

李爱科、綦文涛研究员主持“粮食品质提升与营养改善”专栏文章之二

DOI: 10.16210/j.cnki.1007-7561.2023.05.015

杨维巧, 王文娟, 赵汝霞, 等. 可食性淀粉/瓜尔胶复合纳米纤维递送载体的可控制备技术研究[J]. 粮油食品科技, 2023, 31(5): 126-132.

YANG W Q, WANG W J, ZHAO R X, et al. Study on controllable preparation technology of edible starch/guar gum composite nanofiber delivery carrier[J]. Science and Technology of Cereals, Oils and Foods, 2023, 31(5): 126-132.

可食性淀粉/瓜尔胶复合纳米纤维 递送载体的可控制备技术研究

杨维巧¹, 王文娟¹, 赵汝霞², 张智航³, 段晓亮¹✉

(1. 国家粮食和物资储备局科学研究院 粮食品质营养研究所, 北京 100037;

2. 天津科技大学 食品科学与工程学院, 天津 300457;

3. 河南工业大学 粮油食品学院, 河南 郑州 450001)

摘要: 利用静电纺丝技术构建可食性纳米递送载体已成为新型定域药物或食品活性组分高效利用的重要方式。然而以天然高分子聚合物制备纳米递送系统通常存在有机溶剂使用造成毒性污染、纳米结构难以稳定成型等问题。本研究选用天然植物多糖瓜尔胶(guar gum, GG)作为成纤基材协载玉米淀粉(starch, ST), 研制出100%食品级GG/ST复合纳米纤维递送载体。结果显示, GG作为成纤基材发生分子链缠绕的最低浓度为1.1wt%, 配制不同GG/ST配比(4:1、2:1、1:1、1:4)纺丝溶液, 并对GG/ST溶液静态和动态流变学测试以及纤维微观形貌表征, 结果显示: 采用ST部分替代GG后, 随着ST浓度的增加, 黏性逐渐增加, 弹性区间(储能模量 G' =损耗模量 G'')逐渐向较高频率移动。GG/ST配比为2:1是连续形成均一、光滑纤维的最适浓度。ST含量为5wt%~10wt%时, 形成纤维具有珠串缺陷结构, 所得纤维直径呈非正态分布, 静电纺丝工艺对纤维缺陷结构无显著性改善。研究结果将为可食性纳米递送载体研究提供支撑, 为新型药物或功能性食品研发提供参考。

关键词: 纳米纤维; 淀粉; 瓜尔胶; 静电纺丝; 可食性

中图分类号: TS201.7; S-3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-7561(2023)05-0126-07

网络首发时间: 2023-09-11 09:35:08

网络首发地址: <https://link.cnki.net/urlid/11.3863.TS.20230908.1032.011>

Study on Controllable Preparation Technology of Edible Starch/Guar Gum Composite Nanofiber Delivery Carrier

YANG Wei-qiao¹, WANG Wen-juan¹, ZHAO Ru-xia², ZHANG Zhi-hang³, DUAN Xiao-liang¹✉

(1. Institute of Grain Quality and Nutrition Research, Academy of National Food and Strategic Reserves Administration, Beijing 100037, China; 2. College of Food Science and Engineering, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China; 3. College of Grain, Oil and Food, Henan University of Technology, Zhengzhou, Henan 450001, China)

收稿日期: 2023-05-04

基金项目: 国家青年科学基金(32202136)

Supported by: National Youth Science Foundation (No. 32202136)

作者简介: 杨维巧, 女, 1988年出生, 博士, 副研究员, 研究方向为功能性食品包装材料。E-mail: ywq@ags.ac.cn

通讯作者: 段晓亮, 男, 1984年出生, 博士, 副研究员, 副所长(主持工作), 研究方向为粮食品质与标准化。E-mail: dxl@ags.ac.cn.

本专栏背景及作者详细介绍见 PC26。

Abstract: The use of electrospinning technology to construct edible nano-delivery carriers has been one of the most important way to improve the utilize efficiency of novel localized drugs or food active components. However, it is still challenging to develop nanofibers with natural polymers due to many problems such as the toxicity of organic reagent and difficulty in forming the nanostructure. In this study, natural plant polysaccharide guar gum (guar gum, GG) were selected as the fiber forming substrate to co-load corn starch (starch, ST), and successfully developed a edible GG/ST composite nanofiber delivery carrier. The results showed that the minimum molecular entanglement concentration of GG as a fiber forming matrix was 1.1 wt%. A series of GG/ST composite solution were prepared (4 : 1, 2 : 1, 1 : 1, and 1 : 4). Through static and dynamic rheological testing of GG/ST solution and characterization of fiber microstructure, it was found that the ratio of GG/ST at 2 : 1 was the optimal concentration to obtain the uniform and smooth fiber nanostructure. When the ST content is 5w%~10w%, beaded fiber morphology in the structure and unnormal distribution of diameter was observed, and electrospinning process had little effect on the improvement of the fiber structure. This study provide a support for developing edible nano carriers and offered a basis for developing targeted drugs or functional foods in the future.

Key words: nanofiber; starch; guar gum; electrospinning; edibility

具有抗癌、免疫、降糖等功效的新型口服药物或功能性食品研发能助力国民营养健康,然而大多数功能性活性组分存在稳定性差、易降解、生物利用度低的缺陷,将功能组分包埋在纳米递送载体是实现药物或食品活性组分高效利用的国际前沿技术,因其极高的比表面积和多样的表面功能结构,能构建定域药物缓释递送体系,最大限度地保留药物或功能组分活性,避免全身循环造成的药物浪费;此外,纳米递送载体极大的比表面积增加了活性基团与胃肠道表面细胞接触,更易在基体转运、扩散,从而提高药物或活性组分的生物利用度,可以达到功能因子微量添加、高效利用、靶向吸收的作用,具有巨大的潜在研发与应用价值。

在众多纳米材料制备技术中(静电纺丝、化学处理、相分离、机械处理),静电纺丝技术是目前唯一一种能够直接并且连续制备纳米纤维的有效方法,通过施加电场,驱动聚合物溶液或熔体螺旋拉伸获得纳米级纤维,是集多学科融合应用、基础理论研究与新型产品研发紧密联系的国际研究热点。因其操作简便、成本低廉、制备材料灵活多样、可规模化生产制造等多重技术优势,已成为连续制备 10~500 nm 纳米纤维材料最重要手段之一。在食品或制药应用中,合成高分子材料存在潜在的食品和环境安全风险,采用天然来源聚合物研制功能

性纳米纤维因具有良好的生物相容性、生物降解性和无毒副作用,同时表现出几何和功能纳米结构特性,是今后取代石油基合成聚合物的重要发展趋势。然而,与合成聚合物相比,将天然来源高分子聚合物转化为亚微米尺度均匀的纤维结构更具挑战性,这是由于大多数天然聚合物不具备可纺性^[1-2]。虽然目前已超过一百多种聚合物被用于制备纳米纤维,但是现阶段使用静电纺丝技术开发一些天然聚合物基纳米纤维仍未得到充分的研究^[3-5]。

ST 和 GG 是应用于食品和制药行业最为广泛植物源天然多糖,基于以下原因已成为开发纳米级递送载体的理想试材:首先,它们的碳水化合物结构稳定,不易被口腔、胃液等上消化道系统降解,作为递送系统能起到保护功能因子靶向吸收的作用。其次,相比于其他天然来源聚合物如蛋白质和脂类,应用于递送系统时极易受外界 pH、温度干扰发生变性,ST 与 GG 具有价格低廉,热稳定性高的优势,对功能因子能提供更好的保护^[6]。另外,ST 与 GG 复配形成糖苷键的交替区域,含有羧基和羟基等多个高活性基团,是理想的载体基质,能够为进一步开发新型治疗药物或功能性食品提供较多的改性结合位点^[6-9]。此外,GG 是一种是从瓜尔多糖种子中提取的半乳甘露聚糖,大量口服 GG 给药载体结果表明,GG 在

模拟口腔到胃肠道消化过程中能将活性组分在结肠内定域释放,并延迟其在靶部位的释放时间^[9-10]。

本研究深入探索了采用100%食品级制备方式研制可食性GG/ST复合纳米纤维的可行性,以GG为成纤载体,基于GG溶液流变特性预测GG形成纤维的最低黏流回转浓度,最终确定了获得无缺陷纳米纤维的淀粉/瓜尔胶最适纺丝配比,随后开展了不同浓度淀粉添加对纤维微观形貌影响,以探寻可食性淀粉/瓜尔胶复合纳米纤维递送载体成型配方与制备工艺,该部分研究将为可食性纳米递送载体研究提供创新思路,为今后开发纳米靶向递送药物或功能性食品提供重要数据支撑。

1 材料与方法

1.1 实验材料

瓜尔胶(GG; lot # SLBH5693V): Sigma-Aldrich; 淀粉为玉米淀粉(直链淀粉含量为27.8%): 宜瑞安公司。通过粒径分析仪(HORIBA Partica LA-950V2)光散射原理测定所用玉米淀粉的平均粒径为11.2 μm,通过在120 °C的烘干至恒重方法测定水分含量是6.0%。实验中所有水溶液均使用超纯水,电阻率为18.2 MΩ,由Barnstead E-pure系统制备。

1.2 仪器与设备

Barnstead E-pure 系统: Dubuque, IA; Kinexus 流变仪: Malvern Instruments, 伍斯特郡, 英国; 扫描电子显微镜: SEM, FEI, OR; 图像分析软件 XT Document: FEI Corp, Hillsboro, OR。

1.3 实验方法

1.3.1 纺丝溶液的配制

GG分散溶解在超纯水中,制备3 wt% GG溶液。ST样品在85 °C超纯水中溶解搅拌1 h,制备浓度为3 wt%的ST水溶液。以不同质量比(4:1、2:1、1:1、1:2和1:4)混合GG和ST起始溶液,制备3 wt%的GG/ST共混物,在70 °C下搅拌2 h。仅由GG或ST组成的纺丝溶液(GG/ST)质量比分别为1:0和0:1与共混物进行相同的热处理。

1.3.2 静电纺丝方法

采用纳邦科技有限公司生产的静电纺丝装置

进行静电纺丝。每个样品装入5 mL塑料注射器内,注射器链接不锈钢金属针(外径×长=0.7 mm × 32 mm,内径=0.390 mm)。进样流速采用一个无管喷丝板连接到外部注射泵(型号TCI-IV)定量控制。纺丝工艺范围为:施加电压10~22 kV,纺丝距离10~15 cm,进样流速为0.05~1 mL/h。

1.3.3 流变学测试

将GG/ST共混物装载在Peltier板上(预热至50 °C),由应变扫描测试确定每个样品的线性黏弹性区域,随后在该范围通过在0.01~10 Hz范围内的频率扫描测试,测量了黏弹性特性(G' , G'')作为频率的函数。在剪切速率范围内进行稳定剪切测量0.001~1 000 s⁻¹,根据各样品的表观黏度数据建立流动曲线。

1.3.4 扫描电子显微镜表征纤维形貌

纳米纤维样品放置在样品台后,表面涂上一层薄薄的金膜,并在边缘涂上胶体银胶,然后采用扫描电子显微镜观察微观形貌,SEM照片采用高真空/二次电子成像模式,加速电压为10 kV,工作距离为10.2~11.8 mm。使用图像分析软件XT Document在每张SEM显微照片中显示的纤维中测量了至少100个纤维尺寸,以建立纤维直径直方图。

2 结果与讨论

2.1 不同配比GG/ST溶液的黏弹特性

静电纺丝法是将聚合物溶液或者熔体在高压静电场作用下纺丝制备微纳米材料的制造技术。在高压静电场作用下,进样端部液滴受自身重力、电场力、表面张力、黏弹应力等相互作用形成“泰勒锥”式射流喷射,伴随溶剂挥发和溶剂固化,在收集器表面形成内部微观结构为多孔状微纳米尺度的聚合物纤维^[11]。在静电纺丝过程中,GG/ST复合流体在高速剪切条件下的黏弹特性是影响纤维是否稳定成型的至关重要因素^[12],共聚物分子链充分缠绕使共聚物黏性增加,能够克服电场拉伸力的作用,保证纺丝射流在经历喷射、拉伸、弯曲等不稳定喷射时形成稳定射流,避免破碎状液滴的形成,因此,纺丝前研究共聚物流变特性对于研究纺丝成型具有实际重要的意义。

预实验结果显示纯玉米淀粉黏度较低

($\sim 0.1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$)，在设定浓度范围内对纯玉米淀粉进行静电纺丝结果显示，纯玉米淀粉不具备连续纺丝性能，电纺过程中会不间断地形成液滴状喷射而非稳定纺丝射流。GG 是一种无毒、生物可降解、来源丰富的高黏度植物多糖，在高压静电场具有良好的成纤性能，因此，本研究选用天然植物多糖 GG 作为纤维成型基质，协载玉米淀粉以期在静电场形成稳定纺丝射流，进而获得无缺陷纳米尺度纤维结构。图 1A 显示，随着 GG 浓度升高，GG 黏性增强，说明溶液中 GG 分子链缠绕增加。由零度剪切黏度获得的 GG 增比黏度数据，如图 1B 显示，GG 发生分子链缠结浓度为 $1.1 \text{ wt}\%$ ，低于分子链缠结浓度，GG 分子链为半稀释缠绕态，聚合物分子链之间相互作用较弱，无法克服 Rayleigh 不稳定性^[13]。高于该浓度，分子链转变为充分缠绕态，由增比黏度数据可以初步预判 GG 形成纤维的浓度最低浓度为 $1.1 \text{ wt}\%$ 。基于此，我们配制了 4 个不同比例 GG/ST 共聚物复合溶液，GG/ST 配比分别为 $4:1$ 、 $2:1$ 、 $1:1$ 、

$1:4$ ，进一步探索 GG/ST 流变与可纺性之间的关系，以寻找 GG/ST 形成稳定纳米纤维结构最佳成型配方。

如图 1A 和 1C 显示，GG 溶液黏度很高，在 0.01 s^{-1} 左右的临界剪切速率下表现出强烈的剪切变稀行为，表观黏度随着剪切速率的增加而下降几个数量级（图 1A）。在 $\sim 0.01 \text{ s}^{-1}$ 以下，该溶液表现出牛顿流体行为。采用 ST 部分替代 GG 后，随着复合溶液中淀粉浓度的增加，黏性逐渐增加。复合溶液 GG/ST 的储能模量 (G') 和损耗模量 (G'') 变化与频率有关，如图 1D 所示，在研究频率范围内数值变化达几个数量级。GG ($3 \text{ wt}\%$) 表现出最高的 G' 和 G'' 值，当频率在 0.1 Hz 时， G' 和 G'' 交叉（即 $G'=G''$ ），超过这个交叉点，黏弹性行为主要变成弹性 ($G'>G''$)。GG/ST 共混物随着淀粉含量的增加，弹性区间 ($G'=G''$) 逐渐向较高频率移动，随着淀粉浓度的降低，黏弹性降低，曲线趋于纯淀粉。 $G'=G''$ 的频率依赖性在纯 ST 和 ST 含量较高的共混物中更为显著。

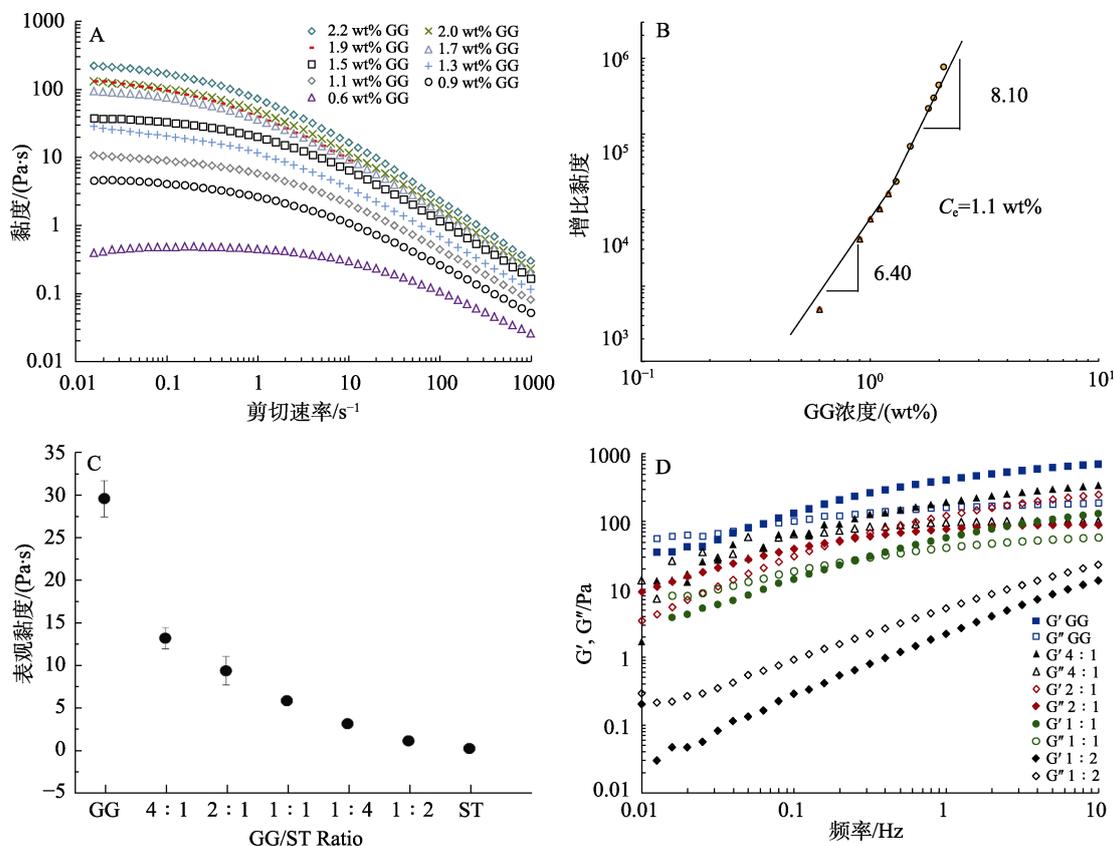


图 1 GG 表观黏度 (A)、GG 增比黏度 (B)、不同配比的 GG/ST 表观黏度 (C) 以及动态模量变化 (D)
Fig.1 The apparent viscosity(A), specific viscosity of GG (B), changes of apparent viscosity (C) and dynamic modulus of GG/ST in different ratios (D)

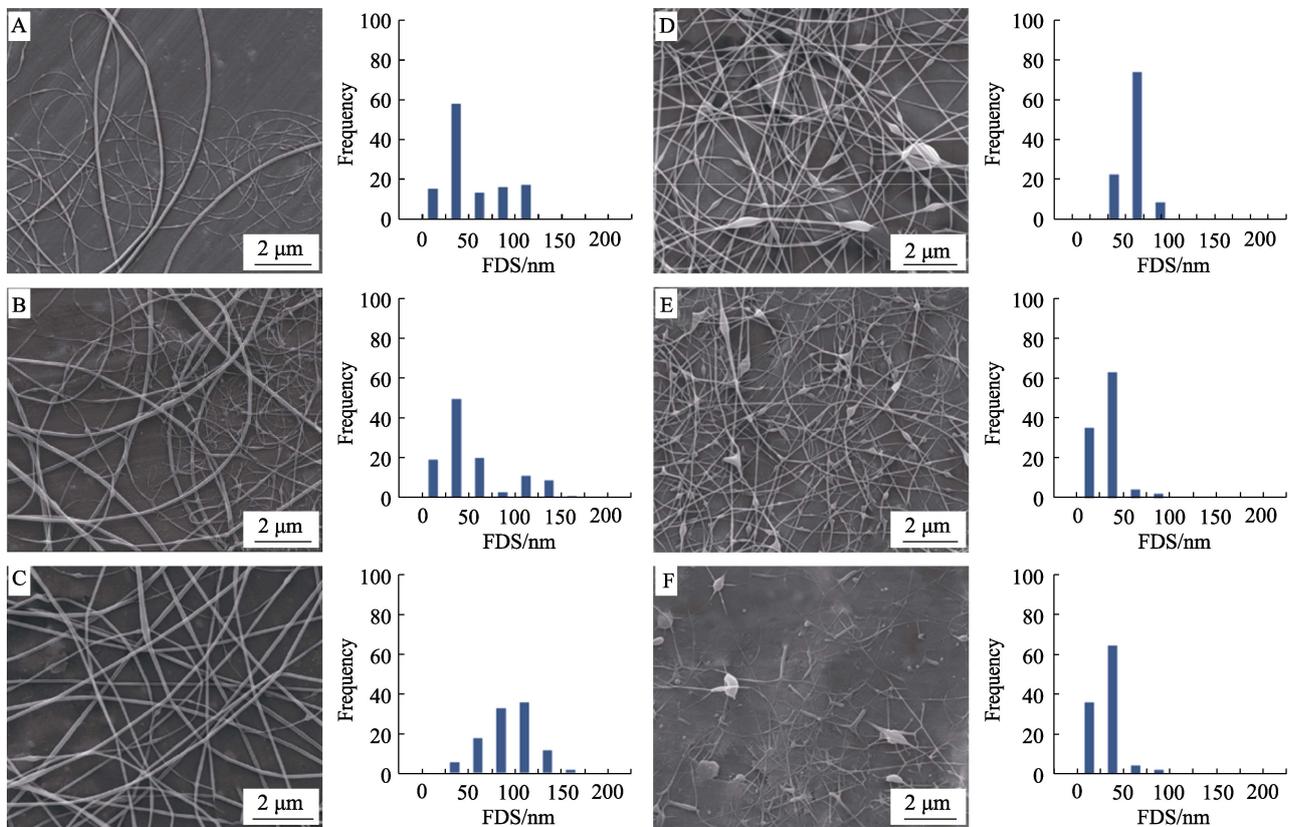
2.2 不同 GG/ST 配比制备的纳米纤维微观结构表征

分别对配比为 4 : 1、2 : 1、1 : 1、1 : 4 的 GG/ST 溶液进行静电纺丝, 结果显示, 以 4 : 1 比例制备的 GG/ST 共聚物中含有 2.4 wt% GG 和 0.6 wt% ST, 共聚物的黏度(图 1C)和黏弹性(未显示)更接近纯 GG, 在纺丝时, 极易在注射器针头处形成凝胶状结块造成针头堵塞, 进而导致纺丝不连续现象。对收集的纤维进行结构表征, 结果显示收集的纤维形貌形成了两个纤维群(图 2A), 其平均 FDS (56 ± 36 nm) 与纯 GG 纤维直径相近 ($P > 0.05$)。当共聚物中 GG 的含量从 2.4 wt% 降低至 2wt% (GG/ST 配比为 2 : 1) 时, 喷射稳定性显著提高, 收集的纤维直径更加均匀并且直径大小显著性增加 ($P < 0.05$)。直径分布也由非正态分布转变为正态分布。当继续降低共聚物中 GG 含量 < 1.5 wt% 后 (GG/ST 配比 $> 1 : 1$), 纤维形态和纤维直径分布(图 2D-F) 从珠状纤维逐

渐变得更加不规则或更多缺陷的珠状纤维。黏度范围为 0.12~0.06 Pa 并且随淀粉含量的增加而降低。当 GG/ST 配比为 1 : 4 时(图 2F), 平均直径分布下降到最小平均值(33 ± 13) nm, 结合纺丝过程与收集纤维形貌特征结果显示, GG/ST 配比为 2 : 1 是连续形成均一、光滑纤维形貌的最适浓度。

2.3 激光共聚焦表征 ST 与 GG/ST 纺丝溶液特性

选用罗丹明 B 作为荧光染料能选择性染色 ST, 采用共聚焦显微镜表征 ST 以及 GG/ST 共聚物纺丝前基体状态(配比为 2 : 1), 如图 3 所示, 绿色球状颗粒即为 ST, 在 85 °C 加热条件下完全糊化, ST 在水溶液加热后吸水糊化呈现颗粒状膨胀, 部分颗粒发生破裂与溶解(左图), 与 GG 复合加热 3 h 共混后, ST 形态仍维持颗粒状并有部分发生溶解析出(右图)。静电纺丝过程淀粉颗粒经历挤出、拉伸再成型的过程, 能实现微纳米无缺陷纤维可控制备。目前国内外对于 ST 电纺拉伸成型内在机制尚无相关报道, 是否对 ST 糊化



注: GG/ST 质量比分别是: (A) 1 : 0; (B) 4 : 1; (C) 2 : 1; (D) 1 : 1; (E) 1 : 2; (F) 1 : 4, 放大倍数为 25 000×

Note: The ratio between GG and ST was: (A) 1 : 0; (B) 4 : 1; (C) 2 : 1; (D) 1 : 1; (E) 1 : 2; (F) 1 : 4, respectively, the magnification was 25 000×

图 2 SEM 表征不同 GG/ST 配比电纺制备纳米纤维微观形貌以及直径分布

Fig.2 The morphology and the diameter distribution of the nanofiber electrospun from GG/ST solutions

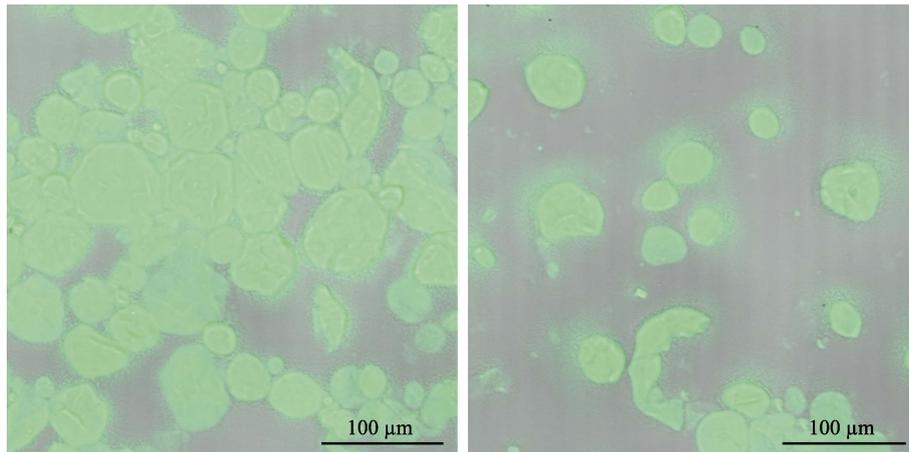


图 3 激光共聚焦表征 ST 与 GG/ST 溶液特性

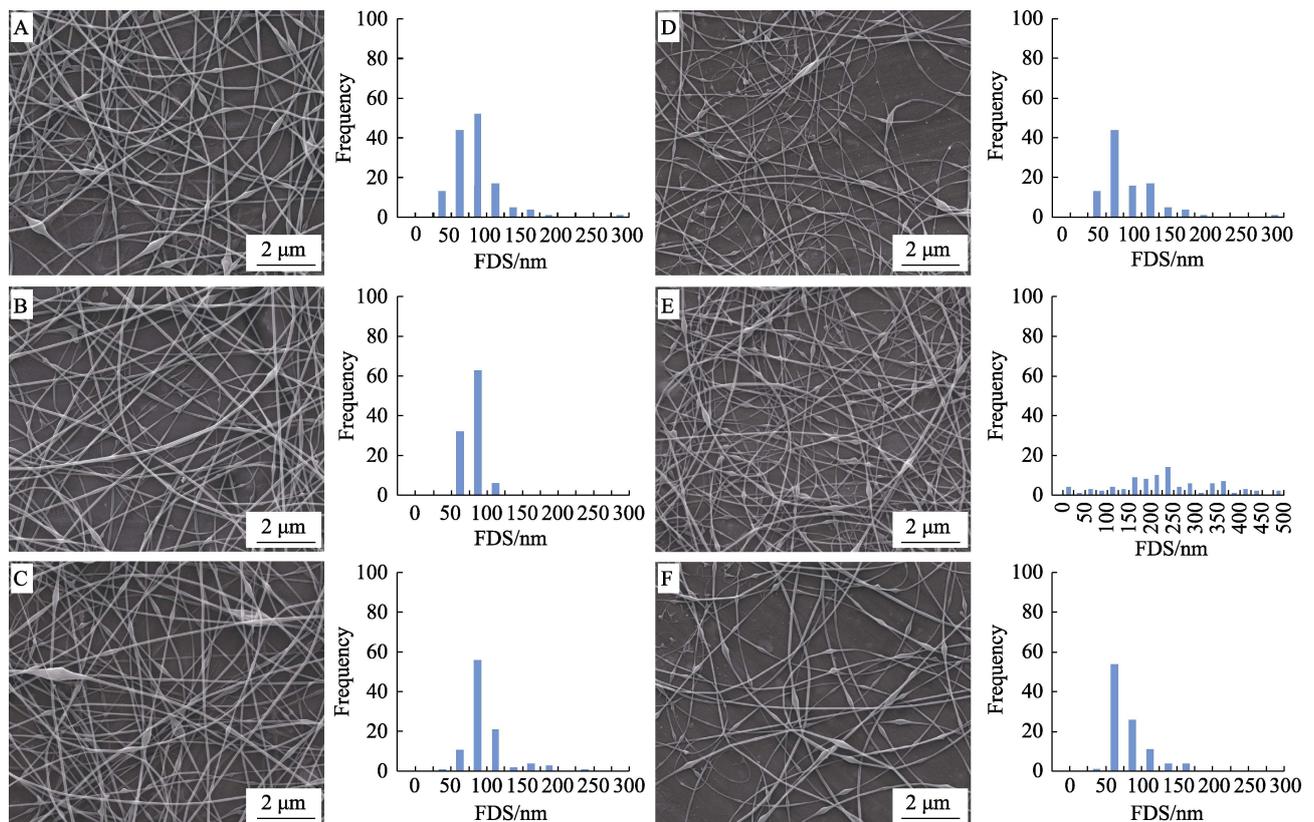
Fig.3 Characterization of ST and GG/ST solutions by confocal laser microscopy

特性、结晶结构等物理特性产生影响仍需进一步开展相关研究。

2.4 ST 含量对 GG/ST 复合纤维微观形貌调控作用

淀粉含量对 GG/ST 纤维形貌具有显著性影响，当纺丝液中淀粉含量从 5 wt% 增加到 10 wt%

时，收集纤维的微观形貌与纤维直径尺寸分布如图 4 所示，结果显示，淀粉含量增加引起纤维表面形成“珠串”状缺陷结构，纤维直径呈非正态分布($P < 0.05$)。同时，纤维直径显著性增加，纤维平均直径由 79 nm 增加至 105 nm ($P < 0.05$)。通过



注：GG/ST 中 ST 含量分别是(A) 5 wt%；(B)7 wt%；(C) 10 wt%；(D)、(E)、(F)为 GG/ST 中 ST 含量为 7 wt%，其他工艺条件均相同制备的纳米纤维微观形貌，仅改变进样流速，分别为 0.12、0.2、0.5 mL/h；SEM 放大倍数为 25 000×

Note: The ST content in GG/ST was (A) 5 wt%；(B) 7 wt%；(C) 10 wt%；(D), (E) and (F) were the micromorphology of nanofibers prepared from GG/ST with ST content of 7 wt% under the same process conditions except the change on flow rate, which was 0.12, 0.2 and 0.5 mL/h, respectively. The magnification was 25 000×

图 4 SEM 表征 GG/ST 纳米纤维微观形貌

Fig.4 The morphology of GG/ST nanofibers that was characterized by SEM

大量静电纺丝工艺优化试图改善纤维结构,降低珠串缺陷的产生,但是,实验结果显示纺丝工艺对纤维形貌调控无明显调控作用,不论是改变施加电压、进样流速,还是调整纺丝距离,在设定的系列纺丝工艺条件(施加电压10~22 kV,纺丝距离10~15 cm,进样流速0.05~1 mL/h) GG/ST 纺丝制备的纤维表面仍然存在珠串缺陷,结合前文数据与纺丝工艺结果推测,珠串缺陷产生的原因很可能与淀粉含量增加导致淀粉与瓜尔胶两相物质不相容相关。本研究发现,GG/ST 复合纺丝液中淀粉最大添加量为10 wt%,当淀粉含量超过10 wt%,纺丝液因黏度过高,溶液在进样针端口形成胶体状结块,电场力无法驱动射流形成连续纺丝喷射。

3 结论

本文研究了利用天然多糖瓜尔胶和淀粉制备100%食品级 GG/ST 复合纳米纤维递送载体的可行性。在静电纺丝之前,深入探索了GG、GG/ST 复合溶液流变力学与纳米纤维形貌之间的关系。结果表明,采用ST部分替代GG后,随着复合溶液中淀粉浓度的增加,黏性逐渐增加,弹性区间(储能模量 G' =损耗模量 G'')逐渐向较高频率移动。GG/ST 配比为2:1是连续形成均一、光滑纤维形貌的最适浓度。当ST含量为5 wt%~10 wt%时,纤维平均直径为79~105 nm,增加淀粉含量(5wt%~10wt%)对纤维结构具有显著性影响,纤维形成珠串缺陷结构,所得纤维直径呈非正态分布,静电纺丝工艺对纤维缺陷结构无显著性改善作用。

参考文献:

- [1] STIJNMAN A C, BODNAR I, TROMP R H. Electrospinning of food-grade polysaccharides[J]. *Food Hydrocolloids*, 2011, 25(5): 1393-1398.
- [2] ELSABEE M Z, NAGUIB H F, MORSI R E. Chitosan based nanofibers, review[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2012, 32(7): 1711-1726.
- [3] AMAN MOHAMMADI M, RAMAZANI S, ROSTAMI M, et al. Fabrication of food-grade nanofibers of whey protein Isolate-Guar gum using the electrospinning method[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 90: 99-104.
- [4] RAMAZANI S, ROSTAMI M, RAEISI M, et al. Fabrication of

food-grade nanofibers of whey protein Isolate-Guar gum using the electrospinning method[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 90: 99-104.

- [5] LV D, ZHU M, JIANG Z, et al. Green electrospun nanofibers and their application in air filtration[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2018, 303(12): 1800336.
- [6] ZHU F. Encapsulation and delivery of food ingredients using starch based systems[J]. *Food chemistry*, 2017, 229: 542-552.
- [7] DHUMAL C V, AHMED J, BANDARA N, et al. Improvement of antimicrobial activity of sago starch/guar gum bi-phasic edible films by incorporating carvacrol and citral[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2019, 21: 100380.
- [8] CHEN Q, YU H, WANG L, et al. Recent progress in chemical modification of starch and its applications[J]. *Rsc Advances*, 2015, 5(83): 67459-67474.
- [9] KUMAR B, MURALI A, BHARATH A, et al. Guar gum modified upconversion nanocomposites for colorectal cancer treatment through enzyme-responsive drug release and NIR-triggered photodynamic therapy[J]. *Nanotechnology*, 2019, 30(31): 315102.
- [10] VERMA D, SHARMA S K. Recent advances in guar gum based drug delivery systems and their administrative routes[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 181: 653-671.
- [11] 李亢梅, 蔡佳伟, 张自航, 等. 天然高分子静电纺丝水处理膜的研究进展[J]. *高分子通报*, 2022(3): 28-36.
- [12] 殷雪兵, 俞巧珍, 林琮琦, 等. 溶剂对聚乳酸溶液及其纺丝产物性能的影响[J]. *高分子通报*, 2021(10): 73-78.
- [13] 韩迎春. 聚丙烯酸/酰胺及其复合水溶液结构、流变及电纺的研究[D]. 中国科学技术大学, 2020.
- [14] HAN Y C. Study on structure, rheology and electrospinning of polyacrylic acid/amide and its composite aqueous solution[D]. University of Science and Technology of China, 2020. ④

备注: 本文的彩色图表可从本刊官网 (<http://lyspkj.ijournal.cn>)、中国知网、万方、维普、超星等数据库下载获取。