。

UV-765 紫外分光光度计上海精科电子有限公司;TG-16G 高速离心机常州市金坛勒普仪器有限公司;

MS-3000 马尔文激光粒度分析仪英国马尔文仪器有限公司；BGZ-140 数显恒温磁力搅拌器杭州仪表电机有限公司等。

2.2. 实验过程

2.2.1. PGA 基纳米颗粒的制备方法

称取一定质量的 STPP 加入到去离子水中配制成溶液，称取一定质量的 CS 加入 1% 醋酸溶液中配制成 CS 溶液，室温搅拌溶胀，静置 24 h 备用。称取一定质量的 PGA 和 PVP 加入到去离子水中配制成 PGA-PVP 溶液。将壳聚糖溶液置于 80 mL 烧杯中，将烧杯置于数显恒温磁力搅拌器上，把 STPP 溶液和 PGA-PVP 溶液混合后慢慢滴加到 CS 溶液中搅拌直至出现明显蓝色乳光，静置一段时间后不发生沉淀，制备流程图如图 1。将纳米悬浊液在 10,000 r/min 离心 30 min 后冻干获得样品。

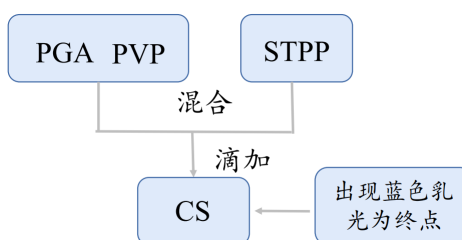


Figure 1. The flow chart of the preparation of polyglutamic acid-based nanoparticles

图 1. 聚谷氨酸基纳米粒的制备流程图

2.2.2. 单因素实验

1) PGA 浓度对纳米颗粒形成的影响

混合溶液中控制 STPP 浓度为 0.2%，PVP 浓度为 0.2%，改变 PGA 浓度溶液分别为 0.1%、0.2%、0.3%、0.4%、0.5%，分别配成五组含有不同 PGA 浓度的混合溶液，在不同浓度的 CS 溶液中分别滴入不同浓度的混合溶液，计算 PGA/CS 的质量比。

2) STPP 浓度对纳米颗粒形成的影响

混合溶液中控制 PGA 浓度为 0.1%，PVP 浓度为 0.2%，改变 STPP 浓度分别为 0.2%、0.4%、0.6%、0.8%、1%，分别配制成五组混合溶液，在 CS 溶液中分别滴入不同浓度的混合溶液，计算 PGA/CS 的质量比。

3) PVP 浓度对纳米颗粒形成的影响

混合溶液中控制 PGA 浓度为 0.1%，STPP 浓度为 0.2%，改变 PVP 浓度分别为 0.2%、0.4%、0.6%、0.8%、1%，分别配制成五组混合溶液，在 CS 溶液中分别滴入不同浓度的混合溶液，计算 PGA/CS 的质量比。

4) CS 浓度对纳米颗粒形成的影响

混合溶液中控制 STPP 浓度为 0.2%，PVP 浓度为 0.2%，PGA 浓度为 0.5%。将混合溶液分别滴入浓度为 0.01%、0.02%、0.04%、0.06%、0.08%、0.1% 的 CS 溶液中，观察混合溶液的浊度，通过冻干样品与加入原料的质量比计算收率。

2.2.3. 正交实验设计

在单因素的基础上，设计四因素三水平的正交实验，以形成纳米颗粒大小为指标进行试验，选用 $L_9(3^4)$ 正交表，因素水平见表 1。

Table 1. Orthogonal experimental level factor design**表 1.** 正交实验水平因素设计

	PGA 浓度(%)	STPP 浓度(%)	PVP 浓度(%)	CS 浓度(%)
1	0.4	0.1	0.1	0.02
2	0.5	0.2	0.2	0.04
3	0.6	0.3	0.3	0.06

2.2.4. 结构表征分析

称取一定质量制备好的 PGA 纳米颗粒的水溶液,利用马尔文纳米粒径激光分析仪配有 He-Ne 激光器 (633 nm), 散射检测角设置为 90°, 在温度为 25°C 的条件下, 测定 PGA 纳米颗粒水溶液的粒径(Z-Ave)、粒径分布(PDI)及表面电位(Zeta), 平行三次进行统计、分析[13]。

2.2.5. 红外光谱分析

利用傅里叶红外光谱仪 KBr 压片法对原料和冻干后的纳米颗粒的红外光谱进行采集。采集条件为: 25°C 下, 以 4 cm⁻¹ 分辨率, 在 500~4000 cm⁻¹ 波数范围内, 扫描 32 次, 得红外光谱图。

2.2.6. 纳米颗粒吸附重金属

1) Cu²⁺、Co²⁺标准曲线的建立

分别配制浓度为 0.01、0.02、0.03、0.04、0.05、0.06、0.07 mol/L 的 Cu²⁺溶液, 在波长 $\lambda_{\max} = 804$ nm 处测得吸光度值, 将实验数据进行线性拟合, 得到标准曲线。同理, 分别配制浓度为 0.04、0.06、0.08、0.1、0.12、0.14、0.16 mol/L 的 Co²⁺溶液, 测定其相对应的 $\lambda_{\max} = 512$ nm 处的吸光值, 作线性回归[14]。

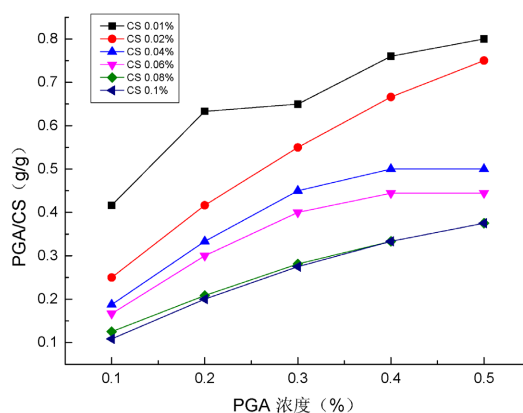
2) 纳米颗粒对重金属的吸附研究

取 100 mL 浓度为 0.5% 的 PGA 纳米颗粒水溶液, 加入重金属溶液配置成一定初始浓度溶液, 置于磁力搅拌器上以 200 r/min 的速度搅拌 4 h 后, 用 0.22 μm 滤膜过滤[15], 滤液用紫外分光光度计测定吸光度。根据标准曲线来计算吸光度对应的重金属浓度, 根据溶液初始浓度与吸附后的浓度的差值计算吸附量[16]、吸附率[14]。

3. 结果与讨论

3.1. 配方组成对纳米颗粒形成的影响

3.1.1. PGA 浓度对纳米颗粒形成的影响

**Figure 2.** Effect of PGA concentration on nanoparticle formation**图 2.** PGA 浓度对纳米颗粒形成的影响

由图 2 可知, 当 PGA 浓度为 0.5%、CS 浓度为 0.01% 时, PGA/CS 的质量比达到最大值, 为 0.75 g/g。当 PGA 浓度不变时, CS 浓度由 0.1% 降低为 0.01% 时, PGA/CS 质量比越大, 这是因为当 CS 浓度为 0.01% 时, PGA 含有大量的羧基, PGA 的加入能显著 ($P < 0.05$) 提高混合溶液的亲水性, 提高混合溶液的吸水率 [17]。吸水率越高, PGA/CS 质量比越大, 纳米颗粒形成量越多。为使纳米颗粒的形成量越多, 故选择 PGA 的浓度为 0.5%。

3.1.2. STPP 浓度对纳米颗粒形成的影响

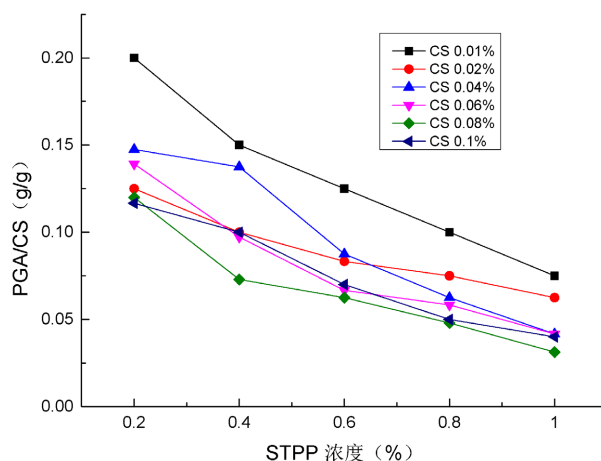


Figure 3. Effect of STPP concentration on nanoparticle formation
图 3. STPP 浓度对纳米颗粒形成的影响

由图 3 可知, PGA/CS 的质量比在 0.04 g/g~0.20 g/g 之间, 随着 STPP 浓度的不断增加, PGA/CS 质量比呈现出下降的趋势, 在 STPP 浓度为 0.2% 时, PGA/CS 质量比达到最大值, 为 0.2。STPP 浓度对于纳米颗粒的粒径大小并没有明显 ($P < 0.05$) 影响, 这是因为 STPP 释放的阴离子与 CS 释放的阳离子能够发生交联作用从而形成纳米颗粒, 当阴离子浓度与阳离子浓度接近时, 过量的 STPP 对纳米颗粒的粒径并无较大的影响 [18]。故选择 STPP 的浓度为 0.2%。

3.1.3. PVP 浓度对纳米颗粒形成的影响

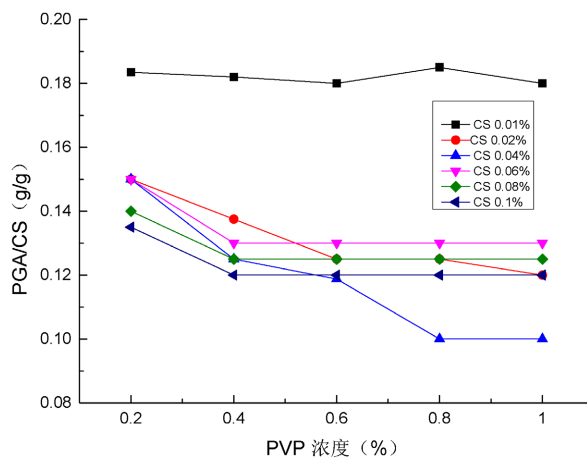


Figure 4. Effect of PVP concentration on nanoparticle formation
图 4. PVP 浓度对纳米颗粒形成的影响

由图4可知,随着PVP浓度的增加,PGA/CS的质量比虽然呈现出下降的趋势,但当PVP浓度为0.4%之后,就逐渐趋于平缓,在PVP浓度为1%,PGA/CS的质量比达到最小值,为0.12。当PVP浓度较低时,混合溶液的粘度较低,表面张力也较小,分散速度较快,在此情况下形成的纳米颗粒载体的量较小,粒子间相互碰撞的机会小,从而生成的纳米颗粒的粒径较小,混合溶液的体系较稳定[19]。故选择PVP浓度为0.2%。

3.1.4. CS浓度对纳米颗粒形成的影响

混合溶液中控制STPP(A)浓度为0.2%,PVP(D)浓度为0.2%,PGA浓度(C)为0.1%。将混合溶液分别滴入浓度为0.01%、0.02%、0.04%、0.06%、0.08%、0.1%的CS(B)溶液中,观察混合溶液的浊度如图5所示。

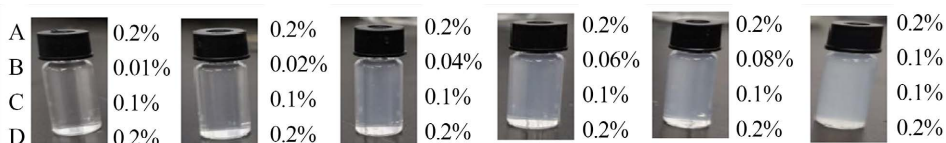


Figure 5. Effect of CS concentration on the amount of nanoparticles formed
图5. CS浓度对纳米颗粒形成量的影响

由图5可知,随着CS浓度的增加,混合溶液的颜色越来越深,收率越大,形成的纳米颗粒也越多,但当CS浓度在0.1%时,形成的纳米颗粒粒径较大,纳米颗粒间聚合度不完全,由于重力原因,静置过后容易产生沉淀,而CS浓度在0.01%时,体系颜色较浅,在此情况下形成的纳米颗粒较少,而且在该浓度下形成的纳米颗粒形状不稳定[20]。故选择CS浓度在0.02%~0.08%之间。

3.2. 正交实验结果分析

Table 2. Orthogonal experimental results

表2. 正交实验结果

序号	PGA(A)/%	STPP(B)/%	PVP(C)/%	CS(D)/%	粒径/nm
1	0.40	0.10	0.10	0.02	322.5
2	0.40	0.20	0.20	0.04	419.4
3	0.40	0.30	0.30	0.06	567.4
4	0.50	0.10	0.20	0.06	433.0
5	0.50	0.20	0.30	0.02	345.4
6	0.50	0.30	0.10	0.04	435.0
7	0.60	0.10	0.30	0.04	311.9
8	0.60	0.20	0.10	0.06	598.0
9	0.60	0.30	0.20	0.02	296.2
K1	1309.3	1067.4	1355.5	964.1	
K2	1213.4	1362.8	1148.6	1166.3	
K3	1206.1	1298.6	1224.7	1598.4	
k1	436.4	355.8	451.8	321.4	
k2	404.5	454.3	382.9	388.8	
k3	402.0	432.9	408.2	532.8	
R	34.4	98.5	69.0	211.4	
优化方案	A3	B1	C2	D1	

由表 2 实验结果可知, 纳米颗粒的粒径越小越稳定, 由极差可知, 影响纳米颗粒形成的因素的主要顺序为 $D > B > C > A$ 。即 CS 浓度最大, 表明 CS 的添加量对纳米颗粒形成的粒径影响最大, STPP 浓度次之, PGA 的浓度影响最小, 但 PGA 添加量不应该过多, 否则纳米颗粒表面逐渐变得多孔, 而导致形成的纳米颗粒结构过于疏松[21]。由均值大小可知, 最佳组合为 $D_1B_1C_2A_3$ 。

3.3. 红外光谱分析

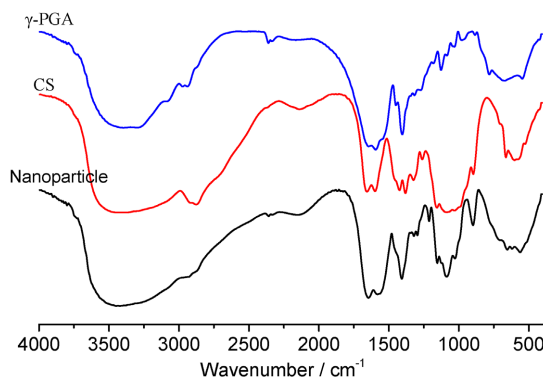


Figure 6. IR spectra of γ -PGA, CS and nanoparticles
图 6. γ -PGA、CS 和纳米颗粒的红外谱图

图 6 为原料 γ -PGA、CS 和产品纳米颗粒的红外光谱图, $3300\sim 3600\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为 O-H 和 N-H 的伸缩振动, 该峰具有较大的宽度和较大的强度, 其原因是分子间发生缔合作用而导致吸收峰宽度变大[22]。在 2945 cm^{-1} 处为饱和 C-H 键伸缩振动带。在 1645 cm^{-1} 和 1583 cm^{-1} 为酰胺基中 C=O 的伸缩振动带, 且该处出现吸收峰, 说明 γ -PGA 的羧基和 CS 的氨基通过静电作用实现离子交联。 1085 cm^{-1} 处的吸收峰为 C-O 的伸缩振动, 并且该吸收峰发生红移, 说明纳米颗粒的组分间发生了次级键的相互作用[23]。

3.4. 重金属吸附分析

根据实验数据得到 Cu^{2+} 溶液的标准曲线为 $y = 11.336x + 0.0034$, $R^2 = 0.9998$; Co^{2+} 溶液的标准曲线为 $y = 4.5136x + 0.0009$, $R^2 = 0.9997$ 。两种重金属离子浓度曲线线性关系良好, 符合实验要求。

在初始 pH 值的情况下, 溶液中能够存在较多的 H^+ , PGA 基纳米粒作为吸附剂, 其表面活性点羧基基团能够被质子化[24], 溶液中的 H^+ 与金属离子一同去竞争吸附位点, 所以重金属离子就难以被吸附剂吸附, 当溶液 pH 值处于偏中性或中性条件下羧基发生电离, 使纳米颗粒带负电的吸附位点增多, 此时溶液中带有正电荷的金属离子就能够被充分吸附。根据实验得出, pH 值为 6 时纳米颗粒对重金属的吸附率达到最大(如表 3 所示)。

Table 3. The adsorption effect of nanoparticles on heavy metals
表 3. 纳米颗粒对重金属的吸附效果

Cu^{2+}				Co^{2+}			
C_0 (mmol/L)	C (mmol/L)	Q (mmol/g)	E (%)	C_0 (mmol/L)	C (mmol/L)	Q (mmol/g)	E (%)
780	190	236	75.64	102	18	336	82.35

4. 结论

本文以 PGA、CS 为主要原料, 加入 STPP、PVP 作为螯合剂与稳定剂, 制备纳米颗粒。通过单因素

对纳米颗粒形成量的影响,以正交实验考察其粒径大小和粒径分布,并探究了 PGA 基纳米粒对重金属离子 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 吸附特性的影响,对二者都有较好吸附,以生物材料 PGA 和 CS 为原材料制备的纳米颗粒可以用于重金属的吸附。

基金项目

浙江省大学生科技创新活动计划(新苗人才计划)(2021R421008)。

参考文献

- [1] 陆海, 彭琼. 水体重金属污染现状及治理技术[J]. 当代化工研究, 2019(1): 22-23.
- [2] 王义, 黄先飞, 胡继伟. 重金属污染与修复研究进展[J]. 河南农业科学, 2012, 41(4): 1-6.
- [3] 魏思翔. 水体重金属污染的危害与防治对策[J]. 化学工程与装备, 2022(2): 240-242.
- [4] Hosseinzadeh, H. and Ramin, S. (2018) Effective Removal of Copper from Aqueous Solutions by Modified Magnetic Chitosan/Graphene Oxide Nanocomposites. *International Journal of Biological Macromolecules*, **113**, 859-868. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.03.028>
- [5] Li, B.Y., Su, F.B. and Luo, H.K. (2011) Hypercrosslinked Microporous Polymer Networks for Effective Removal of Toxic Metal Ions from Water. *Microporous & Mesoporous Materials*, **138**, 207-214. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.08.023>
- [6] Ali, E.H., Shawky, H.A. and Abd, H.A. (2003) Synthesis and Characterization of PVP/AAC Copolymer Hydrogel and Its Applications in the Removal of Heavy Metals from Aqueous Solution. *European Polymer Journal*, **39**, 2337-2344. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(03\)00150-2](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(03)00150-2)
- [7] Zhao, L.S., Liang, C., Li, S.S., et al. (2021) Study of Tentacle-Like Cationic Macroporous Cellulose Spherical Adsorbent for Heavy Metals. *Journal of Cleaner Production*, **303**, Article ID: 127114. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127114>
- [8] Neeli, S.T., Ramsun, H., Ng, C.Y., et al. (2020) Removal of Cr(VI), As(V), Cu(II), and Pb(II) Using Cellulose Biochar Supported Iron Nanoparticles: A Kinetic and Mechanistic Study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **8**, Article ID: 103886. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103886>
- [9] Liu, X.J., Yao, Z.E., Jiang, P.Q., et al. (2022) The Research Progress of Chitosan Adsorption of Heavy Metals in Water. *Modern Food*, **28**, 57-60.
- [10] 王洪斌, 成明, 盛菊, 等. γ -聚谷氨酸明胶膜对重金属离子吸附特性研究[J]. 湖北农业科学, 2011, 50(19): 3956-3959.
- [11] 李天密, 屈思佳, 韩俊华. 壳聚糖/姜黄素/ γ -聚谷氨酸可食性复合膜的制备及对培根和火腿的保鲜效果[J]. 食品科学, 2019, 40(17): 270-276.
- [12] Hng, D.Y., Lee, H.G. and Lee, J.S. (2016) Chitosan/Poly- γ -Glutamic Acid Nanoparticles Improve the Solubility of Lutein. *International Journal of Biological Macromolecules*, **85**, 9-15. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.12.044>
- [13] 潘飞, 赵磊, 陈艳麟, 等. 壳聚糖/ γ -聚谷氨酸负载黑米花色苷纳米粒的制备、表征及缓释性能[J]. 食品科学, 2020(7): 1-12.
- [14] 宁晶. 纤维素水凝胶的改性及其对重金属离子的吸附的性能和机理研究[D]: [硕士学位论文]. 济南: 济南大学, 2015.
- [15] Sheng, A.X., Liu, F., Xie, N., et al. (2016) Impact of Proteins on Aggregation Kinetics and Adsorption Ability of Hematite Nanoparticles in Aqueous Dispersions. *Environmental Science & Technology*, **50**, 2228-2235. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b05298>
- [16] 刘素文. 壳聚糖羟基磷灰石对重金属的吸附研究[D]: [硕士学位论文]. 保定: 河北大学, 2012.
- [17] 潘晓晨, 庄华红, 张琳, 等. 甲基纤维素硬脂酸酯/ γ -聚谷氨酸复合温敏水凝胶的制备及其性能研究[J]. 离子交换与吸附, 2018, 34(1): 9-18.
- [18] 张萌, 吕宏达, 李丽, 等. 三聚磷酸钠对离子凝胶法制备壳聚糖纳米粒粒径的影响[J]. 卫生经营管理, 2019, 16(7): 58-59.
- [19] 吕凤娇, 吴洪, 许小平. 聚乙烯吡咯烷酮-阿霉素纳米颗粒的制备研究[J]. 离子交换与吸附, 2011, 27(2): 145-151.
- [20] 王建涛, 潘晓晨, 王淑芳. γ -聚谷氨酸/壳聚糖/纳米银复合水凝胶的制备和表征[J]. 离子交换与吸附, 2016, 32(4): 297-305.

- [21] 马双双. 负载桂花香精的壳聚糖-三聚磷酸钠纳米胶囊的制备及性能研究[D]: [硕士学位论文]. 上海: 华东理工大学, 2011.
- [22] Yu, Z., Liu, W. and Huo, P. (2018) Preparation, Characterization, and Antimicrobial Activity of Poly(γ -Glutamic Acid)/Chitosan Blends. *Polymer Bulletin*, **76**, 2163-2178. <https://doi.org/10.1007/s00289-018-2485-9>
- [23] 任东雪, 陈鹏程, 郑璞, 等. γ -聚谷氨酸/壳聚糖纳米颗粒的制备及 pH 响应释放性能[J]. 功能高分子学报, 2020, 33(1): 54-55.
- [24] 张伟. 海藻酸钠基复合凝胶材料的制备及其对水中的重金属离子的吸附性能研究[D]: [博士学位论文]. 武汉: 武汉大学, 2019.