



引用格式:杨锡洪,辛荣玉,张景禹,等. EDTA - 壳聚糖的制备及其对 Cd^{2+} 的吸附作用研究 [J]. 轻工学报, 2018, 33(6): 1 - 7.

中图分类号: TS201 文献标识码: A

DOI: 10. 3969/j. issn. 2096 - 1553. 2018. 06. 001

文章编号: 2096 - 1553(2018)06 - 0001 - 07

EDTA - 壳聚糖的制备及其对 Cd^{2+} 的吸附作用研究

Study on the preparation of EDTA-chitosan and its adsorption on Cd^{2+}

杨锡洪¹, 辛荣玉¹, 张景禹¹, 于文露¹, 张俊逸², 李钰金^{3,4},
解万翠¹

YANG Xihong¹, XIN Rongyu¹, ZHANG Jingyu¹, YU Wenlu¹, ZHANG Junyi²,
LI Yujin^{3,4}, XIE Wancui¹

1. 青岛科技大学 海洋科学与生物工程学院, 山东 青岛 266042;
 2. 青岛信和源生物科技有限公司, 山东 青岛 266002;
 3. 荣成泰祥食品股份有限公司, 山东 荣成 264303;
 4. 山东省冷冻调理食品加工技术企业重点实验室, 山东 荣成 264309
1. *College of Marine Science and Biological Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China;*
 2. *Qingdao Xinyuan Biotechnology Co., Ltd., Qingdao 266002, China;*
 3. *Rongcheng Taixiang Food Co., Ltd., Rongcheng 264303, China;*
 4. *Key Laboratory of Shandong Refrigeration Conditioning Food Processing Technology Enterprise, Rongcheng 264309, China*

关键词:

EDTA - 壳聚糖;
酰化改性; Cd^{2+} 吸附

Key words:

EDTA-chitosan;
acylation modification;
 Cd^{2+} adsorption

摘要:通过 EDTA-2Na 对壳聚糖进行酰化改性制备 EDTA - 壳聚糖,采用单因素试验结合正交试验确定 EDTA - 壳聚糖的最佳制备条件,并将其与壳聚糖盐酸盐、壳聚糖季铵盐、羟丙基壳聚糖、壳聚糖乳酸盐对 Cd^{2+} 的吸附性能进行对比。结果表明:1) EDTA - 壳聚糖的最佳制备条件为 EDTA-2Na 与壳聚糖的质量比 2 : 1, pH 值 5.5, EDAC 浓度 40 mmol/L, 反应时间 16 h。在此条件下进行验证试验, 得出 EDTA - 壳聚糖对 Cd^{2+} 的平均吸附率达 53.04%。2) 对比试验表明, 在同一条件下, EDTA - 壳聚糖对 Cd^{2+} 的吸附效果, 均优于其他壳聚糖衍生物。

收稿日期: 2018 - 07 - 14

基金项目: 国家自然科学基金项目 (31772089, 31271938); 山东省重点研发计划项目 (2017GHY15127)

作者简介: 杨锡洪 (1963—), 男, 河北省安国市人, 青岛科技大学教授, 博士, 主要研究方向为食品生物化学。

通信作者: 解万翠 (1969—), 女, 山东省莒南县人, 青岛科技大学教授, 博士, 主要研究方向为食品风味与安全。

Abstract: EDTA-chitosan was prepared through the acylation modification between EDTA-2Na and chitosan. The preparation conditions of EDTA-chitosan were optimized by single factor test combined with orthogonal optimization test. The comparative analysis of Cd^{2+} adsorption properties of EDTA-chitosan was made with that of chitosan hydrochloride, chitosan quaternary ammonium salt, hydroxypropyl chitosan and chitosan lactate. The results showed that the optimum preparation conditions of EDTA-chitosan were as follows: the mass ratio of EDTA-2Na and CTS was 2 : 1, the pH value was 5.5, the concentration of EDAC was 40 mmol/L, and the reaction time was 16 h. The verification experiment under these conditions showed that the average Cd^{2+} adsorption rate of EDTA-chitosan was 53.04%. Moreover, the comparative experiment revealed that EDTA-chitosan had better Cd^{2+} adsorption effect than other chitosan derivatives under the same conditions.

0 引言

壳聚糖(chitosan)是自然界中唯一的碱性多糖,因其分子链上富含游离羟基和氨基,而在农业、食品、纺织、医药和环保等领域得到广泛应用。如,因壳聚糖具有较好的成膜性,能在水果表面形成半透膜,有助于水果保持整体品质进而延长保质期,故常被用作被膜剂^[1];又如,壳聚糖及其衍生物具有优越的生物相容性、可降解性、抗菌性、黏膜黏附性和无毒性^[2],其分子链上含有的功能基团能与大部分过渡金属发生螯合作用,故被广泛应用于含重金属的废水处理^[3]。但是壳聚糖分子链上分布的羟基、氨基、N-乙酰氨基极易形成分子内和分子间氢键,进而形成结晶区^[4],使其应用受到了一定限制。对壳聚糖进行化学改性,可以改善其水溶性、生物活性和机械性能,进而促进其在更广的领域中应用^[5]。

镉(Cd)是一种具有强烈致癌性和致畸性的有毒元素,超过安全剂量的镉会损伤肾小管,使患者出现糖尿、蛋白尿和氨基酸尿,还会导致骨骼生长代谢受阻,发生骨质疏松、萎缩等各种病变^[6]。由于工业化和化学品的过度使用,水的镉污染日益加剧。从水溶液中除去金属离子的方法包括化学沉淀、过滤、氧化、还原、离子交换、溶剂萃取和吸附等^[7]。其中,化学吸附法中的配位键吸附结合力较强,对水溶液中金属离

子的去除效率较高^[8],是常用的吸附方法之一。壳聚糖及其改性后的化合物,由于存在大量的活性物质,对重金属离子的吸附能力明显高于一些传统的吸附剂^[9],开发壳聚糖与金属的螯合物是提高其对金属离子吸附性能的有效途径^[10]。

EDTA-2Na是一种常见的金属螯合物,可用于络合和分离金属离子,因本身含有较多羧酸根,将其与壳聚糖结合,通过引入亲水基团来制备水溶性壳聚糖,可有效地提高壳聚糖对重金属离子的吸附性。已有研究者采用EDTA-2Na对壳聚糖进行改性研究,并将改性产物用于 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 等重金属离子的吸附研究^[11-14]。如E. Repo等^[12]将乙二胺四乙酸(EDTA)或二亚乙基三胺五乙酸(DTPA)的配体固定在壳聚糖的聚合物基质上,研究了所得吸附剂对Co和Ni的吸附效率,范围为93.6%~99.5%。任泳等^[13]运用EDTA修饰的壳聚糖吸附剂对当归提取液中的重金属进行吸附脱除研究,发现其对Cd、Pb的去除率可分别达到90%和94.7%,对药液中的其他重金属如Zn、Mn等也有一定的脱除作用。鉴于此,本文拟用EDTA-2Na酰化改性壳聚糖,制备EDTA-壳聚糖,并研究其对 Cd^{2+} 的吸附效果,以期有效去除 Cd^{2+} 提供一条新的途径。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

壳聚糖(脱乙酰度 $\geq 90\%$,分子量500~

600 kD),食品级,山东陆海蓝圣生物科技股份有限公司产;壳聚糖季铵盐,羟丙基壳聚糖,食品级,南通绿神生物工程有限公司产;壳聚糖乳酸盐,壳聚糖盐酸盐,食品级,山东奥康生物科技有限公司产;EDTA-2Na, CdCl₂,分析纯,腾翔化工有限公司产。

1.2 仪器与设备

HS-12型磁力搅拌器,群安实验仪器有限公司产;pHs-3C型pH计,上海雷磁仪器厂产;MD55-7型透析袋,海门市中泰实验器材厂产;SHA-B型水浴恒温振荡器,苏州威尔实验用品有限公司产;FD-T12N-80型真空冷冻干燥机,上海胜卫电子科技有限公司产;Thermo M6型原子吸收光谱仪,赛默飞世尔科技(中国)有限公司产。

1.3 实验方法

1.3.1 EDTA-壳聚糖的制备 称取0.5 g壳聚糖,加入到50 mL体积分数为0.1%的醋酸溶液中,搅拌至完全溶解;加入1 g EDTA-2Na,并用浓度为5 mol/L的NaOH溶液调pH值至5.0;加入碳二亚胺(EDAC),搅拌反应4 h,透析,冷冻干燥,即得壳聚糖的衍生物EDTA-壳聚糖,并于4℃条件下保存^[15]。

1.3.2 Cd²⁺吸附率和吸附量的测定 量取50 mL质量浓度为200 mg/L的CdCl₂溶液,用体积分数为1%的HNO₃溶液和浓度为1 mol/L的NaOH溶液调pH值至5.0,加入6 mL质量分数为1%的壳聚糖衍生物,定容至100 mL,于100 r/min条件下振荡数小时后,过滤,取上清液,用火焰原子分光光度法^[16]对Cd²⁺的吸附率和吸附量^[17]进行测定,计算公式如下:

$$\text{吸附率} = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$Q = \frac{V(C_0 - C_1)}{W} \quad (2)$$

式中,V为金属离子溶液体积/mL;C₀,C₁分别表示Cd²⁺离子液吸附前后的质量浓度/

(mg·L⁻¹);W为吸附剂质量/g;Q为吸附量/(mg·g⁻¹)。

1.3.3 制备EDTA-壳聚糖的单因素试验

以Cd²⁺吸附率为响应指标,研究EDTA-2Na与壳聚糖质量比、pH值、EDAC浓度和反应时间对Cd²⁺吸附效果的影响。

1) EDTA-2Na与壳聚糖质量比对Cd²⁺吸附率的影响试验

称取0.5 g壳聚糖加入到50 mL体积分数为0.1%的醋酸溶液中,室温条件下搅拌至完全溶解.分别按照EDTA-2Na与壳聚糖的质量比为1:1,2:1,4:1,6:1,8:1,10:1和12:1的要求加入计算量的EDTA-2Na,用浓度为5 mol/L的NaOH溶液调pH值至5.0.添加EDAC至其浓度为10 mmol/L,室温条件下搅拌4 h,透析,冷冻干燥为成品,测定不同EDTA-2Na与壳聚糖的质量比下所制EDTA-壳聚糖对Cd²⁺的吸附率。

2) pH值对Cd²⁺吸附率的影响试验

称取0.5 g壳聚糖加入到50 mL体积分数为0.1%的醋酸溶液中,室温条件下搅拌至完全溶解.加入1 g的EDTA-2Na,并用浓度为5 mol/L的NaOH溶液调pH值分别至3.0,4.0,5.0和6.0,其他试验步骤同1),测定不同pH值下所制EDTA-壳聚糖对Cd²⁺的吸附率。

3) EDAC浓度对Cd²⁺吸附率的影响试验

称取0.5 g壳聚糖加入到50 mL体积分数为0.1%的醋酸溶液中,室温条件下搅拌至完全溶解.加入1 g的EDTA-2Na,并用浓度为5 mol/L的NaOH溶液调pH值至5.0.添加EDAC至其浓度分别为10 mmol/L,20 mmol/L,30 mmol/L,40 mmol/L和50 mmol/L,其他试验步骤同1),测定不同EDAC浓度下所制EDTA-壳聚糖对Cd²⁺的吸附率。

4) 反应时间对Cd²⁺吸附率的影响试验

称取0.5 g壳聚糖加入到50 mL体积分数

为 0.1% 的醋酸溶液中,室温条件下搅拌至完全溶解.加入 1 g 的 EDTA-2Na,并用浓度为 5 mol/L 的 NaOH 溶液调 pH 值至 5.0.添加 EDAC 至其浓度为 30 mmol/L,室温条件下分别搅拌 4 h,8 h,12 h,16 h,20 h 和 24 h,其他试验步骤同 1),测定不同反应时间下所制 EDTA - 壳聚糖对 Cd^{2+} 的吸附率.

1.3.4 正交试验设计 在单因素试验基础上,以 EDTA - 壳聚糖对 Cd^{2+} 的吸附率为评定指标,以 EDTA-2Na 与壳聚糖的质量比(A),pH 值(B),EDAC 浓度(C)和反应时间(D)4 个因素为自变量,应用 $L_9(3^4)$ 正交试验设计进行试验^[18],确定 EDTA - 壳聚糖的最佳制备条件.

1.3.5 不同壳聚糖衍生物的吸附性能评价 移取 5 份 30 mL 的 CdCl_2 重金属液(质量浓度为 100 mg/L)置于实验瓶中,分别加入 6 mL 质量分数为 1% 的壳聚糖季铵盐、羟丙基壳聚糖、壳聚糖乳酸盐、壳聚糖盐酸盐和 EDTA - 壳聚糖,均调节 pH 值至 6.0,定容至 50 mL,于 25 °C 条件下振荡反应 12 h,过滤,取适量滤液用火焰原子吸收分光光度法进行测定,分别使用公式①②计算它们对 Cd^{2+} 的吸附率和吸附量.

1.4 统计分析

采用 Statistica 5.0 统计软件包中的单因素方差分析和 Tukey's 多重比较进行数据处理.

2 结果与分析

2.1 EDTA-2Na 与壳聚糖的质量比对 EDTA - 壳聚糖 Cd^{2+} 吸附率的影响

EDTA-2Na 与壳聚糖的质量比对 EDTA - 壳聚糖 Cd^{2+} 吸附率的影响试验结果见图 1.由图 1 可知,随着 EDTA-2Na 与壳聚糖质量比的增加,EDTA - 壳聚糖对 Cd^{2+} 的吸附率呈现先增加后逐渐降低的趋势,并最终趋于稳定.当 EDTA-2Na 与壳聚糖的质量比为 2 : 1 时,

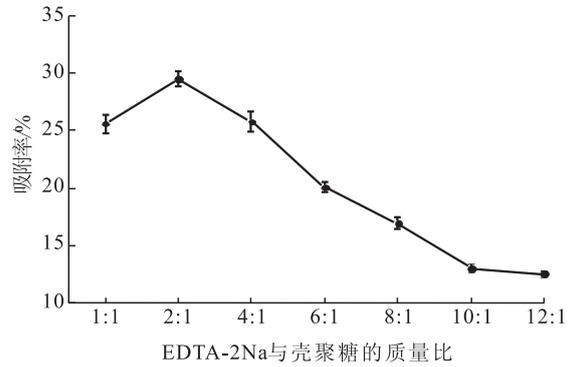


图 1 EDTA-2Na 与壳聚糖质量比对 EDTA - 壳聚糖 Cd^{2+} 吸附率的影响

Fig. 1 Effect of mass ratio of EDTA-2Na and chitosan on the Cd^{2+} adsorption rate of EDTA-chitosan

EDTA - 壳聚糖对 Cd^{2+} 的吸附率最高,达 29.5%,吸附量为 63.25 mg/g.这可能与 EDTA - 壳聚糖的取代度有关,当 EDTA-2Na 与壳聚糖的质量比为 2 : 1 时,所制备产物引入的亲水基团最多^[20],此时制备的 EDTA - 壳聚糖的取代度较其他质量比制备的产物要高,故对 Cd^{2+} 的吸附率最高.因此,以适当的 EDTA-2Na 与壳聚糖的质量比制备的 EDTA - 壳聚糖不仅克服了壳聚糖溶解性差的缺点,而且还能提高其对 Cd^{2+} 的吸附性能,因此,选择 EDTA-2Na 与壳聚糖质量比为 2 : 1 较为适宜.

2.2 pH 值对 EDTA - 壳聚糖 Cd^{2+} 吸附率的影响

在壳聚糖的改性过程中,pH 值的不同可使产物的吸附性能产生较大差异,图 2 为 pH 值对 EDTA - 壳聚糖 Cd^{2+} 吸附率的影响试验结果.由图 2 可知,在一定的 pH 值范围内,所制备的 EDTA - 壳聚糖的吸附率会随着 pH 值的增大而逐渐升高,在 pH 值为 5.0 时,吸附率超过 20%,达到最高值;随着 pH 值的继续增大,吸附率反而开始降低.这可能是因为 EDAC 作为一种交联缩合剂,其 pH 值一般为 4.0 ~ 8.0,当反应溶液的 pH 值较低时,可能影响 EDAC

的缩合效果,进而抑制壳聚糖与 EDTA-2Na 发生的酰化反应,所以制备的 EDTA-壳聚糖的吸附率较低^[21];随着 pH 值的增大,EDAC 的缩合效果增强,壳聚糖在稀酸中与 EDTA-2Na 的反应条件适宜,故所制 EDTA-壳聚糖的吸附率逐渐升高.当 pH 值大于 5.0 后,大分子量的壳聚糖的溶解度较低,与 EDTA-2Na 的反应再次受到抑制,故所制 EDTA-壳聚糖对 Cd²⁺ 的吸附率开始降低.因此,选择 pH 值为 5.0 较为适宜.

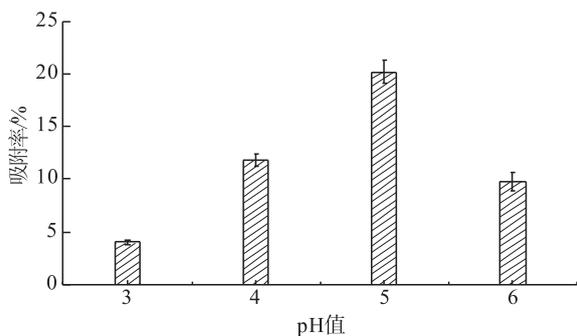


图 2 pH 值对 EDTA-壳聚糖 Cd²⁺ 吸附率的影响

Fig. 2 Effect of pH value on the Cd²⁺ adsorption rate of EDTA-chitosan

2.3 EDAC 浓度对 EDTA-壳聚糖 Cd²⁺ 吸附率的影响

EDAC 是一种水溶性碳二亚胺类交联剂,可以催化羧基与氨基的缩合反应,在试验中充当缩合剂.EDAC 浓度对 EDTA-壳聚糖 Cd²⁺ 吸附率的影响结果见图 3.由图 3 可知,在一定的 EDAC 浓度范围内,随着 EDAC 浓度的增大,EDTA-壳聚糖对 Cd²⁺ 的吸附率逐渐升高.当 EDAC 浓度为 30 mmol/L 时,吸附率接近 33%,达到最高值,之后随着浓度的增大,EDTA-壳聚糖的吸附效果逐渐变差.这可能与 EDAC 本身的性质有关,随着 EDAC 浓度的增加,其催化 EDTA 中的羧基与壳聚糖中的氨基进行缩合反应的速率就会加快.但因 EDAC 具有较强的吸水作用,过高的 EDAC 浓度又会使 EDTA-壳

聚糖具有较强的吸水性能,黏度增大^[22],吸水溶胀为凝胶状,这将直接导致在加入 EDTA-壳聚糖后,重金属吸附液的浓度变大,使得最终的检测结果偏低.因此,选择 EDAC 浓度为 30 mmol/L 较为适宜.

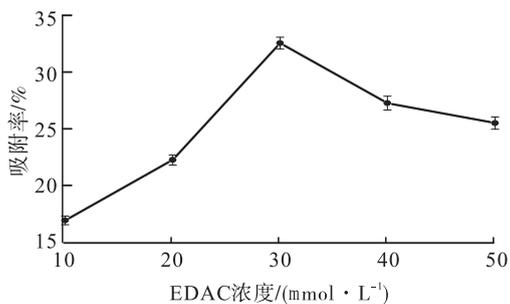


图 3 EDAC 浓度对 EDTA-壳聚糖 Cd²⁺ 吸附率的影响

Fig. 3 Effect of EDAC concentration on the Cd²⁺ adsorption rate of EDTA-chitosan

2.4 反应时间对 EDTA-壳聚糖 Cd²⁺ 吸附率的影响

在其他条件确定的情况下,改变制备 EDTA-壳聚糖的反应时间,并对 Cd²⁺ 进行吸附试验,反应时间对 EDTA-壳聚糖 Cd²⁺ 吸附率的影响结果见图 4.由图 4 可知,随着制备 EDTA-壳聚糖反应时间的延长,所制得的 EDTA-壳聚糖对 Cd²⁺ 的吸附率呈逐渐升高的趋势,当反应时间为 16 h 时,EDTA-壳聚糖对 Cd²⁺ 的吸附率不再升高.因此,选择反应时间为 16 h 较为适宜.

2.5 正交试验结果与分析

在单因素试验的基础上,制备 EDTA-壳聚糖正交试验因素水平选择见表 1.

表 1 正交试验因素水平表

Table 1 Factors and levels of orthogonal test

水平	因素			
	A	B	C/(mmol · L ⁻¹)	D/h
1	1 : 1	4.5	20	16
2	2 : 1	5.0	30	20
3	4 : 1	5.5	40	24

正交试验结果与分析见表2.由表2可知,诸因素影响EDTA-壳聚糖对 Cd^{2+} 吸附率的主要关系排序为pH值>EDTA-2Na与壳聚糖的质量比>EDAC浓度>反应时间.根据测定结果的优化,得出EDTA-壳聚糖的最佳制备条件为 $A_2B_3C_3D_1$,即EDTA-2Na与壳聚糖的质量比为2:1,pH值为5.5,EDAC浓度为40 mmol/L,反应时间为16 h.进一步验证试验得出,在该工艺条件下,EDTA-壳聚糖对 Cd^{2+} 的平均吸附率达53.04%.

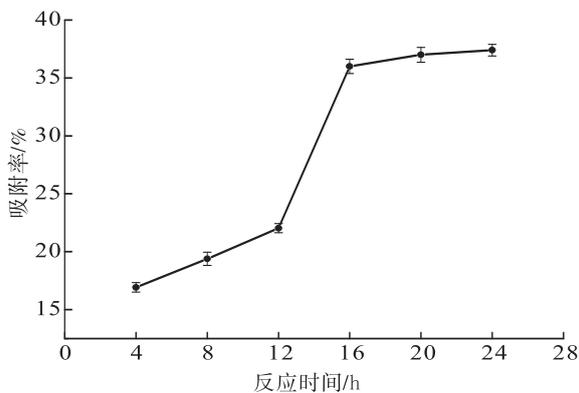


图4 反应时间对EDTA-壳聚糖 Cd^{2+} 吸附率的影响

Fig.4 Effect of preparation time on the Cd^{2+} adsorption rate of EDTA-chitosan

表2 正交试验结果与分析

Table 2 Results and analysis of orthogonal test

试验号	A	B	C	D	Cd^{2+} 吸附率/%
1	1	1	1	1	16.16
2	1	2	2	2	23.12
3	1	3	3	3	45.19
4	2	1	2	3	19.86
5	2	2	3	1	49.76
6	2	3	1	2	34.20
7	3	1	3	2	14.71
8	3	2	1	3	17.04
9	3	3	2	1	26.16
K_1	28.16	16.91	22.47	30.69	
K_2	34.61	29.97	23.05	24.01	
K_3	19.30	35.18	36.55	27.37	
R	15.30	18.27	14.09	6.68	

2.6 不同壳聚糖衍生物的吸附性能比较

不同壳聚糖衍生物对 Cd^{2+} 的吸附性能之对比结果见表3.由表3可知,在同一条件下,EDTA-壳聚糖对 Cd^{2+} 的吸附效果最好,壳聚糖乳酸盐次之,而羟丙基壳聚糖、壳聚糖盐酸盐和壳聚糖季铵盐对 Cd^{2+} 的吸附效果均较弱.

表3 不同壳聚糖衍生物对 Cd^{2+} 的吸附作用对比
Table 3 The comparison of Cd^{2+} adsorption properties for different chitosan derivatives

种类	Cd^{2+} 吸附率/%	Cd^{2+} 吸附量/($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
EDTA-壳聚糖	50.30 ± 1.60	30.40 ± 1.01
羟丙基壳聚糖	12.15 ± 1.81	7.43 ± 1.72
壳聚糖季铵盐	4.50 ± 0.02	2.74 ± 0.01
壳聚糖乳酸盐	26.47 ± 2.00	16.20 ± 2.06
壳聚糖盐酸盐	10.50 ± 0.53	6.40 ± 0.61

3 结论

本文用EDTA-2Na对壳聚糖进行酰化改性制备了EDTA-壳聚糖,研究了不同制备条件下EDTA-壳聚糖对 Cd^{2+} 的吸附率变化趋势,采用正交试验进行优化,得出EDTA-壳聚糖的最佳制备条件为:EDTA-2Na与壳聚糖的质量比为2:1,pH值为5.5,EDAC浓度为40 mmol/L,反应时间为16 h.在此条件下,进一步通过验证试验得出EDTA-壳聚糖对 Cd^{2+} 的平均吸附率达53.04%.同时,将EDTA-壳聚糖与其衍生物羟丙基壳聚糖、壳聚糖季铵盐、壳聚糖乳酸盐、壳聚糖盐酸盐对 Cd^{2+} 的吸附性能进行对比,发现:在同一条件下,EDTA-壳聚糖对 Cd^{2+} 的吸附效果均优于其他壳聚糖衍生物.

参考文献:

- [1] 栗子茜,高彦祥.壳聚糖在果蔬涂膜保鲜的应用[J].中国食品添加剂,2018(1):139.
- [2] 王海荣,纪宏宇,冯佳玉,等.壳聚糖及其衍生物在药物载体中的应用[J].中国药师,2018(2):324.

- [3] 孙强,王会才,刘明强. 改性壳聚糖对铅离子的吸附研究进展[J]. 科技通报,2018(2):5.
- [4] 薛海燕,仇旭东. 改性壳聚糖复合微球的制备[J]. 食品科技,2018(3):232.
- [5] LIU Y Q, LIU Y G, XIN-JIANG H U, et al. Adsorption of Cr(VI) by modified chitosan from heavy-metal polluted water of Xiangjiang River, China [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China,2013,23(10):3095.
- [6] 危玲,熊燕,魏勇,等. 分散液液微萃取-火焰原子吸收光度法测定大米中痕量镉[J]. 粮食与油脂,2016(2):79.
- [7] NIU Y, YING D, LI K, et al. Adsorption of heavy-metal ions from aqueous solution onto chitosan-modified polyethylene terephthalate (PET) [J]. Research on Chemical Intermediates,2017,43(7):4213.
- [8] 贾荣仙,闫芳. 新型壳聚糖交联改性物的制备及其性能研究[J]. 化工新型材料,2018(1):169.
- [9] ZHANG L, ZENG Y, CHENG Z. Removal of heavy metal ions using chitosan and modified chitosan: a review [J]. Journal of Molecular Liquids,2016(214):175.
- [10] 郭俊元,陈诚,张萍,等. 壳聚糖的改性及其去除废水中染料物质的性能研究[J]. 环境科学学报,2018,38(4):1529.
- [11] GYLIENE O, NIVINSKIENE O, RAZMUTE I. Copper(II) -EDTA sorption onto chitosan and its regeneration applying electrolysis [J]. Journal of Hazardous Materials,2006,137(3):1430.
- [12] REPO E, WARCHOL J K, KURNIWAN T A, et al. Adsorption of Co(II) and Ni(II) by EDTA- and/or DTPA-modified chitosan: kinetic and equilibrium modeling [J]. Chemical Engineering Journal,2010,161(1/2):73.
- [13] 任泳,孙明慧,彭红,等. EDTA 修饰的壳聚糖磁性吸附剂对当归提取液中的重金属的去除[J]. 中国中药杂志,2013,38(21):3709.
- [14] REPO E, WARCHOL J K, BHATNAGAR A, et al. Heavy metals adsorption by novel EDTA-modified chitosan-silica hybrid materials [J]. Journal of Colloid and Interface Science,2011,358(1):261.
- [15] TAN Z, PENG H, LIU H, et al. Facile preparation of EDTA-functionalized chitosan magnetic adsorbent for removal of Pb(II) [J]. Journal of Applied Polymer Science,2015,132(32):1.
- [16] 张薇,张卓勇,施燕友,等. 火焰原子吸收光谱法测定山药中多种微量元素[J]. 光谱学与光谱分析,2006,26(5):963.
- [17] 赵娜,金烨纯,李燕玲,等. 壳聚糖交联螺旋藻小球对 Cr(VI) 的吸附作用研究[J]. 生态环境学报,2016,25(6):994.
- [18] 曹小红,刘云海,朱政,等. 壳聚糖及其衍生物对铀的吸附研究[J]. 化学研究与应用,2006,18(7):878.
- [19] 黄暄暄,马海红,孙畅,等. 改性酰化壳聚糖缓释肥包膜材料的制备与表征[J]. 高分子材料科学与工程,2016,32(6):133.
- [20] 毛扬帆,辛梅华,李明春. 亲水基团性质对双亲性壳聚糖衍生物单分子膜性能的影响[J]. 化工进展,2015,34(2):490.
- [21] 李红,高德玉,李锦书,等. 壳聚糖降解技术[J]. 化学工程师,2008,(3):27.
- [22] LORETZ B, BERNKOP-SCHNÜRCH A. In vitro evaluation of chitosan-edta conjugate polyplexes as a nanoparticulate gene delivery system [J]. The AAPS Journal,2006,8(4):756.