

Sr-Fe-壳聚糖磁性纳米微球对亚甲基蓝的吸附效果

许家辉¹, 刘俊稚¹, 刘艳华², 胡先云², 夏松养³, 葛亚明^{3*} (1. 浙江海洋大学海洋科学与技术学院, 浙江舟山 316022; 2. 浙江科达检测有限公司, 浙江台州 318000; 3. 浙江海洋大学创新应用研究院, 浙江舟山 316022)

摘要 [目的]研究 Sr-Fe-壳聚糖磁性纳米微球对亚甲基蓝的吸附效果。[方法]以 SrFe₁₂O₁₉ 为内核、壳聚糖为外壳, 制备了 Sr-Fe-壳聚糖磁性纳米微球, 将其用于对亚甲基蓝的吸附, 并探讨了吸附时间、染料初始浓度、吸附剂投量、pH、温度等对吸附效果的影响。[结果]Sr-Fe-壳聚糖磁性纳米微球吸附过程基本在 30 min 内完成, 且吸附率均达到 96.3%; 磁球对 MB 的吸附有较好的 pH 和温度适应性, 在中性偏碱范围内(pH 7~11), 25~50 ℃ 时, 吸附率均保持 96.0% 以上; 染料初始浓度为 10~30 mg/L 时, 磁球吸附率随初始浓度的增加有轻微下降, 但仍保持在 95.2% 以上; 在染料初始浓度为 30 mg/L 时, 磁球最佳投量为 1.00 g/L, 吸附率为 97.4%; Sr-Fe-壳聚糖磁性纳米微球对亚甲基蓝的吸附符合 Langmuir 等温吸附方程, 吸附过程符合准二级动力学方程特征。[结论]该研究为染料废水的吸附处理提供了一种新的材料与方法。

关键词 SrFe₁₂O₁₉; 壳聚糖; 磁性微球; 亚甲基蓝; 吸附

中图分类号 S181.3 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2016)27-0093-04

Adsorption of Sr-Fe-chitosan Magnetic Nanospheres on Methylene Blue

XU Jia-hui¹, LIU Jun-zhi¹, LIU Yan-hua², GE Ya-ming^{3*} et al (1. Marine Science and Technology College, Zhejiang Ocean University, Zhoushan, Zhejiang 316022; 2. Zhejiang Keda Detection Co. Ltd, Taizhou, Zhejiang 318000; 3. Innovation and Application Institute, Zhejiang Ocean University, Zhoushan, Zhejiang 316022)

Abstract [Objective] The research aimed to study adsorption performance of methylene blue (MB) by Sr-Fe-chitosan magnetic nanoparticles. [Method] Sr-Fe-chitosan magnetic nanospheres were made of SrFe₁₂O₁₉ as the core and chitosan as the shell. The adsorption study of Sr-Fe-chitosan microspheres for MB was investigated. Effects of adsorption time, dye initial concentration, sorbent dosage, pH and temperature on the adsorption were explored. [Result] Sr-Fe-chitosan magnetic nanospheres adsorption process was mainly completed in the first 30 min, and the adsorption rate was higher than 96.3%. The magnetic microspheres showed good pH and temperature adapt abilities, in the range of pH = 7-11, 25-50 ℃, all the adsorption rate was more than 96.0%. When the initial dye concentration was 10-30 mg/L, the adsorption rate was slightly decreased with the increase of initial MB concentration, but it was still more than 95.2%. When the dye concentration was 30 mg/L, the best dosage was 1.00 g/L, with the corresponding adsorption rate being 97.4%. The adsorption of Sr-Fe-chitosan microspheres was in accordance with the Langmuir adsorption isotherm equation, and the adsorption process followed the characteristics of Pseudo-second-order adsorption model. [Conclusion] This study provides a new material and method for wastewater treatment containing dye.

Key words SrFe₁₂O₁₉; Chitosan; Magnetic microspheres; Methylene blue; Adsorption

染料是化工领域重要的原料之一, 广泛应用于纺织、医药、食品、化工等行业。由于目前的染料利用率较低, 产生的染料废水具有水量大、色度高、致毒性等特点, 严重影响人体健康和水环境安全, 是国内外公认的难处理废水之一^[1]。吸附法是目前常用的染料废水处理方法之一, 工业上常用活性炭、纤维、硅藻土、石墨等作为吸附剂, 但吸附效率较低^[2]。近年来, 有学者尝试通过对传统吸附剂进行化学修饰来改进其吸附性能。王会丽等^[3]研究表明, 用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)-KBr 对膨胀石墨进行修饰, 艳蓝染料去除率由 45% 提高至 90% 以上。

壳聚糖由于存在游离氨基, 具有阳离子型聚电介质特征, 可作为阳离子型染料的吸附剂, 且具有廉价、无毒、可生物降解等优点, 近年来在废水处理领域日益受到关注^[4]。由于壳聚糖在实际运用中存在易流失、酸性易溶解、机械强度低、难再生等缺点, 限制了其应用^[5], 因此, 对壳聚糖进行改性, 提高机械强度, 改进吸附效率, 成为目前的研究热点^[6-7]。磁性纳米微球是一种新型功能性材料, 该微球由外层有机高分子包覆壳和内部磁性纳米金属核组成, 既能保留

有机高分子的活性基团, 又能在外界磁场作用下定向移动, 与液相快速分离^[8]。笔者选用磁性强、粒径小、易分散的永磁铁氧体 SrFe₁₂O₁₉ 为内部磁核, 以壳聚糖为外层包覆壳, 并经柠檬酸修饰制备了 Sr-Fe-壳聚糖磁性纳米微球, 以阳离子染料亚甲基蓝(Methylene Blue, MB) 为例, 考察了磁性微球对染料的吸附特性, 旨在为染料废水的合理处理提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料 供试试剂为硝酸镧、硝酸铁、柠檬酸、壳聚糖、戊二醛、液体石蜡、Span 80、亚甲基蓝(MB) 等, 均为分析纯, 由上海国药集团化学试剂有限公司提供。

主要仪器为 KH-500DE 型数控超声波清洗器(昆山禾创超市仪器有限公司)、JB-2A 磁力搅拌器(上海雷磁仪器厂)、SX-4-10 马弗炉(上海昕仪仪器仪表有限公司)、T6 型可见分光光度计(北京普析通用仪器有限公司)、TDL-40 高速离心机(上海安亭科学仪器厂)等。

1.2 Sr-Fe-壳聚糖磁性纳米微球的制备 取摩尔比为 1:10 的硝酸镧和硝酸铁于蒸馏水中搅拌溶解, 按一定金属离子比例加入柠檬酸, 溶解后调节 pH 为 6, 继续加热搅拌成凝胶后真空干燥, 在马弗炉中 800 ℃ 煅烧得到 SrFe₁₂O₁₉ 磁核。将壳聚糖溶液按一定配比加入 SrFe₁₂O₁₉ 磁核, 经超声分散均匀后加至由液体石蜡和 Span 80 配成的混合液中, 搅拌均匀后加入戊二醛交联剂, 调节 pH 为 9~10, 然后于 60 ℃ 水浴

基金项目 国家自然科学基金项目(31470540); 浙江海洋大学科研启动经费项目(Q1403, Q1517)。

作者简介 许家辉(1995-), 男, 浙江慈溪人, 本科生, 专业: 环境科学。* 通讯作者, 助理研究员, 博士, 从事污水处理与资源化研究。

收稿日期 2016-07-22

2 h。所得产物依次经石油醚、无水乙醇、蒸馏水洗涤,抽滤,最后真空干燥制得 Sr-Fe-壳聚糖磁性纳米微球成品。

1.3 吸附性能及影响因素的确定 取一定量 Sr-Fe-壳聚糖磁性纳米微球加入 MB 溶液,通过调节 pH、温度、染料初始浓度、吸附剂投量,研究这些因素对吸附效果的影响。

1.4 吸附等温线和动力学方程拟合 为了定量说明 Sr-Fe-壳聚糖磁性纳米微球对 MB 的吸附性能,分别采用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型进行数据拟合,拟合方程式分别为:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (1)$$

$$\lg q_e = \lg K_f + \frac{1}{n} \lg C_e \quad (2)$$

式中, C_e 为吸附平衡时溶液中剩余染料浓度, mg/L; q_e 和 q_m 分别为吸附平衡时吸附量和理论最大吸附量, mg/g; K_L 和 K_f 分别为 Langmuir 和 Freundlich 吸附平衡常数。

为了说明 Sr-Fe-壳聚糖磁性纳米微球对 MB 的吸附过程,分别采用准一级动力学模型和准二级动力学模型对数据进行拟合,方程如下:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t \quad (3)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (4)$$

式中, Q_e 、 Q_t 分别为平衡时和 t 时刻 Sr-Fe-壳聚糖磁性纳米微球对 MB 的吸附量, mg/g; K_1 为准一级吸附速率常数, min^{-1} ; K_2 为准二级吸附速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ 。

1.5 参数测量与计算方法 吸附试验在恒温振荡器中进行,取适量混合液用离心机离心后取上清液,以去离子水为参比,用分光光度计测定 664 nm 下的吸光值 (OD_{664})。根据标准曲线,得到染料浓度 (C) 与吸光值之间的换算公式 $C = 2.293OD_{664} - 1.322$ 。

微球对染料的吸附量 (q_e , mg/g) 和吸附率 (η , %) 的计算公式如下:

$$q_e = (C_0 - C_e)V / (1000M) \quad (5)$$

$$\eta = (C_0 - C_e) / C_0 \times 100\% \quad (6)$$

式中, V 为溶液体积, mL; M 为吸附剂质量, g; C_0 、 C_e 分别为吸附前后的染料浓度, mg/L。

2 结果与分析

2.1 吸附时间对吸附效果的影响 取 0.10 g Sr-Fe-壳聚糖磁性纳米微球加入 100 mL 浓度为 10 mg/L 的 MB 溶液中,测定吸附率与吸附时间的关系。从图 1 可见,在最初 15 min 内,MB 的吸附率随时间的延长迅速增大;之后吸附率增加速率变缓,到 30 min 基本达到吸附平衡。这是由于开始微球表面氨基、羟基等活性基团数量充足,MB 与之结合的竞争较弱,吸附作用迅速,随着吸附过程的进行,活性基团数量下降,吸附速率降低,最后趋于平衡。吸附时间对 MB 吸附效果的影响研究表明,制备的 Sr-Fe-壳聚糖磁性纳米微球对 MB 的吸附迅速,且效果明显,30 min 对 MB 的吸附去除效率达到 96.3%。因此,后续研究均取 30 min 时的吸附率。

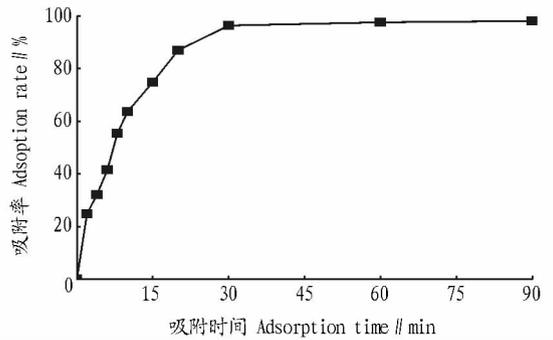


图 1 吸附时间对 MB 吸附效果的影响

Fig. 1 Effect of time on MB adsorption performance

2.2 pH 对吸附效果的影响 从图 2 可见, pH 为 3~11 时, Sr-Fe-壳聚糖磁性纳米微球对 MB 的吸附能力先增大后趋于稳定,在 pH 为 8 时吸附率最大,达 97.4%,之后吸附率继续增大,但提升效果不明显。这与吴珍等^[9]的研究结果一致。这是由于在 pH 较低时,壳聚糖表面的氨基基团结合了溶液中的 H^+ 而被质子化,以 $-NH_3^+$ 阳离子的形式存在^[10],而 MB 属于阳离子染料,在水中也以阳离子形式存在,二者同性相斥不利于吸附;随着 pH 增大,壳聚糖表面质子化减弱,负电荷的量增多,从而能够促进对带正电荷阳离子染料的吸附。pH 对吸附效果的影响研究表明,制得的 Sr-Fe-壳聚糖磁性纳米微球对 MB 的吸附有很好的 pH 适应性,在中性偏碱范围内 (pH 7~11),吸附率达到 96.0% 以上。

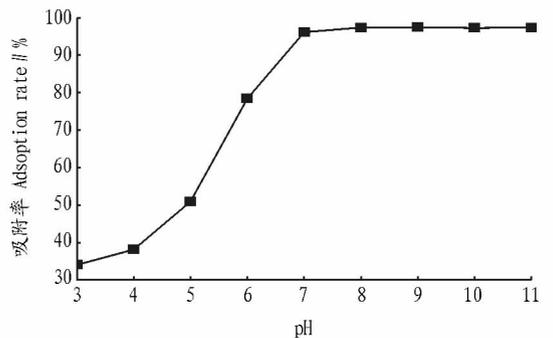


图 2 pH 对 MB 吸附效果的影响

Fig. 2 Effect of pH on MB adsorption performance

2.3 温度对吸附效果的影响 从图 3 可见, 10~50 °C 时,随着温度的升高, Sr-Fe-壳聚糖磁性纳米微球对 MB 的吸附率迅速增强, 30 °C 左右达最大 (98.3%), 之后随温度的进一步上升而逐渐下降。这与李丽霞等^[11-12]报道的活性炭、石墨烯等吸附剂吸附效果受温度影响的规律类似。原因主要是一定范围内的温度升高有利于吸附的进行,但温度过高可能导致分子热运动剧烈,使吸附剂表面张力下降,从而削弱吸附效果。

2.4 MB 初始浓度对吸附效果的影响 从图 4 可见,当 MB 初始浓度低于 30 mg/L 时, Sr-Fe-壳聚糖磁性纳米微球对 MB 的吸附率稳定在 95.2% 以上,且吸附量随染料浓度升高逐渐增大。当初始浓度超过 35 mg/L, 30 min 的吸附量随染料浓度的增大变化不明显,同时吸附率反而下降,表明 Sr-Fe-壳聚糖磁性纳米微球对 MB 的吸附在其初始浓度为 35

~40 mg/L 时达到饱和。该研究制得的 Sr-Fe-壳聚糖磁性纳米微球对 MB 的最大吸附量 (32.86 mg/g) 比前人报道的碳-镍纳米胶囊和 SDS-硅藻土对 MB 的最大吸附量分别高出 37.0% 和 50.0% [13-14]。这显示了 Sr-Fe-壳聚糖磁性纳米微球良好的染料吸附性能,原因可能是单位质量中 Sr-Fe-壳聚糖磁性纳米微球的杂质含量相对较少,而活性基团比例较高。

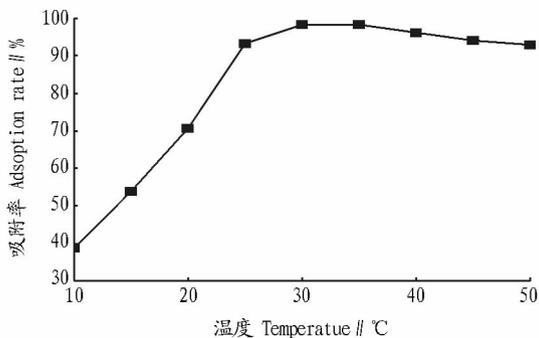


图3 温度对 MB 吸附效果的影响

Fig.3 Effect of temperature on MB adsorption performance

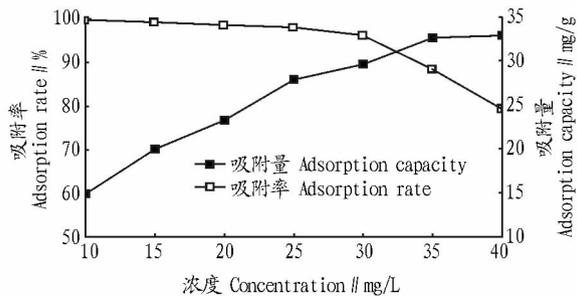


图4 MB 初始浓度对吸附效果的影响

Fig.4 Effect of MB concentration on adsorption performance

2.5 吸附剂投量对吸附效果的影响 在100 mL染料初始

浓度为30 mg/L的体系中,Sr-Fe-壳聚糖磁性纳米微球投料量对吸附效果的影响见图5。从图5可见,当投量小于0.10 g时,随着投量的增加,对MB的吸附率迅速上升,最大吸附率达到97.4%;而当投量超过0.10 g后,吸附率上升不明显,表明此时Sr-Fe-壳聚糖磁性纳米微球对MB的吸附达到饱和。当投量较小时,微球表面负载的活性基团数量有限,不足以完全吸附MB离子,需增加投量来提高吸附效果,但投量过多吸附剂之间互相干扰,会导致单位质量的吸附剂利用率降低,因此在实际应用时需根据染料浓度等设定Sr-Fe-壳聚糖磁性纳米微球的最佳投量。

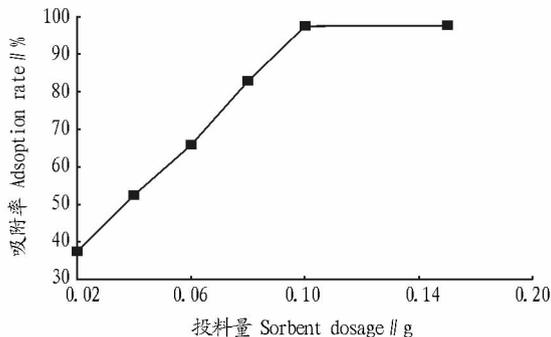


图5 吸附剂投量对 MB 吸附效果的影响

Fig.5 Effect of sorbent dosage on MB adsorption performance

2.6 吸附等温线 由表1可知,Langmuir和Freundlich方程相比,前者的拟合度更高,说明Sr-Fe-壳聚糖磁性纳米微球对染料的吸附规律为单层表面吸附,即Sr-Fe-壳聚糖磁性纳米微球表面吸附位相同,被吸附染料分子是独立的。拟合结果表明,30 °C对应的 K_L 最大,即Sr-Fe-壳聚糖磁性纳米微球在30 °C左右时吸附性能最好,这与温度对吸附效果影响研究的结论一致。Freundlich方程中的 $1/n$ 为0.1~0.6,也表明Sr-Fe-壳聚糖磁性纳米微球对MB有良好的吸附性能。

表1 吸附等温方程拟合结果

Table 1 Fitting results of adsorption isotherm equation

温度 Temperature / °C	试验吸附量 Experiment adsorption / mg/g	Langmuir 方程 Langmuir equation			Freundlich 方程 Freundlich equation		
		q_m / mg/g	K_L / L/mg	R^2	K_F	$1/n$	R^2
20	29.83	32.41	0.142	0.977	1.653	0.245	0.890
30	32.86	35.92	0.189	0.986	1.667	0.304	0.935
40	31.69	35.01	0.151	0.980	1.666	0.283	0.917

2.7 吸附动力学 由表2可知,Sr-Fe-壳聚糖磁性纳米微球对MB吸附的准一级动力学模型和准二级动力学模型拟合结果相比,准二级动力学模型拟合度更好,且其理论平衡吸附量 Q_e 与实际测得的最大吸附量更接近,表明Sr-Fe-

壳聚糖磁性纳米微球对MB的吸附过程更符合准二级动力学模型。事实上,Sr-Fe-壳聚糖磁性纳米微球对染料的吸附的确是诸如表面吸附、液膜传质扩散、颗粒内扩散等多项物理化学过程综合作用的结果[15],对其机理有待进一步研究。

表2 吸附动力学模型拟合结果

Table 2 Fitting results of adsorption kinetic model

染料浓度 Dye concentration / mg/L	实际吸附量 Actual adsorption capacity / mg/g	准一级动力学 Quasi first order kinetics			准二级动力学 Quasi secondary dynamics		
		K_1 / min ⁻¹	Q_e / mg/g	R^2	K_2 / g/(mg·min)	Q_e / mg/g	R^2
20	17.98	0.160	18.66	0.963	0.101	18.14	0.992
30	29.33	0.097	31.02	0.904	0.099	29.45	0.991
40	31.46	0.089	32.36	0.932	0.086	31.69	0.993

3 结论

该研究以 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 为内核,壳聚糖为外壳,研究经柠檬酸表面修饰制备的 Sr-Fe-壳聚糖磁性纳米微球对 MB 的吸附效果,取得以下主要结论:

(1) Sr-Fe-壳聚糖磁性纳米微球对 MB 的吸附作用基本在 30 min 内完成;对 MB 的吸附有很好的 pH 适应性,在中性偏碱范围内 (pH 7~11),吸附率均能达到 96.0% 以上;在 10~50 °C,该磁球对 MB 的吸附效果在 30 °C 左右最佳(吸附率达 98.3%),但在 25~50 °C 吸附率变化不大,表明该磁球对 MB 的吸附也有较大的温度适宜范围。

(2) MB 初始浓度为 10~30 mg/L 时, Sr-Fe-壳聚糖磁性纳米微球对 MB 的吸附率稳定在 90.0% 以上,在初始浓度达到 35~40 mg/L 时,吸附量达到饱和,之后吸附率下降;在 100 mL 染料初始浓度为 30 mg/L 的体系中, Sr-Fe-壳聚糖磁性纳米微球的最佳投量为 0.10 g,最大吸附率达到 97.4%。

(3) 等温吸附研究表明, Sr-Fe-壳聚糖磁性纳米微球对 MB 的吸附过程符合 Langmuir 等温吸附方程,表明吸附机理属于单层表面吸附;吸附动力研究表明, Sr-Fe-壳聚糖磁性纳米微球对 MB 的吸附过程符合准二级动力学方程。

参考文献

- [1] 任南琪,周显娇,郭婉茜,等.染料废水处理技术研究进展[J].化工学报,2013,64(1):84-94.
- [2] 陈文华,李刚,许方程,等.染料废水污染现状及处理方法研究进展

- [J].浙江农业科学,2014(2):264-269.
- [3] 王会丽,赵越,马乐宽,等.复合改性膨张石墨的制备及对酸性艳蓝染料的吸附[J].高等学校化学学报,2016,37(2):335-341.
- [4] 薛雪,周旭章,张桂军.乙二胺改性磁性壳聚糖微球制备及其对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 吸附[J].广州化工,2010,38(6):81-84.
- [5] ELWAKEEL K Z. Removal of reactive black 5 from aqueous solutions using magnetic chitosan resins [J]. Journal of hazardous materials, 2009, 167(1/2/3):383-392.
- [6] 黄国林,陈中胜,梁喜珍,等.磁性交联壳聚糖对水溶液中铈(VI)离子的吸附行为[J].化工学报,2012,63(3):834-840.
- [7] ZHANG S, ZHOU Y F, NIE W Y, et al. Preparation of uniform magnetic chitosan microcapsules and their application in adsorbing copper ion(II) and chromium ion(III) [J]. Industrial and engineering chemistry research, 2012, 51(43):14099-14106.
- [8] 袁炳楠,董其飞,陈成,等.纳米磁性载体在固定化漆酶技术中的应用[J].安徽农业科学,2015,43(18):22-25.
- [9] 吴珍,周春皎,张盼月,等.一种磁性纳米吸附材料去除废水中阳离子有机染料的方法:CN, CN 101670266 B[P]. 2011.
- [10] 艾林芳,吴辉,湛莉莎,等.改性水溶性羧甲基壳聚糖对铅的解吸行为研究[J].安徽农业科学,2015,43(6):253-254.
- [11] 李丽霞,弓晓娟,宋金萍,等.氧化石墨及石墨烯对阳离子染料的吸附行为研究[J].分析科学学报,2014,30(3):323-326.
- [12] 刘亚纳,周鸣,汤红妍,等.亚甲基蓝在污泥活性炭上的吸附[J].环境工程学报,2012,6(7):2339-2344.
- [13] 李冉冉.碳包覆磁性纳米胶囊的吸附性能研究[D].大连:大连理工大学,2015:35-37.
- [14] 孙玉焕,赵娇娇,吴友浩,等. SDS-硅藻土吸附亚甲基蓝和孔雀石绿染料的动力学和热力学[J].中国非金属矿工业导刊,2012(3):21-23.
- [15] ZHANG J X, ZHOU Q X, OU L L. Kinetic, isotherm, and thermodynamic studies of the adsorption of methyl orange from aqueous solution by chitosan / alumina composite [J]. Journal of chemical & engineering data, 2012, 57(2):412-419.

(上接第 45 页)

取相应的栽培技术措施,如水肥管理和喷施植物生长调节剂等。

果柄生长发育与果实发育存在密切关系。张大鹏^[9]研究发现,荔枝落果果柄各组织、细胞的数量和分化速度均不及坐果果柄。陈小明^[10]研究发现,梨果形偏斜度与果柄长度呈正相关,与果柄粗度呈负相关,即果柄越长,斜果、畸形果发生比率越大;果柄越粗,斜果、畸形果发生比率越小。该试验仅调查了凤梨释迦果实果柄的生长发育动态,结果发现,果柄的生长与果实纵横径的生长表现出同步性,呈近“S”型曲线,在授粉 56 d 后生长非常缓慢。果柄的粗壮为果实水分和营养的输送提供了基础,这也是番荔枝果实几乎不出现落果现象的原因之一。相关性分析表明,果实横径、纵径与果柄长、果柄粗相关性均在 0.980 00 以上,达极显著水平,因此,生产上可依据果柄的生长发育变化间接获取果实发育动态,避免果实调查过程中造成果面划痕而导致锈斑,影响其商品品质,也可在果实套袋栽培过程中通过测定果柄生长而快速了解果实发育动态,减少解封果袋的次数。

果实生长发育数学模型的建立有助于科学地预测和掌握果实不同时期的发育水平,为科学管理提供理论依

据^[11]。该研究结果表明,凤梨释迦果实纵径、果柄长及果柄粗与授粉后发育天数为三次方程,相关系数 R^2 在 0.970 00 以上,该数学模型拟合良好,能够较好地反映果实和果柄的生长发育动态变化。但该模型仅对果实纵径、果柄长及果柄粗与授粉后发育天数之间的关系进行了研究,而未将果实鲜重、干重等及果实内在品质联系起来,有待进一步探索。

参考文献

- [1] 潘悦.台湾释迦的离体培养与植株再生[J].福建热作科技,2009(1):5-6.
- [2] 李良.最甜的水果:台湾释迦[J].生态文化,2011(1):38.
- [3] 李丽容,郑陈婷,祝秋萍,等.凤梨释迦生物学特性及其在漳州的种植区划[J].福建热作科技,2012(1):45-48.
- [4] 方仁,尧金燕,白先进,等.凤梨释迦在广西崇左的引种表现及其栽培技术[J].中国南方果树,2015(4):119-121.
- [5] 韩明丽,邱坤财,张乐,等.凤梨释迦在浙北地区引种表现及栽培技术[J].浙江农业科学,2013(3):287-289.
- [6] 陈桂平,曾少敏,廖玉章,等.台湾凤梨‘释迦’引种表现及主要栽培技术[J].中国园艺文摘,2011(9):176-178.
- [7] 李甘来.凤梨释迦生物学特性及高产栽培技术[J].福建农业,2011(10):12-13.
- [8] 曾少敏.台湾凤梨释迦栽培技术[J].科学种养,2008(5):20-21.
- [9] 张大鹏.荔枝果柄结构发育与落果的关系[J].园艺学报,1997(2):2-7.
- [10] 陈小明.梨果形偏斜因子研究[D].北京:中国农业科学院,2010.
- [11] 李慧峰,李林光,张琮,等.苹果果实生长发育数学模型研究[J].江西农业学报,2008(4):40-42.