

\* 文章编号:2096-398X(2019)06-0001-07

# 磺化杯芳烃改性聚氨酯复鞣剂的合成及其性能

李文博, 马建中\*, 周永香, 孙晓丹

(陕西科技大学 轻工科学与工程学院 轻化工程国家级实验教学示范中心 教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**以异氰尔酮二异氰酸酯(IPDI)、聚乙二醇(PEG-1000)、2, 2-二羟基丁酸(DMBA)为原料,四磺酸-四羟基杯[4]芳烃(SCA)为改性剂,制备出了一种磺化杯芳烃改性聚氨酯(SCA-WPU),并对制备过程中的加料方式、改性剂用量和 *R* 值进行了优化.随着磺化杯芳烃的引入,聚氨酯的分散性和热稳定性得到提高.将改性聚氨酯用于山羊蓝湿皮的复鞣.结果表明:改性聚氨酯可提高复鞣后坯革的增厚率和物理机械性能,同时还可提高染料吸收率,使染色加脂后的废液更易被降解.

**关键词:**四磺酸-四羟基杯[4]芳烃; 水性聚氨酯; 复鞣剂

**中图分类号:**TQ619.3      **文献标志码:**A

## Synthesis and properties of sulfonated calixarene modified polyurethane retanning agent

LI Wen-bo, MA Jian-zhong\*, ZHOU Yong-xiang, SUN Xiao-dan

(College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education, Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:** This paper prepared sulfonated calixarene modified polyurethane (SCA-WPU) with isophorone diisocyanate (IPDI), polyethylene glycol (PEG-1000), 2, 2-dihydroxybutyric acid (DMBA) as raw materials and tetrasulfonic-tetrahydroxy calix[4]arene (SCA) as modifier. The way of adding raw materials, the amount of modifier and the *R* value in the preparation process were optimized. The dispersibility and thermal stability of the polyurethane improved obviously due to the introduction of SCA. The modified polyurethane was applied to the retanning of goat wet blue skin. The results shows that the modified polyurethane can improve filling thickening rate and physical-mechanical properties of the curst after retanning, and also increase the dye absorption rate, so that the wastewater after dyeing and fatliquoring is more easily degraded.

**Key words:** tetrasulfonic-tetrahydroxy calix[4]arene; aqueous polyurethane; retanning agent

\* 收稿日期:2019-07-15

基金项目:国家自然科学基金项目(21838007)

作者简介:李文博(1993—),男,陕西宝鸡人,在读硕士研究生,研究方向:有机/无机纳米复合鞣剂

通讯作者:马建中(1960—),男,山西沁水人,教授,博士生导师,研究方向:水性高分子的设计与合成、有机/无机纳米复合材料关键技术、轻纺化学品技术与产业化, majz@sust.edu.cn

## 0 引言

水性聚氨酯是一种以水为分散介质的高分子合成材料,因其分子链中含有的大量与天然皮革胶原肽链结构(酰胺键)相似的氨基甲酸酯基,将其用于皮革复鞣不仅能保持皮革的天然手感,而且还可赋予皮革优异的柔韧性和染色性<sup>[1,2]</sup>.但聚氨酯复鞣剂存在热稳定性差和对革的力学性能增强不明显等缺点.

杯芳烃是一种由亚甲基桥连苯酚基的杯装低聚物,这些杯装分子的空腔形状具有主客体性质<sup>[3]</sup>和自组装性质,使其在超分子化学<sup>[4]</sup>和分子检测<sup>[5]</sup>等领域具有广阔的应用前景,并可作为重金属<sup>[6]</sup>和染料分子的潜在吸附剂<sup>[7]</sup>.此外,杯芳烃衍生物还有多个芳香族环,具有很高的热稳定性,将其引入聚合物,可赋予聚合物基体主客体配合的性质和优异的热稳定性<sup>[8]</sup>.由于杯芳烃带有多酚羟基,因此可将其作为一种理想的聚氨酯改性剂.已有研究表明杯芳烃可提高聚氨酯基体的交联度和热稳定性<sup>[9]</sup>,改善聚氨酯的热稳定和鞣性,从而提高成革的力学性能.另一方面,杯芳烃的磺化衍生物中含有多个酚羟基和磺酸基,其中的酚羟基和磺酸基属于鞣性基团,可与皮胶原的氨基、胍基等产生氢键和离子键作用<sup>[10]</sup>.

本文采用异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、聚乙二醇(PEG)为原料,2,2-二羟基丁酸(DMBA)为亲水扩链剂,四磺酸-四羟基杯[4]芳烃(SCA)作为改性剂,对聚氨酯进行改性,制备了一种磺化杯芳烃改性聚氨酯(SCA-WPU),并将其用于复鞣工序.

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂

异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),工业级,拜尔公司;聚乙二醇(PEG),分析纯,天津科密欧化学试剂有限公司;2,2-二羟基丁酸(DMBA),分析纯,麦克林生化有限公司;二月桂酸二丁基锡(DBTDL),分析纯,阿拉丁试剂有限公司;三乙胺,分析纯,天力化学试剂有限公司;对叔丁基苯酚,分析纯,上海麦克林生化有限公司;甲醛,分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;二苯醚,分析纯,科龙化工试剂厂;乙酸乙酯,分析纯,天力化学试剂有限公司;浓硫酸,分析纯,西安化学试剂厂.

### 1.2 主要仪器

VECTOR22 傅立叶变换红外光谱仪,德国布鲁克公司;DSC 200PC 型差示扫描量热仪,德国 Netzsch 公司;GT-303 皮革柔软度测试仪,高铁检测仪器(东莞)有限公司;UV1900 紫外可见分光光度计,上海佑科仪器公司;AI3000 拉力测试仪,高铁检测仪器有限公司;DR1010 COD 测试仪、Trak II BOD 测试仪,美国哈希公司.

### 1.3 合成方法

#### 1.3.1 SCA 的合成

在油浴条件下,将一定量的对叔丁基苯酚、氢氧化钠、甲醛溶液依次加入带有冷凝回流的 250 mL 三口烧瓶中,温度调节至 120 °C,反应 2 h;停止加热,自然冷却至室温后,加入适量二苯醚,重新加热至 110 °C,反应 0.5 h;继续升温至 180 °C,反应 1.5 h;停止加热,冷却至室温;加入适量乙酸乙酯,搅拌 0.5 h;静置一段时间后,抽滤、洗涤、干燥,即得到对叔丁基杯[4]芳烃(CA).将 1 g CA 加入 150 mL 三口烧瓶,加入 5 mL 浓硫酸,水浴 80 °C 下搅拌 4 h,得到深紫色粘稠液体.加入 40 mL 水稀释,抽滤并保留滤液,再将滤液浓缩到 15 mL,加入 2 g 氯化钠,抽滤并保留固体,即得到磺化杯芳烃的钠盐粗品.将得到的粗品溶解于 10 mL 水,用乙醇重结晶,抽滤,干燥,即可得到纯的四磺酸四羟基杯[4]芳烃的钠盐(SCA).

#### 1.3.2 WPU 的合成

在带有冷凝装置的 150 mL 的三口烧瓶中加入计量的 PEG1000、SCA 和 DMBA,60 °C 水浴下加热搅拌 0.5 h.再滴加 IPDI 和适量的 DBTDL,80 °C 搅拌反应 3 h.降温到 40 °C,加入适量的中和剂 TEA,搅拌 0.5 h.再加入一定量的蒸馏水,高速机械搅拌 1 h,得到磺化杯芳烃改性聚氨酯(SCA-WPU).

##### (1)磺化杯芳烃加料方式的优化

一步法:在 SCA、PEG 和 DMBA 的混合物中加入 IPDI,同时反应 3 h.两步法:SCA 与 IPDI 先反应 1 h,再加入 IPDI,继续反应 2 h;其它步骤相同.

##### (2)磺化杯芳烃用量的优化

磺化杯芳烃用量以 PEG 的摩尔量计,优化  $n\text{SCA} : n\text{PEG} = 1 : 10, 2 : 10, 3 : 10, 4 : 10$  和  $5 : 10$ .

##### (3)R 值

在聚合反应中,控制异氰酸酯基与羟基的摩尔量之比,优化 R 值为 0.6、0.8、1.0、1.2 和 1.4.

### 1.4 产物的表征和性能测试

#### 1.4.1 红外光谱测定(FT-IR)

取适量 WPU 和 SCA-WPU 溶液经过乙醇洗涤和丙酮抽提,真空干燥.与溴化钾固体研磨,压片制样,在  $4\,500 \sim 500\text{ cm}^{-1}$  范围内扫描采集样品的衰减全反射红外光谱.

#### 1.4.2 差示扫描量热法(DSC)

取 3~5 mg 去除水分的 WPU 和 SCA-WPU,采用 DSC 分析仪进行测定.测定条件:通  $\text{N}_2$ ,气体流速为 60 mL/min,升温速率为 10 °C/min,温度范围为常温至 200 °C.

#### 1.4.3 粒径测试

将样品稀释 100 倍后,放置于石英比色皿中,



使用英国 Malven 公司的 ZS 型纳米粒径测量仪测定,测量范围在 0.1~2 000 nm.

1.5 SCA-WPU 在山羊蓝湿皮复鞣中的应用

1.5.1 复鞣工艺

将 SCA-WPU 用于山羊蓝湿革复鞣工序,具体工艺如表 1 所示.

表 1 复鞣工艺表

工序	化料名称	用量 /%	温度 /℃	时间 /min	备注
回湿	水	100	45		
	脱脂剂	0.2			
	甲酸钠	1		60	pH3.4
水洗	水	300	常温	10	控水
	水	100		35	
	脂肪醛	2		30	
铬复鞣	铬粉	4	30	60	
	甲酸钠	1		30	
	小苏打	0.5		60	
水洗	水	300	常温	10	控水
	水	150		30	
	甲酸钠	1			
中和单宁	中和单宁	2	90		pH6.5
	小苏打	0.3			
	水	300		10	
水洗	水	100	30		
	复鞣剂	6		55	
	水	300		10	
水洗	水	100	55		控水
	染料	3		60	
	加脂剂	12		60	
加脂	甲酸	1	20 * 3		pH4
	水	100		10	
	水	100		10	

1.5.2 成革性能检测

采用皮革厚度测量仪、柔软度测试仪对成革增厚率和柔软度进行测试;采用拉力测试机测定成革的抗张强度、断裂伸长率和撕裂强度.

1.5.3 复鞣废液分析

配置系列浓度的染料标准溶液采用美国安捷伦公司 Cary 5000 型紫外-可见-近红外分光光度计进行吸光度测试,绘制标准曲线;测试并计算染色废液的浓度,使用公式(1)计算染料吸收率.

染料吸收率 /% = (c0 - c1) / c0 \* 100% (1)

取染色加脂后的废液采用美国哈希公司的 DR1010 型 COD 和 Trak II 型 BOD 进行分析检测.

2 结果与讨论

2.1 磺化杯芳烃改性聚氨酯的制备

将磺化杯芳烃分子作为一种多酚羟基改性剂,与单体 PEG/DMBA 和 IPDI 进行聚合,得到磺化杯芳烃改性聚氨酯 SCA-WPU,合成示意式如图 1 所示.

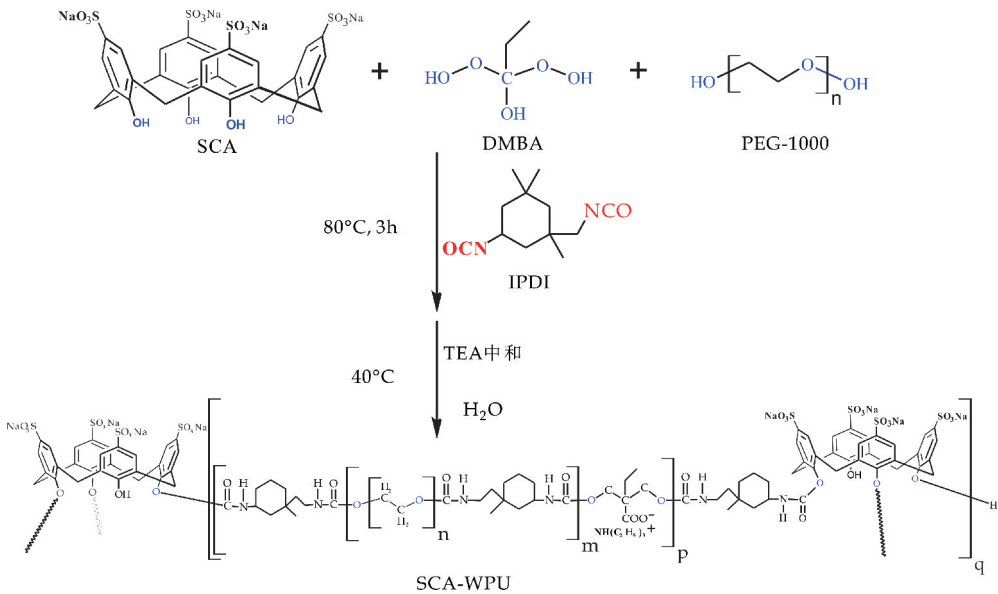


图 1 SCA-WPU 的合成示意式

2.1.1 磺化杯芳烃加料方式对产物的影响

多酚羟基结构的磺化杯芳烃对聚氨酯有改性交联的作用,将原有的线性结构变为网状结构,从而提升产品的热稳定性等[11]. 因此,它的加入方式对酚羟基的反应程度和最终产品的性能有很大影响.

图 2 为磺化杯芳烃不同的加料顺序对产物 SCA-WPU 的粒径的影响. 由图 2 可以看出,空白聚氨酯溶液的粒径大约在 220 nm 左右,加入磺化杯芳烃后,聚氨酯的粒径均有一定程度的增加. 其

中一步法制得的产物粒径在 460 nm 左右,两步法制得产物粒径在 1 100 nm,这主要是因为磺化杯芳烃上的酚羟基和多元醇与亲水单体的羟基与异氰酸酯基的反应活性不同.当磺化杯芳烃与聚乙二醇、亲水单体同时加入,反应体系中的羟基与异氰酸酯基存在竞争反应.由于烷基链上的羟基反应活性高于酚羟基,导致 PEG 先反应达到完全,接着磺化杯芳烃继续与异氰酸酯反应;而当先使磺化杯芳烃与 IPDI 反应,可形成磺化杯芳烃与异氰酸酯的预聚体,一定程度上避免了竞争反应,而且磺化杯芳烃的预聚体理论上同时存在四个反应位点,增加了聚合速度.这也导致了一步法制备的产物粒径(460 nm)远小于两步法(1 100 nm).

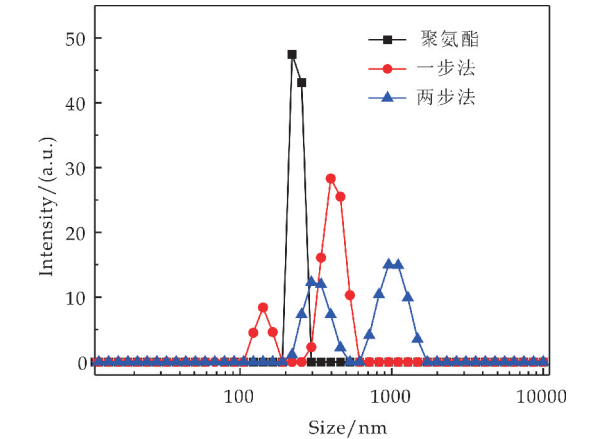


图 2 SCA 不同的加入方式对产物粒径的影响

磺化杯芳烃上的酚羟基与异氰酸酯基的反应程度越高,产物中的酚羟基就越少,酚羟基起到的柔性也就越弱,不利于产品的鞣制应用;另一方面,两步法制得的产物粒径较大,不利于在皮胶原中的渗透,且两步法制备过程麻烦.因此,选择操作简单的一步法作为加料方式.

2.1.2 磺化杯芳烃用量对产物外观的影响

磺化杯芳烃作为扩链剂引入聚氨酯体系增加交联度.表 2 为不同磺化杯芳烃用量对 SCA-WPU 产物外观的影响.当磺化杯芳烃用量逐渐增加时,产物的状态由溶液变为凝胶状态,这是因为磺化杯芳烃在反应中起到交联剂的作用,磺化杯芳烃的用量越多,异氰酸酯基与磺化杯芳烃上的酚羟基的反应程度越大,产物结构从线型逐渐变为网状结构,聚合物链之间的黏结作用力增加,当交联度达到一定程度,产物出现凝胶现象.因此,在 4 : 10 和 5 : 10 的条件下,产物分别出现部分凝胶和全部凝胶.为了保证产物的稳定性,确定磺化杯芳烃的最优用量

$n_{\text{SCA}} : n_{\text{PEG}}$  为 3 : 10.

表 2 不同 SCA 用量对产物外观的影响

$n_{\text{SCA}} : n_{\text{PEG}}$	产物外观	稳定性
1 : 10	澄清透明	
2 : 10	澄清透明	
3 : 10	澄清透明	
4 : 10	部分凝胶	
5 : 10	凝胶	

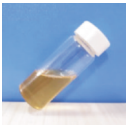


备注:SCA 用量以 PEG 的摩尔量计.

2.1.3 体系 R 值对产物粒径和稳定性的影响

R 值为  $-NCO/-OH$  的摩尔比,直接影响聚氨酯链段中氨基甲酸酯的含量和聚氨酯材料的性能,是聚氨酯制备过程中重要的考察指标.从表 3 可以看出,当  $n_{-NCO}/n_{-OH} = 0.6$  和 0.8 时,产物稳定,外观澄清. $R = 1.0$  时,得到相对稳定的产品,但产物粒径较大,这是因为  $-NCO$  和  $-OH$  基的摩尔比值约接近 1,理论上聚合反应会无限进行直到原料被聚合完全,且聚合物链段带有多个软段和硬段,这样一条分子链可能同时穿越多个聚集体,连续相内分子的相互作用增强,导致产物粒径增大<sup>[12]</sup>.当  $R = 1.2$  时,反应结束后体系剩余的异氰酸酯基在乳化过程中与水发生反应,形成脲基.当  $R = 1.4$  时,聚氨酯分子链间黏接程度过大,产物稳定性下降.综合考虑  $R = 0.8$  对产物稳定、粒径的影响,本文选用 R 值为 0.8.

表 3 不同 R 值对产物粒径和稳定性的影响

R 值	粒径/nm	产物	产物外观
0.6	840	澄清透亮	
0.8	219	澄清透亮	

续表 3			
R 值	粒径/nm	产物	产物外观
1.0	517	澄清透亮	
1.2	373	半透明	
1.4	/	浑浊分层	

综上,得到磺化杯芳烃改性聚氨酯(SCA-WPU)的最优制备工艺. 工艺参数为:SCA、PEG 和 DMBA 同时加入, $n_{\text{SCA}}:n_{\text{PEG}}=3:10,R=0.8$ .

2.2 SCA-WPU 的表征

图 3 为 WPU 和 SCA-WPU 的 FT-IR 图. 由图 3 可知, $3\,320\text{ cm}^{-1}$  为 N—H 的伸缩振动吸收峰, $2\,920\text{ cm}^{-1}$  为  $-\text{CH}_2-$  的伸缩振动峰, $1\,715\text{ cm}^{-1}$  为氨基甲酸酯的 C=O 伸缩振动峰, $1\,540\text{ cm}^{-1}$  为氨基甲酸酯 N—H 的平面弯曲振动峰,以上的特征峰证明了生成的产物含有氨基甲酸酯架构. $2\,270\text{ cm}^{-1}$  为异氰酸酯基的特征吸收峰,图中在该区域未出现吸收峰,说明 IPDI 中的异氰酸酯基完全参与了反应. 对比 WPU 和 SCA-WPU 的产物红外光谱图,在  $617\text{ cm}^{-1}$  和  $1\,040\text{ cm}^{-1}$  处出现磺化杯芳烃中的磺酸基的特征吸收峰. 以上分析证明产物与目标产物一致.

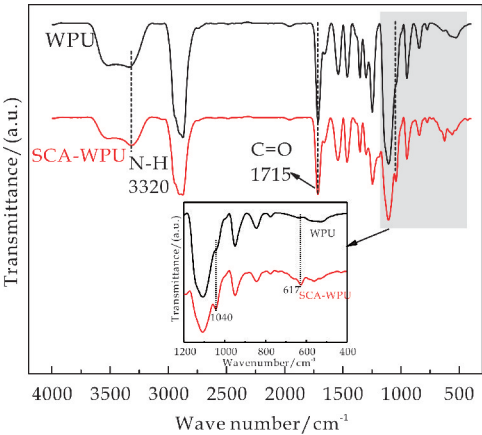


图 3 WPU 和 SCA-WPU 的红外谱图

图 4 为 WPU 和 SCA-WPU 的 DSC 图. 由图 4 可知,改性聚氨酯的结晶熔融温度得到提高. SCA-WPU 的结晶熔融温度为  $39.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,相比于 WPU 的  $35.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,提高了  $4.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ . 这是由于聚乙二醇的含量减少,SCA 的含量增加,SCA 中的多苯环结构使聚

氨酯分子链的刚性增加,分子链熔融前后构像变化较小,从而导致其熵值变化较小,故熔点提高. 同时证明了磺化杯芳烃对聚氨酯存在改性作用,可提高聚氨酯基体的热稳定性.

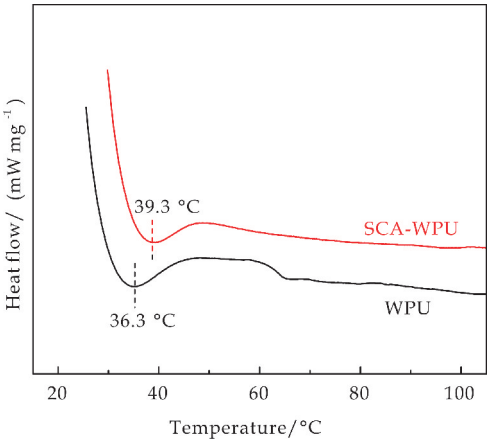


图 4 SCA-WPU 的 DSC 谱图

2.3 SCA-WPU 在山羊蓝湿革复鞣中的应用

2.3.1 坯革的增厚率

图 5 为 WPU 和 SCA-WPU 对蓝湿革复鞣增厚率的影响. 由图 5 可以看出,磺化杯芳烃改性后的聚氨酯较常规聚氨酯复鞣的增厚率有明显的提升,由原来的  $2.2\%$  提升到  $5.5\%$ ,两者对比来看,提升了  $150\%$ . 一方面磺化杯芳烃具有鞣制性能,其上的羟基可以与胶原纤维上的氨基形成氢键和共价键作用<sup>[13]</sup>,另一方面磺化杯芳烃改性聚氨酯复鞣剂的网状结构,可填充在胶原纤维之间,提升了革的丰满性.

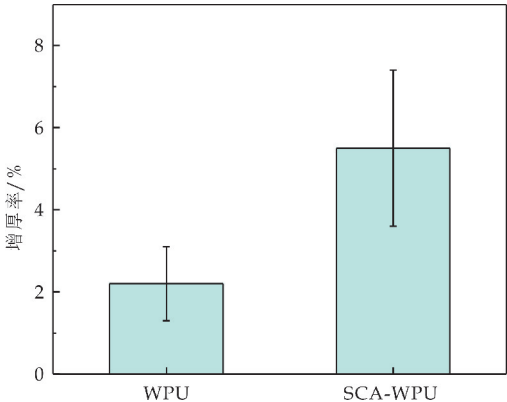


图 5 复鞣坯革的增厚率

2.3.2 坯革的物理机械性能

图 6 和图 7 分别为 SCA-WPU 对复鞣革的拉伸强度和撕裂强度的影响. 使用 SCA-WPU 鞣后的坯革拉伸和撕裂强度都有所增强,且坯革的断裂伸长率得到增强,说明 SCA-WPU 对成革有一定的增强增韧作用,这是因为 SCA 上的磺酸基和剩

余的酚羟基可与胶原纤维上的氨基、胍基等产生氢键和离子键作用,很大程度上增加了复鞣剂与胶原纤维之间的结合位点,对胶原起到鞣制作用,所以经 SCA-WPU 复鞣革的机械性能较 WPU 大大提升.

2.4 废液分析

2.4.1 染料吸收率

配置系列浓度染料标准溶液,并测定其吸光度值,拟合标准曲线,如图 9 所示,得到染料的标准曲线方程为  $Y=0.0036+15.64X$ ,  $R^2=0.99919$ ,说明标准曲线有好的可行度和线性关系.

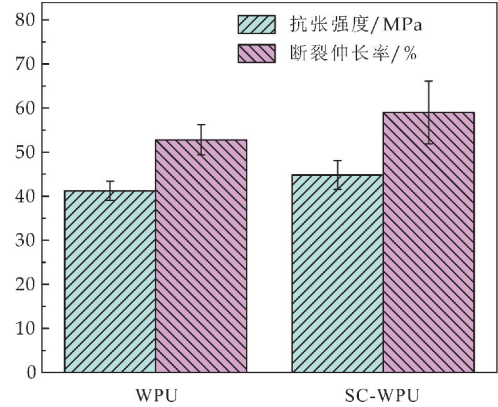


图 6 复鞣坯革的抗张强度和断裂伸长率

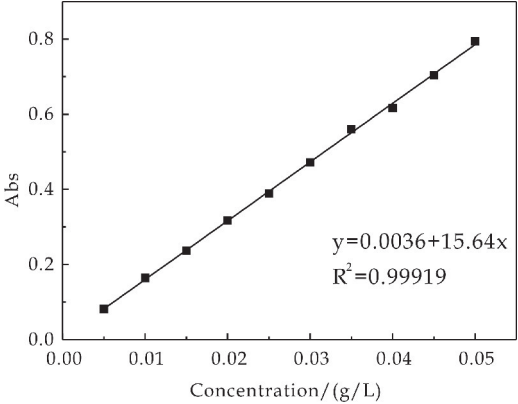


图 9 染料吸光度的标准曲线

对染色工序的废液进行吸光度测试,并计算其染料吸收率.图 10 为 WPU 和 SCA-WPU 的染料吸收率.从图 10 可以看出使用 SCA-WPU 复鞣剂对染料的吸收率高于 WPU.这是因为磺化杯芳烃与染料小分子之间存在主客体配合作用<sup>[14,15]</sup>,提高了染料的吸收率.

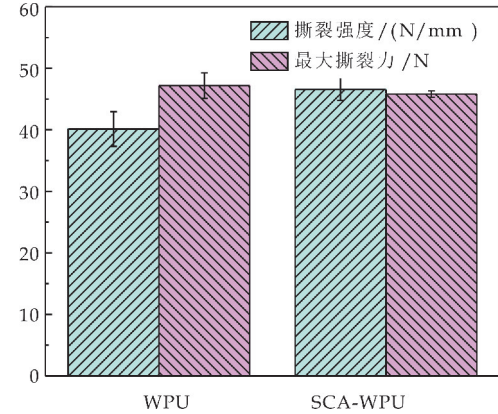


图 7 复鞣坯革的撕裂强度和最大撕裂力

2.3.3 坯革的柔软度

图 8 为 WPU 和 SCA-WPU 对复鞣革柔软度的影响.从图 8 可以看出,加入磺化杯芳烃,坯革柔软度略有提升.这是因为网状结构的改性聚氨酯对革的复鞣填充作用更好,坯革的纤维更加疏松,从而提升了坯革的柔软度.

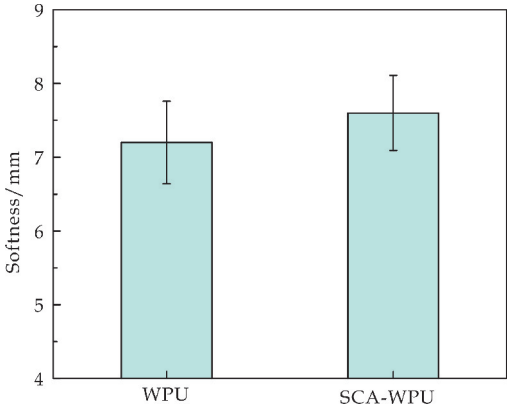


图 8 复鞣坯革的柔软度

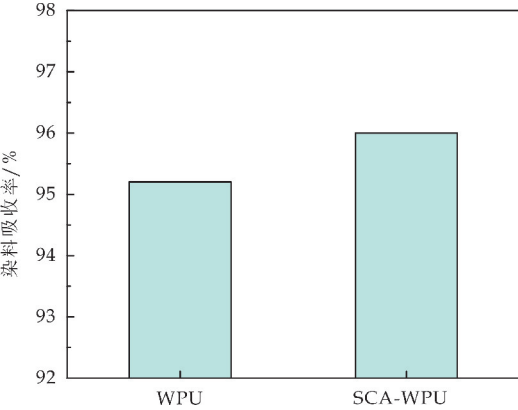


图 10 坯革的染料吸收率

2.4.2 染色加脂废液的降解性

表 4 为 WPU 和 SCA-WPU 复鞣革的染色加脂废液的降解性分析,由表中数据可知,SCA-WPU 复鞣后废液的 BOD<sub>5</sub> 较 WPU 复鞣工艺略有升高,可能是由于废液中存在未参与聚合反应的 SCA,从而导致 SCA-WPU 复鞣后废液中 BOD<sub>5</sub> 偏高.经 SCA-WPU 复鞣后的废液,与 WPU 相比,其 COD 值有明显的降低. BOD<sub>5</sub>/COD 常常被作为有机物生物降解性的评价指标,当  $BOD_5/COD \geq$



0.45 时,表明该废液具有良好的生物降解能力;当  $BOD_5/COD \geq 0.30$  时,表明该废液可生物降解;当  $BOD_5/COD < 0.30$  时,表明该废液较难进行生物降解。由表 4 中的数据可得出,SCA-WPU 复鞣后的废液可生物降解,WPU 复鞣后的废液较难降解。综合来看,SCA-WPU 复鞣后废液的降解性优于 WPU 的复鞣工艺。

表 4 染色加脂废液的生物降解性

复鞣剂名称	$BOD_5$ /(mg/L)	COD /(mg/L)	$BOD_5$ /COD
WPU	3 340	12 574	0.27
SCA-WPU	3 920	11 106	0.35

3 结论

以磺化杯芳烃为改性剂,合成了一种磺化杯芳烃改性聚氨酯复鞣剂(SCA-WPU),通过实验得到以下结论:

- (1)磺化杯芳烃可作为一种多酚羟基改性剂,随着改性剂的引入,聚氨酯的粘度降低,分散性更好,热稳定性得到提升。
- (2)将改性聚氨酯复鞣剂用于山羊蓝湿革的复鞣,复鞣后坯革的增厚率、柔软度和机械性能均得到提升。
- (3)合成的改性聚氨酯可提升坯革的染料吸收率;染色加脂废液更易被降解。

参考文献

[1] 李汉平,姜卫龙,樊宝珠,等. 水性聚氨酯复鞣剂的研究进展及发展趋势[J]. 中国皮革,2016,45(5):40-42.

[2] 许伟,柴晓叶,王学川,等. 新型含醛基两性聚氨酯复鞣剂的制备与性能[J]. 陕西科技大学学报,2019,37(1):11-17.

[3] Yabushita M,Grosso Giordano,Nicolás A,et al. Selective sequestration of aromatics from aqueous mixtures with sugars by hydrophobic molecular calixarene cavities grafted on silica[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018,46(10):39 670-39 678.

[4] 王梅祥. 新型大环超分子化学:从杂杯芳烃到冠芳烃——纪念黄志镗先生诞辰 90 周年[J]. 化学进展,2018,30(5):

463-475.

[5] 马新华,欧国荣,刘楠,等. 杯芳烃识别作用研究进展[J]. 解放军预防医学杂志,2013,31(3):284-286.

[6] 冯文,刘宁,杨远友,等. 新型有机功能材料的设计合成及其在离子识别与核素分离中的应用[C]//2015 年第十四届全国应用化学年会论文集(下). 南昌:中国化学会应用化学学科委员会,2015:343.

[7] Ovsyannikov A,Solovieva S,Antipin I,et al. Coordination polymers based on calixarene derivatives: Structures and properties[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2017, 352:151-186.

[8] Mohammadi A,Lakouraj M M,Barikani M. Preparation and characterization of p-tert-butyl thiocalix[4]arene imbedded flexible polyurethane foam:An efficient novel cationic dye adsorbent[J]. Reactive and Functional Polymers,2014,83:14-23.

[9] Mohammadi A,Lakouraj M M,Barikani M. Synthesis and investigation of properties of thiocalix[4]arene-based polyurethane elastomers[J]. Polymer International,2015, 64 (3):421-429.

[10] Zhou Y,Ma J,Gao D,et al. Modification of collagen with three novel tannages, sulfonated calix[4]arenes[J]. International Journal of Biological Macromolecules,2018, 116:1 004-1 010.

[11] Mohammadi A,Lakouraj M M,Barikani M. Waterborne polyurethanes based on macrocyclic thiocalix[4]arenes as novel emulsifiers: Synthesis, characterization and anticorrosion properties[J]. RSC Advances, 2016, 90 (6): 87 539-87 554.

[12] 兰云军,庞晓燕. 阴离子水性脂肪族聚氨酯复鞣填充剂的合成[J]. 中国皮革, 2005,34(9):1-5.

[13] Zhou Y X,Ma J Z,Gao D G,et al. A novel chrome-free tanning approach based on sulfonated tetraphenyl calix [4] resorcinarene:Preparation and application[J]. Journal of Cleaner Production,2018,201:668-677.

[14] Akceylan E,Müfit Bahadır,YiLmaz M. Removal efficiency of a calix[4]arene-based polymer for water-soluble carcinogenic direct azo dyes and aromatic amines[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 162 (2-3): 960-966.

[15] 邓文秀,张朝亮,刘习奎. 基于溶剂原位傅克偶联反应合成杯芳烃有机多孔网络(CalixPOF)及其染料吸附特性[J]. 功能高分子学报,2017,30(1):46-52.

【责任编辑:蒋亚儒】



\* 文章编号:2096-398X(2019)06-0008-05

# “两步法”改性超细纤维合成革基布及性能研究

任龙芳, 马向东, 王少婷

(陕西科技大学 轻工科学与工程学院 轻化工程国家级实验教学示范中心, 陕西 西安 710021)

**摘要:**为了提高超细纤维合成革基布的表面活性,采用(3-氨基丙基)三甲氧基硅烷(APS)对羟基化超细纤维合成革基布(SFSLB-OH)进行了氨基化改性,再以二季戊四醇五丙烯酸酯(5Acl)为改性剂,进一步对氨基化基布进行酯基化改性,并通过 FT-IR 和 SEM 对改性前后基布的表面化学组成和形貌进行了表征. 研究表明:经氨基化和酯基化改性的基布表面具有明显的刻蚀痕迹;APS 与 5Acl 成功地接枝在超细纤维合成革基布表面;改性后基布的抗张强度和撕裂强度均有不同程度的提升,基布表面的疏水性降低.

**关键词:**超细纤维合成革基布;改性;功能化

**中图分类号:**TS174.1

**文献标志码:**A

## Study on “two-step” modification and properties of superfine fiber synthetic leather base

REN Long-fang, MA Xiang-dong, WANG Shao-ting

(College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:**In order to improve the surface activity of the superfine fiber synthetic leather base (SFSLB), the hydroxylated superfine fiber synthetic leather base (SFSLB-OH) was modified with (3-aminopropyl) trimethoxysilane (APS). Then, the aminated base fabric was further modified by esterification using dipentaerythritol pentaacrylate (5Acl) as a modifier. Fourier transform infrared (FT-IR) and scanning electron microscopy (SEM) was used to analyze the chemical composition and surface morphology of the modified SFSLB. The results showed that the surface of the SFSLB modified by amination and esterification had obvious etching traces, and the infrared results proved that APS and 5Acl have grafted on the surface of the SFSLB successfully. The tensile strength and tear strength of the SFSLB modified by amination and esterification have improved and the hydrophobicity have reduced.

**Key words:**superfine fiber synthetic leather base; modification; functionalization

### 0 引言

聚合物材料的应用性能很大程度上取决于其界面性质,然而,由于大多数聚合物材料具有疏水

性和化学惰性,未改性的非极性聚合物表面通常在粘合、涂层、着色、层压、包装和胶体稳定等方面存在一定的缺陷<sup>[1-3]</sup>. 随着聚合物材料的发展,通过对聚合物进行改性是解决这一问题的关键技术,在过

\* 收稿日期:2019-06-06

基金项目:国家“十三五”重点研发计划项目(2017YFB0308500);陕西省高校青年创新团队计划项目(2019)

作者简介:任龙芳(1981—),女,山东聊城人,教授,博士,研究方向:环保型皮革与合成革绿色化学品

去的几十年中,由于其简单、方便和通用的优点,受到了广泛关注,这也是聚合物材料功能化改性最常用的方法之一<sup>[4]</sup>.

由于超细纤维合成革基布(Superfine Fiber Synthetic Leather Base,简称 SFSLB)具有稳定的机械性能和良好的耐化学品性等优异的性能,所以被广泛应用于航空航天、汽车内饰和医疗保护等领域<sup>[5-7]</sup>.作为皮革、造纸、纺织、塑料等领域的跨行业产品,SFSLB被认为是基于 3D 网络结构超细纤维非织造布的第四代合成皮革产品<sup>[7]</sup>.通过等离子体处理<sup>[8,9]</sup>、过氧化物活化<sup>[10,11]</sup>、氧化还原反应<sup>[12]</sup>、辐射活化<sup>[13,14]</sup>、光引发<sup>[15]</sup>和活性基团反应活化<sup>[16,17]</sup>等方法可将所需官能团引入基布表面.然后与目标官能团分子进行接枝反应<sup>[18]</sup>,这是一种常见的表面接枝改性方法.随着非织造材料的发展,季铵盐接枝<sup>[19]</sup>、用卤代烷烃烷基化<sup>[20]</sup>、引入异氰酸酯偶联<sup>[21]</sup>、聚乙烯氧化物(PEO)活化<sup>[22]</sup>等方法在非织造材料功能化改性中起着越来越重要的作用.

相关研究工作已经表明,选择高活性分子在 SFSLB 表面上进行功能化改性是可行的.根据文献<sup>[23,24]</sup>报道,可通过甲醛活化酰胺键生成的 N-羟甲基结构制备 SFSLB-OH.本研究则在 SFSLB-OH 功能化的基础上,进一步研究了 SFSLB“两步法”功能化改性.

本文主要采用(3-氨基丙基)三甲氧基硅烷氨基化处理制得氨基化的 SFSLB(SFSLB-NH<sub>2</sub>),在此基础上,利用二季戊四醇五丙烯酸酯(5Acl)与-NH<sub>2</sub>的迈克尔 1,4 共轭加成制备酯基化的 SFSLB(SFSLB-COO),通过 FT-IR 和 SEM 对接枝后的基布表面化学组成和形貌进行了表征,并对改性前后基布的力学性能和静态水接触角进行了分析.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

#### 1.1.1 主要试剂

超细纤维合成革基布(Superfine Fiber Synthetic Leather Base,简称 SFSLB,工业级,山东同大新材料有限公司);(3-氨基丙基)三甲氧基硅烷(APS,AR,麦克林化学试剂有限公司);二季戊四醇五丙烯酸酯(5Acl,AR,阿拉丁化学试剂有限公司);丙酮、甲醛、异丙醇(AR,天津市天力化学试剂有限公司);三硝基苯磺酸(AR,西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司).

#### 1.1.2 主要仪器

Vertex70 傅里叶红外光谱仪,德国 Bruker 公司;Cary 5000 紫外-可见-近红外分光光度计,美国安捷伦公司;扫描电子显微镜,日本 HITACHI 公司;视频光学接触角测量仪,德国 Dataphysics 公

司.

### 1.2 超细纤维合成革基布的改性

#### 1.2.1 超细纤维合成革基布的羟基化改性

将 2.5 g±0.3 g 基布置于丙酮溶液中超声清洗 30 min,取出用 10% 的 NaOH 溶液浸泡 1 h,随后用大量水洗涤,于 50 ℃ 烘箱干燥;将预处理后的基布置于甲醛/磷酸=100:3(v/v)的混合溶液中,于 60 ℃ 下反应 12 h,水洗后于 50 ℃ 烘箱中干燥至恒重.

#### 1.2.2 超细纤维合成革基布的氨基化改性

以 V[(3-氨基丙基)三甲氧基硅烷(APS)]:V[异丙醇溶液]=1:200 计,将羟基化的超细纤维合成革基布置于小样杯中,在 50 ℃ 下反应 3 h,取出后用大量异丙醇洗涤,晾干,即得到氨基化改性的超细纤维合成革基布.实验方案如图 1 中步骤 1 所示.

#### 1.2.3 超细纤维合成革基布的酯基化改性

以 V[二季戊四醇五丙烯酸酯(5Acl)]:V[乙醇溶液]=1:25,将氨基化的基布置于小样杯中,在 30 ℃ 下反应 1 h,取出后用大量乙醇洗涤,晾干,即得到酯基化改性的超细纤维合成革基布.实验方案如图 1 中步骤 2 所示.

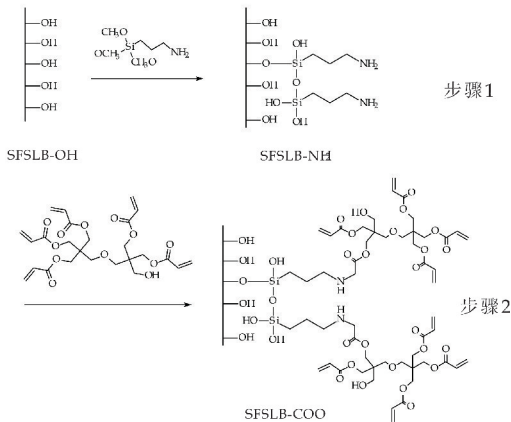


图 1 SFSLB 的改性方案

### 1.3 超细纤维合成革基布改性性能的检测与表征

#### 1.3.1 氨基含量的测定

在 345 nm 处按照 Habeeb 法测定超细纤维合成革基布改性前后的氨基含量.

#### 1.3.2 酯基化接枝率的测定

通过 Habeeb 法对酯基化超细纤维合成革基布接枝前后氨基含量进行测定,并计算酯基化接枝率,计算公式如式(1)所示:

$$\text{接枝率} = \frac{(M_1 - M_0)}{M_1} \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中: $M_1$  为氨基化超细纤维合成革基布表面氨基浓度,mg/L; $M_0$  为酯基化超细纤维合成

革基布表面氨基浓度,mg/L.

1.3.3 静态水接触角

采用视频光学接触角测量仪,测量液滴(5 μL)滴在基布表面 3 s 时的接触角.

1.3.4 傅里叶变换红外光谱(FT-IR)测试

在 400~4 000 cm<sup>-1</sup> 范围内,对基布改性前后进行红外光谱检测分析.

1.3.5 环境扫描电子显微镜(SEM)测试

采用扫描电子显微镜(SEM)(成像束电压:20 kV)观察基布的表面形貌.

1.3.6 物理机械性能测试

参照国标 GB/T 1040-2006 和 QB/T 2711-2005 分别测定了不同 SFSLB 基布的抗张强度和撕裂强度<sup>[25,26]</sup>.

(1)抗张强度

按照图 2 裁样,试样大小如表 1 所示.采用 GT-7010-AE 拉力试验机以 100 mm/min 测试样品的机械性能.

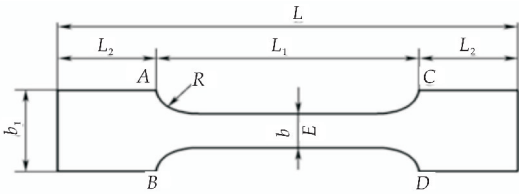


图 2 抗张强度试样形状

表 1 抗张强度试样的尺寸大小

试样大小	L	L <sub>1</sub>	L <sub>2</sub>	b	b <sub>1</sub>	R
尺寸/mm	90	50	20	10	25	5

抗张强度按式(2)计算:

$$T = P / S \tag{2}$$

式(2)中:T—拉伸强度,N/mm<sup>2</sup>或 MPa;P—样品拉伸时最大负荷数,N;S—样品断裂处的横截面积,mm<sup>2</sup>.

(2)撕裂强度

按照图 3 裁样,试样大小如表 2 所示.采用 GT-7010-AE 拉力试验机以 100 mm/min 测试样品的机械性能.

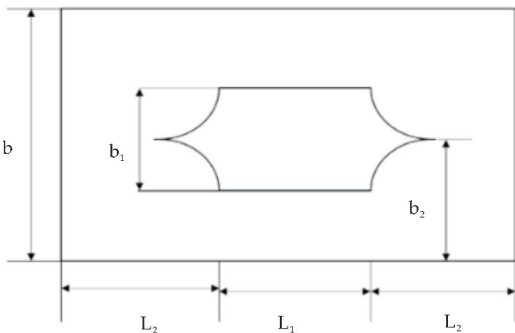


图 3 撕裂强度试样形状

表 2 撕裂强度试样的尺寸大小

试样大小	L <sub>1</sub>	L <sub>2</sub>	b	b <sub>1</sub>	b <sub>2</sub>
尺寸/mm	20	15	25	5	12.5

撕裂强度按式(3)计算:

$$T = p / t \tag{3}$$

式(3)中:T—撕裂强度,N/mm;p—样品所受最大撕裂力,N;t—样品撕破边的厚度,mm.

2 结果与讨论

2.1 静态水接触角

对未处理、羟基化和氨基化、酯基化基布进行静态接触角测试,结果如图 4 所示.未处理基布的水接触角平均值为 127.8°±1°,水滴从接触基布开始至 10 s,接触角度数保持不变,说明未处理的基布表面具有较好的疏水性;羟基化处理后基布水接触角平均值为 122.2°±1°,较未处理的基布稍有降低,这是由于基布表面经甲醛处理后,生成 N-CH<sub>2</sub>OH 结构,在基布表面引入亲水基团—OH 的结果;氨基化处理后基布的水接触角平均值为 87.3°±1°,硅烷偶联剂 APS 与基布表面—OH 反应,在基布表面引入亲水基团—NH<sub>2</sub>,水滴在 5 s 时已经完全铺展,说明 SFSLB-NH<sub>2</sub> 的表面已经转变为亲水表面;酯基化处理后的基布表面水接触角平均值为 119.3°±1°,相比氨基化处理有所提高,这是由于基布表面的一NH<sub>2</sub>与 5Acl 发生加成反应,引入疏水性的 5Acl,导致基布表面转换为疏水表面.

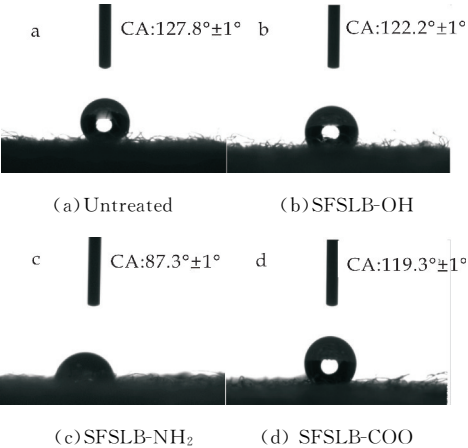


图 4 不同改性阶段超细纤维合成革基布表面接触角

2.2 FT-IR 分析

不同改性阶段超细纤维合成革基布的 FT-IR 如图 5 所示.对比发现,在 3 298 cm<sup>-1</sup> 处为超细纤



维合成革基布中岛组分聚酰胺 N—H 的伸缩振动峰;在  $2\,916\text{ cm}^{-1}$  和  $2\,846\text{ cm}^{-1}$  处分别为  $-\text{CH}_2-$  和  $-\text{CH}-$  伸缩振动,  $1\,634\text{ cm}^{-1}$  处为酰胺 I,  $\text{C}=\text{O}$  伸缩振动,  $1\,536\text{ cm}^{-1}$  处为酰胺 II, N—H 的弯曲振动. 由氨基化改性基布的 FT-IR 谱图中可以看出在  $1\,029\text{ cm}^{-1}$  和  $926\text{ cm}^{-1}$  处有新的出峰<sup>[27]</sup>, 分别对应  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  和  $\text{Si}-\text{OH}$  的振动峰. 说明超细纤维合成革基布表面氨基接枝成功;酯基化处理后,在  $1\,722\text{ cm}^{-1}$  处有新的尖峰出现,对应 5Acl 的酯基  $\text{C}=\text{O}$  伸缩振动,在  $1\,176\text{ cm}^{-1}$  和  $1\,265\text{ cm}^{-1}$  处出峰,对应  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  的伸缩振动,说明基布表面有新的酯基团产生.

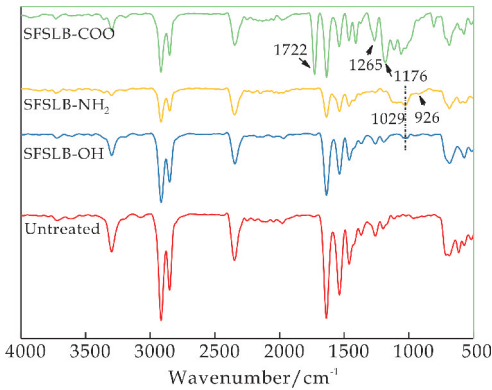
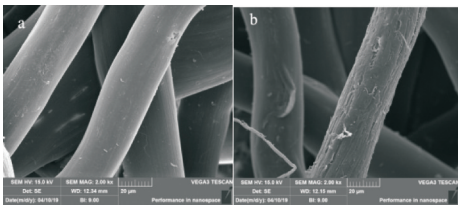


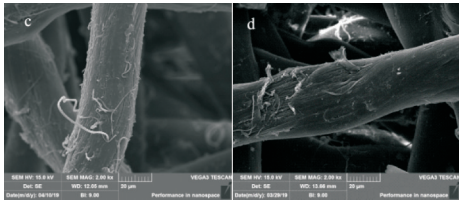
图 5 不同改性阶段超细纤维合成革基布红外谱图

2.3 SEM 分析

未处理基布、羟基化、氨基化和酯基化改性基布的 SEM 结果如图 6 所示. 从图 6 可以看出,未处理基布的表面整洁光滑,无明显刻痕;羟基化处理后的基布表面皱缩,刻痕明显,这是因为甲醛与酰胺键反应,生成  $\text{N}-\text{CH}_2\text{OH}$  结构. 氨基化处理后,较羟基化形貌变化很大,表面刻痕明显,出现剥离现象,这是由于基布表面羟基和 APS 发生反应,相邻的  $\text{Si}-\text{OH}$  间发生缩合反应相互交联,从而导致基布表面产生剥离. 酯基化处理后,表面出现明显的刻痕,这是因为 5Acl 与基布表面的一  $\text{NH}_2$  反应,发生化学交联.



(a) Untreated (b) SFSLB-OH



(c) SFSLB-NH<sub>2</sub> (d) SFSLB-COO  
图 6 不同改性阶段超细纤维合成革基布的 SEM

2.4 APS 和 5Acl 用量对超细纤维基布氨基化和接枝率的影响

分别控制反应温度为  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 反应时间为  $3\text{ h}$ , 考察  $\text{V}(\text{APS}) : \text{V}(\text{异丙醇}) = 1 : 1\,000, 3 : 1\,000, 1 : 200, 7 : 1\,000, 9 : 1\,000$  时对 SFSLB-NH<sub>2</sub> 中氨基含量的影响, 实验结果如图 7 所示. 随着  $[\text{V}(\text{APS}) : \text{V}(\text{异丙醇})]$  比例的增大, 氨基含量先增加后降低, 最终趋于平缓. APS 与基布表面羟基发生缩醇反应生成  $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$  键. 由于基布表面羟基数量一定, 当  $\text{V}(\text{APS}) : \text{V}(\text{异丙醇}) = 1 : 200$  时, 氨基含量达到最大  $53.6\text{ mg/L}$ ; 继续增加用量时, 基布表面的水分促使 APS 水解生成硅醇, 硅醇之间发生缩聚反应, 当水解完全后, 基布表面的氨基含量不再增加, 趋于平缓.

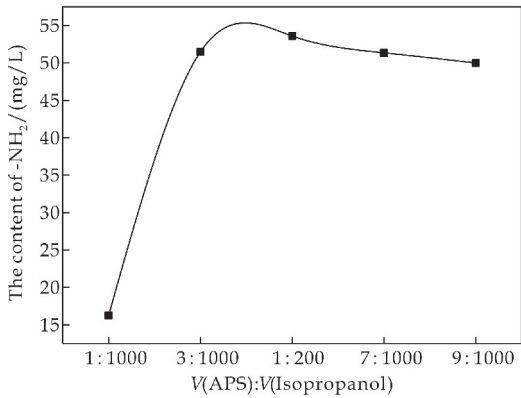


图 7 APS 用量对氨基化程度的影响

高官能团单体 5Acl 中的碳碳双键与 SFSLB-NH<sub>2</sub> 中的一  $\text{NH}_2$  发生迈克尔 1,4 共轭加成反应, 引入了  $\text{C}=\text{C}$  双键, 生成  $-\text{C}-\text{NH}$  结构. 图 8 是酯基化改性中 5Acl 用量对 SFSLB 酯基化接枝率的影响. 由图可以看出, 随着 5Acl 用量的增加, 接枝率先增加, 继续增加 5Acl 用量, 氨基含量减少, 接枝率降低, 最终趋于一条直线. 这是因为基布表面的氨基数量是一定的, 随着 5Acl 用量的增加, 基布表面的氨基逐步被反应, 当 5Acl 用量为  $1\text{ mL}$  时, 接枝率最高为  $47.76\%$ , 当 5Acl 用量继续增加, 接枝率降低, 并趋于稳定, 这是因为 5Acl 用量增加,

分子之间的接触几率增加,分子间自身发生聚合反应,向副反应方向进行。

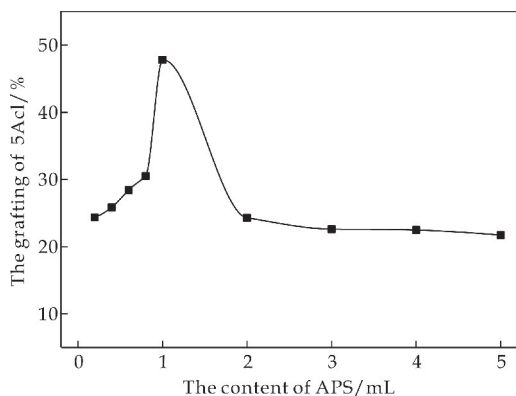


图 8 5Acl 用量对酯基化接枝率的影响

## 2.5 力学性能测试

图 9 是不同改性阶段 SFSLB 的抗张强度和撕裂强度。未处理、羟基化、氨基化和酯基化 SFSLB 的抗张强度依次为 5.07 MPa、8.87 MPa、9.19 MPa、7.01 MPa,抗张强度整体较未处理的 SFSLB 有明显提升;未处理、羟基化、氨基化和酯基化 SFSLB 撕裂强度分别为 67.23 MPa、63.43 MPa、73.65 MPa 和 66.89 MPa,与羟基化基布相比,氨基化和酯基化基布的撕裂强度有明显提升,酯基化与未处理基布撕裂强度基本持平,这是由于经过氨基化和酯基化后,纤维之间通过改性剂的作用产生了化学交联,抑制了纤维之间的相对滑动,宏观表现为抗张强度和撕裂强度增大。而羟基化处理后的基布,其撕裂强度降低,这可能是由于基布表面出现刻蚀,产生剥离导致,推测刻蚀痕迹是由甲醛与酰胺键发生反应,生成  $\text{N}-\text{CH}_2\text{OH}$  结构。

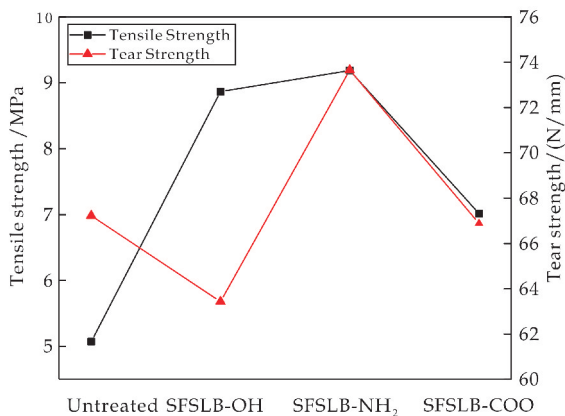


图 9 不同阶段 SFSLB 的抗张强度和撕裂强度

## 3 结论

采用氨基化、酯基化“两步法”改性超细纤维合

成革基布,通过化学交联,先后在基布表面引入氨基和碳碳双键,制备出了表面富含碳碳双键的超细纤维合成革基布,为实现超细纤维合成革基布功能化提供思路 and 理论依据,有利于拓宽材料的使用领域。

## 参考文献

- [1] Kato K, Uchida E, Kang E T, et al. Polymer surface with graft chains[J]. Progress in Polymer Science, 2003, 28 (2):209-259.
- [2] Pethrick R A. Polymer surface modification and characterization[J]. Polymer International, 1995, 37(1):84-84.
- [3] Zhao B, Brittain W J. Polymer brushes: Surface-immobilized macromolecules[J]. Progress in Polymer Science, 2000, 25(5):677-710.
- [4] Kang E T, Zhang Y. Surface modification of fluoropolymers via molecular design[J]. Advanced Materials, 2000, 12(20):1 481-1 494.
- [5] 宋永超, 钱小明, 赵宝宝, 等. 超细纤维合成皮革仿真天然皮革的进展[J]. 中国皮革, 2019, 48(3):41-45.
- [6] 徐娜, 王学川, 任龙芳, 等. 超细纤维合成革基布羟基化吸湿透湿研究[J]. 中国皮革, 2017, 46(5):54-61.
- [7] 曲建波. 合成革工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
- [8] Shen T, Liu Y, Zhu Y, et al. Improved adhesion of Ag NPs to the polyethylene terephthalate surface, via, atmospheric plasma treatment and surface functionalization[J]. Applied Surface Science, 2017, 411(17):411-418.
- [9] Nowak S, Küttel O M. Plasma treatment of polymers for improved adhesion properties[J]. Materials Science Forum, 1993, 140-142:705-726.
- [10] Bucheńska, Jadwiga. Modification of polyamide fibers (PA6) by grafting polyacrylamide (PAM) [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1995, 58(10):1 901-1 911.
- [11] Bucheńska, Jadwiga. Polyamide fibers (PA6) with antibacterial properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 61(3):567-576.
- [12] Samaha S H, Morsy M S, Essa D M, et al. Acrylonitrile grafting onto nylon-6 fabric. II. thermal, mechanical, and dyeing characterization[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2004, 43(4):1 213-1 227.
- [13] Kolhe S M, Kumar A. Radiation-induced grafting of vinyl benzyl trimethyl ammonium chloride onto nylon-6 fabric [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2007, 76(5):901-906.
- [14] Ting T M, Nasef M M, Hashim K. Modification of nylon-6 fibers by radiation-induced graft polymerisation of vinylbenzyl chloride[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2015, 109:54-62.

(下转第 18 页)



\* 文章编号:2096-398X(2019)06-0013-06

# 深度共熔溶剂应用于松木类木质素分离的研究

张肖肖<sup>1</sup>, 娄 瑞<sup>1\*</sup>, 董继先<sup>1</sup>, 薛香玉<sup>1</sup>, 周寅轩<sup>1</sup>, 许慧敏<sup>2</sup>

(1. 陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 山东世纪阳光纸业集团有限公司, 山东 潍坊 262400)

**摘 要:**由氯化胆碱(ChCl)和氢供体乳酸(Lac)合成的深度共熔溶剂(Deep Eutectic Solvent, DES)对木质纤维生物质具有良好的溶解性能,以其为介质可以实现高效的生物质组分分离及其转化利用.以调控工况因素(反应温度、反应时间和 DES 配比)来优化深度共熔溶剂对松木生物质组分的溶解率及木质素提取率.研究结果显示,合成 DES 的 ChCl 和 Lac 摩尔比等于 1:5 时,反应工况在 130 ℃、24 h 和 150 ℃、12 h 时,DES 对松木生物质组分有着最大溶解力(~35%),同时也具有最佳木质素提取率(~82%).由于 DES 对连接木质素结构的醚键具有显著的剪切作用,故从松木生物质中分离提取的 DES-木质素,不仅含有丰富的愈疮木基结构单元,而且具有很少量的芳基醚键含量.此外,相对于工业木质素和 EMAL,DES-木质素的热降解反应温度向低温区迁移,主反应失重温区较窄,在 200 ℃~600 ℃温区时 DES-木质素的热失重量达到了 57.27%.

**关键词:**深度共熔溶剂;木质素;氯化胆碱;热重;醚键

**中图分类号:**TS727

**文献标志码:**A

## Study on the separation of lignin from pine biomass based on deep eutectic solvent

ZHANG Xiao-xiao<sup>1</sup>, LOU Rui<sup>1\*</sup>, DONG Ji-xian<sup>1</sup>, XUE Xiang-yu<sup>1</sup>,  
ZHOU Yin-xuan<sup>1</sup>, XU Hui-min<sup>2</sup>

(1. College of Mechanical and Electrical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Shandong Century Sunshine Paper Group Co., Ltd., Weifang 262400, China)

**Abstract:**Novel Deep Eutectic Solvent (DES) comprised of choline chloride (ChCl) and hydrogen donor lactic acid (Lac) has a prominent solubility for lignocellulosic biomass. DES as a medium can perform efficiently to separate biomass components and facilitate their conversion and utilization. In this study, the influencing factors of reaction conditions (reaction temperature, reaction time and the molar ratio of DES) were studied, which were analyzed to optimize the dissolving capacity of DES and extraction efficiency of DES-lignin from Pine biomass. The results showed that when the experimental conditions combined the molar ratio of ChCl to Lac for 1:5 in DES with the reaction temperature and time of 130 ℃, 24 h and 150 ℃, 12 h, it can reach the maximum dissolving capacity of DES (~35%) for Pine biomass components and extraction efficiency of lignin (~82%). The extracted DES-lignin from Pine

\* 收稿日期:2019-05-18

**基金项目:**国家自然科学基金项目(31700512);陕西省高校青年创新团队计划项目(2019)

**作者简介:**张肖肖(1994—),女,陕西商洛人,在读硕士研究生,研究方向:生物质资源转化及利用

**通讯作者:**娄 瑞(1983—),女,河南开封人,副教授,博士,研究方向:生物质高值化利用, lourui@sust.edu.cn

biomass contained rich guaiacyl subunits and very few aryl ether bonds due to ChCl-Lac based DES has a significant shearing effect on the ether linkages of lignin units. In addition, compared with industrial lignin and enzymatic/mild acidolysis lignin (EMAL), the thermal degradation reaction zone of DES-lignin migrates to the low temperature zone and the main weight loss zone is narrow. In the temperature range of 200 °C ~ 600 °C, the thermal weight loss of DES-lignin reached 57.27%.

**Key words:** deep eutectic solvent (DES); lignin; choline chloride; thermogravimetric (TG); ether bonds

## 0 引言

木质素作为木质纤维生物质的主要成分之一,同时也是地球上惟一可再生的芳香化合物自然资源,经过一定的化学改性之后可以制备燃料、胶粘剂、碳纤维等多种高附加值的化学品,具有很大的经济和社会利用价值<sup>[1,2]</sup>. 木质素不仅可以向工业化能源转化,它在功能材料和化学品方面的高值化利用也具有很好的发展前景<sup>[3]</sup>. 天然木质素聚合物结构复杂,主要由 3 种苯丙烷结构单体组成,即松柏醇、香豆素醇和芥子醇,木质素单体间由碳-碳键和碳-氧醚键连接,分子结构复杂稳定,不易分解<sup>[4]</sup>,一般的有机溶剂不能有效的将木质素从生物质中分离出来<sup>[5]</sup>. 因此需要寻找和开发对木质素具有高度溶解性的溶剂,同时也为生物质资源全面的开发利用提供利用前提<sup>[2]</sup>.

近年来,作为一类新型的绿色溶剂,深度共熔溶剂(Deep Eutectic Solvent, DES)是由一定物质的量比的氢键受体(如季铵盐、季磷盐)和氢键供体(如羧酸、多元醇)组合成的两或多组分的低温共熔混合物,具有低蒸汽压、无毒性、可生物降解、优良的溶解性和导电性、电化学窗口稳定等独特的物理化学性质<sup>[6,7]</sup>,并且可以通过选择合适的组成和配比来调节其性能,由于这些特点,使其在很多领域中有诱人的应用前景,其应用程度也受到广泛重视.

2013 年, Kroon 等<sup>[8]</sup>发现了木质纤维生物质容易溶解在特定的 DES 之中,在利用纤维素造纸生产过程中,必须从原料中分离出木质素和纤维素,这种新工艺可以产生非常纯净的木质素,造纸业可以用来开发新的应用和新市场, DES 作为造纸新溶剂有望使造纸业能耗降低 40%.

鉴于 DES 对生物质组分具有良好的溶解性能,研究者们开展了一系列以深度共熔溶剂为介质实现生物质转化的研究工作<sup>[9]</sup>,例如,采用 DES 直接对木质纤维原料预处理进行组分分离. 一些 DES 可以选择性的从木材中分离出高纯度的木质素,分离得到的木质素可以很好的保留原生木质素的基本结构,具有高纯度、均一性等特点. Carlos

等<sup>[10]</sup>采用氯化胆碱与不同氢供体(乙酸、乳酸、乙酰丙酸等)配制深度共熔溶剂,将杨木、松木生物质在不同类型的 DES 中进行处理,发现氯化胆碱和乳酸配制的 DES 对木质素的选择性较好,通过调控反应温度和时间可以分离得到纯度为 95% 的木质素.

由于在不同种类的生物质中,木质素与纤维素和半纤维素之间的联接型式和键型存在较大差异,因此, DES 对不同种类生物质的溶解力和组分提取条件也不同. 此外,当 DES 中氢供体和氢受体的摩尔配比改变时也会对同种物质产生不同的处理结果. 因此,本研究通过调控反应温度、反应时间和 DES 中氢受体和氢供体的摩尔比等条件来实现 DES 对木质纤维素的选择性溶解.

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

松木,取自山东省亚太森博浆纸有限公司,经风干、粉碎、筛分后,留取 40~80 目部分作为实验原料,干燥器中储存,待用.

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 DES 的配制

深度共熔溶剂(DES)的配制是以乳酸为氢供体、氯化胆碱为氢受体按照一定摩尔比进行混合. 将混合液置于 60 °C 的烘箱中充分反应 2 h 后,待其呈现透明均一的液体,取出冷却后密封,置于干燥箱中备用. 因 ChCl 具有较强的吸水性,故使用前将其置于 50 °C 烘箱中连续干燥 48 h. DES 中 ChCl 与 Lac 的摩尔比分别设计为: 1 : 1、1 : 2、1 : 3、1 : 4、1 : 5.

#### 1.2.2 DES 对生物质的处理反应

将松木粉(3 g, 绝干)和 DES 按照固/液质量比 1 : 10 的比例进行混合. 将 DES 液体慢慢倾倒至已称量好的固体原料中,锡箔纸密封后置于烘箱中设定好的温度下进行反应. DES 处理反应温度分别设定为 100 °C、130 °C 和 150 °C 三个水平,在 100 °C 和 130 °C 条件下的反应时间设定为 24 h,依据文献参考[3,10],在 150 °C 高温下反应时间设定



为 12 h. 反应完成后,静置冷却,采用真空抽滤对固/液相进行分离,并用无水乙醇洗涤滤渣 3~5 次,至滤液清亮. 收集滤液,采用旋转蒸发将无水乙醇挥发后,将浓缩的滤液搅拌倒入 2 L 去离子水中,木质素析出后沉淀. 将沉析出的木质素在高速离心机(5 000 r/min,4 ℃)上进行固液分离,倒去上清液,使用无水乙醇/水(1:9,v/v)混合液对固体物质进行洗涤,循环离心洗涤 3~5 次后,将离心得到的木质素在-26 ℃的条件下冷冻,再经过真空冷冻干燥后即可得到 DES-木质素粉末. DES 对松木原料处理实验的具体流程如图 1 所示.

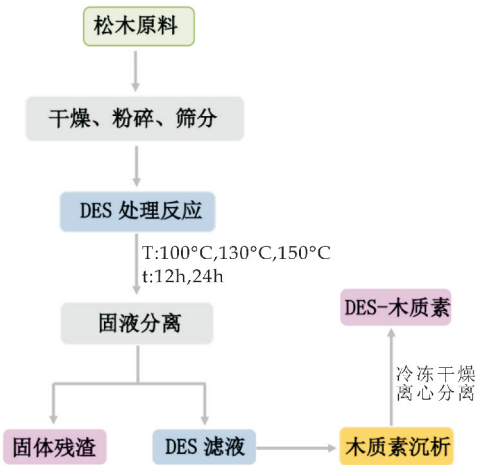


图 1 松木生物质经 DES 处理后组分分级流程图

1.3 分析方法

原料的化学成分分析按照参考文献[11]进行,其结果如表 1 所示.

表 1 松木原料的化学组成(绝干基,%)

灰分	木质素	综纤维素	苯-醇抽出力
0.31	26.63	71.31	1.75

DES-木质素的傅里叶红外光谱(FT-IR)分析采用溴化钾压片法测定. 将木质素样品加入适量的溴化钾中,在干燥条件下混合、研磨均匀后压片,并置于德国布鲁克公司生产的 VERTEX-70 型的傅里叶红外光谱仪上进行傅里叶红外分析检测[12].

热重分析(TG)的检测过程采用程序升温[13],以 25 ℃/min 的升温速率将 DES-木质素样品(~10 mg)从 30 ℃持续加热到 900 ℃,采用高纯 N<sub>2</sub> 作为保护气体,在德国耐驰仪器制造有限公司生产的 STA449F3 同步热分析仪上进行检测.

2 结果与讨论

松木原料经过 DES 处理可以得到 DES-木质素产品、固体残余物和处理后的 DES. 根据衡量计算,可以得到固体残余物质量百分数 X 和木质素提取率 Y,X、Y 分别按照公式(1)和公式(2)进行

计算:

$$X = \frac{M_R}{M_0} \times 100\% \tag{1}$$

式(1)中:X 为固体残余物质量百分数,%;M<sub>0</sub> 为实验原料松木质量,g;M<sub>R</sub> 是原料经过 DES 处理后的固体残余物质量.

$$Y = \frac{M_L}{M_0 \cdot w(L)} \times 100\% \tag{2}$$

式(2)中:Y 为木质素提取率,%;M<sub>0</sub> 同式(1)中 M<sub>0</sub>;M<sub>L</sub> 是原料经过 DES 处理后分离得到的木质素质量,g;w(L)为松木原料中木质素的含量,%.

2.1 工况条件对 DES 处理效果的影响

松木原料在不同反应温度下经过 DES 处理后,反应后的固体残余物质量百分数(X)随 DES 配比的变化情况如图 2 所示. 从图 2 可以看出,三个温度水平下 X 值随 DES 配比的变化趋势基本上是一致的. 随着 DES 摩尔比中 Lac 用量的增加,反应后的固体残余物质量百分数呈下降趋势.

在 100 ℃时,松木原料与不同摩尔比的 DES 反应处理 24 h 后,X 的值分布在 70%~80% 之间;当温度升高至 130 ℃和反应 24 h 后,X 的值稍有降低,也就是说,DES 对松木组分的溶解能力有所提高;在 100 ℃和 130 ℃下,DES 配比由 1:1 上升到 1:5 时,X 的差值分别为 9.4%和 10.16%. 当温度继续升高至 150 ℃,松木原料与 DES 进行混合反应 12 h 后,X 的值下降至 65%~70% 之间,且随着 DES 中 Lac 摩尔比的增加,X 值的降低趋势变得缓慢. 由此说明,反应温度处于高温 150 ℃时对 X 值的影响显著,DES 配比在 1:1 和 1:5 之间调控时对 X 值变化的影响亦为显著,即 DES 处理对松木组分的溶解力受反应温度和 DES 配比两者的协同影响.

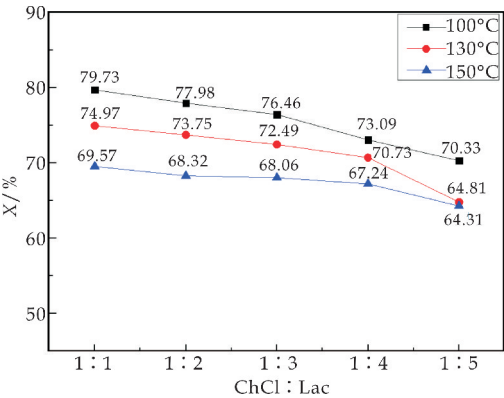


图 2 固体残余物质量百分数(X)随 DES 配比的变化

不同工况下木质素提取率(Y)随 DES 配比的变化情况如图 3 所示. 从图 3 可以看出,反应温度

对 Y 值的影响十分明显. 在 100 ℃ 较低温度反应时, DES 对木质素的提取效率是相当低的. 当反应温度升高到 130 ℃ 时, 随着 DES 配比中 ChCl 和 Lac 摩尔比从 1 : 1 增加到 1 : 5 时, Y 值相应的从 59.98% 增加到 81.02%, 增长趋势相当明显. 当反应温度升高到 150 ℃ 时, DES 配比的变化对 Y 值的影响减弱, Y 值由 DES 配比中 ChCl 和 Lac 摩尔比为 1 : 1 时的 71.39% 增加到 1 : 5 时的 82.82%. 此外, 当 DES 中 ChCl 和 Lac 摩尔比为 1 : 5 时, 在 130 ℃ 和 150 ℃ 时 DES 对松木中木质素均有较高的提取率, 只是 Y 值的大小同时会受到反应时间的影响.

从氯化胆碱基 DES 提取木质素的原料植物类型来说, 对于针叶木和阔叶木中具有代表性的松木和杨木而言, 由 ChCl 和 Lac 配制的 DES 对其木质素组分的分离萃取在较高温度 (>130 ℃) 下才能具有相当高的木质素提取率<sup>[10]</sup>; DES 对于麦草等禾本科类中木质素的提取温度在 120 ℃ 时具有最优提取率<sup>[14]</sup>.

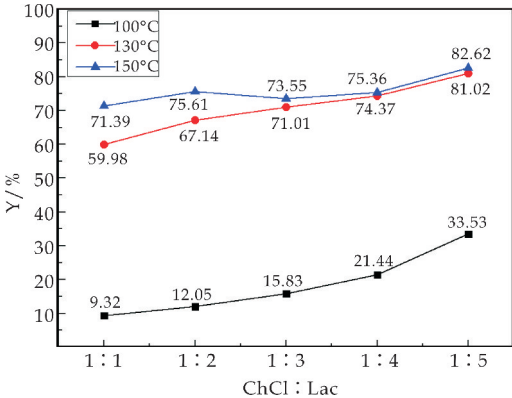


图 3 不同工况下木质素提取率(Y)随 DES 配比的变化

2.2 DES-木质素的性能表征

2.2.1 DES-木质素的化学结构表征

选取三个温度水平下, DES 中 ChCl 和 Lac 摩尔比为 1 : 5 时的木质素样品进行 FT-IR 分析, 得到 DES-木质素光谱图如图 4 所示, 木质素的特征吸收峰归属解析如表 2 所示.

由图 4 可知, 吸收峰 3 400 cm<sup>-1</sup> 处左右为羟基 O—H 的伸展振动. 出现在 1 659~1 504 cm<sup>-1</sup> 波段的吸收峰具有较强的吸收, 这是木质素的苯环骨架振动的特征吸收峰, 说明苯环骨架结构没有被破坏, 得到了很好的保护. 在 1 325 cm<sup>-1</sup> 和 1 220 cm<sup>-1</sup> 左右未出现紫丁香基核及其 C—O 的吸收峰, 说明从松木原料中分离出的 DES-木质素结构中紫丁香基的含量较少. 在 1 270 cm<sup>-1</sup>、1 130 cm<sup>-1</sup> 和 1 030 cm<sup>-1</sup> 等处具有较强的吸收峰, 这些吸收峰是愈疮木基核 C—H 振动及其甲氧基 C—

O 吸收所引起的, 由此可见, 分离得到的松木木质素中含有较多的愈疮木基结构单元. 因此, 从松木中分离出的 DES-木质素具有针叶木植物科化学结构的代表性特征.

在吸收峰 1 164 cm<sup>-1</sup> 附近并未发现醚键 C—O—C 的吸收, 说明在 DES 高温处理松木生物质反应过程中, 木质素结构单元间的芳基醚键和 LCC 中与木质素之间连接的醚键都发生了断裂, DES 与生物质组分发生反应时对木质素结构上的醚键连接键具有显著的剪切作用. 在木质素提取过程中醚键发生断裂, 具有较低含量的芳基醚键是 DES-木质素的一个显著特征<sup>[15-17]</sup>.

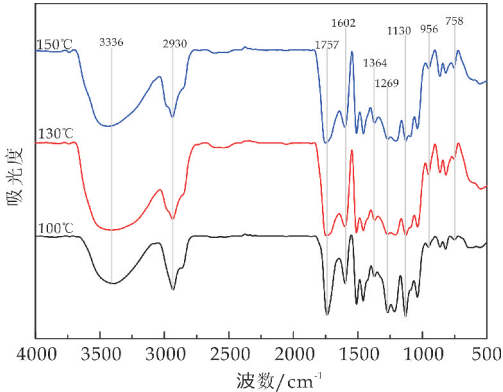


图 4 DES-木质素的 FT-IR 谱图

表 2 DES-木质素的 FT-IR 特征吸收峰解析

序号	波数/cm <sup>-1</sup>			吸收峰归属 <sup>[2,15,18,19]</sup>
	100 ℃	130 ℃	150 ℃	
1	3 396	3 398	3 446	羟基 O—H 的伸展振动
2	2 928	2 929	2 930	甲基、亚甲基、次甲基的 C—H 伸展振动
	2 860	2 851		
3	1 743	1 755	1 757	与芳香环非共轭的羧酸、酯的吸收
4	1 659	1 601	1 602	芳香核骨架振动
	1 504	1 508	1 506	
	1 421	1 422	1 425	
5	1 463	1 462	1 461	侧链—CH <sub>3</sub> 、—CH <sub>2</sub> —上 C—H 变形振动
6	1 366	1 364	1 364	脂肪族 C—H 和 O—H 伸展振动
7	1 325	—	—	紫丁香核的吸收
8	1 268	1 269	1 269	愈疮木基单元上甲氧基 C—O 振动
9	1 130	1 129	1 128	愈疮木基芳核 C—H 振动
	1 030	1 035	1 034	
10	956	954	955	芳香核 C—H 面内伸缩振动
11	819	818	820	苯环 C—H 平面外变形振动

2.2.2 DES-木质素的热失重行为分析

选取在 150 ℃ 和 DES 配比为 1 : 5 条件下得到的 DES-木质素样品, 进行热失重行为分析. 按照

分析方法中的热重检测方法,可以得到 150 ℃ 时 DES-木质素的 TG 曲线和 DTG 曲线,如图 5 所示,其热失重最大峰值处的数据如表 3 所示。

从 DES-木质素热失重行为来看,DES-木质素在 200 ℃ 开始发生热降解反应,在 268 ℃ 度得到其最大失重速率-9.22%/℃。随着热解温度升高,在 300 ℃~600 ℃ 得到一个较宽的热失重峰,在 387 ℃ 峰值下的失重速率为-5.93%/℃。从图 5 可以看出,DES-木质素发生热降解反应的主反应温区较窄,温度范围为 235 ℃~435 ℃。这可能是由于 DES-木质素的均匀纳米颗粒和分子结构上芳基醚键断裂协同作用所致<sup>[10,14]</sup>,使得木质素热解反应向低温区进行迁移<sup>[15]</sup>。

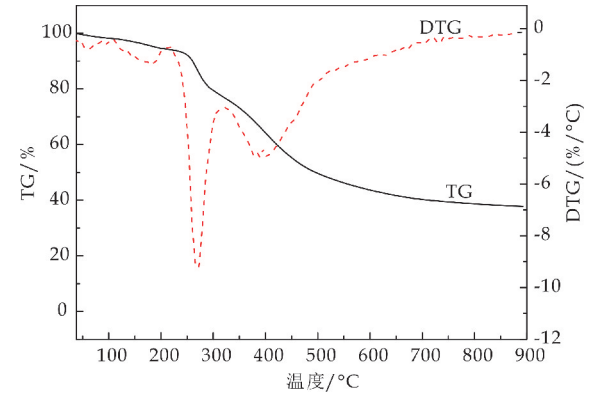


图 5 DES-木质素的 TG-DTG 图

表 3 DES-木质素的热失重数据

温区/℃	失重量/%	最大峰值处	
		温度/℃	失重速率/(%/℃)
200~300	20.92	268	-9.22
300~600	36.35	387	-4.93
600~800	4.94	—	—
热解残余量	37.79	—	—

3 结论

(1)本论文通过对反应温度、反应时间和 DES 中 ChCl 与 Lac 摩尔配比的调控来优化 DES 溶解力和松木木质素的提取率。研究结果表明,DES 对松木组分的溶解力和 DES-木质素的提取率均对反应温度具有显著选择性。因此,在反应温度 150 ℃ 时,处理后的固体残余物质量百分数和木质素提取率均在 DES 配比 1:5 时具有最优值,其值分别是 62.41%和 82.62%。

(2)从 DES-木质素的 FT-IR 结构表征来看,分离得到的松木木质素含有较多的愈疮木基结构单元,且未检测到紫丁香基结构单元的存在。DES 木质素具有相当少的醚键含量。

(3)从 DES-木质素的 TG-DTG 曲线特征来

看,DES-木质素发生热降解反应的温度向低温区迁移,其降解温度范围较窄;并在 268 ℃ 和 387 ℃ 产生两个最大失重峰,在热解温区 200 ℃~600 ℃ 时 DES-木质素的热失重量为 57.27%。

(4)与其他木质素分离方法相比,DES-木质素的提取率较高、分离周期较短、反应条件温和和操作简便,且 DES 合成试剂也相当绿色、环保、经济。

参考文献

[1] Lyu G, Wu Q, Li T, et al. Thermochemical properties of lignin extracted from willow by deep eutectic solvents (DES)[J]. Cellulose, 2019, 26(15): 8 501-8 511.

[2] Li T, Lyu G, Liu Y, et al. Deep eutectic solvents (DESs) for the isolation of willow lignin (salix matsudana cv. Zhu-liu)[J]. International Journal of Molecular Sciences, 2017, 18(11): 2 266-2 276.

[3] Malaeke H, Housaindokht M R, Monhemi H, et al. Deep eutectic solvent as an efficient molecular liquid for lignin solubilization and wood delignification[J]. Journal of Molecular Liquids, 2018, 263(1): 193-199.

[4] Liang X, Liu J, Fu Y, et al. Influence of anti-solvents on lignin fractionation of eucalyptus globulus via green solvent system pretreatment[J]. Separation and Purification Technology, 2016, 163(11): 258-266.

[5] Saito T, Perkins J H, Vautard F, et al. Methanol fractionation of softwood kraft lignin: Impact on the lignin properties[J]. Chem Sus Chem, 2014, 7(1): 221-228.

[6] Nor N A M, Mustapha W A W, Hassan O. Deep eutectic solvent (DES) as a pretreatment for Oil palm empty fruit bunch (OPEFB) in sugar production[J]. Procedia Chemistry, 2016, 18: 147-154.

[7] Abbott A P, Capper G, Davies D L, et al. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures [J]. Chemical Communications, 2003, 1(1): 70-77.

[8] Kroon M M, Francisco Casal M M, Bruinhorst V D A A. Pretreatment of lignocellulosic biomass and recovery of substituents using natural deep eutectic solvents/compound mixtures with low transition temperatures [P]. UN:US2015094459, 2015-04-02.

[9] Maria Francisco, Bruinhorst A V D, Kroon M C. New natural and renewable low transition temperature mixtures (LTTMs): Screening as solvents for lignocellulosic biomass processing[J]. Green Chemistry, 2012, 14(8): 2 153-2 157.

[10] Carlos A V, Ruoshui M, Melissa Q, et al. Unique low-molecular-weight lignin with high purity extracted from wood by deep eutectic solvents (DES): A source of lignin for valorization [J]. Green Chemistry, 2016, 18 (19): 5 133-5 141.

[11] 石淑兰,何福望.制浆造纸分析与检测[M].北京:中国轻工业出版社,2003.

[12] Zhang Y,Li Z,Wang H,et al. Efficient separation of phenolic compounds from model oil by the formation of choline derivative-based deep eutectic solvents[J]. Separation and Purification Technology, 2016, 163(11): 310-318.

[13] 车德勇,孙亚萍,孙艳雪.木质素热解的热重红外分析仪实验研究[J].科学技术与工程,2016(3):225-228.

[14] Lou R, Ma R, Lin K T, et al. Facile extraction of wheat straw by deep eutectic solvent (DES) to produce lignin nanoparticles[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7(12): 10 248-10 256.

[15] 娄 瑞,武书彬,吕高金,等.草本类木素的化学结构与热化学性质[J].华南理工大学学报(自然科学版),2010,38(8):1-6.

[16] Lou R, Lyu G, Wu S, et al. Mechanistic investigation of rice straw lignin subunit bond cleavages and subsequent formation of monophenols [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 6(1): 430-437

[17] Loow Y L, New E K, Yang G H, et al. Potential use of deep eutectic solvents to facilitate lignocellulosic biomass utilization and conversion[J]. Cellulose, 2017, 24(9): 1-28.

[18] 李 坚.木材波谱学[M].北京:科学出版社,2003.

[19] 武书彬,娄 瑞,赵增立.秸秆原料 EMAL 木素的分离及其特性研究[J].造纸科学与技术,2008,27(6):87-92.

【责任编辑:陈 佳】

~~~~~  
(上接第 12 页)

[15] Kaji K, Abe Y, Murai M, et al. Radiation-grafting of acrylic acid onto ultrahigh molecular, high-strength polyethylene fibers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 47(8): 1 427-1 438.

[16] Geismann C, Ulbricht M. Photoreactive functionalization of poly(ethylene terephthalate) track-etched pore surfaces with “smart” polymer systems[J]. Macromolecular Chemistry & Physics, 2005, 206(2): 268-281.

[17] Fu Y, Song H, Zhou C, et al. Modification of the grafting character to prepare PA6/ABS-g-MA blends with higher toughness and stiffness[J]. Polymer Bulletin, 2013, 70(6): 1 853-1 862.

[18] Jian Lin, Catherine Winkelman, S D Worley, et al. Antimicrobial treatment of nyloy [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 81(4): 943-947.

[19] Xu F J, Zhao J P, Kang E T, et al. Functionalization of nylon membranes via surface-initiated atom-transfer radical polymerization[J]. Langmuir, 2007, 23(16): 8 585-8 592.

[20] 王晓丹,李 盛,邱树毅,等.尼龙树脂高分子季铵盐的制备及其不溶性杀菌灭菌活性[J].精细化工中间体,2007,37(2):60-62.

[21] 钱 进.棉纤维/聚乳酸复合材料的研究初探[D].上海:东华大学,2014.

[22] Tseng Y C, Rwei S P. Synthesis and characterization of the feed ratio of polyethylene oxide (0~10 wt% PEO) in the nylon-6/PEO copolymer system [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 123(2): 796-806.

[23] Shieh J J, Huang R Y M. Preparation of N-methylol nylon-6 membranes for pervaporation of ethanol-water mixtures[J]. American Chemical Society, 1997, 64(5): 855-863.

[24] Cairns T L, Foster H D, Larchar A W, et al. Preparation and properties of N-methylol, N-alkoxymethyl and N-alkylthiomethyl polyamides[J]. American Chemical Society, 1949, 71(2): 651-655.

[25] QB/T 2710-2006,皮革-物理和机械试验-抗张强度和伸长率的测定[S].

[26] QB/T 2711-2005,皮革-物理和机械试验-撕裂力的测定[S].

[27] 徐 娜.不定岛超细纤维合成革基底的生物质修饰及其吸湿透湿性研究[D].西安:陕西科技大学,2016.

【责任编辑:陈 佳】



\* 文章编号:2096-398X(2019)06-0019-05

# 碱式硫酸锆作为交联剂提高羽绒 蓬松度的工艺及性能研究

张琦, 强涛涛\*, 陈良

(陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘要:**由于羽绒纤维具有轻盈、柔软和保暖等特点,在日常生活得到了广泛应用.蓬松度是衡量羽绒纤维保暖性最重要的指标.然而,直接从动物身上获得羽绒,其蓬松度往往不符合标准.本文以碱化硫酸锆作为蓬松剂,对羽绒纤维进行交联处理来提升羽绒的蓬松度,研究了其在交联过程中的最佳工艺参数及交联后羽绒纤维的物理机械性能.结果表明,在碱化硫酸锆用量 3%,鞣制 pH4.0,交联温度 50 ℃ 的工艺条件下,交联后的羽绒具有最佳的蓬松效果.其蓬松度提高了 25%,断裂伸长率提高了 26.8%,羽绒纤维的耐热稳定性明显提高.

**关键词:**羽绒纤维; 碱化硫酸锆; 蓬松度; 交联; 热稳定性

中图分类号:TS131.8      文献标志码: A

## Study on technology and properties of improving the bulkiness of the down fibers by crosslinking agent of alkaline zirconium sulfate

ZHANG Qi, QIANG Tao-tao\*, CHEN Liang

(College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:** Because of its lightness, softness and warmth, down fiber has been widely used in our daily life. The fluffiness is the most important index to measure the warmth retention of down fibers. However, the fluffiness of down fibers obtained directly from animals often does not meet the standard. In this paper, alkaline zirconium sulfate was used as fluffing agent to cross-link down fibers to improve the fluffiness. The optimum process parameters and the physical mechanical properties of down fibers after crosslinking were studied. The results showed that the crosslinking down had the best fluffy effect under the conditions of 3% alkaline zirconium sulfate, tanning pH 4.0 and crosslinking temperature 50 ℃. Its fluffy degree increased by 25%, elongation at break increased by 26.8%, and the thermal stability of down fibers improved significantly.

**Key words:** down fibers; alkaline zirconium sulfate; fluffy degree; crosslinking; thermal stability

\* 收稿日期:2019-08-14  
基金项目:国家“十三五”重点研发计划项目(2017YFB0308500)  
作者简介:张琦(1994—),男,吉林通化人,在读硕士研究生,研究方向:羽绒清洁化生产  
通讯作者:强涛涛(1980—),男,陕西周至人,教授,博士,研究方向:皮革和羽绒清洁化生产, qiangtt515@163.com

## 0 引言

羽绒纤维是一种天然的蛋白质资源,以其优良的性能被人们所熟知<sup>[1]</sup>. 羽绒纤维质地柔软,具有良好的蓬松性能以及绝佳的保暖隔热性能<sup>[2]</sup>,几乎没有其他纤维可以替代. 在严寒的冬季,羽绒服装产品既柔软保暖,又轻盈舒适,一直是人们冬季首选的防寒保暖服装. 羽绒的蓬松度、残脂率和清洁度是羽绒品质检测最常见的三个指标. 羽绒的蓬松度指的是一定质量的羽绒样品在相同容器中和恒定压力下所占体积的大小<sup>[3]</sup>. 蓬松度是羽绒品质最重要的指标,相同质量的羽绒,蓬松度越高,羽绒的保暖隔热性能越好. 我国是世界最大的羽绒制品生产、加工出口国,在国际羽绒市场上举足轻重,羽绒及其制品出口贸易量占据整个世界羽绒市场份额达 70% 以上<sup>[4]</sup>. 但由于我国羽绒企业生产技术水平低,造成了羽绒产品质量差、销率低和环境负担较重等问题<sup>[5]</sup>. 因此,寻找一种高效、清洁的羽绒蓬松材料和方法显得尤为重要.

目前,就改善羽绒蓬松度的研究鲜有报道. 金阳等<sup>[6]</sup>研究在羽绒洗涤时加入阳离子表面活性剂和氧化剂等试剂,破坏羽绒表面纤维薄膜,促进水分子进入纤维内部,使羽绒纤维饱满、有弹性. 同时,氧化剂具有定型作用,使羽绒纤维分子链挺直,从而提高羽绒蓬松度. 但此方法局限性很大,氧化剂的使用会损伤羽绒纤维,降低羽绒制品的舒适柔软性. 刘叶<sup>[7]</sup>将戊二醛作为羽绒交联剂对羽绒角蛋白进行交联,使羽绒纤维蛋白质分子之间形成弹性网状结构,从而提高羽绒蓬松度. 戊二醛在物理机械等作用下,会分解成甲醛小分子,对人体健康和环境造成巨大危害<sup>[8]</sup>. 王学川等<sup>[9]</sup>采用两种物理方法提高羽绒的蓬松度,一方面调节温度、湿度等条件,另一方面将氨基硅烷化合物 SI-G 喷洒在羽绒纤维表面,使羽绒纤维表面光滑,弹性增强,从而提高羽绒的蓬松度. 然而 SI-G 仅仅是物理附着在羽绒纤维的表面,随着水洗步骤的进行,蓬松效果便会失效.

碱式硫酸锆是常见的皮革鞣剂和蛋白质沉淀剂<sup>[10]</sup>. 经碱式硫酸锆处理过的皮革具有皮板厚实,填充性好和耐存储等优良特点<sup>[11]</sup>. 本文借鉴鞣制化学的基本机理,将碱式硫酸锆作为羽绒交联剂,对羽绒进行蓬松处理,并对处理的工艺参数(碱式硫酸锆的用量,结合 pH,交联温度、时间)进行了单因素试验,同时对处理后的羽绒进行了物理机械性能的测定. 碱化的硫酸锆在溶液中会形成以羟基为桥的四聚体,四聚体与四聚体之间又会形成分子量更大、更复杂的锆配合物<sup>[12]</sup>,锆配合物会与羽绒纤维发生交联来提高羽绒的蓬松度.

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂和仪器

#### 1.1.1 主要试剂

含绒量 80% 的白鸭绒(蓬松度 450 cm<sup>3</sup>/g, 残脂率 1.22%, 清洁度 350 mm), 工业级, 安徽无为东隆羽绒有限公司; 碱式硫酸锆, AR, 四川达威有限公司; 脱脂剂(LQ-5), 工业级, 四川德赛尔化工实业有限公司; 其它试剂均为分析纯.

#### 1.1.2 主要仪器

恒温水浴锅, W2-180SP, 上海申生科技有限公司; 电子天平, AB204-N 型, Metter Toledo group; 羽绒蓬松度仪, GB-FP, 上海逐海仪器有限公司; 透明度仪, GB-TM100, 上海逐海仪器有限公司; 索式抽提器, GB-17, 江苏宏康玻璃制品有限公司; 扫描电子显微镜, LEO 1530 VP, 德国 LEO 公司; 恒温恒湿环境试验箱, R-PTH-80, 东莞市瑞凯环境检测仪器有限公司; 同步 TG-DSC 热分析仪, YQ2014001997, 德国耐驰仪器制造有限公司; 短纤维力学性能测试仪, JSF08, 上海中晨数字技术设备有限公司; 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP), YQ2014, 北京海光仪器.

### 1.2 实验内容

#### 1.2.1 实验工艺

未处理的羽绒(蓬松度 450 cm<sup>3</sup>/g, 残脂率 1.22%, 清洁度 350 mm):

水洗: 液比 1 : 40, 温度 35 °C ~ 45 °C, 连续水洗三次, 每次 20 min.

脱脂: 液比 1 : 30, 温度 40 °C ~ 50 °C, 脱脂剂 2.0 g/L, 脱脂时间为 60 min.

水洗: 液比 1 : 30, 温度 35 °C ~ 45 °C, 连续水洗三次, 每次 20 min.

氧化: 液比 1 : 20, 温度 30 °C ~ 40 °C, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1.5 g/L, 时间 30 min.

水洗: 液比 1 : 30, 温度 35 °C ~ 45 °C, 连续水洗三次, 每次 20 min.

中和: 柠檬酸 0.4 ~ 0.5 g/L, 转 10 min, pH 调节至 x.

交联: 液比 1 : 30, 碱式硫酸锆 y g/L, 温度 z °C, 交联时间 60 min.

水洗: 液比 1 : 30, 温度 35 °C ~ 45 °C, 连续水洗三次, 每次 20 min.

甩干, 烘干.

#### 1.2.2 碱式硫酸锆的优化实验

考察碱式硫酸锆的用量对羽绒蓬松度的影响. 碱式硫酸锆的总用量依次为 1%、2%、3%、4%、5%, 在交联 pH 为 4.0, 温度 50 °C, 时间 60 min 的条件下进行实验. 以羽绒蓬松度为主要指标确定碱

式硫酸铝的用量。

### 1.2.3 交联 pH 的优化实验

首先将碱式硫酸铝的用量定于 3%, 温度 50 °C, 时间 60 min. 对交联的 pH 分别为 3.0、3.5、4.0、4.5、5.0 进行实验, 以羽绒蓬松度、残脂率、清洁度为指标来确定交联 pH。

### 1.2.4 交联温度的优化实验

在碱式硫酸铝的用量为 3%, pH 为 4.0, 时间为 60 min 的实验条件下, 改变交联的温度分别为 30 °C、40 °C、50 °C、60 °C、70 °C 进行实验, 以羽绒蓬松度为主要指标来确定交联温度。

### 1.2.5 羽绒品质检测

参照 GB/T 10288-2003<sup>[13]</sup> 羽绒羽毛检验方法的要求, 检测羽绒的蓬松度、清洁度、残脂率。为保证实验的准确性, 每个实验平行做三次, 取其平均值并计算标准方差。具体操作方法如下:

#### (1) 羽绒蓬松度检测方法

从经过蓬松处理后的样品中抽取约 30 g 试样, 在 70 °C 烘箱中烘干 45 min, 然后将试样抖入前处理箱中, 在温度 (20 ± 2) °C、空气相对湿度 (65 ± 2)% 的环境中静置 24 h 左右。称取试样 28.5 g, 抖入国标蓬松度计内, 搅拌均匀并铺平后, 使铝压板轻轻置于样品上, 任其自然下落, 停止后静止 1 min, 记录蓬松度计筒壁两侧刻度。

#### (2) 羽绒清洁度检测方法

称取 10.0 g 的羽绒试样放入 2 000 mL 塑料广口瓶中, 往塑料瓶中加入 1 000 mL 蒸馏水, 手动摇匀使羽绒充分润湿。将广口瓶水平放入振荡器振荡 30 min, 振荡方向为从瓶底至瓶口。震荡结束后用 200 目的标准筛过滤广口瓶内羽绒, 收集滤液备用。将滤液缓慢倒入透明度计中, 轻轻晃动透明度计塑料管, 使管中气泡排出。从透明度计下方软管逐渐排出滤液, 同时从透明度计顶部观察底部的红色双十字线, 直至其刚刚出现停止排液, 记录此时液面对应的刻度, 即为该试样的清洁度。

#### (3) 羽绒残脂率检测方法

用分析天平准确称取干燥的试样 2~3 g, 用滤纸包成 5 cm 高的圆筒, 然后放入洗净的索氏抽提器中。按顺序安装好抽提器, 接好冷凝水。在两个预先洗净并恒重过的圆底烧瓶中各加入 120 mL 左右的无水乙醚, 将其放入 50 °C 的水浴锅中, 接上抽提器, 使乙醚每小时回流 5~6 次, 共回流 20 次以上。取出滤纸筒, 回收乙醚。然后将圆底烧瓶放入 105 °C 的烘箱中烘至恒重, 称取其质量。羽绒残脂率计算公式如下:

$$\text{残脂率} = \frac{m_1 - m_0}{m} \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中:  $m_1$  为恒重过的带残脂的圆底烧瓶质量, g, 精确到 0.000 1 g;  $m_0$  为抽提前干净的圆底

烧瓶质量, g, 精确到 0.000 1 g;  $m$  为羽绒试样质量, g, 精确到 0.000 1 g。

### 1.2.6 扫描电镜-能谱

使用扫描电镜和能谱仪来观察交联前后羽绒纤维的形态变化和铝配合物在羽绒纤维上的分布。为了保证实验的准确性, 在检测前羽绒样品经过多次的弱碱温水清洗。

### 1.2.7 铝离子浓度的测定

通过电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP)对工艺处理前后溶液中的铝离子浓度进行测定, 并计算其吸收效率。计算公式如下:

$$\text{吸收率} = \frac{m_2 - m_3}{m_2} \times 100\% \quad (2)$$

式(2)中:  $m_2$  为处理前溶液中铝离子的浓度, ug/mL;  $m_3$  为处理后溶液中铝离子的浓度, ug/mL。

### 1.2.8 羽绒单纤维断裂伸长率的测定

参照棉纤维束强力测试方法调整好强力试验机合适的量程。混样后取 2~3 朵绒朵中的每一根羽丝整理成束用于强力测试试样。把试样夹持在强力试验机的上、下夹钳中, 启动强力试验机直至试样断裂, 记录断裂伸长值<sup>[14]</sup>。

### 1.2.9 羽绒纤维热稳定性的测定

使用同步 TG-DSC 热分析仪对处理前后的羽绒纤维进行热稳定性分析, 温度变化范围为 40 °C ~ 600 °C, 升温速率为 10 °C/min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 碱式硫酸铝的用量对羽绒蓬松的影响

碱式硫酸铝的用量是影响羽绒蓬松度和羽绒纤维物理机械性能的主要因素之一。碱式硫酸铝的用量过少, 起不到蓬松效果, 用量过多, 会使羽绒纤维过度交联, 蓬松下降, 对原料资源也是一种浪费。因此, 本文对碱式硫酸铝的用量进行了考察, 其结果如图 1 所示。

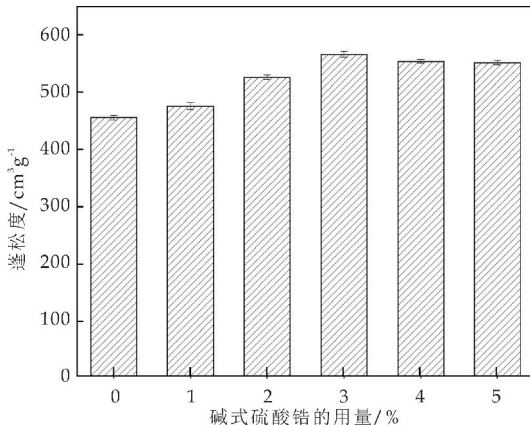


图 1 碱式硫酸铝的用量对羽绒蓬松度的影响



由图 1 可知,当碱式硫酸铝的用量为 3% 时,羽绒的蓬松度达到最高为  $560\text{ cm}^3$ ,继续增加碱式硫酸铝的用量,羽绒的蓬松度出现略微下降,并保持稳定不变.这是因为在溶液中铝配合物会与羽绒的活性基团氨基之间形成氢键交联<sup>[15]</sup>,在羽绒纤维间架起桥梁作用,增强了羽绒纤维间的结合力,从而提高了羽绒纤维的弹性,蓬松度得到提高.

碱式硫酸铝的用量大于 3% 时,会使羽绒纤维发生过度交联,导致蓬松度下降.在一定质量条件下,羽绒纤维的活性氨基数量是一定的,因此继续增加碱式硫酸铝的用量,蓬松度保持不变.根据实际蓬松效果和可持续发展理念,我们选择碱式硫酸铝的用量为 3%.

## 2.2 交联 pH 对羽绒蓬松度的影响

图 2 显示出在不同 pH 工艺处理条件下,羽绒蓬松度的变化情况.由图 2 可知,随着 pH 的增加,羽绒蓬松度也不断增加,当 pH 达到 4.0 时,羽绒的蓬松度达到最大,继续增加溶液的 pH,羽绒蓬松度出现下降的趋势.这是因为羽绒纤维通常耐酸不耐碱<sup>[16]</sup>,但是在较低的 pH 环境下,对羽绒纤维也会造成一定的损伤.由于碱式硫酸铝的沉淀点较低,当 pH 大于 4.0 时,碱式硫酸铝会迅速发生水解形成氢氧化铝沉淀,使交联剂失效,从而导致了羽绒蓬松度下降.

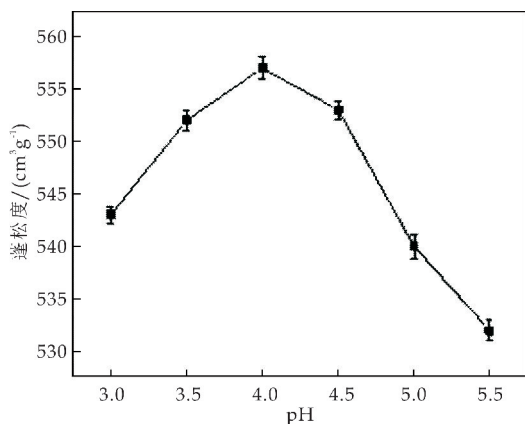


图 2 pH 对羽绒蓬松度的影响

## 2.3 交联 pH 对羽绒残脂率、清洁度的影响

羽绒纤维的残脂率过低或过高均对产品的质量有不良影响.图 3 显示出不同 pH 条件下对羽绒纤维的残脂率、清洁度的影响.如图 3 可知,当 pH 大于 4.0 时,羽绒纤维的残脂率大幅提高,清洁度降低.这是因为,当 pH 大于 4.0 时,碱式硫酸铝在溶液中发生水解,形成了氢氧化铝沉淀.析出的氢氧化铝吸附在羽绒纤维表面,被蒸馏水洗出,使水变得浑浊,清洁度下降.

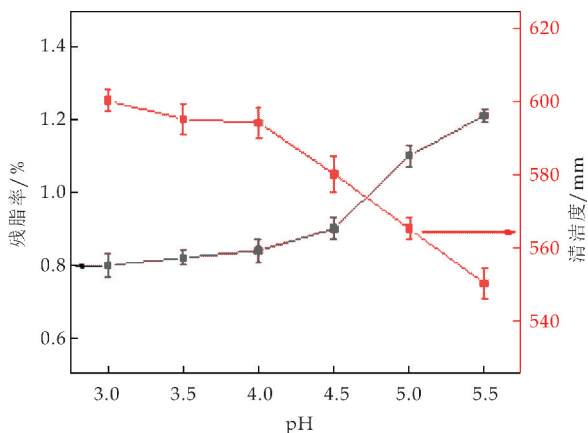


图 3 pH 对羽绒残脂率、清洁度的影响

## 2.4 交联温度对羽绒蓬松度的影响

温度在铝配合物与羽绒的活性基团结合过程中起着重要的作用.在一定温度范围内,增加温度会提高羽绒纤维与铝配合物的交联程度.图 4 是温度变化对羽绒蓬松度的影响.由图 4 可知,当温度达到  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  时,继续增加温度,羽绒蓬松度保持不变后,出现下降的趋势.这是因为相对过高的温度,会使羽绒纤维产生收缩和对羽绒结构的破坏,从而导致了羽绒蓬松度出现下降.

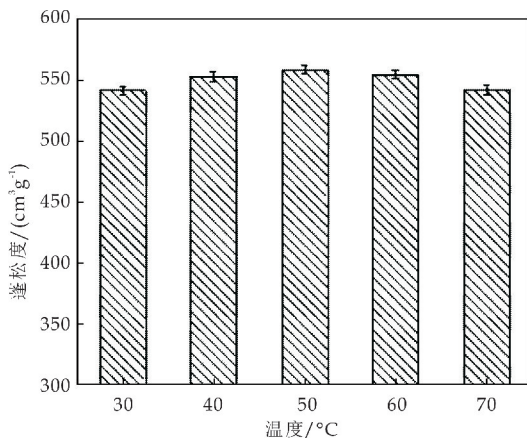


图 4 交联温度对羽绒蓬松度的影响

## 2.5 不同蓬松剂处理羽绒纤维的效果比较

为了更好的显示出碱化的硫酸铝处理羽绒纤维的高效性,将过氧化氢和硫酸铝作为对照组来进行比较.

如图 5 所示,不同种类的蓬松剂对羽绒纤维蓬松度的提高都有一定的积极作用.其中过氧化氢对羽绒的蓬松度的处理效果是最差的,这可能是因为在氧化剂的处理过程中,拆散了原来分子间的引力,使原来弯曲的分子链变得比较挺直,经烘干后,这种引力又重新产生,分子键结合得比以前更加牢固.因此,氧化剂处理还具有一定的定型作用,提高了羽绒的蓬松性和稳定性<sup>[6]</sup>.然而,羽绒纤维是非常敏感的<sup>[1]</sup>,随着过氧化氢的用量继续增



加,羽绒纤维受到损伤,蓬松度下降.碱化的硫酸铝和硫酸铝与羽绒的活性基团产生多点结合,在纤维间架起了桥梁作用,增强了纤维间结合力,提高了弹性性能,从而提高了羽绒的蓬松度.但是由于硫酸铝有羽绒的羧基形成单桥连接,这种交联是不稳定的,因此硫酸铝处理的羽绒比碱化的硫酸铝处理的羽绒蓬松度要低.

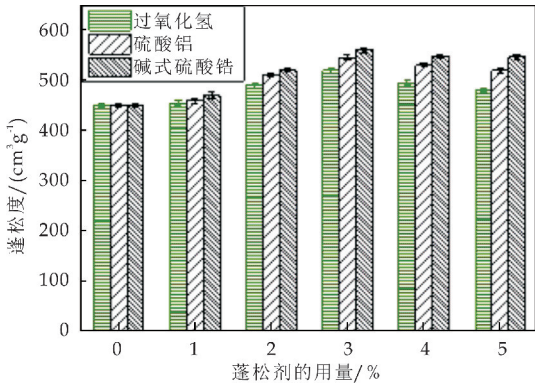


图 5 不同蓬松剂对羽绒蓬松度的影响

2.6 扫描电镜-能谱分析

使用扫描电镜对交联前后的羽绒形态进行观察.由图 6(a)、(b)可知,交联前后羽绒纤维的形态未发生明显损伤,铝配合物与羽绒活性基团的交联不会对羽绒纤维表面造成损伤.在进行能谱分析前,已经用温水多次对羽绒纤维进行清洗.由图 6(c),可以清楚地看到铝配合物的分布在羽绒纤维内部,这也直接说明铝配合物与羽绒活性基团交联成功.

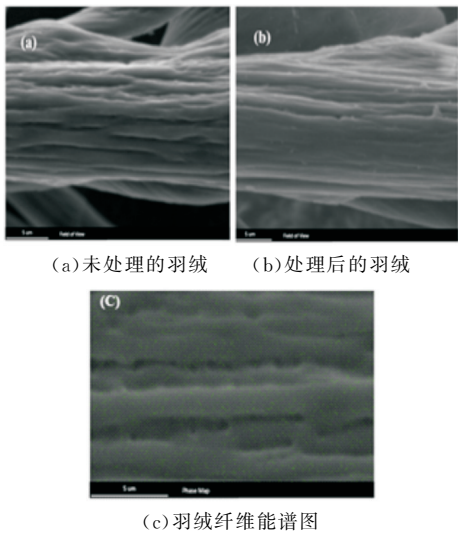


图 6 碱式硫酸铝处理前后的羽绒纤维形态图

2.7 不同剂量碱式硫酸铝对羽绒的吸收效率

通过 ICP 法对处理前后溶液中的铝离子浓度进行了测定,并计算了不同剂量碱化硫酸铝对羽绒的吸收效率.如图 7 所示,在碱化的硫酸铝的用量

为 1%~3% 时,碱化硫酸铝的吸收效率逐渐增加,最高可达到 66.3%,这是因为随着硫酸铝的用量越大,与羽绒的活性基团的反应点就越多.继续增加碱化硫酸铝的用量,吸收效率保持平稳,这是因为在一定质量内羽绒纤维表面的活性基团数量是一定的.继续增加碱化硫酸铝的用量,反而会对铝资源形成浪费.

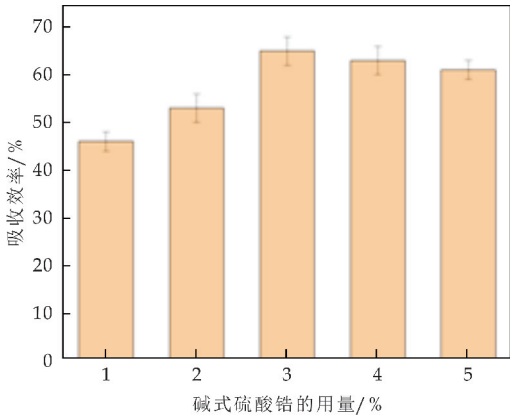


图 7 不同剂量的碱式硫酸铝对羽绒纤维的吸收效率图

2.8 碱式硫酸铝的用量对羽绒单纤维断裂伸长率的影响

通常纤维的断裂伸长率越高,代表该纤维伸长大变形的能力越大,纤维的弹性越大.对不同用量处理的羽绒进行了断裂伸长率的测定.

如图 8 所示,可以清楚的看到当碱式硫酸铝的用量大于 3% 时,羽绒纤维的断裂伸长率出现下降.这是因为在一定用量范围内,羽绒纤维的活性基团与铝配合物之间形成了稳定的交联,使纤维间的结合力增强,继续增加碱式硫酸铝的用量,会使羽绒纤维间发生过度交联,降低了羽绒纤维的韧性,表面易破碎,从而影响了羽绒断裂伸长率降低,破坏了羽绒纤维的保暖性能.

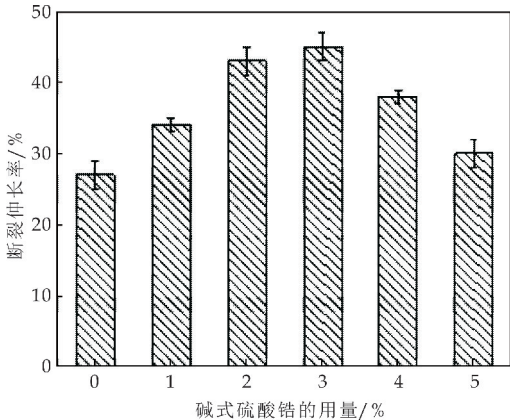


图 8 碱式硫酸铝的用量对羽绒断裂伸长率的影响

\* 文章编号:2096-398X(2019)06-0024-09

# 一株发酵木糖产氢细菌的分离和产氢特性

安 丹, 徐瑞娜, 谢林花, 陆 遥

(陕西科技大学 环境科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**农作物秸秆转化为氢气的一个瓶颈问题是制氢菌种产氢性能低下. 为解决这一问题, 以农作物秸秆水解液的主要成分木糖为碳源, 从羊粪中分离获得一株以木糖为碳源产氢性能高的暗细菌. 该细菌经 16S rRNA 鉴定菌属后, 发现与 *Escherichia coli* 相似度高达 99%, 将其命名为 *Escherichia coli* XRN510. 此后对该暗细菌的碳源、氮源利用情况、产氢液初始 pH、木糖浓度、氮源种类、氮源比例等参数进行了优化研究, 获得 *Escherichia coli* XRN510 的最优产氢条件. 最优产氢条件为: 木糖为碳源, 木糖浓度为 10.0 g/L, L-谷氨酸和酵母膏的组合为氮源, 且 L-谷氨酸和酵母膏的添加比例为 3 : 5, 产氢液初始 pH 为 7.2. 在最优的条件下, 暗细菌 *Escherichia coli* XRN510 的产氢量为  $1\,468.93 \pm 61.52$  mL/L. 研究获得一株可高效发酵木糖制氢的暗细菌及其最优制氢条件, 可为农作物秸秆水解液为底物大规模制氢提供菌种资源及工艺条件.

**关键词:**农作物秸秆; 水解液; 暗细菌; 木糖  
**中图分类号:**TQ116.2      **文献标志码:**A

## Isolation and hydrogen production characteristics of a hydrogen-producing bacteria using xylose

AN Dan, XU Rui-na, XIE Lin-hua, LU Yao

(School of Environmental Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:** The low efficiency hydrogen-producing bacteria is one of the major bottlenecks for the conversion of crop straw into hydrogen. To solve this problem, an high efficiency hydrogen-producing bacteria using xylose as carbon source was isolated from sheep manure and identified as *Escherichia coli* XRN510 by 16S rRNA gene sequence analysis. Thereafter, the effects of carbon source, nitrogen source, initial pH, xylose concentration, the types of nitrogen sources and the ratio of different nitrogen sources were studied and the optimum conditions for hydrogen production were obtained. The optimum hydrogen production conditions were a xylose concentration of 10.0 g/L, nitrogen source of L-glutamic acid and yeast extract, a L-glutamic acid to yeast extract ratio of 3 : 5, and an initial pH of 7.2. This resulted in a maximum hydrogen yield of  $1\,468.93 \pm 61.52$  mL/L. A high efficiency bacterium capable of fermenting xylose to produce hydrogen and its optimal hydrogen production conditions were obtained in this study, which could provide strain resources and technological conditions for large-scale hydrogen production from crop straw hydrolysate.

**Key words:** crop straw; hydrolysate; dark bacteria; xylose

\* 收稿日期:2019-08-22  
基金项目:陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划项目(2018JQ5216); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(2016BJ-08)  
作者简介:安 丹(1985—),女,内蒙古通辽人,讲师,博士,研究方向:废弃物能源化

## 0 引言

随着人类社会的快速发展,化石燃料的日益枯竭及化石燃料使用带来的污染问题,人们迫切希望开发一种新的清洁能源取代化石燃料<sup>[1]</sup>.在新的清洁能源中,氢气具有燃烧热值高,燃烧产物只有水等优点被越来越多的学者所关注<sup>[2]</sup>.目前,制氢方法主要有水煤气法、电解水制氢法、热化学循环制氢、光分解水制氢法和生物质制氢等<sup>[3,4]</sup>.水煤气法对设备要求高,电解水制氢需要消耗大量电能,热化学循环制氢步骤过多,光分解水制氢中催化剂制备成本高昂等问题目前限制了这些制氢技术的发展.与之相比,生物质制氢中的微生物制氢技术具有条件温和、对反应器要求低及耗电量低等优点,现在成为越来越多学者关注的制氢方法<sup>[5,6]</sup>.

我国农业每年产生大量秸秆,以2015年我国秸秆产量为例,2015年中国主要农作物秸秆总产量8.09亿吨,蕴含的低位热值折算成4.02亿吨标准煤.依据2009年我国农业部开展的中国农作物秸秆专项调查,废弃及燃烧的秸秆占总量比例约为50%<sup>[7]</sup>.调查结果显示废弃及燃烧秸秆占比很大,废弃及燃烧秸秆不仅污染环境同时浪费资源,如何将废弃秸秆中蕴含的巨大生物质能转化为可供我国社会发展急需的能源,将废弃秸秆变废为宝实现环境和能源的双赢,具有十分重大的意义.目前,各国学者将农作物秸秆作为微生物制氢的底物生产氢气,将微生物制氢与农作物秸秆的能源化结合起来,既解决了国家对清洁可再生能源的需求又实现变废为宝,这是一个非常有潜力值得我们深入探索的领域<sup>[8]</sup>.

农作物秸秆为底物的微生物制氢技术包含暗发酵制氢和光合发酵制氢.光合发酵制氢中光合细菌可利用小分子有机酸及部分糖类物质产氢,其优点为底物转化率高,但产氢速率低成为制约其工业化的瓶颈问题.目前,学者们在高效光合细菌分离、光合细菌产氢条件优化、光合细菌基因改造等方面进行了大量研究,以期提高光合细菌的产氢速率.张安龙等<sup>[9]</sup>从造纸厂活性污泥中分离选出一株高效产氢光合细菌 QW02,并对碳源、氮源浓度及磷酸盐缓冲液添加量进行优化,结果表明,在最优产氢条件下,该菌以葡萄糖为碳源的最大产氢量为 3 944.2 mL H<sub>2</sub>/L,最大产氢速率为 153.5 mL H<sub>2</sub>/(L·h).Yang H 等<sup>[10]</sup>从土壤中分离获得一株高效产氢光合细菌 *Rhodobacter sphaeroides* HY01,并对初始 pH、氮源和碳源进行优化,结果

表明,在最优产氢条件下,该菌的最大产氢量为 7 012.5±150 mL H<sub>2</sub>/L,最大产氢速率为 148.7±4.6 mL H<sub>2</sub>/(L·h).Wang X 等<sup>[11]</sup>对影响光合细菌二氧化碳固定的 cbbP 和呼吸链的 cyt-cbb3 进行敲除,获得突变株 Wb301(敲除 ccoNOQP)和 W3p03(敲除 cbbP 和 ccoNOQP),并发现它们比野生型的最大产氢速率分别提高了 15.8% 和 41.7%.Wang X 等<sup>[12]</sup>对影响光合细菌叶绿素合成的 spbA 和氧化还原平衡的 hupSL 进行敲除,获得突变株 WH04(敲除 hupSL)和 WSH10(敲除 hupSL 和 spbA),并发现它们比野生型的最大产氢速率分别提高了 29.9% 和 55.0%.Yang H 等<sup>[13]</sup>对影响光合细菌固氮酶表达水平的 mopAB 进行敲除,获得突变株 YMP1(敲除 mopAB),并发现在光照强度为 2 500、5 000 及 8 500 lux 条件下,它比野生型的最大产氢速率分别提高了 14.5%、15.1% 和 24.1%.

但目前的研究结果显示,光合细菌的产氢速率仍与暗细菌产氢速率存在一定差距,仍需要继续深入研究提高.

与之相比,暗发酵细菌制氢具有产氢速率高等优点,暗发酵制氢具有更大的发展潜力<sup>[6]</sup>.暗发酵制氢中暗细菌可利用糖类等物质产氢,其优点为产氢速率高,暗发酵制氢目前在很多地方已实现中试及生产示范<sup>[14]</sup>.制氢菌种产氢性能低下成为制约其进一步推广应用的瓶颈问题.目前,学者们在高效暗细菌分离、暗细菌基因改造、暗细菌产氢条件优化等方面进行了大量研究,以期提高制氢菌种的产氢性能.张丹丹等<sup>[15]</sup>对中温(35℃)和高温(55℃)下混合菌群利用不同浓度木糖(10~50 g/L)进行优化研究,结果表明,35℃下木糖浓度为 30 g/L 时获得最大产氢量,为 1.24 mol H<sub>2</sub>/mol-木糖.Xu J F 等<sup>[16]</sup>从牛粪堆肥中分离一株暗细菌 *Clostridium sp.* HR-1 并对产氢条件进行优化,获得最大产氢量为 1.63 mol H<sub>2</sub>/mol-木糖.刘洪艳等<sup>[17]</sup>以厌氧发酵产氢细菌 *Pantoea agglomerans* BH18 为出发菌株,利用转座子 Tn7 构建突变体文库,获得突变株 TB34,产氢量为 1.34±0.09 mol H<sub>2</sub>/mol-木糖.此外,许多学者对暗细菌制氢的过程条件,如底物种类、底物浓度、接种量、硝酸盐浓度、氮源种类、C/N、磷酸盐浓度、发酵液初始 pH 及温度等均对暗发酵制氢的产氢性能的影响进行了研究<sup>[18-21]</sup>,结果表明这些过程参数均对制氢过程产生影响,但影响有限.

通过目前的研究发现,暗发酵细菌的种类对暗



发酵制氢的产氢量影响较大,获得高效的暗发酵细菌菌种,可以大幅提高暗发酵的产氢性能.基于此,本研究的研究重点在于获得高效的暗发酵细菌菌种并对该菌种的产氢条件进行优化,获得较高的产氢量,本研究为暗发酵制氢奠定一定的暗发酵细菌菌种资源和工艺条件基础.

本文主要是针对目前国内外对高效降解木糖制氢的高效暗细菌菌种不足的问题,开展高效降解木糖的暗细菌的分离及产氢条件优化工作,为大规模制氢提供优良菌种及工艺条件.

1 实验部分

1.1 实验样品

牛粪、马粪采集于西安市未央区西栅村等几家村民家中,牛粪为实验室储存.

1.2 主要药品及仪器

(1)主要药品

葡萄糖、木糖、L-谷氨酸、酵母膏、氯化钠、L-天冬氨酸、硫酸铵等,所用药品均为分析纯.

(2)主要仪器

紫外分光光度计(SP-UV1100)、电热恒温培养箱(DH3600BII)、立式压力蒸汽灭菌锅(BOX-UNM-30R)、雷磁 pH 计(PHSJ-3F)、高温烘箱(WGL-125B)、光照培养箱(GXZ-380B)等.

1.3 实验方法

(1)暗细菌分离源样品采集及保存实验

西安市未央区西栅村等几家村民家中采集的家禽粪便(羊粪 200 克,马粪 200 克),取样后放于 4℃ 冰箱保存.

(2)样品处理及液体富集实验

将采集好的家禽粪便在报纸上铺开,于 95℃,2 小时的条件下烘干至无水分状态.之后称取每种烘干粪便各 5 克于 250 毫升锥形瓶中,加入 100 毫升水,充分浸泡粪便样品 2 小时,并每隔 30 分钟充分摇匀.

取 10 mL 过滤菌液加入 100 mL 产氢液<sup>[22]</sup>中进行液体富集,35℃ 培养 48 h.

(3)暗细菌分离纯化、鉴定实验

采用固体暗细菌分离平板对暗细菌进行分离纯化实验,纯化操作至少三次,以保证获得细菌为纯菌.三次纯化后获得单菌落进行液体富集培养,取少量液体在显微镜下观察,判断细菌纯度.

暗细菌菌种鉴定试验:采用基因组提取试剂盒,提取待测菌株基因组,后采用 27F (5'-AGA

GTT TGA TCC TGG CTC AG-3')和 1492R (5'-TAC GGT TAC CTT GTT ACG ACT T-3')通用引物进行 PCR 扩增试验,扩增后的片段送往擎科生物公司进行测序.测序后的结果在 NCBI 网站进行 BLAST 比对,获得新分离暗细菌的种属信息<sup>[23]</sup>.

(4)暗细菌产氢实验

暗细菌培养物制备:在固体暗细菌分离平板划线复苏保存于-80℃ 超低温冰箱的暗细菌冻存液,后置 35℃ 厌氧培养 48 h.

产氢液配制:按实验设计配制产氢液<sup>[22]</sup>,灭菌后过滤加入磷酸盐缓冲液(1 M)20 mL/L、Solution C 20 mL/L、维生素 1 mL/L,混匀后备用.

产氢实验:暗细菌液体培养物以 5% 的接种量接入含有 100 mL 产氢液的反应器,后置温度为 35℃、震荡频率为 120 次/分的恒温水浴锅中,固定时间记录产氢量数据并测定氢气浓度,实验周期为 41 h.

1.4 分析测试方法

(1)木糖浓度测试

木糖浓度测定采用间苯三酚法,采用 D-木糖测试盒(南京建成生物工程研究所)测定.在试管中加入 3 mL 间苯三酚试剂,后加入 0.03 mL 样品、双蒸水(空白)、D-木糖标准品(1.33 mmol/L 木糖)后在 100℃ 沸腾水浴锅中煮沸 4 min,后放入冷水中迅速冷却.混匀后,在分光光度计(554 nm)测定吸光度值,所得数据代入公式(1),即可求出木糖浓度值.

$$\text{木糖} \left( \frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \frac{\text{测定 OD 值} - \text{测定空白 OD 值}}{\text{标准 OD 值} - \text{试剂空白 OD 值}} \times \text{标准品浓度} \left( \frac{1.33 \text{ mmol}}{\text{L}} \right) \times \text{样品测定稀释倍数} \times 150 \quad (1)$$

(2)氢气浓度测定

气相色谱仪主要由气液系统、色谱分离系统、温度控制系统、检测系统,数据处理及其他辅助部件等组成.样品气体经进样口被色谱分离后,各组分分别进入检测器,检测器产生相应的输出信号,得到曲线图.

用进样针抽取 3 mL 氢气,一边抽气一边推针管活塞,然后迅速进样,待测定结束抄取出峰时间和峰面积.

测试条件:后检测器温度:250℃;柱箱温度:90℃;载气:Ar.

氢气浓度=样品氢气峰面积/纯氢气峰面积



(3)产氢量测定

氢气体积依据公式(2)计算<sup>[22]</sup>:

$$V=V_{ori}+\sum V_{iri} \tag{2}$$

式(2)中: $V$  是累计产氢量; $V_o$  是反应器上部空间; $V_i$  是反应器实时排出的液体体积; $r_i$  是实时氢气浓度.

动力学模型:

批式产氢实验的累积产氢量的动力学模型依据下面公式(3)计算<sup>[22]</sup>:

$$H=P\exp\left\{-\exp\left[\frac{Rm e(\lambda-1)}{P}+1\right]\right\} \tag{3}$$

式(3)中: $H$  是累计产氢量, $\lambda$  是延迟时间(h), $P$  是最大产氢量(mL), $Rm$  是最大产氢速率(mL/(L·h)), $e$  是 2.718 281 828.

2 结果与讨论

2.1 11 号暗细菌菌种鉴定

将获得的含菌滤液采用暗细菌液体培养基富集,后采用暗细菌分离培养基平板进行划线纯化,纯化至少三次,镜检,共分离获得 11 株纯菌.11 株暗细菌以葡萄糖和木糖为复合碳源进行产氢测试,结果发现 11 号暗细菌产氢性能最佳.提取 11 号菌的基因组进行 16S rRNA 序列扩增,扩增产物送至擎科生物公司进行测序,测序结果在 NCBI 网站采用 BLAST 工具进行比对,比对结果显示 11 号菌与 *Escherichia coli* 相似度为 99%,该暗细菌被命为 *Escherichia coli* XRN510.

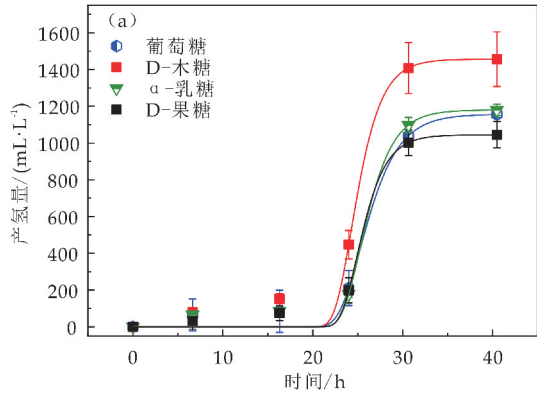
2.2 不同碳源对 *Escherichia coli* XRN510 产氢性能的影响

不同碳源对 *Escherichia coli* XRN510 产氢性能的影响曲线如图 1 所示.对农作物秸秆水解液中包含的主要还原糖如葡萄糖、木糖、D-果糖、 $\alpha$ -乳糖为底物进行产氢测试.由图 1(a)发现 D-木糖产氢量最大,为  $1\,456.53\pm100.86$  mL/L,最大产氢速率为  $286.97\pm64.92$  mL/(L·h),延迟时间为  $22.44\pm1.31$  h.葡萄糖产氢量也较高,为  $1\,156.77\pm64.10$  mL/L,最大产氢速率为  $177.49\pm44.30$  mL/(L·h),延迟时间为  $22.88\pm0.56$  h.D-果糖为碳源的产氢量最小为  $1\,044.85\pm47.29$  mL/L,最大产氢速率为  $213.29\pm84.98$  mL/(L·h),延迟时间为  $23.11\pm0.46$  h.因农作物秸秆水解液主要成分为葡萄糖和木糖,经过碳源测试后,选取木糖为后续底物进行产氢性能研究.通过实验发现

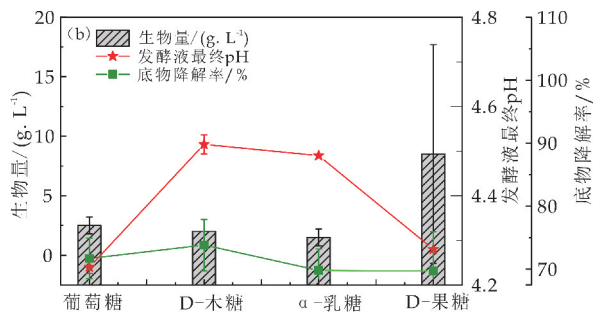
*Escherichia coli* XRN510 对农作物秸秆水解液中的主要还原糖葡萄糖和木糖降解制氢效果良好,产氢量和产氢速率均较高,且延迟时间较短,这说明 *Escherichia coli* XRN510 可以高效利用葡萄糖和木糖制氢,对于以葡萄糖和木糖为主的农作物秸秆水解液制氢具有很大应用潜力.

由图 1(b)的生物量曲线,发现 D-果糖为碳源时,菌体生长量为测试的 4 种碳源中最大的,为 8.5 g/L,这可能是由于 D-果糖比较好降解利用,由 D-果糖的底物降解率为 69.69%,也可以看出 D-果糖可以很好被暗细菌 *Escherichia coli* XRN510 利用,D-果糖的产氢量为  $1\,044.85\pm47.29$  mL/L,产氢量最低,结合菌体量和产氢量可以看出 D-果糖这种碳源更有利于转化为菌体.由图 1(a)发现产氢量前三的碳源依次为 D-木糖、 $\alpha$ -乳糖和葡萄糖,结合图 1(b)的发酵液最终 pH 曲线,发现产氢量高的碳源,其发酵液最终 pH 并不低,产氢量低的其发酵液最终 pH 也不高,这可能是由于暗细菌 *Escherichia coli* XRN510 在制氢的过程中不同的碳源的产氢代谢途径不同所致,不同产氢代谢途径产生的小分子酸不同,引起发酵液 pH 变化程度不同.由图 1(b)的底物降解率曲线,发现底物降解率从高到低的碳源依次为 D-木糖、葡萄糖、 $\alpha$ -乳糖和 D-果糖,结合生物量可推测 D-果糖的底物降解率高是由于其菌体生长量最大所引起,结合产氢量,D-木糖的底物降解率高是由于其产氢量最大所引起,其他两种糖类的底物降解率较高可能是其产氢量较高所致.

经上述综合分析,由于木糖是花生壳水解液的主要成分,且暗细菌 *Escherichia coli* XRN510 以木糖为碳源制氢性能良好,选取木糖为后续碳源进行优化实验.



(a)*Escherichia coli* XRN510 以不同碳源为底物的产氢曲线



(b) *Escherichia coli* XRN510 以不同碳源为底物制氢结束发酵液中生物量、发酵液最终 pH 及底物降解率变化规律

图 1 不同碳源对 *Escherichia coli* XRN510 产氢性能的影响

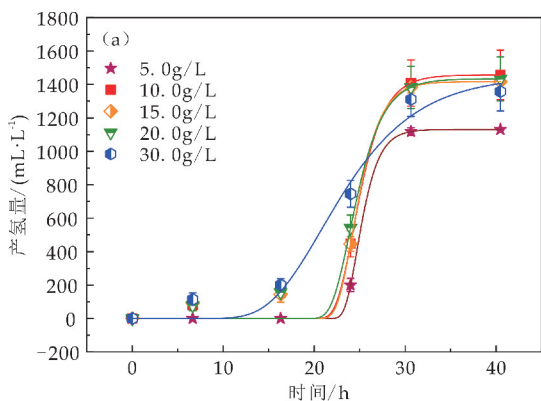
### 2.3 不同浓度木糖对 *Escherichia coli* XRN510 产氢性能的影响

以 D-木糖为碳源, L-谷氨酸和酵母膏为氮源, 制氢液初始 pH 为 7.2, *Escherichia coli* XRN510 在不同浓度木糖的制氢液中进行产氢测试, 产氢性能曲线如图 2 所示. 由图 2(a) 发现, 当制氢液的木糖浓度从 5.0 g/L 增加到 10.0 g/L 时, 产氢量从  $1\,130.73 \pm 5.68$  mL/L 增加到  $1\,456.53 \pm 100.86$  mL/L, 当木糖浓度为 10.0 g/L 时, 获得最大的产氢量  $1\,456.53 \pm 100.86$  mL/L. 当木糖浓度继续增加时, 产氢量呈现降低趋势. 图 2(a) 数据表明, 制氢液中木糖浓度会对 *Escherichia coli* XRN510 的制氢性能产生很大影响, 木糖浓度为 10.0 g/L 时, *Escherichia coli* XRN510 的产氢量最大, 产氢性能最佳. 过低或过高木糖浓度均对 *Escherichia coli* XRN510 的产氢性能产生抑制作用, 这可能是由于木糖浓度会影响 *Escherichia coli* XRN510 的渗透压, 对于 *Escherichia coli* XRN510 的菌体正常形态起到重要影响, 过低或过高木糖浓度可能会影响 *Escherichia coli* XRN510 的菌体正常形态及渗透压, 对 *Escherichia coli* XRN510 的生长产生抑制作用, 进而影响暗细菌的制氢性能<sup>[24]</sup>.

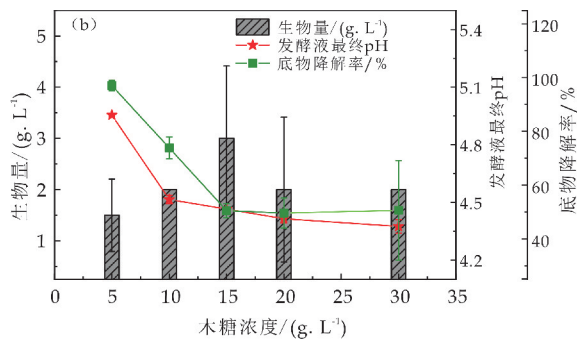
由图 2(b) 的生物量曲线, 可以看出木糖浓度为 5.0 g/L 时, 暗细菌 *Escherichia coli* XRN510 的菌体生长量最小, 这可能与过低木糖会使暗细菌 *Escherichia coli* XRN510 合成菌体的碳源不足有关, 进而影响菌体生长. 当木糖浓度为 15.0 g/L 时, 菌体生长量最大, 这可能是由于过低木糖浓度会导致 *Escherichia coli* XRN510 合成菌体的碳源不足影响菌体生长. 过高木糖浓度可能会影响 *Escherichia coli* XRN510 的菌体正常形态及渗透压, 对 *Escherichia coli* XRN510 的生长产生抑制作用. 由图 2(b) 的发酵液最终 pH 曲线, 随着木糖

浓度从 5.0 g/L 增加至 30.0 g/L 时, 发酵液最终 pH 逐渐降低, 这可能与木糖浓度越高, 会诱导细菌产生更多的酸性物质有关. 由图 2(b) 的底物降解率曲线, 可以看出产氢液的底物降解率与木糖浓度有关, 木糖浓度越大, 底物降解率越低, 这可能与暗细菌在一个实验周期中暗细菌生长及制氢所需的碳源质量变化不大有关, 由实验数据分析发现, 当葡萄糖浓度在 5.0~30.0 g/L 时, 木糖消耗量在 4.0~15.0 g/L, 这也说明木糖浓度增大并不会导致暗细菌 *Escherichia coli* XRN510 消耗木糖的量成倍数增长<sup>[22]</sup>.

经上述综合分析, 木糖浓度为 10.0 g/L 是最适合 *Escherichia coli* XRN510 制氢的, 后续以产氢液木糖浓度为 10.0 g/L 进行后续产氢研究.



(a) *Escherichia coli* XRN510 以不同浓度木糖为底物的产氢曲线



(b) *Escherichia coli* XRN510 以不同浓度木糖为底物制氢结束发酵液中生物量、发酵液最终 pH 及底物降解率变化规律

图 2 不同浓度木糖对 *Escherichia coli* XRN510 产氢性能的影响

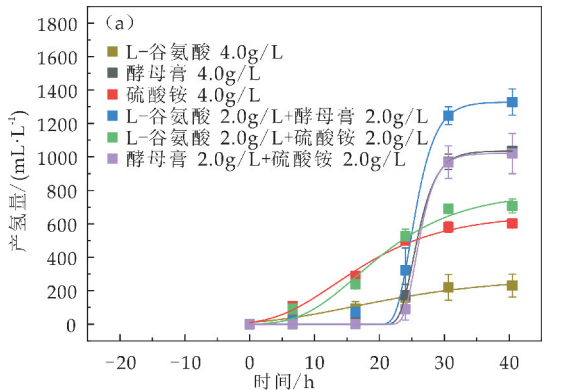
### 2.4 不同氮源对 *Escherichia coli* XRN510 产氢性能的影响

以木糖为碳源, 分别对酵母膏、L-谷氨酸和硫酸铵及两两组合为氮源进行产氢性能测试, *Escherichia coli* XRN510 在不同氮源条件下的产氢性能曲线如图 3 所示. 由图 3(a) 发现, 氮源为 L-谷氨酸和酵母膏这一组合时, 暗细菌 *Escherichia coli* XRN510

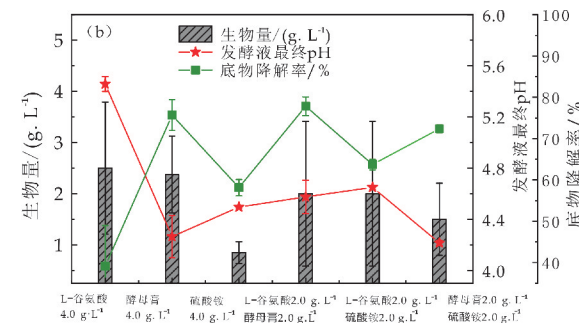
的产氢量最大为  $1\,328.25 \pm 43.67$  mL/L,最大产氢速率为  $228.14 \pm 50.60$  mL/(L·h),延迟时间为  $22.61 \pm 0.39$  h. L-谷氨酸为氮源的产氢量为  $278.19 \pm 50.10$  mL/L,最大产氢速率为  $7.78 \pm 1.50$  mL/(L·h),延迟时间为 2.39 h. 酵母膏为氮源的产氢量为  $1\,034.92 \pm 13.73$  mL/L,最大产氢速率为  $191.00 \pm 15.91$  mL/(L·h),延迟时间为  $23.16 \pm 0.12$  h. 通过实验发现 *Escherichia coli* XRN510 以 L-谷氨酸和酵母膏这一组合为氮源时的产氢量最高,产氢速率最大,因此,L-谷氨酸和酵母膏这一组合是最适合 *Escherichia coli* XRN510 制氢的氮源. 此外,还可以发现 L-谷氨酸和酵母膏这一组合为氮源时暗细菌 *Escherichia coli* XRN510 的产氢量要高于单独的 L-谷氨酸、酵母膏的氮源,发现 L-谷氨酸和酵母膏在形成组合氮源时,对暗细菌 *Escherichia coli* XRN510 的制氢中表现为协同作用,这种协同效应,在 L-谷氨酸与硫酸铵、酵母膏与硫酸铵这两个氮源组合中也被发现,这种现象可能是由于单一氮源营养物质较为匮乏,不如复合氮源含有的氮源营养物质种类丰富,复合氮源可以满足暗细菌 *Escherichia coli* XRN510 生长及各种制氢代谢途径的需要,使暗细菌 *Escherichia coli* XRN510 的菌体生长产氢代谢途径均保持良好状态,进而获得优良的产氢量. 此外,L-谷氨酸和酵母膏均属于有机氮源,成本较高,硫酸铵这种廉价的无机氮源产氢效果也不错. 说明 *Escherichia coli* XRN510 即可利用有机氮源也可利用无机氮源产氢. 后续在应用 *Escherichia coli* XRN510 进行制氢时宜选用有机氮源和无机氮源的组合或复合氮源为制氢氮源.

由图 3(b)的生物量曲线,发现硫酸铵为氮源时暗细菌 *Escherichia coli* XRN510 的菌体生长量最小,这可能是因为硫酸铵是无机氮源,暗细菌 *Escherichia coli* XRN510 在利用无机氮源时要消耗更多的能量,进而影响菌体生长,导致生物量不高. 暗细菌 *Escherichia coli* XRN510 以 L-谷氨酸或酵母膏为氮源时菌体生长量为测试的 6 种氮源中较高的,这可能是由于 L-谷氨酸或酵母膏为有机氮源,其与暗细菌 *Escherichia coli* XRN510 的菌体结构成分更为近似,使得暗细菌 *Escherichia coli* XRN510 在使用 L-谷氨酸或酵母膏生长及制氢时更为容易,进而可以获得较高的生物量及产氢量<sup>[25]</sup>. 由图 3(b)的发酵液最终 pH 曲线,可以发现单独的 L-谷氨酸为氮源时,发酵液最终 pH 最高,这可能是由于 L-谷氨酸为氮源时其产氢量最低有

关,产氢量最低其制氢过程中产生的酸性物质越少进而发酵液 pH 变化最小. 此外,还发现 L-谷氨酸和酵母膏这一组合氮源的发酵液最终 pH 介于单独的 L-谷氨酸、单独的酵母膏为氮源的发酵液最终 pH 之间,这一现象在 L-谷氨酸和硫酸铵这一组合氮源中也被发现,推测这可能是由于这组合的复合氮源引发暗细菌 *Escherichia coli* XRN510 产氢过程中不同的产氢代谢途径有关. 由图 3(b)的底物降解率曲线,结合图 3(a)发现菌种生长量相差不多的情况下,产氢量越高,底物降解率越高,这可能是由于产氢需要消耗大量的碳源,产氢量越大消耗的碳源越多. 经上述综合分析,L-谷氨酸和酵母膏这一组合氮源是最适合 *Escherichia coli* XRN510 制氢的氮源,后续以 L-谷氨酸和酵母膏这一组合为氮源进行后续产氢研究.



(a) *Escherichia coli* XRN510 在不同氮源条件下的产氢曲线



(b) *Escherichia coli* XRN510 在不同氮源条件下制氢结束发酵液中生物量、发酵液最终 pH 及底物降解率变化规律

图 3 不同氮源对 *Escherichia coli* XRN510 产氢性能的影响

### 2.5 不同氮源比例对 *Escherichia coli* XRN510 产氢性能的影响

以木糖为碳源,以 L-谷氨酸和酵母膏这一组合为氮源进行产氢性能测试,不同氮源比例对 *Escherichia coli* XRN510 产氢性能影响曲线如图 4 所示. 由图 4(a)发现,氮源为 L-谷氨酸:酵母膏



从 0 : 4 增加到 3 : 5 时,暗细菌 *Escherichia coli* XRN510 的产氢量从  $1\,034.92 \pm 13.70$  mL/L 增大到  $1\,468.93 \pm 61.52$  mL/L. 在氮源为 L-谷氨酸 : 酵母膏为 3 : 5,即 L-谷氨酸 1.5 g/L 和酵母膏 2.5 g/L 时,暗细菌 *Escherichia coli* XRN510 的产氢量最大为  $1\,468.93 \pm 61.52$  mL/L. 随着氮源为 L-谷氨酸 : 酵母膏从 3 : 5 增加到 4 : 0 时,暗细菌 *Escherichia coli* XRN510 的产氢量逐渐降低,当 L-谷氨酸 : 酵母膏为 4 : 0,即 L-谷氨酸 4.0 g/L 为氮源,产氢量达到最低值为  $278.19 \pm 50.10$  mL/L,与 L-谷氨酸 : 酵母膏为 3 : 5 时的产氢量相比减少了 80.22%. 通过实验发现 *Escherichia coli* XRN510 以 L-谷氨酸 : 酵母膏为 3 : 5,即 L-谷氨酸 1.5 g/L 和酵母膏 2.5 g/L 为氮源时的产氢量最高,因此,L-谷氨酸 : 酵母膏为 3 : 5,即 L-谷氨酸 1.5 g/L 和酵母膏 2.5 g/L 这一氮源比例是最适合 *Escherichia coli* XRN510 制氢的氮源比例,后续以 L-谷氨酸 : 酵母膏为 3 : 5,即 L-谷氨酸 1.5 g/L 和酵母膏 2.5 g/L 这一氮源比例为组合氮源进行后续产氢研究.

由图 4(b)的生物量曲线,发现 L-谷氨酸 : 酵母膏为 3 : 5,即 L-谷氨酸 1.5 g/L 和酵母膏 2.5 g/L 为氮源时,暗细菌 *Escherichia coli* XRN510 的菌体生长量最大,这可能是因为氮源组合中 L-谷氨酸 : 酵母膏为 3 : 5 时,暗细菌 *Escherichia coli* XRN510 菌体生长所需氮源种类和营养物质的数量刚好与产氢液提供的氮源种类及数量最为接近,从而在此时获得最大的生物量. 由图 4(b)的发酵液最终 pH 曲线,可以发现单独的 L-谷氨酸为氮源时,发酵液最终 pH 最高,这可能是由于 L-谷氨酸为氮源时其产氢量最低有关,产氢量最低其制氢过程中产生的酸性物质越少进而发酵液 pH 变化最小. 单独的酵母膏为氮源时,发酵液最终 pH 最低,这可能与暗细菌 *Escherichia coli* XRN510 使用酵母膏制氢时的产氢代谢途径产生更多的酸性物质有关系. 此外,还发现 L-谷氨酸 : 酵母膏从 0 : 4 增加到 4 : 0 时,组合氮源的发酵液最终 pH 介于单独的 L-谷氨酸、单独的酵母膏为氮源的发酵液最终 pH 之间,且呈现逐渐增大的趋势. 推测这可能是由于酵母膏这种氮源引发暗细菌 *Escherichia coli* XRN510 产氢过程中产生更多的酸性物质的产氢代谢途径有关. 由图 4(b)的底物降解率曲线,结合图 4(a)发现菌种生长量相差不多的情况下,产氢量越高,底物降解率越高,这可能

是由于产氢需要消耗大量的碳源,产氢量越大消耗的碳源越多<sup>[22]</sup>.

经上述综合分析,L-谷氨酸 : 酵母膏为 3 : 5,即 L-谷氨酸 1.5 g/L 和酵母膏 2.5 g/L 这一组合氮源是最适合 *Escherichia coli* XRN510 制氢的氮源比例,后续以 L-谷氨酸 : 酵母膏为 3 : 5,即 L-谷氨酸 1.5 g/L 和酵母膏 2.5 g/L 这一氮源比例的组合为氮源进行后续产氢研究.

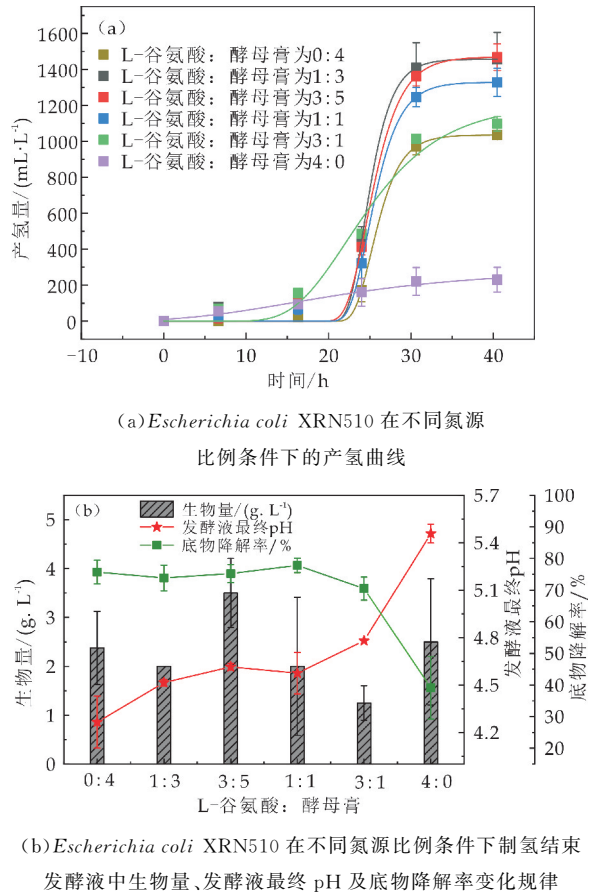


图 4 不同氮源比例对 *Escherichia coli* XRN510 产氢性能的影响

2.6 不同初始 pH 对 *Escherichia coli* XRN510 产氢性能的影响

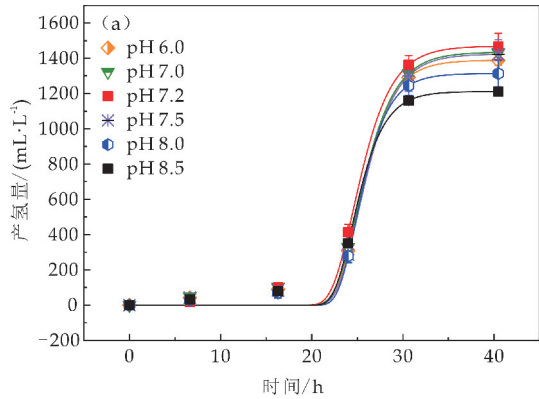
以木糖为碳源,以 L-谷氨酸 1.5 g/L 和酵母膏 2.5 g/L 这一组合为氮源进行产氢性能测试,不同初始 pH 产氢液对 *Escherichia coli* XRN510 产氢性能影响曲线如图 5 所示. 由图 5(a)发现,当制氢液的初始 pH 从 6.0 增加到 7.2 时,产氢量也逐渐增加,当产氢液初始 pH 为 7.2 的产氢量为  $1\,468.93 \pm 61.52$  mL/L,当初始 pH 为 7.2 时,获得最大的产氢量. 当初始 pH 从 7.2 继续增加至 8.5 时,产氢量呈现降低趋势,当初始 pH 为 8.5 时,产氢量为  $1\,211.40 \pm 50.20$  mL/L,与初始 pH 为 7.2 时的产氢量相比降低 17.53%. 图 5(a)数据



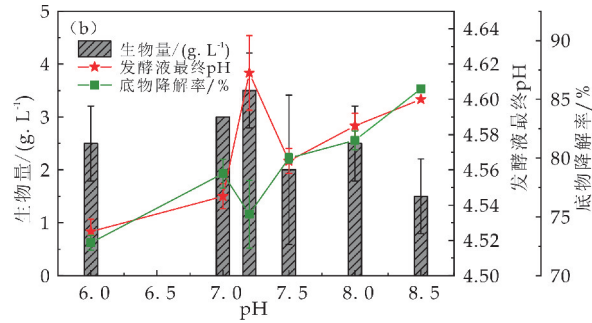
表明,制氢液初始 pH 会对 *Escherichia coli* XRN510 的制氢性能产生很大影响,初始 pH 为 7.2 时 *Escherichia coli* XRN510 的产氢量最大,产氢性能最佳.过低或过高 pH 均对 *Escherichia coli* XRN510 的产氢性能产生抑制作用,这可能是由于 *Escherichia coli* XRN510 内部的与制氢有关的主要酶系最适宜 pH 为 7.2,过低过高 pH 会对这些酶系的酶活性产生抑制作用,进而影响光合细菌的制氢性能<sup>[26-28]</sup>.

由图 5(b)发现,产氢液初始 pH 为 8.5 时暗细菌 *Escherichia coli* XRN510 的菌体生长量最小,这可能与产氢液初始 pH 过高会影响暗细菌 *Escherichia coli* XRN510 菌体内酶有关,过高 pH 通过抑制酶活性进而影响菌体生长和产氢.产氢液初始 pH 为 7.2 时,菌体生长量为测试的 6 种初始 pH 中最大的,为 3.5 g/L,这可能是由于产氢液初始 pH 为 7.2 更利于菌体内与生长相关的酶的活性处于最高有关.由图 5(b)的发酵液最终 pH 曲线,发现随着产氢液初始 pH 从 6.0 升高到 8.5 时,发酵液最终 pH 在 4.52~4.62 之间,产氢液初始 pH 的跨度为 2.5,但是发酵液最终 pH 的跨度为 0.1,这说明产氢液初始 pH 对发酵液最终 pH 的影响较小,这也说明暗细菌 *Escherichia coli* XRN510 在发酵液 pH 降为 4.52~4.62 时停止产氢和生长.由图 5(b)的底物降解率曲线,可以看出产氢液初始 pH 为 6.0 及 8.5 时的底物降解率大趋势是随 pH 升高而逐渐升高,这可能是由于暗细菌产氢液初始 pH 越高,暗细菌需要维持菌体生命活动的能量越大,进而需要消耗的碳源也更多,进而对底物降解率也越高<sup>[24]</sup>.

经上述综合分析,产氢液初始 pH 为 7.2 是最适合暗细菌 *Escherichia coli* XRN510 制氢的.



(a)*Escherichia coli* XRN510 在产氢气不同初始 pH 条件下的产氢曲线



(b)*Escherichia coli* XRN510 在产氢气不同初始 pH 条件下制氢结束发酵液中生物量、发酵液最终 pH 及底物降解率变化规律

图 5 产氢气不同初始 pH 对 *Escherichia coli* XRN510 产氢性能的影响

2.7 *Escherichia coli* XRN510 的产氢性能与国内外主要研究结果比较

*Escherichia coli* XRN510 的产氢性能与国内外主要研究结果如表 1 所示.本文所分离获得暗细菌 *Escherichia coli* XRN510 的产氢量为 1.31 mol H<sub>2</sub>/mol-木糖,处于较高水平,说明该菌种产氢性能优良,可为以木糖和葡萄糖为主的农作物秸秆水解液制氢提供优良的菌种资源,对于农作物秸秆为底物的大规模制氢具有一定的推动作用.

表 1 *Escherichia coli* XRN510 的产氢性能与国内外主要研究结果比较

| 菌种                             | 底物 | 产氢量/(mol H <sub>2</sub> /mol-木糖) | 参考文献 |
|--------------------------------|----|----------------------------------|------|
| 混合菌群                           | 木糖 | 1.24                             | [15] |
| 混合菌群                           | 木糖 | 1.30                             | [29] |
| 混合菌群                           | 木糖 | 1.31                             | [30] |
| <i>Clostridium</i> sp. HR-1    | 木糖 | 1.63                             | [16] |
| TB34                           | 木糖 | 1.34                             | [17] |
| <i>Escherichia coli</i> XRN510 | 木糖 | 1.31                             | 本文   |

3 结论

通过对产氢条件逐一优化,得出最佳产氢条件为碳源为木糖,木糖浓度为 10.0 g/L,最优氮源为 L-谷氨酸 1.5 g/L 和酵母膏 2.5 g/L 的混合氮源,产氢液初始 pH 为 7.2,此时该菌株产氢量最大.另外,该菌可以利用多种氮源和碳源产氢,对于以葡萄糖和木糖为主的农作物秸秆水解液制氢具有很大应用潜力.

参考文献

[1] 刘 镇,朱玉凡,郭文凯,等.兰州市石化燃料燃烧源排放 VOCs 的臭氧及二次有机气溶胶生成潜势[J]. 环境科学, 2019,40(5):2 069-2 077.

[2] Wang H X,Xu J L,Sheng L X. A review on bio-hydrogen

- production technology[J]. International Journal of Energy Research, 2018, 42(11): 3 442-3 453.
- [3] 杨琦, 苏伟, 姚兰, 等. 生物质制氢技术研究进展[J]. 化工新型材料, 2018, 46(10): 247-250.
- [4] 陈思晗, 张珂, 常丽萍, 等. 传统和新型制氢方法概述[J]. 天然气化工, 2019, 44(2): 122-127.
- [5] Singh L, Wahid Z A. Methods for enhancing bio-hydrogen production from biological process: A review[J]. Journal of Industrial & Engineering Chemistry, 2015, 21(1): 70-80.
- [6] Rezaia S, Din M F M, Taib S M, et al. Review on fermentative biohydrogen production from water hyacinth, wheat straw and rice straw with focus on recent perspectives[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(33): 20 955-20 969.
- [7] 张蓓蓓. 我国生物质原料资源及能源潜力评估[D]. 北京: 中国农业大学, 2018.
- [8] 文星, 秦芳玲. 光合细菌利用废水分批产氢的影响因子实验研究[J]. 环境影响评价, 2018, 40(3): 92-96.
- [9] 张安龙, 王晔, 王雪青, 等. 光合细菌利用秸秆解聚液制氢的优化研究[J]. 陕西科技大学学报, 2018, 36(1): 17-22.
- [10] Yang H, Jing Z, Wang X, et al. A newly isolated *Rhodobacter sphaeroides* HY01 with high hydrogen production performance[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(19): 10 051-10 060.
- [11] Wang X, Yang H, Ma C, et al. Enhanced photosynthetic hydrogen production performance of *Rhodobacter capsulatus* by deactivating CBB cycle and cytochrome oxidase[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(7): 3 176-3 184.
- [12] Wang X, Yang H, Zhang Y, et al. Remarkable enhancement on hydrogen production performance of *Rhodobacter sphaeroides* by disrupting *spbA* and *hupSL* genes[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(27): 14 633-14 641.
- [13] Yang H, Zhang J, Wang X, et al. Coexpression of Mo- and Fe-nitrogenase in *Rhodobacter capsulatus* enhanced its photosynthetic hydrogen production[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(2): 927-934.
- [14] 李建政, 任南琪, 林明, 等. 有机废水发酵法生物制氢中试研究[J]. 太阳能学报, 2002, 23(2): 252-256.
- [15] 张丹丹, 邱春生, 孙力平, 等. 温度和底物浓度对混合菌群木糖厌氧生物产氢的影响[J]. 环境工程学报, 2015, 9(11): 5 155-5 160.
- [16] Xu J F, Ren N Q, Wang A J, et al. Cell growth and hydrogen production on the mixture of xylose and glucose using a novel strain of *Clostridium sp.* HR-1 isolated from cow dung compost[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(24): 13 467-13 474.
- [17] 刘洪艳, 王广策, 侍浏洋, 等. 1 株转座子插入突变菌株 TB34 的筛选及产氢分析[J]. 环境科学, 2012, 33(7): 2 464-2 469.
- [18] Eker S, Sarp M. Hydrogen gas production from waste paper by dark fermentation: Effects of initial substrate and biomass concentrations[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(4): 2 562-2 568.
- [19] Srivastava N, Srivastava M, Kushwaha D, et al. Efficient dark fermentative hydrogen production from enzyme hydrolyzed rice straw by *Clostridium pasteurianum* (MTCC116) [J]. Bioresource Technology, 2017, 238: 552-558.
- [20] Lee M J, Zhang S, Cho Y B, et al. Effects of nitrate concentration on biohydrogen production and substrate utilization in dark-fermentation[J]. Journal of Material Cycles & Waste Management, 2015, 17(1): 27-32.
- [21] Mohammadi P, Ibrahim S, Annuar M S M, et al. Influences of environmental and operational factors on dark fermentative hydrogen production: A review[J]. Clean—Soil Air Water, 2012, 40(11): 1 297-1 305.
- [22] Dan A, Li Q, Wang X, et al. Characterization on hydrogen production performance of a newly isolated *Clostridium beijerinckii* YA001 using xylose[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(35): 19 928-19 936.
- [23] McLaughlin R W, Wang S, Wei Z, et al. A comparison of the bacterial diversity of two shallow freshwater lakes in China[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences India, 2015, 85(1): 137-146.
- [24] Gonzales R R, Kumar G, Sivagurunathan P, et al. Enhancement of hydrogen production by optimization of pH adjustment and separation conditions following dilute acid pretreatment of lignocellulosic biomass[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(45): 27 502-27 511.
- [25] Uhliza T A, Mohamad Puad N I, Azmi A S. Optimization of culture conditions for biohydrogen production from sago wastewater by enterobacter aerogenes using response surface methodology[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43(49): 22 148-22 158.
- [26] Ziara R M M, Miller D N, Subbiah J, et al. Lactate wastewater dark fermentation: The effect of temperature and initial pH on biohydrogen production and microbial community[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(2): 661-673.
- [27] Senturk I, Buyukgungor H. Thermophilic dark fermentation of sewage sludge for biohydrogen production-influence of pH[J]. Global Nest Journal, 2018, 20(3): 564-571.
- [28] Sergio C D L C, Alvarez Guzmán, Cecilia L, et al. Optimization of biohydrogen production by the novel psychrophilic strain N92 collected from the Antarctica[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43(30): 13 798-13 809.
- [29] Lin C Y, Hung C H, Chen C H, et al. Effects of initial cultivation pH on fermentative hydrogen production from xylose using natural mixed cultures[J]. Process Biochemistry, 2006, 41(6): 1 383-1 390.
- [30] 郑亚哲, 邱春生, 张丹丹, 等. 木糖高温厌氧发酵产氢的影响因素及两相产氢-产甲烷的能量转化效率[J]. 环境工程学报, 2017, 11(2): 1 251-1 256.

\* 文章编号:2096-398X(2019)06-0033-07

# 市政污泥制备建筑外墙底漆的可行性研究

韩 卿, 陈光照

(陕西科技大学 轻工科学与工程学院 陕西省造纸技术及特种纸品开发重点实验室 中国轻工业纸基功能材料重点实验室 轻化工程国家级实验教学示范中心, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**针对市政污泥的资源化利用问题,对以市政污泥为主要填料制备建筑外墙底漆的工艺参数进行了优化研究.结果表明:在市政污泥、胶黏剂和羧甲基纤维素用量一定的情况下,其他助剂如流平剂、绢云母粉、乙二醇和消泡剂的用量对目标产品的质量性能具有显著影响,得出流平剂、绢云母粉、乙二醇和消泡剂的最佳用量为流平剂 0.2 g(0.16%质量分数,下同),绢云母粉 5 g(3.95%),乙二醇 1.26 g(1.00%),消泡剂 0.5 g(0.39%),众力防水剂 4 g(3.16%),石蜡乳液 1.625 g(1.28%),依此配方制得底漆的质量性能符合 GB/T 9755-2014 中Ⅱ型外墙底漆的性能要求;污泥基涂料涂膜表面分布着类荷叶乳突结构,具有良好的防水性能.

**关键词:**市政污泥; 外墙底漆; 配方; 优化; 性能  
**中图分类号:**TU56<sup>+</sup>4.5      **文献标志码:**A

## Feasibility study on preparation of exterior wall primer by using municipal sludge

HAN Qing, CHEN Guang-zhao

(College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi Province Key Laboratory of Papermaking Technology and Specialty Paper, Key Laboratory of Paper Based Functional Materials of China National Light Industry, National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:**Aiming at the problem of resource utilization of municipal sludge,the optimization of the process parameters of building exterior wall primer with municipal sludge as the main filling materials was studied. The results showed that at a certain amount of municipal sludge,adhesive and carboxymethyl cellulose,the adding other additives such as leveling agent,sericite powder,ethylene glycol and defoamer has a significant effect on the quality performance of the target coating product. The best dosage of leveling agent,sericite powder,ethylene glycol defoamer Zhongli waterproofing agent and paraffin emulsion were 0.2 g (0.16%),5 g (3.95%),1.26 g (1.00%),0.5 g (0.39%),4 g (3.16%) and 1.625 g (1.28%),Respectively. According to the optimal formula,the quality performances of the primer can meet the state standard of GB/T 9755-2014 on the Type II exterior paint requirements,the surface of the sludge-based coating film is distributed with a lotus leaf-like structure and has good waterproof performance.

**Key words:**municipal sludge; exterior primer; formulation; optimization; performance

\* 收稿日期:2019-06-29  
基金项目:陕西省科技厅科技计划项目(2017SF-382)  
作者简介:韩卿(1965—),男,青海西宁人,教授,博士,研究方向:清洁生产与资源化利用

0 引言

市政污泥是指城市污水处理过程中所产生的固体废弃物,是污水处理过程中的产物.特点是成分复杂,含水率高,体积大<sup>[1]</sup>.资料表明,截止 2018 年,我国累计共建成污水处理厂 4 306 座,日处理量达 1.93 亿 m<sup>3</sup>,按照处理 1 万 m<sup>3</sup> 污水产生 5~8 吨(含水率 80%)计算,污泥年产量超过 4 500 万吨,预计到 2020 年,污泥的产量即将超过 6 000 万吨<sup>[2]</sup>.对市政污泥传统处理方式有填埋、土地利用、建材利用和焚烧<sup>[3-5]</sup>,目前我国的污泥处置方式以土地利用为主,占到总量的 44.3%,其次是填埋约占 31%,其他约占 11%,无处置的量约占 13.7%<sup>[6]</sup>.据统计,污泥利用比例最高的国家是荷兰,利用量占总量的 55%,丹麦、法国和英国居第二,约占 45%;美国约占 25%<sup>[7,8]</sup>.传统处理方法如填埋和焚烧处理存在着处理成本过高和环境污染问题.所以,对这些存量较大的污泥副产物进行合理处置成为需要迫切解决的问题,这对于环境的保护和企业经济效益都具有重要的意义.

涂料是应用于建筑物外墙表面而能结成坚韧保护膜的涂膜材料,主要对建筑物起到装饰、保护、隔热和标志等作用.市政污泥中无机质多为碳酸钙以及钙的氧化物等,为市政污泥作为填料来制备建筑涂料提供基础,对于资源化利用市政污泥可行性研究提供了一条合理的路径.

目前,发现了利用市政污泥制水煤浆技术<sup>[9]</sup>、和市政污泥制混凝土技术<sup>[10]</sup>等建材化利用和有关专利“一种以造纸污泥为填料的内墙乳胶漆的配制方法”<sup>[11]</sup>、“一种利用焚烧污泥灰制备建筑外墙彩色腻子粉的方法”<sup>[12]</sup>和“一种以造纸污泥为填料的外墙乳胶漆的配制方法”<sup>[13]</sup>,有关利用市政污泥制备涂料的学术论文寥寥无几.本文所用市政污泥所含成分与建筑涂料使用的填料种类类似,为其在建材化方面利用创造了一定的条件.

1 实验部分

1.1 实验原料与仪器

1.1.1 实验原料

市政污泥,西安市某污水处理厂;苯烯酸 707 乳液(固含量 40%~50%),财臣建筑涂料有限公司;CMC,分析纯,天津市大茂化学试剂厂;流平剂,工业级,武汉远程狮子山涂料厂;消泡剂,工业

级,上海同力科技发展有限公司;石蜡乳液,工业级,佛山市南海永业纺织助剂有限公司;众力防水剂,工业级,增城市新塘盈智高科精细化工厂;氢氧化钠,分析纯,天津市进丰化工有限公司;无石棉水泥平板,市售.

1.1.2 实验仪器

粉碎机(LD-300A),上海顶帅电器有限公司;高速分散器(GFJ-0.4A 型),上海涂墨化工机械有限公司;透水性试验装置(BGD1357 型),上海瞰翔仪器设备有限公司;超景深三维显微镜(KH-8700),HIROX 日本株式会社;冷冻柜(FCD-238SE 型),海尔特种电冰柜有限公司;市售涂料,工业级,上海某涂料有限公司.

1.2 实验方法

外墙底漆制备步骤如下:

(1)污泥预处理:首先,将污泥晾晒风干;其次,在 350 ℃下对污泥加热处理 3 min;再次,采用粉碎机进行粉碎研磨;最后,过 300 目网筛,取细粉部分备用.

(2)浆料制备:将 CMC 配制浓度为 2%的溶液,在搅拌转速 1 800 r/min 下按比例依次加入消泡剂、绢云母粉、乙二醇、消泡剂、众力防水剂和污泥,搅拌时间为 30 min.

(3)涂料配制:先将搅拌转速降至 800 r/min,在浆料中加入苯烯酸 707 乳液和石蜡乳液,再将转速降至 0 r/min,加入流平剂,搅拌混合 15 min 得到底漆样品.

1.3 基础配方

前期工作中得出市政污泥制备建筑外墙底漆的基础配方如表 1 所示.在此基础上,通过控制不同助剂用量如流平剂、消泡剂等对底漆性能的影响开展优化研究工作.

表 1 基础配方

| 原材料        | 质量/g  |
|------------|-------|
| 市政污泥(绝干)   | 36.00 |
| 苯烯酸 707 乳液 | 18.00 |
| CMC        | 1.20  |
| 水          | 58.8  |

1.4 底漆性能分析

底漆性能检测按照国家标准 GB/T 9755-2014《合成树脂乳液外墙涂料》进行.

2 结果与讨论

2.1 不同助剂用量对底漆性能的影响



2.1.1 流平剂用量对涂膜的影响

涂料中加入流平剂可以改善涂膜外观及触变性,使涂料与墙体之间更好的铺展粘结.涂膜外观的改善仅仅依靠聚合物乳液是不够的,涂膜干燥以后,由于表面张力的作用,常会出现刷痕和流挂等涂膜缺陷,添加流平剂,可以减少因涂料中溶剂挥发而导致的与基材之间的表面张力变化,使其与基材之间具有良好的润湿性,达到改善涂膜外观的目的<sup>[14]</sup>.通过控制流平剂用量,来观察底漆触变性变化,来评价底漆的流平性,触变指数越小,流平性也越好,触变指数越大,流平性也就越差.流平剂用量对底漆触变指数的影响见图 1 所示.

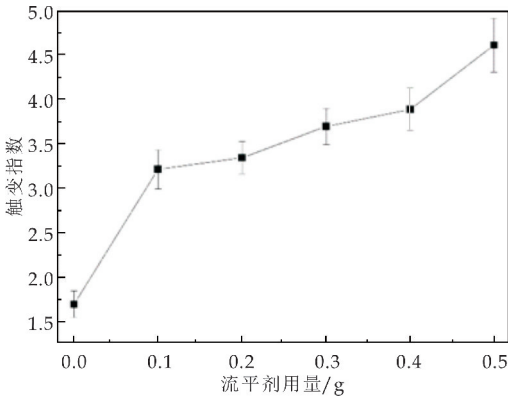
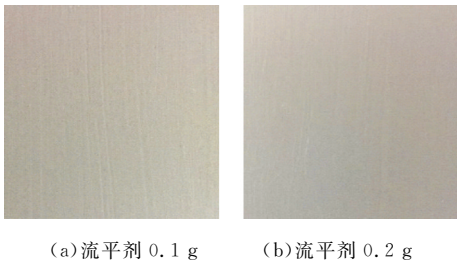


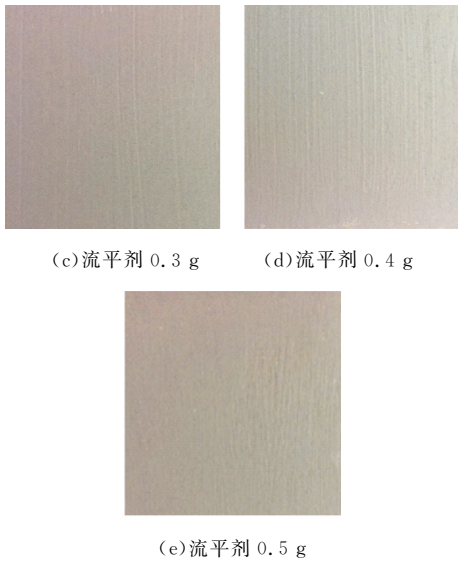
图 1 流平剂用量对底漆触变指数的影响

由图 1 可知,流平剂用量在 0~0.1 g 范围内,触变指数呈现大幅上升趋势,用量在 0.1~0.4 g 时,触变指数上升缓慢,稳定在 3.80 左右,用量在 0.4~0.5 g 时,又呈现大幅上升趋势,对于涂料来说,触变指数小于 4 为最佳,建筑外墙涂料要考虑涂痕和流挂的问题,所以其触变指数可以略高<sup>[15]</sup>.但是,流平剂的用量多少也决定着涂膜的涂痕以及涂膜表面裂纹情况,流平剂用量过多会导致涂膜涂痕明显和表面出现细小裂纹.

图 2 为流平剂用量 0.1~0.5 g 涂膜形貌对比图.通过观察,流平剂用量为 0.2 g 时涂膜的涂痕极少,裂纹相对较少.用量为 0.1 g、0.3 g、0.4 g 和 0.5 g 时,涂膜涂痕明显,尤其用量为 0.5 g 时涂膜表面涂痕严重,涂膜外观较差.综上所述,可以得到流平剂最佳用量为 0.2 g.



(a)流平剂 0.1 g (b)流平剂 0.2 g



(c)流平剂 0.3 g (d)流平剂 0.4 g (e)流平剂 0.5 g

图 2 流平剂不同用量下涂膜形貌对比图

2.1.2 绢云母粉用量对底漆透水量和亲疏水能力影响

透水性反映了涂料涂膜对水的抗渗透能力,可通过测试水对涂膜的透过量进行表征.亲疏水能力是涂料重要的质量性能之一,可通过水与涂膜的接触角进行表征.当涂膜接触角大于 90 °时,为疏水表面,大于 150 °时为超疏水表面,反之,接触角小于 90 °时涂膜为亲水表面.

绢云母粉是具有层状结构的鳞片状颜料,其抗磨和耐磨性好,径厚比较大,绢云母粉之间的层叠排列方式,可增加介质的渗透距离,提高涂层的抗渗透性,起到防水的作用.在流平剂加入量为 0.2 g 前提下,加入不同量的绢云母粉制备底漆,通过对涂膜透水量和接触角的测量,在考虑制备成本的前提下,符合国家标准规定透水量值和接触角较大样品的绢云母粉添加量为最佳用量.绢云母粉用量对底漆透水量的影响见图 3 所示.

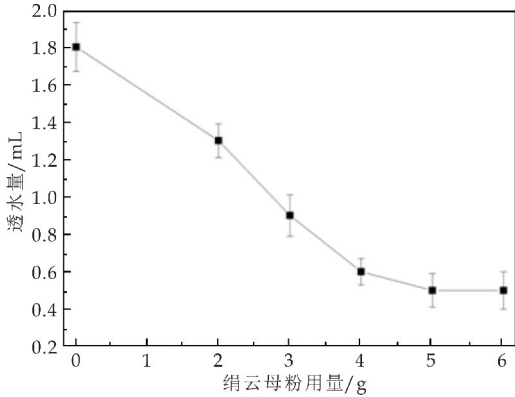


图 3 绢云母粉用量对涂膜透水量的影响

由图 3 可知,在未添加绢云母粉时,涂膜透水量为 1.8 mL,防水能力较差,随着绢云母粉加入量的提高,透水量呈现下降的趋势,最终稳定在 0.5 mL,显著提高了涂膜的防水能力,同时也符合国家标准规定的透水量值.

图 4 为绢云母粉不同用量的涂膜接触角图. 由图 4 可以看出,接触角呈现上升的趋势,不添加绢云母粉的样品接触角为 88.7°,为亲水表面,随着绢云母粉用量的提高,接触角由 92.2°上升到 100.5°. 综合考虑涂膜性能以及制备成本,得到绢云母粉最佳用量为 5 g.

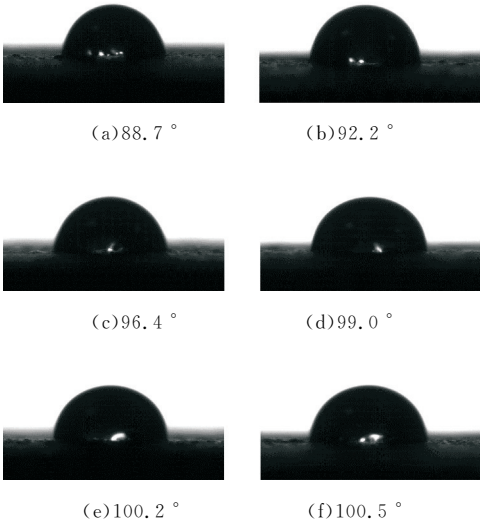


图 4 绢云母粉不同用量的涂膜接触角图

2.1.3 乙二醇用量对底漆低温稳定性的影响

底漆中含有一定量的水分,在低温环境中会出现结冰的现象,在此过程中压力会导致聚合物乳液产生凝聚现象,导致破乳、涂料分层和变质. 加入乙二醇作为防冻剂,可提高涂料在低温环境中的稳定性. 本实验通过控制乙二醇添加量(相对基料用量)来观察样品在不同低温温度下的状态,以此来确定乙二醇的最佳用量,底漆样品状态用凝聚、变质和不变质来表征,结果如表 2 所示.

表 2 乙二醇用量对底漆低温稳定性的影响

| 乙二醇用量/% | 0  | 5   | 6   | 7   | 8   |
|---------|----|-----|-----|-----|-----|
| 0℃      | 凝聚 | 不变质 | 不变质 | 不变质 | 不变质 |
| -3℃     | 凝聚 | 凝聚  | 不变质 | 不变质 | 不变质 |
| -6℃     | 变质 | 凝聚  | 不变质 | 不变质 | 不变质 |
| -9℃     | 变质 | 凝聚  | 凝聚  | 不变质 | 不变质 |
| -12℃    | 变质 | 变质  | 凝聚  | 不变质 | 不变质 |

由表 2 可知,随着温度的下降,样品的低温稳定性不断变化,不添加乙二醇的情况下底漆低温稳定性最差,随着乙二醇用量的提高,其低温稳定性显著提高. 在较低温度下,乙二醇添加量在 7%~8%时,底漆低温稳定性较好,没有出现凝聚和变质

现象,兼具考虑制备成本问题,所以得出乙二醇最佳添加量为 7%(即 1.26 g).

2.1.4 消泡剂用量对底漆起泡性的影响

底漆制备过程中添加增稠剂会导致生产过程中产生气泡,导致涂膜缺陷,影响产品的质量性能. 在生产过程中加入消泡剂,可以改变气泡与液面之间的应力,通过改变应力情况使气泡破裂,达到消泡的目的<sup>[16]</sup>.

在流平剂、绢云母粉和乙二醇加入量分别为 0.2 g、5 g 和 1.26 g 的前提下,通过控制加入不同量的消泡剂来制备底漆,在不同消泡剂添加量情况下,通过计算等质量底漆经过相同搅拌转速和相同搅拌时间后体积的增加量来确定消泡剂的最佳用量. 操作流程为:待样品制备完成后,在室温下静置 24 h,分别称取等质量(45 g)样品 5 份,用量筒记录其体积,再次称量同等质量样品,在 1 000 r/min 转速下搅拌 3 min,用量筒记录搅拌后的体积,计算样品在搅拌前后的体积变化量,体积增量最小的样品消泡剂用量为最佳用量. 结果如表 3 所示.

表 3 消泡剂用量对体积的影响

| 消泡剂用量/g | 搅拌前/mL | 搅拌后/mL | 体积增加量/mL |
|---------|--------|--------|----------|
| 0       | 18.0   | 18.8   | 0.8      |
| 0.3     | 19.0   | 19.4   | 0.4      |
| 0.4     | 18.5   | 18.7   | 0.2      |
| 0.5     | 19.2   | 19.3   | 0.1      |
| 0.6     | 17.4   | 17.5   | 0.1      |

由表 3 可知,消泡剂用量为 0.5~0.6 g 范围时,搅拌后的体积增加量最少,为 0.1 mL. 但是,消泡剂的用量过多会造成涂膜缩边和涂层之间适应性差等问题<sup>[17]</sup>,所以,得到消泡剂的最佳用量为 0.5 g.

2.1.5 众力防水剂、灰钙粉和石蜡乳液对涂膜吸水率的影响

众力防水剂、灰钙粉和石蜡乳液分别在不同用量下进行 6 组实验,得到涂膜吸水率如图 5 所示. 众力防水剂用量分别取 2 g、3 g、4 g、5 g、6 g、7 g,灰钙粉用量分别取 2 g、2.5 g、3 g、3.5 g、4 g、4.5 g,石蜡乳液用量分别为 0.499 g、0.875 g、1.249 g、1.625 g、1.999 g、2.374 g.

众力防水剂为高渗透型防水剂,底漆涂于基材表面,会在基材的内部形成致密防水膜,从而降低其吸水率. 由图 5 可知,众力防水剂用量在 2~4 g 范围时,涂膜吸水率下降趋势明显,并且用量为 4 g 时,吸水率最低为 18.0%;众力防水剂用量在 4~

7 g范围时,涂膜吸水率呈现上升趋势,且上升的趋势逐渐变缓.因此,众力防水剂用量 4 g 为最佳用量.

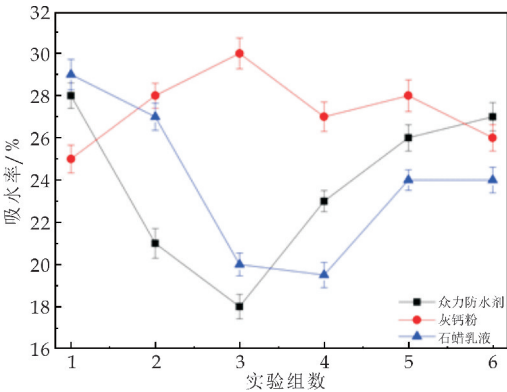


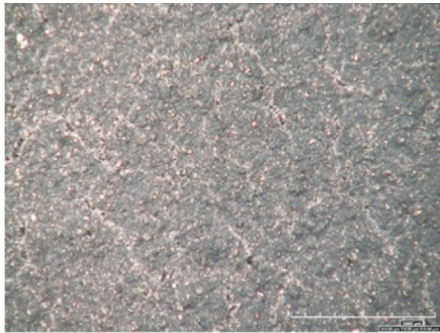
图 5 不同防水成分对涂膜吸水率的影响

石蜡乳液是各种蜡经过改性后的均匀流体,特点有耐硬水、分散性好、任意比例稀释不破乳不分层等.涂料中加入适量石蜡乳液可达到提高涂膜疏水性能和涂膜质感.由图 5 可知,石蜡乳液用量在 0.499~1.625 g 范围时,涂膜吸水率呈下降趋势,且用量为 1.625 g 时涂膜吸水率达到最低值 19.0%;石蜡乳液用量在 1.625~2.374 g 范围时,吸水率呈现上升的趋势.因此,石蜡乳液的最佳用量为 1.625 g.

灰钙粉是优质石灰石经高温煅烧和锤式粉碎机粉碎而成的产品,被广泛应用于涂料中.由图 5 可知,灰钙粉用量在 2~3 g 范围时,涂膜吸水率呈上升趋势;随着灰钙粉用量提升,吸水率大致呈下降趋势,灰钙粉用量为 2 g 时吸水率达到最低值 25%.虽然灰钙粉在降低吸水率上有一定效果,但是涂膜在干燥以后出现了许多裂纹和孔洞,如图 6 所示,主要原因是灰钙粉主要成分为氧化钙,加入涂料体系会吸收部分水分,涂膜干燥过程中水分散失导致涂膜表面张力和致密度下降,产生部分裂纹和孔洞.综合考虑,不将灰钙粉作为涂料制备配方.



(a)涂膜直观图



(b)涂膜放大 1 000 倍

图 6 添加灰钙粉涂膜外观

2.2 底漆性能检测

通过实验得到最佳的底漆基础配方为:市政污泥 36 g(28.44%质量分数,下同),苯烯酸 707 乳液 18 g(14.22%),CMC1.2 g(0.95%),流平剂 0.2 g(0.16%),绢云母粉 5 g(3.95%),乙二醇 1.26 g(1.00%),消泡剂 0.5 g(0.39%),众力防水剂 4 g(3.16%),石蜡乳液 1.625 g(1.28%),水 58.8 g(46.45%).检测结果如表 4 所示.

表 4 市政污泥底漆性能

| 项 目          | Ⅱ 型指标要求      | 检测结果 |
|--------------|--------------|------|
| 容器中状态        | 无硬块,搅拌后呈均匀状态 | 合格   |
| 施工性          | 涂刷无障碍        | 合格   |
| 低温稳定性        | 不变质          | 不变质  |
| 涂膜外观         | 正常           | 正常   |
| 干燥时间(表干)/h ≤ | 2            | 1.1  |
| 耐碱性(48 h)    | 无异常          | 无异常  |
| 耐水性(96 h)    | 无异常          | 无异常  |
| 抗泛盐碱性        | 48 h 无异常     | 无异常  |
| 透水性/mL ≤     | 0.5          | 0.5  |
| 附着力 ≤        | 2            | 1    |
| 与下道涂层的适应性    | 正常           | 正常   |

由表 4 可知,底漆质量性能符合 GB/T 9755-2014 的Ⅱ型要求,目前市政污泥涂料颜基比为 4 : 1,固含量为 40.2%,基料用量相对较少,可作为市政污泥涂料的一项优势.

考虑到以市政污泥为填料来制备的外墙底漆可能会产生臭味,采用嗅阈值法对样品臭味进行检测.嗅阈值(TON)是指用无臭水稀释样品至刚好闻到臭味时的稀释倍数,等于样品体积与加入无臭水体积的和与样品体积的比值,TON 值越大,臭味越大<sup>[18]</sup>.操作步骤为:分别取不同量的样品放入 500 mL 锥形瓶中,各加无臭水分别稀释至 200 mL,盖塞封闭后水浴加热至(60±1)℃ 停止;待冷却后取出,震荡 4~5 s,闻其臭气,与无臭水作对比,分别记录可闻出最低臭味的样品浓度;再次对有臭味样品水浴加热至(60±1)℃,重复上述方法,每组样品检测重复三次.有臭味和无臭味样品



分别用阴性和阳性来表示,由连续阴性直到连续出现阳性时的样品的稀释倍数为嗅阈值.不同样品量以及嗅阈值如表 5 所示.

表 5 市政污泥底漆嗅阈值

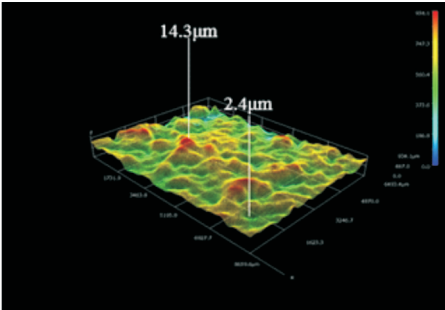
| 样品/mL | 嗅阈值   | 样品/mL | 嗅阈值  | 样品/mL | 嗅阈值 |
|-------|-------|-------|------|-------|-----|
| 1     | 200.0 | 20    | 10.0 | 100   | 2.0 |
| 2     | 100.0 | 30    | 6.7  | 130   | 1.5 |
| 5     | 40.0  | 50    | 4.0  | 150   | 1.3 |
| 8     | 25.0  | 60    | 3.3  | 180   | 1.1 |
| 10    | 20.0  | 80    | 2.5  | 200   | 1.0 |

对底漆嗅阈值检测发现,底漆样品量在 1~150 mL 范围内时,无臭味,为连续阳性,样品量在 180~200 mL 范围内,有轻微臭味,为连续阴性,为减小实验误差,样品量在 150~180 mL 范围内分别取 155 mL、160 mL、165 mL、170 mL 和 175 mL 用上述实验方法进行检测并做重复试验,得到样品量在 155~170 mL 时为阳性,在 175 mL 时为阴性,所以,得到 170 mL 样品稀释到 200 mL 时无臭味,其嗅阈值约为 1.2.

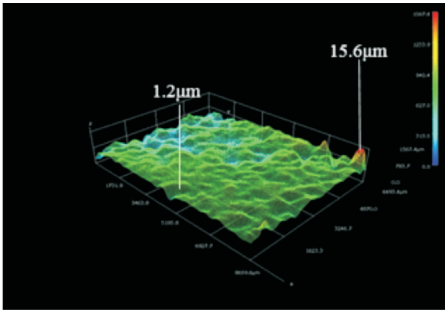
2.3 涂膜表面形貌分析

在实验过程中发现:当水滴落在污泥基涂膜表面,可长时间保持水珠状,并且未发生明显渗透现象,对此现象进行了探究.

用超景深纤维镜分别对污泥基涂料涂膜和市售涂料涂膜表面放大 1 000 倍,并转化为 3D 形貌图,如图 7 所示.图 7(a)所示污泥基涂膜表面类荷叶乳突结构分布不均匀,乳突高度不一致,乳突最高达 14.3  $\mu\text{m}$ ,高度差约为 11.9  $\mu\text{m}$ .图 7(b)所示市售涂料的涂膜表面较为平坦,无明显乳突存在,表面高度差约为 14.4  $\mu\text{m}$ .通过对比发现污泥基涂膜形貌类荷叶乳突结构更加明显,较接近荷叶的表面,基料在污泥基涂料中充当“表面能蜡物质”作用.在污泥基涂膜乳突结构之间存在着大量空气,当水落在污泥基涂膜表面时,在基料、乳突状结构、空气层及水的表面张力作用下,水滴与涂料表面接触角变大形成水珠状有效防止渗透的发生<sup>[19]</sup>.因此,污泥基涂料因具有类荷叶乳突结构使得防水效果较好.



(a)污泥基涂料涂膜表面



(b)市售涂料涂膜表面

图 7 涂膜表面放大 1 000 倍后 3D 形貌图

3 结论

(1)在市政污泥、苯烯酸 707 乳液和 CMC 用量一定的情况下,调整流平剂、绢云母粉、乙二醇、消泡剂、众力防水剂和石蜡乳液用量变化对底漆及涂膜性能有显著影响.

(2)对市政污泥制备外墙底漆配方的优化,确定了最佳的配方为:市政污泥 36 g(28.44%质量分数,下同),苯烯酸 707 乳液 18 g(14.22%),羧甲基纤维素 1.2 g(0.95%),流平剂 0.2 g(0.16%),绢云母粉 5 g(3.95%),乙二醇 1.26 g(1.00%),消泡剂 0.5 g(0.39%),众力防水剂 4 g(3.16%),石蜡乳液 1.625 g(1.28%),水 58.8 g(46.45%).依据此配方制备底漆,其质量性能符合 GB/T 9755-2014 中Ⅱ型底漆的要求.

(3)灰钙粉不适宜作为此涂料配方.污泥基涂料表面有类荷叶乳突结构,具有荷叶般防水效果.

参考文献

[1] 酆春蓉. 市政污泥搅拌干燥特性研究[J]. 广东化工, 2019, 46(6): 90-91, 73.

[2] 廖 侃, 杨浩文, 王 浩. 浅析广东省市政污泥处理处置现状及建议[J]. 广东化工, 2019, 46(4): 126-127, 129.

[3] Moreira R, Sousa J P, Canhoto C. Biological testing of a digested sewage sludge and derived composts[J]. Biore-source Technology, 2008, 99(17): 8 382-8 389.

[4] Tom Ogada, Joachim Werther. Combustion characteristics of wet sludge in a fluidized bed: Release and combustion of the volatiles[J]. Fuel, 1996, 75(5): 617-626.

[5] 刘 亮. 污泥混煤燃烧热解特性及其灰渣熔融性实验研究[D]. 长沙: 中南大学, 2011.

[6] 杨柯敏, 张春燕, 张 燕, 等. 城市污泥处理处置方式及现状分析[J]. 中国资源综合利用, 2012, 30(12): 28-31.

[7] Debosz K, Petersen S O, Kure L K, et al. Evaluating effects of sewage sludge and household compost on soil physical, chemical and microbiological properties[J]. Applied Soil Ecology, 2002, 19(3): 237-248.

[8] R Albiach, R Canet, F Pomares, et al. Organic matter components and aggregate stability after the application of different amendments to a horticultural soil[J]. Biore-source Technology, 2001, 76: 125-129.



- [9] 吕军辉. 市政污泥和工业污泥资源化处置利用技术[J]. 环境与发展, 2018, 30(10): 92-93.
- [10] Gabriela R, Piotr W, Joanna F, et al. Use of fly ashes from municipal sewage sludge combustion in production of ash concretes[J]. Construction and Building Materials, 2018, 188: 874-883.
- [11] 于 亮, 何霄嘉, 吴绍祖, 等. 一种以造纸污泥为填料的内墙乳胶漆的配制方法[P]. 中国专利: CN101368052, 2009-02-18.
- [12] 黄少文, 黄安冲, 刘 亮. 一种利用焚烧污泥灰制备建筑外墙彩色腻子粉的方法[P]. 中国专利: CN103834218A, 2014-06-04.
- [13] 于 亮, 何霄嘉, 吴绍祖, 等. 一种以造纸污泥为填料的内墙乳胶漆的配制方法[P]. 中国专利: CN101368017, 2009-02-18.

- [14] 王艳艳, 沈 莉, 陈月珍. 流平剂对漆膜外观的影响[J]. 上海涂料, 2014, 52(8): 17-20.
- [15] 方允之, 竺乐益. 增稠剂 T-117A 在乳胶漆中的应用[J]. 上海涂料, 2002, 40(5): 25-27.
- [16] 李曼娜. 消泡剂在水性涂料中的作用机理及筛选方法[J]. 中国涂料, 2015, 30(8): 61-64.
- [17] 韩 卿, 张 拓, 王文亮. OCC 生化污泥制备外墙底漆的初步研究[J]. 陕西科技大学学报, 2017, 35(6): 25-28, 33.
- [18] 曾小磊, 蔡云龙, 陈国光, 等. 臭味感官分析法在饮用水测定中的应用[J]. 给水排水, 2011, 47(3): 14-18.
- [19] 张 拓, 韩 卿, 陈光照. 改善废水污泥基外墙涂料透水性的研究[J]. 涂料工业, 2018, 48(5): 46-51.

【责任编辑: 蒋亚儒】

(上接第 23 页)

## 2.9 碱式硫酸锆处理前后羽绒纤维的热稳定性

如图 9 所示, 可以清楚地看到用碱式硫酸锆处理前后羽绒纤维的热稳定性变化. 在  $30\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  温度范围内, 处理前后的羽绒纤维都发生快速失重的现象, 这是由于羽绒纤维发生脱水现象. 继续增加温度到  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 处理前后的羽绒纤维都继续失重, 但是经过碱式硫酸锆处理的羽绒纤维失重速率要明显低于对比样, 这是因为锆配合物与羽绒的活性基团发生反应增加了羽绒纤维的热稳定性.

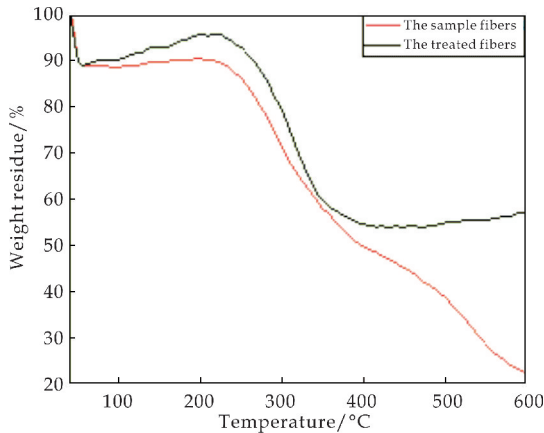


图 9 处理前后羽绒纤维的热稳定性

## 3 结论

通过以碱式硫酸锆作为羽绒纤维的蓬松剂, 对羽绒纤维进行交联蓬松处理, 来改善现有的羽绒工艺. 在碱化硫酸锆用量为羽绒质量的 3%, 鞣制 pH4.0, 交联温度  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  的工艺条件下, 交联后的羽绒具有最佳的蓬松效果. 其蓬松度提高了 25%, 断裂伸长率提高了 26.8%, 羽绒纤维的耐热稳定性明显提高. 除此之外, 碱化硫酸锆的吸收效率达到 66.3%, 达到了理想的效果. 本文可能为羽绒行业的清洁化生产提供了借鉴方法.

## 参考文献

- [1] 陆 英, 王黎明, 张振华. 羽绒纤维的结构及理化性能研究进展[J]. 上海纺织科技, 2015, 11(3): 6-8.
- [2] Gao J, Yu W. Structures and properties of the goose down as a material for thermal insulation[J]. Textile Research Journal, 2007, 77: 617-626.
- [3] 杨丽珍, 金美菊. 国内外羽绒羽毛及其制品标准分析与比较[J]. 中国纤检, 2018, 37(5): 120-123.
- [4] 曹爱玲, 童兰英, 夏积龙. 中国羽绒之都出口羽绒及其制品的现状分析[J]. 检验检疫科学, 2007, 17(6): 71-73.
- [5] 王敦洲. 我国羽绒生产现状及外贸出口展望[R]. 上海: 中国畜产品加工研究会羽绒专业委员会, 2006.
- [6] 金 阳, 金叶飞. 羽绒表面性能及其蓬松度的研究[J]. 日用化学工业, 2000, 30(4): 17-19.
- [7] 刘 叶. 提高羽绒品质的研究——改善羽绒蓬松度和减少灰尘[D]. 西安: 陕西科技大学, 2014.
- [8] Agustí M, Sara C, Rosa M C, et al. Dyestuffs and formaldehyde content in split leather treated with formaldehyde resins[J]. Dyes and Pigments, 2018, 158: 50-59.
- [9] 王学川, 高文娇, 强涛涛. 物理机械方法改善羽绒蓬松度的研究[J]. 毛纺科技, 2016, 44(2): 5-8.
- [10] 毛 培, 熊 静, 沈晓君. 硫酸锆与二肽相互作用研究[J]. 中国皮革, 2014, 43(3): 36-39.
- [11] 魏世林, 刘振华. 制革工艺学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1999.
- [12] 陈武勇, 李国英. 鞣制化学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2011.
- [13] GB/T 10288-2003, 羽绒羽毛检验方法[S].
- [14] 金 阳, 李益民, 李薇雅. 羽绒纤维与其它蛋白质纤维结构的比较[J]. 纺织学报, 2003, 24(5): 41-42.
- [15] Mahdi A H, Palmira K K. Influence of oxazolidines and zirconium oxalate crosslinkers on the hydrothermal, enzymatic, and thermo mechanical stability of type I collagen fiber[J]. Thermochim Acta, 2009, 6: 4-10.
- [16] 金 阳, 李薇雅. 羽绒纤维结构与性能的研究[J]. 毛纺科技, 2000(2): 14-18.

【责任编辑: 蒋亚儒】

\* 文章编号:2096-398X(2019)06-0040-06

# 性别与足弓类型对慢跑时足底压力中心轨迹的影响

汤运启<sup>1,2</sup>, 张移帆<sup>1</sup>, 王志康<sup>1</sup>, 李 静<sup>1</sup>, 潘加浩<sup>3</sup>, 魏书涛<sup>3</sup>

(1. 陕西科技大学 设计与艺术学院, 陕西西安 710021; 2. 上海体育学院 运动科学学院, 上海 200438; 3. 三六一度(中国)有限公司, 福建 厦门 361009)

**摘 要:**主要探究性别与足弓类型对慢跑状态下足底压力中心轨迹的影响. 使用 Footscan 平板式足底压力测试系统(采样频率为 300 Hz)采集 47 名大学生(男性 19 名、女性 28 名)裸足状态下以 3 m/s 速度慢跑时的足底压力中心轨迹数据. 采用双因素重复测量方差分析法分别对足底压力中心轨迹的速率、位移等指标进行统计分析, 显著性水平  $\alpha$  设为 0.05. 结果发现性别因素在前足蹬伸阶段对压力中心侧向偏移量(COP<sub>x</sub>)的影响具有显著性( $P=0.035$ ), 且男性 COP<sub>x</sub> 大于女性; 足弓类型在支撑期的三个关键时刻对 COP<sub>x</sub> 的影响均有显著性( $P>0.05$ ); 不同足弓类型对垂直支撑时相的影响具有显著性( $P=0.034$ ); 在前足蹬伸时相三种足弓类型之间的差异具有显著性( $P=0.028$ ). 这些结果进一步为不同性别与足弓类型人群的矫形鞋(垫)设计提供了理论支持. 具体而言, 对女性来说, 需要在前掌蹬伸阶段增大 COP 向内侧的位移, 以增强人体稳定性; 高弓足则需要更多的外侧支撑, 而扁平足需要更多的内侧支撑来提高稳定性及减少下肢应力.

**关键词:**性别; 足弓类型; 足底压力中心; 运动生物力学

**中图分类号:**TS94                      **文献标志码:**A

## Effect of gender and arch type on the trajectory of the center of pressure during jogging

TANG Yun-qi<sup>1,2</sup>, ZHANG Yi-fan<sup>1</sup>, WANG Zhi-kang<sup>1</sup>, LI Jing<sup>1</sup>,  
PAN Jia-hao<sup>3</sup>, WEI Shu-tao<sup>3</sup>

(1. College of Art and Design, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. School of Kinesiology, Shanghai University of Sport, Shanghai 200438, China; 3. 361°(China)Co., Ltd., Xiamen 361009, China)

**Abstract:** To explore the effect of gender and arch type on the trajectory of the center of pressure in jogging. The Footscan plantar pressure measuring plate (sampling frequency 300 Hz) was used to collect the data of foot center of pressure of 47 college students (19 males and 28 females) jogging at 3 m/s in barefoot. The center of pressure variables was statistically analyzed by the two-way ANOVA with repeated measures, and the significance level was set as 0.05. The results showed that the gender factors had a significant effect on the COP<sub>x</sub> during the forefoot push off phase ( $P=0.035$ ), and male COP<sub>x</sub> was greater than female; The arch type had significant effects on the COP<sub>x</sub> at three phase during standing ( $P>0.05$ ); the im-

pact of the arch type on the foot flat phase was significant ( $P=0.034$ ); The impact of the arch type on stance phase was significant during forefoot push off phase ( $P=0.028$ ). These results further provide theoretical support for the design of orthopedic shoes (insoles) for people of different genders and arch types, specifically, it is necessary to increase the displacement of COP inward during the forefoot extension to enhance the stability of the human body for female; cavus feet were required more lateral support, while flat feet require more medial support to improve stability and reduce lower limb stress.

**Key words:** gender; arch type; foot center of pressure; sport biomechanics

0 引言

足弓作为人脚的重要组成部分,不仅具有支撑功能,还能降低地面对人体的冲击力. 但人脚的足弓形状有着较大差异<sup>[1]</sup>,根据足弓高度可分为高足弓、正常足和扁平足三种类型,并且不同的足弓类型其损伤模式也有差异<sup>[2]</sup>. 有研究表明,在慢跑过程中,高弓足相比于正常足更容易出现踝关节、足底外侧区域的损伤,扁平足更易出现膝关节、足底内侧的损伤<sup>[3]</sup>. 另外,性别也是影响运动模式的一个重要因素<sup>[4]</sup>. 早在 1997 年就有研究者根据人体测量发现男女之间骨骼尺寸有明显的差异<sup>[5]</sup>. Wunderlich 等<sup>[6]</sup>指出与男性运动员相比,女性运动员因过度运动导致损伤的发生率较高,但这些损伤机制仍不清楚.

足底压力中心轨迹线是人体行走过程中足-地接触作用力位置、大小、分布及力度顺序及速度的综合结果,能反映足与地面接触全过程的作用方式,也是对人体行走运动姿态的间接反映<sup>[7]</sup>. Cock 等<sup>[8]</sup>国内外多名研究者通过人体在运动过程中足底压力中心轨迹的研究,探讨人行走过程的规律,以期减少运动损伤. 汤澄清<sup>[9]</sup>通过对比青年人和中老年人 COP 轨迹线形态及足底不同区域压力分布,发现 COP 轨迹线在一定程度上反映了人体行走运动的特点. 同样有研究对健康女大学生步行和慢跑运动模式下足底压力中心轨迹相似度分析,为足底压力中心轨迹的对比提供了新的方法<sup>[10]</sup>. Ii D S W 等<sup>[3]</sup>将足底压力中心的偏移量确定为运动过程中的内翻扭伤和小腿疼痛的影响因素,通过压力中心轨迹变化的研究可以为足部的损伤及足部矫形器的设计提供理论基础<sup>[11]</sup>.

足底压力中心轨迹作为足底压力的重要参数指标,在性别与足弓类型对足底压力中心轨迹形态特征影响方面的研究鲜有报道. 因此本文旨在通过足底压力中心轨迹来反映不同性别与足弓类型人群的运动特征,以期找到不同性别与足弓类型人群

的足底压力中心轨迹特征,从而为矫形鞋和矫形鞋垫的设计提供参考.

本研究假设为:

假设一:足弓类型对足底压力中心的内外侧方向的位移产生影响,扁平足将会产生更大的横向位移;

假设二:性别对足底压力中内外侧方向的位移及速度产生影响,男性将会产生更大的横向位移.

1 实验部分

1.1 实验对象

随机选取 47 位大学生志愿者,其中男性 19 名,女性 28 名,所有受试者确定其下肢和足部半年内无明显损伤,身体状况以及运动能力良好,BMI (体重指数, body mass index)为 18~25,并且根据 AI (足弓指数, arch index)进行分类,分类标准以 Footscan 软件中,受试者在行走过程中中足接触面积百分比,即  $AI=B/(A+B+C)$ ,如图 1 所示.

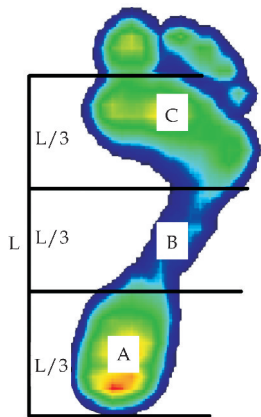


图 1 足弓指数示意图

当 AI 的数值小于 0.21 为高足弓;数值介于 0.21~0.28 为正常足弓;数值大于 0.28 为扁平足<sup>[12]</sup>,分别纳入扁平足 15 人(男 5 人、女 10 人),高弓足 12 人(男 4 人、女 8 人)和正常足 20 人(男 10 人、女 10 人). 受试者自愿参与研究并签署知情同意书. 受试者基本信息如表 1 所示.

表 1 受试者基本情况

| 性别 | 年龄<br>/year   | 身高<br>/cm      | 体重<br>/kg     | BMI           | 脚长<br>/mm       | 脚宽<br>/mm     |
|----|---------------|----------------|---------------|---------------|-----------------|---------------|
| 男  | 22.2<br>(1.4) | 172.7<br>(5.7) | 65.4<br>(9.6) | 21.9<br>(2.9) | 252.9<br>(11.2) | 94.1<br>(3.9) |
| 女  | 22.5<br>(1.1) | 160.2<br>(4.6) | 54.4<br>(6.4) | 21.2<br>(2.1) | 232.1<br>(7.3)  | 85.9<br>(4.1) |
| 总  | 22.4<br>(1.2) | 165.3<br>(8.0) | 58.9<br>(9.5) | 21.5<br>(2.5) | 240.9<br>(13.3) | 89.9<br>(6.0) |

1.2 实验仪器

本研究使用比利时 RSscan 公司的 Footscan 平板式足底压力测试系统(Footscan 7 USB 2 gait system),压力平板尺寸为 0.5 m,采样频率为 300 Hz.

1.3 实验方案

受试者按要求在裸足的状态下以 3 m/s 的速度在 10 m 长的步道上完成慢跑测试. 压力平板嵌入步道内,并用材料覆盖压力平板,以避免人的心理因素对测试结果造成影响. 另外,在正式测试前要求受试者按照规定的速度进行适应性训练<sup>[13]</sup>,待受试者适应后,裸足状态下以 3 m/s 的速度自然跑过压力平板且足底完全落在压力平板内,目视前方,跑 10 m 的距离以确保测试状态自然无调整,未采集到完整的足底数据即为测试失败,需重新测试,本研究完整采集受试者左右足足底压力数据各三次进行后续统计分析.

1.4 数据处理

根据 Cock A De 等<sup>[8]</sup>定义的将 COP 轨迹线表示成直角坐标系下的一条曲线,如图 2 所示,其中纵坐标轴 Y 定义为通过后跟中心与第二跖骨头的连线,与其相垂直的横坐标轴 X 被定义为 COP 在内外侧的位移,起始点(0,0)位于足最开始接触平板的一边<sup>[14]</sup>. 如图 3 所示, Footscan 平板式足底压力测试系统将足与地面接触的动态过程分为四个时相,分别为初始着地阶段( initial contact phase, ICP)、前足着地阶段( forefoot contact phase,FFCP)、垂直支撑阶段( foot flat phase, FFP)和前足蹬伸阶段( forefoot push off phase, FFPOP)<sup>[15]</sup>,并根据 Cock<sup>[8]</sup>将支撑期的三个关键时刻分别定义为初始跖骨接触时刻(initial meta-tarsal contact, IMC),前足扁平时刻( fore foot flat,FFF)和脚跟离地时刻( heel off, HO).

本次实验收集和整理每位受试者裸足慢跑(3 m/s)状态下 COP 在整个支撑期内 X 轴方向的总偏移量(总偏移量-X)、以及在每个时相内 COP 在 X 轴方向的偏移量(COP<sub>x</sub>)、平均速度(COP<sub>V<sub>x</sub></sub>)、每个时相所用时间(用支撑相时间进行标准化)及

三个关键时刻(IMC、FFF、HO)上 COP 在 X 轴方向的位移(COP<sub>x</sub>). 将得到的所有数据进行脚长、脚宽及时间标准化处理并求得三次试验的平均数.

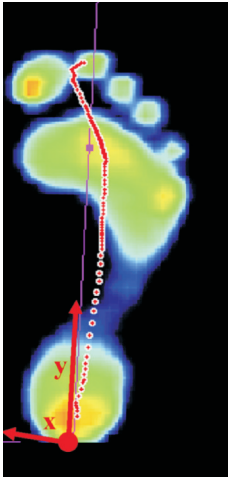


图 2 压力中心轨迹示意图

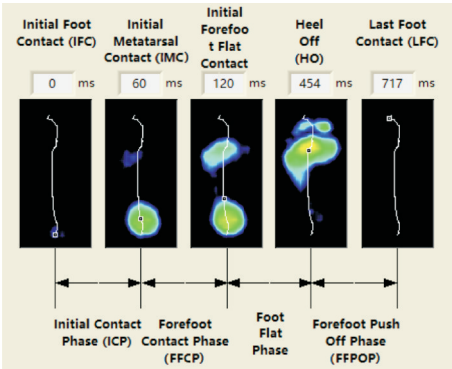


图 3 支撑期四阶段示意图

1.5 统计分析

数据均以平均值(标准差)表示,通过双因素重复测量方差分析方法对性别×足弓类型(2×3)对各项指标的影响,若重复测量方差分析具有显著性,则采用 LSD post-hoc 检验进行事后两两比较,统计显著性水平设为 0.05,本研究的统计学全部采用统计软件 SPSS21.0 (IBMS,NY,USA)进行处理.

2 结果与讨论

本文研究结果显示,性别与足弓类型对足底压力中心轨迹动力学指标产生了不同程度的影响. 这两个因素对人体足底压力中心轨迹的影响将会为矫形鞋、矫形鞋垫的设计以及预防人在运动过程中损伤提供理论依据.

不同足弓类型的 COP<sub>x</sub> 的平均曲线如图 4(a)所示. 不同性别的 COP<sub>x</sub> 的平均曲线如图 5(a)所示. 最初以负值开始,表示 COP 在初始着地阶段向足底内侧的位移,然后是在前足着地阶段向外侧移动. 脚跟离地之后,COP 又转向内侧移动以推离地



面. 研究结果支持假设一, 在支撑期的三个关键时刻, 不同足弓类型间的  $COP_x$  指标的差异具有显著性( $P<0.05$ ), 如表 2 所示, 相比于高弓足, 扁平足与正常足显示出更横向的  $COP_x$  与以往的研究<sup>[16-19]</sup>结果相似, 均发现相比于高弓足, 扁平足与正常足在整个支撑期中  $COP$  在  $X$  方向显示出更大偏向内侧的位移. 可能的解释是扁平足和正常足, 与高弓足相比, 具有更低的足弓, 在运动过程中, 中足的接触面积增大, 导致出现了更偏向内侧的  $COP_x$ <sup>[17,18]</sup>.  $COP$  位移的偏差可能是足部负重的重要决定因素<sup>[8]</sup>, 这就可能解释为什么高弓足更容易受外侧的损伤, 而扁平足的损伤集中在内侧. 并且扁平足常伴有足部内旋, 高弓足则多为足部外旋<sup>[20]</sup>, 在支撑期中外旋型足可能会降低足部的姿态控制, 导致稳定性下降<sup>[17]</sup>. 这些结果进一步为矫形鞋(垫)的设计提供了理论支持, 高弓足可能需要更多的内侧支撑, 而扁平足需要更多的内侧支撑来使  $COP$  的轨迹更趋近正常足, 提高稳定性及减少下肢应力.

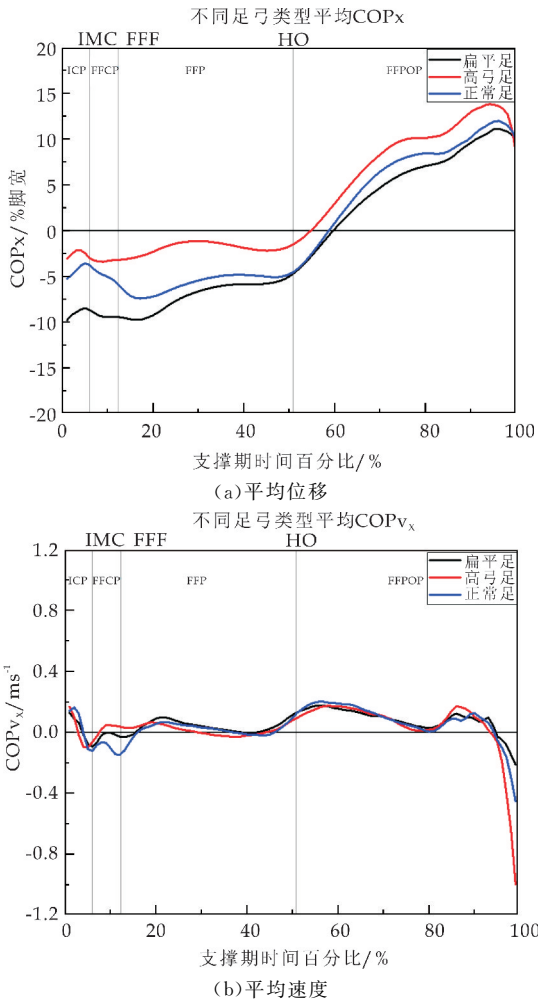


图 4 不同足弓类型压力中心  $X$  方向的平均位移和平均速度

实验结果(表 3)支持部分假设二, 对于四个时相内的  $COP_x$  指标, 仅发现男性和女性在 FFPOP 阶段的差异具有显著性( $P=0.035$ ), 且男性  $COP_x$  大于女性. 其余三个阶段内并没有发现性别、足弓类型或性别与足弓类型的交互作用对  $COP_x$  具有显著性影响( $P>0.05$ ). 在前足蹬伸阶段,  $COP_x$  表现出了向内侧的进展, 表明了内侧趾骨与大拇指的蹬伸. 有研究发现<sup>[4]</sup>, 此阶段趾骨的接触是从外侧向内侧转变的, 这个过程中人们更希望  $COP$  向内侧的移动使人体达到平衡状态, 女性表现出更小的  $COP$  的内侧位移, 表示女性相比男性处于更不稳定的阶段. 可能由于女性的腿部力量比男性更小<sup>[5]</sup>, 在前足推离地面的过程中, 将更多的能量用在了与男性保持相同的速度上, 从而降低了在此阶段的稳定性.

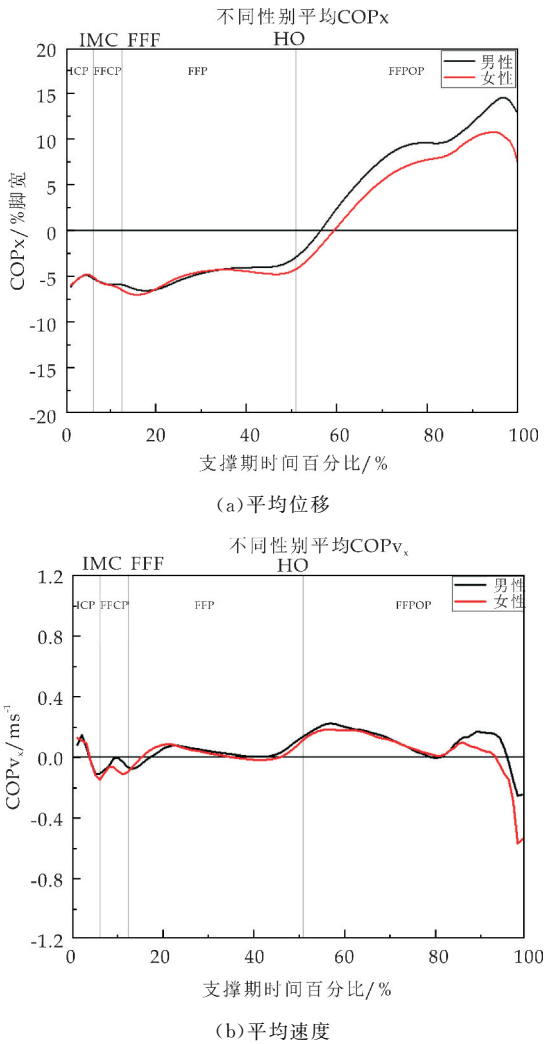


图 5 不同性别压力中心  $X$  方向的平均位移和平均速度

不同足弓类型的  $COP_{v_x}$  的平均曲线如图 4 (b)所示. 不同性别的  $COP_{v_x}$  的平均曲线如图 5

(b)所示.  $COP_{V_x}$  最初以正值开始,并逐渐减小,在初始着地阶段达到第一峰值.在前足着地阶段达到第二峰值.在垂直支撑阶段,速度变为更恒定的低速度.脚跟离地后,前足蹬伸阶段,内侧速度出现显著的增加.根据研究结果(如表 3 所示),性别和足弓类型对 COP 速度均无显著性影响( $P>0.05$ ).这与 Cock<sup>[8]</sup>、Chiu M C 等<sup>[21]</sup>的研究结果相似,均没有发现性别、足弓类型对 COP 速度的影响具有显著性.

根据实验结果,在四个时相占支撑期的时间百分比指标中,性别、性别与足弓类型的交互作用对各个时相的时间未产生显著性影响( $P>0.05$ ).但足弓类型对 FFP 阶段时间的差异具有显著性( $P<0.05$ ),根据事后检验,扁平足与高弓足在 FFP 阶段时间之间上的差异具有统计学意义( $P=0.024$ ),且扁平足在此阶段的时间占比最小.与李波等<sup>[22]</sup>的研究有所不同,他们的结果指出,FFP 阶段高弓足相比于正常足所用的时间更短,可能造成这种差异的原因是本文研究受试者在裸足慢跑的状态下,而他们是裸足行走的状态,行走向慢跑转变的过程,人调整了运动策略,从行走中的后足着地模式

向更多的中足着地模式转变<sup>[16]</sup>,改变了各时相所用的时间.FFP 阶段扁平足所占时间百分比最小,可能由于此阶段是重量从后跟向前掌传递的过程,高弓足的足弓过高,足弓接触面积小,从而造成高弓足更不稳定,需要花费更长的时间在 FFP 阶段来平衡躯干前进.不同足弓类型在 FFPOP 阶段的时间差异具有显著性( $P<0.05$ ),根据事后检验,高弓足在 FFPOP 阶段的时间占比显著小于扁平足( $P=0.033$ ).可能的原因是此阶段是前掌推离地面阶段,足部需要呈现出更大的刚性特征,以为人体提供前行的动力.扁平足通常被认为是相对柔软脚,而高弓足较扁平足表现出是更具有刚性的脚,所以高弓足能够更快的将躯干推离地面,但由于高弓足这种过大的刚性,导致减震效果降低,所以更容易引发应力骨折等损伤<sup>[3]</sup>.

本实验研究在以下两个方面具有局限性:(1)本次实验仅对受试者进行动力学方面的研究,并没有进行运动学方面的测试;(2)本研究结果是基于 18~23 岁的青年大学生所获得的.因此,在研究结果的适用性方面,是否也适用中年人、老年人及儿童还有待进一步研究.

表 2 慢跑运动中 COP 在支撑期三个关键时刻位移(%脚宽)

| 变量  | 男           |             |             | 女            |             |             | 性别    | 足弓类型    | 性别*足弓类型 |
|-----|-------------|-------------|-------------|--------------|-------------|-------------|-------|---------|---------|
|     | 扁平足         | 高弓足         | 正常足         | 扁平足          | 高弓足         | 正常足         | P     | P       | P       |
| IMC | -7.37(3.32) | -4.22(4.28) | -4.23(1.85) | -10.12(3.72) | -1.9(3.01)  | -4.58(2.34) | 0.782 | 0.002 * | 0.38    |
| FFF | -9.34(4.35) | -5.7(3.68)  | -6.97(1.21) | -9.22(2.81)  | -2.01(3.41) | -7.18(3.36) | 0.211 | 0.00 *  | 0.199   |
| HO  | -4.17(3.89) | -1.58(3.22) | -2.72(2.74) | -5.36(2.66)  | -0.87(4.83) | -4.44(1.87) | 0.456 | 0.027 * | 0.587   |

注: \* 代表具有统计学意义( $P<0.05$ )

表 3 慢跑运动中 COP 的总偏移量、四个时相内平均速度、偏移量及接触时间

| 变量                                  | 男           |              |             | 女           |             |             | 性别      | 足弓类型    | 性别*足弓类型 |
|-------------------------------------|-------------|--------------|-------------|-------------|-------------|-------------|---------|---------|---------|
|                                     | 扁平足         | 高弓足          | 正常足         | 扁平足         | 高弓足         | 正常足         | P       | P       | P       |
| 总偏移量-X(%脚宽)                         | 28.55(5.46) | 28.8(6.88)   | 29.55(9.22) | 27.34(5.17) | 23.15(4.41) | 25.52(5.29) | 0.074   | 0.733   | 0.682   |
| 初始着地阶段(ICP)                         |             |              |             |             |             |             |         |         |         |
| COP <sub>V<sub>x</sub></sub> /(m/s) | 0.29(0.11)  | 0.59(0.37)   | 0.4(0.36)   | 0.46(0.36)  | 0.22(0.09)  | 0.31(0.18)  | 0.254   | 0.329   | 0.792   |
| COP <sub>x</sub> (%脚宽)              | 5.41(1.86)  | 9.22(4.67)   | 6.4(5.21)   | 6.6(3.7)    | 3.45(1.19)  | 5.39(4.93)  | 0.148   | 0.959   | 0.119   |
| 接触时间(%支撑期)                          | 6.6(0.99)   | 4.26(1.92)   | 6.54(2.6)   | 5.27(3.05)  | 6.1(2.06)   | 6.86(2.63)  | 0.717   | 0.248   | 0.278   |
| 前足着地阶段(FFCP)                        |             |              |             |             |             |             |         |         |         |
| COP <sub>V<sub>x</sub></sub> /(m/s) | 0.16(0.07)  | 0.27(0.2)    | 0.26(0.23)  | 0.2(0.07)   | 0.11(0.06)  | 0.28(0.27)  | 0.555   | 0.282   | 0.363   |
| COP <sub>x</sub> (%脚宽)              | 2.35(1.31)  | 2.51(1.19)   | 2.89(1.35)  | 2.25(0.9)   | 1.83(1.34)  | 3.36(2.55)  | 0.835   | 0.205   | 0.64    |
| 接触时间(%支撑期)                          | 6.55(3.23)  | 5.52(4.35)   | 6.06(2.15)  | 6.53(3.78)  | 5.56(5.27)  | 7.19(1.77)  | 0.723   | 0.672   | 0.871   |
| 垂直支撑阶段(FFP)                         |             |              |             |             |             |             |         |         |         |
| COP <sub>V<sub>x</sub></sub> /(m/s) | 0.08(0.02)  | 0.08(0.01)   | 0.07(0.02)  | 0.07(0.03)  | 0.06(0.02)  | 0.06(0.03)  | 0.2     | 0.515   | 0.682   |
| COP <sub>x</sub> (%脚宽)              | 6.74(1.57)  | 6.5(2.36)    | 5.9(2.12)   | 5.66(1.92)  | 4.33(1.47)  | 5.09(2.97)  | 0.053   | 0.594   | 0.704   |
| 接触时间(%支撑期)                          | 34.3(3.67)  | 42.69(8.23)  | 39.78(5.79) | 36.51(6.94) | 40.8(6.71)  | 36.64(2.75) | 0.606   | 0.034 * | 0.444   |
| 前足蹬伸阶段(FFPOP)                       |             |              |             |             |             |             |         |         |         |
| COP <sub>V<sub>x</sub></sub> /(m/s) | 2.52(2.21)  | 5.4(3.8)     | 2.82(2.26)  | 3.91(1.89)  | 4.23(1.78)  | 4.57(2.89)  | 0.389   | 0.268   | 0.269   |
| COP <sub>x</sub> (%脚宽)              | 20.02(4.08) | 23.05(2.74)  | 18.74(5.04) | 18.47(4.33) | 15.08(6.6)  | 18.39(4.3)  | 0.035 * | 0.915   | 0.116   |
| 接触时间(%支撑期)                          | 52.56(2.13) | 47.53(11.09) | 47.62(2.58) | 51.68(3.96) | 47.55(2.29) | 49.31(3.07) | 0.839   | 0.028 * | 0.713   |

注: \* 代表具有统计学意义( $P<0.05$ )

3 结论

本研究通过研究足底压力中心的相关指标探

讨性别与足弓类型对足底压力中心轨迹的影响,这些结果进一步为不同性别与足弓类型人群的矫形鞋(垫)设计提供了理论支持,具体而言,对女性来

说,需要在前掌蹬伸阶段增大 COP 向内侧的位移,增强稳定能力;高弓足可能需要更多的外侧支撑,而扁平足需要更多的内侧支撑来控制 COP,以提高人体稳定性并减少下肢应力。

参考文献

[1] Cavanagh P R, Rodgers M M. The arch index: A useful measure from footprints[J]. Journal of Biomechanics, 1987, 20(5): 547-551.

[2] Howard J S. The arch-height-index measurement system: A new method of foot classification[J]. Athletic Therapy Today, 2006, 11(5): 56-57.

[3] Iii D S W, Meclay I S, Hamill J. Arch structure and injury patterns in runners[J]. Clinical Biomechanics, 2001, 16(4): 341-347.

[4] Chiu M C, Wang M J. The effect of gait speed and gender on perceived exertion, muscle activity, joint motion of lower extremity, ground reaction force and heart rate during normal walking[J]. Gait Posture, 2007, 25(3): 385-392.

[5] Cho S H, Park J M, Kwon O Y. Gender differences in three dimensional gait analysis data from 98 healthy Korean adults[J]. Clinical Biomechanics, 2004, 19(2): 145-152.

[6] Wunderlich R E, Griffin N L, Wickham A B. Gender differences in foot function during walking, running and turning: Implications for overuse injuries in female athletes[J]. Clinical Biomechanics, 2008, 23(5): 705-706.

[7] Oosterlinck M, Pille F, Dumoulin M, et al. The Footscan system as a new tool to quantify lameness in the horse: A preliminary test[C]//Proceedings of the 17th Annual Scientific Meeting. Switzerland: ECVS Proceedings, 2008: 289-292.

[8] Cock A De, Vanrenterghem J, Willems T, et al. The trajectory of the centre of pressure during barefoot running as a potential measure for foot function[J]. Gait Posture, 2008, 27(4): 669-675.

[9] 汤澄清. 青年与中年人赤足行走足底压力参数的比较[J]. 中国人民公安大学学报, 2012, 18(1): 22-25.

[10] 黄红拾, 邱健威, 于媛媛, 等. 健康女大学生步行和慢跑运

动模式下足底压力中心轨迹相似度分析[J]. 北京大学学报, 2015, 51(6): 1 035-1 039.

[11] Nigg B M, Stergiou P, Cole G, et al. Effect of shoe inserts on kinematics, center of pressure, and leg joint moments during running[J]. Medicine Science in Sports Exercise, 2003, 35(2): 314-319.

[12] Kaufman K R, Brodine S K, Shaffer R A, et al. The effect of foot structure and range of motion on musculoskeletal overuse injuries[J]. American Journal of Sports Medicine, 1999, 27(5): 585.

[13] Nigg B M, Anton M. Energy aspects for elastic and viscous shoe soles and playing surfaces[J]. Medicine Science in Sports Exercise, 1995, 27(1): 92-97.

[14] 乔胜男. 基于足底压力测试系统对压力中心轨迹线稳定性分析[J]. 山西科技, 2017, 32(5): 46-49.

[15] Cock A De, Clercq D De, Willems T, et al. Temporal characteristics of foot roll-over during barefoot jogging: Reference data for young adults[J]. Gait Posture, 2005, 21(4): 432-439.

[16] Chuckpaiwong B, Nunley J A, Mall N A, et al. The effect of foot type on in-shoe plantar pressure during walking and running[J]. Gait Posture, 2008, 28(3): 405-411.

[17] Hertel J, Gay M R, Denegar C R. Differences in postural control during single-leg stance among healthy individuals with different foot types[J]. Journal of Athletic Training, 2002, 37(2): 129.

[18] Burns J, Crosbie J, Hunt A, et al. The effect of pes cavus on foot pain and plantar pressure[J]. Clinical Biomechanics, 2005, 20(9): 877-882.

[19] Wong L, Hunt A, Burns J, et al. Effect of foot morphology on center-of-pressure excursion during barefoot walking[J]. Journal of the American Podiatric Medical Association, 2008, 98(2): 112-117.

[20] 李 杰. 脚型与足弓形态对跑步中运动损害程度的影响[J]. 中国皮革, 2018, 47(2): 56-59.

[21] Chiu M C, Wu H C, Chang L Y. Gait speed and gender effects on center of pressure progression during normal walking[J]. Gait Posture, 2013, 37(1): 43-48.

[22] 李 波, 赵佳华, 仲映旭. 足弓结构对足部运动特性的影响[J]. 中国皮革, 2016, 45(7): 52-55, 60.

【责任编辑: 蒋亚儒】

\* 文章编号:2096-398X(2019)06-0046-07

# 不同品种猕猴桃果实的抗氧化活性研究

赵燕妮<sup>1</sup>, 李悦<sup>1</sup>, 雷靖<sup>2</sup>, 张俊杰<sup>3</sup>, 张坤<sup>1</sup>, 陈丹<sup>1</sup>,  
任嘉敏<sup>1</sup>, 庞子远<sup>1</sup>, 陈雪峰<sup>1,4</sup>, 王勇<sup>1,4</sup>

(1. 陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西省农村科技开发中心 陕西省猕猴桃工程技术研究中心, 陕西 西安 710054; 3. 山西大学 大型科学仪器中心, 山西 太原 030006; 4. 陕西农产品加工技术研究院, 陕西 西安 710021)

**摘要:**为探明不同品种猕猴桃的体外抗氧化活性差异,本实验研究了三个不同品种猕猴桃果实(徐香、海沃德和哑特)对 DPPH· 自由基、·OH 自由基和 ABTS<sup>+</sup>· 自由基的清除能力以及铜离子的螯合能力. 结果表明,不同品种猕猴桃的抗氧化能力有显著差异,其中 DPPH· 自由基清除率在徐香、海沃德和哑特中分别为 69.88%、24.88%、52.23%;羟基自由基(·OH)清除率在三个品种中分别为 81.47%、61.60%、71.36%;ABTS<sup>+</sup>· 自由基清除率在三个品种中分别为 38.05%、22.45%、35.62%;铜离子螯合能力在这三个品种中分别为 77.33%、57.56%、65.12%. 上述数据表明三个品种的抗氧化能力由大到小依次为徐香>哑特>海沃德.  
**关键词:**猕猴桃果实; 抗氧化活性; DPPH· 自由基; 羟基自由基(·OH); ABTS<sup>+</sup>· 自由基; 铜离子螯合  
**中图分类号:**TS255.1      **文献标志码:**A

## Study on antioxidant properties of different kiwifruit cultivars

ZHAO Yan-ni<sup>1</sup>, LI Yue<sup>1</sup>, LEI Jing<sup>2</sup>, ZHANG Jun-jie<sup>3</sup>, ZHANG Kun<sup>1</sup>,  
CHEN Dan<sup>1</sup>, REN Jia-min<sup>1</sup>, PANG Zi-yuan<sup>1</sup>, CHEN Xue-feng<sup>1,4</sup>, WANG Yong<sup>1,4</sup>

(1. School of Food and Biological Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Shaanxi Rural Science and Technology Development Center & Shaanxi Kiwi Engineering and Technology Research Center, Xi'an 710054, China; 3. Scientific Instrument Center, Shanxi University, Taiyuan 030006, China; 4. Shaanxi Research Institute of Agricultural Products Processing Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:** In order to identify the differences of antioxidant activities in different kiwifruit varieties, this paper studied the scavenging abilities of three kiwifruit varieties (including XuXiang, YaTe and Hayward) on DPPH· free radical, hydroxyl radical (·OH), ABTS<sup>+</sup>· free radical and the chelating ability of the cupric. The results showed that three kiwifruit varieties displayed different abilities to scavenge free radicals. The scavenging rate of DPPH· free radical in XuXiang, YaTe and Hayward was 69.88%, 52.23% and 24.88%, respectively; The scavenging rate of hydroxyl radical (·OH) in the three varieties were 81.47% for XuXiang, 61.60% for YaTe and 71.36% for Hayward; The scavenging rate of ABTS<sup>+</sup>· free

\* 收稿日期:2019-07-20  
**基金项目:**国家自然科学基金项目(31800328); 陕西省科技厅自然科学基金项目(2018JQ3017); 陕西省农业厅农业产业化发展计划项目(2018); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(2016GBJ-11)  
**作者简介:**赵燕妮(1987—),女,陕西榆林人,副教授,博士,研究方向:食品营养学



radical in in the three varieties was 38.05%,22.45% and 35.62%, respectively; The chelating ability of copper ions in the three varieties was 77.33%,57.56% and 65.12%, respectively. The above data indicated that the antioxidant capacities of the three varieties is XuXiang > YaTe > Hayward.

**Key words:** kiwifruit; antioxidant activity; DPPH · free radical; hydroxyl radical ( · OH); ABTS<sup>+</sup> · free radical; chelating ability of the cupric

## 0 引言

自由基是一类在机体氧化反应过程中产生的具有强氧化性的有害物质,会损害机体的组织和细胞,而且自由基的损伤会随着年龄的增长而加剧,加速衰老,并伴随一些慢性疾病如癌症、心血管疾病、动脉硬化、炎症等的发生<sup>[1]</sup>.降低人体内自由基的含量,不仅要靠自身的清除系统,还要靠外部抗氧化剂的帮助,由于化学合成的抗氧化剂对人体健康具有潜在危害,所以对植物中的天然抗氧化活性研究逐渐受到国内外学者的青睐<sup>[2]</sup>.研究表明,许多水果中有丰富的抗氧化活性物质(如维生素 E、维生素 C、黄酮、多酚类物质等),这些天然的抗氧化物质能有效清除体内自由基,延缓机体衰老,增强机体免疫力<sup>[3]</sup>.

猕猴桃属猕猴桃科(Actinidia arguta Sieb Zucc.),又名狐狸桃、藤梨、羊桃、毛木果等.猕猴桃营养价值丰富,其味道鲜美、深受人们喜爱.猕猴桃被誉为天然维 C 之冠,每 100 g 新鲜猕猴桃维生素 C 的含量是甜橙的 2~8 倍,柑橘的 3~14 倍,苹果的 20~84 倍,梨的 30~140 倍<sup>[4]</sup>.此外,猕猴桃还富含多种矿物质和各类氨基酸,有清热利水、散瘀止血、降血脂和抗肿瘤的作用<sup>[5]</sup>.猕猴桃中含有的多糖、黄酮、多酚等活性物质具有很强的抗氧化能力,已有研究表明,多酚类物质具有预防癌症、抑郁症、心血管疾病以及减肥健美、增强免疫功能等功效<sup>[6]</sup>.

我国是猕猴桃种植大国,陕西周至是猕猴桃的重要产区,周至县环境适宜、猕猴桃栽培面积至今已达到 3 000 亩<sup>[7]</sup>,有徐香、华优、哑特、海沃德等不同品种.不同猕猴桃之间营养成分存在差异,所以不同品种猕猴桃抗氧化活性的差异值得关注.

本次实验选用周至县产量较大的三个品种:徐香、哑特和海沃德为研究对象,分别测定其 DPPH · 自由基、羟基自由基( · OH)、ABTS<sup>+</sup> · 自由基的清除能力以及对铜离子的螯合能力,为研究不同品种猕猴桃体外抗氧化活性差异,为进一步筛选优良品种及开发天然抗氧化剂提供理论依据.

## 1 材料与方 法

### 1.1 材料与仪器

#### (1)主要材料与试剂

三个猕猴桃品种(海沃德、徐香、哑特)于 2017 年 10 月采自陕西周至县陕西佰瑞猕猴桃研究院,采摘猕猴桃时选用八成熟且大小统一的猕猴桃果实.

过硫酸钾、磷酸二氢钠、硫酸亚铁、过氧化氢、抗坏血酸、硫酸铜、氯化亚铁、甲醇、乙醇,购自天津市科密欧化学试剂有限公司. DPPH、ABTS、水杨酸、邻苯二酚紫、菲咯啉,购自上海瑞永生物科技有限公司.

#### (2)主要仪器设备

JA2003 型电子分析天平,赛多利斯科学仪器有限公司;真空冷冻干燥机,美国西蒙公司;冷冻高速离心机,德国 Eppendorf 公司;组织捣碎机,陕西环宇仪器公司;UV-2401PC 型紫外可见分光光度计,日本 SHIMADZU 公司;水浴锅,北京科伟永兴仪器有限公司;移液器,德国 Eppendorf 公司;PHS-25 型数显 pH 计,上海仪电科学仪器股份有限公司.

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 DPPH · 自由基清除能力的测定<sup>[8-10]</sup>

##### (1)标准曲线的制作

准确称取 2 mg 抗坏血酸标准品并溶解于 8 mL 去离子水中,得浓度为 0.25 mg/mL 的抗坏血酸溶液.用去离子水分别稀释成 0.225 mg/mL、0.2 mg/mL、0.15 mg/mL、0.125 mg/mL、0.1 mg/mL、0.075 mg/mL、0.05 mg/mL、0.025 mg/mL 的系列标准溶液.称取 2 mg 的 DPPH · 溶解到 70 mL 无水甲醇中,浓度为 28 mg/L,现配现用.分别取 100 μL 标准溶液与 3.9 mL 的 DPPH · 甲醇溶液于 10 mL 离心管中,涡旋 10 s,在室温条件下避光反应 30 min,在 517 nm 处测吸光度(A<sub>s</sub>),以蒸馏水为空白,测定吸光度(A<sub>c</sub>),根据公式(1)计算 DPPH · 自由基清除率,重复三次.以抗坏血酸浓度为横坐标,自由基清除率为纵坐标,绘制标准曲线.

$$\text{清除率}(\%) = \left(1 - \frac{A_s}{A_c}\right) \times 100\%$$

(1)

式(1)中: $A_s$  为试验组值; $A_c$  为空白组值。

## (2)样品清除 DPPH· 自由基能力的测定

取出样品猕猴桃,解冻 1 h,在组织捣碎机中打碎,抽滤得滤液,将滤液于 4 ℃,14 000 rpm 条件下离心 10 min,吸取上清液,用去离子水稀释 5 倍后,取 100  $\mu$ L 样品稀释液加到 3.9 mL 的 DPPH· 甲醇溶液中,避光反应 30 min 后在 517 nm 波长处测定吸光度( $A_s$ ),以蒸馏水做空白对照,测得其吸光度( $A_c$ ),自由基清除率计算方法同式(1)。三种猕猴桃以同样的方法处理,并且每组做三次平行。

## 1.2.2 ABTS<sup>+</sup>· 自由基清除能力的测定<sup>[11,12]</sup>

### (1)标准曲线的制作

准确称取 2 mg 抗坏血酸标准品并溶解于 5 mL 去离子水,得到浓度为 0.4 mg/mL 的抗坏血酸溶液。再分别用去离子水稀释成 0.4 mg/mL、0.3 mg/mL、0.2 mg/mL、0.1 mg/mL、0.05 mg/mL、0.01 mg/mL 的系列标准溶液。称取 ABTS<sup>+</sup>· 0.096 0 g 和过硫酸钾 0.0116 g,用去离子水定容至 25 mL 容量瓶中,用锡箔纸包裹摇匀,室温避光条件下反应 12~16 h,得到 ABTS<sup>+</sup>· 储备液。使用前用 10 mmol/L 磷酸盐缓冲液(pH=7.4)稀释,其在 734 nm 处的吸光度为 0.700( $\pm$ 0.020),作为 ABTS<sup>+</sup>· 工作液。准确吸取 30  $\mu$ L 抗坏血酸稀释液与 2970  $\mu$ L ABTS<sup>+</sup>· 工作液充分混匀。记录时间,反应 10 min 后,734 nm 处测定吸光度值( $A_s$ ),以水作为空白对照,测定其吸光度( $A_c$ )。ABTS<sup>+</sup>· 自由基清除能力计算方法同 1.2.1 中公式(1)。

### (2)样品清除 ABTS<sup>+</sup>· 自由基能力的测定

猕猴桃样品前处理同 1.2.1,得到的上清液稀释 10 倍。准确吸取 30  $\mu$ L 样品稀释液与 2 970  $\mu$ L 的 ABTS<sup>+</sup>· 工作液充分混匀,反应 10 min 后在 734 nm 处测吸光度值( $A_s$ ),以蒸馏水做空白对照测得吸光度( $A_c$ ),自由基清除率计算方法同 1.2.1 中式(1)。三种猕猴桃用同样的方法处理,并且每组做三次平行。

## 1.2.3 羟自由基( $\cdot$ OH)清除能力的测定<sup>[13]</sup>

### (1)标准曲线的制作

准确称量 4 mg 抗坏血酸标品,用 10 mL 去离子水溶解,得到 0.4 mg/mL 的抗坏血酸溶液。分别用去离子水稀释成 0.4 mg/mL、0.375 mg/mL、0.35 mg/mL、0.325 mg/mL、0.3 mg/mL、0.275 mg/mL、0.25 mg/mL 的系列标准溶液。加不同浓度的抗坏血酸稀释液于各离心管中,再依次加入

1 mL FeSO<sub>4</sub>(9 mmol/L)溶液,1 mL 水杨酸-乙醇(9 mmol/L)溶液,最后加入 1 mL 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(8.8 mmol/L)启动反应,充分混匀后在 37 ℃ 条件下水浴 20 min,以水为参比在 510 nm 处测吸光度( $A_s$ ),以蒸馏水做空白对照,测其吸光度值( $A_c$ ),羟基自由基( $\cdot$ OH)清除率计算方法同 1.2.1 中公式(1)。

## (2)样品中羟基自由基( $\cdot$ OH)清除能力的测定

从-20 ℃ 冰箱取出样品猕猴桃,样品前处理方法同 1.2.1 得到上清液,稀释 10 倍。加 1 mL 样品于 10 mL 离心管中,再依次加入 1 mL 的 FeSO<sub>4</sub>(9 mmol/L),1 mL 水杨酸-乙醇(9 mmol/L),最后加入 1 mL 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(8.8 mmol/L)启动反应,充分混匀后在 37 ℃ 水浴锅内水浴 20 min,冷却,以水为参比在 510 nm 处测吸光度( $A_s$ ),以蒸馏水做空白对照,测其吸光度值( $A_c$ ),计算方法同 1.2.1 中公式(1)。三种猕猴桃用同样的方法处理,并且每组做三组平行。

## 1.2.4 Cu<sup>2+</sup> 螯合能力的测定<sup>[14,15]</sup>

### (1)标准曲线的制作

称取 100 mg 抗坏血酸,加入 10 mL 去离子水溶解,得到浓度为 10 mg/mL 的抗坏血酸溶液。用去离子水稀释成 10 mg/mL、8 mg/mL、6 mg/mL、5 mg/mL、2 mg/mL、1 mg/mL 的系列标准溶液。在通风橱下,佩戴一次性手套,用移液枪准确吸取 1 mL 吡啶(10%)试剂于 10 mL 试管中,分别加入 20  $\mu$ L 邻苯二酚紫试剂(0.1%)和 1 mL Cu-SO<sub>4</sub> 溶液(2 mmol/L)充分混匀,再加入 1 mL 不同浓度的抗坏血酸溶液涡旋,测定 632 nm 处吸光度值,同时做空白对照。Cu<sup>2+</sup> 螯合能力(%)计算公式如式(2)所示:

$$\text{螯合能力}(\%) = \left(1 - \frac{A_s}{A_c}\right) \times 100\% \quad (2)$$

式(2)中: $A_s$  为试验组值; $A_c$  为空白组值。

### (2)样品 Cu<sup>2+</sup> 螯合能力的测定

取出样品猕猴桃,解冻 1 h 后打碎、抽滤得滤液,将滤液在 4 ℃,14 000 rpm 条件下离心 10 min,吸取上清液为样品液。加 1 mL 吡啶(10%)试剂于 10 mL 试管中,依次加入 20  $\mu$ L 邻苯二酚紫试剂(0.1%)和 1 mL CuSO<sub>4</sub> 溶液(2 mmol/L),1 mL 样品液涡旋混匀,测定 632 nm 处吸光度值( $A_s$ )。以 1 mL 纯水作为空白对照,测定其吸光度( $A_c$ )。Cu<sup>2+</sup> 螯合能力(%)用式(2)计算。三种猕猴桃用相同的方法处理,每组做三次平行。

1.2.5 统计学分析

所有试验均重复三次,计算平均值,试验数据表示:平均值±标准偏差。

2 结果与讨论

对于猕猴桃的抗氧化活性,发挥作用的主要是其含抗坏血酸和多酚等抗氧化剂<sup>[16]</sup>。因反应机理的不同特性、组成的复杂性,每种方法有一定的局限性,水果、蔬菜和其他植物的抗氧化活性不能仅通过一种自由基清除实验进行评估<sup>[17]</sup>。从方法的角度而言,DPPH·、ABTS<sup>+</sup>·和·OH 自由基清除试验被推荐为评定水果、果汁和蔬菜提取物自由基清除活性的简单而准确的方法。因此,本实验以DPPH·、ABTS<sup>+</sup>·和·OH 自由基清除能力为目标,对不同猕猴桃品种的抗氧化活性进行研究。

2.1 不同猕猴桃品种清除 DPPH· 自由基能力

2.1.1 DPPH· 自由基清除率的变化趋势

DPPH· 是一种有机自由基,自由基清除剂能使 DPPH· 溶液褪色,通过吸光度的变化可对其进行定量分析<sup>[18]</sup>。试验结果如图 1(a)所示,在 DPPH· 自由基清除实验中不同浓度的抗坏血酸都具有一定的自由基清除能力,并且自由基清除率在抗坏血酸浓度小于 0.2 mg/mL 范围内随着抗坏血酸浓度的增高而增加,但是当抗坏血酸浓度高于 0.2 mg/mL 后,DPPH· 自由基清除率趋于平缓。本实验采用线性变化范围内的 7 个浓度点(0.025~0.2 mg/mL)绘制标准曲线,求得相关系数  $R^2 = 0.997$ ,如图 1(b)所示,回归方程为:

$$y = 4.798x + 0.0207 \tag{3}$$

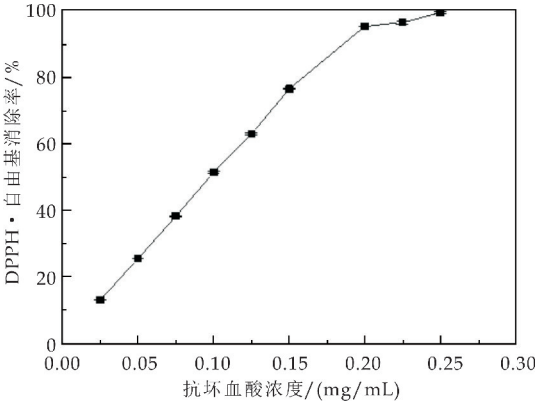
式(3)中:y—自由基清除率;x—抗坏血酸浓度,mg/mL。

因此抗坏血酸浓度在 0.025~0.2 mg/mL 范围内与 DPPH· 自由基清除率具有良好的线性关系。

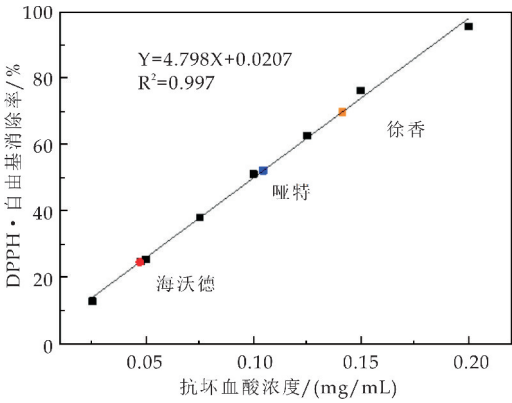
采用相同的实验方法,依照标准曲线求得不同品种的猕猴桃果实 DPPH· 自由基清除率,如图 1(b)所示,其中红、蓝和黄色分别代表海沃德、啞特及徐香三个品种的猕猴桃果实。

由图 1 可知,三个品种猕猴桃果实的 DPPH· 自由基清除率的范围在 20%~80%之间。其中海沃德样品的 DPPH· 自由基清除率为 24.88%,代入式(3)得到对应的抗坏血酸浓度为 0.05 mg/mL;同理,啞特样品的 DPPH· 自由基清除率和对应的抗坏血酸浓度分别为 52.23%和 0.10 mg/mL;徐香样品的 DPPH· 自由基清除率和对应的抗坏血酸

浓度为 69.88%和 0.14 mg/mL。结果表明不同品种猕猴桃果实对 DPPH· 自由基的清除率差异较大,且 DPPH· 自由基清除率强弱顺序为徐香>啞特>海沃德。



(a)DPPH· 自由基清除率随抗坏血酸浓度变化趋势



(b)DPPH· 自由基清除率标准曲线

图 1 不同浓度抗坏血酸对 DPPH· 自由基清除

2.1.2 不同品种猕猴桃 DPPH· 自由基清除能力

将不同品种猕猴桃果实的自由基清除率转换为抗坏血酸当量,抗坏血酸当量越大,说明抗氧化能力越强<sup>[19]</sup>。抗坏血酸当量的计算公式为式(4),结果如图 2 所示。

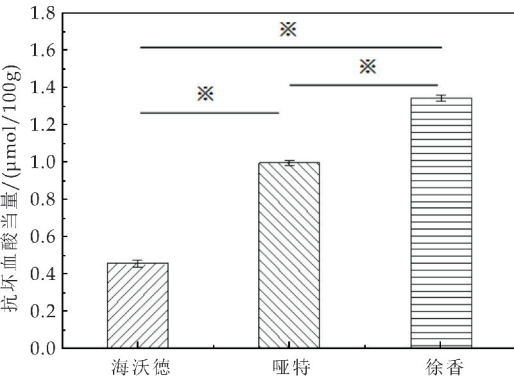


图 2 不同品种猕猴桃清除 DPPH· 自由基能力 (\*表示具有显著性差异, $p<0.05$ )



由图 2 可见,海沃德、哑特、徐香品种的抗坏血酸当量分别为 0.45  $\mu\text{mol}/100\text{ g}$ 、0.99  $\mu\text{mol}/100\text{ g}$ 、1.34  $\mu\text{mol}/100\text{ g}$ . 哑特的抗坏血酸当量是海沃德的 2.20 倍,徐香的抗坏血酸当量是海沃德的 2.98 倍,徐香的抗坏血酸当量是哑特的 1.34 倍. 因此,三个品种猕猴桃果实的抗氧化能力顺序是徐香>哑特>海沃德,此结论与对抗坏血酸浓度测定结论一致. 用 T-text 进行统计学分析,结果表明三个品种两两之间均具有显著性差异.

抗坏血酸当量计算公式如下:

$$D=\frac{A\times B\times C}{E}\times 1\,000\times \frac{100}{60}\tag{4}$$

式(4)中: $A$ —通过标准曲线计算的抗坏血酸浓度,  $\text{mg}/\text{mL}$ ;  $B$ —加入样品的体积,  $\text{mL}$ ;  $C$ —样品的稀释倍数;  $D$ —抗坏血酸当量,  $\mu\text{mol}/100\text{ g}$ ;  $E$ —抗坏血酸的相对分子量.

2.2 不同品种猕猴桃清除  $\text{ABTS}^{+}$  · 自由基能力

2.2.1  $\text{ABTS}^{+}$  · 自由基清除率的变化趋势

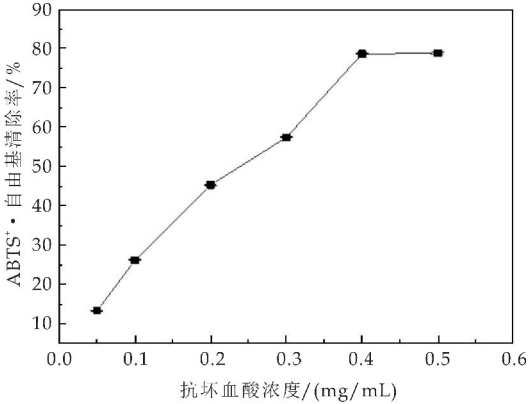
在  $\text{ABTS}^{+}$  · 自由基清除实验中不同浓度的抗坏血酸都具有一定的自由基清除能力. 由图 3(a)可知,在抗坏血酸浓度小于 0.4  $\text{mg}/\text{mL}$  的范围内自由基清除率随着抗坏血酸浓度的增高而增加,但是当其浓度大于 0.4  $\text{mg}/\text{mL}$  时,  $\text{ABTS}^{+}$  · 自由基清除率变化趋于平缓.

采用线性变化范围内的 5 个抗坏血酸浓度点(0.05~0.4  $\text{mg}/\text{mL}$ )绘制标准曲线如图 3(b)所示,回归方程为:

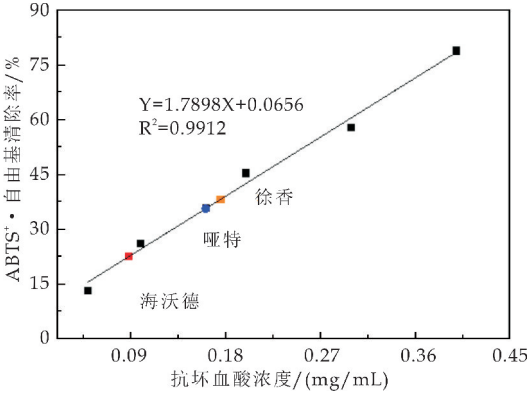
$$y=1.79x+0.065\,6\tag{5}$$

式(5)中: $y$ —自由基清除率;  $x$ —抗坏血酸浓度,  $\text{mg}/\text{mL}$ .

不同品种的猕猴桃果实的  $\text{ABTS}^{+}$  · 自由基清除率如图 3(b)所示,其中红、蓝和黄色分别代表海沃德、哑特、徐香. 由图 3 可知,三个品种的猕猴桃果实的  $\text{ABTS}^{+}$  · 自由基清除率的范围在 20%~40%之间. 其中海沃德样品的  $\text{ABTS}^{+}$  · 自由基清除率为 22.45%,代入式(5)得到对应的抗坏血酸浓度为 0.08  $\text{mg}/\text{mL}$ ;同理,哑特样品的  $\text{ABTS}^{+}$  · 自由基清除率和抗坏血酸浓度分别为 35.62%和 0.16  $\text{mg}/\text{mL}$ ;徐香样品的  $\text{ABTS}^{+}$  · 自由基清除率和对应的抗坏血酸浓度为 38.05%和 0.17  $\text{mg}/\text{mL}$ . 因此,不同品种猕猴桃果实的  $\text{ABTS}^{+}$  · 自由基清除率差异较大,且徐香品种的自由基清除率最高,综上得对  $\text{ABTS}^{+}$  · 自由基清除率顺序依次为徐香>哑特>海沃德.



(a)  $\text{ABTS}^{+}$  · 自由基清除率随抗坏血酸浓度变化趋势



(b)  $\text{ABTS}^{+}$  · 自由基清除率标准曲线

图 3  $\text{ABTS}^{+}$  · 自由基清除率的变化趋势

2.2.2 不同品种猕猴桃清除  $\text{ABTS}^{+}$  · 自由基能力

方法同上,用抗坏血酸当量表示猕猴桃的抗氧化能力. 抗坏血酸当量的计算公式同 2.1.2 中式(4),结果如图 4 所示. 海沃德、哑特、徐香三个品种样品的抗坏血酸当量分别为 0.25  $\mu\text{mol}/100\text{g}$ 、0.46  $\mu\text{mol}/100\text{g}$ 、0.51  $\mu\text{mol}/100\text{g}$ ,对所得数据采用 T-text 进行统计学分析,结果表明三个品种两两之间均具有显著性差异,对其抗坏血酸当量测定得到三个品种猕猴桃清除  $\text{ABTS}^{+}$  · 自由基能力顺序从大到小为徐香>哑特>海沃德.

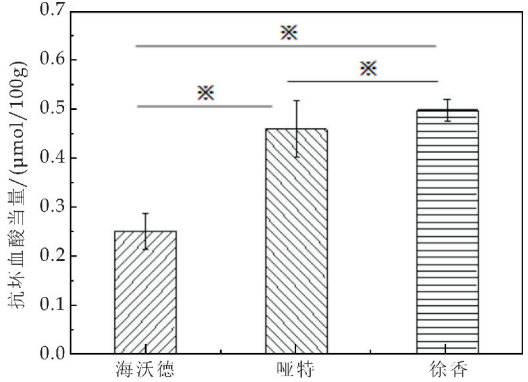


图 4 不同品种猕猴桃清除  $\text{ABTS}^{+}$  · 自由基能力 (\* 表示具有显著性差异,  $p<0.05$ )



2.3 不同品种猕猴桃果实清除·OH 自由基能力

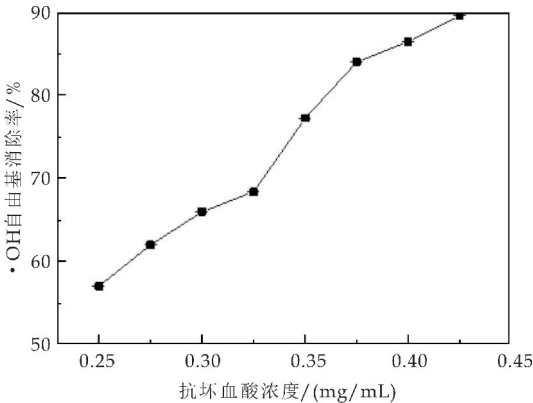
2.3.1 ·OH 自由基清除率的变化趋势

由图 5(a)可知,随着抗坏血酸(Vc)浓度的升高,对·OH 自由基清除能力几乎呈线性增加.但是当 Vc 浓度高于 0.4 mg/mL 后,·OH 自由基的清除率随着浓度的升高逐渐趋于平稳.采用线性变化范围的 7 个抗坏血酸浓度点(0.25~0.4 mg/mL)绘制标准曲线如图 5(b)所示,回归方程为:

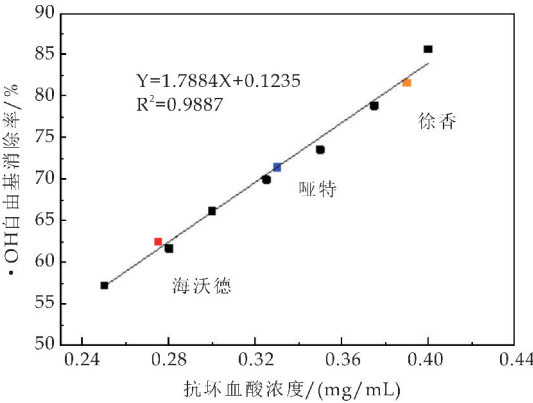
$$y = 1.788x + 0.1235 \tag{6}$$

式(6)中: $y$ —·OH 自由基清除率; $x$ —抗坏血酸浓度,mg/mL.

三个品种的猕猴桃果实对·OH 自由基清除率如图 5(b)所示,其中红、色和黄色分别代表海沃德、哑特和徐香,三种样品的·OH 自由基清除率范围在 60%~85%之间.其中海沃德样品的·OH 自由基清除率为 61.60%,由 2.1.2 中式(4)求得对应的抗坏血酸浓度为 0.28 mg/mL;同样方法得到哑特样品的·OH 自由基清除率及对应的抗坏血酸浓度为 71.36%和 0.33 mg/mL;徐香样品为 81.47%和 0.39 mg/mL.结果表明,不同品种猕猴桃果实对·OH 自由基的清除率差异较大,三个品种对·OH 自由基清除率强弱顺序为徐香>哑特>海沃德.



(a) ·OH 自由基清除率随抗坏血酸浓度变化趋势



(b) ·OH 自由基清除率标准曲线

图 5 ·OH 自由基清除率的变化趋势

2.3.2 不同品种猕猴桃果实清除·OH 自由基能力

对抗坏血酸当量进行计算,公式同 2.1.2 中式(4),结果如图 6 所示.海沃德品种、哑特品种、徐香的抗坏血酸当量分别为 26.10  $\mu\text{mol}/100\text{ g}$ 、31.22  $\mu\text{mol}/100\text{ g}$ 、36.58  $\mu\text{mol}/100\text{ g}$ .哑特的抗坏血酸当量是海沃德的 1.20 倍,徐香的抗坏血酸当量是海沃德的 1.40 倍,徐香的抗坏血酸当量是哑特的 1.17 倍.三个品种猕猴桃果实的抗坏血酸当量相差倍数较小,其中徐香猕猴桃果实的抗坏血酸当量最高,海沃德猕猴桃果实的最低.三个品种猕猴桃果实的抗氧化能力由强到弱分别是徐香>哑特>海沃德.采用 T-text 对三个品种之间进行统计学分析,差异显著.

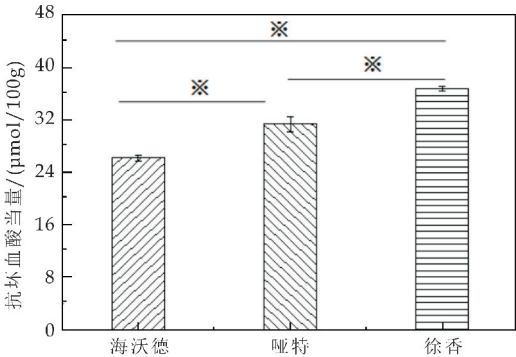


图 6 不同品种猕猴桃对·OH 自由基清除率能力 (\*表示具有显著性差异, $p<0.05$ )

2.4 不同品种猕猴桃果实的  $\text{Cu}^{2+}$  螯合能力

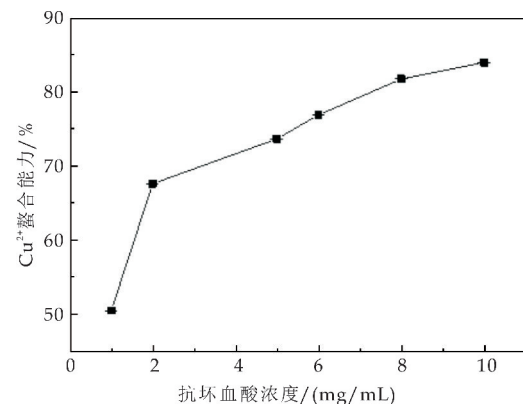
2.4.1  $\text{Cu}^{2+}$  螯合能力变化趋势

抗坏血酸对铜离子螯合有明显的趋势性,随着抗坏血酸浓度的提高,铜离子的螯合能力越来越强.采用线性变化范围的 6 个抗坏血酸浓度点(1~10 mg/mL)的为  $x$  轴, $\text{Cu}^{2+}$  螯合能力为  $y$  轴绘制标准曲线.得回归方程:

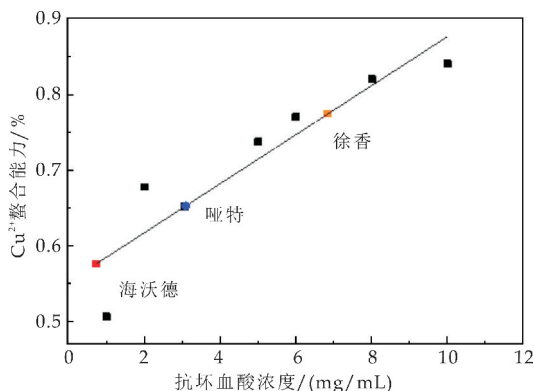
$$y = 0.0324x + 0.5519 \tag{7}$$

式(7)中: $y$ — $\text{Cu}^{2+}$  螯合能力; $x$ —抗坏血酸浓度,mg/mL.

由图 7(b)可知,不同浓度抗坏血酸对  $\text{Cu}^{2+}$  螯合能力不同,在所选的抗坏血酸浓度范围内,抗坏血酸浓度与  $\text{Cu}^{2+}$  螯合能力呈现明显的线性关系.求得海沃德对铜离子的螯合能力和抗坏血酸浓度分别为 57.6%和 0.73 mg/mL,哑特样品为 65.1%和 3.06 mg/mL,徐香样品为 77.3%和 6.83 mg/mL.综上,三个品种猕猴桃果实对  $\text{Cu}^{2+}$  的螯合能力强弱顺序是徐香>哑特>海沃德.



(a) 对 Cu<sup>2+</sup> 螯合能力随抗坏血酸浓度变化趋势



(b) Cu<sup>2+</sup> 螯合能力标准曲线

图 7 不同抗坏血酸浓度对 Cu<sup>2+</sup> 螯合能力变化趋势

#### 2.4.2 不同品种猕猴桃果实的 Cu<sup>2+</sup> 螯合能力

同上,结果如图 8 所示,海沃德、哑特、徐香的抗坏血酸当量分别为 0.73 μmol/100 g、3.06 μmol/100 g、6.83 μmol/100 g。哑特的抗坏血酸当量是海沃德的 4.19 倍,徐香的抗坏血酸当量是海沃德的 9.36 倍,徐香的抗坏血酸当量是哑特的 2.23 倍。再次验证三个品种猕猴桃果实对 Cu<sup>2+</sup> 的螯合能力强弱顺序是徐香>哑特>海沃德。采用 T-text 对三个品种之间进行统计学分析,差异显著。

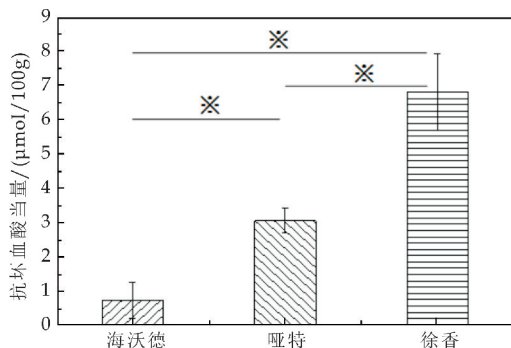


图 8 不同品种猕猴桃对 Cu<sup>2+</sup> 的螯合能力  
(\* 表示具有显著性差异,  $p < 0.05$ )

### 3 结论

结果表明,在一定抗坏血酸浓度范围内,随着抗坏血酸浓度的增加,抗坏血酸清除三种自由基(DPPH·、ABTS<sup>+</sup>·和·OH)的能力以及铜离子螯合能力会增强。到达一定浓度后,趋势会慢慢趋于平缓。此外,海沃德、哑特、徐香三种猕猴桃对·OH自由基的清除能力是最强的,其次是铜离子的螯合能力,最弱的是对 DPPH·和 ABTS<sup>+</sup>·自由基的清除能力。

三个品种猕猴桃之间也有显著差异,徐香猕猴桃 DPPH·自由基清除能力是海沃德猕猴桃的 2.98 倍,是哑特猕猴桃的 1.34 倍。徐香猕猴桃 ABTS<sup>+</sup>·自由基清除能力是海沃德猕猴桃的 2.02 倍,是哑特猕猴桃的 1.10 倍。徐香猕猴桃·OH 自由基清除能力是海沃德猕猴桃的 1.40 倍,是哑特猕猴桃的 1.17 倍。徐香猕猴桃的铜离子螯合能力是海沃德猕猴桃铜离子螯合能力的 9.35 倍,是哑特猕猴桃的 2.23 倍。

从以上实验结果中可以得知,样品的抗氧化能力有显著差异,三个品种的抗氧化能力顺序依次为徐香>哑特>海沃德。该研究为猕猴桃资源的进一步开发和利用提供了技术支撑,也为筛选天然高效的药物和食品抗氧化剂奠定了基础。

### 参考文献

- [1] Miami G, Ercan B. Polyphenol contents and in vitro antioxidant activities of lyophilised aqueous extract of kiwifruit (*Actinidia deliciosa*) [J]. Food Research International, 2011, 44(5): 1482-1489.
- [2] 王 华, 曹 婧, 翟丽娟, 等. 猕猴桃果肉提取物抗氧化活性研究[J]. 华北农学报, 2013, 28(2): 144-149.
- [3] 李吉达, 彭 婷, 赵 玥, 等. 黔野生猕猴桃果酱的制备及体外抗氧化性研究[J]. 食品研究与开发, 2019, 40(3): 119-124.
- [4] 刘世珍. 中华猕猴桃的营养价值[J]. 中国食物与营养, 2003(5): 47-48.
- [5] 李华丽, 魏仲珊, 邓 萍, 等. 猕猴桃的营养价值及其加工应用[J]. 湖南农业科学, 2019(1): 119-122.
- [6] 周跃勇, 王岸娜, 吴立根. 从猕猴桃中提取多酚的研究[J]. 食品研究与开发, 2007, 28(3): 56-60.
- [7] 周晓雯, 曹 沛. 陕西周至猕猴桃营销策略分析[J]. 现代营销, 2019(8): 60-61.
- [8] Geronimo I M, Cornago D F, Rumbaoa R G O. Phenolic content and antioxidant capacity of Philippine potato (*Solanum tuberosum*) tubers[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2009, 22(6): 546-550.

\* 文章编号:2096-398X(2019)06-0053-07

# 传统老坛自然发酵泡菜中真菌群落 结构多样性分析

吕嘉枋, 晁倩文, 刘秉坤, 罗 潇

(陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**传统自然发酵泡菜的菌群较多,对其风味品质影响较大,目前对泡菜中菌群结构多样性研究较多的是以细菌为主,而对其中的真菌群落结构研究较少.本研究采用 Illumina Miseq 高通量测序技术,针对 ITS1(ITS1-ITS2)区基因片段进行扩增,分析研究了陕西省西安地区具有代表性的传统老坛自然发酵泡菜样品(HBZ1、HBZ2、LHL2、LHL5、LHL6)的真菌群落结构多样性.试验结果表明,共鉴定出 178 属的真菌,其中 *Saccharomyces*(酿酒酵母属)在 HBZ1、LHL2、LHL5、LHL6 中的丰度分别为 29.82%、27.04%、27.79%、51.95%;*Dipodascus*(双足囊菌属)在 LHL2、LHL5 中的丰度分别为 5.79%、28.67%;*Issatchenki*(伊萨酵母属)在 LHL2、LHL5、LHL6 中的丰度分别为 30.73%、0.91%、4.30%;*Pichia*(毕赤氏酵母属)在 HBZ1、HBZ2 中的丰度分别为 6.02%、26.37%;*Candida*(念珠菌属)在 LHL5 中的丰度为 24.79%;*Fusarium*(镰刀菌属)在 HBZ1、HBZ2 中的丰度分别为 6.88%、7.33%;*Tomentella*(革菌属)在各样品中的丰度分别为 5.65%、1.78%、4.63%、2.00%、15.85%.可见样品不同,其中的真菌群落结构差异显著.

**关键词:**益生菌; 发酵泡菜; ITS; 群落结构多样性

中图分类号:TS255.54      文献标志码: A

## Diversity analysis of fungal community structure in natural fermented pickles of traditional altar

LV Jia-li, CHAO Qian-wen, LIU Bing-kun, LUO Xiao

(School of Food and Biological Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:** Traditional natural fermented kimchi has more bacterial flora and has a greater impact on its flavor and quality. At present, the research on the structure diversity of the flora in kimchi is mainly based on bacteria, but there are few studies on the fungal community structure. This study used Illumina Miseq high-throughput sequencing technology to amplify gene fragments in the ITS1 (ITS1-ITS2) region. The fungal community structure diversity of the traditional old altar natural fermented kimchi samples (HBZ1, HBZ2, LHL2, LHL5, LHL6) in Xi'an, Shaanxi Province was analyzed. The test results showed that a total of 178

genera were identified. The abundances of *Saccharomyces* in HBZ1, LHL2, LHL5, and LHL6 were 29.82%, 27.04%, 27.79%, and 51.95%. The abundance of *Dipodascus* in LHL2 and LHL5 was 5.79% and 28.67%. The abundance of *Issatchenki* in LHL2, LHL5, and LHL6 was 30.73%, 0.91%, and 4.30%. The abundance of *Pichia* in HBZ1 and HBZ2 was 6.02% and 26.37%. The abundance of *Candida* in LHL5 is 24.79%. The abundance of *Fusarium* in HBZ1 and HBZ2 was 6.88% and 7.33%. The abundance of *Tomentella* in each sample was 5.65%, 1.78%, 4.63%, 2.00%, 15.85%. It can be seen that the samples are different, and the fungal community structure is significantly different.

**Key words:** probiotics; fermented kimchi; ITS; community structure diversity

0 引言

泡菜是不同蔬菜经多菌群微生物发酵而成的发酵食品,不同地域条件、发酵方式、原辅料等对菌群均有一定影响,进而对其风味和质量产生影响<sup>[1]</sup>.因此,对泡菜菌群的研究具有重要的理论与实际意义.目前,对泡菜中菌群的研究大多集中在细菌方面,主要通过传统分离方法、通量测序法和PCR-DGGE等方法,研究细菌群落组成、优势菌群及其与产品质量的关系<sup>[2-8]</sup>.泡菜中乳酸菌种类及含量直接影响到泡菜的质量,发酵过程中乳酸积累导致坛内pH降低,从而抑制一些腐败菌的生长<sup>[9,10]</sup>,而且乳酸菌对于发酵泡菜的品质形成发挥多重作用,如增进营养价值、改善食品风味等,对产品质量的提高起到了重要作用<sup>[11-19]</sup>.

但是,传统泡菜发酵的菌群除了细菌的主要作用以外,还有其他菌群的参与.已有研究报道,在泡菜发酵前期或取样和加样导致的发酵坛内氧分压较大时,有利于酵母菌的生长,且发酵过程中的有益酵母菌有利于泡菜品质和风味的形成,影响产品的质地和储藏<sup>[20]</sup>,但是酵母菌较多时,泡菜感官明显降低<sup>[21]</sup>.

例如,高术杰<sup>[22]</sup>对人工发酵蔬菜的研究进展进行分析,论述了泡菜中酵母菌的研究进展,结果表明,发酵前期酵母菌属主要为异常汉逊酵母、德式酵母、罗斯酵母等,随着发酵时间增长,酵母菌成倍增长;孟霞等<sup>[23]</sup>采用18S rDNA对青菜泡菜样品真菌菌群进行研究,发现德巴利世酵母和假丝酵母在发酵前期占主要优势.近期,李恒等<sup>[2]</sup>采用高通量测序方法分析了连续发酵20代泡菜母水真菌群落结构多样性,结果表明酿酒酵母属和假丝酵母属为主要的优势菌,其中酿酒酵母属随着连续发酵次数的增加丰度由91%上升至99%.可见,泡菜中真菌种群的显著差异直接影响产品的质量及其安全性等<sup>[24,25]</sup>.张勇等<sup>[26]</sup>采用26S rDNA对传统发

酵浆水中酵母菌进行研究,结果表明主要有地霉属、毕赤酵母属、阿氏丝孢酵母、解脂假丝酵母、伊萨酵母.

因此,本研究为揭示陕西西安地区市售泡菜产品中真菌菌群结构多样性,以具有代表性的市售传统老坛自然发酵泡菜为试验样品,采用Illumina Miseq高通量测序技术,分析其真菌群落结构多样性,为进一步研究泡菜发酵过程中真菌菌群结构对其质量及其安全性的影响奠定基础.

1 材料与方法

1.1 供试样品

通过前期工作对在西安不同地区采集的30个泡菜样品中的菌群形态的显微观察和感官评定,本研究试验样品的选取是根据样品中菌群形态多样性、采样地点分布、配方中的蔬菜主料和添加的辅料组成以及感官等方面,选取了其中的5种泡菜样品.其编号及配方如表1所示.

表 1 五种市售传统发酵泡菜样品

| 样品编号 | 配方                         | 采样地点 |
|------|----------------------------|------|
| HBZ1 | 莲花白、八角、香叶、桂皮、草果、盐、白糖、白酒、泡椒 | 湖北庄  |
| HBZ2 | 莲花白、红萝卜、白萝卜、盐、白糖           | 长安县  |
| LHL2 | 莲花白、花椒、盐、白糖、白酒             | 三桥镇  |
| LHL5 | 莲花白、红辣椒、鸡精、盐、白糖、花椒         | 纺织城  |
| LHL6 | 莲花白、花椒、小米椒、盐、冰糖            | 回民街  |

1.2 试剂

FastDNA<sup>®</sup> Spin Kit for Soil 试剂盒:Mpbio公司;AxyPrepDNA 试剂盒:AXYGEN公司;2×Taq PCR MasterMix 染料:Biomed公司;NEBNext Ultra II DNA Library Prep Kit 试剂盒:NEB;AMPure<sup>®</sup> XP 试剂盒:Beckman Coulter公司;Agilent DNA 1000 Kit 试剂盒:KAPA;HT DNA-Extended Range LabChip 试剂盒:PerkinElmer;MiSeq<sup>®</sup> Reagent Kit v3 (600 cycle)(PE300)试剂盒:Illumina;MiSeq Reagent Kit v2 (500cycle)试剂盒:Illumina.



1.3 仪器与设备

高通量二代测序仪, MiSeq, illumina 公司; 凝胶成像分析系统, JY04S-3C, 北京君意东方电泳设备有限公司; 核酸电泳仪, JY600C, 北京君意东方电泳设备有限公司; 冷冻离心机, 5430R, Eppendorf 公司。

1.4 实验方法

真菌群落结构多样性分析: 分别采用 PCR 扩增 ITS1(ITS 1-ITS 2)区基因片段并进行 Illumina 高通量测序分析真菌群落结构多样性。

1.4.1 基因组 DNA 的抽提

采用基因组提取试剂盒, 参照说明书, 提取样品总 DNA, 然后利用 1% 琼脂糖凝胶电泳进行检测。

1.4.2 PCR 扩增及 Illumina 测序

对样品基因组扩增 ITS1(ITS1-ITS2)区, 引物序列为 5'-CTTGGTCATTTAGAGGAAGTAA-3' 和 5'-TGCGTTCTTCATCGATGC-3'。

25  $\mu$ L PCR 扩增反应体系: DNA 样品 X (30 ng), Forward Primer (5  $\mu$ M) 1  $\mu$ L, Reverse Primer (5  $\mu$ M) 1  $\mu$ L, BSA (2 ng/ $\mu$ L) 3  $\mu$ L, 2xTaq Plus Master Mix 12.5  $\mu$ L, ddH<sub>2</sub>O (7.5-X)  $\mu$ L。

扩增程序: 94  $^{\circ}$ C 预变性 5 min; 94  $^{\circ}$ C 变性 30 s, 50  $^{\circ}$ C 退火 30 s, 72  $^{\circ}$ C 延伸 60 s, 32 个循环; 72  $^{\circ}$ C 最终延伸 7 min, 4  $^{\circ}$ C 保温。每个样品 3 个重复, 将同一样本的 PCR 产物混合后用 1% 琼脂糖凝胶电泳检测。

PCR 产物合并: 参照电泳初步定量结果, 将 PCR 产物检测定量, 之后按照每个样本的测序量要求, 进行相应比例的混合。

Miseq 文库构建及 Miseq 测序: 将合并的 PCR 产物按照建库试剂盒说明书进行文库制备, 针对已构建文库, 用试剂盒进行 Miseq 测序。

1.4.3 生物信息学统计分析

对 Miseq 测得的 fq 数据根据 PE 测序的 overlap 关系将成对的序列拼接 (merge) 成一条序列。同时对序列质量及拼接效果进行质控过滤, 根据序列首尾两端的 barcode 和引物区分样品, 并调整序列方向。用 usearch 按照 97% 相似性序列进行 OTU 聚类 (不含单序列) [27-28], 得到代表序列再将其全部序列按照 97% 相似度 map 到 OTU 上形成 OTU 列表。进一步对微生物测序进行深度分析, 并依次在 kingdom (界)、phylum (门)、class (纲)、order (目)、family (科)、genus (属)、species (种) 分类水平上统计各个发酵蔬菜样品的群落组成 ( $\alpha$

群落结构多样性), 包括计算 Chao, Ace, Shannon, Simpson 指数, 分析细菌群落丰度和群落结构多样性并计算 Coverage 评估测序深度 [29]; 根据多个样本中所共有及特有的 OTU 数目, 绘制韦恩图, 并结合属水平上的菌群组成柱状图、核心属分布热图、属水平下样本聚类树与柱状图组合分析图, 分析菌群的群落结构多样性 [29]。

2 结果与讨论

2.1 PCR 扩增产物

分别对 5 种传统发酵泡菜样品的总基因组进行提取, 并针对 ITS1(ITS1-ITS2)区基因片段进行 PCR 扩增, 根据不同测序数据类型选用不同的参考数据库用 usearch 软件去除嵌合体, 通过 mothur 去掉长度较小的 tags; 首先对测得的 fq 数据进行过滤处理, 过滤 read 尾部质量值 20 以下的碱基, 设置 50 bp 的窗口, 如果窗口内的平均质量值低于 20, 从窗口开始截去后端碱基, 过滤质控后 50 bp 以下的 read; 然后根据 PE 测序的 overlap 关系将成对的序列拼接 (merge) 成一条序列。其每个样本 3 个重复, 将同一样本的 PCR 产物混合后用 2% 琼脂糖凝胶电泳检测, 使用 AxyPrepDNA 凝胶回收试剂盒 (AXYGEN 公司) 切胶回收 PCR 产物, Tris\_HCl 洗脱, 2% 琼脂糖电泳检测, 结果如图 1 所示。

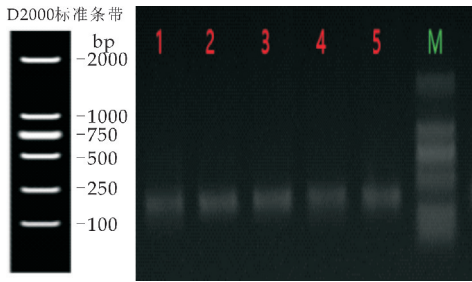


图 1 五种传统发酵泡菜样品真菌基因组 PCR 产物电泳图

由图 1 可知, 五种样品在 250~500 bp 对应的位置都有清晰的条带, 证明 PCR 产物目的条带大小正确, 浓度合适, 为后续实验的准确性提供了保障。

2.2 真菌群落  $\alpha$ -群落结构多样性分析

通过单样品的多样性分析 ( $\alpha$  多样性) 可以反映微生物群落的丰度和多样性 [29], 其中 Chao1 即菌种丰富度指数, 用以估计群落中的 OTU 数目。五种传统发酵泡菜样品真菌群落  $\alpha$ -群落结构多样性分析见表 2 所示。

表 2 五种传统发酵泡菜样品中真菌群落结构多样性指数

| Final tags |        | 菌群丰度指数            | 测序深度指数              | 群落结构多样性指数         |
|------------|--------|-------------------|---------------------|-------------------|
|            |        | chao1             | goods coverage      | shannon           |
| HBZ1       | 21 089 | 535.712 743 366 2 | 0.996 180 592 139 9 | 5.528 979 385 708 |
| HBZ2       | 21 089 | 509.042 958 819 1 | 0.996 823 306 29    | 5.741 893 132 815 |
| LHL2       | 21 089 | 515.611 472 824 4 | 0.993 778 316 299 6 | 4.186 850 874 91  |
| LHL5       | 21 089 | 351.396 879 657 1 | 0.994 921 504 583 3 | 3.019 901 890 17  |
| LHL6       | 21 089 | 493.710 745 941 1 | 0.994 247 181 540 4 | 3.614 334 144 462 |

由表 2 可知,测试的五种样品,测序深度均在 0.993 以上,能够代表各样品中真菌种群的真实情况.真菌菌群落群落结构多样性指数(OTUs、Chao、Shannon)对比表现出明显的差异,结果为 HBZ1 样品的菌群丰度指数最高,其次是 HBZ2 和 LHL2,样品 LHL5、LHL6 的菌群丰度指数最低.表明 HBZ1 样品中真菌菌群较多,HBZ2、LHL2 次之,LHL5、LHL6 较少.

2.3 OTUs 统计及分类学分析

OTU(Operational Taxonomic Units)通常对 97%的相似水平下的 OTU 进行生物信息统计分析.本实验对五种样品的有效数据进行聚类总共得到 580 个 OTUs,样品共有 OTU 165 个,分为 7 个门、22 个纲、62 个目、118 个科、178 个属、321 个种.

2.4 样品 OTU 分布 Venn 图

Venn 图<sup>[30]</sup>可用于统计多个样本中所共有和独有的 OTU 数目,可以比较直观的表现环境样本的 OTU 数目组及其样本或分组之间的重叠情况.分析五种样品共有 OTU,采用 R 语言工具统计和作图绘制 OTU 分布 Venn 图,结果如图 2 所示.由图 2 可以看出,五种样品共有 OUT 165 个,两两样品间也存在共同的 OTU.其中 HBZ1、HBZ2、LHL2、LHL5、LHL6 特有 OTU 分别为 10、6、9、5、2 个.

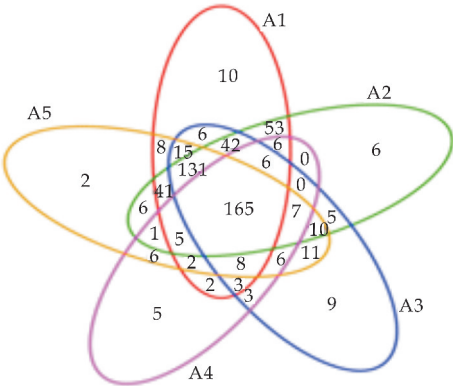


图 2 五种传统发酵泡菜样品 OTU 分布 Venn 图

2.5 五种传统发酵泡菜样品真菌群落结构分析

根据分类学分析结果,可以得知一个或多个样本在各分类水平上的分类学比对情况.因此,可以使用统计学的分析方法,观测样本在不同分类水平上的群落结构<sup>[31]</sup>.采用 R 语言作图工具,本文从门、纲、目、科、属等五个水平上作柱状图,五种样品在不同水平上的真菌组成结果如图 3~7 所示.

在门分类水平上,五种样品共注释到明确地位的 7 个门的真核微生物,分别是 Ascomycota(子囊菌门)、Chytridiomycota(壶菌门)、Glomeromycota(球囊菌门)、Rozellomycota、Basidiomycota(担子菌门)、Olpidiomycota、Mortierellomycota(鞭毛菌门).优势菌占比情况如图 3 所示,其中 Ascomycota 占绝对优势,在 HBZ1、HBZ2、LHL2、LHL5、LHL6 中的丰度依次是 82.72%、85.76%、89.16%、90.89%、77.32%,其次是 Basidiomycota,在各样品中的丰度依次是 9.83%、6.34%、8.65%、8.50%、20.24%.由检测结果可知,五种样品中的绝对优势菌群均为 Ascomycota(子囊菌门),而 HBZ1 和 HBZ2 菌群种类差别不大,说明在门水平上五种样品的菌群丰富度差别不是很显著.而李恒等<sup>[2]</sup>对四川地区泡菜研究结果表明,在泡菜发酵过程中,真菌群落在门水平上的变化规律为,Ascomycota 占绝对优势,所占比例在达到 99%以上,是泡菜中主要真菌群类,这与本文的研究结果较为相似.但是还有不足 1%的其他门的真菌与本研究结果有一定差异,可能是地域、原辅料等不同所致.

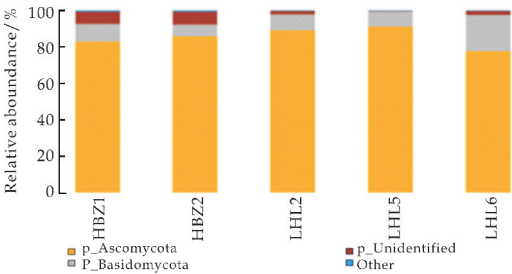


图 3 五种传统发酵泡菜样品在门的水平上的真菌组成

在纲分类水平上,五种样品共注释到明确地位

的 22 个纲, 还有未鉴定到纲水平的 OTU. 占比情况如图 4 所示. 其中 Saccharomycetes(酵母纲) 占绝对优势, 在 HBZ1、HBZ2、LHL2、LHL5、LHL6 中的丰度依次是 39.12%、37.77%、74.45%、87.51%、60.29%; 其次 Sordariomycetes(粪壳菌纲) 占优势, 在上述各样品中的丰度依次是 26.87%、31.39%、4.93%、1.56%、6.28%; Agaricomycetes(伞菌纲) 占比仅次于 Sordariomycetes, 在各样品中的丰度依次为 8.65%、5.18%、7.94%、3.26%、19.43%. 此外还检测到丰度较低的其他纲的真菌等. 表明五种样品在纲水平上的优势菌群较为相似, 而在 LHL2、LHL5 和 LHL6 中菌群相对较少, 且酵母菌占绝对优势, 这可能主要是由于其中加入了花椒、白酒等辅料, 且依据相关文献[32]可知, 花椒、白酒等具有一定的抑菌作用, 导致样品中菌群种类减少.

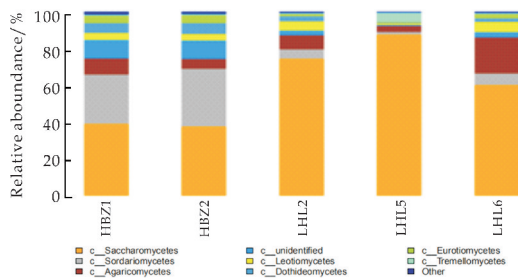


图4 五种传统发酵泡菜样品在纲的水平上的真菌组成

在目分类水平上,注释到明确分类地位的有 62 个目,占比情况如图 5 所示。其中 Saccharomycetales(酵母菌目)占绝对优势,在 HBZ1、HBZ2、LHL2、LHL5、LHL6 中的丰度依次是 39.12%、37.77%、74.45%、87.51%、60.29%;Hypocreales(竹盖菌目)占优势,在上述各样品中的丰度依次为 17.12%、18.98%、3.35%、0.51%、4.43%;Thelephorales(革菌目)在 LHL6 中的丰度较高,为 17.76%,在 HBZ1 中丰度为 6.13%,在 HBZ2 中丰度为 2.20%、在 LHL2 中的丰度为 5.95%、在 LHL5 中的丰度为 2.08%。Helotiales(柔膜菌目)在上述各样品中的丰度分别为 3.03%、2.98%、4.61%、0.91%、5.16%;Pleosporales(隔孢腔菌目)所占丰度依次为 3.47%、3.79%、2.25%、0.40%、1.53%;Sordariales(粪壳菌目)所占丰度依次是 2.68%、3.22%、0.49%、0.04%、0.87%;由上述分析结果可知,HBZ1 和 HBZ2 样品中菌群结构较相似,菌群结构较复杂,其主要原因是样品 HBZ1 中的辅料较多,这些辅料对菌群有促生长作用,样品 HBZ2 中的原料较多,除了莲花白以外,

还加入了白萝卜和红萝卜,对菌群均有促生长作用.而 LHL2、LHL5 和 LHL6 中菌群丰富度相对较低,其中 LHL5 中菌群最少,因该样品中加入了花椒、红辣椒、鸡精这几种辅料,有资料表明,这几种辅料均有一定的抑菌性<sup>[32]</sup>.

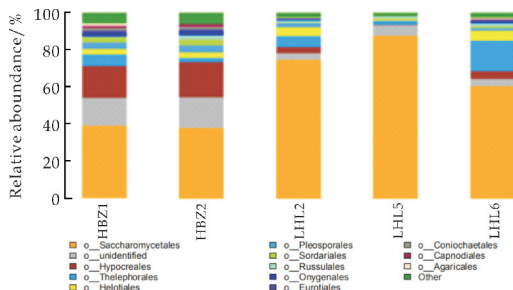


图5 五种传统发酵泡菜样品在目的水平上的真菌组成

在科分类水平上,被注释到明确分类地位的有 118 个科,占比情况如图 6 所示. 其中 Saccharomycetaceae(酵母菌科)在 HBZ1、LHL2、LHL6 占绝对优势,丰度分别为 30.14%、57.78%、56.24%,在 LHL5 中占优势,丰度为 28.70%;Dipodascaceae(双足囊菌科)在 HBZ2、LHL2、LHL5 中占优势,丰度分别为 10.17%、13.22%、28.80%;Pichiaceae(毕赤酵母科)在 HBZ2 中占绝对优势,丰度为 26.37%,在 HBZ1 中占优势,丰度为 6.02%;Thelephoraceae(革菌科)在各样品中占优势,在 HBZ1、HBZ2、LHL2、LHL5、LHL6 中的丰度依次是 6.13%、2.20%、5.95%、2.08%、16.48%;Saccharomycetales fam Incertae sedis(酿酒酵母科)在 LHL5 中占绝对优势,丰度为 24.79%;Nectriaceae(丛赤壳科)在 HBZ1、HBZ2 中占优势,丰度分别为 10.49%、11.54%;由上述分析结果可知,在科水平上,占绝对优势的为酵母菌科,但是在不同样品中丰度均不相同,其他科的真菌在不同样品中的丰度不尽相同,这与样品的主辅料成分有关.

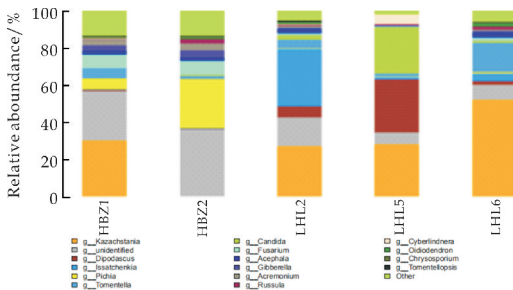


图6 五种传统发酵泡菜样品在科的水平上的真菌组成

在属分类水平上,被注释到明确分类地位的有 178 个属,占比情况如图 7 所示,核心属及其分类



水平 heatmap 图如图 8 所示。其中 *Saccharomyces*(酵母属)在 HBZ1、LHL2、LHL5、LHL6 中的丰度分别为 29.82%、27.04%、27.79%、51.95%；*Dipodascus*(双足囊菌属)在 LHL2、LHL5 中占优势，丰度分别为 5.79%、28.67%；*Issatchenkia*(伊萨酵母属)在 LHL2、LHL5、LHL6 中占优势，丰度分别为 30.73%、0.91%、4.30%；*Pichia*(毕赤酵母属)在 HBZ1、HBZ2 中占优势，丰度分别为 6.02%、26.37%；*Tomentella*(革菌属)在各样品中的丰度分别为 5.65%、1.78%、4.63%、2.00%、15.85%。*Candida*(念珠菌属)在 LHL5 中的丰度为 24.79%；*Fusarium*(镰刀菌属)在 HBZ1、HBZ2 中的丰度分别为 6.88%、7.33%；表明在样品 HBZ1、LHL2、LHL5 和 LHL6 中的优势菌群仍然是酵母菌属，而在 LHL2 中并未检测到酵母菌属，这主要是 LHL2 中的原料与其余四种样品差异较大造成的，而其余优势菌群与科水平鉴定结果较为相似。

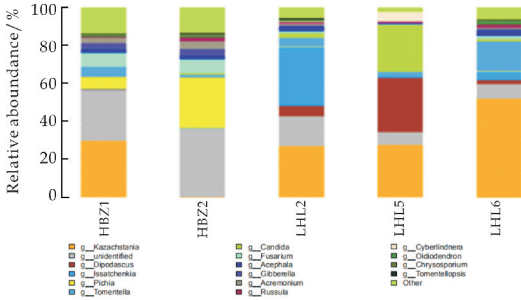


图 7 五种传统发酵泡菜样品在属的水平上的真菌组成

图 8 显示了五种样品属水平下样本聚类树与柱状图的分析情况。由图 8 可知，在属水平，左侧的聚类结果一致，分为三大枝，其中 HBZ1 与 HBZ2 聚在一枝，LHL2、LHL5 聚在同一枝，LHL6 为一枝，说明 HBZ1 与 HBZ2 真菌组成在属水平上较为相似，LHL2、LHL5 真菌组成在属水平上较为相似。

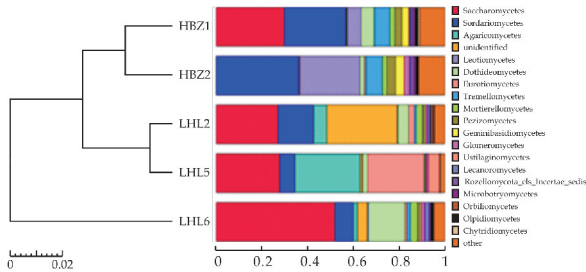


图 8 真菌属水平下样本聚类树与柱状图组合分析图

Heatmap<sup>[33]</sup>可以用颜色变化来反映物种或样

本间丰度相似性聚类，将聚类后数据表示在 heatmap 图上，采用 R 语言 vegan 包，vegdist 和 hclust 进行距离计算和聚类分析；得到五种样品真菌核心属及其分类水平 heatmap 图如图 9 所示。图 9 中每一行代表不同的属，不同的颜色代表丰度不同，其中从蓝色到红色所代表的丰度值逐渐增加。从图 9 可以明显看出，不同真菌属在各样品中所占丰度不同。其中，*Pichia* 毕赤酵母样品 HBZ2 中丰度较高，而 *Dipodascus*(双足囊菌属)和 *Candida*(念珠菌属)样品 LHL5 中丰度较高，而 *Kazachstania*(哈萨克斯坦酵母)在 HBZ1、LHL2、LHL5 和 LHL6 中丰度较高，*Issatchenkia*(伊萨酵母属)在 LHL2 丰度较高，*Tomentella*(革菌属)在 LHL6 中丰度相对较高，而在其他四种样品中丰度较低。这说明样品不同，其在属水平真菌核心属差别还是比较显著。

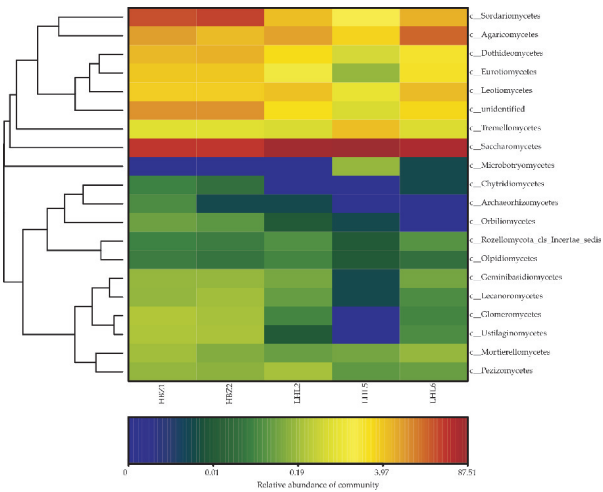


图 9 真菌核心属及其分类水平 heatmap 图

3 结论

采用 Illumina Miseq 高通量测序技术分析，研究了陕西省西安地区市售传统发酵泡菜样品 HBZ1、HBZ2、LHL2、LHL5、LHL6 的真菌群落结构多样性，结果共鉴定出了 178 属真菌。采样地点和原辅料不同对真菌菌群结构均有一定的影响。五种样品真菌群落结构有显著差异，但其中的优势真菌均为酵母菌，70% 以上的真菌在各样品中的丰度分别为，HBZ1 中 *Saccharomyces*(酵母属) 29.82%、*Pichia*(毕赤氏酵母属)6.02%、*Fusarium*(镰刀菌属)6.88%、*Tomentella*(革菌属)5.65%；HBZ2 中 *Pichia*(毕赤氏酵母属)26.37%、*Fusarium*(镰刀菌属)7.33%、*Tomentella*(革菌属)1.78%；LHL2 *Saccharomyces*(酿酒酵母属)27.04%、*Dipodascus*(双足囊菌属)5.79%、*Is-*



satchenki(伊萨酵母属)30.73%、*Tomentella*(革菌属)4.63%; LHL5 中 *Saccharomyces*(酿酒酵母属)27.79%、*Dipodascus*(双足囊菌属)28.67%、*Issatchenki*(伊萨酵母属)0.91%、*Candida*(念珠菌属)24.79% *Tomentella*(革菌属)2.00%; LHL6 中 *Saccharomyces*(酿酒酵母属)51.95%、*Issatchenki*(伊萨酵母属)4.30%、*Tomentella*(革菌属)15.85%。

参考文献

[1] 张先琴,张小平. PCR-DGGE 分析四川地区家庭制作泡菜中生物多样性[J]. 食品科学,2013,34(12):129-134.

[2] 李 恒,陈 功,伍亚龙,等. 高通量测序方法研究传统四川泡菜母水中微生物群落的动态变化[J]. 食品科学,2018,39(24):131-138.

[3] 佟婷婷,田丰伟,王 刚,等. 基于宏基因组分析四川泡菜母水作引子的泡菜发酵过程中细菌群落结构多样性变化[J]. 食品工业科技,2015,36(21):173-177.

[4] 梁小波,王智能,杨伟伟,等. 抗氧化活性乳酸菌的分离鉴定及其在泡菜发酵中的应用[J]. 现代食品科技,2016,32(12):225-233.

[5] 张蓓蓓,王 柱,王宪斌,等. 四川地区泡菜微生物的群落结构多样性分析[J]. 食品与发酵科技,2016,52(1):1-5,10.

[6] 盛海圆,郭艳萍,常 艳,等. 传统泡菜中乳酸菌多样性的分析[J]. 中国微生态学杂志,2010,22(7):580-582.

[7] 张其圣,陈 功,申文熹,等. 低盐泡菜乳酸菌群落演变及其优势菌群的探讨[J]. 中国食品学报,2018,18(9):109-119.

[8] Nguyen D T, Van H K, Cnockaert M, et al. A description of the lactic acid bacteria microbiota associated with the production of traditional fermented vegetables in Vietnam [J]. International Journal of Food Microbiology,2013,163(1):19-27.

[9] 毛丙永,殷瑞敏,赵 楠,等. 四川老卤泡菜基本理化指标及特征菌群分离鉴定[J]. 食品与发酵工业,2018,44(11):22-27.

[10] 何鹏晖,库 晓,钱 杨,等. 发酵蔬菜中腐败微生物及其防控的研究进展[J]. 食品工业科技,2017,38(11):374-378.

[11] 叶 陵,李 勇,王蓉蓉,等. 我国传统发酵蔬菜中乳酸菌群落结构多样性的研究进展[J]. 食品科学,2018,39(15):306-311.

[12] 裴乐乐,罗青春,孟 霞,等. 不同原料四川发酵泡菜的细菌群落结构多样性分析[J]. 中国调味品,2016,41(2):39-43.

[13] 刘春燕,戴明福,夏 姣,等. 不同乳酸菌接种发酵泡菜风味的研究[J]. 食品工业科技,2015,36(7):154-158.

[14] 张 安,梁会朋,孟 霞,等. 应用 16S rDNA 克隆文库技术解析四川泡菜发酵过程中的细菌多样性[J]. 中国调味品,2017,42(2):1-6.

[15] Ablo A M, Ana B F, Ana H B, et al. Interaction between dairy yeasts and lactic acid bacteria strains during milk fermentation[J]. Food Control,2008,19:62-70.

[16] 何 玲,李勤振. 浆水芹菜发酵过程中优势菌群的分离、鉴定及变化[J]. 食品科技,2010,35(5):36-40.

[17] 胡晓清,潘 露,王汝毅. 发酵蔬菜中乳酸菌的功能性与安全性研究进展[J]. 现代食品科技,2012,28(11):1 606-1 611.

[18] 荆雪娇,李艳琴,燕平梅,等. 传统发酵蔬菜微生物群落结构分析[J]. 食品与发酵科技,2016,52(1):28-32.

[19] 凌洁玉,龚文秀,包梦莹,等. 泡菜中乳酸菌的分离鉴定及其抗氧化能力的比较研究[J]. 中国调味品,2015,40(7):32-36.

[20] 张兰威. 发酵食品[M]. 哈尔滨:哈尔滨工程大学出版社,1997:132-151.

[21] 张文娟,陈安特,韩宇琴,等. 酿酒酵母对萝卜泡菜发酵的影响[J]. 食品与发酵工业,2017,43(8):134-137.

[22] 高木杰. 人工发酵蔬菜的研究进展分析[J]. 科学与财富,2017(6):272.

[23] 孟 霞,裴乐乐,张 安,等. 泡菜发酵过程中真菌群落结构研究及优势真菌菌群变化分析[J]. 中国调味品,2017,42(3):49-54.

[24] 刘春燕,戴明福,夏 姣,等. 传统四川泡菜发酵过程中酵母菌分离鉴定[J]. 食品工业科技,2015,36(5):171-174.

[25] 张 鹏,张兰威,吴海波. 香辛料对四川泡菜中酵母菌生长的影响[J]. 中国调味品,2007,32(6):28-31.

[26] 张 勇,吕嘉桢,闫亚梅,等. 传统发酵浆水中乳酸菌和酵母菌的分离与鉴定[J]. 中国食品学报,2017,17(6):180-185.

[27] Edgar R C. Search and clustering orders of magnitude faster than BLAST. [J]. Bioinformatics,2010,26(19):2 460-2 461.

[28] Edgar R C. Uparse: Highly accurate OTU sequences from microbial amplicon reads[J]. Nature Methods,2013,10(10):996-998.

[29] Schloss P D, Gevers D, Westcott S L. Reducing the effects of PCR amplification and sequencing artifacts on 16S rRNA-based studies[J]. Plos One,2013,12(6):e27310.

[30] Fouts D E, Szpakowski S, Purushe J, et al. Next generation sequencing to define prokaryotic and fungal diversity in the bovine rumen[J]. Plos One,2012,11(7):1-10.

[31] Oberauner L, Zachow C, Lackner S, et al. The ignored diversity: Complex bacterial communities in intensive care units revealed by 16S pyrosequencing[J]. Sci Rep,2013,3(3):1 413.

[32] 张 婷,李 晓,许 航,等. 天然复合香辛料对低盐四川泡菜内微生物菌系的影响研究[J]. 中国调味品,2018,43(8):17-21.

[33] Jami E, Israel A, Kotser A, et al. Exploring the bovine rumen bacterial community from birth to adulthood[J]. Isme Journal,2013,7(6):1 069-1 079.

【责任编辑:蒋亚儒】

\* 文章编号:2096-398X(2019)06-0060-06

# 响应面法优化杏鲍菇粗多糖提取条件及其体外活性

龚 频<sup>1</sup>, 王思远<sup>1</sup>, 陈雪峰<sup>1\*</sup>, 常相娜<sup>1</sup>, 刘楠楠<sup>1,2</sup>

(1. 陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 渭南师范学院 化学与材料学院, 陕西 渭南 714000)

**摘 要:**多糖是杏鲍菇的主要提取物,其具有多种生理活性.为提取杏鲍菇多糖,采用水提醇沉法对多糖进行了提取,研究了提取温度、提取时间以及料液比对杏鲍菇多糖得率的影响,并在此单因素水平的基础上,采用响应面法对杏鲍菇多糖提取条件进行优化.此外,还对提取所得的粗多糖进行体外抗氧化及降糖活性试验.研究表明,采用水提醇沉法的最优条件为提取时间 3 h、料液为 1 : 40(g/mL)、提取温度 40 ℃.此条件下的粗多糖的得率为 5.9%;杏鲍菇多糖对 DPPH 和羟自由基有良好的清除能力,呈现出一定的剂量效应,清除能力随着浓度的增高而加强;对  $\alpha$ -葡萄糖糖苷酶也具有一定的抑制作用.

**关键词:**杏鲍菇;粗多糖;提取;响应面法;生物活性

**中图分类号:**TS219      **文献标志码:**A

## Optimization of crude polysaccharide extraction conditions from pleurotus eryngii by response surface methodology and its vitro activities

GONG Pin<sup>1</sup>, WANG Si-yuan<sup>1</sup>, CHEN Xue-feng<sup>1\*</sup>, CHANG Xiang-na<sup>1</sup>, LIU Nan-nan<sup>1,2</sup>

(1. School of Food and Biological Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. School of Chemistry and Materials, Weinan Normal University, Weinan 714000, China)

**Abstract:** The main extract of pleurotus eryngii-polysaccharide has a variety of physiological activities. In order to extract the polysaccharide of pleurotus eryngii, the polysaccharide was extracted by water extraction and alcohol precipitation method. The effects of extraction temperature, extraction time and ratio of material to liquid on the yield of pleurotus eryngii polysaccharide were studied. Based on the single factor level, the response surface optimization was used to optimize the extraction conditions of pleurotus eryngii polysaccharides. The crude polysaccharide obtained by the extraction was tested for anti-oxidation and hypoglycemic activity in vitro. The results showed that the optimal extraction time was 3 h, the ratio of material to liquid was 1 : 40 (g/mL), and the extraction temperature was 40 ℃. The yield of the crude polysaccharide under this condition was 5.9%; The crude polysaccharide of pleurotus eryngii has a good ability to scavenge DPPH and hydroxyl radicals, showing a certain

\* 收稿日期:2019-05-20

基金项目:国家农业部农产品加工重点实验室开放基金项目(2017KF-07); 陕西省科技厅农业领域科技计划项目(2017NY-103, 2017NY-146); 陕西省教育厅专项科研计划项目(19JK0290); 陕西省西安市未央区科研创新基金项目(201827); 国家级大学生创新创业训练计划(12165)

作者简介:龚 频(1983—),女,湖南邵阳人,副教授,博士,研究方向:食品营养与健康

通讯作者:陈雪峰(1964—),男,四川武胜人,教授,博士,研究方向:食品功能成分与食品生物技术,chenxf@sust.edu.cn

dose effect, and the scavenging ability is enhanced with the increase of concentration; it also has a certain inhibitory effect on  $\alpha$ -glucosidase.

**Key words:** pleurotus eryngii; crude polysaccharide; extraction; response surface method; biological activity

## 0 引言

杏鲍菇(*Pleurotus eryngii*)是一种药食两用的大型食用真菌<sup>[1]</sup>,其又名刺芹侧耳,有“菇中之王”的美称,属于担子菌亚门、担子菌纲、层菌亚纲、无隔担子菌亚、纲伞菌目、侧耳科、侧耳属食用菌<sup>[2]</sup>.杏鲍菇肉质肥美,具有杏仁味与鲍鱼味,故称之为杏鲍菇<sup>[3]</sup>,并且营养丰富,其营养成分有多糖、蛋白质、矿物质、微量元素、维生素、萜类化合物以及多肽等多种物质,且含有较低的脂肪<sup>[4-8]</sup>.

作为杏鲍菇子实体的主要提取物之一,杏鲍菇多糖具有多种生理活性,比如抗肿瘤活性<sup>[9]</sup>、降血糖作用<sup>[10]</sup>、降血脂作用以及抗氧化作用等,在药理方面均发挥着重要作用.

杏鲍菇多糖的提取方法有多种,主要有水提醇沉法<sup>[11,12]</sup>、微波辅助提取<sup>[13]</sup>、酶解法<sup>[14,15]</sup>、碱提法<sup>[16,17]</sup>、超临界流体萃取法等,但是由于微波辅助提取以及超临界流体萃取方法对设备要求较高,增加了提取成本,并且微波辅助等的提取方法过程较为强烈,有可能会对多糖造成破坏;酶解法对提取条件的要求比较严苛,酶的种类以及提取温度等都会影响提取效果;碱提法会用到大量的有机溶剂.

因此,本文采用实验室较为成熟的水提醇沉法对杏鲍菇多糖进行提取,确定影响提取效果的单因素,在单因素水平的基础上,采用响应面优化法对提取效果进行优化,建立最佳的提取工艺,同时对杏鲍菇粗多糖进行体外抗氧化及降糖活性研究,为杏鲍菇多糖的利用开发提供相应的理论依据.

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

新鲜杏鲍菇(四川成都),购于西安市润家超市;无水乙醇(分析纯),天津市天力化学试剂有限公司;硫酸亚铁(分析纯),天津市天力化学试剂有限公司;磷酸氢二钠(分析纯),西安化学试剂厂;磷酸二氢钠(分析纯),西安化学试剂厂;水杨酸(分析纯),天津市天力化学试剂有限公司;抗坏血酸 Vc(分析纯),西安化学试剂厂;30%  $H_2O_2$ (分析纯),天津市天力化学试剂有限公司;水合三氯化铁(分析纯),天津市科密欧化学试剂有限公司;正丁醇(分析纯),天津市天力化学试剂有限公司;氯仿(分析纯),天津市天力化学试剂有限公司;阿卡波糖,上海植信化工有限公司; $\alpha$ -葡萄糖苷酶,湖北实顺

生物科技有限公司.

### 1.2 仪器与设备

HC-150T2 粉碎机,永康市绿可食品机械有限公司;TDL-40B 电子天平,上海精密科学仪器有限公司;TGL-16C 高速离心机,上海安亨科学仪器厂;RE52CS-1 旋转蒸发仪,上海亚荣生化仪器厂;SHZ-II 循环水真空泵,上海知信实验仪器技术有限公司;ZXA 型式真空冷冻干燥机,上海比朗仪器制造有限公司;HWS12 型紫外可见分光光度计,上海菁华科技仪器有限公司;电热恒温水浴锅,上海恒科学仪器有限公司. Varioskan flash 全波长扫描式多功能读数酶标仪,赛默飞世尔科技有限公司.

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 原料处理

将新鲜杏鲍菇洗净,沥干,切成 1~3 cm 的薄片,放入 50 °C 的烘箱中干燥 12~14 h,取出后用植物组织粉碎机粉碎备用.

#### 1.3.2 杏鲍菇粗多糖提取

取 5 g 杏鲍菇粉末于适量加热的蒸馏水中,浸提一段时间,冷却至室温,采用抽滤的方法得到杏鲍菇多糖提取液,旋转蒸发至原体积的 1/4,按照 1:4 的比例加入浓度为 95% 的乙醇于 4 °C 醇沉过夜,多糖提取液在 5 000 r/min 下离心 5 min,弃去上清液将沉淀用无水乙醇洗涤 3 次,将沉淀溶于蒸馏水中,置于 -20 °C 冷冻过夜,放于真空冷冻干燥机中干燥 48 h,即得杏鲍菇粗多糖.

粗多糖得率/% = 粗品质量/杏鲍菇粉末质量  $\times 100$

#### 1.3.3 粗多糖除蛋白

采用 Sevage 法除蛋白<sup>[18]</sup>:将冷冻干燥得到的多糖配成 10% 浓度的溶液,添加 1/4 体积的 Sevage 溶液,置于摇床振荡 20 min,之后静置 20 min,弃去变性蛋白以及下层氯仿,得到的上清液进行 2 次处理.

#### 1.3.4 单因素实验

选定提取时间、提取温度以及料液比三个单因素水平,考察每个单因素水平对多糖提取率的影响,以便找出最优提取工艺.

(1) 料液比对粗多糖得率的影响

选定提取温度 50 °C,提取时间 2 h 不变,分别在料液比为 1:10、1:20、1:30、1:40、1:50 的条件下水提,得出相应杏鲍菇粗多糖得率,以料液比为横坐标,多糖得率为纵坐标,分析影响趋势,确

定最佳料液比。

(2)提取时间对粗多糖得率的影响

选定提取温度 50 ℃,料液比 1 : 10 不变,分别在提取时间为 2 h、2.5 h、3 h、3.5 h、4 h 的条件下水提,得出相应杏鲍菇粗多糖得率,以提取时间为横坐标,多糖得率为纵坐标,分析影响趋势,确定最佳提取时间。

(3)提取温度对粗多糖得率的影响

选定提取时间 2 h,料液比 1 : 10 不变,分别在提取温度为 30 ℃、40 ℃、50 ℃、60 ℃、70 ℃ 的条件下进行水提,得出相应杏鲍菇粗多糖得率,以提取温度为横坐标,多糖得率为纵坐标,分析影响趋势,确定最佳提取温度。

1.3.5 响应面优化试验

以单因素实验为基础,利用中心组合试验设计(box-behnken design BBD)软件自动生成得到杏鲍菇粗多糖的提取工艺方案,设计出三因素三水平共 17 个实验点的响应面试验,如表 1 所示。

表 1 响应面因素水平表

| 水平 | 因素       |          |        |
|----|----------|----------|--------|
|    | A 提取时间/h | B 提取温度/℃ | C 料液比  |
| -1 | 2        | 30       | 1 : 30 |
| 0  | 3        | 40       | 1 : 40 |
| 1  | 4        | 50       | 1 : 50 |

1.3.6 体外抗氧化活性研究

(1)DPPH 清除能力试验<sup>[19]</sup>

取不同浓度 0.025 mg/mL、0.05 mg/mL、0.10 mg/mL、0.20 mg/mL、0.40 mg/mL、0.80 mg/mL、1.0 mg/mL 的杏鲍菇多糖溶液 4 mL,再加入 0.2 mmol/L 的 DPPH 溶液 4 mL,混合均匀,于 37 ℃暗处反应 30 min,在 517 nm 处测定吸光度  $A_{i1}$ ;4 mL 无水乙醇和 4 mL 蒸馏水空白调零;用 Vc 做阳性对照:取与杏鲍菇粗多糖对应浓度 0.025 mg/mL、0.05 mg/mL、0.10 mg/mL、0.20 mg/mL、0.40 mg/mL、0.80 mg/mL、1.0 mg/mL 的溶液 Vc 4 mL,分别加入 4 mL 的 DPPH 溶液(0.2 mmol/L),按处理多糖溶液的操作,在 517 nm 处测定吸光度,记为  $A_{i2}$ (以上数据均为 3 次平行试验测得);另取一支试管加入 4 mL 双蒸水和 4 mL DPPH 溶液为空白对照,混合均匀,于暗处反应 30 min,在 517 nm 处测定吸光度,记为  $A_0$ 。DPPH 自由基清除率的计算如公式(1)所示:

清除率(%) =  $[(A_0 - A_i)/A_0] \times 100\%$  (1)

式(1)中: $A_0$ ,空白对照的吸光度值; $A_{i1}$ ,样品的吸光度值; $A_{i2}$ ,Vc 的吸光度值。

(2)羟自由基清除能力试验<sup>[20]</sup>

取 5 支试管,依次加入不同浓度(0.05、0.20、0.80、1.60、3.20)mg/mL 杏鲍菇粗多糖溶液,再加入 6 mmol/L 新配制的 FeSO<sub>4</sub> 溶液 2 mL、6 mmol/L 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液 2 mL,再向各试管中分别

加入 6 mmol/L 的水杨酸-乙醇溶液 2 mL,摇匀,静置于 37 ℃恒温水浴锅中 1 h,于 510 nm 处的测定吸光度值,记为  $A_{i1}$ ;空白对照用蒸馏水代替杏鲍菇粗多糖样品中,于 510 nm 处测定吸光度值,记为  $A_0$ ;用 Vc 代替多糖做阳性对照试验,吸光度记为  $A_{i2}$ 。羟基自由基清除率的计算如公式(2)所示:

清除率(%) =  $[(A_0 - A_i)/A_0] \times 100\%$  (2)

式(2)中: $A_0$ ,空白对照的吸光度值; $A_{i1}$ ,对应浓度的杏鲍菇粗多糖的吸光度值; $A_{i2}$ ,Vc 的吸光度值。

1.3.7 α-葡萄糖苷酶体外抑制试验

将 0.1 mol/L 80 μL 的磷酸缓冲液(pH6.8),40 μL 10 mM 的 PNPG 溶液及 20 μL 的测试样品溶液(阴性对照孔加入蒸馏水,阳性对照孔加入 0.01 mol/L 阿卡波糖,样品孔加入杏鲍菇粗多糖),依次加入 96 孔酶标板中,37 ℃条件下放置 10 min,用酶标仪测定此时的 OD 值(OD<sub>1</sub>),然后加入 20 μL 0.28 U/mL 的 α-葡萄糖苷酶溶液,37 ℃下进行反应,待反应 30 min 后,测定此时的 OD 值(OD<sub>2</sub>)。抑制率的计算如公式(3)所示:

样品抑制率 =  $(OD_2 - OD_1)/\text{对照} - (OD_2 - OD_1)/\text{样品} / (OD_2 - OD_1)/\text{对照} - (OD_2 - OD_1)/\text{空白}$  (3)

2 结果与讨论

2.1 单因素实验

2.1.1 料液比对粗多糖得率的影响

不同料液比对粗多糖得率的影响如图 1 所示。由图 1 可知,不同料液比对杏鲍菇粗多糖得率有影响,且料液比在 1 : 10~1 : 40 之间粗多糖得率有增加的趋势,在料液比为 1 : 40 时多糖得率达到最大。随着溶剂的增加,使杏鲍菇粉末与溶剂的接触面积变大,导致可溶性多糖溶出。但在料液比达到 1 : 40 之后,粗多糖得率出现下降的趋势,则表明多糖已基本溶于溶剂当中,因此选择料液比 1 : 40 较为适宜。

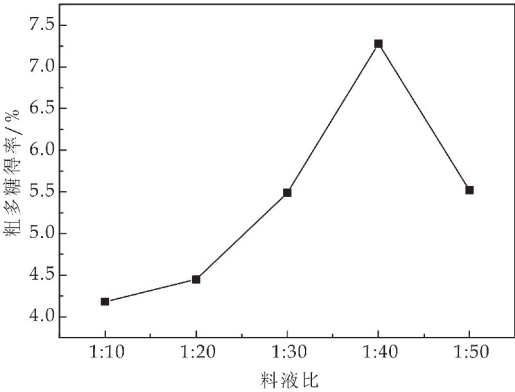


图 1 料液比对粗多糖得率的影响



2.1.2 提取时间对粗多糖得率的影响

不同提取时间对粗多糖得率的影响如图 2 所示.如图 2 可知,在 3 h 之前粗多糖得率随着提取时间的增加而增加,并且在 3 h 时达到最大值,说明粗多糖在一定温度的作用下,随着加热作用而持续地溶出于蒸馏水中,但是在 3 h 过后,粗多糖得率有所下降,可能是由于提取液达到饱和状态,或是温度对粗多糖提取有一定的影响,所以选定 3 h 为最佳提取时间.

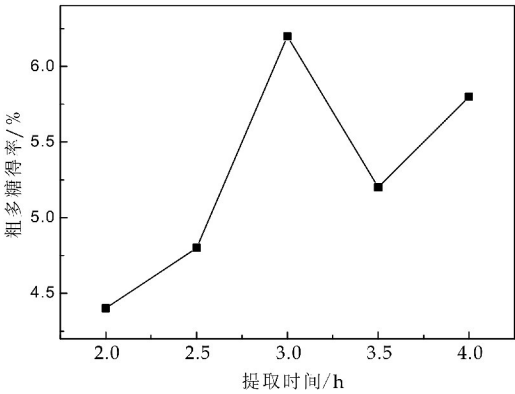


图 2 提取时间对粗多糖得率的影响

2.1.3 提取温度对粗多糖得率的影响

不同提取温度对粗多糖得率的影响如图 3 所示.如图 3 可知,在 40 ℃ 以前,粗多糖得率随着温度升高而增加,但是在超过 40 ℃ 时,粗多糖得率有下降的趋势,在 60 ℃ 到 70 ℃ 之间趋于平缓,由此可得温度较高的时候可能不利于粗多糖的溶出,因此也从操作条件以及可操作性上来看,选择 40 ℃ 为最佳提取温度.

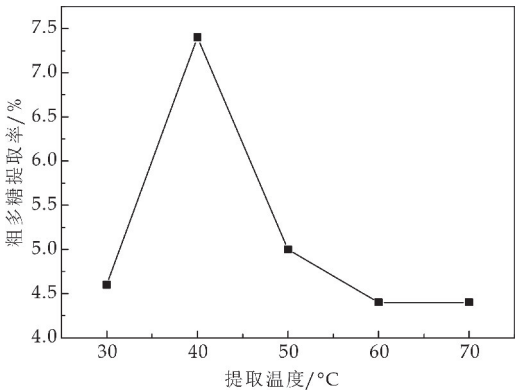


图 3 提取温度对粗多糖得率的影响

2.2 响应面优化分析

将响应面因素水平表输入 Disign-Expert 软件中,得出以下试验设计表(如表 2 所示),根据中心组合试验(box-behnken design BBD)设计出的试验方案进行试验,得出粗多糖得率 Y(如表 2 所示)、回归模型方差分析表(如表 3 所示)以及因素交互影响三维图(如图 4 所示).

表 2 中心组合试验方案与结果

| 序号 | A 提取时间<br>/h | B 提取温度<br>/℃ | C 料液比<br>/(g/mL) | 粗多糖得率<br>/% |
|----|--------------|--------------|------------------|-------------|
| 1  | 4            | 50           | 1 : 40           | 4.2         |
| 2  | 3            | 40           | 1 : 40           | 6.2         |
| 3  | 4            | 40           | 1 : 30           | 4.2         |
| 4  | 3            | 30           | 1 : 50           | 4.2         |
| 5  | 3            | 30           | 1 : 30           | 3.6         |
| 6  | 3            | 50           | 1 : 50           | 3.8         |
| 7  | 3            | 50           | 1 : 30           | 4.0         |
| 8  | 2            | 50           | 1 : 40           | 4.4         |
| 9  | 4            | 30           | 1 : 40           | 4.6         |
| 10 | 2            | 40           | 1 : 50           | 3.6         |
| 11 | 4            | 40           | 1 : 50           | 4.8         |
| 12 | 3            | 40           | 1 : 40           | 6.2         |
| 13 | 3            | 40           | 1 : 40           | 6.0         |
| 14 | 3            | 40           | 1 : 40           | 6.0         |
| 15 | 2            | 40           | 1 : 30           | 5.2         |
| 16 | 3            | 40           | 1 : 40           | 6.4         |
| 17 | 2            | 30           | 1 : 40           | 4.2         |

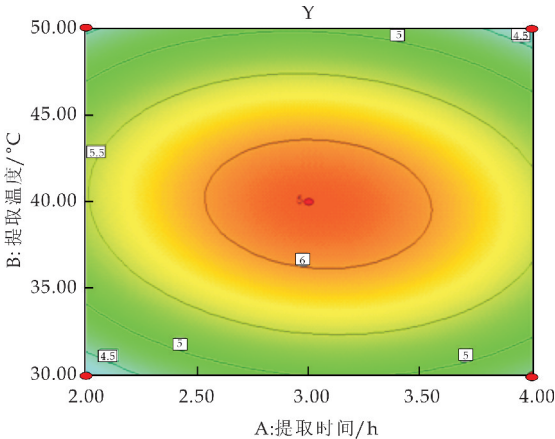
表 3 响应面法回归模型方差分析

| 方差来源           | 平方和        | 自由度 | 均方差        | F 值   | P 值      | 显著性 |
|----------------|------------|-----|------------|-------|----------|-----|
| 模型             | 15.32      | 9   | 1.7        | 32.91 | <0.000 1 | **  |
| A-提取时间         | 0.020      | 1   | 0.020      | 0.39  | 0.553 7  |     |
| B-提取温度         | 5.000E-003 | 1   | 5.000E-003 | 0.097 | 0.764 9  |     |
| C-液料比          | 0.045      | 1   | 0.045      | 0.87  | 0.382 0  |     |
| AB             | 0.090      | 1   | 0.090      | 1.74  | 0.228 6  |     |
| AC             | 1.21       | 1   | 1.21       | 23.40 | 0.001 9  | **  |
| BC             | 0.16       | 1   | 0.16       | 3.09  | 0.122 0  |     |
| A <sup>2</sup> | 1.67       | 1   | 1.67       | 32.32 | 0.000 7  | **  |
| B <sup>2</sup> | 5.86       | 1   | 5.86       | 113.4 | <0.000 1 | **  |
| C <sup>2</sup> | 4.91       | 1   | 4.91       | 94.97 | <0.000 1 | **  |
| 残差             | 0.36       | 7   | 0.052      |       |          |     |
| 失拟项            | 0.25       | 3   | 0.083      | 2.98  | 0.159 7  | 不显著 |
| 纯误差            | 0.11       | 4   | 0.028      |       |          |     |
| 总离差            | 15.68      | 16  |            |       |          |     |

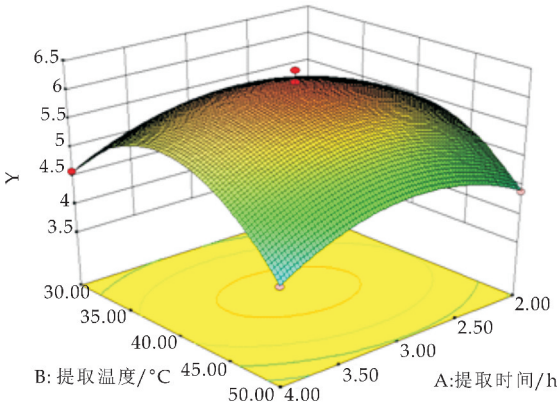
注: \*\* 表示差异极显著(P<0.01).

采用 Design-Expert. V8.0.6 软件对表 2 试验数据进行多元回归拟合,获得的响应值粗多糖得率(Y)对提取时间(A)、提取温度(B)、料液比(C)真实值的回归模型方程为:

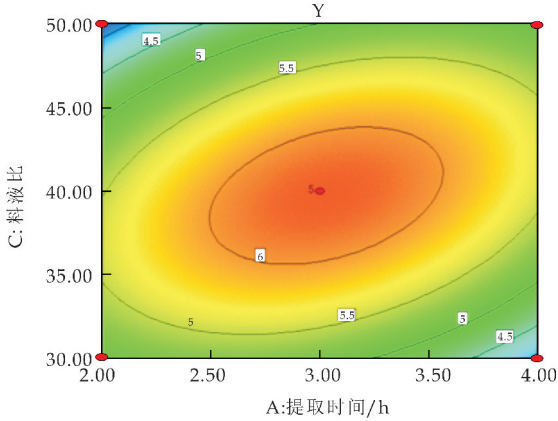
$$Y = 6.16 + 0.050A - 0.025B - 0.075C - 0.15AB + 0.55AC - 0.20BC - 0.63A^2 - 1.18B^2 - 1.08C^2$$



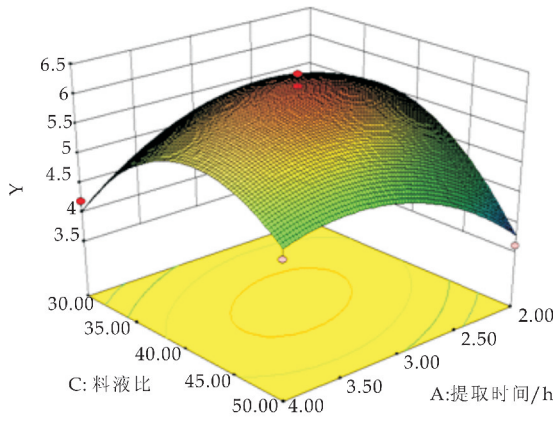
(a) 提取时间与提取温度等高线图



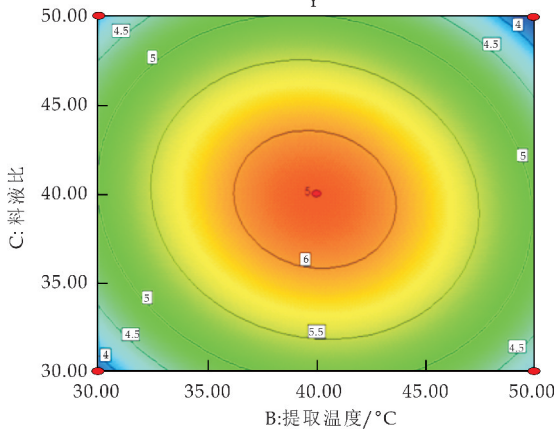
(b) 提取时间与提取温度响应面图



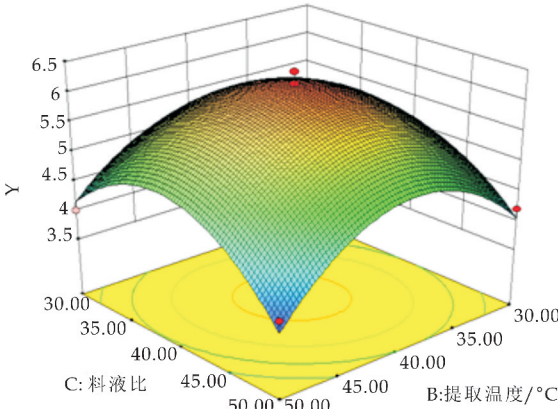
(c) 提取时间与料液比等高线图



(d) 提取时间与料液比响应面图



(e) 提取温度与料液比等高线图



(f) 提取温度与料液比响应面图

图 4 各因素交互作用对杏鲍菇粗多糖得率影响的响应面图和等高线图

对粗多糖得率的回归模型进行方差分析,得出的结果列于表 3 中,由此可见模型是显著的( $P < 0.0001$ ),失拟项不显著( $P > 0.0001$ ),用上述回归方程描述各因素与响应值之间的关系时,其因变量和全体自变量之间的线性关系显著( $R^2 = 0.9769$ ),则说明该模型可以解释 97.69% 的变化. 根据回归方程,作出响应面图(如图 4 所示),直观地反映了各因素交互作用对响应值的影响. 由响应面图 4 可知,其呈现抛物线状,则说明所拟合的回归模型有最大值点. 根据相应面法提取优化来看,提取杏鲍菇粗多糖的最优工艺条件为提取时间 3.03 h、料液比 1 : 39.74(g/mL)、提取温度 39.89 °C. 在此条件下,杏鲍菇粗多糖的提取率为 6.16%.

采用上述响应面优化得出的条件进行验证试验,考虑到实际操作情况,将提取最佳参数设为提取时间 3 h、料液比 1 : 40(g/mL)、提取温度 39.89 °C,在此条件下,得到的粗多糖得率为 5.9%,与预测值相近,回归模型较好地预测了杏鲍菇粗多糖的得率,说明采用响应面优化法得到的热水浸提杏鲍菇粗多糖优化条件是可以实现的.

2.3 体外抗氧化活性

2.3.1 DPPH 自由基清除能力

杏鲍菇粗多糖的 DPPH 清除能力如图 5 所示. 由图 5 可知,杏鲍菇粗多糖对 DPPH 有清除能力,并且有一定的剂量效应,随着糖溶液浓度的增加,其对 DPPH 清除能力显著增强,当杏鲍菇粗多糖浓度为 1 mg/mL 时,清除率达到 52.90%,说明杏鲍菇粗多糖有一定的抗氧化能力.

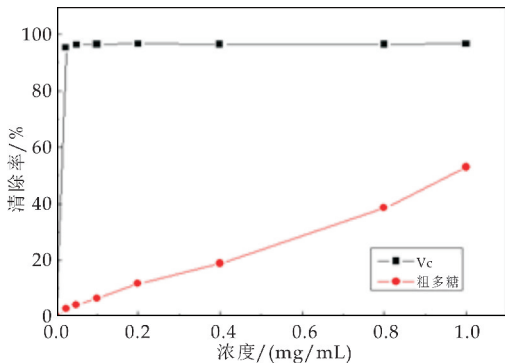


图 5 杏鲍菇粗多糖 DPPH 清除率变化图

2.3.2 羟自由基清除能力

杏鲍菇粗多糖的羟自由基清除能力如图 6 所示.由图 6 可知,杏鲍菇粗多糖对羟自由基具有良好的清除能力,其浓度自 1.6 mg/mL 开始,随着浓度增加,其清除能力呈现出平缓的趋势,当达到 3.2 mg/mL 时,清除率达到最大值 87.24%,这与阳性对照组呈现出相似的趋势.

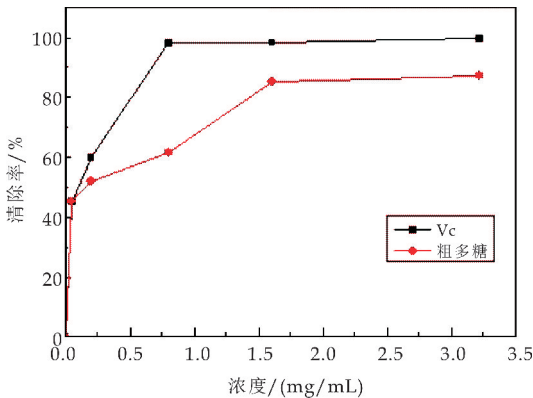


图 6 杏鲍菇粗多糖羟自由基清除率变化图

2.4 体外降糖活性

杏鲍菇粗多糖的 $\alpha$ -糖苷酶抑制能力如图 7 所示.由图 7 可知,杏鲍菇粗多糖对 $\alpha$ -葡萄糖苷酶有一定的抑制作用,在浓度达到 0.4 mg/mL 前其抑制率有明显上升趋势,随后其抑制率随浓度的增加而趋于平缓,在浓度达到 1.0 mg/mL 时其清除率达到 13%,但是效果与阿卡波糖相比有一定的差距.

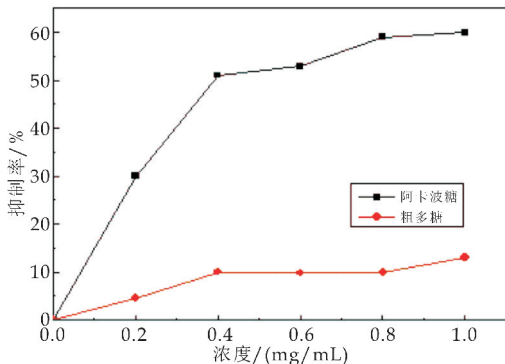


图 7 杏鲍菇粗多糖 $\alpha$ -糖苷酶抑制率变化图

现代医学认为,包括癌症、心脑血管疾病等多种疾病的发生及衰老等过程都与体内抗氧化水平和自由基代谢失调有关.据文献报道香菇多糖、灵芝多糖、猴头多糖等可食用菌多糖有着极强的抗氧化特性,能够清除 DPPH、羟基自由基、超氧自由基等<sup>[21]</sup>.经过查阅文献表明未经纯化的杏鲍菇粗多糖也有抗氧化活性<sup>[22]</sup>,这可能与它的单糖组成等一系列的结构特征有关,经由水提醇沉法得到的杏鲍菇粗多糖是由 D-甘露糖、D-核糖、D-鼠李糖、D-葡萄糖醛酸、D-葡萄糖、D-木糖、D-半乳糖、D-岩藻糖组成<sup>[23,24]</sup>,可能正是由于杏鲍菇多糖的这种杂多糖形式使其具有一定的抗氧化活性和对 $\alpha$ -葡萄糖苷酶的抑制作用.

3 结论

通过响应面法优化得出杏鲍菇粗多糖的最佳提取工艺参数为提取时间 3 h、料液比 1 : 40 (g/mL)、提取温度 40 ℃.采用水提法条件温和,可以较大程度保留多糖活性成份.体外抗氧化活性试验也表明杏鲍菇粗多糖对 DPPH、羟自由基有一定的清除能力,且呈现出一定的剂量效应;对 $\alpha$ -葡萄糖苷酶也有一定的抑制作用.该法对杏鲍菇资源的开发利用提供了一定的理论依据和应用前景.

参考文献

[1] 张化朋,张 静,刘阿娟,等. 杏鲍菇营养成分及生物活性物质分析[J]. 营养学报,2013,35(3):307-309.

[2] 黄 倩,岳田利,袁亚宏,等. 响应面法优化超声-真空提取杏鲍菇多糖工艺[J]. 食品科学,2015,36(16):77-82.

[3] 姚自奇. 杏鲍菇研究进展[J]. 食用菌学报,2004,11(1):52-58.

[4] 孙士红. 食用菌多糖的研究现状[J]. 黑龙江科技信息,2010 (30):34.

[5] María Elena Valverde, Talía Hernández Pérez, Octavio aredes López. Edible mushrooms: Improving human health and promoting quality life[J]. International Journal of Microbiology,2015,2015:1-14.

[6] S. A. Heleno, L. Barros, M. J. Sousa, et al. Tocopherols composition of Portuguese wild mushrooms with antioxidant capacity[J]. Food Chemistry,2010,119(4):1 443-1 450.

[7] P. Mattila, K. Könkö, M. Eurola, et al. Contents of vitamins, mineral elements, and some phenolic compounds in cultivated mushrooms[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry,2001,49(5):2 343-2 348.

[8] 马 璐,杜双田,金凌云,等. 杏鲍菇营养生理研究[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版),2010,38(9):129-134.

(下转第 72 页)

\* 文章编号:2096-398X(2019)06-0066-07

# 乌头中内生真菌的分离鉴定及其抑菌活性和机制研究

夏 飞,上官晓雨,冯思亮,汪梦雯,杨 苗,胡 松,郑 雪

(陕西科技大学 食品与生物工程学院,陕西 西安 710021)

**摘 要:**研究药用植物的内生真菌代谢物活性是中药材综合开发利用的新途径之一.乌头的侧根经炮制、加工后即得到附子,是一种传统中药材,具有抗炎、提高机体免疫力、抗肿瘤等功效.本研究从药用植物乌头侧根中分离内生真菌,并进行初步鉴定.进而探索其发酵液对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、四联球菌、枯草芽孢杆菌以及酿酒酵母生长的作用;并通过测定生长曲线、胞外蛋白质含量及电导率变化探究乌头侧根内生真菌的抑菌作用途径.从乌头侧根中分离出 4 株内生真菌,分别命名为菌株 A、B、C、D,并初步确定为 *Talaromyces*, *Penicillium*, *Aspergillus* 和 *Cladosporium* 四个属;其中菌株 C(*Aspergillus* 属)的发酵液对金黄色葡萄球菌和四联球菌均有明显的抑制作用.菌株 C 发酵液能够推迟金黄色葡萄球菌对数生长期,并可能造成金黄色葡萄球菌细胞结构破坏,引起金黄色葡萄球菌菌悬液蛋白质含量的增加和电导率发生变化.本研究为通过微生物工程、发酵工程手段深入开发利用乌头药用植物资源奠定基础.

**关键词:**内生真菌;分离鉴定;抑菌活性;抑菌机理  
**中图分类号:**Q939.92      **文献标志码:**A

## Study on isolation, identification and antibacterial activity and mechanism of endophytic fungi from *Aconitum carmichaeli* debx.

XIA Fei, SHANGGUAN Xiao-yu, FENG Si-liang, WANG Meng-wen,  
YANG Miao, HU Song, ZHENG Xue

(School of Food and Biological Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:** Studying the endophytic fungal metabolite activity of medicinal plants is one of the new ways to comprehensively develop and utilize Chinese medicinal materials. Fuzi, a traditional Chinese herbal medicine with anti-inflammatory, anti-immunity and anti-tumor effects, is the processed product of *Aconitum carmichaeli* Debx. lateral root. In current study, endophytic fungi were isolated from the lateral roots of *A. carmichaeli* Debx. and were initially identified. Then explore the effects of the fermentation broth on the growth of *Esche-*

\* 收稿日期:2019-09-01  
基金项目:国家自然科学基金项目(31801513);陕西省科技厅自然科学基金项目(2018JM3003);陕西科技大学校级大学生创新创业训练计划项目(2017)  
作者简介:夏 飞(1987—),男,陕西咸阳人,副教授,博士,研究方向:食药微生物资源开发及利用



*richia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Micrococcus tetragenus*, *Bacillus subtilis* and *Saccharomyces cerevisiae*; and explore the pathway of inhibition of endophytic fungi by measuring growth curve, extracellular protein content and conductivity. Four endophytic fungi were isolated from the lateral roots, which were identified as *Talaromyces*, *Penicillium*, *Aspergillus* and *Cladosporium*. The fermentation broth of strain C (*Aspergillus*) was obvious to inhibit *S. aureus* and *M. tetragenus*. Strain C fermentation broth can delay the logarithmic growth phase of *S. aureus*, and may cause cell structure damage of *S. aureus*, causing an increase in protein content and conductivity of *S. aureus* suspension. This study lays the foundation for the in-depth development and utilization of aconite medicinal plant resources through microbial engineering and fermentation engineering.

**Key words:** endophytic fungi; isolation and identification; antibacterial activity; bacteriostatic mechanism

## 0 引言

乌头 (*Aconitum carmichaeli* Debx.) 为毛茛科, 乌头属多年生草本药用植物, 其子根经炮制、加工后形成我国传统中医上常用的一种中药材——附子。传统中医认为附子味甘、大热、有大毒, 是公认的补火要药<sup>[1]</sup>, 具有抗炎、提高机体免疫力、麻醉止痛、抗肿瘤、调节内分泌等功效。在临床上, 附子对于慢性肾炎、急性菌痢疾等疾病, 具有良好的治疗效果<sup>[2]</sup>。由于附子良好的临床药用效果, 对附子生物资源的综合开发利用具有重要的意义。

植物内生真菌是共生于植物组织中而不引起植物病变的真菌<sup>[3]</sup>, 内生真菌能刺激植物的生长发育并能提高植物抗逆能力<sup>[4]</sup>, 往往具有丰富的物种多样性<sup>[5,6]</sup>。目前认为, 植物内生真菌可以产生与植物相同或者相似的化学成分, 药用植物中的内生真菌能够产生萜类、生物碱类、苯丙素类、甾体化合物等多种次生代谢物<sup>[7,8]</sup>, 在生物医药开发、农业病虫害防治等各方面极具开发价值。其次, 内生真菌还能够产生一些抑菌物质, 由于其物质来源的天然性, 具有较高安全性, 可作为食品中抑制微生物的添加剂<sup>[3]</sup>。大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、四联球菌是食品中常见的污染菌<sup>[9-11]</sup>, 能够引起食品腐败变质, 甚至危害人体健康。因此, 从药用植物中分离、筛选真菌资源抑制这些有害微生物就显得尤为重要。

目前, 乌头内生真菌微生物资源开发利用仍不够充分。为深入开发利用乌头内生真菌资源, 本研究从乌头侧根中分离若干内生真菌菌株, 通过形态学结合 ITS 序列分析对其进行初步的分类鉴定。并探索分离菌株发酵液对大肠杆菌 (*Esheria*

*coli* CMCC (B) 44102)、金黄色葡萄球菌 (*Staphylococcus aureus* CMCC (B) 26003)、四联球菌 (*Micrococcus tetragenus*)、枯草芽孢杆菌 (*Bacillus subtilis*)、酿酒酵母 (*Saccharomyces cerevisiae*) 的抑菌活性。并从生长曲线、胞外蛋白含量及电导率变化方面, 初步探究其抑菌机制。本研究为通过微生物工程、发酵工程手段综合开发利用乌头药用植物资源奠定基础。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

#### 1.1.1 原料及菌种

新鲜乌头侧根, 来源于汉中, 南郑区附子栽培基地。

供试菌株: 大肠杆菌 (*Esheria coli* CMCC (B) 44102)、金黄色葡萄球菌 (*Staphylococcus aureus* CMCC (B) 26003)、四联球菌 (*Micrococcus tetragenus*)、枯草芽孢杆菌 (*Bacillus subtilis*)、酿酒酵母 (*Saccharomyces cerevisiae*) 均为本研究室保藏菌株。

#### 1.1.2 主要试剂和培养基

葡萄糖、氯化钠、琼脂粉、酵母浸粉、蛋白胨, 以上试剂均为国产分析纯。真菌基因组提取试剂盒 (天根生化科技有限公司)。

马铃薯蔗糖琼脂培养基 (PDA): 土豆 200 g, 葡萄糖 20 g, 琼脂 20 g, 水 1 000 mL, pH 自然。PDA 中不添加琼脂即为 PDB 培养基。

LB 液体培养基: 蛋白胨 10 g, 酵母粉 5 g, 氯化钠 10 g, pH 为 7.0。

#### 1.1.3 主要仪器

紫外可见分光光度计(SP-756PC,上海光谱仪器有限公司);立式压力蒸汽灭菌器(LS-C50L,江阴滨江医疗设备厂);离心机(TDL-80-2B,上海安亭科学仪器厂);霉菌培养箱(MJX-150-II,北京科伟永兴仪器有限公司);电导率仪(DDSJ-308A,上海仪电科学仪器股份有限公司).

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 内生真菌的分离

将新鲜乌头侧根清洗干净,用无菌水清洗三次.在超净工作台中用 75%(v/v)的酒精清洗其表面,再用无菌水淋洗乌头表面残余酒精.切取清洗干净的乌头侧根表面材料,置于 PDA 培养基培养,以确定乌头侧根表面无微生物污染.按照张立新等<sup>[12]</sup>的方法采用 PDA 培养基对乌头侧根中内生真菌进行分离,分离出真菌菌株纯化后保存备用.

### 1.2.2 内生真菌的鉴定

#### (1)平板形态观察

将分离出的真菌单点接种于 PDA 平板,在 28℃下培养 7 d.观察分离菌株的菌落和显微细胞形态.

#### (2)转录组间隔区(Internal Transcribed Spacer,ITS)序列分析

无菌条件下刮取单菌落菌丝至研钵,加入无菌石英砂,研磨.并使用试剂盒提取菌株 DNA.之后采用引物对 ITS1(5'-CTTGGTCATTTAGAG-GAAGTAA-3')和 ITS4(5'-TCCTCCGCTTATT-GATATGC-3')对真菌的 ITS 序列进行扩增<sup>[13]</sup>.PCR 反应体系和扩增条件如前所述<sup>[14]</sup>.PCR 产物经 1.0%琼脂糖凝胶电泳确认大小及完整性后,送上海生工生物工程股份有限公司进行测序分析.测序结果提交 NCBI 数据库进行比对,并采用 MEGA 6.0 软件绘制系统发育树,选用 Neighbor-Joining 绘图算法,重复迭代 1 000 次<sup>[15]</sup>.

### 1.2.3 内生真菌发酵液的抑菌活性及机制探究

#### (1)抑菌效果研究

内生真菌发酵液抑菌作用采用滤纸片法<sup>[16]</sup>进行测定.将无菌滤纸片浸满过滤除菌后的内生菌发酵液,用无菌镊子置于涂满指示菌的平板上.指示菌为细菌的平板置于 37℃下培养 24 h;酵母指示菌平板置于 28℃培养 3 d,观察是否出现抑菌圈,并测量抑菌圈直径.选择抑菌效果最明显的内生真菌菌株进行抑菌机制的研究.

#### (2)抑菌机制研究

探讨不同添加量的菌株 C 的除菌发酵液对指示菌生长的影响.每 100 mL 指示菌发酵液中分别添加 0.1 mL、0.2 mL、0.4 mL、0.8 mL、1.6 mL 菌株 C 的除菌发酵液,置于 37℃,130 rpm/min 条件下培养.每 2 h 取样,于 600 nm 处测得吸光值,测定指示菌的生长曲线<sup>[17]</sup>.为研究菌株 C 的除菌发酵液对指示菌细胞结构的影响,采用考马斯亮蓝 G-250 法测定指示菌液蛋白质含量<sup>[18]</sup>,指示菌电导率采用电导率仪进行测定.

### 1.3 统计分析

每个试验重复三次,结果表示为 Means±SD,采用 ORIGIN(Origin Pro 9.0)作图.

## 2 结果与讨论

### 2.1 乌头侧根内生真菌的分离及菌落形态

从乌头侧根中分离的若干菌株中,其中 4 株在 PDA 培养基上形态差别非常明显(如图 1 所示),分别命名为菌株 A,菌株 B,菌株 C 和菌株 D.菌株 A 菌落呈现青竹色(#72baa7),菌落表面有放射状皱纹,并有红色渗出液滴分布于菌落之上(图 1(a)),并渗入培养基中,平板背面呈现紫红色.菌株 B 的菌落呈现灰色,菌落表面呈现褶皱(图 1(b)),菌株 B 产生黄色色素渗入培养基中呈现亮黄色.菌株 C 菌落呈现松叶色(#74905d)细密的形态,在平板表面如同粉末状,无褶皱.菌落周围菌丝呈现白色,无液滴渗出及色素产生现象(图 1(c)).菌株 D 菌落呈现草色(#6d8346),质地细密,菌落上有褶皱,无色素产生(图 1(d)).

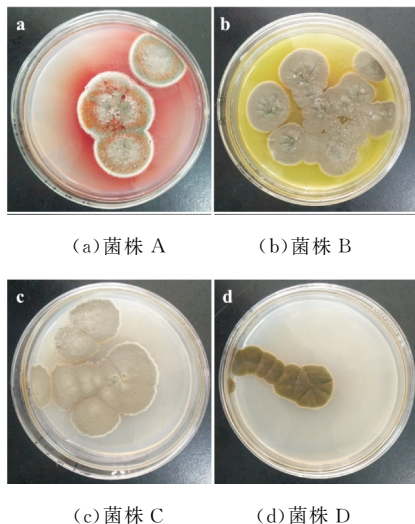


图 1 内生真菌在 PDA 培养基上的生长形态

2.2 内生真菌的鉴定

2.2.1 内生真菌 ITS 序列分析

将 4 株真菌的 ITS 序列提交 NCBI 数据库进行 BLAST 比对,并进行系统发育分析,如图 2 所示.结果表明:菌株 A 与 *Talaromyces* 属聚在一簇,具有极高的相似性,初步确定菌株 A 是篮状菌属(*Talaromyces*)真菌.菌株 B 与青霉属(*Penicillium*)的真菌在同一簇,具有非常高的同源性.菌株 C 与 *Aspergillus* 属 *Aspergillus niger*、*A. tubingen*-*ensis*、*A. costaricaensis* 等具有很高同源性,初步确定菌株 C 为曲霉属(*Aspergillus*)真菌.菌株 D 与枝孢霉属(*Cladosporium*)真菌同源性较高,可初步判断菌株 D 是枝孢霉属(*Cladosporium*)真菌.本研究中分离到的四株内生真菌的分类信息初步确定为 *Talaromyces*、*Penicillium*、*Aspergillus* 和 *Cladosporium* 四个属.这四种内生真菌,李治滢等<sup>[19]</sup>从药用乌头中也曾分离到.由于 ITS 序列用于真菌分类的分辨率并不是特别精确,仅依据 ITS 序列系统发育树并不能对分离到的内生真菌进行准确分类,需结合形态学观察等方法做进一步探讨.

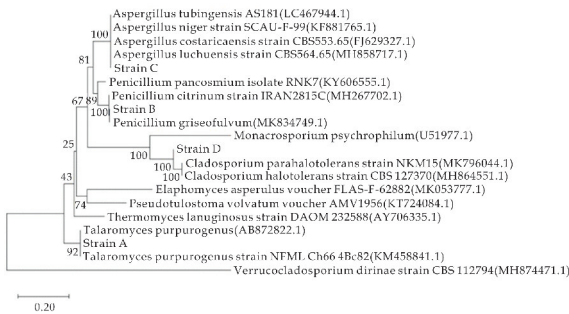


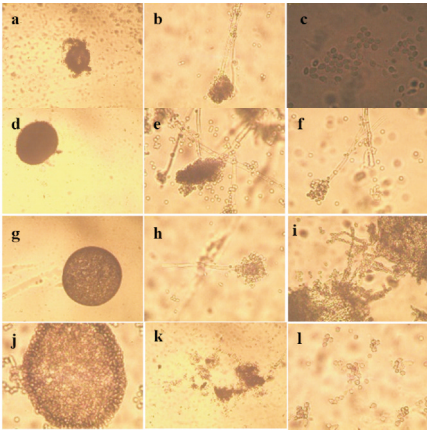
图 2 分离的内生真菌 ITS 序列系统发育树

2.2.2 内生真菌的显微形态观察

菌株 A 的子囊果由菌丝交织而成,无孔口,状若篮网,外无硬壳包裹(图 3(a)),其子囊的形态与文献<sup>[20,21]</sup>中报道的篮状菌属相似.菌株 A 分生孢子头呈现帚状分枝,未见其有足细胞(图 3(b)).其子囊孢子呈现椭圆形(图 3(c)),单生.结合 ITS 序列分析及形态学的观察,菌株 A 与篮状菌属中 *T. purpureogenus* 极为相似. *T. purpureogenus* 曾被报道从三七中分离得到,其能够产生 2 个 Dri-*mane* 倍半萜化合物<sup>[22]</sup>.菌株 B 形成子囊果进行有性生殖,其子囊果是由菌丝缠绕而使其呈现球形,外部无闭囊壳,子囊表面不光滑(图 3(d)).菌株 B 分生孢子头呈现扫帚状,分生孢子较大,呈现圆形(图 3(e)、(f))结合系统发育树分析及显微形态结

构,菌株 B 与橘青霉(*P. citrinum*)的特征极为相似.

菌株 C 的子囊果为规则的圆形,其中包含大量的孢子(图 3(g));其分生孢子头形态呈扫把状,无足细胞(图 3(h));菌株 C 的孢子呈串排列(图 3(i)).通过 ITS 序列比对,菌株 C 与黑曲霉的相似度达到 100%,但通过平板形态观察与显微形态观察,发现菌株 C 与常见的黑曲霉(*A. niger*)的形态并不一致.导致这一结果的原因是由于黑曲霉类群包含 8 种在形态上难以区分的分类群, *A. tubingen*-*ensis*、*A. lu*-*chuensis* 和 *A. costaricaensis* 都包含于 *A. niger* 中<sup>[23]</sup>.菌株 D 的子囊果呈现较松散球型,无外壳包裹.子囊果外围由子囊致密地排列,而中间的子囊较为松散(图 3(j)).其分生孢子呈分枝状,分生孢子梗略作匍匐状(图 3(k)),分生孢子形成短链(图 3(l)).菌株 D 与 *Cladosporium cladosporioides* 形态最为接近,据报道, *Cladosporium cladosporioides* 是一种能够产生紫杉醇的真菌<sup>[24,25]</sup>.



(a)菌株 A 子囊果形态(×100) (b)菌株 A 分生孢子头形态(×100) (c)菌株 A 孢子形态(×400) (d)菌株 B 子囊果形态(×100) (e)菌株 B 分生孢子头形态(×100) (f)菌株 B 分生孢子头及孢子形态(×400) (g)菌株 C 子囊果形态(×100) (h)菌株 C 分生孢子头形态(×100) (i)菌株 C 孢子形态(×400) (j)菌株 D 子囊果形态(×100) (k)菌株 D 分生孢子头形态(×100) (l)菌株 D 孢子形态(×400)

图 3 乌头侧根内生真菌的显微镜形态

2.3 内生真菌的抑菌活性

2.3.1 具有抑菌活性的内生真菌的筛选

内生真菌发酵液的抑菌活性如表 1 所示.菌株 C 的除菌发酵液对金黄色葡萄球菌表现出较明显的抑制作用,对四联球菌也有一定的抑制作用(图 4),然而菌株 C 除菌发酵液对其他指示菌,如大肠杆菌、枯草芽孢杆菌以及酿酒酵母并没有表现出明



显抑制作用. 本研究中分离的其它内生真菌对指示菌的抑制效果并不明显.

表 1 内生真菌发酵液的抑菌作用

|      | 供试菌株           |                  |                    |                      |                      |
|------|----------------|------------------|--------------------|----------------------|----------------------|
|      | <i>E. coli</i> | <i>S. aureus</i> | <i>B. subtilis</i> | <i>M. tetragenus</i> | <i>S. cerevisiae</i> |
| 菌株 A | —              | —                | —                  | —                    | —                    |
| 菌株 B | —              | —                | —                  | —                    | —                    |
| 菌株 C | —              | ++               | —                  | +                    | —                    |
| 菌株 D | —              | —                | —                  | —                    | —                    |

注: “—”表示无抑制作用, “+”表示有抑制作用, “++”表示抑制作用较明显

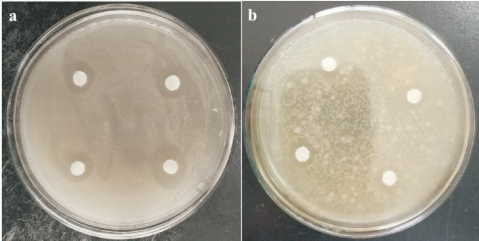


图 4 菌株 C 发酵液对金黄色葡萄球菌和四联球菌的抑制效果

2.3.2 菌株 C 发酵液对金黄色葡萄球菌生长的影响

添加不同量的菌株 C 的除菌发酵液对金黄色葡萄球菌均表现出抑制作用(图 5). 菌株 C 发酵液在金黄色葡萄球菌发酵液中比例小于 0.4% 时, 金黄色葡萄球菌的生长曲线趋势与对照组相同, 在 0~4 h 处于生长迟滞期, 4~12 h 进入对数生长期, 12 h 后进入生长稳定期. 添加了菌株 C 发酵液的实验组中金黄色葡萄球菌仍然能够生长, 但相同时期其菌量明显低于对照组. 当发酵液添加量大于 0.4% 时, 金黄色葡萄球菌的生长受到极大的抑制, 在 4~12 h 的对数生长期未进行增殖. 当培养至 12 h 时, 金黄色葡萄球菌开始进行增殖. 由此可以推断, 菌株 C 的除菌发酵液可以推迟金黄色葡萄球菌的对数期. 蒋斌等<sup>[26]</sup>在研究连翘对金黄色葡萄球菌的抑菌作用机制时, 也发现金黄色葡萄球菌的菌量值低于对照组, 连翘可推迟其对数期, 在一定程度上与本研究结果相近.

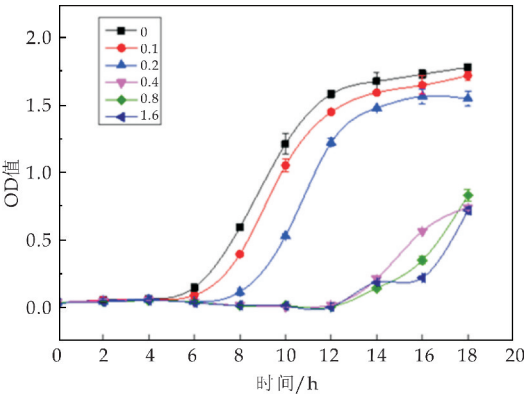


图 5 菌株 C 发酵液对金黄色葡萄球菌生长曲线的影响

2.3.3 菌株 C 发酵液对金黄色葡萄球菌胞外蛋白含量的影响

对金黄色葡萄菌培养过程中胞外蛋白质含量进行测定, 探究菌株 C 发酵液抑制金黄色葡萄球菌的作用途径. 采用考马斯亮蓝 G-250 比色法构建的蛋白质标准曲线方程为  $Y=6.227\ 6X+0.000\ 6(R^2=0.997\ 4)$ . 菌株 C 发酵液在金黄色葡萄球菌发酵液中比例小于 0.4% 时, 胞外蛋白质含量明显下降(图 6), 而菌株 C 发酵液添加量为 0.1% 和 0.2% 时, 对细胞外蛋白质含量影响不大. 整体上, 由于菌株 C 发酵液并没有完全抑制金黄色葡萄球菌的生长, 胞外蛋白质含量随着时间延长均呈现明显的增加趋势. 已有研究证实, 在药用植物荆芥提取物抑制酵母生长过程中, 酵母胞外蛋白含量也呈现上升趋势, 且明显高于对照组<sup>[27]</sup>. 这与本研究中观察到的现象相似.

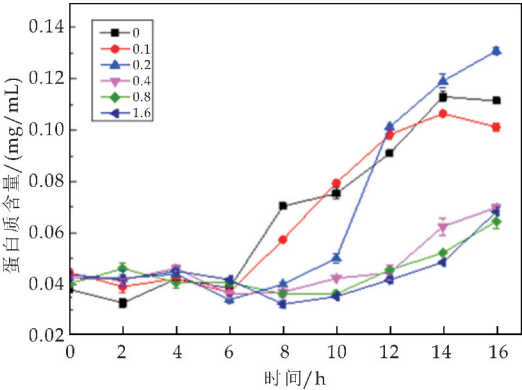


图 6 菌株 C 发酵液对金黄色葡萄球菌胞外蛋白质含量变化的影响

2.3.4 菌株 C 发酵液对培养基电导率的影响

菌株 C 发酵液添加对金黄色葡萄球菌菌液电导率并没有表现出非常明显的规律. 然而, 不同处理组的不同时期, 与对应对照组相比, 金黄色葡萄球菌菌液电导率仍有一定的变化, 如表 2 所示. 菌液电导率增加表示细胞膜结构受到损伤, 细胞内离子外流, 从而造成菌液中电导率升高<sup>[28]</sup>. 然而, 细胞内离子外流能引起的电导率变化很小, 加之检测手段分辨率不够精确<sup>[29]</sup>, 因而, 结果中并没有体现出明显的变化规律.

金黄色葡萄球菌是一种常见的食源性致病菌, 在生肉、水产及速冻食品中广泛存在<sup>[10,30]</sup>, 采用中药抑制金黄色葡萄球菌及其作用机制的研究是目前研究热点之一. 抑制金黄色葡萄球菌的途径也不尽相同. 紫甘薯花色苷色素可增强细胞膜的通透性, 使细胞质稀薄、解体, 导致金黄色葡萄球菌死亡<sup>[31]</sup>; 五倍子中所含的鞣酸能够使细菌体内的原生质体及蛋白质凝固, 从而影响菌体代谢致其死亡<sup>[32]</sup>. 在本研究中, 菌株 C 的发酵液可推迟金黄色



葡萄球菌的对数生长期,其作用机制极可能是在对数期抑制菌体分裂.同时,引起金黄色葡萄球菌细胞外蛋白水平升高,电导率发生变化,也可能是因

为抑菌物质作用于细胞膜,影响细胞结构的完整性以及功能.

表 2 菌株 C 发酵液对金黄色葡萄球菌发酵液电导率(μs/cm)的影响

| 时间/h | 添加量/%      |            |            |            |            |            |
|------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
|      | 对照组        | 0.1        | 0.2        | 0.4        | 0.8        | 1.6        |
| 0    | 15.13±0.19 | 14.90±0.23 | 16.60±0.13 | 16.39±0.03 | 16.45±0.11 | 16.15±0.08 |
| 2    | 16.27±0.38 | 15.85±0.16 | 16.11±0.09 | 16.14±0.12 | 16.33±0.09 | 15.10±0.12 |
| 4    | 18.24±0.16 | 17.72±0.07 | 17.42±0.04 | 17.12±0.11 | 17.49±0.04 | 17.00±0.11 |
| 6    | 16.90±0.21 | 17.70±0.26 | 17.34±0.11 | 17.03±0.14 | 16.83±0.05 | 17.47±0.06 |
| 8    | 16.86±0.08 | 17.20±0.17 | 16.60±0.14 | 16.81±0.13 | 16.63±0.07 | 16.45±0.11 |
| 10   | 17.17±0.08 | 17.89±0.13 | 16.93±0.15 | 16.84±0.06 | 16.80±0.06 | 16.78±0.06 |
| 12   | 18.59±0.11 | 18.25±0.07 | 17.79±0.07 | 17.03±0.15 | 16.77±0.12 | 16.28±0.05 |
| 14   | 18.80±0.11 | 17.19±0.16 | 18.06±0.07 | 17.02±0.21 | 16.22±0.08 | 16.70±0.14 |
| 16   | 18.25±0.07 | 18.80±0.13 | 17.71±0.02 | 17.30±0.13 | 17.37±0.05 | 17.07±0.16 |
| 18   | 17.10±0.13 | 16.45±0.09 | 16.61±0.14 | 16.23±0.03 | 16.72±0.07 | 15.55±0.14 |

3 结论

从乌头侧根中分离到 4 株真菌,根据 ITS 序列及形态学初步确定菌株 A、B、C、D 分别属于 *Talaromyces*(篮状菌属),*Penicillium*(青霉属),*Aspergillus*(曲霉属)以及 *Cladosporium*(枝孢霉属).菌株 C 对金黄色葡萄球菌具有明显抑制作用,其发酵液可推迟金黄色葡萄球菌对数的生长期,促进金黄色葡萄球菌胞外蛋白质含量增加,引起菌悬液电导率变化.因此推测菌株 C 发酵液可能是通过抑制金黄色葡萄球菌的菌体的分裂增殖和破坏细胞结构进而达到抑菌效果.在后续研究中,对发酵液中抑菌物质种类及结构的解析将是深入开发乌头药用微生物资源的重要研究内容.

参考文献

[1] 王 胜,齐荣福,毛照海.浅谈《伤寒杂病论》中附子的应用[J].西部中医药,2015,28(1):32-34.

[2] 梁家祺,李圣耀,史大卓.《伤寒杂病论》中附子应用浅析[J].环球中医药,2019,12(1):73-75.

[3] 任安芝.植物内生真菌——一类应用前景广阔的资源微生物[J].微生物学通报,2001,28(6):90-93.

[4] 梁 宇,高玉葆.内生真菌对植物生长发育及抗逆性的影响[J].植物学报,2000,17(1):52-59.

[5] 石晶盈,陈维信,刘爱媛.植物内生菌及其防治植物病害的研究进展 [J].生态学报,2006,26(7):2 395-2 401.

[6] 郭良栋.内生真菌研究进展[J].菌物学报,2001,20(1):148-152.

[7] 孙剑秋,郭良栋,臧 威,等.药用植物内生真菌及活性物质多样性研究进展[J].西北植物学报,2006,26(7):1 505-1 519.

[8] 邹文欣,谭仁祥.植物内生菌研究新进展[J].植物学报,2001,18(9):881-892.

[9] 郝江燕,胡文忠,冯叙桥,等.食品中大肠杆菌生物检测方法的研究进展[J].食品工业科技,2013,34(15):370-375.

[10] 索玉娟,于宏伟,凌 巍,等.食品中金黄色葡萄球菌污染状况研究[J].中国食品学报,2008,8(3):88-93.

[11] 华玉苍,王彩红,和 强,等.厌氧菌的检测方法[J].酿酒

科技,2001(2):69-70.

[12] 张立新,刘慧平,韩巨才,等.番茄内生真菌的分离和拮抗生防菌的筛选[J].山西农业大学学报(自然科学版),2005,25(1):30-33.

[13] 陈剑山,郑服丛.ITS 序列分析在真菌分类鉴定中的应用[J].安徽农业科学,2007,35(13):3 785-3 786.

[14] Yu H X,Wang C Y,Tang M.Fungal and bacterial communities in the rhizosphere of *Pinus tabulaeformis* related to the restoration of plantations and natural secondary forests in the Loess Plateau,northwest China[J].The Scientific World Journal,2013(2):606 480.

[15] Tamura K,Dudley J,Nei M,et al.MEGA4:Molecular evolutionary genetics analysis (MEGA) software version 4.0[J].Molecular Biology and Evolution,2007,24(8):1 596-1 599.

[16] 邓业成,玉艳珍,王萌萌,等.石菖蒲提取物及其初步分离物的抑菌活性研究[J].安徽农业科学,2010,38(15):7 836-7 838.

[17] 朱艳蕾.细菌生长曲线测定实验方法的研究[J].微生物学杂志,2016,36(5):108-112.

[18] 王文平,郭祀远,李 琳,等.考马斯亮蓝法测定野木瓜多糖中蛋白质的含量[J].食品研究与开发,2008,29(1):115-117.

[19] 李治滢,陈有为,杨丽源,等.药用植物乌头内生真菌研究[J].现代农业科技,2009(7):7-8.

[20] 赵春青.中国嗜热真菌分类研究[D].泰安:山东农业大学,2006.

[21] Frisvad J C,Yilmaz N,Thrane U,et al.*Talaromyces atroroseus*,a new species efficiently producing industrially relevant red pigments [J].Plos One,2013,12(8):e84 102.

[22] 张冰洋,马洋洋,郭 华,等.三七内生真菌 *Talaromyces Purpureogenus* 中 2 个 Drimane 倍半萜绝对构型的鉴定[J].高等学校化学学报,2017,38(6):1 046-1 051.

[23] Giancarlo P.*Aspergillus niger* contains the cryptic phylogenetic species *a awamori*[J].Fungal Biology,2011,115(11):1 138-1 150.

[24] 席晓圆,张 鹏,宋发军,等.枝状枝孢霉 MD2 的 *Uni-gene* A09801 克隆与原核表达分析[J].生物学杂志,2016,33(4):1-4.

[25] 张 鹏,周 兰,席晓圆,等.枝状枝孢霉 MD2 的 *Uni-gene* A03231 的克隆及原核表达分析[J].中南民族大学学报(自然科学版),2018,37(1):35-40.

- [26] 蒋 斌,苏 琰,蔡玉华,连翘对金黄色葡萄球菌的抑菌作用及机制的试验研究[J]. 基因组学与应用生物学, 2018,37(8):3 401-3 406.
- [27] 王端好. 植物源抑菌剂荆芥的抑菌机制研究[J]. 江苏农业科学,2019,47(3):98-99,106.
- [28] 刘云宁,李小凤,班旭霞,等. 中药抗菌成分及其抗菌机制的研究进展[J]. 环球中医药,2015,8(8):1 012-1 017.
- [29] 彭 齐,谢丽玲,谢 俊. 中药抑菌机制的研究方法[J]. 生物技术进展,2015,5(1):66-69.
- [30] 巢国祥,焦新安,周丽萍,等. 食源性金黄色葡萄球菌流行

特征、产肠毒素特性及耐药性研究[J]. 中国卫生检验杂志,2006,16(8):904-907.

- [31] 韩永斌,朱洪梅,顾振新,等. 紫甘薯花色苷色素抑制金黄色葡萄球菌作用初探[J]. 食品科学,2008,29(10):59-62.
- [32] 王瑞君. 几种中草药对金黄色葡萄球菌体外抑制作用的研究[J]. 现代食品科技,2009,25(9):1 104-1 106.

【责任编辑:蒋亚儒】

(上接第 52 页)

- [9] 杨 虎,张生堂,高国强. 玫瑰黄酮的提取及其清除 DPPH 自由基活性研究[J]. 食品科学,2012,33(24):152-155.
- [10] 赵金梅,高贵田,薛 敏,等. 不同品种猕猴桃果实的品质及抗氧化活性[J]. 食品科学,2014,35(9):118-122.
- [11] Han Q H, Liu W, Li H Y, et al. Extraction optimization physicochemical characteristics and antioxidant activities of polysaccharides from kiwifruit (*actinidia chinensis* planch)[J]. *Molecules*, 2019, 24(3), 20.
- [12] Jiang J, Zhang X, True A D, et al. Inhibition of lipid oxidation and rancidity in precooked pork patties by radical scavenging licorice (*Glycyrrhiza glabra*) extract[J]. *Journal of Food Science*, 2013, 78(11):1 686-1 694.
- [13] Towantakanit K, Park Y S, Gorinstein S. Quality properties of wine from Korean kiwifruit new cultivars[J]. *Food Research International*, 2011, 44(5):1 364-1 372.
- [14] Antonio F, Brigida D, Severina P. Identification and assessment of antioxidant capacity of phytochemicals from

kiwi fruits[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2009, 57(10):4 148-4 155.

- [15] Kumaran A, Karunakaran R J. Antioxidant and free radical scavenging activity of an aqueous extract of coleus aromaticus[J]. *Food Chemistry*, 2006, 97(1):109-114.
- [16] 高 原,郝悦君,安晓丽,等. 软枣猕猴桃不定根不同溶剂提取物抗氧化活性比较分析[J]. 延边大学农学学报, 2019, 41(1):8-12.
- [17] 谭强来,曾 臻,武晓丽,等. 几种果渣提取物抗氧化能力的比较研究[J]. 中国食物与营养, 2019, 25(4):49-52.
- [18] 韦献雅,殷丽琴,钟 成,等. DPPH 法评价抗氧化活性研究进展[J]. 食品科学, 2014, 35(9):317-322.
- [19] 徐 颖,樊明涛,冉军舰,等. 不同品种苹果籽总酚含量与抗氧化相关性研究[J]. 食品科学, 2015, 36(1):79-83.

【责任编辑:蒋亚儒】

(上接第 65 页)

- [9] Daoyuan Ren, Ning Wang, Jianjun Guo, et al. Chemical characterization of *Pleurotus eryngii* polysaccharide and its tumor-inhibitory effects against human hepatoblastoma HepG-2 cells[J]. *Carbohydrate Polymers* 2016, 138: 123-133.
- [10] Li Chen, Yipeng Zhang, Ou Sha, et al. Hypolipidaemic and hypoglycaemic activities of polysaccharide from *Pleurotus eryngii* in Kunming mice [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016, 93: 1 206-1 209.
- [11] 姚秋萍,杨 琼,卫亚丽,等. 杏鲍菇多糖研究进展[J]. 食品工业科技, 2017, 38(21):347-351.
- [12] 姜艳红,张玲帆,吕 瑛,等. 杏鲍菇多糖 PEP-2 的结构表征及其对肝癌细胞 HepG-2 抑制作用的研究[J]. 食品工业科技, 2016, 37(19):111-116.
- [13] Roselló Soto, Elena, Parniakov O, et al. Application of non-conventional extraction methods: Toward a sustainable and green production of valuable compounds from mushrooms[J]. *Food Engineering Reviews*, 2016, 8(2): 214-234.
- [14] 车星星,许 晶,李素玲,等. 杏鲍菇多糖提取及其生物活性研究现状[J]. 山西农业科学, 2014, 42(5):533-535.
- [15] 凡军民,谢春芹,贾 君,等. 纤维素酶法提取杏鲍菇多糖工艺优化[J]. 食品科技, 2013, 38(3):192-196.

- [16] 梁 涛,张 静,张力妮,等. 碱提杏鲍菇多糖 PEAP-1 的结构初探及形貌观察[J]. 食品与生物技术学报, 2013, 32(9):951-956.
- [17] 黄 福. 杏鲍菇、平菇及白玉菇碱提多糖的分离纯化及结构分析[D]. 长春:东北师范大学, 2016.
- [18] 周富川. 灰树花多糖降血糖活性及作用机理的研究[D]. 天津:天津科技大学, 2013.
- [19] 韦献雅,殷丽琴,钟 成,等. DPPH 法评价抗氧化活性研究进展[J]. 食品科学, 2014, 35(9):317-322.
- [20] 李 娟,李 平,卜可华. 几种牛肝菌抗氧化能力的研究[J]. 中国食品添加剂, 2007(1):49-53.
- [21] 李小雨,王振宇,王 璐. 食用菌多糖的分离、结构及其生物活性的研究进展[J]. 中国农学通报, 2012, 28(12): 236-240.
- [22] 汪建中,李艳如,龚华锐,等. 杏鲍菇粗多糖的抗氧化活性研究[J]. 安徽师范大学学报(自然科学版), 2014, 37(2): 160-164.
- [23] 罗懿洋,任道远,陈丽芳,等. 杏鲍菇多糖的单糖组成分析及其抗氧化活性研究[J]. 食品工业科技, 2015, 36(8): 158-161.
- [24] 王 宁. 杏鲍菇多糖的分离纯化及其抗氧化和抗肿瘤的功能研究[D]. 西安:陕西师范大学, 2015.

【责任编辑:陈 佳】

\* 文章编号:2096-398X(2019)06-0073-06

# 黄芩提取物对嗜水气单胞菌抑菌活性和机制的研究

王 意, 张博涵, 陆一鸣, 周 欣, 王 骁,  
王柳妍, 贺小贤, 刘 欢\*

(陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**嗜水气单胞菌是我国淡水养殖重要病原菌,中草药因其天然安全性和良好的抑菌特性作为潜在抗生素替代品而成为水产养殖防治领域的研究热点.分别采用水提法和醇提法制备四种中草药(黄芩、乌梅、野菊花、凤尾草)的浸提液,通过滤纸片扩散法测定对嗜水气单胞菌的抑菌效果,筛选出对嗜水气单胞菌抑菌效果较明显的中草药,通过二倍稀释法测定其最低抑菌浓度,并对其抑菌机制进行研究.实验结果显示:四种中草药提取物对嗜水气单胞菌均具有一定抑菌效果,其中黄芩提取物抑菌效果最强.黄芩水提物 MIC 为 0.125 g/mL,醇提物 MIC 为 0.25 g/mL;经 MIC 浓度黄芩水提物处理之后,嗜水气单胞菌电导率上升,细胞膜通透性提高;胞内碱性磷酸酶外泄,细胞壁完整性受损;胞外蛋白质含量增加;可见黄芩提取物主要通过破坏细胞膜和细胞壁来实现对嗜水气单胞菌的抑菌作用.为新型嗜水气单胞菌抑菌剂的开发奠定理论基础.

**关键词:**中草药提取物;嗜水气单胞菌;抑菌活性;抑菌机制

**中图分类号:**R285      **文献标志码:**A

## Study on bacteriostatic activity and mechanism of scutellaria baicalensis against *Aeromonas hydrophila*

WANG Yi, ZHANG Bo-han, LU Yi-ming, ZHOU Xin, WANG Xiao,  
WANG Liu-yan, HE Xiao-xian, LIU Huan\*

(School of Food and Biological Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:** *Aeromonas hydrophila* is an important pathogen in freshwater aquaculture in China. Chinese herbal medicine has become a research hotspot in the field of aquaculture control because of its natural safety and good bacteriostatic properties as potential antibiotic substitutes. The Chinese herbal medicine with strong antibacterial effects against *Aeromonas hydrophila* was screened from four candidates, including *Scutellaria baicalensis*, *Fructus*

\* 收稿日期:2019-06-11

基金项目:陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划项目(2017JM3010,2013JQ3011);陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ12-24);陕西省级大学生创新创业训练计划项目(1321)

作者简介:王 意(1994—),男,江苏泰州人,在读硕士研究生,研究方向:病原微生物

通讯作者:刘 欢(1983—),女,陕西西安人,讲师,博士,研究方向:病原微生物,liuhuan@sust.edu.cn

mume, *Chrysanthemum indicum*, and *Pteris multifida* Poir, by determining the sensitivity of water extract and alcohol extract from the candidates to *Aeromonas hydrophila*, with the method of filter paper diffusion method. The results showed that all the extracts from the four Chinese herbal medicines had certain antibacterial effects on *Aeromonas hydrophila*, among them the extracts from *Scutellaria baicalensis* had the best antibacterial activity. The MIC is 0.125 g/mL and 0.25 g/mL for water extract and alcohol extract from *Scutellaria baicalensis*, respectively. *Aeromonas hydrophila* treated with *Scutellaria baicalensis* water extract in MIC showed increasing conductivity, intracellular alkaline phosphatase leaks, and extracellular protein content, indicating the increasing cell membrane permeability and cell wall damage, and it can be seen that *Scutellaria baicalensis* extract inhibited *Aeromonas hydrophila* mainly by destroying cell membrane and cell wall. This study laid a theoretical foundation for the development of a new bacteriostatic agent for *Aeromonas hydrophila*.

**Key words:** Chinese herbal extracts; *Aeromonas hydrophila*; bacteriostatic activity; bacteriostatic mechanism

## 0 引言

嗜水气单胞菌(*Aeromonas hydrophila*)是一种条件致病菌,主要存在于海水、淡水、河流、湖泊等水环境以及污泥、土壤、人类粪便中,是我国淡水水产养殖鱼类爆发性细菌疾病的主要病原菌<sup>[1]</sup>,可以感染草鱼、鲤鱼、鲫鱼以及罗非鱼等多种水产养殖鱼类.此外,嗜水气单胞菌还可以感染人类,能引发人类的中耳炎、败血症及创伤面感染、腹膜炎以及急性肠胃炎等疾病的发生<sup>[2]</sup>.在国外,嗜水气单胞菌已经被列入食品卫生检验的对象和医院腹痛腹泻病原菌检测的一项内容.因此,嗜水气单胞菌相关疾病的爆发不仅给水产养殖业造成巨大损失,还直接对人类健康造成威胁,受到水产、医学界的重视<sup>[3]</sup>.

目前,我国对于嗜水气单胞菌病害的防治主要采用抗生素方法,长期使用抗生素,不仅会破坏畜禽的胃肠道微生态平衡、干扰其免疫系统、降低其对疾病的抵抗力,威胁畜牧业的可持续发展,而且会造成药物残留,威胁食品安全以及人类健康<sup>[4]</sup>.因此,开发高效安全的新型抑菌剂成为亟待解决的问题.

中草药是天然物质,安全可靠,毒副作用小,由于其抗菌作用的广泛性和协同性而不易出现抗性,弥补了饲用抗生素的缺点.我国具有丰富的中草药资源,目前,中草药提取物已成为饲用抗生素替代品研究的热点<sup>[5]</sup>.而关于中草药对嗜水气单胞菌抑菌效果的研究已有报道.

例如,郭秀平等<sup>[6]</sup>进行了 45 种中草药水提物对中华鳖源嗜水气单胞菌的体外抑菌作用研究,结

果表明夏枯草、诃子、牡丹皮、地榆、黄芩、赤芍效果最佳,其次为黄连、大黄、连翘、乌梅、大青叶、丁香.赵蓓蓓等<sup>[7]</sup>进行了 10 种常见中草药水提物对嗜水气单胞菌 ZHYZY-1 的体外抑菌效果研究,发现五倍子、金银花、黄芩、蒲公英的抑菌效果明显强于连翘、黄连、鱼腥草、穿心莲、大青叶和板蓝根.

陶健等<sup>[8]</sup>研究了 16 种中草药及 5 种复方制剂对 4 株嗜水气单胞菌的体外抑菌作用,结果发现黄芩、诃子以及复方制剂三黄汤对嗜水气单胞菌 AH2 和 AH32 的抑菌效果最好;诃子对嗜水气单胞菌 AH15 抑菌效果最佳,而黄芩对 AH15 无抑菌效果;黄芩和诃子对嗜水气单胞菌 AH43 抑菌作用最明显.张其中<sup>[9]</sup>进行了不同中草药对嗜水气单胞菌的体外抑菌试验,结果发现:五倍子、诃子、黄连能有效抑制嗜水气单胞菌,而黄芩、连翘、平贝等则无明显的抑菌效果.可见,不同中草药对嗜水气单胞菌体外抑菌效果不尽相同,同一种中草药对嗜水气单胞菌不同菌株的抑菌作用也相差甚远.

因此,针对本实验室所分离的嗜水气单胞菌致病株开展中草药抑菌活性的研究是必要的.此外,关于中草药对嗜水气单胞菌的抑菌研究主要集中在体外抑菌效果上,而对于其内在的抑菌机制尚未开展深入研究.同时,对于不同提取方法对中草药抑菌效果的影响研究也较少.

本实验选取四种常见中草药黄芩、乌梅、野菊花、凤尾草为原料,分别采取水提法和醇提法制备其水提物和醇提物,比较不同提取方法下中草药对嗜水气单胞菌抑菌作用的影响,选取抑菌效果良好提取物,通过二倍稀释法确定其最小抑菌浓度,进一步地通过对菌体培养液的电导率、碱性磷酸酶



(Alkaline phosphatase, AKP) 及蛋白质含量等的测定,从细胞膜及细胞壁完整性等方面深入研究其对抑菌机理,旨在为开发安全高效的新型抗菌药物提供理论指导。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

#### 1.1.1 中草药原料

黄芩、乌梅、野菊花、凤尾草,四种中草药均购自西安同仁大药堂。

#### 1.1.2 受试菌种

嗜水气单胞菌(*Aeromonas hydrophila*)由本实验室提供。

#### 1.1.3 主要试剂与仪器设备

LB 培养基,1% NaCl,1% 蛋白胨,0.5% 酵母粉;碱性磷酸酶试剂盒,购于碧云天生物技术公司。

HH 系列数显恒温水浴锅(金坛市科析仪器有限公司);YWF-300 生化培养箱(上海一恒科学仪器有限公司);UV290 紫外可见分光光度计(舜宇恒平有限公司);LE204E/02 电子天平(梅特勒-托利多仪器上海有限公司);ZX-100 电热鼓风干燥器(上海一恒科学仪器有限公司);GT10-1 高速离心机(上海精科天美科学仪器有限公司);SHB-3 循环水式多用真空泵(郑州长城科工贸有限公司);FW-200 高速万能粉碎机(北京中兴伟业仪器有限公司);LDZX-50KBS 立式压力蒸汽灭菌锅(上海申安医疗器械厂);THZ-C-1 全温振荡器(太原培英仪器制造有限公司)。

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 嗜水气单胞菌菌悬液的制备

嗜水气单胞菌:在已灭菌的含 5 mL LB 培养基血清瓶中按 1% 的接种量接种活化后的嗜水气单胞菌,在恒温摇床中 30 °C 下震荡(200 rpm)培养 13 h。采用平板计数法计数,用液体培养基稀释菌液至  $1 \times 10^7$  CFU/mL,置 4 °C 冰箱中保存备用。

### 1.2.2 中草药提取物的制备

分别采用水提法和醇提法<sup>[10,11]</sup>对四种中草药进行提取物原液(1 mg/mL)的制备。水提法:以黄芩水提物为例,称取黄芩粉末 10 g,加入 100 mL 蒸馏水,使料液比为 1 : 10,浸泡 2 h 后超声处理 30 min,随后先用武火加热 10 min,再保持文火煎煮 30 min,四层纱布过滤收集一煎药液,药渣重新加入 100 mL 蒸馏水,武火加热 10 min,文火煎煮 30 min,过滤掉残渣收集二煎药液,合并两次药液

后 3 000 rpm 离心 10 min,取其上清液加热浓缩至 10 mL,调节 pH 值至 7.2,4 °C 保存备用。醇提法:以黄芩醇提物为例,称取黄芩粉末 10 g,加入五倍量的 50% 乙醇溶液,料液比为 1 : 6,浸泡 24 h 后用 60 °C 恒温水浴锅热浸 3 h,四层纱布过滤收集药液,将药渣再加入五倍量的 50% 乙醇溶液热浸 3 h,过滤掉残渣,合并两次所得的醇浸液,4 500 rpm 下离心 10 min 取其上清液,浓缩至原液浓度为 1 g/mL,调节 pH 值至 7.2,4 °C 保存备用。

### 1.2.3 不同中草药提取物抑菌活性的测定

采用滤纸片平皿扩散法<sup>[12]</sup>。即取 200  $\mu$ L 已活化好的嗜水气单胞菌悬液,均匀涂布于培养基,将高压灭菌处理过的滤纸片(直径为 6 mm)浸蘸不同中草药提取物原液并紧贴于培养皿表面,每板等距离放置三个做平行实验,空白提取物作为对照组,置于 30 °C 恒温生化培养箱中培养 12 至 18 h,观察是否具有透明抑菌圈,用游标卡尺测量其直径,取平均值,记录数据。

### 1.2.4 黄芩提取物最低抑菌浓度的测定

采用二倍稀释法<sup>[13]</sup>。将黄芩提取物原液(1 g/mL)稀释配成 50%、25%、12.5%、6.25%、3.125%、1.563% 六种浓度梯度。取 200  $\mu$ L 已活化的菌悬液均匀涂布于平板,每个平板等距离放置浸蘸了不同浓度梯度提取物的滤纸片,根据稀释度从高到低的顺序,先将 6 个浓度的药液分为两组,每组是 3 个相连的浓度,第四个滤纸片用无菌水作空白对照组,将制作好的培养皿放入 4 °C 冰箱中冷藏 3 h,待药液完全扩散到琼脂层后将培其放入 37 °C 恒温生化培养箱中过夜培养 12~18 h,观察嗜水气单胞菌的生长情况,以确定不同浓度梯度的黄芩水提物对其的最小抑菌浓度(Minimum inhibitory concentration, MIC)记录数据。

### 1.2.5 黄芩水提物对嗜水气单胞菌细胞膜的影响

#### (1) 黄芩水提物对菌体培养液电导率的影响

将嗜水气单胞菌活化培养至对数期(4~6 h),按 1% 的接种量接种到添加 0.5 MIC、1 MIC 和 2 MIC 黄芩水提物的液体培养基中,置于恒温摇床中培养<sup>[14]</sup>,以不加黄芩水提物的液体培养基作为空白对照,每隔两小时取样,直至八小时,转速为 3 500 rpm 下离心 10 min,取上清液用紫外分光光度计在 450 nm 波长下测其电导率,实验至少重复 3 次。

#### (2) 黄芩水提物对菌体培养液总漏出率的影响

嗜水气单胞菌处理步骤同 1.2.5 中(1)所述。用紫外分光光度计在 600 nm 波长下测上清液的

吸光值<sup>[15]</sup>,实验至少重复 3 次.

1.2.6 黄芩水提物对嗜水气单胞菌细胞壁的影响

嗜水气单胞菌处理步骤同 1.2.5 中(1)所述.用碱性磷酸酶试剂盒分别测定加入不同浓度黄芩水提物的菌悬液上清中的 AKP 含量,实验至少重复 3 次<sup>[16]</sup>.

1.2.7 黄芩水提物对嗜水气单胞菌蛋白质含量的影响

嗜水气单胞菌处理步骤同 1.2.5 中(1)所述.取上清液用考马斯亮蓝法测定胞外蛋白质质量浓度,实验至少重复 3 次<sup>[17]</sup>.

2 结果与讨论

2.1 不同中草药提取物对嗜水气单胞菌抑菌活性的测定

2.1.1 不同中草药水提物原液对嗜水气单胞菌的抑菌作用

由表 1 可以看到,四种不同种类的中草药水提物对嗜水气单胞菌均具有抑菌作用,抑菌性大小排序为:黄芩水提物>野菊花水提物>乌梅水提物>凤尾草水提物,黄芩水提物抑菌性效果最好.

表 1 不同中草药水提物原液对嗜水气单胞菌的抑菌圈直径(mm)

| 中草药水提物 | 1 <sup>#</sup> | 2 <sup>#</sup> | 3 <sup>#</sup> | 平均值                   |
|--------|----------------|----------------|----------------|-----------------------|
| 野菊花    | 8              | 10             | 6              | 8±2 <sup>b</sup>      |
| 凤尾草    | 6              | 6              | 6              | 6±0                   |
| 黄芩     | 9              | 8              | 11             | 9.3±1.53。b            |
| 乌梅     | 6              | 8              | 9              | 7.6±1.53 <sup>b</sup> |
| 无菌水    | 0              | 0              | 0              | 0                     |

注:b 表示  $p<0.01$ .

2.1.2 不同中草药醇提物原液对嗜水气单胞菌的抑菌作用

由表 2 可以看到,四种不同种类的中草药醇提物对嗜水气单胞菌也具有一定抑菌作用,抑菌性大小排序为:黄芩醇提物>乌梅醇提物>野菊花醇提物=凤尾草醇提物.

表 2 不同中草药醇提物原液对嗜水气单胞菌的抑菌圈直径(mm)

| 中草药醇提物 | 1 <sup>#</sup> | 2 <sup>#</sup> | 3 <sup>#</sup> | 平均值                   |
|--------|----------------|----------------|----------------|-----------------------|
| 野菊花    | 6              | 9              | 7              | 7.3±1.53 <sup>b</sup> |
| 凤尾草    | 7              | 8              | 7              | 7.3±0.58 <sup>b</sup> |
| 黄芩     | 11             | 9              | 13             | 11±2 <sup>b</sup>     |
| 乌梅     | 6              | 10             | 8              | 8±2 <sup>b</sup>      |
| 乙醇     | 1              | 2              | 2              | 1.7±0.58              |

注:b 表示  $p<0.01$ .

综上结果可知,所选取的四种中草药中,黄芩提取物原液对嗜水气单胞菌的抑菌效果最为显著,因此,选取黄芩提取物进行后续 MIC 的测定及抑菌机制的研究.

2.2 黄芩提取物对嗜水气单胞菌最小抑菌浓度的测定

对抑菌效果最好的黄芩水提物进行嗜水气单胞菌 MIC 的测定.由表 3、表 4 得出:不同浓度的黄芩水提物对嗜水气单胞菌的抑菌效果呈现一定的浓度依赖性,即抑菌效果与黄芩水提物的浓度正相关;黄芩水提物浓度为 0.062 5 g/mL 后对嗜水气单胞菌无抑菌效果.黄芩水提物对嗜水气单胞菌的 MIC 为 0.125 g/mL.

表 3 不同浓度的黄芩水提物对嗜水气单胞菌抑菌圈直径(mm)

| 稀释梯度/% | 1 <sup>#</sup> | 2 <sup>#</sup> | 3 <sup>#</sup> | 平均值    |
|--------|----------------|----------------|----------------|--------|
| 50     | 10             | 7              | 7              | 8±1.73 |
| 25     | 8              | 6              | 7              | 7±1    |
| 12.5   | 6              | 6              | 6              | 6±0    |
| 6.25   | 0              | 0              | 0              | 0      |
| 3.125  | 0              | 0              | 0              | 0      |

表 4 黄芩水提物的最低抑菌浓度

| 供试菌 | 提取物浓度/(g/mL) |     |      |       |         |          |
|-----|--------------|-----|------|-------|---------|----------|
|     | 1            | 0.5 | 0.25 | 0.125 | 0.062 5 | 0.031 25 |
| AH  | —            | —   | —    | —     | +       | +        |

注:“—”表示无菌落生长,“+”表示有菌落生长,AH 代表嗜水气单胞菌

2.3 不同浓度的黄芩醇提物对嗜水气单胞菌的抑菌作用

对黄芩醇提物进行二倍稀释,测定不同浓度黄芩醇提物对嗜水气单胞菌的抑菌效果,确定最小抑菌浓度.由表 5、表 6 可以得出:不同浓度的黄芩醇提物对嗜水气单胞菌的抑菌效果呈现一定的浓度依赖性,即抑菌效果与黄芩水提物的浓度正相关.黄芩醇提物对嗜水气单胞菌的最低抑菌浓度为 0.25 g/mL.比较黄芩水提物和醇提物的抑菌效果得知,黄芩水提物抑菌效果较好,故本实验后期选取黄芩水提物来研究其抑菌机制.

表 5 不同浓度的黄芩醇取物对嗜水气单胞菌的抑菌圈直径(mm)

| 稀释梯度/% | 1 <sup>#</sup> | 2 <sup>#</sup> | 3 <sup>#</sup> | 平均值      |
|--------|----------------|----------------|----------------|----------|
| 50     | 7              | 8              | 7              | 7.3±0.58 |
| 25     | 6              | 6              | 6              | 6±0      |
| 12.5   | 0              | 0              | 0              | 0        |
| 6.25   | 0              | 0              | 0              | 0        |
| 3.125  | 0              | 0              | 0              | 0        |

表 6 黄芩醇提物的最低抑菌浓度

| 供试菌 | 提取物浓度/(g/mL) |     |      |       |         |          |
|-----|--------------|-----|------|-------|---------|----------|
|     | 1            | 0.5 | 0.25 | 0.125 | 0.062 5 | 0.031 25 |
| AH  | —            | —   | —    | +     | +       | +        |

注:“—”表示无菌落生长,“+”表示有菌落生长

2.4 黄芩水提物对嗜水气单胞菌细胞膜的影响

2.4.1 黄芩水提物对菌体培养液电导率的影响

不同浓度黄芩水提物作用于嗜水气单胞菌后,菌体培养液的电导率变化如图 1 所示.结果显示,未添加黄芩水提物的对照组中,菌体培养液电导率在培养时间内基本保持恒定;而在添加不同浓度黄芩水提物后,嗜水气单胞菌培养液的电导率相较对照组增大,且随药液浓度的增加和处理时间的延长而升高.

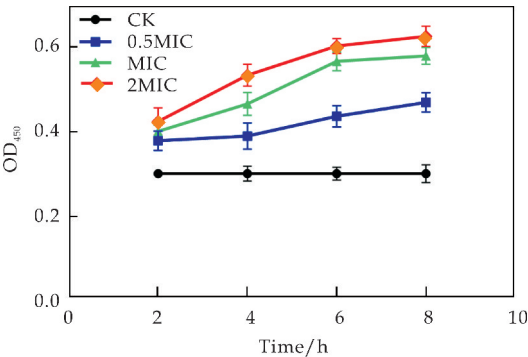


图 1 黄芩水提物对嗜水气单胞菌电导率的影响

2.4.2 黄芩水提物对嗜水气单胞菌培养液总漏出率的影响

黄芩水提物作用于嗜水气单胞菌后菌体培养液的总漏出率的变化如图 2 所示.由图 2 可知,未加药液处理的对照组中,嗜水气单胞菌培养液总漏出率在整个培养过程中始终与培养初期基本保持一致,未出现明显变化;而添加了不同浓度黄芩水提物后,总漏出率较对照组显著增加,且呈现出明显的浓度依赖性,同时,菌体培养液的总漏出率呈现出时间正相关性.当药液浓度为 2MIC 时,总漏出率在 6 h 时达到最大值,之后有所下降.

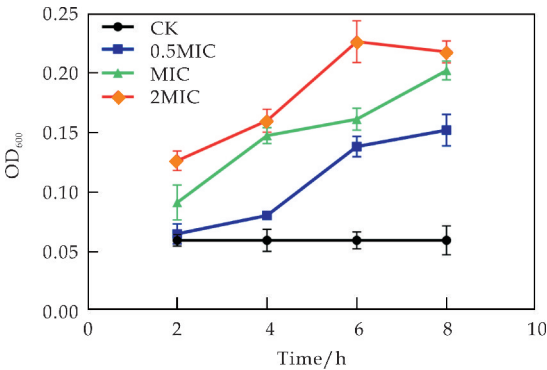


图 2 黄芩水提物对嗜水气单胞菌总漏出率的影响

研究表明,中草药是通过多靶点机制抑制致病菌生长或杀死致病菌,常见的靶点包括菌体的细胞膜、细胞壁、核酸、酶等,而抑菌机制包括破坏胞壁和胞膜结构.郑翠萍等<sup>[18]</sup>研究发现茜草丙酮提取物通过降解细胞壁或细胞膜中的酶,使膜通透性提高影响枯草芽孢杆菌的生长繁殖.Yong 等<sup>[19]</sup>证明紫珠叶、野牡丹、半枝莲 3 种植物提取物通过破坏大肠杆菌与铜绿假单胞菌的细胞膜通透性与完整性而起到抑菌作用.侯伟峰等<sup>[20]</sup>与谢晶等<sup>[21]</sup>分别研究了植酸对大肠杆菌与腐败希瓦氏菌的作用机制,结果得出其对 2 种菌的 MIC 分别为 0.4%、0.2%,植酸主要通过破坏菌体细胞壁与细胞膜的完整性使细胞质外渗,达到杀灭菌目的.本实验数据表明黄芩水提物可破坏菌体细胞膜的完整性,造成细胞内离子及小分子物质外漏,即黄芩水提物可通过破坏嗜水气单胞菌细胞膜完整性和通透性实现抑菌作用.

2.5 黄芩水提物对嗜水气单胞菌细胞壁的影响

AKP 是位于细胞壁与细胞膜之间的一种酶,在细胞结构完整时胞外含量极低.而当细胞壁受损后,AKP 将大量泄漏到胞外,作为判断细胞壁完整性的指标.黄芩水提物作用于嗜水气单胞菌后 AKP 含量变化如图 3 所示.未经处理的对照组,菌液中的 AKP 含量约为 1 U/L,且在整个培养周期中没有发生明显变化.而添加了不同浓度的黄芩水提物后,菌液中 AKP 含量均明显增高,且随着药液浓度的增高而增高,同时随着作用时间的延长亦增加.当作用时间到达 6 h 后,AKP 含量基本趋于稳定.

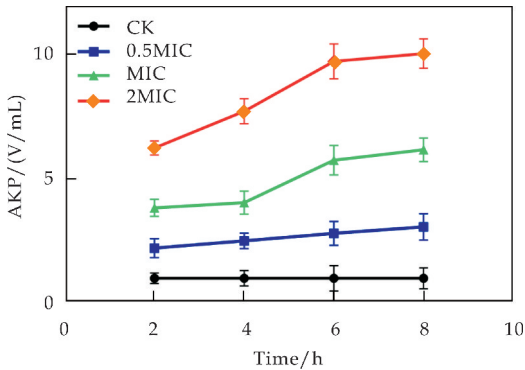


图 3 黄芩水提物对嗜水气单胞菌菌液碱性磷酸酶含量的影响

研究表明,中草药可抑制细胞壁黏肽生成,增加其通透性使内容物外泄;谢丽玲等<sup>[22]</sup>发现黄芩醇提物破坏副溶血性弧菌细胞壁而使其裂解死亡.Zhou 等<sup>[23]</sup>发现樟树叶提取出的松脂醇可破坏铜绿假单胞菌与枯草芽孢杆菌的细胞膜和细胞壁,使



可溶性糖和蛋白质泄漏而抑制其生长。

由图 3 可见嗜水气单胞菌悬液的 AKP 值在不同黄芩水提物处理后均明显增加,说明黄芩水提物对嗜水气单胞菌的细胞壁可产生一定破坏作用,使 AKP 渗出,导致菌悬液中的 AKP 含量增加;这与前述电导率的实验结果一致。

## 2.6 黄芩水提物对嗜水气单胞菌胞外蛋白质含量的影响

黄芩水提物作用于嗜水气单胞菌后对胞外蛋白含量的影响曲线如图 4 所示。可以发现,未经任何处理的对照组中,菌体培养液上清中的胞外蛋白含量较低,约为 0.5 mg/mL,且随着培养时间的推移未出现明显变化。而当在培养基中添加了不同浓度的黄芩水提物后,嗜水气单胞菌胞外蛋白含量较对照组显著增加,且随着培养时间的延长,胞外蛋白含量随之增加,同时还呈现一定的浓度依赖性,即所添加的黄芩水提物浓度越高,胞外蛋白含量越高。结果进一步表明黄芩水提物可能破坏了菌体细胞膜和细胞壁的完整性,导致胞内蛋白外漏,使得胞外蛋白含量增加。也可能直接影响蛋白质合成,从而影响遗传物质合成(包括 DNA 的复制、RNA 的转录)。此外,中草药还可抑制细菌相关酶活性及外排泵的功能;抑制细菌的呼吸代谢等来实现抑菌作用。

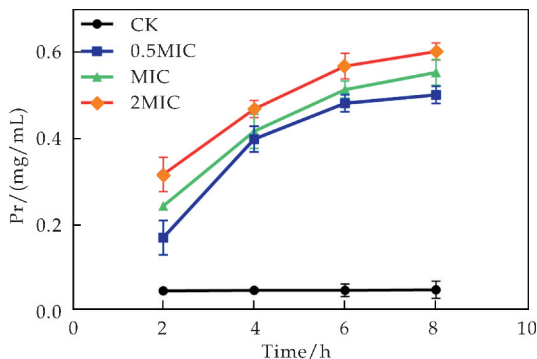


图 4 黄芩水提物对嗜水气单胞菌蛋白质含量的影响

## 3 结论

嗜水气单胞菌作为一种水产养殖的重要病原菌,不仅直接影响我国水产养殖业的发展,还可以通过食用水产品威胁到人类健康。目前,对于嗜水气单胞菌病害的防治主要采用传统抗生素的手段,但抗生素的长期使用甚至滥用,导致了水产品药物残留严重超标,长此以往,使得水产养殖病原菌产生耐药性。

我国中草药资源丰富,种类繁多。中草药提取

物为天然物质,毒副作用下,不易出现耐药性。本文选取黄芩、乌梅、野菊花、凤尾草作为研究对象,分别采用水提法和醇提法进行了提取物的制备,采用滤纸片平皿扩散法测定其对嗜水气单胞菌的抑菌活性,发现四种中草药提取物均具有较好的抑菌活性,其中黄芩提取物抑菌效果最为显著,确定黄芩水提物 MIC 为 0.125 g/mL,醇提物 MIC 为 0.25 g/mL,并选取黄芩水提物进行了抑菌机制的初步探讨。

从细胞膜、细胞壁、蛋白质含量对黄芩水提物对嗜水气单胞菌的抑菌机制进行了初探,结果发现经过黄芩水提物处理后,嗜水气单胞菌培养液电导率和总漏出率均升高,而电导率和总漏出率可以作为检测细胞膜完整性的指标,试验结果表明黄芩水提物能够影响嗜水气单胞菌的细胞膜通透性,使胞内离子等内容物外流,破坏细胞膜的完整性。碱性磷酸酶和蛋白质含量均增加,表明黄芩水提物破坏了嗜水气单胞菌细胞壁的完整性。本文结果表明黄芩水提物对于嗜水气单胞菌的抑菌作用主要通过作用于细胞膜、细胞壁等靶点实现,对于开发新型安全的抗菌药物具有重要的理论指导价值。

## 参考文献

- [1] Devi K R, Srinivasan R, Kannappan A, et al. In vitro and in vivo efficacy of rosmarinic acid on quorum sensing mediated biofilm formation and virulence factor production in *Aeromonas hydrophila* [J]. Biofouling, 2016, 32 (10): 1 171-1 183.
- [2] Baumgartner W A, Ford L, Hanson L. Lesions caused by virulent *Aeromonas hydrophila* in farmed catfish (*Ictalurus punctatus* and *I. punctatus* × *I. furcatus*) in Mississippi. [J]. Journal of Veterinary Diagnostic Investigation Official Publication of the American Association of Veterinary Laboratory Diagnosticians Inc, 2017, 29(5): 747-751.
- [3] 葛慕湘, 张文香, 丁 咚. 鱼类嗜水气单胞菌致病性与毒力因子相关性研究进展[J]. 科学养鱼, 2017(10): 59-61.
- [4] 李爱科, 林 燕, 赵永欣. 饲用抗生素替代品研究进展[J]. 饲料工业, 2013, 34(20): 1-5.
- [5] 肖莉春, 孔祥峰, 郭小权. 中药抑菌成分及其在养猪生产中的应用前景[J]. 动物营养学报, 2012, 24 (12): 2 311-2 318.
- [6] 郭秀平, 何有根, 林明辉, 等. 45 种中草药提取物对中华鳖源嗜水气单胞菌的体外抑菌作用[J]. 广东农业科学, 2012, 39(20): 125-127.
- [7] 赵蓓蓓, 赵 晶, 王志铮, 等. 10 种常见中草药水提物对嗜水气单胞菌 ZHYYZ-1 的体外抑菌效果研究[J]. 浙江海洋学院学报(自然科学版), 2012, 31(4): 316-320.

(下转第 104 页)



\* 文章编号:2096-398X(2019)06-0079-08

# 基于 JAK-STAT 信号通路的药物研究进展

王学川<sup>1</sup>, 李 霄<sup>1</sup>, 梁承远<sup>2</sup>

(1. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院 轻化工程国家级实验教学示范中心, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**细胞之间的通信参与调节细胞增殖、成熟、分化以及凋亡等生命活动,当细胞之间通信出现异常可导致代谢紊乱、免疫失控、肿瘤等多种疾病. JAK-STAT (Janus kinase-signal transducer and activator of transcription)信号通路是一组古老的信号通路,许多细胞因子包括白介素、干扰素、粒细胞 / 巨噬细胞集落刺激因子、红细胞生成素以及促血小板生成素等均通过该信号通路传导信号. 研究表明, JAK-STAT 通路与红细胞增多症、血小板增多症、白血病以及骨髓纤维化等血液相关疾病和类风湿关节炎、强直脊柱炎、红斑狼疮、牛皮癣等自身免疫疾病的发生息息相关. 因此, JAK-STAT 信号通路成为多种血液性疾病和自身免疫疾病的重要靶点. 本文将从 JAK-STAT 信号通路的原理、临床意义、药物开发进展等多个方面对其进行阐述.

**关键词:**JAK-STAT; 血液疾病; 自身免疫疾病  
**中图分类号:**R915                      **文献标志码:**A

## Progress in drugs research based on JAK-STAT signaling pathway

WANG Xue-chuan<sup>1</sup>, LI Xiao<sup>1</sup>, LIANG Cheng-yuan<sup>2</sup>

(1. College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. School of Food and Biological Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:**Communications between cells is involved in regulating life activities such as cell proliferation, maturation, differentiation, and apoptosis. When abnormal communication occurs between cells, metabolic disorders, immune disorders and tumors can be caused. Signals of many cytokines including interleukins, interferons, granulocyte/macrophage colony-stimulating factor, erythropoietin and thrombocytopenia are conducted by an ancient signaling pathway called the JAK-STAT (Janus kinase-signal transducer and activator of transcription) signaling pathway. Studies have shown that the JAK-STAT pathway is closely related to blood diseases such as erythrocytosis, thrombocytosis, leukemia and bone marrow fibrosis, and autoimmune diseases such as rheumatoid arthritis, ankylosing spondylitis, lupus erythematosus and psoriasis. Therefore, the JAK-STAT signaling pathway has become an impor-

\* 收稿日期:2019-06-09  
基金项目:国家自然科学基金项目(81602967); 中国博士后科学基金项目(2016M592898XB)  
作者简介:王学川(1963—),男,山西芮城人,教授,博士生导师,研究方向:精细化工

tant target for a variety of blood diseases and autoimmune diseases. This article will elaborate on the principle, clinical significance and progress of drug development of JAK-STAT signaling pathway.

**Key words:**JAK-STAT; blood disease; autoimmune disease

0 引言

细胞之间的通信对于细胞的增殖、成熟、分化以及凋亡等生命活动至关重要. JAK-STAT(Janus kinase-signal transducer and activator of transcription)信号通路是一组普遍存在于脊椎动物中的信号通路,主要由受体、JAK 蛋白以及信号转导和转录激活因子三部分组成<sup>[1]</sup>. 许多重要细胞因子包括白介素、干扰素、粒细胞/巨噬细胞集落刺激因子、红细胞生成素以及促血小板生成素都通过 JAK-STAT 信号通路传导信号. 因此该信号通路与机体的血液系统以及免疫系统息息相关. 同时 JAK-STAT 信号通路协同其他关键信号通路(磷酸酯肌酶 3 激酶/蛋白激酶 B/雷帕霉素靶蛋白 phosphatidylinositol3-kinase/protein kinase B/mammalian target of rapamycin, PI3K/AKT/mTOR 和 丝裂原活化蛋白激酶/胞外信号调节激酶 mitogen-activated protein kinase/extracellular regulated protein kinase, MAPK/ERK)共同参与调节多项生物活动. 该信号通路出现紊乱会引起多种免疫相关疾病(类风湿关节炎、强直脊柱炎、红斑狼疮和牛皮癣等)或血液相关疾病(红细胞增多症、血小板增多症和骨髓纤维化等)的发生<sup>[2,3]</sup>. 因此了解 JAK-STAT 信号通路的结构组成、作用原理以及药物开发有着重要的研究意义.

1 JAK、STAT 家族成员

1.1 JAK 家族成员

JAK 家族成员属于非受体酪氨酸激酶,分子量从 120~140 kDa 不等<sup>[4]</sup>,有 7 个部分(JH1-JH7),按照各部分功能差异又分为四个结构域,依次为激酶结构域、伪激酶结构域、Src 同源结构域 2 (SH2)结构域和 FERM 结构域,如图 1 所示. 激酶结构域由 JH1 区组成,大约由 250 个氨基酸残基组成,主要负责底物的磷酸化<sup>[5]</sup>;伪激酶结构域由 JH2 组成,大约包含 300 个氨基酸残基,该结构域和激酶结构域在三维结构上相似<sup>[6]</sup>,但是该结构域激酶活性丧失,其主要参与调控 JH1 的催化活性<sup>[7,8]</sup>;JH3、JH4 结构域和 Src 同源结构域 2 具有同源性,因此被称为 JAK 激酶的 SH2 结构域;激

酶的氨基末端部分被称为 FERM 结构域,由 JH5-JH7 区域组成,大约包含 400 个氨基酸残基,主要与细胞因子结合受体的能力相关<sup>[9]</sup>.

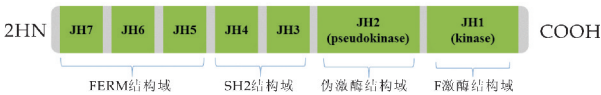


图 1 JAK 蛋白结构域图

JAK 激酶家族成员:主要由 JAK1、JAK2、JAK3、TYK2 四个成员组成. JAK 家族中,每一个成员与人类健康均息息相关,靶点抑制特定的 JAK 成员可用于治疗相关的疾病. 对人的 JAK 家族蛋白氨基酸序列对比显示(如表 1 所示):其中 JAK1 与 TYK2、JAK2 与 JAK3 之间同源性较高,选择性抑制 JAK1/TYK2、JAK2/ JAK3 比较困难,并且通过序列对比发现,其中激酶结构域的同源性相对于全长序列对比更大,JAK 抑制剂作用靶点主要是 JAK 蛋白的激酶部分,这也是靶点 JAK 蛋白开发抑制剂最大的问题.

表 1 JAK 家族序列对比

| JAK 家族 | 对比成员 | 全长对比/% | 激酶域对比/% |
|--------|------|--------|---------|
| JAK1   | JAK2 | 40.73  | 54.42   |
|        | JAK3 | 36.98  | 48.24   |
|        | TYK2 | 43.32  | 55.96   |
| JAK2   | JAK3 | 47.31  | 57.51   |
|        | TYK2 | 35.47  | 49.18   |
| JAK3   | TYK2 | 35.81  | 46.97   |

1.2 STAT 家族成员

STAT 蛋白质家族有七个成员分别为: STAT1、STAT2、STAT3、STAT4、STAT5A、STAT5B 和 STAT6,大多数 STAT 家族成员主要由 750~800 个氨基酸组成,然而其中 STAT2 和 STAT6 大约由 850 个氨基酸组成. STAT 蛋白由 6 个结构域组成,分别为:氮端结构域、卷曲螺旋结构域、DNA 结合结构域、连接结构域、SH2 结构域和转录活化结构域,如图 2 所示. 不同结构域的作用各不相同,例如 DNA 结合结构域负责识别特定的 DNA 序列并与之结合;SH2 结构域主要负责 STAT 与受体分子的对接以及 STAT 二聚体的形成;转录活化结构域是保守性最差的结构域,主要负责招募 DNA 转录相关的原件<sup>[10]</sup>. STAT 家族成员也与众多疾病相关,主要是参与细胞免疫、增殖、

凋亡和分化多种生物信号<sup>[11,12]</sup>.



图 2 STAT 蛋白结构域图

通过对人的 STAT 家族成员氨基酸序列对比对比数据显示(表 2): STAT 1 和 STAT 3、STAT 1 和 STAT 4、STAT 5A 和 STAT 5 同源性较大,并且 STAT 5A 和 STAT 5B 同源性高达 91.49%。STAT 蛋白缺少激酶结构域,这也是至今靶点 STAT 蛋白开发抑制剂空白的重要原因。其次 STAT 蛋白保守性较差,其可能导致了功能的多样性,尤其是不同的 STAT 家族成员之间的组合使得 STAT 可以调控更多的下游基因,目前仅有 STAT1 的同源二聚体和 STAT6 的同源二聚体与 DNA 的复合物的结构已经解析<sup>[13,14]</sup>;令人遗憾的是目前尚无 STAT 异源二聚体的结构信息,因此 STAT 之间以及其与 DNA 的相互作用仍然是结构生物学领域一个重要但是有待深入研究的方向。

表 2 STAT 家族序列对比

| STAT 家族成员 | 对比成员   | 全长对比   |
|-----------|--------|--------|
| STAT1     | STAT2  | 36.25% |
|           | STAT3  | 50.06% |
|           | STAT4  | 52.17% |
|           | STAT5A | 26.64% |
|           | STAT5B | 27.30% |
|           | STAT6  | 21.01% |
| STAT2     | STAT3  | 33.41% |
|           | STAT4  | 35.08% |
|           | STAT5A | 21.78% |
|           | STAT5B | 22.97% |
|           | STAT6  | 21.66% |
| STAT3     | STAT4  | 45.88% |
|           | STAT5A | 27.69% |
|           | STAT5B | 27.59% |
|           | STAT6  | 21.67% |
| STAT4     | STAT5A | 26.46% |
|           | STAT5B | 27.33% |
|           | STAT6  | 20.04% |
| STAT5A    | STAT5B | 91.49% |
|           | STAT6  | 32.42% |
| STAT5B    | STAT6  | 32.17% |

## 2 JAK-STAT 信号通路的原理

### 2.1 JAK-STAT 信号通路传递过程

许多细胞因子包括白介素、干扰素、粒细胞/巨噬细胞集落刺激因子、红细胞生成素以及促血小板生成素等通过膜受体、JAK 蛋白、STAT 蛋白最后传递到细胞核使目的基因得到表达<sup>[15]</sup>。首先,细胞因子与细胞膜上的受体结合促使受体二聚或多聚

化,由于 JAK 蛋白结合在受体上,所以受体的二聚或多聚化作用使 JAK 蛋白彼此靠近并互相活化, JAK 蛋白再对 STAT 蛋白进行磷酸化从而促使 STAT 二聚体的形成, STAT 二聚体进入到细胞核中后可以识别特定的 DNA 序列并与之相结合,最后 STAT 招募基因转录相关的原件调节基因的表达<sup>[16]</sup>(图 3). 在此过程中 JAK 蛋白可以与其自身组合例如 JAK2 蛋白,也可以与其它 JAK 蛋白组合. STAT 蛋白根据信号的不同也可以形成同源二聚体或异源二聚体<sup>[17,18]</sup>,如图 3 所示.

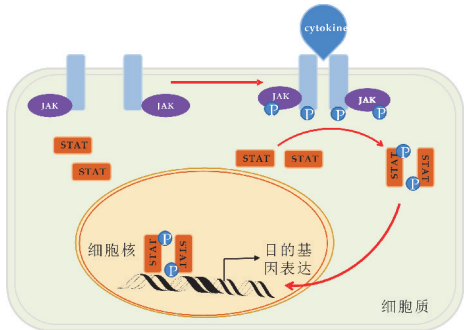


图 3 JAK-STAT 信号通路机理过程

细胞因子通过 JAK-STAT 信号通路传递的过程中,细胞因子分为 I 类型细胞因子( $\text{IFN}\alpha/\beta$ )和 II 类型细胞因子( $\text{IFN}\gamma$ ),其中 I 类型细胞因子主要刺激连接 JAK1、TYK2 蛋白的受体,II 类型细胞因子主要是刺激连接 JAK1、JAK2 蛋白的受体. STAT 蛋白随后连接到磷酸化的受体上也发生磷酸化作用,STAT 连接磷酸化受体时具有特异性,例如同源二聚物 STAT1 蛋白通常连接 I 类型细胞因子刺激的信号通路,异源二聚物(STAT1/STAT2)通常连接 II 类型细胞因子刺激的信号通路,并且特定的信号通路靶点不同类型的疾病,如图 4 所示.

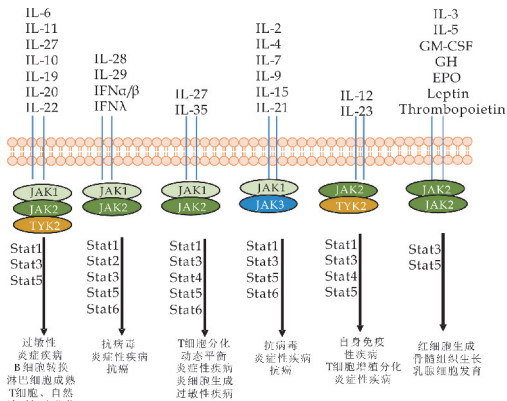


图 4 JAK-STAT 信号通路与相关疾病作用图

## 2.2 JAK-STAT 与其他关键信号通路之间的关系

JAK-STAT 信号通路是细胞内蛋白质之间的

相互作用的主链,参与众多人体生物功能,信号通路发挥作用的过程中,不是单独作用的一条信号通路,与其他信号通路共同作用,例如 JAK-STAT 信号通路与 PI3K/AKT/mTOR 信号通路协同发挥作用<sup>[19]</sup>.当 JAK-STAT 信号通路的 JAK 蛋白被激活,受体上的酪氨酸残基被磷酸化时,STAT2 蛋白上的 SH2 结构域与受体上的酪氨酸残基结合实现相应的功能,同样 PI3K 蛋白结构也有 SH2 结构域,因此也能够结合到这些磷酸化的受体上发挥作用,PI3K/AKT/mTOR 中的 PI3K 蛋白与 JAK-STAT 中的 STAT2 具有协同作用,共同调节细胞之间信号传递<sup>[20]</sup>;第二个方面是 JAK-STAT 信号也可以与 MAPK/ERK 信号通路相互结合发挥作用,一个名为 Grb2 的蛋白质对于 MAPK/ERK 信号通路作用很重要,具有 SH2 结构域,因此同样是能够结合 JAK 磷酸化的受体.类似于 PI3K/AKT/mTOR 信号通路中的 PI3K 蛋白,也与 JAK-STAT 中的 STAT2 具有协同作用,能够共同调节细胞之间信号传递<sup>[21]</sup>,除此之外,当名为 MAPK 的蛋白被 MAPK/ERK 信号通路激活后,可以磷酸化 STAT,通过 STAT 提高基因转录表达量,从而进一步调节目的基因的表达<sup>[22]</sup>.

### 3 JAK-STAT 与疾病的关系

由于 JAK-STAT 通路在细胞凋亡、细胞增殖分化和炎症发展等许多基础生物信号中起着重要作用,所以该通路中的功能蛋白的失调可能导致多种疾病,主要包括血液相关疾病和自身免疫疾病等<sup>[23]</sup>.血液性疾病主要与 JAK-STAT 信号通路中 JAK2 激酶相关,JAK2 参与多种细胞因子作用信号通路,和其他激酶家族成员一样具有伪激酶结构域(JH2)和酪氨酸激酶结构域(JH1),虽然 JH2 激酶结构域调节 JH1 结构域催化功能的机理还不能完全被解析,但是研究发现,当 JAK2 激酶的 JH1 结构域突变会导致骨髓增殖性肿瘤,因此 JAK-STAT 信号通路对于骨髓细胞的发育、增殖和存活,以及免疫反应的初始阶段有着重要的关系<sup>[24]</sup>.

JAK 家族成员中,靶点 JAK1 主要与急性淋巴细胞白血病、急性骨髓性白血病、实体器官恶性肿瘤这些疾病相关;靶点 JAK2 也与真性红细胞增多症、骨髓纤维化、原发性血小板增多症、高凝状态、与急性和慢性血液恶性肿瘤相关的体细胞突变这些疾病相关;靶点 JAK3 主要与急性巨幼细胞白血病、T 细胞白血病和淋巴瘤病相关,最后靶点

TYK2 主要与皮肤淋巴增殖性疾病,T 细胞白血病这类疾病相关.自身免疫性疾病主要与 JAK-STAT 信号通路中 STAT 蛋白相关,例如 STAT3 蛋白的过度表达可能导致银屑病(一种自身免疫性皮肤病)<sup>[25]</sup>.JAK-STAT 信号通路作为细胞内一组重要的信号通路,与常说的癌症疾病也有很大的关联.由于 JAK-STAT 信号通路参与细胞分裂基因的转录,所以信号过强是影响癌症形成的潜在原因,其中根本原因为 STAT 蛋白被过度激活时,特别是大量的 STAT3 和 STAT5 激活与更危险的肿瘤有关.

JAK-STAT 信号通路不仅能够传递细胞间化学信号,还能调节遗传物质的转录表达,通过调节遗传物质的转录与表达治疗相关的疾病.例如乳头甲状腺癌的治疗,乳头甲状腺癌在很早就报道与微 RNA 遗传物质(miRNAs)相关.miRNAs 是一种具有 18~25 个核苷酸的非编码小 RNA,在细胞生长和发育过程的调节过程中起多种作用,很多研究者靶点 miRNAs 的转录和表达来治疗乳头甲状腺癌疾病<sup>[26]</sup>;另外 Bi 等人研究发现,MicroRNA-520a-3p 该遗传物质通过 JAK-STAT 信号通路抑制甲状腺乳头状癌细胞的上皮间质的转化、侵袭和迁移也能间接达到治疗乳头腺癌疾病的效果<sup>[27]</sup>.非小细胞癌症疾病也与 JAK-STAT 信号通路间接相关,Zhang 等人研究发现,通过调节 JAK/STAT3 信号通路可增强顺铂对非小细胞肺癌 A549 细胞的抗癌作用,间接达到治疗非小细胞癌症的效果<sup>[28]</sup>.

### 4 基于 JAK-STAT 信号通路的药物靶点

#### 4.1 基于 JAK 蛋白的靶点药物

JAK-STAT 信号通路作为一组重要的信号通路,靶点通路上关键蛋白开发抑制剂是近几年的研究热点.其中靶点 JAK 蛋白开发药物一直在研究,主要用于治疗银屑病、类风湿关节炎、真性红细胞增多症、脱发、原发性血小板增多症、溃疡性结肠炎、骨髓化生伴骨髓纤维化和白癜风等疾病<sup>[29]</sup>.靶点 JAK 蛋白开发药物治疗炎症性疾病数量最多,并且不同 JAK 抑制剂用于治疗不同相关疾病(表 3).炎症性疾病是由于破坏组织的抗原物质以及一些细胞因子经过传递抗原的细胞传递到自身的辅助 T 细胞(Th0)之后,Th0 被激活分化出具有特定功能的 T 细胞(例如 Th1,Th2,Th17),之后分泌



出活化免疫细胞的细胞因子,就会导致炎症性疾病.

辉瑞公司研发的 Tofacitinib 是第一个进入临床阶段用于治疗炎症性疾病的抑制剂分子,该小分子主要靶点 JAK1、JAK2 和 JAK3 家族成员,用于治疗类风湿炎症疾病;Ruxolitinib、Baricitinib 是瑞士诺华制药公司开发的靶点 JAK1、JAK2 用于治疗炎症性疾病的药物,与辉瑞公司的抑制剂分子和 JAK 激酶作用机理相似,通过吡咯嘧啶结合杂环作为有效的官能团与 JAK 蛋白的活性位点相互作用,从而达到抑制激酶的效果<sup>[30]</sup>. Decernotinib 抑制剂分子是 Vertex 研究者设计合成用于靶点 JAK3 蛋白的抑制剂,该抑制剂分子是同样基于吡咯嘧啶结合杂环作为关键骨架,进行细胞实验时,发现该抑制剂 IC<sub>50</sub> (50% inhibitory concentration) 值在 50~170 nM 范围进行变化时,对于 JAK3、JAK1 参与的信号通路均具有抑制性,用于治疗类风湿炎症疾病<sup>[31]</sup>. Filgotinib 抑制剂分子是 Galapagos 研究者开发的抑制剂,同样也是用于治疗类风湿炎症疾病,对于 JAK 家族中的 JAK1 具有高的选择性,与其他用于治疗类风湿炎症的 JAK 抑制性相比,选择性明显高的多<sup>[32]</sup>. Galapagos 研究者不仅开发出 Filgotinib 抑制剂分子,还开发出 GSK2586184 抑制剂分子,该抑制剂分子主要被用于治疗系统性红斑狼疮和银屑病皮肤病<sup>[33]</sup>.

Baricitinib 是美国礼来公司研发的抑制剂分子,靶点 JAK1、JAK2 用于治疗 RA 类风湿关节炎疾病,和 Tofacitinib 作用机理类似,对于抗风湿药物难以治疗的患者非常有效<sup>[34]</sup>. 在糜烂和关节间隙狭窄方面疾病治疗方面用药量存在显著差异,分别是高剂量的每日两次(4 毫克)和低剂量每日两次(2 毫克)<sup>[35]</sup>. Oclacitinib 是非常有效的 JAK1 抑制剂,已经被美国食品药品监督管理局批准用于治疗狗过敏性湿疹,在现有的口服 JAK 抑制剂中,目前还没有用于治疗人类过敏性疾病的测试,Oclacitinib 对犬特应性皮炎的疗效表明,JAK 抑制剂可以破坏驱动过敏性炎症的关键信号通路.该发现为局限托法替尼治疗人类特应性皮肤病的临床试验提供了可能<sup>[36]</sup>. Peficitinib 由安斯泰来公司研发,处于三期临床用于治疗风湿性关节炎的 JAK 抑制剂,用于治疗银屑病的临床二期研究目前已经完成,是一种新型口服的 JAK 激酶抑制剂,其抑制 JAK1、JAK2、JAK3 和 TYK2 的活性 IC<sub>50</sub> 分别为 3.9 nM、

5.0 nM、0.71 nM 和 4.8 nM<sup>[37]</sup>.

表 3 靶点 JAK 抑制剂

| 药物名称         | 选择性抑制蛋白 | 治疗疾病                  |
|--------------|---------|-----------------------|
| Tofacitinib  | JAK1    | 类风湿<br>关节炎            |
|              | JAK2    |                       |
|              | JAK3    |                       |
| Ruxolitinib  | JAK1    | 红细胞增多,血小板<br>增多,骨髓纤维化 |
|              | JAK2    |                       |
| Decernotinib | JAK3    | 类风湿关节炎                |
| Filgotinib   | JAK1    | 类风湿关节炎,               |
| GSK2586184   | JAK1    | 系统性红斑狼疮、<br>银屑病       |
|              |         |                       |
|              |         |                       |
| baricitinib  | JAK1    | 类风湿关节炎、<br>银屑病        |
|              | JAK2    |                       |
| Oclacitinib  | JAK1    | 变应性皮炎(狗)              |
| Peficitinib  | 非选择性    | 类风湿关节炎、<br>银屑病        |

JAK 家族成员氨基酸序列对比同源性较高,靶点 JAK 蛋白开发设计特异性抑制剂是现存在的关键问题.由于抑制剂分子主要与 JAK 激酶的激酶结构域相互作用,因此针对 JAK 家族成员激酶结构域序列的不同设计抑制剂分子是解决特异性的关键方法. JAK 家族成员之间与疾病之间的关系也不太相同,抑制不同 JAK 蛋白可以特异性治疗相关的疾病,例如 JAK1 对 I 型和 II 型细胞因子的信号传导至关重要.在启动对多种主要细胞因子受体的反应中起着至关重要的作用.

临床研究发现失去 JAK1 对于新生小鼠是致命的<sup>[38]</sup>. 癌细胞中 JAK1 的表达会使单个细胞收缩,使其逃离肿瘤快速转移到身体的其他部位,从而导致癌症的扩散;JAK2 激酶被验证在 II 型细胞因子受体的信号传递中发挥信号作用,临床研究发现小鼠胚胎在第 12 天丧失 JAK2 是致命的<sup>[39]</sup>,与血液性疾病有着密切关系,当 JAK2 发生基因突变可导致白血病和淋巴瘤,其中具体的原因研究者认为 JAK2 基因外显子 12、13、14 和 15 的突变被认为是发展淋巴瘤或白血病的危险因素<sup>[40、41]</sup>;JAK3 被验证是 I 型受体信号传导所必需的,I 型受体作用常见的伽马 C 链( $\gamma_c$ ),在造血细胞和上皮细胞中表达. JAK3 基因的突变可能影响人的免疫系统方面的问题, JAK3 的突变会导致自身免疫紊乱,其次 JAK3 最常在 T 细胞和自然杀死细胞(NK 细胞)中表达,基因突变的患者会失去 T 细胞、B 细胞以及 NK 细胞,以至于患者会更容易发生皮肤感染疾病<sup>[42、43]</sup>,并且 JAK3 也在肠上皮细胞中被发现,临床研究发现敲除 JAK3 基因导致常染色体严重的联合免疫缺陷疾病(SCID)<sup>[44]</sup>,相反过度激活 JAK3 的突变会导致白血病的发生<sup>[45]</sup>. 除了在 T

细胞和 NK 细胞中发挥作用外, JAK3 还被发现在中性粒细胞中介导 IL-8 刺激信号, IL-8 用于诱导中性粒细胞和淋巴细胞趋化, 而 JAK3 激酶失活会严重抑制 IL-8 信号的趋化<sup>[46]</sup>; TYK2 激酶是 JAK 家族成员中第一个被发现的家族成员, 参与 IFN- $\alpha$ 、IL-6、IL-10 和 IL-12 细胞因子发挥信号作用. 在正常生理条件下, 免疫细胞一般受多种细胞因子的作用调控, 不同细胞因子信号通路之间的交叉共同参与 JAK-STAT 通路的调控, 因此 JAK-STAT 信号通路调节与免疫相关疾病有很大关系<sup>[47, 48]</sup>. JAK 蛋白作为人体中重要的一种蛋白, 靶点 JAK 蛋白设计的小分子抑制剂有许多, 然而大多数由于口服生物利用率低、选择性差等缺点都处于临床的不同研究阶段, 获得监管部门批准的上市 JAK 抑制剂起今为止仅有两个, 分别是用于治疗血液病的 Ruxolitinib 和类风湿性关节炎疾病的 Tofacitinib. Ruxolitinib 是第一个批准上市用于治疗骨髓纤维化的药物. Tofacitinib 是辉瑞公司研发的一种新型口服 JAK 抑制剂, 用于治疗类风湿炎症疾病, 以细胞内信号转导通路为靶点, 作用于细胞因子网络的核心部分<sup>[49]</sup>. 综上所述, 靶点 JAK 蛋白抑制剂的开发已成为治疗相关疾病的热点.

#### 4.2 基于 STAT 蛋白潜在靶点

基于 JAK-STAT 信号通路开发的药物大多数是靶点 JAK 蛋白, STAT 蛋白也与众多疾病相关. STAT 蛋白和 JAK 蛋白相比, 激酶活性口袋部分没有小分子药物作用的靶点, 所以可以从阻止 STAT 蛋白形成二聚物的新角度进行药物开发.

STAT1 被多种配体因子激活, 如  $\alpha$  干扰素、 $\gamma$  干扰素、表皮生长因子、血小板衍生生长因子或 IL-6, 同时 STAT1 在许多导致细胞存活或病原体反应的基因表达中起关键作用<sup>[50]</sup>; STAT2 在干扰素作用下, 结合 STAT1 蛋白形成异源二聚物, 结合 p48 形成复合物进入细胞核结合 DNA 发挥相应的作用<sup>[51]</sup>; STAT3 作为 STAT 蛋白家族成员的一名参与多种基因在细胞刺激反应中表达, 在细胞生长和凋亡等许多过程起着关键作用; STAT3 对辅助性 T 细胞 17 (TH17) 的分化至关重要, 而 TH17 细胞与多种自身免疫性疾病有关. 在病毒感染期间, T 细胞中缺乏 STAT3 时, T 滤泡辅助细胞的能力有损伤, 不能维持基于抗体的免疫<sup>[52]</sup>. 临床数据报道, STAT3 基因功能突变可导致多器官早发性自身免疫性疾病, 如甲状腺疾病、糖尿病、肠道炎症和低血计数<sup>[53]</sup>, STAT3 还可以通过其他途径促进肿瘤的发生, 其次也有报道 STAT3 的抑癌

作用, STAT3 在癌细胞中的活性增加, 导致控制炎症基因表达的蛋白复合物功能发生改变, 导致分泌体和细胞表型、肿瘤活性和转移能力发生变化<sup>[54]</sup>; STAT4 参与多种自身免疫性和癌症疾病的研究, 在结肠炎溃疡性血脑屏障和银屑病患者皮肤的 T 细胞中, STAT4 明显升高<sup>[55]</sup>; STAT5 蛋白分为 STAT5A 和 STAT5B, STAT5 异常活性被证明与多种人类癌症密切相关, 抑制这种异常活性成为药物化学研究的一个活跃领域<sup>[56]</sup>, 抑制 STAT5 治疗疾病通常有 2 种方式, 一种是利用小分子抑制 STAT5 活性, 阻止 STAT5 与 DNA 的结合, 达到治疗疾病的效果; 第二种是通过阻止 STAT5 的二聚化达到治疗疾病的效果<sup>[57]</sup>. STAT6 蛋白通过小鼠敲除实验表明, 该基因在辅助 T 细胞 2 (Th2) 分化、细胞表面标记物表达和免疫球蛋白类转换中发挥作用<sup>[58]</sup>.

综上所述, STAT 蛋白与人类疾病也息息相关, 找出 STAT 的活性靶点或抑制 STAT 磷酸二聚化对于治疗相关疾病有重要意义.

#### 5 JAK-STAT 药物开发展望

JAK-STAT 信号通路作为人体细胞中重要的一组信号通路, 对于细胞因子、免疫的调节都有着密切的关系. 信号通路上 JAK 激酶家族成员、STAT 家族成员之间特异性磷酸化与不同种类的疾病息息相关, 将细胞外的不同的化学信号通过信号通路迅速传递到细胞核促使目的基因的表达, 其中靶点信号通路上 JAK 蛋白设计的抑制剂分子也已经有进入临床阶段, 因为与 JAK-STAT 信号通路相关的疾病的种类还有很多, 并且还有众多已经在研究阶段的 JAK 抑制剂与 JAK 激酶蛋白之间的相互作用还没有被完全解析, 所以我们深入了解 JAK-STAT 信号通路结构、作用机理以及靶点 JAK 蛋白设计开发的小分子抑制剂, 对于有关疾病治疗有很大的帮助. 另外一些自身免疫性疾病、血液性相关疾病的治疗现在研究的热点也是靶点 JAK-STAT 信号通路中特定的激酶蛋白. 该综述就是主要从 JAK-STAT 信号通路的结构、作用机理以及与相关疾病之间的关系这几个方面进行简述, 对于进一步了解信号通路以及相关恶性肿瘤的治疗有重要的作用.

#### 参考文献

[1] Leonard W J, O Shea J. Jaks and STATS: Biological impli-

- cations[J]. *Annual Review of Immunology*, 1998, 16(1): 293-322.
- [2] Kontzias A, Kotlyar A, Laurence A, et al. Jakinibs: A new class of kinase inhibitors in cancer and autoimmune disease[J]. *Current Opinion in Pharmacology*, 2012, 12(4): 464-470.
- [3] Aaronson D S, Horvath C M. A road map for those who don't know JAK-STAT[J]. *Science*, 2002, 273 (5 573): 1 653-1 655.
- [4] Casanova J L, Holland S, Notarangelo L. Inborn errors of human JAKs and STATs[J]. *Immunity*, 2012, 36 (4): 528.
- [5] Gurniak C B, Berg L J. Murine JAK3 is preferentially expressed in hematopoietic tissues and lymphocyte precursor cells[J]. *Blood*, 1996, 87(8): 3 151.
- [6] Luo H, Rose P, Barber D, et al. Mutation in the Jak kinase JH2 domain hyperactivates Drosophila and mammalian JAK-STAT pathways[J]. *Molecular and Cellular Biology*, 1997, 17(3): 1 562-1 571.
- [7] Saharinen P, Takaluoma K, Silvennoinen O. Regulation of the JAK2 tyrosine kinase by its pseudokinase domain[J]. *Molecular & Cellular Biology*, 2000, 20(10): 3 387-3 395.
- [8] Saharinen P, Silvennoinen O. The pseudokinase domain is required for suppression of basal activity of JAK2 and JAK3 tyrosine kinases and for cytokine-inducible activation of signal transduction[J]. *Journal of Biological Chemistry*, 2002, 277(49): 47 954-47 963.
- [9] Kisseleva T, Bhattacharya S, Braunstein J, et al. Signaling through the JAK/STAT pathway, recent advances and future challenges[J]. *Gene*, 2002, 285(1): 1-24.
- [10] Zhuang S. Regulation of STAT signaling by acetylation [J]. *Cellular Signaling*, 2013, 25(9): 1 924-1 931.
- [11] Jatiani S S, Baker S J, Silverman L R, et al. JAK/STAT pathways in cytokine signaling and myeloproliferative disorders: Approaches for targeted therapies[J]. *Genes & Cancer*, 2010, 10(1): 979-993.
- [12] O'Shea J J. Jaks, STATs, cytokine signal transduction, and immunoregulation are we there yet[J]. *Immunity*, 1997, 7(1): 1-11.
- [13] Chen X, Vinkemeier U, Zhao Y, et al. Crystal structure of a tyrosine phosphorylated STAT-1 dimer bound to DNA [J]. *Cell*, 1998, 93(5): 827-839.
- [14] Li J, Rodriguez J P, Niu F, et al. Structural basis for DNA recognition by STAT6[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2016, 11: 228.
- [15] Schindler C, Levy D E, Decker T. JAK-STAT signaling: From interferons to cytokines[J]. *Journal of Biological Chemistry*, 2007, 282(28): 20 059-20 063.
- [16] Xu D, Qu C K. Protein tyrosine phosphatases in the JAK/STAT pathway[J]. *Front Biosci*, 2008, 13 (13): 4 925-4 932.
- [17] Kaneko T, Joshi R, Feller S M, et al. Phosphotyrosine recognition domains: The typical, the atypical and the versatile[J]. *Cell Communication & Signaling*, 2012, 10 (1): 32.
- [18] Liu L, McBride K M, Reich N C. STAT-3 nuclear import is independent of tyrosine phosphorylation and mediated by importin-3[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2005, 102(23): 8 150-8 155.
- [19] Rawlings J S. The JAK/STAT signaling pathway[J]. *Journal of Cell Science*, 2004, 117(8): 1 281-1 283.
- [20] Ma L, Gao J S, Guan Y, et al. Acetylation modulates prolactin receptor dimerization[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2010, 107 (45): 19 314-19 319.
- [21] Xu D, Qu C K. Protein tyrosine phosphatases in the JAK/STAT pathway[J]. *Front Biosci*, 2008, 13 (13): 4 925-4 932.
- [22] Decker T, Kovarik P. Serine phosphorylation of STATs [J]. *Oncogene*, 2000, 19(21): 2 628-2 637.
- [23] Villarino A V, Kanno Y, Ferdinand J R, et al. Mechanisms of Jak/STAT signaling in immunity and disease [J]. *The Journal of Immunology*, 2015, 194(1): 21-27.
- [24] Bandaranayake R M, Ungureanu D, Shan Y, et al. Crystal structures of the JAK2 pseudokinase domain and the pathogenic mutant V617F[J]. *Nature Structural & Molecular Biology*, 2012, 19(8): 754.
- [25] Welsch K, Holstein J, Laurence A, et al. Targeting JAK/STAT signaling in inflammatory skin diseases with small molecule inhibitors[J]. *European Journal of Immunology*, 2017, 47(7): 1 096-1 107.
- [26] Lujambio A, Lowe S W. The microcosmos of cancer[J]. *Nature*, 2012, 482(7 385): 347-355.
- [27] Bi C L, Zhang Y Q, Li B, et al. MicroRNA-20a-3p suppresses epithelial-mesenchymal transition, invasion, and migration of papillary thyroid carcinoma cells via the JAK1 mediated JAK/STAT signaling pathway[J]. *Journal of Cellular Physiology*, 2019, 234(4): 4 054-4 067.
- [28] Zhang T X, Ma L J, Wu P F, et al. Gallic acid has anticancer activity and enhances the anticancer effects of cisplatin in non-small cell lung cancer A549 cells via the JAK/STAT3 signaling pathway[J]. *Oncology Reports*, 2019, 41(3): 1 779-1 788.
- [29] Kiu H, Nicholson S E. Biology and significance of the JAK/STAT signaling pathways [J]. *Growth Factors*, 2012, 30(2): 19.
- [30] Fleischmann Roy. Novel small-molecular therapeutics for rheumatoid arthritis[J]. *Current Opinion in Rheumatology*, 2012, 24(3): 335-341.
- [31] Farmer L, Martinez Botella G, Pierce A, et al. Azaindoles useful as inhibitors of Janus kinases[P]. US: 8163917, 2012-04-24.
- [32] Norman P. Selective JAK1 inhibitor and selective Tyk2 inhibitor patents[J]. *Expert Opinion on Therapeutic Patents*, 2012, 22(10): 1 233-1 249.
- [33] Andrews M J I, Bar G, Chambers M S, et al. Triazolo-

- pyrazine compounds useful for the treatment of degenerative and inflammatory diseases[J]. *Nato Science*, 2017, 26(3):311-317.
- [34] Genovese M C, Kremer J, Zamani O, et al. OP0029 baricitinib, an oral janus kinase (JAK) 1/JAK2 inhibitor, in patients with active rheumatoid arthritis (RA) and an inadequate response to TNF inhibitors; Results of the phase 3 RA-beacon study[J]. *Annals of the Rheumatic Diseases*, 2015, 74(S2):75-76.
- [35] Dougados M, Heijde D V D, Chen Y C, et al. LB0001 baricitinib, an oral janus kinase (JAK) 1/JAK2 inhibitor, in patients with active rheumatoid arthritis (RA) and an inadequate response to CDMARD therapy; Results of the phase 3 RA-build study[J]. *Annals of the Rheumatic Diseases*, 2015, 74(S2):78-79.
- [36] Gonzales A J, Bowman J W, Fici G J, et al. Oclacitinib (APOQUEL<sup>®</sup>) is a novel janus kinase inhibitor with activity against cytokines involved in allergy[J]. *Journal of Veterinary Pharmacology and Therapeutics*, 2014, 37(4):317-324.
- [37] Winthrop, Kevin L. The emerging safety profile of JAK inhibitors in rheumatic disease[J]. *Nature Reviews Rheumatology*, 2017, 13(4):234-243.
- [38] Rodig S J, Meraz M A, White J M, et al. Disruption of the JAK1 gene demonstrates obligatory and nonredundant roles of the JAKs in cytokine-induced biologic responses [J]. *Cell*, 1998, 93(3):373-383.
- [39] Neubauer H, Cumano A, Mathias Müller, et al. JAK2 deficiency defines an essential developmental checkpoint in definitive hematopoiesis[J]. *Cell*, 1998, 93(3):397-409.
- [40] Morgan K J, Gilliland D G. A role for JAK2 mutations in myeloproliferative diseases[J]. *Annual Review of Medicine*, 2008, 59(1):213-222.
- [41] Ungureanu D, Wu J, Pekkala T, et al. The pseudokinase domain of JAK2 is a dual-specificity protein kinase that negatively regulates cytokine signaling[J]. *Nature Structural & Molecular Biology*, 2011, 18(9):971-976.
- [42] Leonard W J, O Shea J J. JAKS and STATS: Biological implications[J]. *Annual Review of Immunology*, 1998, 16(1):293-322.
- [43] Groner B, Von Manstein V. Jak stat signaling and cancer; Opportunities, benefits and side effects of targeted inhibition[J]. *Molecular and Cellular Endocrinology*, 2017, 451:1-14.
- [44] Mishra J, Karanki S S, Kumar N. Identification of molecular switch regulating interactions of janus kinase 3 with cytoskeletal proteins[J]. *Journal of Biological Chemistry*, 2012, 287(49):41 386 -41 391.
- [45] Fujimoto M, Naka T, Nakagawa R, et al. Defective thymocyte development and perturbed homeostasis of T cells in STAT-induced STAT inhibitor-1/suppressors of cytokine signaling-1 transgenic mice[J]. *The Journal of Immunology*, 2000, 165(4):1 799-1 806.
- [46] Henkels K M, Frondorf K, Gonzalez Mejia M E, et al. IL-8-induced neutrophil chemotaxis is mediated by Janus kinase 3 (JAK3) [J]. *Febs Letters*, 2011, 585 (1): 159-166.
- [47] Shaw M H, Freeman G J, Scott M F, et al. Tyk2 negatively regulates adaptive Th1 immunity by mediating IL-10 signaling and promoting IFN- $\gamma$ -dependent IL-10 Reac-tivation[J]. *The Journal of Immunology*, 2006, 171(12): 7 263-7 271.
- [48] Shimoda K, Kato K, Aoki K, et al. Tyk2 plays a restricted role in IFN $\alpha$  signaling, although it is required for IL-12-mediated T cell function[J]. *Immunity*, 2000, 13(4): 561-571.
- [49] Craiglow B G, King B A. Tofacitinib citrate for the treatment of vitiligo: A pathogenesis-directed therapy[J]. *Jama Dermatol*, 2015, 151(10):1 110-1 112.
- [50] Baris S, Alroqi F, Kiykim A, et al. Severe early-onset combined immunodeficiency due to heterozygous gain-of-function mutations in STAT1[J]. *Journal of Clinical Immunology*, 2016, 36(7):641-648.
- [51] Li M. STAT2(Signal Transducer and Activator of Transcription 2) [J]. *Atlas of Genetics and Cytogenetics in Oncology and Haematology*, 2016, 20(4):199-201.
- [52] Bromberg J. Signal transducers and activators of transcription as regulators of growth, apoptosis and breast development[J]. *Breast Cancer Research*, 2000, 2(2): 86.
- [53] Joshua D, Milner, Tiphany P, et al. Early-onset lymphoproliferation and autoimmunity caused by germline STAT3 gain-of-function mutations[J]. *Blood*, 2015, 125(4):591-599.
- [54] Vlahopoulos S A. Aberrant control of NF- $\kappa$ B in cancer permits transcriptional and phenotypic plasticity, to curtail dependence on host tissue; molecular mode[J]. *Cancer Biology & Medicine*, 2017(3):58-74.
- [55] Eriksen K W, Lovato P, Skov L, et al. Increased sensitivity to interferon- $\alpha$  in psoriatic T cells[J]. *Journal of Investigative Dermatology*, 2005, 125(5):936-944.
- [56] Tan S H, Nevalainen M T. Signal transducer and activator of transcription 5A/B in prostate and breast cancers [J]. *Endocrine-related Cancer*, 2008, 15(2):367-390.
- [57] Abbarna A, Cumaraswamy, Aleksandra Todie. Inhibitors of Stat5 protein signaling[J]. *Med Chem Comm*, 2012, 3(1):22-27.
- [58] Hou J, Schindler U, Henzel W, et al. An interleukin-4-induced transcription factor; IL-4 Stat [J]. *Science*, 1994, 265(5 179):1 701-1 706.





\* 文章编号:2096-398X(2019)06-0087-06

# 两个咪唑基 $d^{10}$ 过渡金属聚合物的离子热合成及其结构

刘 冰, 张 甜, 祁翠星, 陈炫波, 雷 行, 丁静研

(陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**以离子液体卤化 1-乙基-3-甲基咪唑盐作为反应介质,离子热合成了两个  $d^{10}$  过渡金属咪唑基配位聚合物  $[\text{CdCl}_2(\text{MIM})_2]_n$  (**1**) 和  $[\text{ZnBr}_2(\text{EIM})_2]$  (**2**) (MIM=1-甲基咪唑; EIM=1-乙基咪唑). 通过 X-射线单晶衍射(SCXRD)确定化合物 **1** 和 **2** 的单晶结构. 化合物 **1** 为 1D  $[\text{CdCl}_2(\text{MIM})_2]_n$  链状结构, 相邻 Cd(II) 金属中心被 2 个  $\mu_2$ -Cl 连接构成  $[\text{CdCl}_2]_n$  无机链. MIM 作为端基配体连接在  $[\text{CdCl}_2]_n$  无机链的两侧. 化合物 **2** 为一个孤立的单核化合物. 化合物 **1** 和 **2** 均通过了弱 C—H $\cdots$ X 氢键、 $d\cdots\pi$  堆积作用构成了 3D 超分子网络结构. 离子液体阴离子  $X^-$  进入化合物骨架结构, 在离子热的合成中并不多见, 并作为氢键受体在框架构成中起到了重要的作用.

**关键词:**离子热合成; 晶体结构; 咪唑; 超分子

**中图分类号:**O614

**文献标志码:**A

## Ionothermal syntheses and crystal structures of two $d^{10}$ imidazole-based coordination polymers

LIU Bing, ZHANG Tian, QI Cui-xing, CHEN Xuan-bo,  
LEI Hang, DING Jing-yan

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:** This work presented two  $d^{10}$  imidazole-based coordination polymers,  $[\text{CdCl}_2(\text{MIM})_2]_n$  (**1**) and  $[\text{ZnBr}_2(\text{EIM})_2]$  (**2**) (MIM=1-methylimidazole; EIM=1-ethylimidazole), which were synthesized under ionothermal conditions with 1-ethyl-3-methyl imidazolium halides as reaction media. The single crystal structures of compounds **1** and **2** were determined by a single crystal X-ray diffractometer. Compound **1** features a 1D  $[\text{CdCl}_2(\text{MIM})_2]_n$  chain, in which an inorganic  $[\text{CdCl}_2]_n$  chain was formed by two neighboring Cd(II) connecting with two  $\mu_2$ -Cl ligands, and MIM ligands bind the Cd(II) center on both sides of the  $[\text{CdCl}_2]_n$  chain. Compound **2** is a discrete mononuclear complex. Both compounds **1** and **2** shape 3D supramolecular networks through weak hydrogen bondings C—H $\cdots$ X and  $d\cdots\pi$  stackings. The anion component of  $X^-$  in ionic liquid can enter the coordination spheres of the metal centers, which is not common.  $X^-$  also as the acceptor of hydrogen bondings plays an important role in the construction of supramolecular networks.

**Key words:** ionothermal synthesis; crystal structure; imidazole; supramolecule

\* 收稿日期:2019-05-18

**基金项目:**教育部留学归国人员科研基金项目(2015); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ14-02)

**作者简介:**刘 冰(1975—),男,湖南益阳人,副教授,博士,研究方向:配位化学

## 0 引言

离子液体通常由较大尺寸的有机阳离子和有机/无机阴离子组成,在一定温度范围内呈液态<sup>[1]</sup>.其阴阳离子的组成对离子液体的物化性质有重要影响,可通过调节离子液体的阴阳离子组成来调控其物化性质,从而影响在此环境中进行的离子热反应,并将这种影响传导到产物,实现对反应结果一定程度的控制<sup>[2-4]</sup>.且离子液体具有无毒、不易燃、“零”蒸汽压、高极性 etc 特性,被称为可“设计”的“绿色”溶剂<sup>[5-8]</sup>.相对以传统水或有机溶剂为反应介质的水(溶剂)热合成,离子热合成以离子液体作为溶剂的一种新型合成方法<sup>[9]</sup>.与水、有机溶剂在反应中承担的角色相比,离子液体既是溶剂也是结构模板,避免了结构模板和溶剂模板之间的竞争,因此离子热合成常产生与水(溶剂)热合成不同的反应结果.离子热合成在近二十年的发展中得到了广泛的关注,并已经在纳米材料、晶态框架材料、有机合成、电化学、催化剂等领域得到了广泛应用<sup>[10-17]</sup>.

$d^{10}$  过渡金属离子  $Zn(II)$  和  $Cd(II)$  具有 18 电子的价电子构型,与路易斯软碱或硬碱均可形成构型丰富的配位聚合物.咪唑类配体其路易斯碱性比吡啶强,更易于提供电子,形成配合物<sup>[18-21]</sup>.由二个或二个以上简单配合物分子通过氢键、 $\pi(d) \cdots \pi$  堆积作用等超分子力组装具有整体结构和特定功能的“超分子”.咪唑类配合物是其中重要的组装子.“超分子”的合成方法包括经典的溶液法、水(溶剂)热法、固相反应、微波合成法、原位合成法,及近年创新的超分子自组装法,如晶体工程法、分子工程合成法、晶相转变法、后修饰合成、后合成法、表面组装、纳米合成法等.配位超分子的制备为创造具有特殊性能的材料提供了关键的技术支撑,也是新型材料的主要来源.

因此,本文以  $CdCl_2/ZnCl_2$  作为金属源,1-烷基咪唑作为配体,离子液体 1-乙基-3-甲基咪唑卤盐  $[EMI]X(X=Cl \text{ 和 } Br)$  作为反应介质,合成了两个  $d^{10}$  过渡金属配位聚合物  $[CdCl_2(MIM)_2]_n$  (**1**) 和  $[ZnBr_2(EIM)_2]_n$  (**2**) ( $MIM=1\text{-甲基咪唑}$ ;  $EIM=1\text{-乙基咪唑}$ ).通过 X-射线单晶衍射确定两个化合物的单晶结构,并对其框架构成进行了详细讨论.

## 1 实验部分

### 1.1 原料与仪器

#### 1.1.1 主要试剂

2 种 1-乙基-3-甲基咪唑卤盐  $[EMI]X(X=Cl \text{ 和 } Br)$  离子液体参照文献<sup>[22,23]</sup>合成.1-甲基咪唑、氯乙烷和溴乙烷购自梯希爱(上海)化成工业发展有限公司,并二次蒸馏提纯.实验其余药品未做进一步纯化. $CdCl_2 \cdot 2.5H_2O$ 、 $ZnCl_2$ 、3-氨基-1,2,4-三氮唑-5-羧基、甲基咪唑、乙基咪唑、乙酸乙酯、丙酮购自国药集团化学试剂有限公司,全氟聚醚真空油(FOMBLIN Y LVAC 25/6)购自西宝生物有限公司,均为分析纯.红外光谱所用 KBr 为光谱纯,购自国药集团化学试剂有限公司.

#### 1.1.2 主要仪器及测试条件

傅立叶红外光谱采用 KBr 压片法,使用德国布鲁克公司的 Nicolet Magna 750 傅里叶转换红外光谱仪测定,测量范围为  $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ . Vario EL III 元素分析仪测定配位聚合物中的 CHN 元素含量.天津新天光熔点测试仪测定 1-乙基-3-甲基咪唑卤盐的熔点,升温速率为  $0.5 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}$ .

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 $[EMI]Cl$ 合成

$N_2$  气氛下,三口烧瓶中装入二次蒸馏的  $35.7 \text{ mL}(0.45 \text{ mol}, 37.0 \text{ g})$  1-甲基咪唑,恒压漏斗装二次蒸馏的  $94.7 \text{ mL}(87.1 \text{ g}, 1.35 \text{ mol})$  氯乙烷接烧瓶口,  $75 \text{ } ^\circ\text{C}$  油浴回流,滴加氯乙烷,反应 48 h,得到无色油状液体.将无色油状液体转移至分液漏斗中,用乙酸乙酯洗涤,移除上层乙酸乙酯相.静置,下层油状液体转移至磨口烧瓶中,用旋转蒸发仪除去少量残余乙酸乙酯后,干燥器中自然冷却结晶得到白色粉末,熔点为  $78 \text{ } ^\circ\text{C} \sim 80 \text{ } ^\circ\text{C}$ ,按 1-甲基咪唑计算得产率:  $56.10 \text{ g}, 85\%$ .

#### 1.2.2 $[EMI]Br$ 合成

$N_2$  气氛下,三口烧瓶中装入二次蒸馏的  $35.7 \text{ mL}(0.45 \text{ mol}, 37.0 \text{ g})$  1-甲基咪唑,恒压漏斗装二次蒸馏的  $100 \text{ mL}(146 \text{ g}, 1.34 \text{ mol})$  溴乙烷接烧瓶口,  $40 \text{ } ^\circ\text{C}$  油浴回流,滴加溴乙烷,反应 3 h,得到浅黄色油状液体.将油状液体转移至分液漏斗中,乙酸乙酯洗涤,移除上层乙酸乙酯相.静置,下层油状液体转移至磨口烧瓶中,用旋转蒸发仪除去少量残余乙酸乙酯后,干燥器中干燥 24 h 得到白色粉末,熔点为  $71 \text{ } ^\circ\text{C} \sim 73 \text{ } ^\circ\text{C}$ ,按 1-甲基咪唑计算得产率:  $70.49 \text{ g}, 82\%$ .

#### 1.2.3 $[CdCl_2(MIM)_2]_n$ (**1**) 的合成

$0.1 \text{ mmol}, 22.8 \text{ mg } CdCl_2 \cdot 2.5H_2O, 0.1 \text{ mmol}, 12.8 \text{ mg } 3\text{-氨基-1,2,4-三氮唑-5-羧基}, 0.2 \text{ mmol}, 16.5 \text{ mg } MIM$  与  $1 \text{ g } [EMI]Cl$  混合,置于  $25 \text{ mL}$  聚四氟乙烯水热罐中,  $160 \text{ } ^\circ\text{C}$  加热 5 天,自

然降温至室温,获得棱形无色晶体,用丙酮洗涤,干燥. 晶体产率:11.4 mg,32.8%. 化合物 **1**(C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>CdCl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>)的 CHN 元素分析数据,实验值(计算值):C,27.71(27.65);H,3.53(3.48);N,16.08(16.16). FT-IR 光谱数据(KBr,cm<sup>-1</sup>):3 128(m),2 578(w),2 508(w),1 618(m),1 578(m),1 482(s),1 312(s),1 234(s),1 178(w),1 078(s),971(m),848(s),758(s),661(s).

1.2.4 [ZnBr<sub>2</sub>(EIM)<sub>2</sub>](**2**)的合成

化合物 **2** 合成过程和化合物 **1** 相似:0.1 mmol,13.6 mg ZnCl<sub>2</sub>,0.1 mmol,12.8 mg 3-氨基-1,2,4-三氮唑-5-羧基,0.2 mmol,19.2 mg EIM 与 1 g [EMI]Br 混合,置于 25 mL 聚四氟乙烯水热罐中,160 ℃加热 5 天,自然降温至室温,获得棱形无色晶体,用丙酮洗涤,干燥. 晶体产率:15.6 mg,37.4%. 化合物 **2**(C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>Br<sub>4</sub>N<sub>4</sub>Zn)CHN 元素分析数据,实验值(计算值):C,28.69(29.17);H,3.73(3.36);N,13.48(13.62). FT-IR 光谱数据(KBr,cm<sup>-1</sup>):3 436(w),3 121(s),3 053(w),2 976(s),2 935(m),2 868(w),1 705(w),1 597(m),1 530(s),1 468(m),1 448(s),1 354(m),1 288(m),1 225(s),1 096(s),1 034(m),952(s),864(s),833(s),750(s),662(s),621(s).

1.3 X-射线单晶衍射

使用全氟聚醚真空油在显微镜下挑选适合 X-射线单晶衍射用的晶体. 将挑选的晶体置于 Bruker D8 venture 单晶衍射仪上,使用 APEX2 软件包收集 X-射线单晶衍射照片. 室温下利用石墨单色化的 Mo Kα 射线(λ=0.710 73 Å),以 ω 扫描方式收集一定角度的衍射数据. 利用 SAINT+ 程序进行衍射数据的指标化和还原,使用 SADABS 软件包对衍射数据进行洛仑兹和极化影响的强度校正及经验吸收. 化合物 **1** 和 **2** 的晶体结构通过使用 SHELXTL<sup>TM</sup> 晶体软件包由直接法解出,并基于 F<sup>2</sup> 函数对非氢原子经全矩阵最小二乘法进行精修. 所有非氢原子的热参数进行各向异性修正. 氢原子由理论加氢得到,只计算不修正. 化合物 **1** 和 **2** 的晶体学数据如表 1 所示,主要键长和键角如表 2 所示.

化合物 **1** 和 **2** 的晶体学数据(不包含结构因子)已经上传到剑桥晶体学数据库中,CCDC 号为 856668(**1**)和 856669(**2**),可通过网址免费获取:www.ccdc.cam.ac.uk/data\_request/cif.

表 1 化合物 **1** 和 **2** 的晶体学数据

|                                                                           | 1                                                               | 2                                                                 |
|---------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| Empirical formula                                                         | C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> CdCl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>4</sub> Zn |
| Color and Habit                                                           | Colorless prism                                                 | Colorless prism                                                   |
| Crystal Size (mm)                                                         | 0.270×0.106×0.093                                               | 0.45×0.37×0.15                                                    |
| Crystal system                                                            | Monoclinic                                                      | Monoclinic                                                        |
| Space group                                                               | P2 <sub>1</sub> /c                                              | P2 <sub>1</sub> /c                                                |
| a/Å                                                                       | 3.949(2)                                                        | 8.059 5(13)                                                       |
| b/Å                                                                       | 14.528(9)                                                       | 12.160(2)                                                         |
| c/Å                                                                       | 9.978(6)                                                        | 16.412(3)                                                         |
| β/(°)                                                                     | 92.444(13)                                                      | 100.264(2)                                                        |
| V/Å <sup>3</sup>                                                          | 571.9(6)                                                        | 1 582.7(4)                                                        |
| Z                                                                         | 2                                                               | 4                                                                 |
| F <sub>w</sub>                                                            | 347.52                                                          | 417.46                                                            |
| D <sub>calc</sub> /(Mgm <sup>-3</sup> )                                   | 2.018                                                           | 1.752                                                             |
| μ/mm <sup>-1</sup>                                                        | 2.348                                                           | 6.587                                                             |
| F(000)                                                                    | 340                                                             | 816                                                               |
| T/K                                                                       | 173(2)                                                          | 293(2)                                                            |
| θ/(°)                                                                     | 2.48 to 28.40                                                   | 2.57 to 24.83                                                     |
| Reflections measured                                                      | 3 960                                                           | 10 941                                                            |
| Independent reflections                                                   | 1 428<br>(R <sub>int</sub> =0.050 6)                            | 2 734<br>(R <sub>int</sub> =0.049 2)                              |
| Observed Reflection<br>[I>2σ(I)]                                          | 1 152                                                           | 1 741                                                             |
| Final R <sub>1</sub> <sup>a</sup> ,wR <sub>2</sub> <sup>b</sup> [I>2σ(I)] | 0.039 7,0.090 0                                                 | 0.036 0,0.076 1                                                   |
| R <sub>1</sub> <sup>a</sup> ,wR <sub>2</sub> <sup>b</sup> indices (all)   | 0.048 9,0.093 3                                                 | 0.072 8,0.088 1                                                   |
| GOF on F <sup>2</sup>                                                     | 1.013                                                           | 1.028                                                             |
| (Δ/σ) max/min                                                             | 0.000,0.000                                                     | 0.001,0.000                                                       |
| Largest difference peak<br>(eÅ <sup>-3</sup> )                            | 2.224,-1.403                                                    | 0.503,-0.280                                                      |

$$R_1^a = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, wR_2^b = \frac{[\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2) / \sum (w|F_o|^2)]^{1/2}}{2}$$

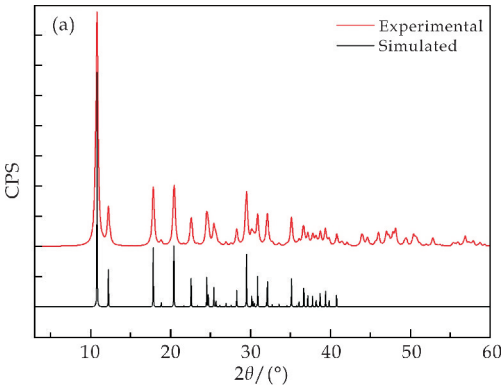
表 2 化合物 **1** 和 **2** 的主要键长(Å)和键角(°)

| 1            |          |              |          |
|--------------|----------|--------------|----------|
| Cd1-N11      | 2.266(3) | Cd1-Cl1B     | 2.756(1) |
| Cd1-Cl1      | 2.672(1) |              |          |
| N11-Cd1-Cl1A | 89.82(6) | Cl1-Cd1-Cl1B | 86.65(5) |
| N11-Cd1-Cl1  | 90.18(6) | N11-Cd1-Cl1C | 90.37(6) |
| N11-Cd1-Cl1B | 89.63(6) | Cl1-Cd1-Cl1C | 93.35(5) |

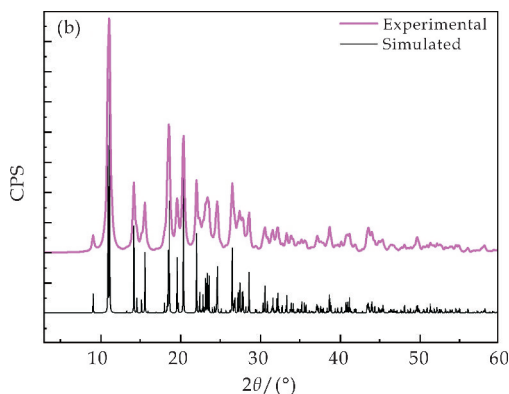
| 2           |           |             |            |
|-------------|-----------|-------------|------------|
| Zn1-N11     | 2.001(2)  | Zn1-Br1     | 2.373 1(5) |
| Zn1-N21     | 2.009(2)  | Zn1-Br2     | 2.382 2(5) |
| N11-Zn1-N21 | 107.05(9) | N11-Zn1-Br2 | 109.83(6)  |
| N11-Zn1-Br1 | 108.54(6) | N21-Zn1-Br2 | 108.31(6)  |
| N21-Zn1-Br1 | 108.93(6) | Br1-Zn1-Br2 | 113.96(2)  |

2 结果与讨论

化合物 **1** 和 **2** 的实验 PXRD 图样与通过单晶数据拟合的 PXRD 图样一致,表明化合物 **1** 和 **2** 的测试样品与化合物 **1** 和 **2** 的单晶样品为同一物相,亦表明化合物 **1** 和 **2** 单晶结构模型解析结果与实际结构相符(如图 1 所示).



(a) 化合物 **1** 的实验测试与拟合 PXRD 比较图



(b) 化合物 2 的实验测试与拟合 PXRD 比较图

图 1 化合物 1 和 2 的实验测试与拟合 PXRD 比较图

## 2.1 晶体结构

### 2.1.1 $[\text{CdCl}_2(\text{MIM})_2]$ 晶体结构

化合物  $[\text{CdCl}_2(\text{MIM})_2]$  (1) 为单斜晶系  $P2_1/c$  空间群. 其不对称单元包含有 1 个 0.5 占据的 Cd 离子, 一个  $\text{Cl}^-$  离子及 1 个中性 MIM 配体. 该 0.5 占据的 Cd(II) 离子上的 1 个正电荷被 1 个  $\text{Cl}^-$  离子上的 1 个负电荷中和, 化合物 1 保持电中性状态. Cd1 与 4 个  $\text{Cl}^-$  及 2 个 MIM 配体上的 N 配位, 形成一个六配位的八面体 (如图 2 所示); 其四边形基面由 4 个  $\text{Cl}^-$  ( $\text{Cl1}, \text{Cl1A}, \text{Cl1B}, \text{Cl1C}$ ) 构成, 2 个 MIM 配体的  $\text{N11}, \text{N11A}$  占据八面体的两个顶点. 该八面体为一个畸变八面体:  $\text{Cd1}-\text{Cl1}$  的键长为  $2.672(1)\text{\AA}$ , 短于  $\text{Cd1}-\text{Cl1B}$  键长 ( $2.756(1)\text{\AA}$ ); 且  $\text{Cl1}-\text{Cd1}-\text{Cl1}$  键角分别为:  $\text{Cl1}-\text{Cd1}-\text{Cl1B} = 86.65(5)^\circ$ ,  $\text{Cl1}-\text{Cd1}-\text{Cl1C} = 93.35(5)^\circ$ . 2 个 MIM 配体作为端基配体连接 Cd1 形成  $[\text{Cd}(\text{MIM})_2]$  次级构筑单元, 相邻次级构筑单元被四个  $\text{Cl}^-$  离子通过  $\mu_2$ -双齿的桥连方式连接形成 1D 格子链状结构 (如图 2 所示). 该结构中包含的  $[\text{CdCl}_2]$  骨架无机链, 与文献报告的化合物  $[\text{Cd}(\text{Py})_2\text{Cl}_2]$  相似<sup>[24]</sup>. 1D 链之间通过氢键以及层间  $d\cdots\pi$  相互作用连接成 3D 超分子网络结构 (如图 3 所示), 具体氢键、 $d\cdots\pi$  相互作用如表 3 所示, 包括: MIM 上的 C 原子和  $\text{Cl}^-$  离子之间弱的  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$  氢键相互作用 ( $\text{C12}-\text{H12A}\cdots\text{Cl1} = 3.456(3)\text{\AA}, 122.5^\circ$ ;  $\text{C15}-\text{H15A}\cdots\text{Cl1} = 3.521(3)\text{\AA}, 118.63^\circ$ ;  $\text{C1}-\text{H1A}\cdots\text{Cl1} = 3.594(4)\text{\AA}, 122.3^\circ$ ; 咪唑环和 C-H 之间存在  $d\cdots\pi$  作用 ( $\text{C12}-\text{H}\cdots\pi = 3.477\text{\AA}, 91.244^\circ$ ;  $\text{C15}-\text{H}\cdots\pi = 3.468\text{\AA}, 90.923^\circ$ ,  $\pi$  为咪唑环的质心) (如图 4 所示). 然而, 咪唑环与咪唑环间的距离为  $3.949(2)\text{\AA}$ , 大于芳香环间的  $\pi\cdots\pi$  相互作用距离 ( $3.60\text{\AA}$ ), 表明分子间不存在  $\pi\cdots\pi$  相互作用<sup>[25]</sup>.  $\text{Cd}\cdots\text{Cd}$  的距离为  $3.949(2)\text{\AA}$ , 明显大于 2 倍 Cd 的范德华半径 ( $1.58\text{\AA}$ ), 说明该化合物中, 没有  $\text{Cd}\cdots\text{Cd}$  相互

作用.

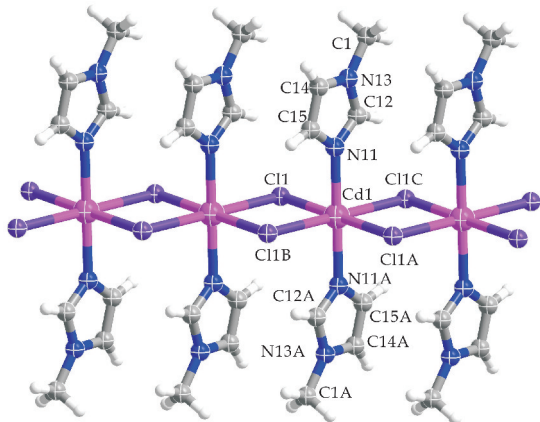


图 2 化合物 1 沿着 a 轴的 1D 链状结构 (对称码:  $A = -x+1, -y+1, -z$ ;  $B = -x, -y+1, -z$ ;  $C = x+1, y, z$ )

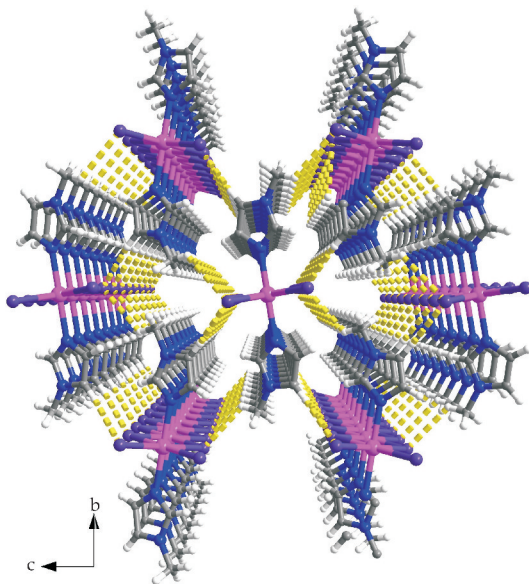


图 3 化合物 1 的 3D 超分子结构

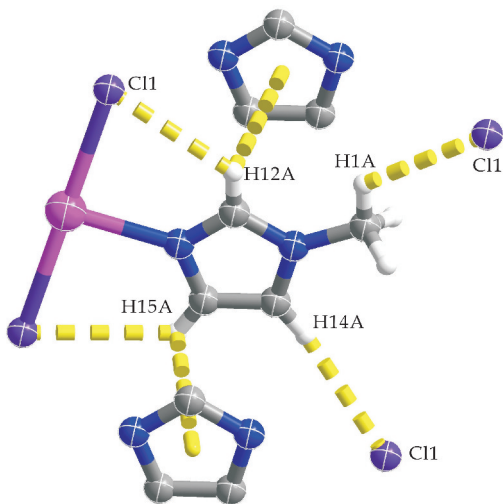


图 4 化合物 1 中的氢键示意图

### 2.1.2 $[\text{ZnBr}_2(\text{EIM})_2]$ 晶体结构

化合物  $[\text{ZnBr}_2(\text{EIM})_2]$  (2) 为单核结构. 其不对



称单元包含有 1 个独立的 Zn(II) 离子, 两个  $\text{Br}^-$  离子及 2 个中性 EIM 配体. Zn(II) 离子的配位构型为四配位四面体. 该四面体由 Br1, Br2 和来自两个 EIM 的 N11 和 N21 构成, Zn(II) 离子位于四面体的中心, 其 Zn—N 距离几乎相等 (如图 5 所示).  $[\text{ZnBr}_2(\text{EIM})_2]$  单核结构通过  $\text{C12-H12A}\cdots\text{Br1}$  ( $3.840(3)$  Å,  $124.0^\circ$ ) 分子间氢键, 沿着 b 方向连接成“之”字形链状结构 (如图 6(a) 所示). 相邻的 1D 链进一步通过氢键  $\text{C15-H15A}\cdots\text{Br2}$  ( $3.744(3)$  Å,  $131.3^\circ$ ),  $\text{C3-H3A}\cdots\text{Br2}$  ( $3.909(5)$  Å,  $137.4^\circ$ ),  $\text{C22-H22A}\cdots\text{Br2}$  ( $3.748(3)$  Å,  $144.6^\circ$ ) 连接, 沿 bc 平面构成 2D 层状结构 (如图 6(b) 所示). 相邻层通过氢键  $\text{C4-H4A}\cdots\text{Br2}$  ( $3.888(4)$  Å,  $134.7^\circ$ ) 连接形成最终的 3D 超分子网络结构 (如图 7 所示). 咪唑环和相邻的 C—H 间的距离为  $3.858\text{Å}$  ( $\text{C1-H1A}\cdots\pi$ ,  $\pi$  为包含 N21 的咪唑质心), 而咪唑环和咪唑环间的间距为  $5.113\text{Å}$ , 表明化合物 **2** 中存在非常弱的  $\text{d}\cdots\pi$  相互作用, 不存在  $\pi\cdots\pi$  堆积作用.

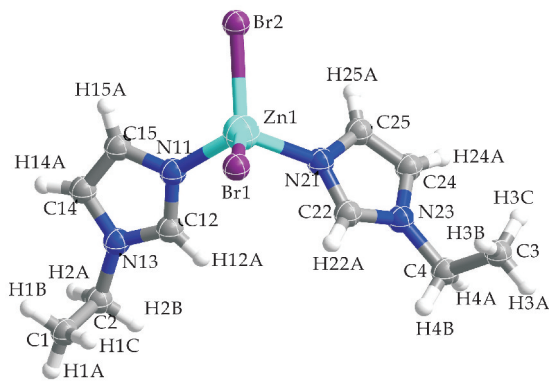
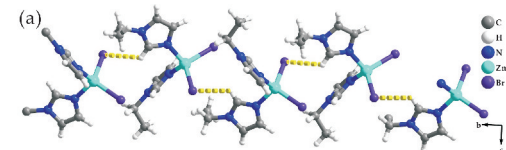
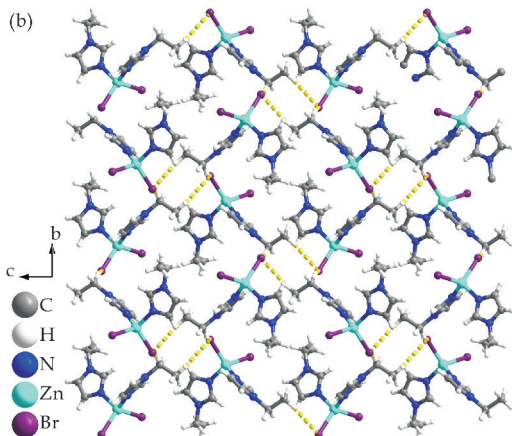


图 5 化合物 2 的结构图



(a) 化合物 **2** 通过氢键形成的之字形链



(b) 化合物 **2** 通过氢键构建的超分子 2D 层状图

图 6 化合物 **2** 通过氢键构建的超分子  
1D 链状图和 2D 层状图

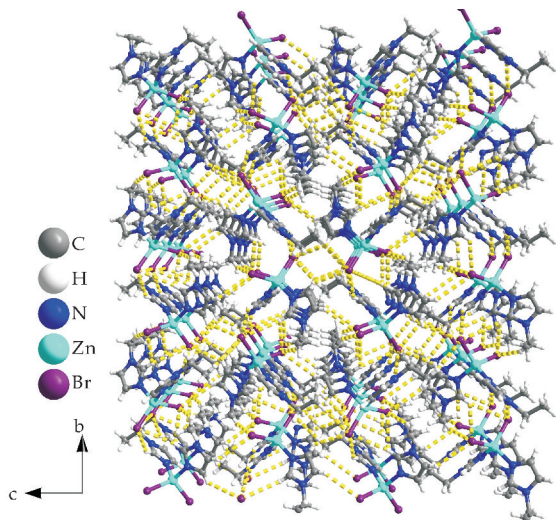


图 7 化合物 2 的 3D 超分子网络结构图

表 3 化合物 1 和 2 中的氢键

| D—H  | H...A | D...A    | <(DHA) | 氢键             |
|------|-------|----------|--------|----------------|
| 1    |       |          |        |                |
| 0.98 | 2.97  | 3.594(4) | 122.3  | C1-H1A...Cl1   |
| 0.95 | 2.85  | 3.456(3) | 122.5  | C12-H12A...Cl1 |
| 0.95 | 2.97  | 3.521(3) | 118.63 | C15-H15A...Cl1 |
| 2    |       |          |        |                |
| 0.96 | 3.15  | 3.909(5) | 137.4  | C3-H3A...Br2   |
| 0.97 | 3.14  | 3.888(4) | 134.7  | C4-H4A...Br2   |
| 0.93 | 3.06  | 3.744(3) | 131.3  | C15-H15A...Br2 |
| 0.93 | 3.24  | 3.840(3) | 124.0  | C12-H12A...Br1 |
| 0.93 | 2.95  | 3.748(3) | 144.6  | C22-H22A...Br2 |

两个  $d^{10}$  金属-咪唑基化合物 **1** 和 **2** 均在离子热条件下,  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$  反应 5 天制备. 作为对比, 在同样条件的反应体系中, 不加入 3-氨基-1,2,4-三氮唑-5-羧基, 则反应中无结晶物出现. 3-氨基-1,2,4-三氮唑-5-羧基在  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  会发生脱羧反应, 脱离的  $\text{COOH}$  自由基对反应环境, 如体系 pH 值有重要影响, 进而影响反应的结晶环境. 化合物 **1** 和 **2** 中, 均以离子液体  $[\text{EMI}]\text{X}$  作为反应介质, 咪唑衍生物为配体. 因 MIM 或 EIM 的配位能力强于脱羧产物 3-氨基-1,2,4-三氮唑<sup>[26,27]</sup>, 且在高浓度的情况下, MIM 和 EIM 作为配体与金属中心配位, 为达成电荷平衡, 离子液体的卤素  $\text{X}^-$  阴离子作为辅助配体参与配位. 这种情况在 1-烷基-3-甲基咪唑卤盐类离子液体的离子热合成中较为少见<sup>[2-4]</sup>. 并且卤素阴离子在超分子网络的构建中, 通过氢键起了非常重要的作用. 相比于卤素形成的氢键, 极弱的  $\pi\cdots\pi$  作用在其超分子框架的搭建过程中可以忽略.

### 3 结论

本文以离子液体[EIM]X 为反应介质,离子热合成了两个  $d^{10}$  金属-咪唑类配合物  $[CdCl_2$

(MIM)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>(1)和[ZnBr<sub>2</sub>(EIM)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>(2). 化合物 **1** 为 1D[CdCl<sub>2</sub>(MIM)<sub>2</sub>]链状结构, Cd(II) 金属中心被端基配体 MIM 连接成[Cd(MIM)<sub>2</sub>]次级构筑单元, 其进一步被  $\mu_2$ -Cl 连接构成无机框架 1D 链状结构. 化合物 **2** 为一个孤立的单核化合物. 化合物 **1** 和 **2** 中, X<sup>-</sup> 均作为配位原子参与在最后的骨架中, 且离子液体阴离子 X<sup>-</sup> 进入最后的化合物骨架的结构, 在离子热的合成中并不多见. 两个化合物, 均通过了 C—H $\cdots$ X 氢键、d $\cdots$  $\pi$  堆积作用构成了最终的超分子框架, 因而离子液体阴离子在框架构成中, 起到了重要的作用.

## 参考文献

- [1] Wasserscheid P, Welton T. Ionic liquids in synthesis[M]. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2003.
- [2] Xu L, Yan S H, Choi E Y, et al. Product control by halide ions of ionic liquids in the ionothermal syntheses of Ni(H) BTC metal-organic frameworks[J]. Chem. Commun., 2009, 45(23): 3 431-3 433.
- [3] Xu L, Choi E Y, Lee J Y, et al. Combination effects of cation and anion of ionic liquids on the cadmium metal-organic frameworks in ionothermal systems[J]. Inorg. Chem., 2008, 47(6): 1 907-1 909.
- [4] Xu L, Choi E Y, Lee J Y, et al. Ionothermal syntheses of six three-dimensional zinc metal-organic frameworks with 1-alkyl-3-methylimidazolium bromide ionic liquids as solvents[J]. Inorg. Chem., 2007, 46(25): 10 670-10 680.
- [5] Lin Z J, Wragg J E, Morris R E. Anion control in the ionothermal synthesis of coordination polymers[J]. J. Am. Chem. Soc., 2007, 129(34): 10 334-10 335.
- [6] Lin Z J, Slawin A M Z, Morris R E. Chiral induction in the ionothermal synthesis of a 3-D coordination polymer[J]. J. Am. Chem. Soc., 2007, 129(16): 4 880-4 881.
- [7] Braga D, Grepioni F. Organometallic crystal engineering: Prospects for a systematic design[J]. Coord. Chem. Rev., 1999, 183(1): 19-41.
- [8] Moulton B, Zaworotko M J. From molecules to crystal engineering: Supramolecular isomerism and polymorphism in network solids[J]. Chem. Rev., 2001, 101(6): 1 629-1 658.
- [9] Cooper E R, Andrews C D, Wheatley P S, et al. A new methodology for zeolite analogue synthesis using ionic liquids as solvent and template[J]. Stud. Surf. Sci. Catal. A., 2005, 158: 247-254.
- [10] Antonietti M, Kuang D, Smarsly B, et al. Ionic liquids for the convenient synthesis of functional nanoparticles and other inorganic nanostructures[J]. Angew. Chem. Int. Ed., 2004, 43(38): 4 988-4 992.
- [11] Biswas K, Rao C N R. Use of ionic liquids in the synthesis of nanocrystals and nanorods of semiconducting metal chalcogenides[J]. Chem. Eur. J., 2007, 13(21): 6 123-6 129.
- [12] Itoh H, Naka K, Chujo Y. Synthesis of gold nanoparticles modified with Ionic liquid based on the imidazolium cation[J]. J. Am. Chem. Soc., 2004, 126(10): 3 026-3 027.
- [13] Cooper E R, Andrews C D, Wheatley P S, et al. Ionic liquids and eutectic mixtures as solvent and template in synthesis of zeolite analogues[J]. Nature, 2004, 430(7 003): 1 012-1 016.
- [14] Parnham E R, Morris R E. Ionothermal synthesis of zeolites, metal-organic frameworks, and inorganic-organic hybrids[J]. Acc. Chem. Res., 2007, 40(10): 1 005-1 013.
- [15] Ohno H. Electrochemical aspects of ionic liquids[M]. New York: Wiley-Interscience, 2005.
- [16] Lancaster M. Green chemistry: An introductory text[M]. Cambridge, UK: The Royal Society of Chemistry, 2002.
- [17] 李汝雄, 王建基. 绿色溶剂—离子液体的制备与应用[J]. 化工进展, 2002, 21(1): 43-48.
- [18] 鲁雅, 管全银, 张敏芝, 等. 由 2-(4'-羧基苯基)咪唑-4, 5-二羧酸构筑的过渡金属配位聚合物的合成、结构及性质[J]. 无机化学学报, 2019, 35(5): 855-864.
- [19] 唐玉环, 王飞, 张健. 具有新颖金属咪唑构筑单元的金属有机框架材料合成与性能[J]. 科学通报, 2018, 63(22): 2 264-2 271.
- [20] Zhang J P, Chen X M. Crystal engineering of binary metal imidazolate and triazolate frameworks[J]. Chem. Commun., 2006, 42(16): 1 689-1 699.
- [21] Huang X C, Lin Y Y, Zhang J P, et al. Ligand-directed strategy for zeolite-type metal-organic frameworks: Zinc(II) imidazoles with unusual zeolitic topologies[J]. Angew. Chem. Int. Ed., 2006, 45(10): 1 557-1 559.
- [22] Parnham E R, Morris R E. 1-Alkyl-3-methyl imidazolium bromide ionic liquids in the ionothermal synthesis of aluminium phosphate molecular sieves[J]. Chem. Mater., 2006, 18(20): 4 882-4 887.
- [23] Bonhôte P, Dias A P, Papageorgiou N, et al. Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts[J]. Inorg. Chem., 1996, 35(5): 1 168-1 178.
- [24] Glowka M L, Martynowski D, Kozłowska K. Stacking of six-membered aromatic rings in crystals[J]. J. Mol. Struct., 1999, 474(1-3): 81-89.
- [25] Hu C H, Li Q, Englert U. Structural trends in one and two dimensional coordination polymers of cadmium(II) with halide bridges and pyridine-type ligands[J]. Cryst Eng Comm., 2003, 5(94): 519-529.
- [26] Banu K S, Mondal S, Guha A, et al. Synthesis, characterization and luminescence properties of polymeric cadmium(II) complexes with imidazole and its derivatives mediated by thiocyanate and dicyanamide anions[J]. Polyhedron, 2011, 30(1): 163-168.
- [27] Kurdziel K, Glowiak T, Jezierska J. Coordination properties of 1-allyl-2-methylimidazole relative to some metal ions in the solid state and aqueous solution[J]. Polyhedron, 2001, 20(28): 3 307-3 313.

【责任编辑: 陈佳】



\* 文章编号:2096-398X(2019)06-0093-06

# 软膜型煤炭阻燃抑尘剂的制备及其应用

李晨辉, 尚青青, 来水利\*, 王 花, 葛茹月, 刘 筱

(陕西科技大学 陕西省轻化工助剂重点实验室, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**以环氧树脂(E-51)、丙烯酸丁酯(BA)、苯乙烯(St)、 $\alpha$ -甲基丙烯酸(MAA)等原料通过半连续种子乳液聚合法制备得到环氧-丙烯酸酯核壳乳液. 并以此乳液为基础, 加入植酸与多聚磷酸铵(APP)制备了煤炭阻燃抑尘剂. 通过 FTIR、纳米粒度表面电位分析仪、SEM 等考察了乳液及胶膜的结构和性能. 使用响应面法, 以 E-51、植酸、APP 的用量为主要影响因素, 阻化率为响应值, 对实验条件进行了优化. 结果表明, 乳化剂用量为 6% 时, 乳液平均粒径为 141.3 nm, PDI 指数仅为 0.007; 胶膜断裂伸长率最大可达 513%; 经优化后的 E-51、植酸、APP 最佳用量分别为 6.40%、2.13%、4.27%, 阻化率为 87.32%, 喷洒阻燃抑尘剂后的煤样经 30 m/s 的风速吹扫 5 min 后, 风蚀率仅为 0.66%.

**关键词:**环氧-丙烯酸酯; 阻燃抑尘剂; 种子乳液聚合; 响应面; 阻化率

**中图分类号:**TQ317

**文献标志码:**A

## Preparation and application of soft membrane coal flame retardant dust suppressant

LI Chen-hui, SHANG Qing-qing, LAI Shui-li\*, WANG Hua, GE Ru-yue, LIU Xiao

(Shaanxi Key Laboratory of Chemical Additives for Industry, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:** Epoxy resin (E-51), butyl acrylate (BA), styrene (St),  $\alpha$ -methylacrylic acid (MAA), and other raw materials prepared by semi-continuous seed emulsion polymerization method for epoxy acrylate core-shell emulsion. Based on the emulsion, the coal flame retardant dust suppressant was prepared by adding phytic acid and poly ammonium phosphate (APP). The structure and properties of the emulsion and film were investigated by FTIR, nano-particle surface potential analyzer and SEM. Response surface method was used to optimize the experimental conditions with E-51, phytic acid and APP dosage as the main influencing factors and inhibiting rate as the response value. The results showed that the average particle size of the emulsion was 141.3 nm and the PDI was only 0.007 when the dosage of emulsifier was 6%. The film has an elongation at break of up to 513%. After optimization, the optimal dosage of E-51, phytic acid and APP was 6.40%, 2.13% and 4.27%, respectively, and the inhibiting rate was 87.32%. After spraying flame retardant dust suppressant, the coal sample was swept at a wind speed of 30 m/s for 5 min, and the wind erosion rate was only 0.66%.

**Key words:** epoxy-acrylate; flame retardant dust suppressant; seed emulsion polymerization; response surface methodology; inhibitor rate

\* 收稿日期:2019-08-08

基金项目:陕西省科技厅科技攻关计划项目(2015SF266); 陕西省西安市科技计划项目(2017138SF/WM032)

作者简介:李晨辉(1995—),男,陕西蒲城人,在读硕士研究生,研究方向:精细化工助剂

通讯作者:来水利(1965—),男,陕西富平人,教授,硕士生导师,研究方向:精细化工助剂,ls125206@163.com



## 0 引言

目前煤炭在我国能源消耗中仍占有较大比重,我国的煤炭进口量一路攀升,2018 年我国进口煤炭总量达 2.81 亿吨之多,其中进口印尼煤炭 1.3 亿吨<sup>[1]</sup>. 大多数印尼煤煤质与褐煤接近,其着火温度较低,具有很强的自燃倾向性,对煤炭的储存运输造成了较大的安全隐患<sup>[2]</sup>. 煤炭自燃可产生大量对人体有害的气体,如 CO、CO<sub>2</sub> 等,而且自燃后热值明显下降,煤质变差,造成极大的能源浪费和直接经济损失. 褐煤在储存运输过程中产生的粉尘污染对自然环境及人体健康都会造成极大危害<sup>[3,4]</sup>.

目前,我国南方的大多煤炭物流公司采用同时喷洒抑尘剂及阻燃剂的方法来进行煤炭的阻燃与抑尘处理,而且所用的阻燃剂都是进口产品,这样造成了成本的大幅增加. 国内的抑尘剂产品多为“硬壳型”,容易受到外力破裂失去抑尘效果<sup>[5]</sup>,并且能同时兼具阻燃性能的抑尘剂在市面上并不多见.

本文针对以上问题,以环氧树脂(E-51)、丙烯酸丁酯及  $\alpha$ -甲基丙烯酸、苯乙烯等为主要原料,通过种子乳液聚合法将植酸与多聚磷酸铵(APP)引入体系中形成氮-磷协同阻燃体系赋予其优异的阻燃性能<sup>[6-9]</sup>,使用响应面法对实验条件进行优化,从而制备出一种乳液稳定、成膜柔韧、同时兼具阻燃与抑尘两种性能的软膜型阻燃抑尘剂,这将大大降低我国煤炭储运过程中的环境污染及煤炭自燃损失等问题.

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂

环氧树脂(E-51):工业级,南通星辰合成材料有限公司;丙烯酸丁酯:工业级,天津福晨化学试剂有限公司;苯乙烯:分析纯,天津福晨化学试剂有限公司; $\alpha$ -甲基丙烯酸:分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;四丁基溴化铵:分析纯,天津欧博凯化工有限公司;过硫酸钾:分析纯,天津市大茂化学试剂厂;亚硫酸氢钠:分析纯,天津市大茂化学试剂厂;碳酸氢钠:分析纯,天津市大茂化学试剂厂;辛基酚聚氧乙烯醚(OP-10):分析纯,天津市大茂化学试剂厂;烷基酚醚磺基琥珀酸酯钠(MS-1):40%,山东优索化工科技有限公司;植酸:食品级,山东优索化工科技有限公司;多聚磷酸铵(APP):山东优索化工科技有限公司.

### 1.2 乳液制备

首先在三口烧瓶中加入一定量的环氧树脂(E-

51)、丙烯酸丁酯、苯乙烯、 $\alpha$ -甲基丙烯酸、四丁基溴化铵在 110 °C 下反应 2.5 h 冷却至室温,然后向其中加入一定量的植酸、去离子水、和 1/3 的复合乳化剂,在搅拌速度为 200 r/min 下搅拌 30 min 制得预乳化改性单体,取出备用.

在另一三口烧瓶内加入一定量的去离子水、丙烯酸丁酯、苯乙烯、 $\alpha$ -甲基丙烯酸、2/3 的复合乳化剂、1/3 的引发剂在 80 °C 下反应 30 min. 待乳液体系泛蓝光后,同时滴加预乳化改性单体与剩余 2/3 引发剂溶液,滴加时间为 3 h,引发剂迟 0.5 h 滴完,后加入多聚磷酸铵继续反应 1.5 h,反应完成后,待冷却至室温过滤出料.

### 1.3 结构表征与性能测试

#### 1.3.1 红外光谱表征

采用德国 Bruker 公司的 VECTOR-22 型傅立叶变换红外光谱仪对环氧-丙烯酸乳液及加入植酸与 APP 后的改性乳液固化后的胶膜<sup>[10]</sup>进行测试. 扫描范围:4 000~500 cm<sup>-1</sup>.

#### 1.3.2 乳胶粒粒径及分布

采用英国 Malvern 公司的纳米粒度表面电位分析仪测定乳胶粒粒径大小及粒径分布<sup>[11]</sup>.

#### 1.3.3 抗风蚀测试

TB/T 3210《铁路煤炭运输抑尘技术条件》中规定了使用风蚀率作为衡量抑尘剂抑尘效果的指标(在喷洒量不少于 1.5 L/m<sup>2</sup> 的情况下风蚀率 < 1%). 测试方法:筛选 10~30 目的煤样,除去水分. 取适当量的煤分别盛放于 2 个搪瓷托盘,使煤层表面与托盘平齐,并分别称重,其中煤的质量为 W<sub>1</sub>. 将两个托盘中喷洒不同浓度的阻燃抑尘剂(每平方米喷洒 1.5 L),在烘箱中 50 °C 的条件下烘 120 min 之后分别放入风洞中,使用 30 m/s 的风速对煤层表面进行吹扫,吹扫时间为 5 min,然后分别进行称重,剩余煤的质量为 W<sub>2</sub>. 分别计算样品风蚀率.

#### 1.3.4 膜抗拉伸测试

将制备抑尘剂乳液在聚四氟乙烯板上流延成 1 mm 的薄膜<sup>[12]</sup>. 干燥后揭下使用承德金建检测仪器有限公司 XWW-20B 万能试验机按照国家标准(GB 13022-91)测试其断裂伸长率.

#### 1.3.5 阻化率测试

阻化率是衡量阻燃抑尘剂阻燃性能的一个重要参数(煤样在 100 °C 时阻燃处理前后放出的 CO 量的差值与未经阻燃处理时放出的 CO 量之比),阻化率越大阻燃抑尘剂对煤的阻燃性能越好<sup>[13]</sup>. 使用程序升温法测定样品的阻化率,测试方法:将 100~120 目的印尼煤样在温度 50 °C 鼓风干燥箱



内干燥至恒重后,取出装瓶密封备用.称取原煤样 25 g,放入瓷盘中,取阻燃抑尘剂水溶液 15 g,倒入原煤样中,搅拌均匀后,在温度 50 ℃鼓风干燥箱内干燥至恒重后,压碎结块后放入 U 型管内,U 型管放入恒温油浴中加热,程序升温,使用常州爱德克斯仪器仪表有限公司的气体采样泵抽气(250 mL/min).使用 ADKS-1 CO 检测仪测定 CO 的浓度,计算阻化率.

1.3.6 扫描电镜观察

采用美国 FEI 公司的 FEI Verios 460 高分辨场发射扫描电镜对喷洒抑尘剂溶液(或者水)后的煤粉表层(喷金)进行扫描电镜观察<sup>[14]</sup>.

2 结果与讨论

2.1 红外分析

红外表征结果如图 1 所示<sup>[15]</sup>.其中,曲线 a 为环氧-丙烯酸酯乳液的红外光谱,曲线 b 为加入植酸与 APP 后的改性乳液的红外光谱. a 曲线中 2 955 cm<sup>-1</sup>与 2 873 cm<sup>-1</sup>处为 -CH<sub>3</sub> 的伸缩振动吸收峰,1 728 cm<sup>-1</sup>、1 111 cm<sup>-1</sup>、1 064 cm<sup>-1</sup>为丙烯酸丁酯的特征吸收谱带,1 606 cm<sup>-1</sup>为苯环骨架的振动吸收峰,1 453 cm<sup>-1</sup>、945 cm<sup>-1</sup>、835 cm<sup>-1</sup>为环氧基的特征吸收谱带,697 cm<sup>-1</sup>为苯乙烯的单环取代吸收峰,说明 E-51 与各单体发生接枝共聚. b 曲线中 1 287 cm<sup>-1</sup>处为 P=O 的伸缩振动吸收峰,植酸与 APP 中都含有 P=O 基团无法判定产生原因,但 1 563 cm<sup>-1</sup>出现 APP 中 N-H 弯曲振动峰,1 029 cm<sup>-1</sup>出现植酸 P-O-P 的伸缩振动吸收峰,证明乳液体系中出现了植酸与 APP 的吸收峰.

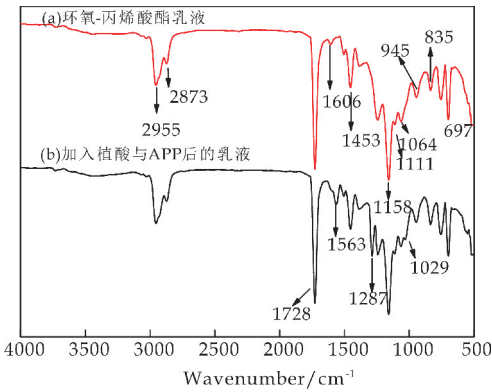


图 1 环氧-丙烯酸酯与经阻燃改性后的红外光谱

2.2 乳液粒径

图 2 为复合乳化剂用量对乳液粒径及其分布的影响关系曲线.如图 2 所示,当乳化剂用量为 2%时,

乳液粒径为 232.4 nm,粒径分布指数(PDI)为 0.085;随着乳化剂用量的增大,乳液粒径减小,PDI 指数减小.当乳化剂用量从 2%增加到 6%时,乳液的平均粒径由 232.4 nm 减小到 141.3 nm,PDI 指数也从 0.085 减少到 0.007,其原因主要是:随着 MS-1 与 OP-10 复合乳化剂的用量增大,体系中生成的胶束数目增多,乳胶粒的粒径变小.

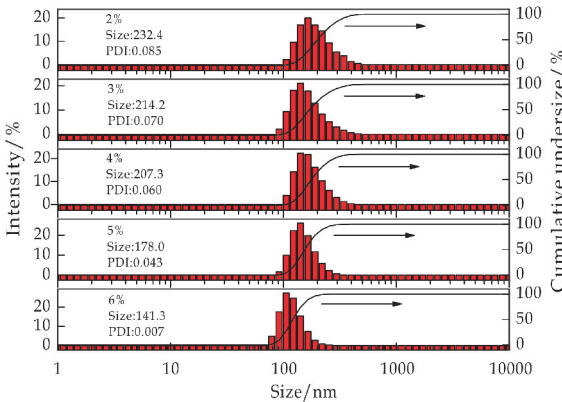


图 2 乳化剂用量对乳液粒径的影响

2.3 E-51 添加量对断裂伸长率的影响

从图 3 可看出,薄膜的断裂伸长率随交联度的增加先增大后减小,在 E-51 添加量为 6%时,膜断裂伸长率最大值可达 513%.膜的断裂伸长率随 E-51 添加量先增加后减小,是因为随着 E-51 添加量增加分子量变大,柔韧性增加,断裂伸长率增大.但当添加量过大时,分子量过高,膜变得硬而脆,使得膜断裂伸长率降低.

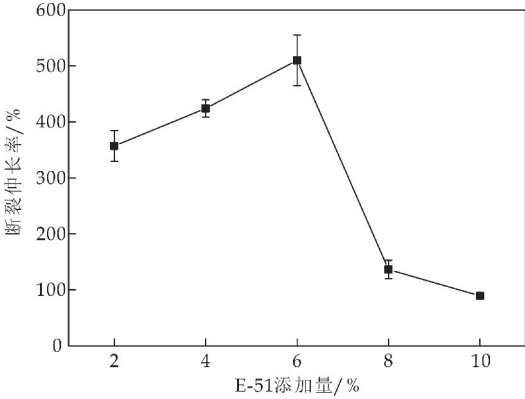


图 3 E-51 添加量对膜断裂伸长率的影响

2.4 抗风蚀测试

图 4 为不同浓度阻燃抑尘剂溶液对风蚀率的影响.从图 4 可以看出,随着阻燃抑尘剂溶液浓度的增加风蚀率逐渐降低,0%即只喷洒水时风蚀率高达 95.5%,喷洒 2%浓度时风蚀率仅为 0.66%.当浓度超过 2%时抑尘效果无明显变化,说明该阻燃抑尘剂以质量分数为 2%浓度喷洒时较为合适.

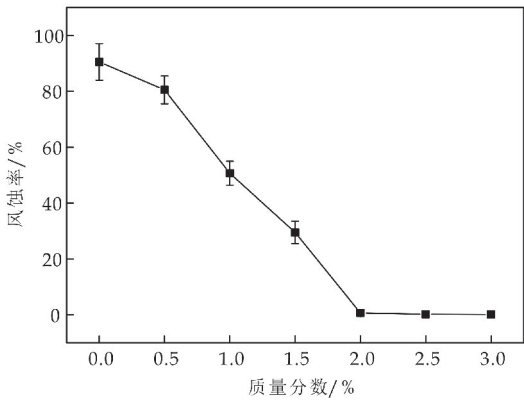


图 4 不同浓度阻燃抑尘剂溶液对风蚀率的影响

2.5 响应面法优化实验

2.5.1 模型

为了赋予乳液良好的阻燃性能,本实验通过加入无卤无毒的植酸与 APP 提高其阻燃性.首先在 MAA : St : BA = 2 : 10 : 38,引发剂用量为 0.4%,过硫酸钾 : 亚硫酸氢钠=1.7 : 1,复合乳化剂用量为 4%,其中烷基酚醚磺基琥珀酸酯钠 : 辛基酚聚氧乙烯醚=1.4 : 1 的条件下合成丙烯酸酯乳液,考察了 E-51、植酸、APP 的用量对阻化率的影响.在前期单因素实验的基础上采用 Box-Behnken 设计<sup>[16,17]</sup>,以响应曲面分析 A E-51、B 植酸、C APP 三个因素的添加量对阻化率的影响.试验因素水平编码如表 1 所示.

表 1 响应面实验因素水平

| 因素/%   | 水平 |   |   |
|--------|----|---|---|
|        | -1 | 0 | 1 |
| A E-51 | 3  | 6 | 9 |
| B 植酸   | 1  | 2 | 3 |
| C APP  | 2  | 4 | 6 |

表 2 列出了阻化率试验的方案和结果.利用 Design-Expert 软件对表 2 数据进行二次多元回归拟合可得出二次回归方程:

$$Y=84.91+1.32A+7.10B+13.02C+1.94AB-0.50AC-3.66BC-4.60A^2-6.47B^2-11.95C^2$$

由表 3 可知,回归模型方程中显著性水平  $P<0.0001$ ,表明该模型达到极显著水平,失拟项  $P=19.22>0.05$ ,表明失拟项不显著,残差均由随机误差引起,模型显著可靠.回归模型中,B、C、B<sup>2</sup>、C<sup>2</sup>对阻化率的影响极显著,A<sup>2</sup>、交互作用 BC 影响显著.决定系数 R<sup>2</sup> 为 0.9929,表明此回归方程与实际实验拟合较好,此模型可用于阻化率的预测.

表 2 中心组合实验设计方案及结果

| 试验号 | A E-51/% | B 植酸/% | C APP/% | Y 阻化率/% |
|-----|----------|--------|---------|---------|
| 1   | 0        | 0      | 0       | 84.37   |
| 2   | -1       | 0      | 1       | 81.42   |
| 3   | 0        | 0      | 0       | 85.22   |
| 4   | 0        | 1      | 1       | 82.35   |
| 5   | 1        | -1     | 0       | 66.35   |
| 6   | -1       | 1      | 0       | 77.45   |
| 7   | -1       | -1     | 0       | 65.23   |
| 8   | 0        | 0      | 0       | 85.14   |
| 9   | 0        | -1     | 1       | 77.34   |
| 10  | 0        | 1      | -1      | 62.95   |
| 11  | 1        | 1      | 0       | 86.33   |
| 12  | 0        | -1     | -1      | 43.32   |
| 13  | 0        | 0      | 0       | 85.26   |
| 14  | 1        | 0      | -1      | 56.31   |
| 15  | 0        | 0      | 0       | 84.57   |
| 16  | 1        | 0      | 1       | 80.69   |
| 17  | -1       | 0      | -1      | 55.04   |

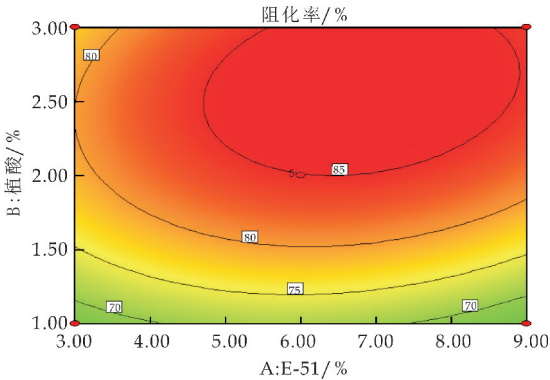
表 3 回归方程方差分析表

| 源              | 平方和      | 自由度 | 均方       | F 值    | P 值      | 显著性 |
|----------------|----------|-----|----------|--------|----------|-----|
| 模型             | 2 791.88 | 9   | 310.21   | 109.15 | <0.000 1 | 极显著 |
| A-51           | 13.89    | 1   | 13.89    | 4.89   | 0.062 8  | 不显著 |
| B-植酸           | 403.85   | 1   | 403.85   | 142.10 | <0.000 1 | 极显著 |
| C-app          | 1356.68  | 1   | 1 356.68 | 477.37 | <0.000 1 | 极显著 |
| AB             | 15.05    | 1   | 15.05    | 5.30   | 0.054 9  | 不显著 |
| AC             | 1.00     | 1   | 1.00     | 0.35   | 0.571 7  | 不显著 |
| BC             | 53.44    | 1   | 53.44    | 18.80  | 0.003 4  | 显著  |
| A <sup>2</sup> | 89.04    | 1   | 89.04    | 31.33  | 0.000 8  | 显著  |
| B <sup>2</sup> | 176.45   | 1   | 176.45   | 62.09  | 0.000 1  | 极显著 |
| C <sup>2</sup> | 601.12   | 1   | 601.12   | 211.52 | <0.000 1 | 极显著 |
| 残差             | 19.89    | 7   | 2.84     |        |          |     |
| 失拟项            | 19.22    | 3   | 6.41     | 37.75  | 0.002 2  |     |
| 纯误差            | 0.68     | 4   | 0.17     |        |          |     |
| 总和             | 2 811.77 | 16  | 310.21   | 109.15 | <0.000 1 |     |
| R <sup>2</sup> | 0.992 9  |     |          |        |          |     |

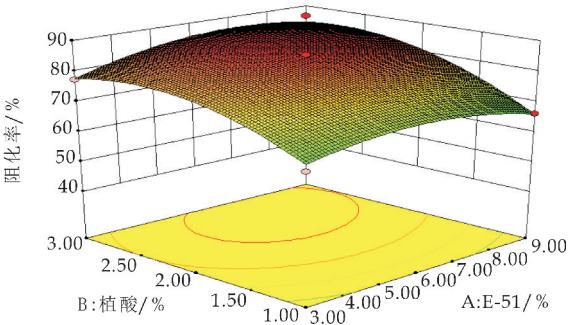
注:P>0.05 表示不显著;P<0.05 表示显著;P≤0.001 表示极显著

2.5.2 响应面分析

将 E-51、植酸、APP 三个因素的添加量中的其中一个因素置为零水平,其他两个因素在三维与二维响应曲面可较直观的反映其交互作用对响应值阻化率的影响.实验各因素之间的三维与二维响应曲面如图 5~7 所示.



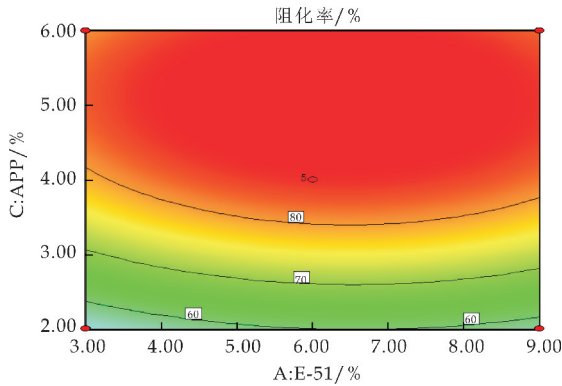
(a)E-51 与植酸对阻化率影响的二维响应面图



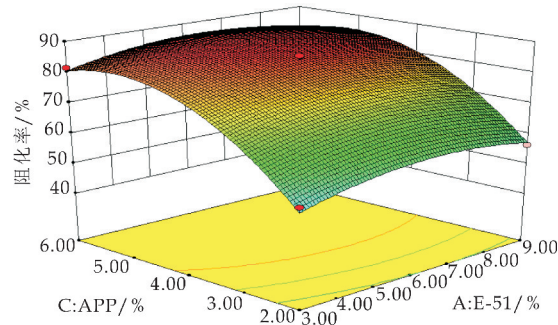
(b)E-51 与植酸对阻化率影响的三维响应面图

图 5 E-51 与植酸对阻化率的交互影响图

由图 5~7 的三维响应曲面可以看出,各因素之间的交互作用存在极大值点,使得响应值阻化率存在最大值.同时,可以从图 5~7 的二维响应曲面中直观的看到两因素的交互作用对阻化率的影响是否显著.从图 5、图 6 可以看出,当其中一个因素不变,随着 E-51 添加量的增加,阻化率只有细微的变化,对比于其他两个因素引起阻化率的变化是极小的,所以 E-51 与植酸、E-51 与 APP 的交互作用对阻化率的影响不显著.从图 7 可以看出,植酸与 APP 的添加量中任意一个因素的变化都会导致阻化率的变化,所以植酸与 APP 的交互作用对阻化率的影响是显著的.从各因素之间的三维与二维响应曲面进行直观分析所得结论与方差分析所得结论一致.

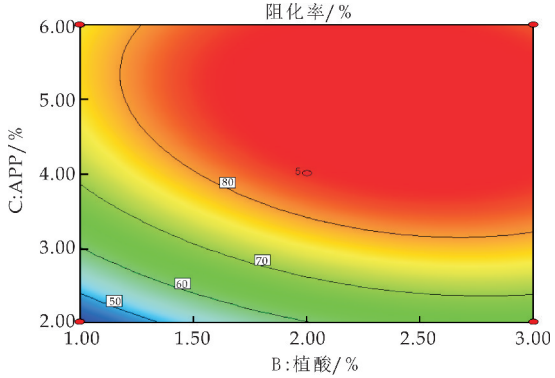


(a)E-51 与 APP 对阻化率影响的二维响应面图

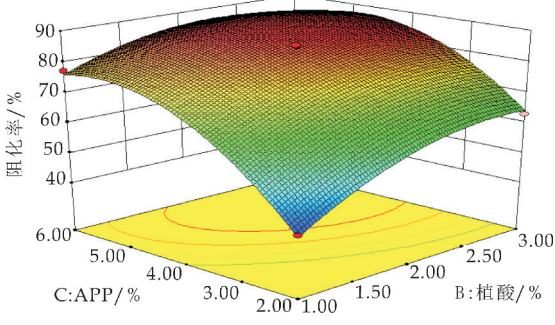


(b)E-51 与 APP 对阻化率影响的三维响应面图

图 6 E-51 与 APP 对阻化率的交互影响图



(a)植酸与 APP 对阻化率影响的二维响应面图



(b)植酸与 APP 对阻化率影响的三维响应面图

图 7 植酸与 APP 对阻化率的交互影响图

2.5.3 模型验证

由回归模型预测最优实验方案:E-51、植酸、APP 的添加量分别为 6.40%、2.13%、4.27%时,阻化率最大值为 87.32%.在此条件下进行 3 次平行实验.如图 8 所示,可以看出喷洒过阻燃抑尘剂的煤样 CO 释放量显著降低,在 100℃时阻化率平均值为 86.87%,实验结果与预测值接近.证明了该模型的有效性.

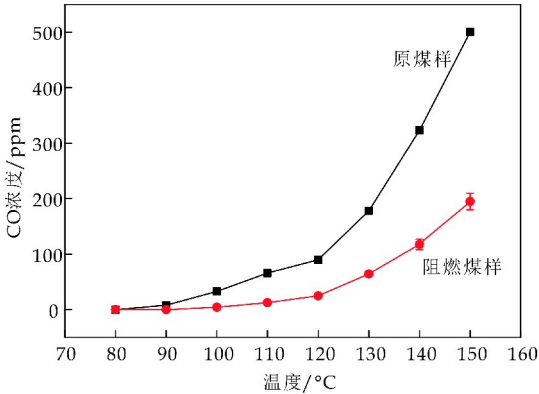


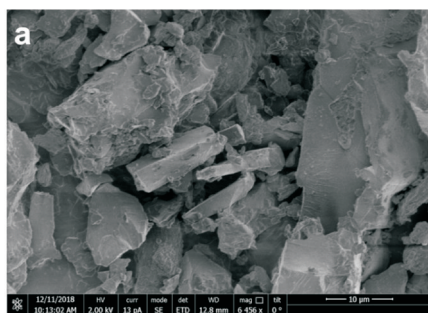
图 8 原煤样与阻燃煤样 CO 释放量与温度的关系

2.6 SEM 分析

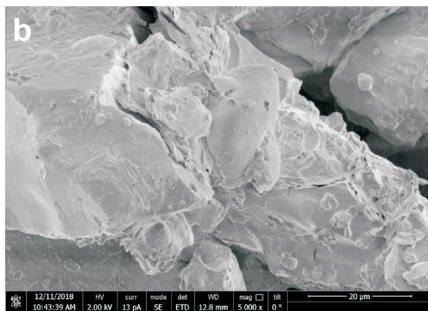
图 9 是喷洒水和喷洒阻燃抑尘剂之后的煤粉表面形貌.可以明显地观察到,喷洒阻燃抑尘剂干燥成膜后覆盖在煤粉表面,将不同大小的煤粉颗粒紧密的粘结在一起.这层膜可减少煤粉与氧气的接



触,降低其自燃的风险.同时粘结的煤粉颗粒形成有一定韧性的固结层,起到了良好的抑尘效果.



(a)喷洒水



(b)喷洒阻燃抑尘剂

图 9 喷洒水和阻燃抑尘剂后煤粉的 SEM 图

### 3 结论

利用 E-51、丙烯酸丁酯、苯乙烯、植酸、APP 制备了一种同时兼具阻燃与抑尘两种性能的软膜型阻燃抑尘剂.通过响应面法优化并确定了 E-51、植酸、APP 的添加量分别为 6.40%、2.13%、4.27%,该条件下阻化率最大值为 86.87%.通过 FTIR、纳米粒度表面电位分析仪、SEM 等手段对阻燃抑尘剂进行了分析,结果表明在环氧-丙烯酸酯乳液体系中添加植酸、APP 后其阻化性能得到增强.该阻燃抑尘剂可有效抑制煤尘污染并降低煤自燃的风险,为丙烯酸酯乳液在煤炭阻燃抑尘中的应用提供新思路.

### 参考文献

- [1] 岳福斌,池亚楠,林火灿,等. 2018-2019 年中国煤炭产业经济形势研究报告[J]. 中国煤炭,2019,45(2):5-13.
- [2] 牟晓龙. 印尼煤品质相关性研究[J]. 内蒙古煤炭经济,2019(4):61-62.
- [3] 刘 贝,黄文辉,敖卫华,等. 我国煤炭自燃影响因素分析[J]. 煤炭科学技术,2013,41(S2):218-221.

- [4] Cao W G, Gao W, Peng Y H, et al. Experimental and numerical study on flame propagation behaviors in coal dust explosions[J]. Powder Technology, 2014, 266:456-462.
- [5] 来水利,肖雨晨,王克玲,等. 秸秆纤维基软膜型抑尘剂的制备及其性能研究[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2014, 32(6):82-86.
- [6] Pang W H, Qin R X. Coal spontaneous combustion mechanism and research of new flame retardant material[J]. Applied Mechanics and Materials, 2014, 513-517:156-160.
- [7] Zhu X, Pan Q, Xu H, et al. Effects of coal and ammonium polyphosphate on thermal degradation and flame retardancy of polyethylene terephthalate[J]. Journal of Polymer Research, 2010, 17(5):621-629.
- [8] Kalali E N, Montes A, Wang X, et al. Effect of phytic acid-modified layered double hydroxide on flammability and mechanical properties of intumescent flame retardant polypropylene system[J]. Fire and Materials, 2017, 42(2):213-220.
- [9] Cheng X W, Guan J P, Tang R C, et al. Phytic acid as a bio-based phosphorus flame retardant for poly(lactic acid) nonwoven fabric[J]. Journal of Cleaner Production, 2016, 124:114-119.
- [10] Fei G Q, Yan T, Wang H H, et al. Micromorphology, phase behavior, and properties of environmental, multi-cross-linked polyurethane/polyacrylate microemulsions based on in situ surfactant-free polymerization [J]. Colloid & Polymer Science, 2017, 295(10):1 743-1 755.
- [11] 李菁熠,李小瑞,王海花,等. 光固化聚氨酯-丙烯酸酯乳液的制备及对纸张的增强作用[J]. 功能材料,2013,44(17):2 574-2 577.
- [12] 赖小娟,刘贵茹,王 磊,等. 无胺型水性聚氨酯-丙烯酸酯的制备及其热稳定性[J]. 精细化工,2018,35(6):1 060-1 067.
- [13] 杜 杰,邹剑明,唐一博,等. 聚乙酸乙烯酯乳液复合阻化剂阻燃煤的试验研究[J]. 中国安全科学学报,2018,28(9):45-50.
- [14] Xiao Y C, Zheng C, Gan M K, et al. The preparation of CMC-PVA-AM dust suppression agent and its application appraisalment [J]. Advanced Materials Research, 2015, 1 120-1 121:628-634.
- [15] Gao J, Lv H, Zhang X, et al. Synthesis and properties of waterborne epoxy acrylate nanocomposite coating modified by MAP-POSS[J]. Progress in Organic Coatings, 2013, 76(10):1 477-1 483.
- [16] 张成军. 实验设计与数据处理[M]. 北京:化学工业出版社,2009.
- [17] 来水利,关 悦,张 昭,等. 微波辐射下 P(BMA/2-EHM/St)复合凹凸棒高吸油树脂的制备[J]. 精细化工,2018,35(6):910-917.

【责任编辑:陈 佳】



\* 文章编号:2096-398X(2019)06-0099-06

# 纤维素多孔膜的制备及其性能研究

唐蕊华<sup>1,2</sup>, 刘丽娜<sup>1,2</sup>, 郑卓寅<sup>1</sup>, 姚 雪<sup>1</sup>,  
张素凤<sup>1</sup>, 刘佳尧<sup>1</sup>

(1. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院 轻化工程国家级实验教学示范中心 陕西省造纸技术及特种纸品开发重点实验室 中国轻工业纸基功能材料重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 西安交通大学 生命科学与技术学院 教育部生物医学信息工程重点实验室 仿生工程与生物力学中心, 陕西 西安 710049)

**摘 要:**组织工程作为一门新兴学科,已受到人们的广泛关注. 支架材料作为组织工程的基础,必须具有好的生物相容性、可降解性和高的孔隙率才能满足组织工程的使用要求. 纤维素由于其良好的生物相容性、可降解性和来源广泛,已被用于制备支架材料. 然而,目前已有的纤维素膜支架材料存在孔径尺寸小、强度差和润湿性不好等缺陷. 为了解决此类问题,本研究以微晶纤维素为原料,采用溶解再生-模板法制备出纤维素多孔膜,再通过复合聚乙烯醇(PVA)改善其强度和润湿性. 采用 SEM、XRD、FT-IR 对样品形貌和结构进行表征,并测试了样品的拉伸强度. 研究表明,采用溶解再生-模板法制备的纤维素多孔膜的孔径分别为 23  $\mu\text{m}$ 、36  $\mu\text{m}$  和 46  $\mu\text{m}$ ; 当 PVA 的浓度为 10% 时,纤维素多孔膜的强度为 2.38 MPa,比未浸渍 PVA 的纤维素膜强度(0.85 MPa)提高了近 3 倍,且润湿性得到改善. 本研究扩大了纤维素膜在组织工程中的应用.

**关键词:**纤维素; 孔结构; 支架材料  
**中图分类号:**O636.1      **文献标志码:**A

## Study on preparation and characteristic of porous cellulose membrane

TANG Rui-hua<sup>1,2</sup>, LIU Li-na<sup>1,2</sup>, ZHENG Zhuo-yin<sup>1</sup>, YAO Xue<sup>1</sup>,  
ZHANG Su-feng<sup>1</sup>, LIU Jia-yao<sup>1</sup>

(1. College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education, Shaanxi Province Key Laboratory of Papermaking Technology and Specialty Paper, Key Laboratory of Paper Based Functional Materials of China National Light Industry, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. School of Life Science and Technology, The Key Laboratory of Biomedical Information Engineering of Ministry of Education, Bioinspired Engineering and Biomechanics Center (BEBC), Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

**Abstract:** Tissue engineering as a new subject has been received extensive attention. Scaffold material as the basis of tissue engineering plays a vital role in the development of tissue engineering, which must meet the requirement with good biocompatibility and biodegradability, and high porosity. Cellulose has been used to prepare scaffold material due to its good biocompatibility, biodegradability and abundance. However, cellulose membrane scaffold materi-

\* 收稿日期:2019-06-24  
基金项目:陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划项目(2019JQ-517); 陕西省教育厅专项科研计划项目(18JK0096); 国家级大学生创新创业训练计划项目(201910708001); 陕西科技大学轻化工程国家级实验教学示范中心开放课题(2018QGSJ02-10)  
作者简介:唐蕊华(1982—),女,陕西咸阳市人,讲师,博士,研究方向:纸基生物传感器

als have defects such as small pore size, low strength and poor wettability. To address these challenges, the dissolution regeneration-template method was used to prepare porous cellulose membrane. The strength and wettability of cellulose membrane are improved by PVA. The morphology and structure of the samples were characterized by SEM, XRD and FT-IR, and the tensile strength of the samples was tested. These results indicated that the cellulose membrane with pore sizes of 23  $\mu\text{m}$ , 36  $\mu\text{m}$  and 46  $\mu\text{m}$  were prepared. Compared with porous cellulose membrane without PVA, the strength of porous cellulose/PVA membrane is 2.38 MPa when the PVA concentration is 10%, achieving 3-fold enhancement. And the wettability of cellulose membrane is improved. This study expands the application of cellulose membrane in tissue engineering.

**Key words:** cellulose; pore structure; scaffold materials

## 0 引言

组织工程作为一门新兴学科,可用体外制备的种植体替代人类器官功能,达到提高人类生存质量和延长生命活动的目的,已受到人类的广泛关注.组织工程支架材料作为组织工程的基础,包括骨、软骨、血管、神经、皮肤、和人工器官等<sup>[1-3]</sup>,且必须具备生物相容性好、生物可降解性,较高的孔隙率,一定的结构强度等特定的性质<sup>[4-6]</sup>.常见的组织工程支架材料有合成材料(如:聚乳酸、聚己内酯、聚羟基乙酸等)和天然高分子材料(如:胶原、壳聚糖、琼脂等).但其中一些合成材料存在缺乏细胞识别信号,脆性大,降解速度较慢等问题.因此,采用天然高分子材料制备新型支架材料具有重要意义.

纤维素作为自然界中分布最广、储量最大的天然高分子物质,具有生物相容性好、生物可降解性、廉价易得、环境友好等优点,已被用于制备组织工程支架<sup>[7-10]</sup>.然而,目前用天然纤维素制备的支架往往不具备适合细胞生长的大孔,难以满足理想的支架材料应该具备的合适孔径的要求<sup>[11]</sup>.因此,制备合适孔径的纤维素膜具有重要意义.

目前,已有的研究表明:纤维素膜的制备方法通常有真空过滤法、溶解再生法、静电纺丝法、水蒸气辅助法等<sup>[12-14]</sup>.但是,真空过滤法制备的纤维素薄膜结构致密,具有耗时耗能的缺点<sup>[13,15]</sup>.溶解再生法制备的再生纤维素膜孔径一般为 10~30 nm 左右<sup>[16-18]</sup>.采用静电纺丝法制备纤维素多孔膜,平均孔径大约为 80~1 100 nm<sup>[19,20]</sup>.此外,有学者利用水蒸气辅助法层层自组装制备了醋酸纤维素(CA)三维蜂窝状多孔膜,此三维多孔膜有利于细胞粘附分化和增殖,可作为一种良好的组织工程支架材料<sup>[14]</sup>.然而,以上方法制备的纤维素膜孔径较小(往往小于 20  $\mu\text{m}$  甚至为纳米级),难以满足细胞增殖所需要的空间.另外,支架材料需要长期处

于液体环境中,然而采用以上方法制备的支架材料存在强度和润湿性差的缺陷,难以长期使用.而理想的适用于细胞培养、骨组织、皮肤组织等领域的支架材料需要微米级的孔径、高的强度和好的润湿性<sup>[21]</sup>.因此,制备微米级孔径、高强度和润湿性好的纤维素膜支架材料对组织工程领域的发展与应用具有重要意义.

针对以上存在的问题,本研究提出了一种拟采用溶解再生纤维素与模板法相结合制备纤维素膜,在再生的过程中加入致孔剂,通过控制致孔剂的尺寸,可制备出具有不同孔径和孔隙率的纤维素膜;另外,本研究采用聚乙烯醇(PVA)改善纤维素多孔膜的强度和润湿性,从而扩大纤维素基多孔材料在组织工程等方面的应用.

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

微晶纤维素(MCC),化学纯,成都市科龙化工试剂厂.氯化锂(LiCl),天津市大茂化学试剂厂;N,N-二甲基乙酰胺(DMAC),天津市大茂化学试剂厂;氯化钠(NaCl),天津市致远化学试剂有限公司;以上试剂均为分析纯,实验所用水均为去离子水.

### 1.2 实验方法

纤维素溶液的制备:称取 3 g 微晶纤维素于 20 mL DMAC 中,在 150℃油浴锅中预热 1 h 后,后冷却至室温.加入 8 g LiCl 和 80 mL 的 DMAC 在 60℃中加热搅拌 30 min 直至溶解,获得微晶纤维素溶液.

纤维素多孔膜的制备:用研钵研磨 NaCl 颗粒,用不同孔径的筛网筛分出不同尺寸的 NaCl 颗粒.称取适量 NaCl 于溶解的纤维素溶液中作为致孔剂,混合均匀,平铺于培养皿中,放置于 60℃的烘箱中,直至混合液凝固,无流动现象.室温下,在

去离子水中反复进行溶剂交换 24 h,直至溶剂和 NaCl 全部被置换出来. 通过冷冻干燥的方法制备得到多孔纤维素膜.

纤维素/聚乙烯醇(PVA)复合膜的制备:配制不同浓度的 PVA 溶液,将上述制备的纤维素多孔薄膜浸渍在 PVA 溶液中一段时间,取出并干燥.

1.3 性能检测

(1)形貌表征:采用捷克 TESCAN 公司 TESCAN VEGA 3 SBH 型扫描电子显微镜(SEM)观察样品. 样品经过喷金处理,采用扫描电子显微镜对纤维及复合材料进行形貌观察,利用高真空模式,二次电子成像,加速电压为 8 kV.

(2)孔结构分析(MIP):孔隙结构分析采用美国 Micromeritics 公司的 Auto Pore IV 9500 压汞仪,孔径测量范围为 5.0~1 000  $\mu\text{m}$ ,低压测试范围 0.5~1 600 psi.

(3)强度测试:采用高特威尔(东莞)有限公司 AI-7000-NGD 型伺服材料多功能高低温控制试验机进行拉伸机械强度测试.

(4)结构表征:采用德国布鲁克 Bruker 公司的 D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD),在 5°~70° 的 2 $\theta$  范围内记录 Cu K $\alpha$  辐射的 X 射线衍射光谱曲线,扫描速度为 0.2°/s,采用分峰拟合法计算结晶度. 采用 NETZSCH 公司的 VERTEX 70 傅里叶红外光谱测试仪对样品结构进行分析,波长范围为 400~4 000  $\text{cm}^{-1}$ ,分辨率 4  $\text{cm}^{-1}$ ,扫描信号累计.

2 结果与讨论

2.1 纤维素多孔膜形貌表征

本研究采用模板法制备多孔纤维素薄膜,通过调节致孔剂的尺寸和含量制备不同孔隙率和孔径大小的多孔纤维素薄膜. 为了观察纤维素多孔膜形貌,本研究采用 SEM 对其进行了测量,图 1 为添加不同含量 NaCl 制备的不同孔隙率的纤维素膜形貌图.

从图 1(a)可以观察到,未添加 NaCl 时,纤维素膜显示出致密的结构,表面光滑无孔,伴有一些褶皱,可能是干燥速率不均匀引起的;从图 1(b)可以观察到,增加 NaCl 含量时,纤维素膜中的孔隙逐渐增多,在致孔剂与纤维素质量比为 10 : 1 时,纤维素膜表面不均匀的出现一些孔隙;而从图 1(c)和(d)可以观察到,当 NaCl 与纤维素质量比增大到 30 : 1 和 50 : 1 时,纤维素膜表面的孔隙均匀

分布,且孔与孔之间相互连通.

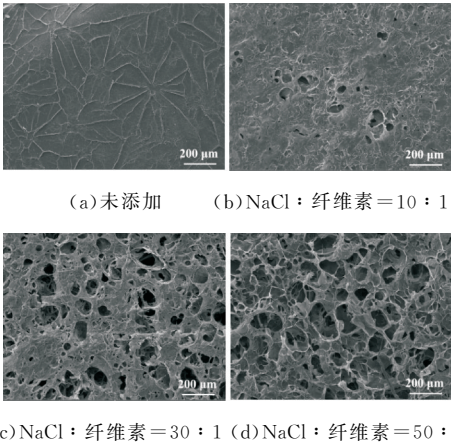


图 1 添加不同含量 NaCl 的纤维素多孔膜的 SEM 图

图 2 为采用不同尺寸的 NaCl 制备的具有不同孔径大小的多孔纤维素膜的形貌图(后记为 M1、M2、M3),随着 NaCl 孔径逐渐增大,所得到的纤维素膜的孔径也不断增大. 压汞仪测试结果显示,M1、M2、M3 的总孔容和孔径在逐渐增大,孔径分别为 23  $\mu\text{m}$ 、36  $\mu\text{m}$  和 46  $\mu\text{m}$ ,孔隙率也逐渐增大分别为 77%、79% 和 90%,如表 1 所示.

表 1 纤维素多孔膜的孔结构参数

| 名称 | 总孔容/(mL/g) | 孔径/ $\mu\text{m}$ | 孔隙率/% |
|----|------------|-------------------|-------|
| M1 | 7.361 4    | 23                | 77    |
| M2 | 8.864 5    | 36                | 79    |
| M3 | 21.541 9   | 46                | 90    |

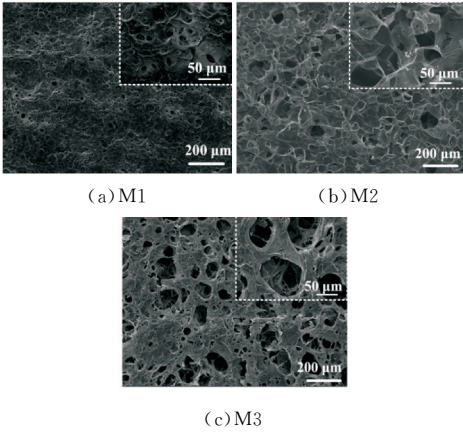


图 2 不同孔径的纤维素多孔膜的 SEM 图

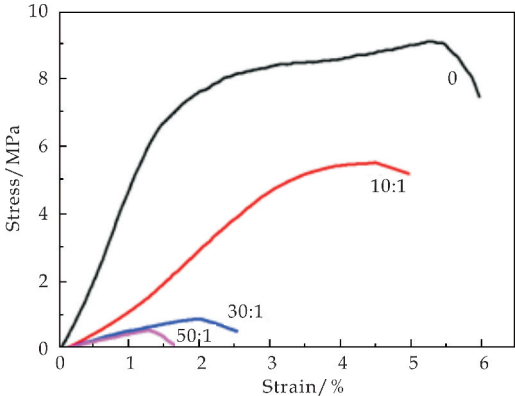
2.2 纤维素多孔膜的强度测试

据文献报道,理想的组织工程支架材料要求不仅具有合适的孔径,还需要具备一定的机械强度<sup>[22]</sup>. 因此,本研究首先观察了不同孔隙率及孔径对于纤维素多孔膜强度的影响.

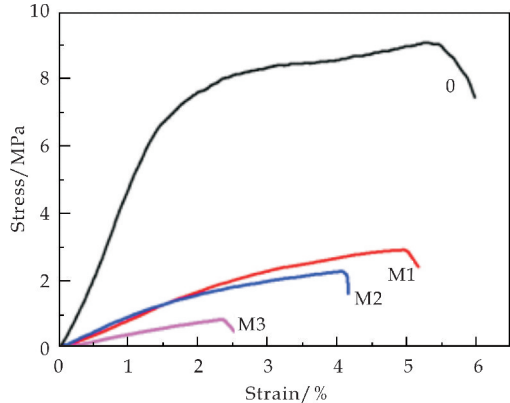
如图 3(a)所示,未添加致孔剂时,纤维素膜结构致密,强度也较大,最大应力可达到 9.06 MPa. 而随着致孔剂的加入,纤维素膜的强度急剧下降.



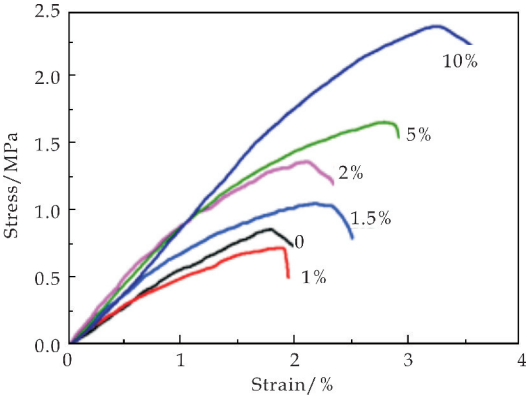
当致孔剂:纤维素为 30 : 1 时,最大应力仅为 0.91 MPa,且最大弹性应变减小.这是由于致孔剂增多,导致纤维素膜的孔增多,孔隙率增大,结构更为疏松,从而导致强度下降.类似的,纤维素膜的强度也随着孔径的增大而减小(如图 3(b)),当纤维素膜 M3 孔径为 46  $\mu\text{m}$  时,最大应力仅为 0.83 MPa.因此,纤维素多孔膜的孔径越大,孔隙越多,则强度越低,从而限制了其在各方面的应用.



(a)不同致孔剂含量



(b)不同孔径

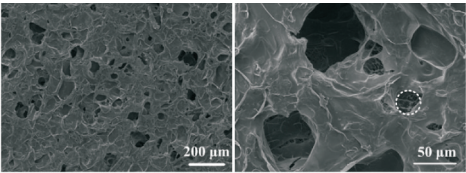


(c)纤维素/PVA 复合膜

图 3 不同纤维素多孔膜的强度

为了进一步改善纤维素多孔膜的强度和结构稳定性,本研究将 PVA 加入纤维素多孔膜中制备具有一定力学强度和结构稳定性的纤维素/PVA 复合材料.纤维素膜浸渍于不同浓度的 PVA 溶液中(以纤维素膜 M3 为例),干燥后测其拉伸强度.

如图 3(c)所示,可以看出当 PVA 溶液浓度增大时,纤维素膜的拉伸强度也逐渐增大,当 PVA 溶液浓度为 10% 时,纤维素膜的最大拉伸应力达最大为 2.38 MPa,相比未浸渍 PVA 的纤维素膜强度(0.85 MPa)提高了近 3 倍.这是因为 PVA 是一种水溶性高分子聚合物,PVA 链上富含羟基可与纤维素的羟基发生氢键作用,使纤维素中活性羟基变少、从而降低纤维素结合水的能力,提高纤维素膜的耐水性和强度.本研究将纤维素多孔膜浸渍 PVA 之后,一部分 PVA 填充到纤维素膜的孔径中,导致纤维素表面的孔明显减少,如图 4(a)所示.还有一部分 PVA 与纤维素之间形成氢键网络,增加了纤维素膜的力学强度,如图 4(b)所示.



(a)放大 200 倍 (b)放大 1 000 倍

图 4 纤维素/PVA 复合膜的 SEM 图

2.3 纤维素多孔膜的结构检测

为了探究纤维素多孔膜制备过程对纤维素本身结构的影响,分别采用 XRD 和红外对其制备前后的结晶性能和表面官能团进行测试.图 5 为微晶纤维素及其制备的纤维素膜的 XRD 曲线图.由图 5 可以看到,溶解前微晶纤维素在 14.9°、16.3°、22.3°、34.3° 存在衍射峰,其中 22.5° 的高强度峰,是纤维素 I 型的特征衍射峰.而纤维素溶解后此峰消失,在 20° 左右出现较宽的特征衍射峰且峰强较原微晶纤维素有很大程度降低,说明纤维素 I 型结构发生变化,成为纤维素 II 型结构.微晶纤维素的结晶度也从 75.8% 降低到 20.0%.

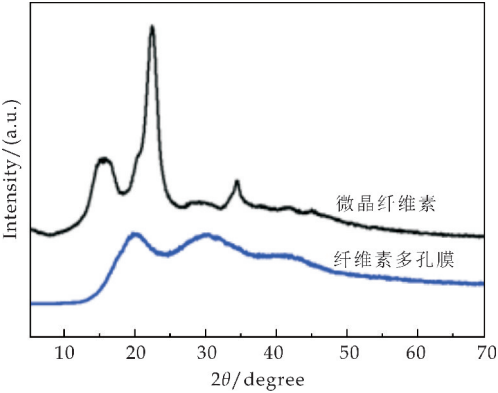


图 5 样品的 XRD 图

图 6 是溶解前的纤维素、纤维素膜和纤维素膜/PVA 复合膜的红外光谱图.对于溶解前的纤维



素,可以看出  $3\,550\sim3\,068\text{ cm}^{-1}$  处有一个宽的吸收峰,其属于 O—H 的伸缩振动峰; $2\,891\text{ cm}^{-1}$  归属于 C—H 的伸缩振动吸收峰; $1\,024\text{ cm}^{-1}$  处窄且强的吸收峰是纤维素链上 C—O—C 的伸缩振动峰.纤维素膜的红外谱图与溶解前纤维素的红外谱图相似,说明溶解对于纤维素的特征峰没有产生影响.而对于纤维素/PVA 复合膜,在  $3\,400\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰变宽,这可能是由于纤维素的羟基与 PVA 产生氢键结合.

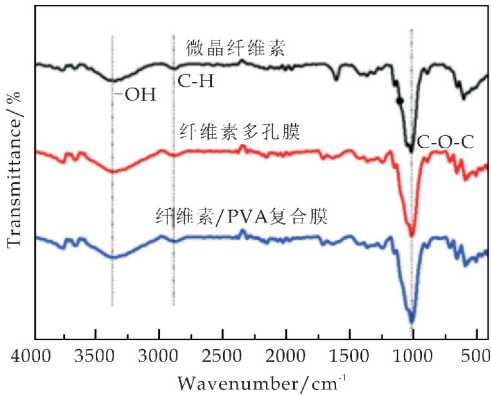


图 6 样品的红外光谱图

2.4 水接触角测试

支架材料的表面润湿性是影响细胞粘附和增殖行为的重要因素之一<sup>[23]</sup>.图 7(a)~(c)分别为 M1、M2、M3 的接触角,可以看出随着纤维素膜孔径增大,接触角逐渐减小.而图 7(d)为 M3 纤维素/PVA 复合膜的接触角  $70.8^\circ$ ,相比 M3 明显增大,这可能是由于一部分 PVA 填充到纤维素膜的孔径中,纤维素膜结构变得致密,水分子不宜渗入.研究表明,亲水性适中的表面可促进细胞粘附和增殖<sup>[24]</sup>.因此,纤维素/PVA 复合膜的润湿性能更适用于支架材料.

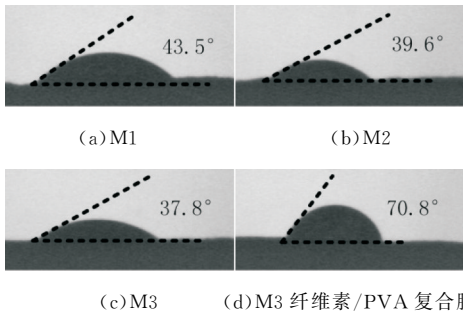


图 7 纤维素膜的接触角

3 结论

本研究采用溶解再生-模板法制备了纤维素多孔膜,通过调控致孔剂的含量和尺寸得到了孔径分别为  $23\text{ }\mu\text{m}$ 、 $36\text{ }\mu\text{m}$  和  $46\text{ }\mu\text{m}$  的纤维素多孔膜;通

过浸渍 PVA 使纤维素多孔膜的强度得到提升,当 PVA 浓度为 10% 时,强度可提高 3 倍,润湿性也得到改善.本研究制备方法简单有效,所制备的孔径可调,扩大了纤维素基材料在组织工程等方面的应用.

参考文献

[1] Frazer J Bye, Anthony J Bullock, Rita Singh, et al. Development of a basement membrane substitute incorporated into an electrospun scaffold for 3D skin tissue engineering [J]. Journal of Biomaterials & Tissue Engineering, 2014, 4(9): 686-692.

[2] Vikrant Rai, Matthew F Dilisio, Nicholas E Dietz, et al. Recent strategies in cartilage repair: A systemic review of the scaffold development and tissue engineering [J]. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 2017, 105(8): 2 343-2 354.

[3] Ghasemi Mobarakeh Laleh, P Prabhakaran Molamma, Morshed Mohammad, et al. Electrospun poly(epsilon-caprolactone)/gelatin nanofibrous scaffolds for nerve tissue engineering [J]. Biomaterials, 2008, 29(34): 4 532-4 539.

[4] Jingwei Zhang, Dongqin Xiaod, Xu He, et al. A novel porous bioceramic scaffold by accumulating hydroxyapatite spheres for large bone tissue engineering III: Characterization of porous structure [J]. Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications, 2018, 89: 223-229.

[5] Kelsey M Kennedy, Archana Bhaw Luximon. Cell-matrix mechanical interaction in electrospun polymeric scaffolds for tissue engineering: Implications for scaffold design and performance [J]. Acta Biomaterialia, 2017, 50: 41-55.

[6] 宋建康. 纤维素纳米纤维的制备及其在组织工程支架中的应用 [D]. 广州: 华南理工大学, 2012.

[7] Ping Wang, Yi Shi, Yuanyuan Jia, et al. Study on the feasibility of bacterial cellulose as tissue engineering scaffold [J]. Advanced Materials Research, 2009, 79-82: 147-150.

[8] P Roychowdhury, V Kumar. Fabrication and evaluation of porous 2, 3-dialdehyde cellulose membrane as a potential biodegradable tissue-engineering scaffold [J]. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 2006, 76(2): 300-309.

[9] Katarina Novotna, Pavel Havelka, Tomas Sopuch, et al. Cellulose-based materials as scaffolds for tissue engineering [J]. Cellulose, 2013, 20(5): 2 263-2 278.

[10] Hyun Ji Park, Seung Jung Yu, Kisuk Yang, et al. Paper-based bioactive scaffolds for stem cell-mediated bone tissue engineering [J]. Biomaterials, 2014, 35(37): 9 811-9 823.

[11] 李奇薇, 李超婧, 王富军, 等. 纤维基组织工程支架结构对细胞行为的影响 [J]. 中国生物医学工程学报, 2018, 37(3): 372-379.

[12] 刘春玲. 静电纺醋酸纤维素多孔膜的制备与改性[D]. 天津: 天津工业大学, 2016.

[13] Matti S Toivonen, Antti Kaskela, Orlando J Rojas, et al. Ambient-dried cellulose nanofibril aerogel membranes with high tensile strength and their use for aerosol collection and templates for transparent, flexible devices[J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(42): 6 618-6 626.

[14] 刘瑞来, 唐春怡, 刘海清. 层-层自组装制备三维蜂窝状醋酸纤维素多孔膜[J]. *高分子材料科学与工程*, 2014, 30(7): 163-167, 172.

[15] 龙克莹, 王华山, 马晓红, 等. 溶剂交换法制备纳米纤维素多孔薄膜及其结构表征[J]. *中国造纸学报*, 2018, 33(1): 22-26.

[16] Jiqiang Wan, Jinming Zhang, Jian Yu, et al. Cellulose aerogel membranes with a tunable nanoporous network as a matrix of gel polymer electrolytes for safer lithium-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 29(9): 24 591-24 599.

[17] 朱磊刚. 高性能再生纤维素薄膜及其复合材料的制备[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2015.

[18] Jinhui Pang, Miao Wu, Qiaohui Zhang, et al. Comparison of physical properties of regenerated cellulose films fabricated with different cellulose feedstocks in ionic liquid[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 121: 71-78.

[19] Chunling Liu, Xianfeng Li, Tao Liu, et al. Microporous CA/PVDF membranes based on electrospun nanofibers with controlled crosslinking induced by solvent vapor[J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 512: 1-12.

[20] Xu Hea, Long Chenga, Ximu Zhang, et al. Tissue engineering scaffolds electrospun from cotton cellulose[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 115: 485-93.

[21] 王鹏燕, 叶雅静, 何进, 等. 制备大孔径静电纺丝组织工程支架的研究进展[J]. *现代生物医学进展*, 2015, 15(1): 155-159.

[22] 唐爱民, 赵 姗, 宋建康. 基于纳米纤维素的三维组织工程支架多孔结构的调控与表征[J]. *材料研究学报*, 2014, 28(10): 721-729.

[23] Jong Hwa Choe, Sang Jin Lee, Young Moo Lee, et al. Proliferation rate of fibroblast cells on polyethylene surfaces with wettability gradient[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 92: 599-606.

[24] Sara M Oliveiraa, Natália M Alvesa, João F Manoa. Cell interactions with superhydrophilic and superhydrophobic surfaces[J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2012, 28(8-9): 843-863.

【责任编辑: 蒋亚儒】

(上接第 78 页)

[8] 陶 健, 李绍戊, 刘红柏. 21 种中草药及复方制剂对嗜水气单胞菌的体外抑菌作用[J]. *水生态学杂志*, 2013, 34(3): 90-93.

[9] 张其中. 42 种中草药对嗜水气单胞菌的体外抑菌试验[J]. *淡水渔业*, 2011, 41(3): 61-65.

[10] 侯团章. 中草药提取物[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2004.

[11] 赵冉冉, 孙彬青, 高晶晶, 等. 中草药提取物的研究现状及应用[J]. *广州化工*, 2017, 45(12): 5-7.

[12] 王唯霖. 中草药提取物的抑菌机理及对大肠杆菌的耐药性研究[D]. 曲阜: 曲阜师范大学, 2015.

[13] 周琰冰, 赵鑫荟, 艾启俊. 三种中草药对大肠杆菌的抑制作用及机理初探[J]. *中国农学通报*, 2014, 30(21): 294-300.

[14] 赵锦慧, 赖 颖, 葛红莲. 紫茉莉根提取物的体外抑菌实验[J]. *时珍国药*, 2012, 23(6): 1 444-1 445.

[15] 车清明, 刘根新. 中草药抑菌作用的研究进展[J]. *中兽医医学杂志*, 2013(4): 58-59.

[16] 吴秋云, 黄 琳, 皮 真, 等. 中草药抑菌作用及其机制研究进展[J]. *中兽医医药杂志*, 2018, 37(1): 25-29.

[17] 郭 婕, 胡春红, 赵锦慧. 4 种中草药提取物抑菌效果与其有效成分含量的相关性[J]. *周口师范学院学报*, 2013, 30(5): 95-97.

[18] 郑翠萍, 权美平, 康莉娜, 等. 茜草丙酮提取物抑菌活性及机制的研究[J]. *食品工业科技*, 2015, 36(9): 116-119.

[19] Yong A, Ooh K, Ong H, et al. Investigation of antibacterial mechanism and identification of bacterial protein targets mediated by antibacterial medicinal plant extracts[J]. *Food Chemistry*, 2015, 186: 32-36.

[20] 侯伟峰, 谢 晶, 蓝蔚青, 等. 植酸对大肠杆菌抑菌机理的研究[J]. *江苏农业学报*, 2012, 28(2): 443-447.

[21] 谢 晶, 侯伟峰, 汤 毅, 等. 植酸对腐败希瓦氏菌的抑菌机理[J]. *食品工业科技*, 2011, 32(10): 85-88.

[22] 谢丽玲, 彭 齐, 蔡链纯, 等. 黄芩醇提取物对副溶血性弧菌抑制机制的研究[J]. *生物技术通报*, 2015, 31(8): 159-165.

[23] Zhou H, Ren J, Li Z. Antibacterial activity and mechanism of pinoresinol from cinnamomum camphora leaves against food-related bacteria[J]. *Food Control*, 2017, 79: 192-199.

【责任编辑: 陈 佳】



\* 文章编号:2096-398X(2019)06-0105-06

# 甘肃某地褐煤中腐植酸的提取工艺研究

黄良仙, 韩星星, 马 展, 陈 桦, 王佳惠, 牛育华

(陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**为研究不同提取工艺对褐煤中腐植酸提取产率的影响,以甘肃某地褐煤为原料,经硝酸活化、碱溶处理、酸析等步骤提取腐植酸.用正交试验法探究了活化处理时硝酸浓度、液固比、硝化时间、硝化温度,以及碱溶处理时碱液浓度、液固比、碱溶时间和碱溶温度对腐植酸提取产率的影响,确定了最佳提取条件,并采用红外光谱、紫外-可见光谱等对所得腐植酸进行了表征.结果表明:提取褐煤中腐植酸的最佳工艺条件是硝酸与煤样的液固质量比为 10:1,硝酸质量分数为 14%,硝化温度 70℃,硝化时间 60 min.再按液固质量比为 8:1 在活化处理后的干燥煤中加入质量分数 3%的 NaOH 溶液,在 60℃下碱溶反应 60 min.然后用质量分数 2%的 HCl 溶液调节体系 pH 至 2,经离心分离干燥得目标产物,其提取产率为 60.86%,腐植酸的含量为 69.66%.谱图分析证实提取的腐植酸结构中含有羧酸基、醇羟基、酚羟基、芳环基、羰基、稠环芳烃和酰胺基等活性官能团,提取的腐植酸  $E_4/E_6$  值为 8.27,表观分子量为 28 477.

**关键词:**腐植酸;褐煤;活化;碱溶酸析;提取;腐植酸含量

**中图分类号:**TQ536.9; X752

**文献标志码:**A

## Study on the extraction technology of humic acid from the lignite in a place of Gansu province

HUANG Liang-xian, HAN Xing-xing, MA Zhan, CHEN Hua,  
WANG Jia-hui, NIU Yu-hua

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:** In order to study the effect of different extraction technology on the extraction yield of humic acid from lignite, the lignite in a place of Gansu province is taken as the raw material. The nitric acid is used to activate lignite. Then the humic acid is extracted from the lignite through the alkali treatment, acid precipitation and other steps. The effects of nitric acid concentration, liquid-solid ratio at nitrification, nitrification time, nitrification temperature, alkaline solution concentration, liquid-solid ratio, alkaline time and alkaline temperature on the the extraction yield of humic acid were investigated by means of orthogonal test method. The optimum extraction conditions were determined. And infrared spectroscopy and ultraviolet-visible spectroscopy were used to characterize it. The results showed that the optimum tech-

\* 收稿日期:2019-09-16

基金项目:陕西省科技厅重点研发计划项目(2018ZDXM-NY-059); 陕西省西安市科技引导计划项目(201805023YD1CG7)

作者简介:黄良仙(1963—),女,山西夏县人,教授,研究方向:功能材料开发

nological conditions for extracting humic acid from lignite were as follows: The liquid-solid mass ratio of nitric acid to coal sample was 10 : 1, the mass fraction of nitric acid was 14%, the nitrification temperature was 70 °C, and the nitrification time was 60 min. Adding 3% NaOH solution to the activated dry coal at a liquid-solid mass ratio of 8 : 1, alkaline dissolution reaction was carried out at 60 °C for 60 min, and then adjusting the pH to 2 with 2% HCl solution, and finally by centrifugal separation and dry to obtain the target product. The extraction yield of humic acid was 60.86%, and the content of humic acid was 69.66%. And spectra analysis confirmed that the humic acid structure contained the active functional groups such as carboxylic acid, alcohol hydroxyl, phenolic hydroxyl, aromatic ring, carbonyl, polycyclic aromatic hydrocarbons and amide groups. The  $E_4/E_6$  value of humic acid extracted was 8.27, and its apparent molecular weight was 28 477.

**Key words:** humic acid; lignite; activation; alkali-soluble acid precipitation; extraction; content of humic acid

## 0 引言

腐植酸(又称胡敏酸 Humic acid,简称 HA)是动植物残骸经过微生物的分解和转化,以及地球化学的一系列复杂过程而形成的一类具有复杂结构的有机物质<sup>[1-3]</sup>. 广泛存在于褐煤、风化煤、泥炭以及土壤、海洋、湖泊、沼泽等中. 腐植酸结构中含有羧基、酚羟基、醇羟基、酮基、胺基等多种官能团,由一个或多个稠环芳核通过桥键随机连接而组成<sup>[2,4]</sup>. 由于存在活性基团,腐植酸具有酸性、亲水性、络合性、吸附性及离子交换等特性,因此,腐植酸被广泛应用于农业<sup>[1,5-7]</sup>、石油开采<sup>[8,9]</sup>、废水处理<sup>[5,7,10,11]</sup>、建材<sup>[12,13]</sup>、电池业<sup>[14]</sup>、畜牧业<sup>[15]</sup>、环境保护<sup>[5,7,12]</sup>、医药<sup>[16,17]</sup>等等领域.

腐植酸的提取方法<sup>[3,14,18-20]</sup>主要有碱提法、酸提法和微生物溶解法. 微生物法虽反应条件温和,可清洁转化,产物生物活性高,但生产周期长,产率低,且微生物容易发生变异失效<sup>[3,18,20]</sup>. 酸提法工艺简单易于操作,生产周期短,然提取率低,产品活性也低<sup>[14,20]</sup>. 目前主要是采用碱提法,即“碱溶酸析”法生产腐植酸. 腐植酸在煤中含量较低,使得腐植酸的产率低,因此,在提取前需进行预处理. 目前多采用硝酸氧化预处理. 作者参照国际腐植质协会推荐方法——碱浸酸析法从褐煤中提取腐植酸,并结合预氧化处理,寻找其最佳的提取工艺条件,同时将提取的腐植酸用红外光谱、紫外-可见光谱、 $E_4/E_6$  进行分析表征.

## 1 实验部分

### 1.1 原料、试剂和仪器

(1)原料:煤,为甘肃某地的褐煤. 首先将褐煤

粉碎、磨至过 80 目筛网,风干得试验所需煤样备用.

(2)试剂:氢氧化钠、焦磷酸钠、硝酸、硫酸、盐酸、硫酸亚铁铵、邻菲罗啉,均为分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;重铬酸钾,优级纯,国药集团化学试剂有限公司.

(3)仪器:101A-3 E 型电热鼓风干燥箱,上海实验仪器厂有限公司;JJ-1 型精密增力电动搅拌机,上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司;Practum 6100-1CN 型电子天平,北京赛多利斯天平有限公司;VECTOR-22 型傅里叶红外光谱仪,德国 Bruker 公司;1900S 型紫外分光光度计,上海谱元仪器有限公司;HH-S3 型数显恒温水浴锅,金坛市宏盛仪器厂;TG1850-WS 型离心机,上海卢湘仪器有限公司.

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 褐煤氧化预处理——腐植酸的活化

称取 50 g(精确至 0.01 g)煤样,按照设定的固液比,加入设定浓度的硝酸溶液,在设定温度下搅拌反应一定时间. 离心分离,沉淀用蒸馏水清洗 2~3 次,置于烘箱烘至恒重,得活化煤样. 称取 10 g(精确至 0.01 g)活化煤样,加质量分数 3% NaOH 溶液并使液固质量比为 9 : 1,再在 70 °C 搅拌反应 75 min,离心分离,取清液用质量分数为 2% 盐酸调节 pH=2,离心分离,沉淀水洗至无  $\text{Cl}^-$  后,置于烘箱中烘至恒重,得产物. 按正交试验确定合适预处理条件.

#### 1.2.2 腐植酸的提取工艺

称取 50 g(精确至 0.01 g)煤样,按液固质量比为 4 : 1 加入质量分数 2% 硝酸溶液,在 40 °C 下搅拌 60 min,离心分离,沉淀用蒸馏水清洗 2~3 次,



置于烘箱中烘至恒重,得活化煤样. 称取 10 g(精确至 0. 01 g)活化煤,按照设定的固液比,加入设定浓度的 NaOH 溶液,并在设定温度搅拌反应一定时间,离心分离,取清液用质量分数 2% 盐酸调节 pH=2,离心分离,沉淀水洗至无 Cl<sup>-</sup> 后,置于烘箱中烘至恒重,得产物. 按正交试验确定合适提取条件.

1. 2. 3 腐植酸的结构表征

红外光谱:采用 KBr 压片法,用傅里叶红外光谱仪在波数 400~4 000 cm<sup>-1</sup> 范围对样品进行扫描.

紫外光谱表征测定:取一定质量待测腐植酸样品(如 2~4 mg),加入 10 mL 浓度 0. 05 mol/L 的 NaHCO<sub>3</sub> 溶液中,用 0. 1 mol/L NaOH 溶液调节其 pH 值在 8~9 之间,采用紫外-可见分光光度计测定该腐植酸碱溶液吸收曲线,并测定在 465 nm 和 665 nm 波长处的吸光度,计算 E<sub>4</sub>/E<sub>6</sub> 值.

1. 2. 4 腐植酸含量的测定方法

参考国标 GB/T 11957-2001 中容量分析法测定产品中总腐植酸的含量<sup>[21]</sup>.

1. 2. 5 腐植酸提取产率的测定方法

采用重量分析法进行,腐植酸提取产率计算公式如式(1)所示:

$$Y_1 = \frac{y_1}{m_1} \times \frac{y_2}{m_2} \tag{1}$$

式(1)中:Y<sub>1</sub>—提取产率(%);y<sub>1</sub>—活化结束恒重后的质量(g);m<sub>1</sub>—活化前称取的原煤样质量(g);y<sub>2</sub>—碱提取法产物的质量(g);m<sub>2</sub>—提取前的活化煤样的质量(g).

2 结果与讨论

2. 1 褐煤氧化预处理实验条件优化

经资料调研发现,硝酸氧化预处理煤中腐植酸时,硝酸浓度(A)、液固比(B)、硝化温度(C)、硝化时间(D)都对煤中腐植酸的提取量会有影响,故在提取工艺一定条件下,即 NaOH 质量分数 3%、液固质量比 9:1、反应时间 75 min、反应温度 70 ℃. 设计 L<sub>16</sub>(4<sup>5</sup>) 正交表,采用正交试验法对褐煤氧化预处理条件的影响因素进行优化. 以提取产率和腐植酸含量作为考察指标,正交试验因素水平和结果如表 1 所示.

| 表 1 褐煤氧化预处理正交试验结果及分析 |             |                |             |               |                                                                     |             |             |              |       |
|----------------------|-------------|----------------|-------------|---------------|---------------------------------------------------------------------|-------------|-------------|--------------|-------|
| 序号                   | 硝酸浓度<br>A/% | 液固比<br>B/(g/g) | 硝化温度<br>C/℃ | 硝化时间<br>D/min | 提取产率<br>/%                                                          | 腐植酸含量<br>/% | 提取产率<br>隶属度 | 腐植酸含量<br>隶属度 | 综合分数  |
| 1                    | 2           | 4:1            | 60          | 40            | 28. 55                                                              | 55. 52      | 0. 00       | 0. 00        | 0. 00 |
| 2                    | 2           | 7:1            | 65          | 50            | 29. 02                                                              | 55. 64      | 0. 02       | 0. 01        | 0. 02 |
| 3                    | 2           | 10:1           | 70          | 60            | 55. 86                                                              | 66. 38      | 0. 92       | 0. 91        | 0. 92 |
| 4                    | 2           | 13:1           | 75          | 70            | 36. 08                                                              | 63. 62      | 0. 25       | 0. 68        | 0. 47 |
| 5                    | 6           | 4:1            | 65          | 60            | 41. 76                                                              | 58. 07      | 0. 44       | 0. 21        | 0. 33 |
| 6                    | 6           | 7:1            | 60          | 70            | 46. 94                                                              | 59. 43      | 0. 62       | 0. 33        | 0. 48 |
| 7                    | 6           | 10:1           | 75          | 40            | 49. 52                                                              | 60. 77      | 0. 70       | 0. 44        | 0. 57 |
| 8                    | 6           | 13:1           | 70          | 50            | 47. 98                                                              | 60. 22      | 0. 65       | 0. 39        | 0. 52 |
| 9                    | 10          | 4:1            | 70          | 70            | 55. 45                                                              | 59. 11      | 0. 90       | 0. 30        | 0. 60 |
| 10                   | 10          | 7:1            | 75          | 60            | 54. 85                                                              | 60. 35      | 0. 88       | 0. 40        | 0. 64 |
| 11                   | 10          | 10:1           | 60          | 50            | 51. 61                                                              | 59. 94      | 0. 78       | 0. 37        | 0. 58 |
| 12                   | 10          | 13:1           | 65          | 40            | 48. 96                                                              | 60. 65      | 0. 69       | 0. 43        | 0. 56 |
| 13                   | 14          | 4:1            | 75          | 50            | 58. 32                                                              | 67. 49      | 1. 00       | 1. 00        | 1. 00 |
| 14                   | 14          | 7:1            | 70          | 40            | 57. 99                                                              | 67. 02      | 0. 99       | 0. 96        | 0. 98 |
| 15                   | 14          | 10:1           | 65          | 70            | 52. 75                                                              | 63. 37      | 0. 81       | 0. 66        | 0. 74 |
| 16                   | 14          | 13:1           | 60          | 60            | 52. 75                                                              | 63. 24      | 0. 81       | 0. 64        | 0. 73 |
| K <sub>1</sub>       | 1. 41       | 1. 98          | 1. 69       | 2. 11         |                                                                     |             |             |              |       |
| K <sub>2</sub>       | 1. 90       | 2. 12          | 1. 65       | 2. 12         |                                                                     |             |             |              |       |
| K <sub>3</sub>       | 2. 38       | 2. 81          | 3. 02       | 2. 62         |                                                                     |             |             |              |       |
| K <sub>4</sub>       | 3. 45       | 2. 28          | 2. 68       | 2. 29         |                                                                     |             |             |              |       |
| 极差                   | 2. 04       | 0. 83          | 1. 37       | 0. 51         |                                                                     |             |             |              |       |
| 主次<br>优方案            |             |                |             |               | ACBD<br>A <sub>4</sub> B <sub>3</sub> C <sub>3</sub> D <sub>3</sub> |             |             |              |       |

实验希望所得目标产物不仅提取产率要高,而且腐植酸含量也要高,所以本研究的正交试验为多指标正交试验. 对于多指标正交试验常有两种分析方法:综合平衡法和综合评分法. 因综合平衡法要

对每一个指标单独进行分析,计算工作量大,且综合平衡法分析结果常受主观因素影响较大<sup>[22]</sup>. 因此本研究采用综合评分法进行试验结果分析.

用综合评分法对试验结果进行分析时,需先将

两个指标换成它们的隶属度<sup>[22]</sup>:隶属度=(指标值-指标最小值)/(指标最大值-指标最小值).因本实验既要考虑提取产率又要考虑腐植酸含量,并且希望两者都越大越好.假设两指标的重要性程度都一样,将两指标的权重各取为 0.5,所以每号试验的综合分数=提取产率隶属度×0.5+腐植酸含量隶属度×0.5.当综合分数值越大时,表示提取产率越高,腐植酸含量也越高.由表 1 中  $K_i$  值结果可看出,在试验条件范围内,随硝酸浓度增大,综合分数  $K_A$  在增大;随液固比增大或温度升高或反应时间延长,综合分数  $K_B$ 、 $K_C$ 、 $K_D$  基本都呈先增大后减小趋势.这是因为褐煤用硝酸活化属非均相的固-液反应,反应本身就慢,当硝酸浓度过低时,活化反应不完全,提取产率和腐植酸含量都低,随硝酸浓度适当增大,体系中单位体积内活化分子数增多,反应加快,并且硝酸能够把褐煤中的大分子物质氧化降解为腐植酸,提取产率和腐植酸含量都增高.但要注意硝酸浓度不能过高,否则强氧化性的硝酸,使反应加剧,并使煤中的部分大分子物质分解为水溶性的小分子物质,破坏腐植酸的分子结构,使提取产率和腐植酸含量都下降,同时还会造成试剂浪费.

当液固质量比为 10:1、温度为 70℃、反应时间为 60 min 时,提取产率和腐植酸含量达到最大.原因可能是由于硝酸的强氧化性,过多的硝酸会把难溶的大分子进一步氧化成溶于水的低分子物,使提取产率和腐植酸含量都下降;温度升高使得物质分子运动加快,褐煤中结合态的腐植酸钙、腐植酸镁等物质能够快速转化为游离态腐植酸,提取产率和腐植酸含量增加.但腐植酸热稳定性较差,过高温度下很容易脱羧、脱羟基、裂解,同时硝酸的氧化作用加剧,会破坏腐植酸的分子结构,导致提取产率和腐植酸含量下降;反应时间较短时,反应不完全,以腐植酸盐形式存在的腐植酸未能完全游离出来,提取产率和腐植酸含量会低些,但时间过长,硝酸的强氧化性把部分腐植酸氧化成小分子的非腐植酸物质并溶解于水中,而导致提取产率和腐植酸含量降低.

根据极差值的大小,可以判断各因素对试验指标的影响主次.由表 1 可看出,影响提取产率和腐植酸含量大小各因素的主次顺序为  $A>C>B>D$ ,预处理时最优方案为  $A_4B_3C_3D_3$ .即硝酸质量分数为 14%、液固质量比 10:1、硝化温度 70℃、硝化时间 60 min.

2.2 腐植酸的提取工艺实验条件优化

在固定褐煤氧化预处理条件如质量分数 2%硝酸、液固质量比 4:1、反应温度 60℃、反应时间 60 min 基础上,对褐煤中腐植酸的碱溶提取工艺进一步优化.以 NaOH 浓度(A)、液固比(B)、反应温度(C)和反应时间(D)作为四个影响因素,各选四个水平,以提取产率作为考察指标.按  $L_{16}(4^5)$  正交试验表设计正交试验,因素水平和所得结果如表 2 所示.

表 2 正交试验结果及分析

| 序号                 | NaOH<br>浓度 A<br>/% | 液固比<br>B<br>/(g/g) | 反应温度<br>C<br>/℃ | 反应时间<br>D<br>/min | 提取产率<br>/% |
|--------------------|--------------------|--------------------|-----------------|-------------------|------------|
| 1                  | 1                  | 6:1                | 40              | 30                | 18.10      |
| 2                  | 1                  | 7:1                | 50              | 45                | 24.70      |
| 3                  | 1                  | 8:1                | 60              | 60                | 22.30      |
| 4                  | 1                  | 9:1                | 70              | 75                | 17.60      |
| 5                  | 2                  | 6:1                | 50              | 60                | 26.20      |
| 6                  | 2                  | 7:1                | 40              | 75                | 26.70      |
| 7                  | 2                  | 8:1                | 70              | 30                | 32.10      |
| 8                  | 2                  | 9:1                | 60              | 45                | 31.80      |
| 9                  | 3                  | 6:1                | 60              | 75                | 31.60      |
| 10                 | 3                  | 7:1                | 70              | 60                | 34.50      |
| 11                 | 3                  | 8:1                | 40              | 45                | 32.10      |
| 12                 | 3                  | 9:1                | 50              | 30                | 35.50      |
| 13                 | 4                  | 6:1                | 50              | 45                | 29.80      |
| 14                 | 4                  | 7:1                | 70              | 30                | 28.40      |
| 15                 | 4                  | 8:1                | 60              | 75                | 37.40      |
| 16                 | 4                  | 9:1                | 40              | 60                | 36.10      |
| $\overline{K_1}$   | 20.68              | 26.43              | 28.25           | 28.53             |            |
| $\overline{K_2}$   | 29.20              | 28.58              | 29.05           | 29.60             |            |
| $\overline{K_3}$   | 33.43              | 30.98              | 30.78           | 29.78             |            |
| $\overline{K_4}$   | 32.93              | 30.25              | 28.15           | 28.33             |            |
| 极差                 | 12.75              | 4.55               | 2.63            | 1.45              |            |
| 主次 ABCD            |                    |                    |                 |                   |            |
| 优方案 $A_3B_3C_3D_3$ |                    |                    |                 |                   |            |

由表 2 中值数据可看出:随 NaOH 浓度增大、液固比增大、温度升高、反应时间增长,提取产率都呈先增大后减小趋势.这是因为当 NaOH 浓度过小、液固比过低时,碱溶过程不充分,体系中腐植酸未能完全溶解生成腐植酸钠,故提取产率较低.NaOH 浓度和液固比过高时,碱液可能会把腐植酸分解成能溶于碱、酸的非腐植酸类小分子,造成提取产率下降,同时浪费 NaOH;温度低于 60℃时,反应慢,升高温度可加速分子运动,反应速率也会随之增大,对反应有利,提取产率会随之升高.但温度也不宜太高,高于 60℃时,热稳定性较差的腐植酸会慢慢分解,导致提取产率下降,同时能耗也会增大,生产成本增加;碱溶时间太短,提取反应不够充分,提取产率低,但碱溶时间过长,腐植酸可能会发生分解,反而使提取产率降低.

由表 2 极差数据可看出,四个因素对提取产率高低影响的主次程度依次为:NaOH 浓度>液固

比 > 反应温度 > 反应时间. 即 NaOH 浓度影响最大最显著, 其次是液固比, 而反应时间影响最小. 结果表明: 腐植酸提取的最优方案为  $A_3B_3C_3D_3$ , 即 NaOH 质量分数 3%, 液固质量比 8 : 1, 反应温度 60 ℃, 反应时间 60 min.

2.3 褐煤优化提取工艺条件的验证

取煤样适量, 按照 1. 2. 1 和 1. 2. 2 介绍方法, 在硝酸质量分数 14%、活化时液固质量比 10 : 1、硝化温度 70 ℃、硝化时间 60 min 条件下活化处理褐煤. 经离心分离、沉淀水洗干燥后, 再在 NaOH 质量分数 3%、碱溶时液固质量比 8 : 1、于 60 ℃ 反应时间 60 min 条件下进行提取, 平行提取三次, 最终目标产物的提取产率为 60. 86%, 腐植酸的含量为 69. 66%, 变异系数为 0. 58%.

2.4 目标产物的红外光谱表征

提取的腐植酸的红外光谱如图 1 所示. 从图 1 的红外光谱可看出: 3 408  $\text{cm}^{-1}$  宽而强峰是缔合—OH 伸缩振动、羧基上的—OH 伸缩振动以及酰胺基中 N—H 伸缩振动的叠加吸收峰; 2 926  $\text{cm}^{-1}$  是脂肪烃上 C—H 的伸缩振动吸收峰; 1 701  $\text{cm}^{-1}$  强峰是芳香族酸、酰胺、酮基中 C=O 的伸缩振动相互叠加吸收峰; 1 585  $\text{cm}^{-1}$  强而尖峰为芳环烃中 C=C、酰胺基中 N—H 的伸缩振动吸收峰; 1 372  $\text{cm}^{-1}$  为醇羟基、芳羟基中 O—H 弯曲振动、以及脂肪烃中 C—H 弯曲振动的吸收峰; 1 240  $\text{cm}^{-1}$  为羧酸类物质中的 O—H 弯曲振动, 以及羧酸、醇类、酚类中 C—O 伸缩振动共同作用产生的峰; 1 028  $\text{cm}^{-1}$  为芳基烷基醚中 C—O—C 的吸收峰, 760  $\text{cm}^{-1}$  处有芳核上的 C—H 弯曲振动峰. 分析表明, 产物腐植酸含有芳环、羧基、酰胺基、醇羟基、酚羟基、芳基烷基醚、脂肪烃等官能团.

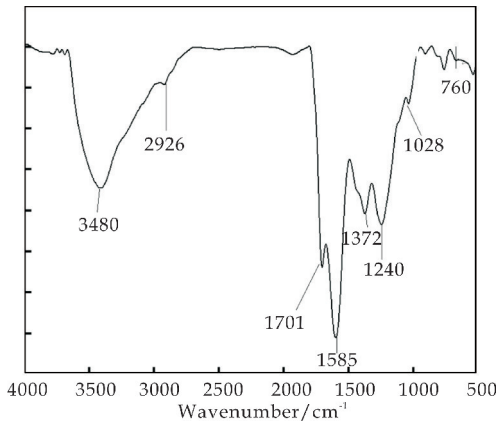


图 1 提取的腐植酸的红外光图

2.5 目标产物的紫外-可见光谱分析

提取的腐植酸的紫外-可见光谱如图 2 所示. 芳香苯环共轭双键的  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁产生的特征吸收带 E 带  $\lambda_{\text{max}}$  约在 210 nm. 由图 2 看出, 提取的腐植酸紫外最强吸收带的  $\lambda_{\text{max}}$  约为 320 nm, 高于 210 nm, 波长出现红移, 原因之一是提取的腐植酸为稠环芳烃, 环数增多, 共轭链增长引起; 原因之二可能是苯环分子结构中含有苯羟基、苯羧酸基、苯环和共轭双键等多种发色官能团或助色团存在, 出现  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁、 $n \rightarrow \pi^*$  跃迁共同作用. 另外, 随着波长的增大, 吸光度先逐渐增加而后减小, 腐植酸的紫外光谱是单调而无特征性的, 本研究提取的腐植酸在 320 nm 附近有一个宽吸收带.

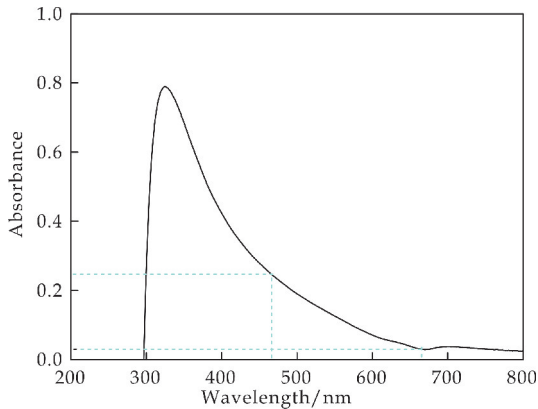


图 2 提取的腐植酸的紫外-可见光谱图

腐植酸溶液在 465 nm 和 665 nm 处的吸光度之比( $E_4/E_6$ )是表征腐植酸结构的一个重要指标, 是代表腐植酸芳香缩合程度的特征函数. 一般情况下,  $E_4/E_6$  值越低, 该腐植酸的芳香化程度越高<sup>[23-25]</sup>.  $E_4/E_6$  值同时也是腐植酸分子量的一个特征函数, 该比值越低, 腐植酸分子量越大<sup>[23-25]</sup>, 因此其比值可作为腐植酸物质表观分子量的指标.  $E_4/E_6$  与腐植酸表观分子量 M 的关系为<sup>[24]</sup>:

$$\lg M = -0.0893 \times \frac{E_4}{E_6} + 5.193 \quad (2)$$

由图 2 得知, 提取的腐植酸在 465 nm 及 665 nm 处的吸光度值分别为 0. 248 及 0. 030, 其  $E_4/E_6 = 8.27$ , 计算得到腐植酸表观分子量为 28 477. 与文献[25]比较可知, 本文提取的腐植酸  $E_4/E_6$  值较大, 说明芳构化程度较低, 表观分子量较小. 结合红外分析, 说明腐植酸分子结构中含有较多含氧官能团, 较少脂肪结构, 因此其活性较高.

3 结论

(1) 甘肃某地褐煤中腐植酸的提取适宜优化工

艺条件为:硝酸活化预处理时按液固质量比 10 : 1 加入质量分数 14% 硝酸,在 70 ℃ 活化反应 60 min;碱溶时则按液固质量比 8 : 1 加入质量分数 3% NaOH 溶液,在 60 ℃ 反应 60 min. 在该工艺条件下目标物的提取产率为 60.86%,腐植酸的含量为 69.66%.

(2)红外光谱分析得知,所提取的腐植酸中含有羧基、酚羟基、芳环基、醇羟基、羰基、酰胺基、脂肪烃等官能基团.

(3)紫外光谱分析得出,提取的腐植酸紫外最强吸收带的  $\lambda_{\max}$  约为 320 nm,含稠环芳烃,有苯羧酸基、苯羟基、苯环和共轭双键等多种发色官能团或助色团存在.  $E_4/E_6$  值为 8.27,比值较大,芳构化程度较低,表观分子量(为 28 477)较小,其活性较高.

(4)拟定了从褐煤中提取腐植酸的技术路线和操作流程,该技术操作过程包括:褐煤研磨、氧化预处理,反应提取、分离除杂和干燥.提取的腐植酸活性较高,能从褐煤中直接提取有价值的资源——腐植酸,实现资源化利用.该腐植酸可加工制成有机肥、有机-无机复混肥或土壤调节剂,预计将有更明显的经济效益、社会效益和环境效益.

## 参考文献

- [1] 牛育华,李媛,龙学莉,等.腐植酸肥料在农业生产中的应用及研究进展[J].化肥工业,2016,43(5):9-12.
- [2] 孔令冉,董雯昕,杨天一,等.腐植酸在改良和培肥土壤中的作用[J].腐植酸,2019,41(1):7-12.
- [3] 丛兴顺.从洼里褐煤中提取腐植酸的绿色工艺研究[J].山东化工,2010,39(5):13-16.
- [4] 阳虹,李永生,范云场,等.风化煤中腐植酸的提取及其光谱学研究[J].煤炭转化,2013,36(2):87-91.
- [5] Ahmed W, Ines B S, Mostapha Z, et al. A novel humic acid extraction procedure from Tunisian lignite[J]. Euro-Mediterranean Journal for Environmental Integration, 2019, 4(1):1-9.
- [6] 牛育华,程明轩,宋洁,等.腐植酸铵-硅藻土-聚丙烯酸型吸水材料的制备及性能[J].科学技术与工程,2018,18(36):232-237.
- [7] Andrea S, Mattia P, Francesca M, et al. Humic acids pyrolyzed onto silica microparticles for solid-phase extraction of benzotriazoles and benzothiazoles from environmental

waters[J]. Chromatographia, 2019, 82(8):1 275-1 283.

- [8] 鲍荣.一种钻井液用磺甲基腐植酸钾接枝聚合物降滤失剂的制备方法[P].中国专利:107353373A,2017-11-17.
- [9] 李虎.石油钻井液中腐植酸的应用分析[J].化工管理,2016,32(4):111-112.
- [10] 李松棠,栗元生,何文章,等.一种以腐植酸改性膨润土的水处理剂及制备方法[P].中国专利:102233258A,2011-11-09.
- [11] 徐雪松.褐煤腐植酸对含染料废水结合吸附作用研究[D].辽宁:辽宁工程技术大学,2012.
- [12] 孙志国,贾世超,黄浩,等.腐植酸净化烟气多污染物的研究进展[J].腐植酸,2018,40(6):20-27.
- [13] 林正脉,盛开洋,王维.一种水泥缓凝剂的制备方法[P].中国专利:107021663A,2017-08-08.
- [14] 李同家,张士伟.酸法腐植酸的研制及应用试验[J].蓄电池,2000,39(2):33-34.
- [15] 赵小雪.一种水产养殖的固体水质净化剂及其制备方法[P].中国专利:109052521A,2018-12-21.
- [16] 沈红池,吴旭鹏,蔡庆庆,等.养猪场沼渣提取高附加值产品——腐植酸的工艺研究[J].中国沼气,2017,35(1):67-71.
- [17] 周霞萍,张义超,张世万,等.一种改性的腐植酸降解物及其制备方法和组合物药贴[P].中国专利:101708188A,2010-05-19.
- [18] 柳丽勤,阳卫军.腐植酸微生物溶解研究[J].煤炭转化,1997,20(1):71-76.
- [19] Jesenak K. The isolation of humic acid by means of extraction with 1M sodium hydroxide solution[J]. Act. Fac. Reum Nat. Univ. Comenianae chim, 1982 (30):45-49.
- [20] 牛育华,李仲谨,余丽丽,等.从泥炭中提取腐植酸的工艺及其结构研究[J].安徽农业科学,2009,37(35):17 823-17 825.
- [21] GB/T11957-2001,煤中腐植酸产率测定方法[S].
- [22] 李云燕,胡传荣.实验设计与数据处理[M].2版.北京:化学工业出版社,2008:132-136.
- [23] Huang H L, Zeng G M, Tang L, et al. Effect of biodelignification of rice straw on humification and humus quality by phanerochaete chrysosporium and streptomyces badius[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2008, 61(4):331-336.
- [24] 张静静.城市污泥中腐植酸的提取工艺及其性能研究[D].郑州:郑州大学,2016.
- [25] 施和平,吴瑞凤,张静茹,等.包头尾矿库区不同分子量和种类腐植酸的提取及表征[J].江苏农业科学,2016,44(10):451-454.

【责任编辑:陈佳】





\* 文章编号:2096-398X(2019)06-0111-04

# 基于光子晶体的苯酚传感器构建及其响应性能

李 露, 孟甜甜

(陕西科技大学 教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室 陕西省轻化工助剂化学与技术协同创新中心, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**对苯酚的现场实时快速检测具有重要意义. 光子晶体的刺激响应过程可以通过光衍射信号直接表达出来(结构色“裸眼”可视), 因此在传感器设计与应用领域受到了研究者的广泛关注. 本研究基于甲基丙烯酸羟乙酯功能单体制备了一种新型的苯酚传感器, 实现了对苯酚的可视化半定量检测. 研究发现, 当苯酚浓度为 10 mM、20 mM、30 mM、40 mM、50 mM、60 mM、70 mM、80 mM 和 90 mM 时, 传感器衍射峰位置分别移动了 3 nm、7 nm、11 nm、18 nm、22 nm、29 nm、33 nm、36 nm 和 42 nm, 宏观上也实现了由绿色到橙色的明显变化. 同时, 传感器也表现出了良好的抗干扰能力和重复使用性.

**关键词:**苯酚; 光子晶体; 结构色; 可视化

**中图分类号:**O657.99

**文献标志码:**A

## Preparation of phenol sensor based on photonic crystals and its response performance

LI Lu, MENG Tian-tian

(Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi Collaborative Innovation Center of Industrial Auxiliary Chemistry and Technology, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:** It is of great significance for real-time and fast detection of phenol. The stimulation response process of photonic crystals can be directly expressed by optical diffraction signals (the structural color is visible to naked eye), so it has attracted extensive attention from researchers in the field of sensor design and application. In this study, a novel phenol sensor based on hydroxyethyl methacrylate functional monomer was prepared, and the visual semi-quantitative detection of phenol was realized. When the concentration of phenol is 10 mM, 20 mM, 30 mM, 40 mM, 50 mM, 60 mM, 70 mM, 80 mM and 90 mM, the diffraction peak of the sensor shifted by 3 nm, 7 nm, 11 nm, 18 nm, 22 nm, 29 nm, 33 nm, 36 nm and 42 nm, respectively. Macroscopically, it also achieved a significant change from green to orange. Moreover, the sensor also shows good anti-interference ability and reusability.

**Key words:** phenol; photonic crystals; structural color; visual

\* 收稿日期:2019-05-30

**基金项目:**教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室开放课题(KFKT2019-07); 公安部痕迹科学与技术重点实验室开放课题(2017FMKFKT04); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(2016QNBj-03)

**作者简介:**李 露(1989—), 男, 广西南宁人, 副教授, 博士, 研究方向:光子晶体与分子识别

## 0 引言

苯酚,又称石炭酸,是一种最简单的酚类化合物,在医药、农药、染料、涂料和化妆品等行业中的应用十分广泛<sup>[1]</sup>。同时,苯酚也是一种高毒化合物,可经皮肤、黏膜接触和呼吸道吸入进入人体,导致急性或慢性中毒,长期接触会致癌<sup>[2,3]</sup>。目前检测废水中苯酚含量的方法主要有分光光度法、色谱法、化学发光法和电化学法等<sup>[4-6]</sup>。这些方法虽然比较成熟,一般也具有较高的灵敏度和准确性,但同时也存在着较大的局限性:依赖于大型仪器的分析方法费用相对昂贵,前处理步骤繁琐,耗时长,需要专门的设备和操作人员,难以满足小型化、实时、快速的现场检测要求。因此,继续研究开发新方法、新技术,从而实现对苯酚的现场实时检测仍然具有重要的意义。

光子晶体,又被称为光子带隙材料,是美国的 E. Yablonovitch 和 S. John 在 1987 年分别同时提出的一个新概念,它的本质是通过至少两种不同折射率材料的周期性排列而对特定波长光的传播起到选择性阻碍或者限域作用<sup>[7,8]</sup>。如果将响应性材料作为光子晶体的骨架材料,当受到外界刺激(温度、湿度、光、电、酸碱度、压力等因素)时,响应性材料会发生体积上的收缩或膨胀,从而改变光子晶体晶格常数,进而可实现光子带隙的调谐<sup>[9-11]</sup>。由于光子晶体的刺激响应过程可以通过光衍射信号直接表达出来(结构色“裸眼”可视),不需要任何标记技术或者依赖其他任何分析仪器,因此在传感器设计与应用领域受到了研究者越来越多的关注<sup>[11-15]</sup>。

基于以上,本文制备了一种新型的可视化反蛋白石结构聚合物光子晶体苯酚传感器,并研究了传感器的敏感性、抗干扰能力和重复使用性等性能。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

#### 1.1.1 主要试剂

甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸、乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA)、2-羟基-2-甲基苯丙醇(光引发剂)和正硅酸乙酯(TEOS)、苯酚、邻苯二酚、间苯二酚、对苯二酚、1,2,3-苯三酚、1,3,5-三酚、1,2,4-苯三酚等购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司;无水乙醇、氢氟酸、氨水、硫酸、过氧化氢(30%水溶液)和无水碳酸钠购自国药集团化学试剂有限公司;去离子水,实验室自制;普通玻璃片、有机玻璃片(PMMA)购自当地供应商。所有溶剂和化学药品均为分析纯。

#### 1.1.2 主要仪器

扫描电子显微镜(S-4800),日本日立公司;光纤光谱仪(AvaSpec-ULS2048),Avantes;台式高速离心机(H1850),湖南湘仪实验仪器开发有限公司;电热恒温干燥箱(DH-202),天津市中环实验电炉有限公司。

### 1.2 聚合物光子晶体传感器的制备

#### 1.2.1 单分散二氧化硅颗粒的制备

使用 Stöber 法来制备单分散性二氧化硅颗粒,具体制备过程如下:将 100 mL 无水乙醇、4.0 mL 氨水、6.0 mL 去离子水依次加入到 250 mL 的圆底烧瓶中,30 °C 恒温水浴条件下磁力搅拌 30 min,然后快速加入 5.0 mL TEOL,继续恒温稳定搅拌 8 h;最后用无水乙醇将所得悬浮液进行反复离心、分散洗涤(8 000 rps/min,10 min),备用。

#### 1.2.2 光子晶体模板的制备

将上述所得的二氧化硅颗粒分散液配制成一定浓度(一般为 5%,v/v),然后滴入事先用食人鱼溶液( $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2=7:3$ ,v/v)处理好的小烧杯中,将经过同样处理的玻璃片垂直放入,最后将烧杯平稳放到 30 °C 恒温干燥箱中,待溶剂挥发干后,光子晶体薄膜即在玻璃片上形成。

#### 1.2.3 反蛋白石结构光子晶体传感器的制备

首先将一定量的功能单体、交联剂和引发剂溶于 1 mL 乙醇中,超声混合均匀;然后将配制得到的前聚体溶液渗入到光子晶体模板中,盖上有有机玻璃片组成“三明治”结构;接着在紫外灯(365 nm)下光照射 3 h 后,将体系放入 2% HF 溶液中,待二氧化硅完全刻蚀后,聚合物光子晶体薄膜即在有机玻璃片上形成,用去离子水反复清洗至中性后浸泡在去离子水中达到溶胀平衡,备用。

### 1.3 传感器对分析物的响应检测

将传感器浸入分析物溶液中,正面向上水平放置,观察传感器的宏观颜色变化,同时通过光纤光谱仪进行相关表征;光纤探头与传感器面垂直测量,控制光斑大小约为 1.5 mm;配制一系列浓度的分析物并从低到高依次检测,当传感器达到平衡时记录对应的光谱数据。

## 2 结果与讨论

### 2.1 二氧化硅颗粒的制备

均一性和单分散性良好的二氧化硅颗粒是制备光子晶体模板的基础。如图 1 所示,制备得到的二氧化硅颗粒具有良好的均一性和单分散性,为制备光学性质优异的光子晶体模板奠定了良好基础。

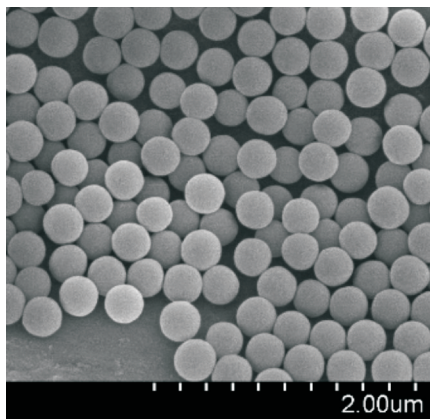


图 1 二氧化硅颗粒扫描电镜图

2.2 功能单体的选择

功能单体的不同,制备得到的传感器响应性能也不尽相同,需要根据检测体系进行功能单体的筛选.在相同条件下,通过利用甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸等功能单体制备得到了 4 种反蛋白石结构聚合物光子晶体传感器,并在 30 mM 的苯酚水溶液中测试了其响应性能.

如图 2 所示,不同的传感器衍射峰产生了不同程度的位移(红移),分别移动了 22 nm、11 nm、7 nm 和 7 nm. 聚合物水凝胶体积的改变取决于水凝胶与溶剂的混合(混合自由能引起)渗透压、网络弹性渗透压(弹性自由能引起)和凝胶内外离子浓度差异所导致的渗透压<sup>[16,17]</sup>. 苯酚的加入使得聚合物水凝胶薄膜内外产生渗透压,从而发生吸水溶胀,传感器的衍射峰位置红移. 相较于其他功能单体,以甲基丙烯酸羟乙酯为功能单体的传感器衍射峰移动最大,说明其对苯酚的敏感性最好.

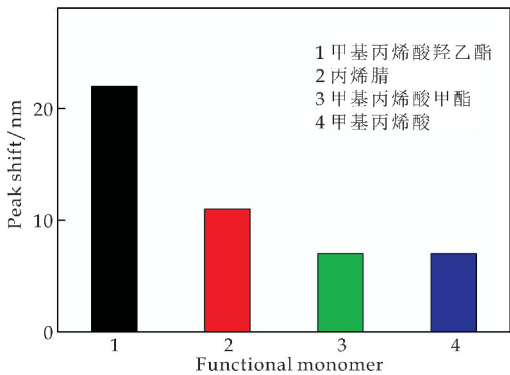


图 2 基于不同功能单体的传感器响应 30 mM 苯酚时的峰位移

2.3 交联剂的影响

一般而言,交联剂含量较高时,有利于聚合物光子晶体传感器保持其三维结构,但同时检测敏感

性也会降低,甚至无法引起响应. 当交联剂含量较低时,传感器的敏感性会相应的提高,但当其低于一定浓度将难以保持传感器自身的三维有序结构. 在相同条件下,分别制备得到了甲基丙烯酸羟乙酯与交联剂摩尔比例为 5 : 2.5、5 : 2、5 : 1、5 : 0.1 的传感器,并在 50 mM 的苯酚水溶液测试其响应性能. 研究结果发现,当功能单体与交联剂比例为 5 : 1 时,传感器能够很好的保持自身的三维结构(如图 3 所示)且具有良好的响应性.

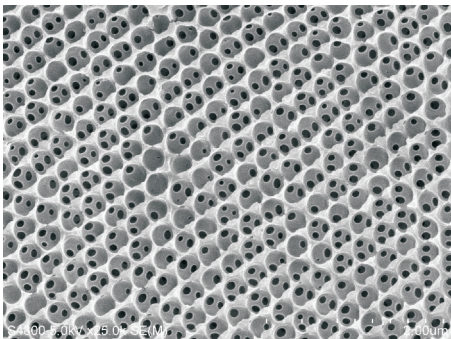


图 3 反蛋白石结构光子晶体传感器扫描电镜图

2.4 传感器对不同浓度苯酚的响应效果

如图 4 所示,当将该传感器分别置于浓度为 10 ~100 mM 的苯酚溶液时,其衍射峰的位置发生了不同程度的红移,分别移动了 3 nm、7 nm、11 nm、18 nm、22 nm、29 nm、33 nm、36 nm、42 nm 和 42 nm. 传感器衍射峰红移在一定浓度范围内随着苯酚浓度的增大而增大,但当浓度超过 90 mM 后,继续升高苯酚浓度其衍射峰并没有继续红移. 这是由于聚合物传感器达到了其溶胀极限,也就达到了其能检测的最大浓度. 如图 5 所示,不同浓度下,传感器宏观上也实现了由绿色到橙色的明显变化,从而实现了“裸眼”可视化半定量检测.

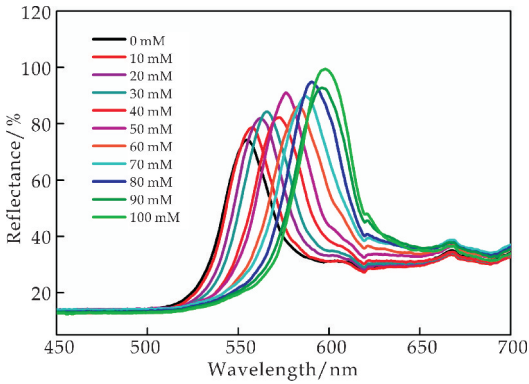


图 4 传感器在不同浓度苯酚中的衍射光谱图



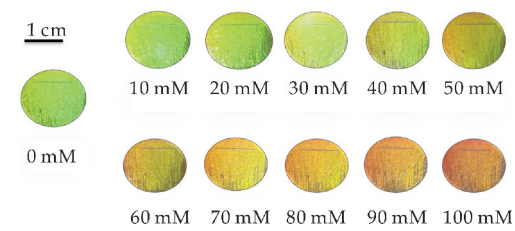


图 5 传感器在不同浓度苯酚中的光学图像

2.5 传感器的抗干扰能力

抗干扰能力是评价一个传感器的重要指标. 在相同条件下, 将传感器分别放入浓度为 50 mM 的其他酚类化合物溶液中, 例如邻苯二酚、间苯二酚、对苯二酚、1,2,3-苯三酚、1,3,5-苯三酚、1,2,4-苯三酚等. 如图 6 所示, 相较于其他酚类, 传感器在苯酚溶液中的衍射峰移动最大. 对于其他常见的化合物, 例如亚硝酸钠、天冬氨酸(酸性)、酪氨酸(中性)和赖氨酸(碱性), 传感器的衍射峰几乎没有移动(如图 7 所示), 说明其具有良好的抗干扰能力.

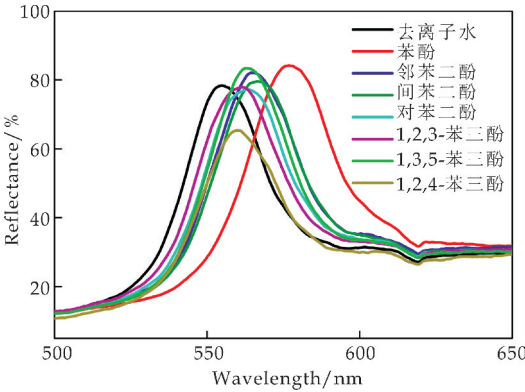


图 6 传感器在 50 mM 不同酚类化合物溶液中的衍射光谱图

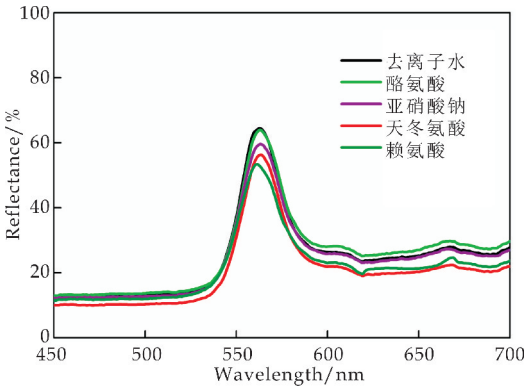


图 7 传感器在 50 mM 其他干扰分子溶液中的衍射光谱图

2.6 真实体系中的应用

为了进一步考察该传感器在真实复杂环境下的适应性, 以天然湖水对其进行了响应性测试. 如图 8 所示, 在天然湖水中传感器的衍射峰几乎没

有产生移动, 说明所取水样可能未受苯酚的污染. 当人为加入 50 mM 苯酚时, 传感器衍射峰移动了 20 nm, 而相同条件下去离子水体系移动 22 nm, 响应效果并没有太大区别, 说明传感器在复杂水样中也有着良好的适用性.

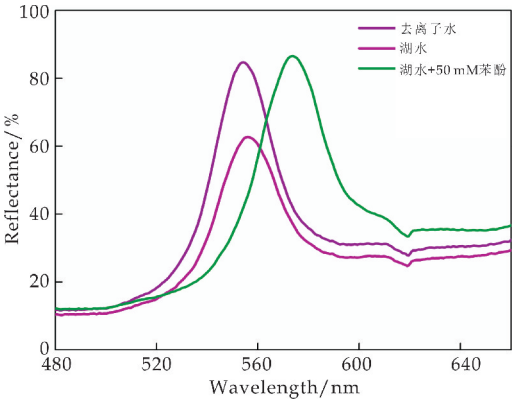


图 8 传感器在天然湖水中的衍射光谱图

2.7 传感器的重复使用性

以甲基丙烯酸羟乙酯为功能单体制备的这类传感器有着良好的稳定性和柔韧性, 因此可发生稳定的可逆性伸缩变化. 如图 9 所示, 此类传感器响应之后, 用去离子水反复透析洗涤至中性, 其后可回到初始状态. 更为重要的是, 其在经过多次循环后, 误差依旧在较小范围内, 说明此类传感器可多次重复使用.

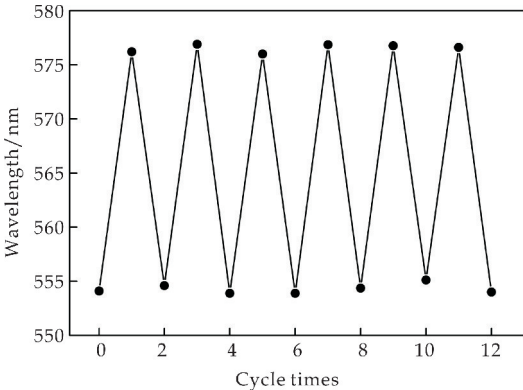


图 9 传感器的重复性能

3 结论

基于光子晶体独特的光学性质, 以甲基丙烯酸羟乙酯为功能单体制备得到了一种新型的苯酚传感器. 因反蛋白石结构光子晶体具有的自表达性质, 无需依靠其他的分析仪器, 传感器在检测时直接产生可视化的光学信号, 且在不同浓度下其结构色也不尽相同, 从而实现了 10~90 mM 苯酚的

(下转第 124 页)



\* 文章编号:2096-398X(2019)06-0115-04

# 添加 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 对负膨胀材料 $\text{Zr}_2(\text{WO}_4)(\text{PO}_4)_2$ 的影响

原晓艳<sup>1</sup>, 李欢欢<sup>1</sup>, 乔祖强<sup>1</sup>, 李灏辉<sup>1</sup>, 王晋珍<sup>2</sup>, 邵回归<sup>1</sup>, 贾 智<sup>1</sup>

(1. 陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 中国建筑材料科学研究总院有限公司, 北京 100024)

**摘 要:**以  $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{WO}_3$  和  $\text{NH}_3\text{H}_2\text{PO}_3$  为原料,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  作为添加剂, 结合干法球磨和冷压成型技术, 采用固相烧结法制备了负膨胀材料  $\text{Zr}_2(\text{WO}_4)(\text{PO}_4)_2$  (ZWP). 采用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)对样品的物相和形貌进行了表征. 结果表明:添加  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  能够有效降低 ZWP 的烧成温度; 当  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{ZrO}_2 : \text{WO}_3 : \text{NH}_3\text{H}_2\text{PO}_3$  摩尔比为 0.2 : 2 : 1 : 2 时, 在 1 050  $^{\circ}\text{C}$  制备的 ZWP 的物相纯度高且晶粒尺寸均匀, 在室温至 600  $^{\circ}\text{C}$  范围内, 制备的 ZWP 线膨胀系数平均为  $-31 \times 10^{-7} / ^{\circ}\text{C}$ . 以其作为玻璃填料可以将低熔点封接玻璃的热膨胀系数从  $129.0 \times 10^{-7} / ^{\circ}\text{C}$  降低到  $75.1 \times 10^{-7} / ^{\circ}\text{C}$ , 表现出了良好的负膨胀性能.

**关键词:**固相烧结; 负膨胀特性;  $\text{Zr}_2(\text{WO}_4)(\text{PO}_4)_2$   
**中图分类号:**TB321      **文献标志码:**A

## Effects of $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ on the negative expansion material $\text{Zr}_2(\text{WO}_4)(\text{PO}_4)_2$

YUAN Xiao-yan<sup>1</sup>, LI Huan-huan<sup>1</sup>, QIAO Zu-qiang<sup>1</sup>, LI Hao-hui<sup>1</sup>,  
WANG Jin-zhen<sup>2</sup>, SHAO Hui-gui<sup>1</sup>, JIA Zhi<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. China Building Materials Academy, Beijing 100024, China)

**Abstract:**In this study, combining the dry-grinding and pressing,  $\text{Zr}_2(\text{WO}_4)(\text{PO}_4)_2$  (ZWP) was successfully prepared by solid-phase sintering process, using  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{WO}_3$  and  $\text{NH}_3\text{H}_2\text{PO}_3$  as raw materials, and  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  as an additive. The phase and morphology of the sample were characterized by X-ray diffractometer (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The results showed that the sintering temperature of ZWP could be effectively reduced by adding  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . When the molar ratio of  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{ZrO}_2 : \text{WO}_3 : \text{NH}_3\text{H}_2\text{PO}_3$  is 0.2 : 2 : 1 : 2, the uniform grain size ZWP with phase purity was obtained at 1 050  $^{\circ}\text{C}$ . In the range of room temperature to 600  $^{\circ}\text{C}$ , the average linear expansion coefficient of ZWP was  $-31 \times 10^{-7} / ^{\circ}\text{C}$ . The thermal expansion coefficient of the low melting point sealing glass can be reduced from  $129.0 \times 10^{-7} / ^{\circ}\text{C}$  to  $75.1 \times 10^{-7} / ^{\circ}\text{C}$  by using as-prepared ZWP as a filler, indicating as-prepared ZWP possessed a good negative expansion performance.

\* 收稿日期:2019-09-19  
基金项目:国家自然科学基金项目(51502164); 陕西省科技厅自然科学基金项目(2017JM5041); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ16-05); 陕西科技大学大学生创新创业训练计划项目(2018005)  
作者简介:原晓艳(1985—),女,陕西蒲城人,副教授,博士,研究方向:无机纳米材料的制备及性能

**Key words:** solid phase sintering; negative expansion characteristic;  $\text{Zr}_2(\text{WO}_4)(\text{PO}_4)_2$

## 0 引言

负热膨胀材料被广泛研究来解决热膨胀带来的问题. 负热膨胀材料是指在一定的温度范围内, 其平均热膨胀系数为负值, 具有“热缩冷胀”的特性的一类材料<sup>[1-4]</sup>. 在光学、电子、医学、机械、航空等诸多领域拥有潜在的重要用途<sup>[5]</sup>. 由于热膨胀系数具有可加性, 研究开发负膨胀材料, 将其与其他材料复合研制出新的可控热膨胀复合材料, 即零或者低膨胀复合材料对于工业生产具有现实意义. 这不仅可以减小温度对光学或精密仪器等带来的伤害, 而且可以进一步避免高精度仪器由于温度剧烈变化或者材料间热膨胀系数不匹配等原因产生热应力破坏. 因此, 负膨胀材料对于大到航天发展、集成电路, 小到光学器件、牙科材料上, 都将有深远的研究价值, 其近年来也引起了科学界的极大兴趣<sup>[6-8]</sup>.

目前, 负膨胀材料主要有:  $\text{ZrV}_2\text{O}_7$ 、 $\text{A}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$  ( $\text{A}=3$  价过渡金属或稀土;  $\text{M}=\text{W}$  或  $\text{Mo}$ )、 $\text{ScF}_3$ 、 $\text{Zr}_2(\text{WO}_4)(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{HfMgW}_3\text{O}_{12}$  等<sup>[9,10]</sup>. 其中  $\text{Zr}_2(\text{WO}_4)(\text{PO}_4)_2$  (ZWP) 是一种负膨胀性能优异的材料, 其具有非常好的化学稳定性、热稳定性, 同时, 在高温力学和及高抗压方面也有着较好的性能<sup>[8]</sup>. ZWP 在 298-1000K 有着优异的结构稳定性, 也就是说在该温度区间内保持正交相、无相变、不潮解、耐受力强, 因此, ZWP 受到了广泛关注. ZWP 材料制备方法主要有水热法、激光烧结合成法、高温快速烧结合成法和固相烧结法<sup>[11]</sup>. 其中, 固相烧结法<sup>[12-17]</sup> 是已经工业化生产的制备方法. 该方法通常在磨料的过程中采用的是湿磨法, 需要将浆料进行烘干处理才可冷压成形烧结. 此外, 烧结温度一般也在 1 350 °C 以上, 且需多次烧结(烧结-研磨-烧结). 该方法制备工艺过程的时间较长, 导致晶体生长颗粒较大, 产品的密度较低, 严重影响了实际应用. 如果选用干磨工艺, 将会缩短制备的时间, 并通过添加烧结助剂也将会降低 ZWP 的烧结温度.

因此, 本文以氧化锆( $\text{ZrO}_2$ )、三氧化钨( $\text{WO}_3$ )、磷酸二氢铵( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ )为原料, 选用干磨工艺, 结合固相烧结法, 通过添加  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  研究其对 ZWP 烧结温度的影响, 并探究了添加量对 ZWP 结构和 ZWP 的膨胀特性的影响. 最后, 将 ZWP 负膨胀材料与低熔点封接玻璃粉以不同的掺比进行热熔浇筑法复合, 考察 ZWP 对玻璃的热膨胀系数的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 主要化学试剂及原料

$\text{ZrO}_2$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、无水乙醇等, 均为化学纯, 购自国药集团化学试剂有限公司.

### 1.2 固相法制备负热膨胀材料 ZWP

在本实验中, 采用的是固相法来制备 ZWP 材料. 按照化学计量比(摩尔比)  $\text{Zr}:\text{W}:\text{P}:\text{Mg}=2:1:2:\text{X}$  ( $\text{X}=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) 的比例分别用精密电子天平称取相应质量的  $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  和  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 然后将混合原料放入行星球磨机中以 400 r/min 的转速球磨 2 h. 将球磨后粉体装入压片模具压片, 压制成 35 mm×15 mm×4 mm 的长条, 并将其放入马弗炉中以不同的烧结温度进行烧结, 冷却至室温后即可得到  $\text{Zr}_2(\text{WO}_4)(\text{PO}_4)_2$  材料. 将所得样品命名为 X-ZWP-T ( $\text{X}$  为  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的摩尔比,  $\text{T}$  为烧结温度).

### 1.3 ZWP/玻璃复合材料的制备过程

将所得样品压制成 25 mm×5 mm×5 mm 的膨胀条测试其膨胀系数. 为了测试其对低熔点的封装玻璃的膨胀性能影响, 将 ZWP 与玻璃粉进行混合测试其负膨胀系数. 采用商用低熔点封接玻璃粉, 其在空气气氛下的熔点约为 320 °C, 这个温度远远低于 ZWP 的制备温度, 因此, 热熔浇筑法获得 ZWP/玻璃复合材料过程中不改变 ZWP 的晶型和性质. 具体步骤如下: 将 ZWP 磨细过 100 目筛子, 使其粒径和直接购买的玻璃粉粒径相当, 促使 ZWP 在复合材料中均匀分布, 然后将产物与玻璃粉充分混合后热熔浇筑成条状试样, 为了测试数据真实性, 同一个比例的复合材料均要制备 3 个试样, 分别测试其膨胀系数.

### 1.4 测试与表征

用 D/max2200PCX 衍射仪(XRD, 日本 Rigaku 公司)测定样品的晶相结构. 用 S4800 场发射电子显微镜(SEM, 日本日立公司)观察 ZWP 的微观形貌. 采用膨胀仪(DIL402PC, 德国 NETZSCH)测试样品的热膨胀系数.

## 2 结果与讨论

### 2.1 产物成分分析

图 1 是在不同的烧结温度下以  $\text{ZrO}_2:\text{WO}_3:$

$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 : \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 2 : 1 : 2 : 0$  的配比制备 ZWP 负膨胀材料的 XRD 图谱. 由图 1 可知, 在  $1\,050\text{ }^\circ\text{C}$  烧结所得产物与标准卡片并不匹配, 表明没有得到目标产物, 在  $1\,150\text{ }^\circ\text{C}$  的 XRD 曲线与标准卡 ZWP(PDF# 85-2239)相匹配, 对比可知得到了纯相的 ZWP, 产物结晶度良好, 纯度较高.

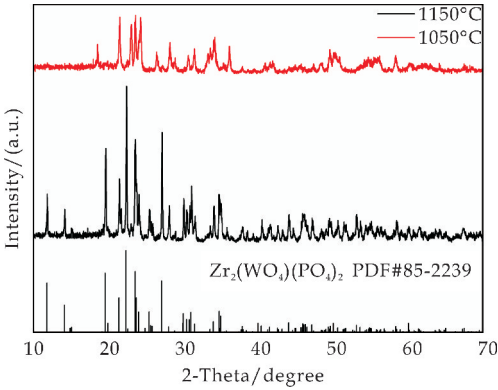


图 1 不同烧结温度制备的 ZWP 的 XRD 图谱

图 2 是添加不同  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  在  $1\,050\text{ }^\circ\text{C}$  烧结温度制所得样品的 XRD 图谱. 将测试结果与标准 PDF(PDF# 85-2239)卡片对比, 结果显示产物均为纯的 ZWP 相. 结果表明在添加一定量  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  后在  $1\,050\text{ }^\circ\text{C}$  的烧结温度下能得到纯的 ZWP 相, 这主要是因为  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  在烧结过程中形成的  $\text{MgO}$  与前驱陶瓷原料形成固溶体, 进而有效的降低了 ZWP 的烧结温度<sup>[18]</sup>.

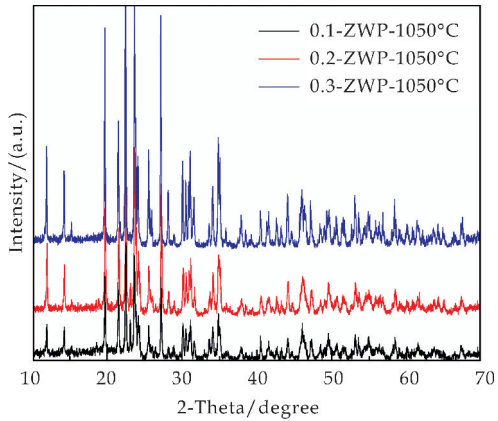


图 2 不同  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  加入量 ZWP 的 XRD 图谱

2.2 产物形貌分析

图 3 为加入不同量的  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  在  $1\,050\text{ }^\circ\text{C}$  烧结温度制得的 ZWP 块体断面的 SEM 图片. 如图 3(a)所示 ( $0.1\text{-ZWP-}1\,050\text{ }^\circ\text{C}$ ) 的产物品粒发育生长不完整; 图 3(b) 所示 ( $0.2\text{-ZWP-}1\,050\text{ }^\circ\text{C}$ ) 的结晶呈短棒状, 颗粒尺寸小大约为  $2\sim3\text{ }\mu\text{m}$ , 晶粒发育较好; 图 3(c)所示 ( $0.3\text{-ZWP-}1\,050\text{ }^\circ\text{C}$ ) 的晶粒

变大. 当  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的加入量过小时, 虽然也降低了烧结温度, 但 ZWP 的晶粒发育并不完全. 然而, 较大量添加后将使 ZWP 的颗粒团聚, 促进大颗粒生长. 因此, 只有适量加入  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 不仅有利于 ZWP 的烧结, 而且其颗粒分散度较高. 在本文中,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的加入量为  $0.2\text{ mol}$  时产物  $0.2\text{-ZWP-}1\,050\text{ }^\circ\text{C}$  的微观形貌较好.

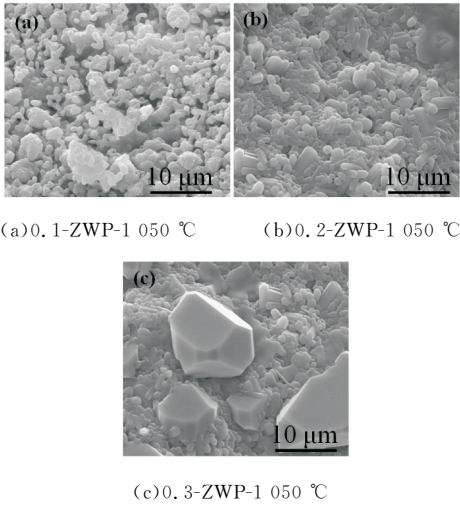


图 3 不同量  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  制备的 ZWP SEM 照片

2.3 产物负膨胀性能测试

对制备得到的 ZWP 负膨胀材料, 采用热膨胀测试仪, 对材料的热膨胀系数进行测试, 其结果如图 4 所示. 由图 4 可知, 制备的 ZWP 均具有良好的负膨胀性能,  $0\text{-ZWP-}1\,150\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $0.1\text{-ZWP-}1\,050\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $0.2\text{-ZWP-}1\,050\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $0.3\text{-ZWP-}1\,050\text{ }^\circ\text{C}$  的膨胀系数的平均值分别为  $-12\times10^{-7}/^\circ\text{C}$ 、 $-27\times10^{-7}/^\circ\text{C}$ 、 $-31\times10^{-7}/^\circ\text{C}$ 、 $-28\times10^{-7}/^\circ\text{C}$ , 结果显示加入  $0.2\text{-ZWP-}1\,050\text{ }^\circ\text{C}$  产物显示了较好的负膨胀性能.

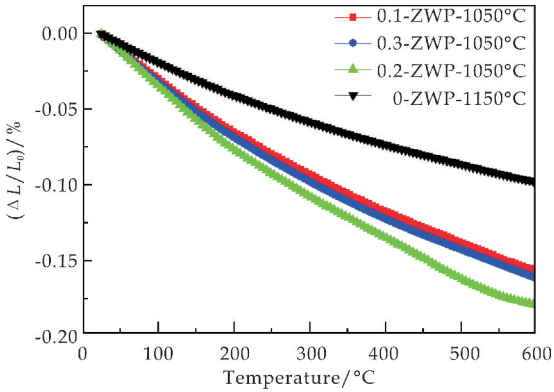


图 4 不同实验条件所得产物对应的负膨胀曲线

通过将制得的膨胀材料与玻璃粉用热熔浇筑法复合, 测试其热膨胀系数, 达到调节玻璃的热膨

胀系数的目的,进而实现  $\text{Zr}_2(\text{WO}_4)(\text{PO}_4)_2$  材料在调节金属以及非金属材料的热膨胀系数方面的应用.测试结果如图 5 所示.为了效果对比,先对玻璃的热膨胀系数进行测试,膨胀系数的平均值是  $129.7 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ ,将 0-ZWP-1 050  $^\circ\text{C}$ 、0.2-ZWP-1 050  $^\circ\text{C}$  所得样品分别与玻璃粉以 2:10 质量比熔合,制备的低膨胀系数封接玻璃对应膨胀系数的平均值分别为  $106 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$  和  $75.1 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ ,降低了玻璃的膨胀系数, $\text{Zr}_2(\text{WO}_4)(\text{PO}_4)_2$  显示了良好的膨胀性能调控能力.

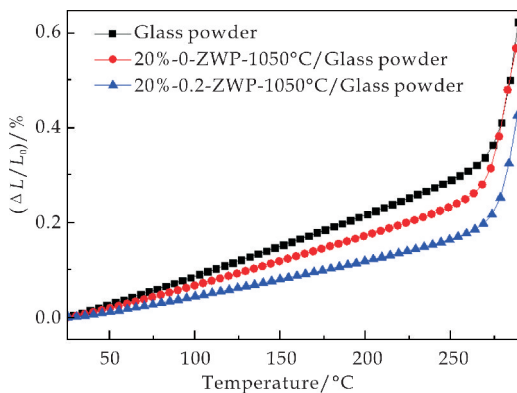


图 5 ZWP 与玻璃熔合复合材料的负膨胀曲线

### 3 结论

本文采用一步固相法合成了负热膨胀材料  $\text{Zr}_2(\text{WO}_4)(\text{PO}_4)_2$ ,通过调节  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的含量调整烧结温度,利用 XRD、SEM、负膨胀系数测试考察制备材料.实验结果表明,本实验通过加入  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,实现了在较低的温度下成功制备出物相较纯、晶粒成型完整的负热膨胀材料  $\text{Zr}_2(\text{WO}_4)(\text{PO}_4)_2$ .当加入  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  摩尔比为 0.2、烧结温度为 1 050  $^\circ\text{C}$  时,制备得到了负膨胀性能优异的 ZWP 材料.其与玻璃粉添加量为 2:10 时,将封接玻璃的膨胀系数从  $129.7 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$  降低到  $75.1 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ .因此,0.2-ZWP-1 050  $^\circ\text{C}$  显示了良好的膨胀性能调控能力.

### 参考文献

- [1] 程永光.  $\text{A}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$  系列负热膨胀材料的吸水性、相变和光学性能研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2017.
- [2] 王俊平, 陈庆东, 梁二军. 新型负热膨胀材料的研究[J]. 材料导报, 2010, 24(S1): 325-329.
- [3] Liu X, Wang J, Fan C, et al. Control of reaction pathways for rapid synthesis of negative thermal expansion ceramic  $\text{Zr}_2\text{P}_2\text{WO}_{12}$ , with uniform microstructure[J]. International

- Journal of Applied Ceramic Technology, 2015, 12(S2): E28-E33.
- [4] 殷海荣, 吕承珍, 李 慧, 等. 先进负热膨胀材料的最新研究进展[J]. 中国陶瓷, 2008, 44(9): 14-17.
- [5] Watanabe H, Tani J, Kido H, et al. Thermal expansion and mechanical properties of pure magnesium containing zirconium tungsten phosphate particles with negative thermal expansion [J]. Materials Science and Engineering: A, 2008, 494(1-2): 291-298.
- [6] 刘文斌, 田 甜, 徐家跃. 负热膨胀铁电晶体研究进展[J]. 人工晶体学报, 2017, 46(2): 231-237.
- [7] 刁志聪, 林伟林. 负热膨胀材料的研究现状及展望[J]. 中国钨业, 2010, 25(2): 38-42.
- [8] 冯国强. 几类  $\text{ABX}_3$  型杂化无机-有机框架材料的力学性质研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2016.
- [9] 张孟迪.  $\text{Zr}(0.70)\text{V}(1.33)\text{Mo}(0.67)\text{O}(6.73)$  制备、结构、热膨胀性能、热缩机制及与 Al 复合研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2017.
- [10] 张 飞. 负膨胀  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  的制备改性及其与 PTFE、PMMA 复合的研究[D]. 湘潭: 湖南科技大学, 2015.
- [11] Ba J, Zheng X H, Ning R, et al. C/SiC composite- $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$  joints brazed with negative thermal expansion  $\text{ZrP}_2\text{WO}_{12}$  nanoparticle reinforced AgCu alloy[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2019, 39(4): 755-761.
- [12] Shi X W, Lian H, Yan X S, et al. Fabrication and properties of polyimide composites filled with zirconium tungsten phosphate of negative thermal expansion[J]. Materials Chemistry & Physics, 2016, 179: 72-79.
- [13] Wang J, Chen Q, Feng W W, et al. Rapid synthesis and Raman spectroscopic study of the negative thermal expansion material of  $\text{A}(\text{WO}_4)_2$  ( $\text{A}=\text{Zr}^{2+}, \text{Hf}^{2+}$ ) [J]. Optik-International Journal for Light and Electron Optics, 2013, 124(4): 335-338.
- [14] 张 磊. 多酸与金属有机框架互为主客体材料及其性质研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2014.
- [15] 杜学丽, 秦明礼, 郭瑞松, 等. 固相反应烧结制备负膨胀陶瓷材料  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  [J]. 粉末冶金技术, 2008, 26(1): 57-59, 64.
- [16] Yuan B H, Chen Y G, Zhang Q L, et al. Avoiding the intermediate phase  $\text{Zr}_2\text{WP}_2\text{O}_{12}$ , to develop a larger-negative-thermal-expansion-coefficient material  $\text{Zr}_2\text{WP}_2\text{O}_{12}$  [J]. Ceramics International, 2017, 43(9): 6 831-6 835.
- [17] Lommens P, Meyer C D, Bruneel E, et al. Synthesis and thermal expansion of  $\text{ZrO}_2/\text{ZrW}_2\text{O}_8$ , composites [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2005, 25(16): 3 605-3 610.
- [18] Shi X W, Lian H, Qi R Q, et al. Preparation and properties of negative thermal expansion  $\text{Zr}_2\text{P}_2\text{WO}_{12}$  powders and  $\text{Zr}_2\text{P}_2\text{WO}_{12}/\text{TiNi}$  composites[J]. Materials Science and Engineering: B, 2016, 203: 1-6.

【责任编辑: 蒋亚儒】



\* 文章编号:2096-398X(2019)06-0119-06

# NBT-ST/PVDF 复合膜的储能性能的提高

王 卓, 李银博, 王梹颖, 范家豪, 易志辉, 孔梦蕾

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**采用微波水热法合成制备出 NBT( $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ , 简称 NBT) 粉体, 以及固相法合成了钛酸锶 ( $\text{SrTiO}_3$ , 简称 ST) 粉体, 再采用溶液流延法分别制备填充了不同 NBT 含量的 NBT-ST/PVDF 复合膜, 并研究了不同含量的 NBT 对复合膜击穿场强与储能密度的影响. 研究结果表明: 在 NBT 含量为 0.5% 时, 复合膜具有最大的储能密度, 达到  $8.5\text{ J/cm}^3$ .  
**关键词:** NBT-ST/PVDF; 复合膜; 介电性能; 储能性能  
**中图分类号:** TB332      **文献标志码:** A

## Enhanced energy storage properties of NBT-ST/PVDF composite films

WANG Zhuo, LI Yin-bo, WANG Xiao-ying, FAN Jia-hao,  
YI Zhi-hui, KONG Meng-lei

(School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:** NBT ( $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ) powders were synthesized by microwave-hydrothermal method. Strontium titanate (ST) powders were synthesized by solid state reaction. NBT-ST/PVDF composite films filled with different NBT contents were prepared by tape casting. The effects of different NBT contents on breakdown field strength and energy storage density of the composite films were investigated. The results show that when the NBT content is 0.5%, the composite has the largest energy storage density, reaching  $8.5\text{ J/cm}^3$ .  
**Key words:** NBT-ST/PVDF; composite films; dielectric properties; energy storage properties

0 引言

随着科技的不断发展, 电子器件在新能源、混合动力汽车、消费电子等领域具有了越来越多的应用<sup>[1,2]</sup>. 而这就对于电子材料提出了更高的要求, 其中介电材料由于其集成度高、响应速度快、成本低廉等特点而受到人们的青睐<sup>[3-5]</sup>. 对于介电储能材料, 其储能密度通常是由公式  $U = \int_0^{P_{\max}} E dP$  来定义的, 其中  $P_{\max}$  和  $E$  分别表示材料的最大极化

和击穿场强<sup>[6]</sup>. 因此提高材料的储能密度可以从提高极化和提高击穿两个方面来进行. 传统的介电陶瓷具有大的极化强度, 但由于其击穿场强低、介电损耗大、需要烧结、脆性等特点而难以被应用在更多的领域<sup>[7,8]</sup>. 聚合物材料具有高的击穿场强和低的介电损耗, 同时也具有韧性强、可加工性能优异等优点, 但是其低的介电常数也限制了它的使用范围<sup>[9,10]</sup>. 聚合物基陶瓷复合材料是将陶瓷颗粒负载到聚合物基体中, 结合两相的优点, 避免它们的缺

\* 收稿日期: 2019-05-19

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51572160); 中国博士后科学基金项目 (2016T9081); 陕西省科技厅自然科学基金项目 (2017KJXX-44); 陕西科技大学研究生创新基金项目

作者简介: 王 卓 (1983—), 女, 陕西岐山人, 副教授, 博士, 研究方向: 柔性高储能复合材料

点,获得具有高的储能密度的介电材料,从而被研究人员所关注.为了提高复合材料的储能密度, $\text{Ba-TiO}_3^{[11]}$ 、 $\text{BaSrTiO}_3^{[12]}$ 、 $(\text{Ba}, \text{Ca})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3^{[13]}$ 、 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}^{[14]}$ 等陶瓷粉体由于其大的介电常数而被加入 PVDF 基体中研究其储能性能.研究表明,陶瓷填料的加入会降低复合材料的击穿场强,并且在填料含量较高时,复合材料的介电性能急剧恶化<sup>[15]</sup>.因此,对于储能性能而言,在低的填料含量时是有利的.

本工作选用 ST 作为固定量, NBT 作为变量加入 PVDF 基体中.由于 ST 是一种优异的无铅顺电相陶瓷,在 1 kHz 下其介电常数可以达到 300,将 ST 添加入 PVDF 中,不仅可以提供较高的介电常数,也可以提供较低的剩余极化. NBT 同时具有高的介电常数和大的饱和极化,因此被视为提高储能密度的优异填料.

## 1 实验部分

### 1.1 ST 和 NBT 陶瓷粉体的制备

本实验采用传统固相法制备 ST 粉体,以  $\text{TiO}_2$  和  $\text{SrCO}_3$  为原料,按 1 : 1 的比例配料,并使用行星式球磨机进行球磨,80 °C 进行烘干烘干,使用马弗炉进行煅烧,手工研磨,过 300 目筛等步骤制备 ST 粉体.其中煅烧制度为 800 °C/4 h,升温速率为 2 °C/min.

本实验采用微波水热法,以  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ti}[(\text{OC}_4\text{H}_9)_4]$  为原料,按摩尔比 1 : 1 进行配料,加入 NaOH 作为矿化剂,其中 NaOH 的浓度为 12 mol/L,放入微波水热仪中在 180 °C 下微波水热 30 min 制备 NBT.由于微波水热法可以有效地降低 NBT 的粒径,与水热法相比,微波水热法可以极大的降低反应时间,这有利于控制 NBT 的粒径.实验主要调控 NBT 的含量, NBT 的含量依次为  $x=0, 0.5 \text{ vol. } \%, 1.5 \text{ vol. } \%, 2.5 \text{ vol. } \%$ .

### 1.2 NBT-ST/PVDF 复合膜的制备

实验使用 DMF 溶解聚偏氟乙烯.搅拌 4 h 后,加入 1 vol. % 的 ST 粉体搅拌 2 h 后,接着加入不同体积分数的 NBT 粉体,连续搅拌.在搅拌 12 h 后,采用流延法制备了 NBT-ST/PVDF 复合膜.然后在 100 °C 下干燥 12 h 后,在 200 °C 下热处理 7 min,最后在冰水中淬火,制备出  $(1-x)(0.01\text{ST}/0.99\text{PVDF})-x\text{NBT}$  ( $x=0, 0.5, 1.5, 2.5$ ) 复合膜.

### 1.3 表征与性能测试

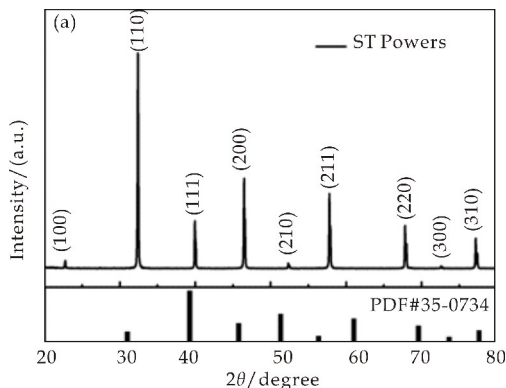
将 ST 和 NBT 粉体样品一部分进行研磨过 300 目筛后进行 XRD 测试,测试采用 X 射线衍射仪(XRD, D/max2200PC, 日本理学; Cu 靶  $K\alpha$ ,  $\lambda =$

0.154 06 nm)进行分析.复合膜的断面形貌是使用扫描电子显微镜(SEM, S4800, 日本理学)进行观察的.其断面将膜在液氮中淬断得到的.复合膜的样品进行喷金后进行介电性能与铁电性能测试.介电性能测试主要探究介电常数和介电损耗随频率的变化趋势,介电性能测试采用精密阻抗分析仪(E4980A, Agilent, USA).铁电性能测试主要探究极化及电场击穿强度大小,采用铁电测试仪(Premier II, Radiant, USA)测试样品的电滞回线.

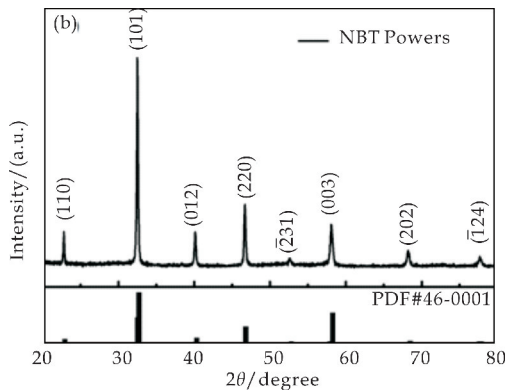
## 2 结果与讨论

### 2.1 粉体的 XRD

图 1(a)为 ST 粉体的 XRD 图谱.其晶格常数  $a=0.3936 \text{ nm}$ ,可判断该晶体是典型的立方晶系钛酸锶. XRD 图谱中未出现其他特征峰,与标准卡片对比(PDF # 35-0734)可知,所有的衍射峰均与标准卡片一一对应, XRD 所能分辨的范围内,无第二相存在,表明所制备的粉体为纯净的 ST 粉体,没有其他杂相的产生.



(a) ST 粉体的 XRD 图



(b) NBT 粉体的 XRD 图

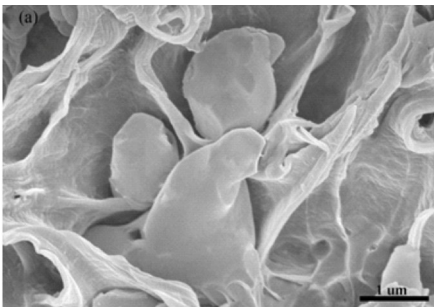
图 1 粉体的 XRD 图

图 1(b)为 NBT 粉体的 XRD 图谱.其在(110)、(101)、(012)、(220)、 $(-231)$ 、(003)、(202)、 $(-124)$ 晶面都存在衍射强度较高的 X 光衍射特征峰,其晶格常数  $a=0.5491 \text{ nm}$ ,  $c=0.6675 \text{ nm}$ ,可以判断该

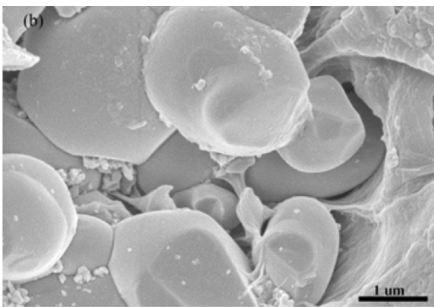
晶体是典型的钙钛矿结构的单斜晶系. 与标准卡片 (PDF # 46-0001) 对比可知, 所有的衍射峰均属于 NBT 粉体的衍射峰, 没有其他的峰出现, 证明所制备的粉体为纯净的 NBT 粉体.

2.2 NBT-ST/PVDF 复合膜的 SEM 图

图 2 为填充不同含量 NBT 的 1 vol. %ST/PVDF 复合膜的 SEM 图, 所有组分的 SEM 图均与图 2 中所展示的 SEM 图类似. 图 2(a) 为未填充 NBT 的 1 vol. % ST/PVDF 复合膜的 SEM 图, 图中块状物为 ST, 其中 ST 粉体的粒径大小为  $2\text{ }\mu\text{m}$  左右, 卷曲絮状物为 PVDF, 表明 ST 粉体成功的填充入 PVDF 基体中从图中可以看出 PVDF 紧密的围绕在 ST 粉体的周围, 这有利于膜的致密度的提高. 图 2(b) 为 0.5 vol. % NBT-1 vol. % ST/PVDF 复合膜的 SEM 照片, 从图中可以看出通过微波水热法制成的 NBT 颗粒较小, 填充入 ST 和 NBT 的空隙处, NBT 的加入填补了复合膜的空隙缺陷, 这有利于复合膜的质量的提高, 可以有效的提高膜的击穿场强.



(a) 1 vol. % ST/PVDF 复合膜的 SEM 图



(b) 0.5 vol. % NBT-1 vol. % ST/PVDF 复合膜的 SEM 图

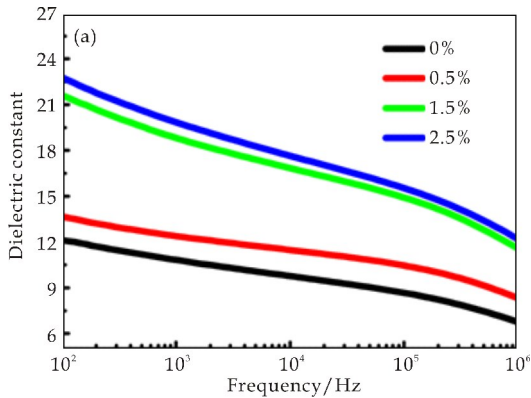
图 2 复合膜的 SEM 图

2.3 NBT-ST/PVDF 复合膜的介电性能

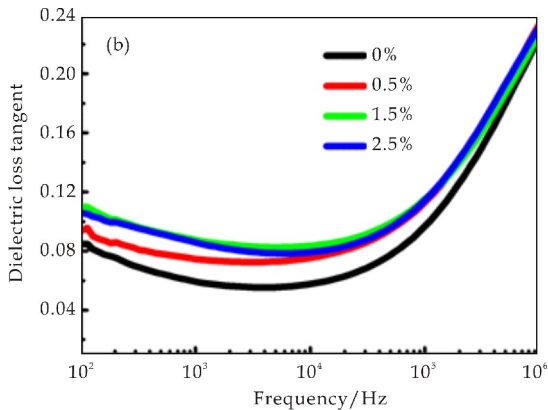
图 3(a) 为不同 NBT 含量的复合膜在室温的介电常数随频率变化的曲线, 测试频率范围为  $20\text{ Hz}\sim 2\text{ MHz}$ . 随着频率的增加, 复合膜的介电常数不断下降, 这是由于随着频率的增加, 空间电荷极化退出, 复合膜中只有电子和离子位移极化两种极化方式的作用. NBT 的加入可以提高复合膜的介电常数, 随着 NBT 含量的增加, 相对介电常数从 12 左右逐

渐升高到 23 左右, 说明随着 NBT 含量升高, 复合膜的相对介电常数也在升高, 这是由于粉体的相对介电常数较大, 填料体积分数的增加使得 NBT-ST/PVDF 复合膜的相对介电常数也随之增大.

图 3(b) 为不同 NBT 含量的复合膜在室温的介电损耗随频率变化的曲线. 不同 NBT 含量的复合膜的介电损耗频谱的形状和位置都基本一致, 呈现先降低后升高的趋势. 显然这里存在一个松弛的过程, 随着频率的进一步升高, 电导损耗降低, 但是松弛极化开始逐渐跟不上电场频率的变化, 开始出现滞后现象, 因而产生损耗. 由于 NBT 的含量升高, NBT 自身带来的介电损耗, 由于 NBT 含量增大, 漏电流增大, 因此损耗升高; 另一方面, 填料分散的均匀程度也会对材料的损耗由重要影响. 当 NBT 掺入量增加到一定时, 在 PVDF 基体中难以做到均匀分散, 会发生不同程度的团聚, NBT 和 PVDF 之间形成了更加复杂的界面层, 也可能导致损耗的升高.



(a) 介电常数图



(b) 介电损耗图

图 3 室温下 NBT-ST/PVDF 复合膜的介电常数和介电损耗随频率变化图

2.4 NBT-ST/PVDF 复合膜的电导率

图 4 为 NBT-ST/PVDF 复合膜的交流电导率随频率的变化图. 如图 4 所示, 电导率随着频率的增加而增加. 由于 NBT 含量的增加, 电导率也有



升高的趋势. 从图中可以看出,不同含量 NBT 的引入,NBT-ST/PVDF 复合膜的电导率的也不同. 随着 NBT 填充量的增加,NBT-ST/PVDF 复合膜的电导率也随之提高. 在较低频率时,随 NBT 填充体积分数的增加,其电导率的增加幅度较大,在频率较高时,即使 NBT 填充体积分数增加,电导率的增加幅度也很小. 加入 0.5%NBT 时,复合膜的电导率最小,随着 NBT 含量的增加,复合膜的电导率也越来越高,这主要是由于过量 NBT 粉体引入的同时,NBT 粉体之间会发生团聚,导致在复合膜中出现更多的缺陷,从而导致了复合膜的电导率的增加.

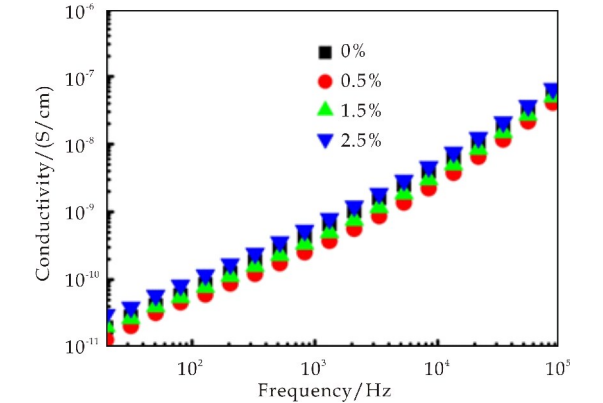


图 4 NBT-ST/PVDF 复合膜的的交流电导率随频率变化图

2.5 NBT-ST/PVDF 复合膜的铁电性能

图 5(a)为 NBT-ST/PVDF 复合膜的电滞回线,当 NBT 含量为 0.5%时,其击穿最大,达到了 410 kV/cm. 当添加量继续增大后,明显观察到其击穿场强降低. 这是由于在接近 NBT 填料和聚偏氟乙烯的聚合物之间的界面,链是紧密结合的,在这些 NBT 填料的区域的聚合物链的流动性降低. 电荷载体通过聚合物链来进行传输,但由于在界面区域的聚合物链的紧密结合,使得其流动性降低,导致电荷载体的传输被抑制,从而导致了击穿场强的升高. 而随着填充体积分数的继续增高,填料粒子易于团聚,导致复合材料中出现气孔,造成复合材料的致密性下降. 当填料的体积分数很高时,粒子的分散性下降,黏结强度低,密度大,加工性能变差. 在此情况下,不仅导致介电常数降低,介电损耗增大,而且降低了材料的击穿强度.

另一方面,由于复合膜的电击穿强度与材料内部结构的均匀程度有密切的联系,因此发生被击穿现象的部位总是在材料内部结构最薄弱的部位. 高含量的 NBT 发生团聚,在体系内部或表面形成孔隙或者气孔等缺陷,这些缺陷的存在使得该处的绝缘能力减弱,在强电场作用下,这些缺陷处首先发

生局部放电,导致材料被击穿,因此击穿强度会发生下降.

对于材料的击穿场强的规律的归纳总结可以用韦布尔 (Weibull) 分布来进行<sup>[16]</sup>,其数学表达式如式(1)、(2)、(3)所示:

$$x_i = \ln(E_i) \tag{1}$$

$$y_i = \ln\left(\ln\left(1 - \frac{1}{1 - P_i}\right)\right) \tag{2}$$

$$P_i = \frac{i}{n + 1} \tag{3}$$

式(1)、(2)中: $x_i, y_i$  为第  $i$  个试样击穿场强韦布尔分布的坐标; $E_i$  为第  $i$  个试样的击穿场强,  $\text{kV} \cdot \text{cm}^{-1}$ ;式(3)中: $P_i$  为第  $i$  个试样测试时被击穿的概率; $i$  为试样编号; $n$  为同一组分被测样品数.

当  $n$  个试样的击穿场强按照  $E_1 \leq E_2 \leq E_3 \leq \dots \leq E_i \leq \dots \leq E_n$  顺序排列时, $y_i$  与  $x_i$  之间存在线性关系,其斜率即为韦布尔模数  $m$ . 韦布尔模数反映了铁电材料多次测得的击穿场强的可靠性. 图 5(b)展示了 NBT-ST/PVDF 复合膜的韦布尔分布图. 图中所有的韦布尔模量均大于 1,说明数据是可靠的.

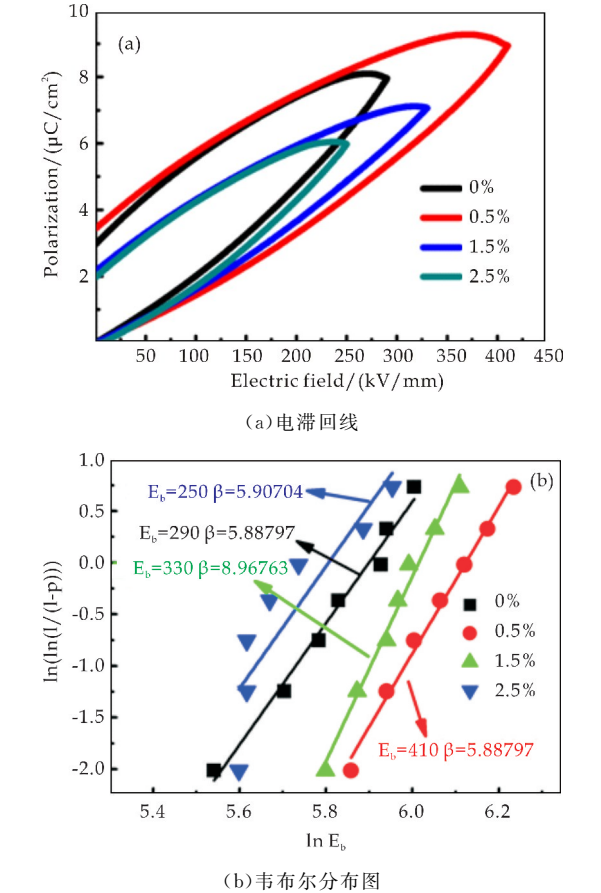


图 5 NBT-ST/PVDF 复合膜的电滞回线图 和韦布尔分布图



2.6 NBT-ST/PVDF 复合膜的储能性能

图 6 为 NBT-ST/PVDF 复合膜的储能密度和储能效率图。如图 6(a),在 NBT 含量为 0.5 vol. % 时,复合膜的储能密度是最大的,达到  $8.5\text{ J/cm}^3$ 。这是由于添加 0.5 vol. % NBT 时的复合膜的具有最大的击穿场强。从图 6(b)可以看出,在相同的电场下,复合膜的储能效率最大的是 0.5 vol. % NBT,这是由于添加微量的 NBT 可以减少复合膜的缺陷,提高了膜的致密度,降低了膜的损耗。而储能效率最低的是 NBT 含量为 2 vol. % 的组分,这是由于在 NBT 添加量较大时,不可避免的引入了一些杂质和缺陷,从而导致储能效率的下降,这一点可以从介电损耗中体现。综合图 6(a)和(b),可知 0.5 vol. %NBT 的组分具有最好的储能密度和储能效率。这未来可能被用于柔性电容器,可穿戴设备等领域。

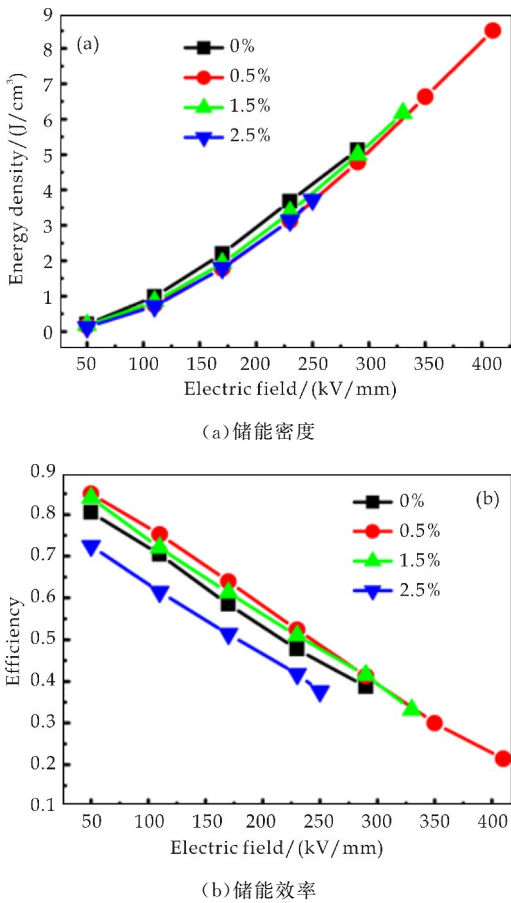


图 6 NBT-ST/PVDF 复合膜的储能密度图和储能效率图

3 结论

(1)随着 NBT 含量的升高,复合材料的介电常数也呈现有规律的升高趋势,而损耗并没有发生

明显变化,即说明 NBT 的加入提高了材料介电常数。

(2)少量 NBT 的加入可以提高复合膜的击穿场强,随着 NBT 添加量的进一步提高,击穿场强急剧下降。

(3)NBT 含量为 0.5%时,复合膜具有最大的储能密度,达到  $8.5\text{ J/cm}^3$ 。

参考文献

[1] Yi Z, Zhang J, Meng W, et al. Dielectric and energy storage properties of  $\text{Ba}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{TiO}_3$  ceramics modified by  $\text{BiNbO}_4$  [J]. Journal of Electronic Materials, 2018, 47 (5): 2 673-2 678.

[2] 袁亚琼,司华清. 储能技术的发展前景与作用路线[J]. 技术与市场, 2019, 26(2): 77-78, 81.

[3] Wang Y, Wang L, Yuan Q, et al. Ultrahigh energy density and greatly enhanced discharged efficiency of sandwich-structured polymer nanocomposites with optimized spatial organization[J]. Nano Energy, 2018, 44: 364-370.

[4] Love G R. Energy storage in ceramic dielectrics[J]. Chem-inform, 2010, 73(2): 323-328.

[5] Karden E, Ploumen S, Fricke B, et al. Energy storage devices for future hybrid electric vehicles [J]. Journal of Power Sources, 2007, 168(1): 2-11.

[6] Wang Z, Wang T, Wang C, et al. Poly(vinylidene fluoride) flexible nanocomposite films with dopamine-coated giant dielectric ceramic nanopowders,  $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ , for high energy-storage density at low electric field[J]. ACS Appl Mater & Interfaces, 2017, 34(9): 29 130-29 139.

[7] Yang G A, Pu Y P, Wang J F, et al. Investigation on the microstructure and dielectric properties of  $\text{BaTiO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Fe}_2\text{O}_3$  materials doped with  $\text{La}_2\text{O}_3$  [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 92(8): 1 891-1 894.

[8] Zhang L, Pu Y, Chen M. Influence of  $\text{BaZrO}_3$  additive on the energy-storage properties of  $0.775\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}0.225\text{BaSnO}_3$  relaxor ferroelectrics[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 775: 342-347.

[9] Baojin Chu, Xin Zhou, Kailiang Ren, et al. A dielectric polymer with high electric energy density and fast discharge speed[J]. Science, 2006, 313: 334-336.

[10] R Hasegawa Y T, Y Chatani, H Tadokoro. Crystal structures of three crystalline forms of poly(vinylidene fluoride)[J]. Polymer Journal, 1972, 3(5): 600-610.

[11] Diao C, Liu H, Zheng H, et al. Enhanced energy storage properties of  $\text{BaTiO}_3$  thin films by  $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$  layers modulation[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2018, 765: 362-368.

[12] Feng Z, Hao Y, Bi M, et al. Highly dispersive  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$  nanoparticles modified P(VDF-HFP)/PMMA

composite films with improved energy storage density and efficiency[J]. *Iet Nanodielectrics*,2018,1(1):60-66.

- [13] Luo B, Wang X, Wang Y, et al. Fabrication, characterization, properties and theoretical analysis of ceramic/PVDF composite flexible films with high dielectric constant and low dielectric loss[J]. J. Mater. Chem. A, 2014, 2(2): 510-519.
- [14] Chi Q, Wang X, Zhang C, et al. High energy storage density for poly(vinylidene fluoride) composites by introduced core-shell  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  @  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanofibers[J]. Acs Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(7): 1151-1160.

8 641-8 648.

- [15] Guo D, Cai K, Wang Y. A distinct mutual phase transition in a new PVDF based lead-free composite film with enhanced dielectric and energy storage performance and low loss[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2017, 5 (10): 2 531-2 541.
- [16] 房明瑞, 王 卓, 李海娟, 等. Ba(Fe<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub> 基复相陶瓷的制备与介电性能[J]. 机械工程材料, 2016, 40(6): 59-64.

【责任编辑：蒋亚儒】

(上接第 114 页)

“裸眼”可视化半定量的检测.同时,传感器具有良好的抗干扰能力和重复使用性能.

## 参考文献

- [1] 皇甫丽盼,秦文龙,杨江.油田废水中苯酚的电化学检测方法研究[J].石油工业技术监督,2017,33(1):33-36.
- [2] 王瑜,臧伯安,叶前进,等.循环伏安法检测水中苯酚浓度[J].化工技术与开发,2018,47(11):37-40.
- [3] C Braquet, E Subtenat. Removal of phenolic compounds from aqueous solution by activated carbon cloths[J]. Water Science Technology, 1999, 39(10-11): 201-205.
- [4] 李梦洁,柯燕娜,裴炜,等.化妆品中苯酚和氢醌的检测方法研究进展[J].日用化学品科学,2014,37(2):25-27.
- [5] 朱薇.分光光度法快速测定水中苯酚[J].环境科学与管理,2010,35(9):145-147.
- [6] 曾琦斐,陈科.水中苯酚含量测定方法研究进展[J].辽宁化工,2018,47(1):73-76.
- [7] E Yablonovitch. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics[J]. Phys. Rev. Lett., 1987, 58(20): 2 059-2 062.
- [8] S John. Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices [J]. Phys. Rev. Lett., 1987, 58(23): 2 486-2 489.
- [9] R Zhang, F Zeng, F Pang, et al. Substantial enhancement toward the photocatalytic activity of CdS quantum dots by

photonic crystal-supporting films[J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2018, 10(49): 42 241-42 248.

- [10] H Tan, Q Lyu, Z Xie, et al. Metallosupramolecular photonic elastomers with self-healing capability and angle-independent color[J]. *Adv. Mater.*, 2018, 31(6): 1 805 496.
- [11] P Chang, W Niu, L Qua, et al. Two-way rewritable and stable photonic patterns enabled by near-Infrared laser responsive shape memory photonic crystals[J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7: 1 896-1 903.
- [12] K Hou, W Ali, J Lv, et al. Optically active inverse opal photonic crystals[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, 140(48): 16 446-16 449.
- [13] S Wu, H Xia, J Xu, et al. Manipulating luminescence of light emitters by photonic crystals[J]. *Adv. Mater.*, 2018, 30(47): 1 803 362.
- [14] J Hou, M Li, Y Song. Recent advances in colloidal photonic crystal sensors: Materials, structures and analysis methods[J]. *Nano Today*, 2018, 22: 132-144.
- [15] Z Li, Y Yin. Stimuli-responsive optical nanomaterials[J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31(15): 1 807 061.
- [16] X Xu, A V Goponenko, S A Asher. Polymerized polyHEMA photonic crystals: pH and ethanol sensor materials [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130(10): 3 113-3 119.
- [17] 陈可, 马会茹. pH 响应性光子晶体[J]. *材料导报*, 2018, 32(7): 1 094-1 099.

【责任编辑：蒋亚儒】

\* 文章编号:2096-398X(2019)06-0125-06

# 纳米银线基水性导电油墨的制备与性能

迟聪聪, 夏 亮, 卢金锋, 王 翌, 张 萌, 袁 亮, 张素凤

(陕西科技大学 轻化工程国家级实验教学示范中心 陕西省造纸技术及特种纸开发重点实验室 中国轻工业纸基功能材料重点实验室, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**将水性丙烯酸树脂、水性丙烯酸乳液、助剂及去离子水按一定比例混合均匀,加入制备好的 AgNWs/PVP(纳米银线/聚乙烯吡咯烷酮)复合物,以一定量的水和乙醇作为溶剂,研磨后得到纳米银线/水性丙烯酸树脂导电油墨,探讨不同条件对导电油墨性能的影响.研究发现,当纳米银线含量 15%、水性丙烯酸树脂含量 25%、其他物质 60%时,混合体系研磨 15 min 后涂覆于铜版纸上,在 150 ℃下干燥 30 s,方块电阻低至 0.176 Ω/□,且涂布表面平整.当纸基材料上的导电涂层在 100 ℃~150 ℃烧结后,分别经 2 000 次摩擦、40 次撕拉或 1 000 次耐弯曲后仍具有良好的导电性能.

**关键词:**导电油墨;水性树脂;油墨性能

**中图分类号:**TS802.3      **文献标志码:**A

## Preparation and properties of silver nanowires based waterborne conductive ink

CHI Cong-cong, XIA Liang, LU Jin-feng, WANG Zhao, ZHANG Meng, YUAN Liang, ZHANG Su-feng

(National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education, Shaanxi Province Key Laboratory of Papermaking Technology and Specialty Paper, Key Laboratory of Paper Based Functional Materials of China National Light Industry, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:** The aqueous acrylic resin, aqueous acrylic emulsion, the auxiliary agent and deionized water are uniformly mixed in a certain ratio, then the prepared AgNWs/PVP (silver nanowires/Polyvinylpyrrolidone) composite is added with certain amount of water and ethanol, finally a AgNWs/ aqueous acrylic conductive ink is obtained after grinding. The effect of different conditions on the ink performance is explored. The mixture of 15% AgNWs, 25% acrylic resin and 60% other materials is ground for 15 min and coated on coated paper, then dried at 150 ℃ for 30 s, it is found that the square resistance is as low as 0.176 Ω/□ and the coated surface is flat. While the sintering temperature is ranging from 100 ℃ to 150 ℃, the conductive coating still has good conductivity after 2 000 times of rubbing, or 40 times of tearing, or 1 000 times of bending resistance.

**Key words:** conductive ink; waterborne resin; ink performance

\* 收稿日期:2019-05-05  
基金项目:国家自然科学基金项目(31600476); 陕西科技大学大学生创新创业训练计划项目(2018033); 陕西科技大学轻化工程国家级实验教学示范中心项目(2018QSG01-06)  
作者简介:迟聪聪(1981—),女,山东青岛人,副教授,博士,研究方向:功能绿色印刷包装材料、木质纤维素材料与转化

## 0 引言

近年来,印刷技术越来越多的与其他行业技术产生交叉渗透,促进了油墨向着功能化方向发展,而纳米技术与导电油墨的结合应用成为了一种新的发展趋势,以满足不同领域的应用需求<sup>[1-2]</sup>.传统蚀刻法工艺制造印制电路(PCB)生产材料利用率低,工序繁杂,废液处理困难<sup>[3]</sup>.采用涂覆印刷的方式,将纳米基导电油墨直接印制在承印物表面来制造电子器件,具有制造工艺简单、成本低廉、利用率高、功能多样化、环境友好等显著优势<sup>[4]</sup>.

导电油墨主要由导电填料、连接料、溶剂和添加剂组成,分为无机导电油墨、有机导电油墨和复合导电油墨.其中,无机金属导电油墨具有电荷迁移率高,性能稳定的优良性质,被广泛应用于电子器件的制造过程中<sup>[5]</sup>.近年来,科研工作者致力于研究高电导率性能优良的金属导电油墨<sup>[6-8]</sup>.纳米银具有导电性好、细度高、着色力与覆盖力好、耐光性与抗老化性优良、易制备等优点<sup>[9]</sup>,是相关领域研究者们关注的主要热门材料之一.

Hemmati S 等<sup>[10]</sup>对比研究了纳米银线基与纳米银粒子基导电油墨,发现前者的粘性更高,且粘性随纳米银线含量的增加而增加.谭胜友<sup>[11]</sup>制备了水性纳米 Cu@Ag 导电油墨,电阻率达  $18.67 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ ,核壳结构的导电填料有助于降低成本. Ghosale A 等<sup>[12]</sup>研发了 AgNPs/油酰胺纳米粒子纸基导电油墨,可直接进行书写,电阻率  $8.8 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ ,电导率  $0.11 \times 10^5 \text{ S/m}$ ,为导电笔直接书写提供了一种简便、低成本的方法.但是,当前导电油墨大多选用易挥发的酮类有机物作为溶剂,对环境及人体有极大的危害.再者,为了保持导电油墨良好的导电性能,一般采用增加导电填料比例或提高其烧结温度的方式,这无疑会增加生产成本,另外较高的烧结温度对于承印材料的耐高温极限也是一个巨大挑战.

本文以纳米银线为导电填料,水性丙烯酸树脂/水性丙烯酸乳液作连接料,PVP 为助剂,添加适量去离子水、消泡剂和分散剂等制备得到低导电填料占比、低温烧结工艺、性能优良的水性导电油墨.采用棒涂法涂覆在铜版纸上,探讨导电涂层的导电性能、抗撕拉性、耐磨性和耐弯曲性.

## 1 实验部分

### 1.1 材料与试剂

AgNWs/PVP 复合材料<sup>[13]</sup>,自制(纳米银线直

径 25~35 nm,长径比为 1 000,PVP 含量约为 28%).水性丙烯酸树脂、水性丙烯酸乳液、消泡剂和分散剂,购自广东佳景印刷材料有限公司.无水乙醇,购自天津大茂化学试剂公司.铜版纸(150-GSM),购自上海喜盛纸制品有限公司.

### 1.2 纳米银线/水性丙烯酸树脂导电油墨的制备

按照水性丙烯酸树脂:水性丙烯酸乳液:去离子水:助剂质量比 6:18:1:2 的比例混合制备水性树脂体系 M,将 AgNWs/PVP 复合物加入到体系 M 中,加入一定量的水和无水乙醇作为溶剂,经过机械研磨一段时间后得到纳米银线/水性丙烯酸树脂导电油墨.改变导电油墨中 AgNWs/PVP 复合物的填充量和水性树脂体系 M 的填充量,制得多组导电填料含量配比不同的导电油墨.

### 1.3 导电油墨性能分析

采用日本 OSP 线棒涂布器将不同配比的导电油墨涂覆于无水乙醇预清洁的铜版纸表面,在 50℃~150℃温度范围内进行短时间烧结,然后对涂层的导电性能、外观形貌和耐抗性能进行分析.

利用扫描电子显微镜(SEM,FEI Verios460)在 1.5 kV 的加速电压下观察涂布墨膜层及其纵切面在不同烧结温度(75℃~125℃)下的微观结构.不同导电涂层的导电性用 RTS-9 型双电测四探针测试仪进行测试,结果用表面方块电阻( $\Omega/\square$ )来量化表示.

采用济南兰光机电技术有限公司自主研发的 MCJ-01A 摩擦试验机测试试样的耐摩擦性能.墨膜层的抗撕拉性选用美国 3M 标准胶带进行测试.利用自制实验装置对墨膜层进行耐弯曲性能测试,实验装置示意图如图 1 所示,试样左侧由胶带固定于 5 mm 滚筒上,拉动右侧使待测样张在滚筒上来回运动,一定弯曲次数后,多次测量标记点处的方块电阻值,取平均值.

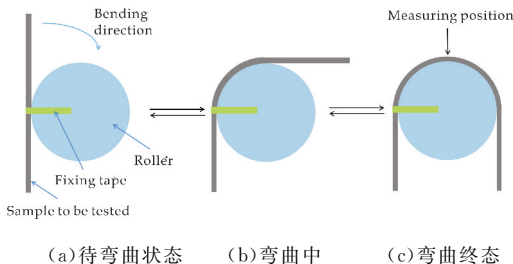


图 1 墨层耐弯曲测试简易装置图

## 2 结果与讨论

目前被广泛认可的导电油墨机理有渗流作



用<sup>[14]</sup>、隧道效应<sup>[15]</sup>和场致发射理论<sup>[16]</sup>。其中渗流作用提出,当导电填料的填充量大于某一特定值时,才能形成电流流经的通道,从而具有导电性,该特定值称为渗流临界值。为了节约导电油墨的生产成本,期望制备出具有高导电性、低导电填料含量的导电油墨。隧道效应提出,当导电粒子的间距在 10 nm 之内就能发生隧道效应,形成导电通路而具有导电性。故油墨中水性树脂含量、导电填料分散性、研磨时间及烧结温度都会对膜层的导电性产生影响<sup>[17]</sup>。

2.1 导电填料含量对油墨导电性能的影响

导电油墨中导电填料的含量对于油墨整体的电学性能有着极大的影响,随着导电填料含量的增加,电子传输性能增加,油墨的电导率随之增大。本实验采用低树脂含量(10%)<sup>[18,19]</sup>制备导电油墨,探讨 AgNWs/PVP 含量对油墨导电性能的影响。

图 2 为不同 AgNWs/PVP 含量导电油墨对方块电阻的影响图。从图 2 可以看出,随着纳米银线含量的增加(从 10%增加至 40%),导电油墨的表面方块电阻呈降低趋势。当纳米银线含量由 10%增加至 15%时,方块电阻由 50 Ω/□大幅度降低至 0.45 Ω/□,而当银线含量继续增加至 40%时,方块电阻降至 0.17 Ω/□,后期变化并不显著。这是因为,当纳米银线占比较低时,导电油墨尽管形成导电通路,但效果较差,而纳米银线含量达到一定比例后,形成的导电通路良好,方块电阻急剧下降,导电性能急剧上升。此时再继续增加纳米银线含量,虽然方块电阻继续降低但并不明显。综合考虑经济因素和导电性能因素,选取优化的纳米银线含量为 15%进行下一步讨论。

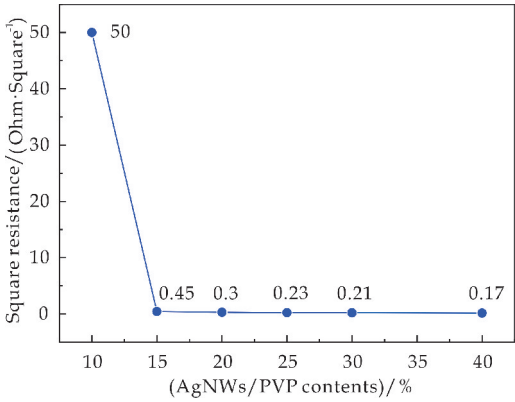


图 2 AgNWs/PVP 含量对导电油墨方块电阻的影响

2.2 树脂含量对油墨导电性能的影响

连接料是印刷油墨的重要组成部分。印刷油墨的流变性、黏度、干燥性、成膜性以及印刷性能,主

要取决于连接料。水性树脂体系 M 在导电油墨中起到连接料的作用,为了保证导电油墨的印刷适性,必须添加油墨连接料。但水性树脂体系 M 是绝缘物质,其添加量对油墨的导电性有着直接的影响。本实验选取 15%含量的纳米银线,加入适量的乙醇和去离子水,以 5%为浓度梯度添加 10%~30%水性树脂体系 M,探讨树脂含量对油墨导电性能的影响。

图 3 为不同的水性树脂体系 M 含量下制备导电油墨的方块电阻图。从图 3 可以看出,随着导电油墨中水性树脂体系 M 的含量从 10%增加至 30%,导电油墨的表面方块电阻整体呈上升趋势。当体系 M 含量从 10%增加到 25%时,方块电阻的上升趋势较为平缓,由 0.45 Ω/□增加至 0.49 Ω/□,而体系 M 含量继续增加到 30%时,方块电阻大幅度增加至 0.8 Ω/□。这是由于树脂体系 M 含量较低(10%~25%)时,导电油墨仍可形成良好的导电通路,但树脂含量越高,方块电阻越高,当树脂含量增加到一定比例(30%)时,导电油墨的电路连通效果骤降,方块电阻急剧增加。综上,体系 M 的增加会阻碍导电油墨导电通路的形成,但由于体系 M 的增加会提高导电油墨的印刷适性,因此选取优化的体系 M 含量为 25%。

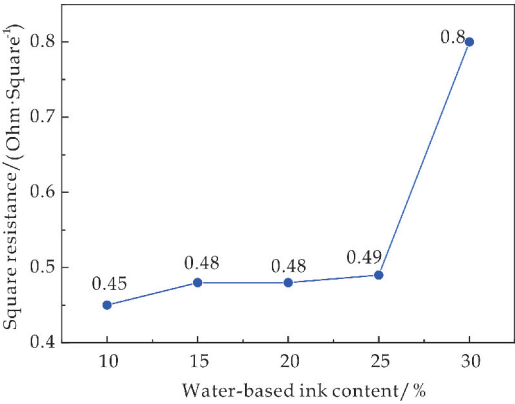


图 3 不同的水性树脂体系 M 含量下制备导电油墨的方块电阻

2.3 研磨与烧结条件对油墨导电性能的影响

在导电油墨的制备过程中,研磨对于油墨中的导电填料的分散性有着显著影响。研磨时间越长,导电填料的分散性越高,涂覆在承印物表面形成的导电通路范围越广泛,相应的导电性能越好。本实验选取其他相同条件为纳米银线含量 15%,水性树脂体系 M 含量 25%,考察研磨时间、烧结温度和时间等对油墨导电性能的影响。表 1 列出了不同研磨时间下制备导电油墨的方块电阻。

表 1 不同研磨时间下制备导电油墨的方块电阻

| 研磨时间/ min  | 3    | 6    | 9    | 12   | 15   | 18   |
|------------|------|------|------|------|------|------|
| 方块电阻/(Ω/□) | 0.26 | 0.21 | 0.22 | 0.22 | 0.18 | 0.19 |

从表 1 可以看出,当混合体系的研磨时间逐渐增加时,导电油墨的方块电阻逐渐降低.当研磨时间从 3 min 增加至 15 min 时,方块电阻达到最低,此时导电性能最好,这是因为研磨有助于加强纳米银线在油墨高分子基体中的分散,从而更易形成导电通路,增强导电油墨的导电性能和印刷适性.而当研磨时间增加到一定程度以后(如研磨 18 min),导电油墨混合体系会产生交联现象,成膜性能降低,综合考虑选取研磨时间为 15 min.

热烧结可以直接有效地提升导电油墨的导电性能,其烧结过程示意图如图 4 所示,纳米银线导电填料随机分散、交织或重叠在铜版纸衬底上的墨膜中,经过高温的热烧结处理后,使得这些纳米银线之间形成牢固且致密的焊接点,形成畅通的导电通路<sup>[20]</sup>.图 5 列出了不同烧结温度下制备导电油墨的方块电阻(其他相同条件:纳米银线含量 15%,水性树脂体系 M 含量 25%,研磨时间 15 min).

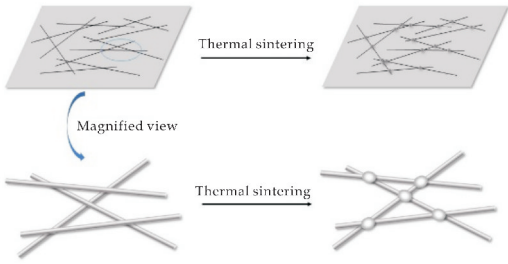


图 4 导电油墨膜层纳米银线烧结过程示意图

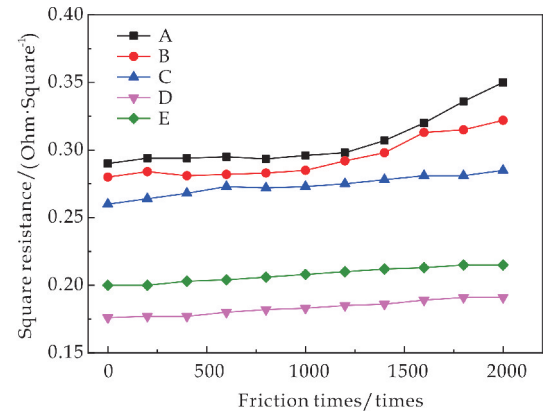


图 5 烧结温度和时间对导电油墨导电性的影响

从图 5 可以看出,随着烧结温度的升高,方块电阻呈现先下降后上升的趋势.这是因为,随着烧结温度的升高,纳米银线周围的保护剂 PVP 被分解,裸露的纳米银线增多,同时温度的升高使混合体系中的溶剂挥发速度增快,使纳米银线与纳米银线之间

的距离缩短从而形成更稳定的导电网络,电子传输性能增强.当烧结温度过高,溶剂挥发速度过快,纸张底部出现略微褶皱,从而使导电性能下降.当热处理温度为 125 ℃ 时,样品的方块电阻值最小,导电性能最好.在某烧结温度下,随着烧结时间的延长,方块电阻先降低后增加,且不同温度下要达到最低方块电阻所需要的时间略有差异.如烧结温度为 50 ℃ 时,烧结时间为 120 s 时的方块电阻最低,为 0.29 Ω/□;烧结温度为 125 ℃ 时,烧结时间为 30 s 时的方块电阻达到最低,为 0.176 Ω/□.

前文提到,烧结温度不同,墨膜层的方块电阻不同,实验现象显示,膜层厚度和表面光滑度也不同.图 6 为相同导电油墨在不同烧结温度下膜层对应的部分断面形貌和表面形貌 SEM 图.从图 6 可以看出,当烧结温度较低时(75 ℃),墨层断面分界面不清晰,烧结效果较差,纳米银线和水性丙烯酸树脂结合牢度相对较低.当烧结温度由 75 ℃ 上升至 125 ℃,墨层与纸张的分界面逐渐清晰,墨层变薄且墨层侧面变得更加平整,这是由于较高的烧结温度使导电油墨中溶剂的挥发速度加快,有利于纳米银线与树脂的进一步均匀分散.由 SEM 平面图可以看出,随着烧结温度的升高,纳米银线间交叠结合更致密,空隙率减少,有利于形成良好的导电通路.同时升高温度使纳米银线与树脂结合的更牢固,表面平整度进一步提高.

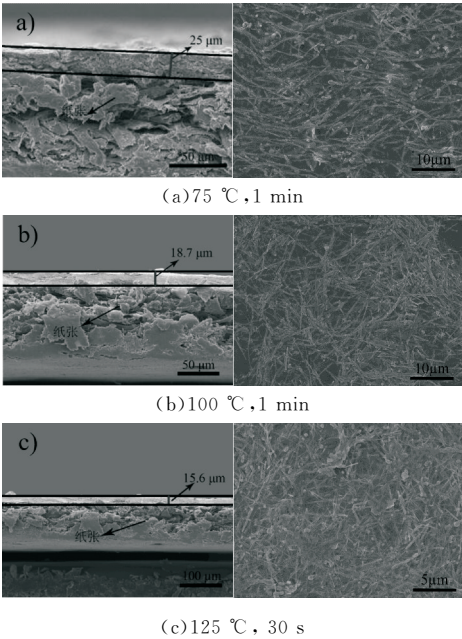


图 6 不同烧结条件下纳米银线/水性丙烯酸树脂墨层的 SEM 断面图(左)和平面图(右)

图 7 为导电油墨在不同烧结条件下对应的墨层断面银元素 EDS 线扫描图以及 125 ℃, 30 s 烧结条件下墨膜层表面的银元素 EDS 面扫描图.从图 7(a)到(c)的 EDS 线扫描图可以看出,随着烧结温度的升高,墨膜层银元素的分布厚度从 25 μm

逐渐减小为 15.6  $\mu\text{m}$ ,证实了图 6 中断面层墨膜厚度的变化规律.图 7(c)中 EDS 面扫描图显示了在 125  $^{\circ}\text{C}$ ,30 s 烧结条件下墨膜层表面银元素的分布情况,可以看出此条件下银元素分布均匀致密,可形成大范围的导电网络.

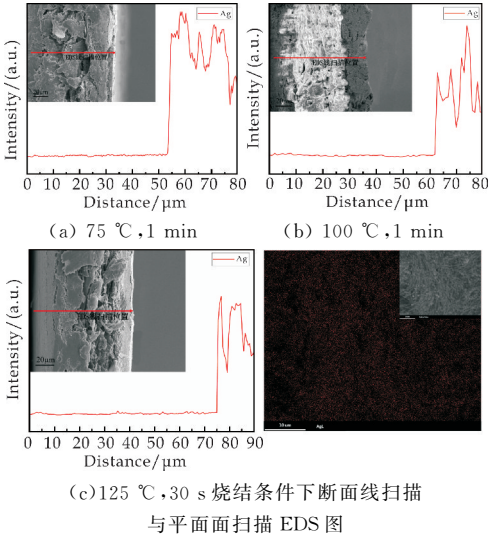


图 7 不同烧结条件下纳米银线/水性丙烯酸树脂墨层的银元素 EDS 能谱图

2.4 导电涂层表面的耐抗性能分析

选取纳米银线 15%、PVP 6%、树脂体系 M25%、去离子水 39%、乙醇 15%,充分混合并研磨 15 min,用线棒涂布器涂布于铜版纸上,探讨涂覆油墨膜层的耐摩擦性能、抗撕拉性与耐弯曲性.涂层的烧结温度和时间如表 2 所示.不同烧结温度下,膜层的耐摩擦性与电导率的关系如图 8 所示.

表 2 不同试样的烧结温度与时间的变化情况

| 样张 | 烧结温度/ $^{\circ}\text{C}$ | 烧结时间  |
|----|--------------------------|-------|
| A  | 50                       | 2 min |
| B  | 75                       | 1 min |
| C  | 100                      | 1 min |
| D  | 125                      | 30 s  |
| E  | 150                      | 30 s  |

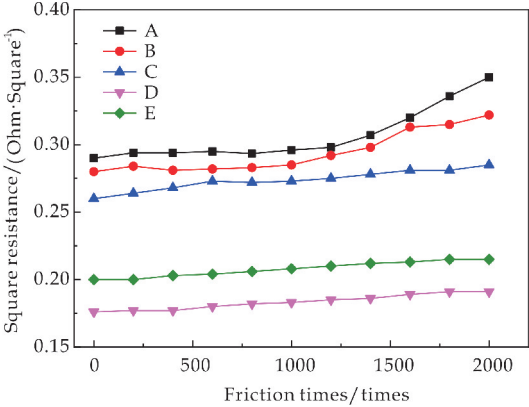


图 8 不同实验条件下方块电阻随摩擦次数的变化情况

从图 8 可以看出,在经过 1 000 次耐摩擦试验后,五组样张的方块电阻呈上升趋势但变化都较小,方块电阻均在 0.4  $\Omega/\square$  范围以内. A、B 两组纳米银线导电油墨在 1 000~2 000 次耐摩擦试验之间,方块电阻大幅上升,这是由于 A、B 两组纳米银线导电油墨烧结温度较低,墨层的结合力相对较差. C、D、E 三组纳米银线导电油墨在 2 000 次耐摩擦试验之间,方块电阻上升幅度很小. 通过对比五组纳米银线导电油墨的耐摩擦性能可知,随着烧结温度的升高,墨层的耐摩擦性能提高,即导电油墨与纸张间的结合力增强. 总体来说,高温短时间烧结条件下的墨层方块电阻较低,方块电阻随摩擦次数的增加变化不大. 选取耐摩擦性能较好的 C、D、E 三组实验条件样品进行下一步讨论.

图 9 为 C、D、E 三组样品不同实验条件下方块电阻随撕拉次数变化的情况. 可以看出,三组导电油墨的抗撕拉性能变化趋势大致相同,在撕拉开始阶段,方块电阻均呈小幅下降趋势,这是因为烧结后的墨层表面存在少量的保护剂(PVP)或者丙烯酸树脂等绝缘物质,在撕拉初期,这些物质被轻易除去而裸露出大量的纳米银线,从而导致方块电阻下降,导电性能增强. 撕拉次数再次增加时,导电油墨的方块电阻上升,这是因为导电油墨中表面上层纳米银线在外力的作用下彼此分开或者部分被胶带剥离导致方块电阻上升. 继续增加撕拉次数,导电油墨的方块电阻下降然后逐渐趋于稳定,表明导电油墨内部的纳米银线烧结良好,抗撕拉性能好,不会被胶带剥离. 在撕拉 40 次后,仍可保持良好的导电性能.

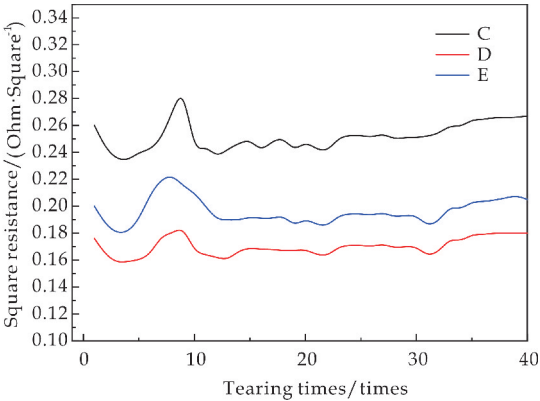
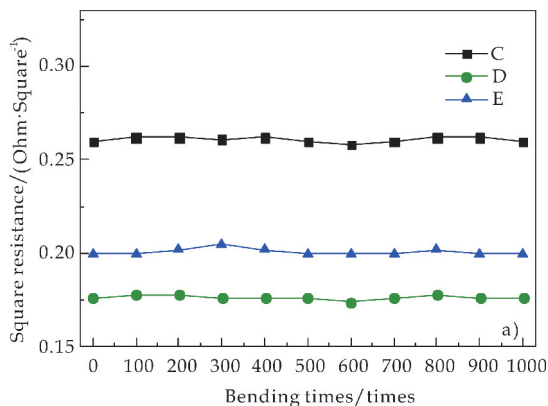


图 9 不同实验条件下方块电阻随撕拉次数的变化情况

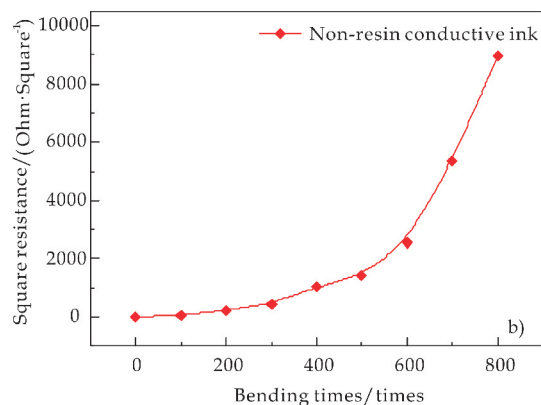
导电油墨中树脂的作用之一是调节墨膜层柔性,纳米银线基导电油墨内部树脂和纳米银线交联形成导电网络结构,使得其能够在柔性基底上保持电学性能. 含树脂与不含树脂导电涂层的方阻随弯



曲次数的变化趋势如图 10 所示。



(a) C、D、E 样张



(b) 不含树脂导电油墨样张

图 10 方块电阻随弯曲次数变化

从图 10 可以看出,不含树脂的导电油墨不仅最初有较高的方块电阻,而且其方块电阻随弯曲次数的增加迅速增长,甚至在弯曲 800 次后不能测得其方块电阻,即被测量点不导电,这是因为纳米银线与基材之间没有树脂连接,纳米银线在外力的弯折作用下相互分离,导电通路逐渐被破坏,直至不能形成导电通路。而当经过多次弯曲试验后,C、D、E 三组的纳米银线/水性丙烯酸树脂墨膜层表现出非常稳定的方块电阻,即导电性能十分稳定,表明纳米银线和水性丙烯酸树脂相结合使得纳米银线在弯曲的作用下不会发生分离,从而形成稳定的导电通路。

### 3 结论

以纳米银线作导电填料,水性丙烯酸树脂/水性丙烯酸乳液用作连接料,PVP 为保护剂,添加适量的去离子水、消泡剂和分散剂等制备得到高导电水性油墨。研究得到优化的油墨配方为纳米银线 15%、PVP 6%、树脂体系 M 25%、去离子水 39%、乙醇 15%,充分混合后研磨 15 min,用线棒涂布器涂布于铜版纸上,在 100 ℃~150 ℃温度范围内烧

结 0.5~1 min,结果显示膜层平整光滑且方块电阻最低为 0.176 Ω/□。涂覆导电涂层经 2 000 次摩擦测试,或 40 次撕拉测试,或 1 000 次弯曲测试后,墨膜层方块电阻变化不大,呈现出良好的耐抗性能。本研究所制备的纳米银线基水性导电油墨填料用量占比较低,烧结温度相对较低,导电性能良好,且具有较好的耐抗性能,研究结果对于水性导电油墨的开发具有指导与参考价值。

### 参考文献

- [1] 崔 锋,王 展. 柔性印刷电子技术解析及发展趋势[J]. 集成电路,2019,36(2):32-35.
- [2] Saidina D S, Eawwiboonthanakit N, Mariatti M, et al. Recent development of graphene-based ink and other conductive material-based inks for flexible electronics[J]. Journal of Electronic Materials, 2019, 48(6): 3 428-3 450.
- [3] 郭海涛. 印制电路板腐蚀废液的处理方法研究[J]. 信息记录材料, 2017, 18(4): 15-16.
- [4] 纪丽娜,唐晓峰,杨振国. 喷墨印制 PCB 用新型纳米银导电油墨的研发现状及趋势[J]. 印制电路信息, 2009 (6): 26-30.
- [5] 詹红彬. 导电油墨专利技术综述[J]. 网印工业, 2018(5): 39-42.
- [6] 李金焕,陆建辉,王玉丰,等. 金属银导电油墨的研究进展[J]. 电子元件与材料, 2014, 33(11): 14-17.
- [7] 李路海. 导电油墨及其应用技术进展[J]. 影像科学与光化学, 2014, 32(4): 97-105.
- [8] 严 辉,蔡文冉,张永哲,等. 导电油墨在印刷电子方面的研究进展[J]. 北京工业大学学报, 2017, 43(7): 1 117-1 122.
- [9] 张纪娟,赵高杰. 纳米油墨的种类及其应用[J]. 广东印刷, 2016(2): 45-47.
- [10] Hemmati S, Barkey D P, Gupta N, et al. Synthesis and characterization of silver nanowire suspensions for printable conductive media[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2016, 4(4): 286-291.
- [11] 谭胜友. 纳米 Cu@Ag 的制备及其水性导电墨水的性能研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2016.
- [12] Ghosale A, Shankar R, Ganesan V, et al. Direct-writing of paper based conductive track using silver nano-ink for electroanalytical application [J]. Electrochimica Acta, 2016, 209(27): 511-520.
- [13] 迟聪聪,卢金锋,夏 亮,等. 基于氯化镍的小直径纳米银线制备与工艺优化[J]. 陕西科技大学学报, 2019, 37(2): 86-92.
- [14] Garcia Rio L, Hervés P, Leis J R, et al. Influence of crown ethers and macrocyclic kryptands upon the percolation phenomena in AOT/isooctane/H<sub>2</sub>O microemulsions[J]. Langmuir, 1997, 13(23): 6 083-6 088.



\* 文章编号:2096-398X(2019)06-0131-06

# 玻璃超精细蒙砂制备工艺的研究

殷海荣, 汪枫帆, 刘存海

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**采用正交试验法对玻璃超精细蒙砂的制备工艺进行了研究,确定了蒙砂液优化配比为(质量比/g)NaF : KF : CaF<sub>2</sub> : (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : (NaPO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> : H<sub>2</sub>O=45 : 7 : 0.8 : 0.8 : 0.6 : 0.6 : 280,通过单因素实验选择了蒙砂最佳的工艺条件为时间 3 min、温度 24 ℃和 pH=2.5。使用表面粗糙度测定仪测定了蒙砂后玻璃粗糙度,并通过 EDS、AFM 和 SEM 对蒙砂玻璃表面形貌进行表征。结果表明,在最佳蒙砂条件下可使玻璃蒙砂后表面粗糙度达到 0.08 μm,蒙砂后玻璃表面平整,表面氟硅酸盐晶粒大小适中,分布均匀,蒙砂效果优良,这为超精细蒙砂玻璃的制备提供了行之有效的方法。

**关键词:**蒙砂玻璃; 超精细; 蒙砂液; 表面粗糙度

**中图分类号:**TQ171      **文献标志码:** A

## Research of preparation technology of glass ultrafine frosting

YIN Hai-rong, WANG Feng-fan, LIU Cun-hai

(School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:** The preparation process of glass ultrafine frosting are studied by orthogonal experiment, determining the optimum proportion of frosting solution are NaF : KF : CaF<sub>2</sub> : (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : (NaPO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> : H<sub>2</sub>O=45 : 7 : 0.8 : 0.8 : 0.6 : 0.6 : 280, and the optimum process conditions for frosting were selected by single factor experiments as frosting time 3 min, temperature 24 ℃ and pH=2.5. The roughness of frosted glass was measured by surface roughness tester, the surface morphology of frosted glass was analyzed by EDS, AFM and SEM. The results show that under the optimum frosting conditions, the surface roughness of frosted glass can reach to 0.08 μm, and after frosting, the surface of the frosted glass is smooth, the fluorosilicate particles in surface is evenly distributed and in moderate size, the result of frosting is well, which provides an effective process method for the preparation of ultra-fine frosted glass.

**Key words:** frosting glass; ultrafine; frosting solution; surface roughness

0 引言

目前,随着玻璃制造机器加工行业的不断发展,玻璃材料产品已在全社会得到广泛的应用<sup>[1]</sup>,无论是在建筑<sup>[2]</sup>、家电、工业制造<sup>[3]</sup>、日常家具、工业电子领域,还是在航天<sup>[4]</sup>、航海<sup>[5]</sup>、高科技的电子科学、汽车制造、精密仪器、仪表、远程操控、远程探索,以及摄影<sup>[6]</sup>等领域中,无一不涉及到玻璃产品的研发与应用.玻璃材料产品在应用的过程中充分表现出高透光性、可塑性、易加工成型、表面光洁度高等优良的特性<sup>[7]</sup>,因此,玻璃制造和加工行业就在材料工程系统形成了庞大的产业链.但正是由于光学玻璃材料的高透光性、折光性及其对光的反射性,对人类环境造成了严重的光污染<sup>[8,9]</sup>.由于光学玻璃对光的透射、折射、反射而引起的透射光、反射光、折射光而造成的眩光对人的大脑神经系统和视力、视觉的严重伤害,已是众所周知.随着科技水平的不断提高,解决光学玻璃造成的光污染问题就成为当前材料科学研究关注的热点.

为了解决光学玻璃的光污染问题,人们应用玻璃蒙砂<sup>[10]</sup>的方法,即 AG 玻璃来防止透射光、折射光及反射光产生的眩光对人体带来的伤害和污染.人类对于蒙砂玻璃的研究方法主要有喷砂法、机械打磨法、涂膜法、激光法和化学法<sup>[11-13]</sup>等方法.其中喷砂法、机械打磨法、涂膜、激光<sup>[14-16]</sup>虽然很大程度上降低了眩光的产生,但是对光的分辨率不够精确,只能制成低精密度蒙砂玻璃.近年来兴起的化学蒙砂法<sup>[17]</sup>,有效地防止了眩光对人体的伤害和污染,同时,也提高了对光的分辨率和蒙砂玻璃的精确度.

本文从化学蒙砂法角度出发利用正交试验和单因子实验的方法,研制了一种蒙砂液.在蒙砂过程中以在光学玻璃表面形成凸透镜形状的超微晶粒子作为防眩光基本粒子.当杂乱无章的强光照射在玻璃表面时,无论是透射光、反射光、折射光都会通过超微晶粒子转化为柔和的平行光,从而达到了防眩光的目的,减免了眩光对人体的伤害和污染.这种方法制作的蒙砂玻璃其粗糙度和光泽度的精密度高,表面蒙砂均一,重复性、再现性良好.

1 实验部分

1.1 实验仪器与药品

1.1.1 实验试剂与玻璃基片

氟化钠,AR,天津市天力化学试剂有限公司;氟化钾,AR,天津市天力化学试剂有限公司;硫酸铵,AR,天津市天力化学试剂有限公司;硫酸钾,

AR,天津市天力化学试剂有限公司;六偏磷酸钠,AR,天津市天力化学试剂有限公司;氟化钙,AR,天津市科密欧化学试剂有限公司;浓硫酸,AR,国药集团化学试剂有限公司;钠钙玻璃基片,主要组成为  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{BaO}$  等,厚度为 2.840 mm,日本中央硝子玻璃公司,将玻璃裁成 300 mm×300 mm 的方形实验片备用.

1.1.2 实验仪器

SJ-210 便携式表面粗糙度测量仪,日本三丰公司;60°通用型光泽度仪,深圳市威福光电科技有限公司;扫描电子显微镜和能谱仪,捷克泰思肯有限公司;原子力显微镜,日本精工.

1.2 实验方法

1.2.1 蒙砂工艺流程

蒙砂玻璃的工艺路线为:裁剪玻璃→清洗玻璃→干燥→预处理→蒙砂→工件清洗→干燥→数据测试→成品.

1.2.2 实验步骤

将玻璃裁剪为 300 mm×300 mm 的玻璃基片,用碱性表面活性剂清洗 2 min,去除玻璃表面附着的灰尘及油脂等,用去离子水冲洗干净,再将玻璃放入超声波清洗机中处理 15 min,用去离子水冲洗干净后放入烘箱烘干,得到表面清洁的玻璃基片.

把氟化钠、氟化钾、硫酸铵、硫酸钾、氟化钙、六偏磷酸钠和水按一定的比例混合,用浓硫酸调节 pH 值,然后使用恒温磁力搅拌器将溶液搅拌均匀,在室温 20℃下熟化 24 h 备用.

1.2.3 蒙砂液组分的确定

在蒙砂时间 4 min、温度 20℃和 PH=3 的条件下,确定以氟化钠(A)、氟化钾(B)、氟化钙(C)、硫酸铵(D)、硫酸钾(E)、六偏磷酸钠(F)和水(G)为蒙砂液,进行  $L_{18}(3^7)$  的正交试验,以蒙砂后玻璃粗糙度为参考指标,粗糙度优先选用最小值,确定出蒙砂液的最优配比.因子水平如表 1 所示.

表 1 因子水平表

| 水平 | 因子   |     |     |     |     |     |       |
|----|------|-----|-----|-----|-----|-----|-------|
|    | A/g  | B/g | C/g | D/g | E/g | F/g | G/g   |
| 1  | 35.0 | 3.0 | 0.5 | 4.0 | 0.6 | 0.6 | 280.0 |
| 2  | 40.0 | 5.0 | 0.8 | 6.0 | 1.0 | 0.8 | 300.0 |
| 3  | 45.0 | 7.0 | 1.1 | 8.0 | 1.4 | 1.0 | 320.0 |

1.2.4 蒙砂玻璃的性能测试与结构表征

利用粗糙度测定仪测试蒙砂玻璃的表面粗糙度,利用扫描电子显微镜观察玻璃表面蒙砂前后的形貌特征,利用原子力显微镜观察玻璃表面蒙砂前后的形貌特征,通过能谱仪测定玻璃蒙砂前后表面元素含量的变化.

1.3 蒙砂玻璃优劣的评价标准

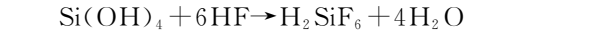
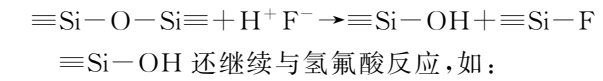
评价蒙砂玻璃的优劣用粗糙度来表示.粗糙度大小决定蒙砂玻璃应用的范畴.粗糙度为 1.20~2.80 μm 时为高粗糙度蒙砂玻璃,主要应用于教育用的光电显示黑板、Led 面光灯饰的防眩光等;粗糙度为 0.30~0.70 μm 时为中粗糙度蒙砂玻璃,主要应用于手机面板、笔记本面板、工业电子屏幕等电子产品的防眩光;粗糙度为 0.15~0.25 μm 时为低粗糙度蒙砂玻璃,主要用于车载导航、精密仪表、仪器等的防眩光;粗糙度低于 0.08~0.12 μm 时为超精细蒙砂玻璃,主要应用于航海、航天高精度电子显示屏等产品的防眩光.

本文主要研究的是玻璃超精细蒙砂,使其粗糙度必须在 0.08~0.12 μm 的范围内.既能达到良好的防眩光效果,同时也使其具有较高的透过率,这样才能达到超精细蒙砂的目的.

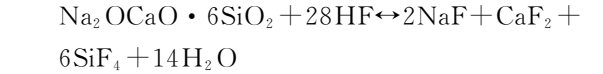
2 结果与讨论

2.1 蒙砂液中超微晶粒子形成的条件和机理

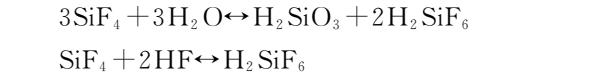
蒙砂液中的有效成分选择了 NaF : KF : CaF<sub>2</sub> : (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : (NaPO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> : H<sub>2</sub>O = 45 : 7 : 0.8 : 0.8 : 0.6 : 0.6 : 280.以水作为溶剂,调节 pH 值,在一定酸度条件下,由 F<sup>-</sup> 离子与玻璃反应生成 Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> 和 CaSiF<sub>6</sub>,具体反应如下:



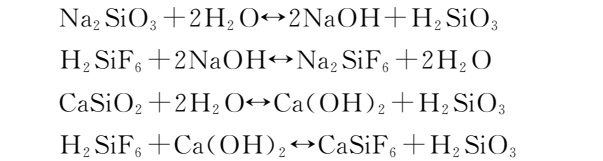
钠钙玻璃与氢氟酸的反应为:



SiF<sub>4</sub> 常态下是气态,但在氢氟酸溶液中来不及挥发,而与 HF 反应,生成络合氟硅酸:



氟硅酸与硅酸盐水解产生的氢氧化物相互作用得到氟硅酸盐:



随着反应的进行,Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> 和 CaSiF<sub>6</sub> 的量逐渐增多.当 Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> 和 CaSiF<sub>6</sub> 的量增加到一定程度,就会在其 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 离子强度缓冲液中在有效晶种作用下形成球状超微晶粒子,沉

积在原生玻璃基面,每个超微晶粒子相当于一个凸透镜,当强的点光源发射的眩光透过凸透镜时,将会转化为柔和的平行光,这样,许多超微晶粒子整齐排列在玻璃基面,完全可将透过玻璃的眩光转化为柔和的平行光,这就是其条件和机理所在.

2.2 最佳蒙砂条件的确定

蒙砂时,玻璃表面形成微晶粒,其生长方式与晶体结晶方式相同<sup>[18]</sup>,因此根据晶体生长理论<sup>[19,20]</sup>,如果要得到粗糙度低的蒙砂玻璃,必须确定玻璃蒙砂过程中晶体生长的最佳条件,除了对蒙砂液进行调整外,还需要探寻蒙砂温度、时间和 pH 值对蒙砂效果的影响,得到最优的蒙砂条件.

2.2.1 最优蒙砂液配方的确定

由表 2 蒙砂液正交试验结果表可知,蒙砂液最佳配比为:A<sub>3</sub>B<sub>3</sub>C<sub>2</sub>D<sub>3</sub>E<sub>1</sub>F<sub>1</sub>G<sub>2</sub>,即为各物质质量配比为 NaF : KF : CaF<sub>2</sub> : (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : (NaPO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> : H<sub>2</sub>O=45 : 7 : 0.8 : 0.8 : 0.6 : 0.6 : 280.

表 2 蒙砂液正交试验结果

| 序号             | 1       | 2       | 3       | 4       | 5       | 6       | 7       | 粗糙度 /μm |
|----------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 1              | 1       | 1       | 1       | 1       | 1       | 1       | 1       | 0.113   |
| 2              | 1       | 2       | 2       | 2       | 2       | 2       | 2       | 0.102   |
| 3              | 1       | 3       | 3       | 3       | 3       | 3       | 3       | 0.098   |
| 4              | 2       | 1       | 1       | 2       | 2       | 3       | 3       | 0.104   |
| 5              | 2       | 2       | 2       | 3       | 3       | 1       | 1       | 0.097   |
| 6              | 2       | 3       | 3       | 1       | 1       | 2       | 2       | 0.095   |
| 7              | 3       | 1       | 2       | 1       | 3       | 2       | 3       | 0.098   |
| 8              | 3       | 2       | 3       | 2       | 1       | 3       | 1       | 0.103   |
| 9              | 3       | 3       | 1       | 3       | 2       | 1       | 2       | 0.093   |
| 10             | 1       | 1       | 3       | 3       | 2       | 2       | 1       | 0.112   |
| 11             | 1       | 2       | 1       | 1       | 3       | 3       | 2       | 0.107   |
| 12             | 1       | 3       | 2       | 2       | 1       | 1       | 3       | 0.101   |
| 13             | 2       | 1       | 2       | 3       | 1       | 3       | 2       | 0.099   |
| 14             | 2       | 2       | 3       | 1       | 2       | 1       | 3       | 0.104   |
| 15             | 2       | 3       | 1       | 2       | 3       | 2       | 1       | 0.111   |
| 16             | 3       | 1       | 3       | 2       | 3       | 1       | 2       | 0.095   |
| 17             | 3       | 2       | 1       | 3       | 1       | 2       | 3       | 0.092   |
| 18             | 3       | 3       | 2       | 1       | 2       | 3       | 1       | 0.096   |
| T <sub>1</sub> | 0.105 5 | 0.103 5 | 0.103 3 | 0.102 2 | 0.100 5 | 0.100 5 | 0.105 3 |         |
| T <sub>2</sub> | 0.101 7 | 0.100 8 | 0.098 8 | 0.102 7 | 0.101 8 | 0.101 7 | 0.098 5 |         |
| T <sub>3</sub> | 0.096 2 | 0.099 0 | 0.101 2 | 0.098 5 | 0.101 0 | 0.101 2 | 0.099 5 |         |
| R              | 0.009 3 | 0.003 9 | 0.004 5 | 0.004 2 | 0.001 3 | 0.002 0 | 0.006 8 |         |

2.2.2 最优蒙砂时间的确定

在蒙砂温度 20 ℃和 pH=3,蒙砂时间变化的条件下对玻璃进行蒙砂处理,以玻璃蒙砂后表面粗糙度对蒙砂时间作图,结果如图 1 所示.

由图 1 可知,玻璃的粗糙度随时间的变化趋势为先减小后增大,当蒙砂时间为 3 min 时,粗糙度降到最低,为 0.092 μm.分析其原因,是由于初始蒙砂不完全,玻璃表面产生凹凸不平的现象,表现为粗糙度较大;随着蒙砂时间的延长,蒙砂趋向于完全,玻璃表面趋向于平整,粗糙度降低;蒙砂时间继续增加,玻璃表面晶粒继续长大而使粗糙度增大.

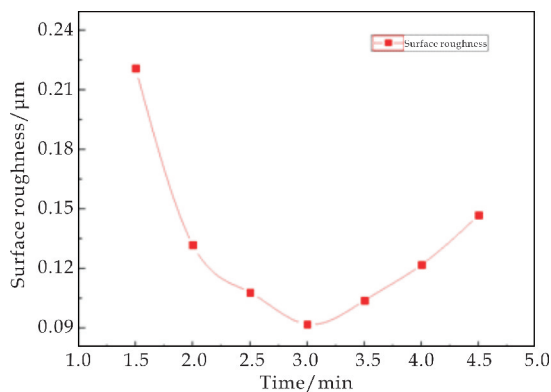


图 1 蒙砂时间对粗糙度的影响

### 2.2.3 最优蒙砂温度的确定

在蒙砂时间 3 min 和 pH=3, 蒙砂温度变化的条件下对玻璃进行蒙砂处理, 以玻璃蒙砂后表面粗糙度对蒙砂温度作图, 结果如图 2 所示。

由图 2 可知, 玻璃粗糙度随温度的变化趋势为先减小后增大, 当温度略高于 24 °C 时粗糙度最小, 为 0.087 μm。分析原因, 因为温度低时不利于均匀的结晶颗粒形成, 玻璃表面的氟硅酸盐晶体大小不一, 因而粗糙度大; 当温度达到合适条件时玻璃表面形成均一性好的晶体, 粗糙度降低; 随着温度的升高, 又将形成大小不一的晶粒, 因而粗糙度增大。

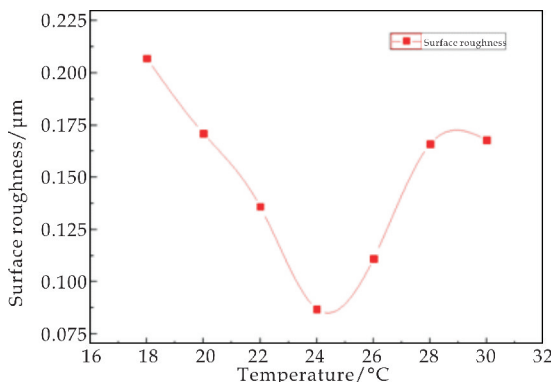


图 2 蒙砂温度对粗糙度的影响

### 2.2.4 最优 pH 值的确定

在蒙砂温度 24 °C 和蒙砂时间 3 min, pH 值变化的条件下对玻璃进行蒙砂处理, 以玻璃蒙砂后表面粗糙度对 pH 值作图, 结果如图 3 所示。由图 3 可以看出, 玻璃的粗糙度随着 pH 值的增加先增大后减小再增大, 在 pH=2.5 时粗糙度降为最低, 为 0.080 μm。分析原因, pH<0.5 时, 由于酸度较高, 形成的超微晶氟硅酸盐粒子在此条件下反而溶解, 没有达到蒙砂效果, 因而粗糙度与原玻璃基片的粗糙度相差不大; 随着 pH 值上升, 形成晶粒大小不均匀的氟硅酸盐并堆积于玻璃表面, 不能达到良好的蒙砂效果, 因而粗糙度较大; 当 pH=2.5 时溶液酸度适中, 形成的氟硅酸盐晶粒尺寸相近, 在玻璃表面堆积平整, 因而得到均一的, 粗糙度低的蒙砂玻璃; 当 pH>2.5 时, 溶液酸度减小, 又将形成晶

粒大小不均匀的氟硅酸盐, 从而使粗糙度升高。

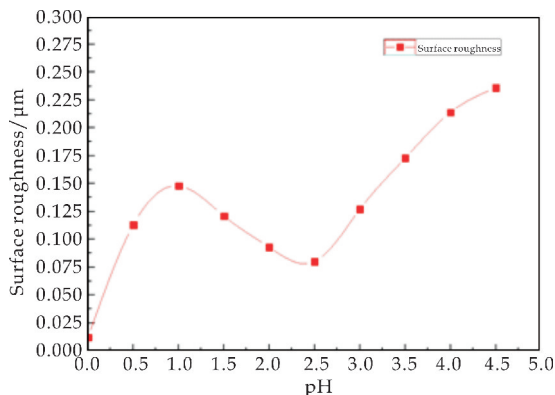


图 3 蒙砂液 pH 值对粗糙度的影响

综上所述, 本实验采用蒙砂时间 3 min, 蒙砂温度 24 °C, pH=2.5 作为玻璃蒙砂的最优工艺条件。

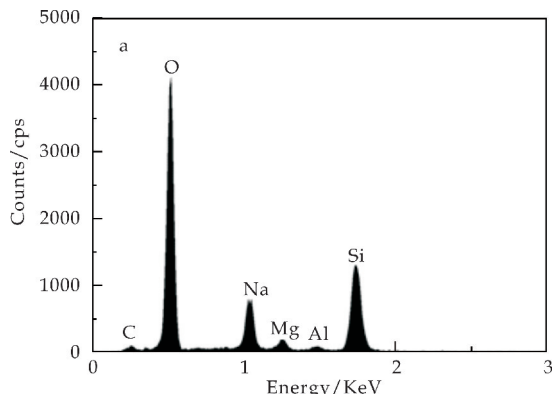
### 2.3 蒙砂玻璃表面形貌分析

为了了解蒙砂后玻璃表面状态, 在 pH=2.5, 温度为 24 °C, 蒙砂时间 3 min 的条件下, 采用最优蒙砂液配方对玻璃基板进行蒙砂处理, 通过 EDS、AFM、SEM 对玻璃表面进行测试分析, 探讨了玻璃防眩光的机理。

#### 2.3.1 EDS 分析

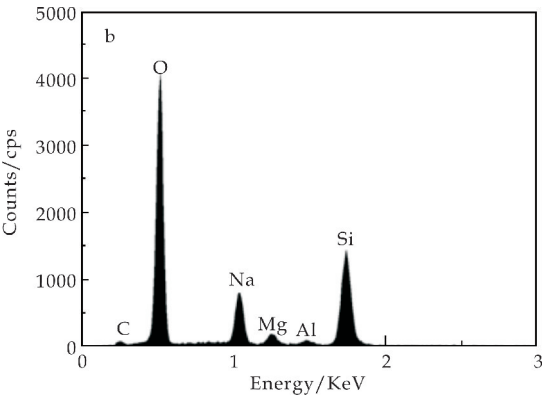
对蒙砂前后的玻璃基片进行 X 射线能谱分析, 得到玻璃表面各元素含量百分比 (质量百分比/%), 未蒙砂玻璃为 O : Na : Mg : Al : Si = 57.45 : 14.59 : 2.98 : 1.38 : 23.60, 蒙砂玻璃为 O : Na : Mg : Al : Si = 56.65 : 14.42 : 2.80 : 1.47 : 24.66, 对比可知蒙砂前后玻璃表面元素种类与含量无较大变化。

图 4(a)、(b) 分别为蒙砂前后玻璃基片 EDS 能谱图。由图 4 可看出, 蒙砂前后玻璃基片的能谱图基本相似, 各元素含量只有微量变化, O/Si 比例未产生明显变动, 玻璃整体结构未产生改变, 说明对玻璃进行蒙砂处理不会引进新元素, 不会改变玻璃原有的优良性能, 只仅仅在原玻璃基片表面形成同原玻璃基片成分相同的超微晶, 从而产生了防眩光效应。



(a) 蒙砂前玻璃基片 EDS 能谱图



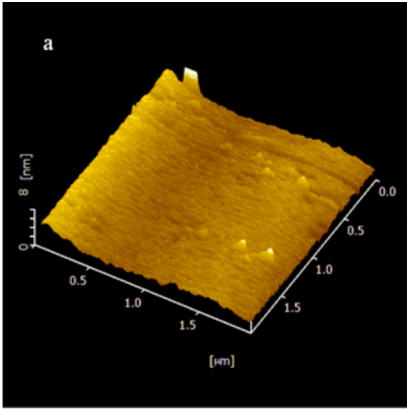


(b) 蒙砂后玻璃基片 EDS 能谱图

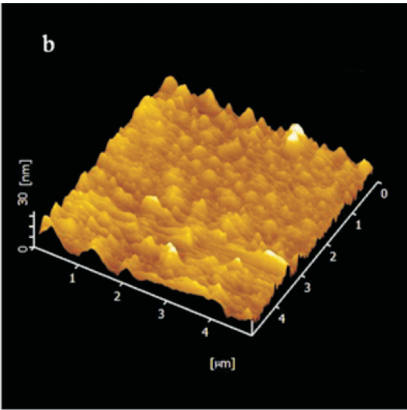
图 4 蒙砂前后玻璃基片 EDS 能谱图

2.3.2 AFM 分析

图 5(a)、(b)分别为玻璃基片表面蒙砂前后的 AFM 图. 由图 5(b)可知, 蒙砂作用让玻璃表面产生了许多大小不一的凹陷与凸起, 使得玻璃表面不再平滑, 当强光透过玻璃时不会直接透射出去, 而会由于这些凹陷与凸起产生折射, 降低光的强度, 达到其防眩光的目的<sup>[21]</sup>.



(a) 蒙砂前玻璃基片 AFM 图



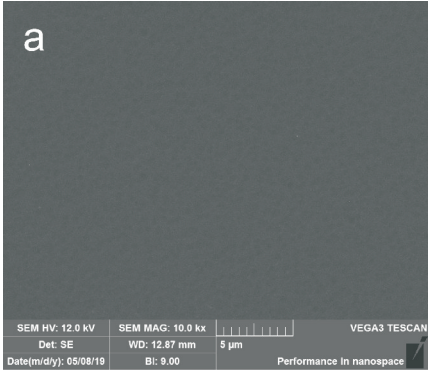
(b) 蒙砂后玻璃基片 AFM 图

图 5 蒙砂前后玻璃基片 AFM 图

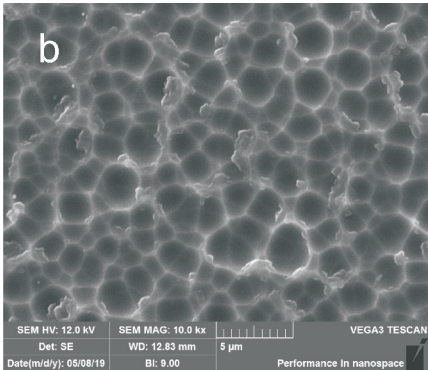
2.3.3 SEM 分析

图 6(a)、(b)分别为玻璃基片蒙砂前后表面 SEM 图, 图 6(c)为预备实验时玻璃蒙砂后表面

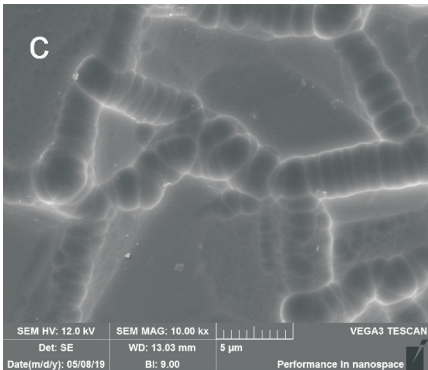
SEM 图. 由图 6(b)可以看出, 与蒙砂前相比, 蒙砂后玻璃表面形成了大量的氟硅酸盐晶体, 使得玻璃表面形成凹凸不平的结构, 与 AFM 中所表现的形貌相同, 由图 6(b)、(c)比较后可知, 采用优化方案后可使得蒙砂玻璃表面较平整, 均一性较好.



(a) 蒙砂前玻璃基片 SEM 图



(b) 蒙砂后玻璃基片 SEM 图



(c) 预备实验蒙砂后玻璃 SEM 图

图 6 蒙砂前后玻璃基片 SEM 图

2.3.4 防眩光机理

图 7 为玻璃蒙砂后对光的折射示意图. 蒙砂后玻璃表面形成了类似于凸透镜的微晶结构, 每个微晶粒子都可以看成是一个凸透镜<sup>[22]</sup>. 由图 7 可以看出, 当具有眩光性质的点光源光线通过蒙砂玻璃时, 等于通过由超微晶粒子形成的凸透镜, 从而成为柔和的平行光面光源, 使光的分散性提高, 消除了眩光, 有效地达到了防眩光的目的.

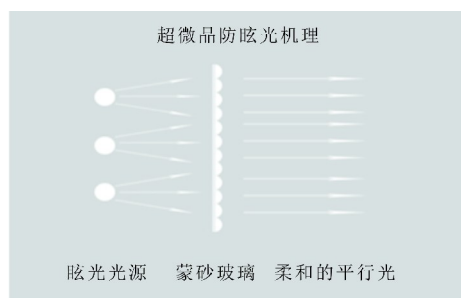


图 7 蒙砂后玻璃对光折射图

### 3 结论

(1) 采用正交试验确定了蒙砂液的最佳配方为(物质质量比)  $\text{NaF} : \text{KF} : \text{CaF}_2 : (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 : \text{K}_2\text{SO}_4 : (\text{NaPO}_3)_6 : \text{H}_2\text{O} = 45 : 7 : 0.8 : 0.8 : 0.6 : 0.6 : 280$ 。

(2) 采用最佳蒙砂液配方对玻璃进行蒙砂处理,以蒙砂后玻璃表面粗糙度为标准,研究外界主要因素对蒙砂效果的影响,选择出最佳的蒙砂工艺条件,蒙砂时间为 3 min,蒙砂温度为  $24\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH} = 2.5$ 。

(3) 采用不同方法对玻璃表面进行测试分析,EDS 分析显示蒙砂前后玻璃未引入新元素且表面组成元素质量比基本无变化;AFM 分析可知蒙砂玻璃表明形成凹凸不平结构,解释了玻璃的防眩光原理;SEM 分析可知蒙砂后玻璃表面平整,均一性好。

### 参考文献

- [1] 黄清森. 浅析平板显示行业发展现状与市场前景[J]. 中国科技投资, 2018(15): 289.
- [2] Meng Huiling, Li Xiasi. Selection and arrangement structure of the point support glass screen wall[J]. Applied Mechanics and Materials, 2013, 2 156(515): 888-891.
- [3] Pundlik Shrinivas, Yi Huaqi, Liu Rui, et al. Magnifying smartphone screen using google glass for low-vision users[J]. IEEE Transactions on Neural Systems and Rehabilitation Engineering: A Publication of the IEEE Engineering in Medicine and Biology Society, 2017, 25(5): 52-61.
- [4] J. David Rathnaraj, S. Sathish. Investigations on LM6 metal matrix composite with borosilicate glass reinforcement for aerospace applications[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2017, 247(1): 1-5.
- [5] Sun Yuancheng, Song Xuefu, Du Xiurong, et al. Influence of ionizing gas flow on structural homogeneity of type IV silica glass[J]. Key Engineering Materials, 2017, 4 348 (1 452): 409-413.

- [6] 林娜, 卢安贤. 等离子体显示屏用基板玻璃的研究现状[J]. 材料导报, 2004, 18(3): 44-46.
- [7] Lin Sushi. Microstructure and optical properties of  $\text{AlOx}$  thin films grown on  $\text{ZnO}$ -deposited glass[J]. Journal of Materials Research, 2013, 18(8): 1 943-1 949.
- [8] 杨侦, 张明宇. 玻璃幕墙建筑反射眩光的影响因素分析[J]. 照明工程学报, 2017, 28(3): 51-56.
- [9] 钟璐阳. 玻璃幕墙的光污染问题研究[J]. 大科技, 2016 (30): 321.
- [10] Someswar Datta, Sumana Das. A new high temperature resistant glass-ceramic coating for gas turbine engine components[J]. Bulletin of Materials Science, 2005, 28 (7): 689-696.
- [11] 王承遇, 陶瑛. 化学蒙砂玻璃(一)[J]. 玻璃与搪瓷, 1999(1): 55.
- [12] 王承遇, 陶瑛. 化学蒙砂玻璃(二)[J]. 玻璃与搪瓷, 1999(2): 59.
- [13] 王承遇, 陶瑛. 化学蒙砂玻璃(三)[J]. 玻璃与搪瓷, 1999(3): 63.
- [14] Park Sangkwon, Kim Hye Sun. Fabrication of silica nanoparticle double layers on glass substrate and their antireflective properties[J]. Science of Advanced Materials, 2016, 8(1): 69-74.
- [15] Buskens Pascal, Burghoorn Marieke, Mourad, et al. Antireflective coatings for glass and transparent polymers[J]. Langmuir: The ACS Journal of Surfaces and Colloids, 2016, 32(27): 6 781-6 793.
- [16] Yan Yuan, Yang Chen, Hong Renjie, et al. Preparation, durability and thermo stability of hydrophobic antireflective coatings for solar glass covers[J]. Solar Energy, 2015, 118: 222-231.
- [17] Olga Sidelnikova, Aleksey Salanov. Surface structure of glass surfaces treated with the new frosting paste[J]. European Journal of Glass Science and Technology, Part A: Glass Technology, 2008, 49(4): 179-182.
- [18] 韩伟军, 韩文爵, 罗春炼. 无反射蒙砂玻璃[J]. 玻璃, 2014, 41(12): 46-51.
- [19] 王微. 晶体及其生长理论[J]. 活力, 2010(23): 90.
- [20] 杨梅, 董湘怀, 杜继涛, 等. 基于晶体塑性理论的孔洞生长行为研究[J]. 固体力学学报, 2012, 33(1): 17-25.
- [21] Huang Yingyin, Marino Menozzi. Effects of discomfort glare on performance in attending peripheral visual information in displays[J]. Displays: Technology and Applications, 2014, 35(5): 240-246.
- [22] George Barbastathis. New surface treatment to produce anti-glare water and dust repellent glass[J]. Advanced Coatings & Surface Technology, 2012, 25(6): 11.

【责任编辑: 陈佳】

\* 文章编号:2096-398X(2019)06-0137-05

# 超临界流体 Z 型并联管组流动特性实验研究

赵 于<sup>1,2</sup>, 胡晓玮<sup>1</sup>, 刘红杨<sup>1</sup>, 刘云云<sup>1</sup>, 毕勤成<sup>2</sup>

(1. 陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 西安交通大学 动力工程多相流国家重点实验室, 陕西 西安 710049)

**摘 要:**并联管组是动力、化工、石油及能源工程中常用的重要部件,本文以 Z 型并联管组为研究对象,以常规  $\phi 25\text{ mm}$  圆管与六头内螺纹管作为模型支管,系统地研究超临界流体在 Z 型管中流动时,质量流速、压力、热负荷偏差、管型结构等复杂因素对其流动特性的影响机制,特别利用高温质量流量计对由热负荷偏差引起支管流体自补偿特性进行了研究,实验结果对于传热设备中 Z 型并联管组的设计具有重要意义.

**关键词:**超临界流体; Z 型管组; 流动特性; 偏差实验  
**中图分类号:**TK124      **文献标志码:**A

## Experimental study on flow characteristics of supercritical fluid Z-parallel tube sets

ZHAO Yu<sup>1,2</sup>, HU Xiao-wei<sup>1</sup>, LIU Hong-yang<sup>1</sup>, LIU Yun-yun<sup>1</sup>, BI Qin-cheng<sup>2</sup>

(1. College of Mechanical and Electrical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. National Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

**Abstract:**Parallel pipe sets are important components commonly used in power, chemical, petroleum and energy engineering. In this paper, Z-parallel pipe sets are taken as research objects, and conventional  $\phi 25\text{ mm}$  round pipes and six internal threaded pipes are used as model branch pipes to systematically study supercritical fluids. When flowing in a Z-tube, the influence mechanism of complex flow factors such as mass flow rate, pressure, heat load deviation, and tubular structure on its flow characteristics, especially the use of high-temperature mass flowmeter for self-compensation of branch fluid caused by thermal load deviation research and experimental results are of great significance for the design of Z-parallel tube sets in heat transfer equipment.

**Key words:**supercritical fluid; Z-parallel tube sets; flow characteristic; deviation experiment

# 0 引言

在火电、核电、石油、化工等能源动力工程中,广泛存在着流体用于进行动量传递、能量传递以及热量传递的分流与汇集管路结构<sup>[1]</sup>,如超临界直流锅炉水冷壁结构,过热器结构、核电水回路结构、化工设备中各种换热器结构等,当流体进行"三传"过程时,由于分流装置结构原因,均会出现一定程度的流量、能量以及热量偏差,而 Z 型并联管组是上述结构中应用最广泛、最重要的结构之一. 国内学者<sup>[2-4]</sup>如西安交通大学杨冬、朱玉琴等人通过实验及数值计算研究锅炉水冷壁流体流量分配及热偏差问题,而国外学者<sup>[5-8]</sup>较多的通过数值计算研究单相水在 Z 型并联管组水动力问题,但目前 Z 型并联管组中流体流动特性研究仍多集中于常规流体,得结论应用有限,而由于超临界流体自身具有的高传热效率、强氧化及腐蚀等性质,越来越多被用于上述工业中,且超临界流体在临界点处由于密度突变,对流动参数测量设备要求高等问题均显出超临界流体流动特性研究的复杂性. 通过以上考虑,本次实验基于西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室,高温高压气水两相实验平台,应用极限温度为 400 °C 的高温质量流量计研究超临界流体在 Z 型并联管组中流量分配偏差这一典型流动特性问题,阐释质量流速、压力、热负荷偏差及管型结构等影响因素与偏差现象的影响机制,实验结果对于解决流体在分流中出现的流量偏差等问题具有重要的意义.

# 1 Z 型管组分配理论基础

如图 1 所示,因沿集箱长度方向流体质量流量持续变化,故无法用伯努利方程式来分析沿集箱长度的静压变化. 据水动力计算标准方法中应用动量方程来建立集箱内静压分布的函数表达式,并通过试验提出两种集箱的静压变化系数的计算公式.

对图 1 所示的分配集箱取一单位长度  $\Delta x$ ,  $\Delta x = \frac{L}{n}$ . 如图 2 所示,在界面 A'-A'' 及 B'-B'' 所构成的控制容积中列出  $x$  方向的质量守恒和动量守恒方程式.

质量守恒方程:

$$\rho A_f w_f = \rho A_f \left( w_f + \frac{dw_f}{dx} \Delta x \right) + \rho A_c w_{fy} \quad (1)$$

式(1)中: $\rho$ —流体密度,  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ;  $A_f$ —Z 型分配集箱中流通面积,  $\text{m}^2$ ;  $A_c$ —Z 型分配集箱中支管

流通面积,  $\text{m}^2$ ;  $w_f$ —分配集箱中流体轴向流速,  $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $w_{fy}$ —分配集箱支管中流体径向分流流速,  $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ .

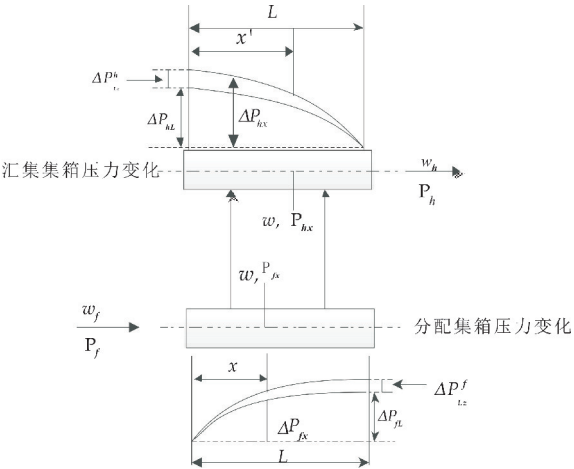


图 1 Z 型布置分配与汇集集箱中压力变化图

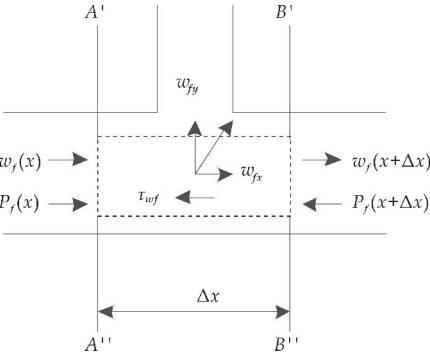


图 2 Z 型分配集箱中流体流动分析图

动量守恒方程:

$$P_f A_f - \left( P_f + \frac{dP_f}{dx} \Delta x \right) A_f - \tau_{wf} \pi D_f \Delta x = \rho A_f \left( w_f + \frac{dw_f}{dx} \Delta x \right)^2 - \rho A_f w_f^2 - \rho w_{fx} \frac{dw_f}{dx} \Delta x \quad (2)$$

式(2)中: $P_f$ —分配集箱轴向进口压力, Pa;  $\tau_{wf}$ —分配集箱内部摩擦切应力,  $\tau_{wf} = f_f \rho (w_f^2/8)$ , Pa;  $w_{fy}$ 、 $w_{fx}$ —分配集箱流经支管分流后径向、轴向速度,  $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $D_f$ —分配集箱内直径, mm.

将  $\tau_{wf} = f_f \rho (w_f^2/8)$ ,  $w_{fx} = C_f w_f$  带入式(2)进行化简,并忽略  $\Delta x$  的二次高阶可得到式(3),即

$$\frac{1}{\rho} \frac{dP_f}{dx} + \frac{f_f}{2D_f} w_f^2 + (2 - C_f) w_f \frac{dw_f}{dx} = 0 \quad (3)$$

式(1)、(3)就是 Z 型布置分配集箱中能量与动量守恒方程式.

并联管组支管系统中流量分布均匀,沿其流动方向单位长度令为  $X$ , 大小为  $x/L$ , 则分配集箱中  $x$  点处流速大小为

$$w = w_f \left( 1 - \frac{x}{L} \right) = w_f (1 - X) \quad (4)$$



将上述假定应用于式(3),积分整理后可得分配集箱中  $x$  点处与进口处两点的静压差值,其大小也为此处流体静压力大小变化的数值  $\Delta P_{fx}$

$$\Delta P_{fx} = P_{fx} - P_f = \frac{\rho \omega_f^2}{2} \{ (2 - C_f) [1 - (1 - X)^2] - \frac{f_f L}{3 D_f} [1 - (1 - X)^3] \} \quad (5)$$

当  $x=L$ , 即  $X=1$  时,得到分配集箱中最大静压差  $\Delta P_{fL}$  的计算式

$$\Delta P_{fL} = \frac{\rho \omega_f^2}{2} \left[ (2 - C_f) - \frac{f_f L}{3 D_f} \right] = K_f \frac{\rho \omega_f^2}{2} \quad (6)$$

式(6)中: $K_f$  为分配集箱静压变化系数,即进入支管的流体部分在分流前所有具有的轴向动量转化为分配集箱中流体静压的动量变化系数,由试验确定,一般取值范围为  $0.41 \sim 0.95$ ,  $C_f = 1.24$ , 则有

$$K_f = (2 - C_f) - \frac{f_f L}{3 D_f} = 0.76 - \frac{f_f L}{3 D_f} \quad (7)$$

在 Z 型集箱系统分配集箱中,流体流动的阻力特性决定着其自身流动时产生的压力与流体静止时产生的压力如何转换及转换的程度,即随着  $f_f L / D_f$  的增大,动压力与静压力之间转化的程度逐渐降低. 对式(5)简化得到  $x$  点出流体静压力简化公式. 如图 1 所示的分配集箱中的压差关系,根据式(4)和(6)得到分配集箱内静压变化值  $\Delta P_{fx}$ , 其值为

$$\Delta P_{fx} = \Delta P_{fL} - \Delta P_x = K_f \frac{\rho \omega_f^2}{2} - K_f \frac{\rho \omega_f^2}{2} = \Delta P_{fL} X (2 - X) \quad (8)$$

## 2 实验系统

本实验在西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室高压汽-水两相流试验台完成. 实验台系统简图如图 3 所示,该试验台使用去离子水为试验所用工质,实验系统动力装置为一台最高压力 40 MPa,最高流量为  $4.2 \text{ t} \cdot \text{h}^{-1}$  的三柱塞泵. 柱塞泵对试验用水进行升压以满足试验的需要,升压为两路,一路为旁路系统,主要作用是调节主路的压力与流量;另一路为主路,在主路上装有调节阀以调节主路流量与压力,质量流量计用于测量预热段进口流量,经过调节后的水进入再生换热器,再经过预热段,在预热段用五台变压器对其进行加热,加热后的汽-水两相工质进入试验段,整个试验段采用三点式加热方式,将铜辫用作导线,将铜极板分为三个部分一次连接到垂直加热段上,整个试验段分为垂直加热试验段与垂直绝热试验段两部分,

预热段进口两相流体经过垂直加热段的进一步加热使工质变为过热蒸汽. 经过试验段的工质经过测量后再次进入换热器后进入冷却器对其进行冷却,冷却后的工质经过调节后降为常温常压,之后经转子流量计后回到试验水箱. 整个试验系统均为不锈钢构成,材料为 1Cr18Ni9Ti. 整个实验系统预热段部分采用 5 台 100 kW 与两台 180 kW 的变压器,再加上换热器余量回收,整个试验系统加热功率可以达到 1 MW,可以满足此次试验的要求. 实验段支管材质为 1Cr18Ni9Ti,尺寸为  $\phi 25 \text{ mm}$ ,分配管尺寸为  $\phi 40 \text{ mm}$ ,长 2 400 mm,支管间距 800 mm.

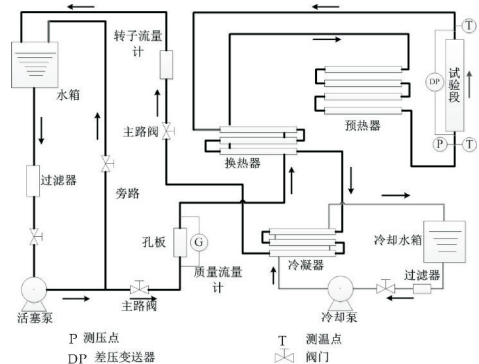


图 3 高温高压汽-水两相流试验系统图

## 3 结果及分析

### 3.1 流量分配偏差定义

超临界流体在分配集箱中分配流动的过程,既是一种复杂分流流动过程,又是一种变质量的流动过程. 研究超临界流体在分配集箱并联管组各支管内流量分配的问题,本质上就是要计算出流体在并联系统各支管内的流量问题,用流量偏差系数  $\delta_{Li}$  来表示各支管内的流量大小,则其  $\delta_{Li}$  值大小按下式计算:

$$\delta_{Li} = \frac{m_i}{\bar{m}} \quad (9)$$

式(9)中: $\delta_{Li}$ —流量偏差系数; $m_i$ —并联管组系统中支管内质量流量,  $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $\bar{m}$ —并联管组系统中各支管内质量流量的理论平均值,  $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$ .

用并联管组中流量最大偏差系数  $\Delta \delta_L$  表示垂直并联管组中流量偏差的最大值.

$$\Delta \delta_L = (\delta_{L\max} - \delta_{L\min}) \quad (10)$$

式(10)中: $\delta_{L\max}$ —并联管组系统中支管内最大流量偏差值; $\delta_{L\min}$ —并联管组系统中支管的最小流量偏差值; $\Delta \delta_L$ —并联管组系统中支管最大流量与最小流量偏差值的差值.

### 3.2 质量流速、压力的影响

由流体动量方程分析可知,分配管中由于流体静压增加,汇集管中流体静压减小,故支管中压差存在差别即流量分配均在差别.图 4 和图 5 为不考虑热负荷作用下,仅考虑质量流速、压力等因素对 Z 型管组支管中流体流量偏差的影响.

如图 4 所示,本文以超临界直流锅炉水冷壁内流体流动工况为实验依据,流体质量流速从 600 至 1 200 的变化过程中,分配管与汇集管中流体单位静压增加,支管 1 与支管 2 中压差增加,流量增加,但由流体静压分布曲线可知,分配为非均匀分布,故两支管流量偏差进一步增加,实验结果与理论分析一致,且质量流速对于 Z 型管组流体流量分布有较大影响.

而图 5 所示流体入口压力对流量分配的影响,由流体动力学方程可知,在相同入口压力条件下,支管压差由流体动量方程决定,所以入口压力对于流量分配偏差的影响可以忽略,实验结果与理论分析一致.

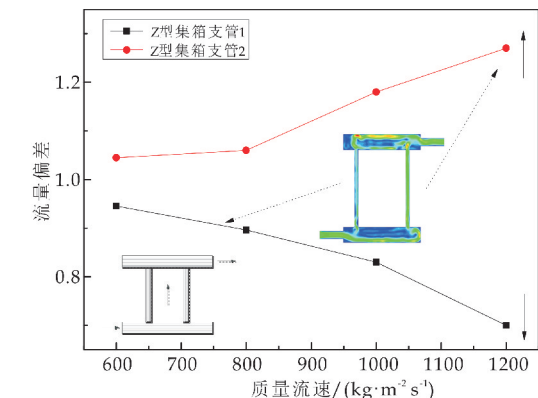


图 4 质量流速的影响

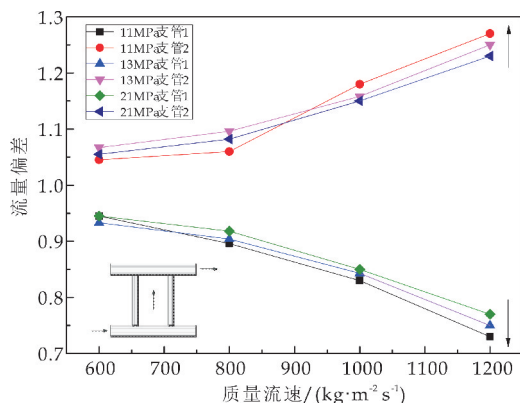


图 5 压力的影响

### 3.3 热负荷偏差的影响

在传热设备中由于结构方式、流体流动等复杂原因会造成并联管组中部分支管存在热偏差现象,

基于此选取极限温度为 400 ℃ 高温质量流量计,入口压力为 11 MPa、质量流速  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 、热流密度  $q=50 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$  以及不均匀加热比  $i=1.5/1$  这一典型工况研究热偏差对于流量偏差的影响.

图 6 所示为 Z 型集箱系统并联管组支管中单相流体流量分配受热负荷影响变化图.从图 6 可知,在开始阶段,由于 Z 型并联管组内支管 1 与支管 2 存在着一定的流量偏差,通过  $i=1.5/1$  对两支管加热,当随着分配集箱中入口流体质量含气率即干度逐渐增加,当流体温度接近其饱和温度,据流体力学动量方程及传热学理论可知支管 1 中流体流量逐渐减少,而支管 2 中流量逐渐增多,故两支管之间的流量偏差值进一步增大,此为管中流体自补偿特性.此时改变不均匀加热方式,减小两支管中流体温差,当入口流体温度达到其饱和温度时,单相流体逐渐向汽-液两相流体变化,流体密度差减小,两支管中流量偏差减小. Z 型管组系统中两支管间工质质量流量会得到一定的恢复,管间流量分配不均匀情况会得到一定的改善.

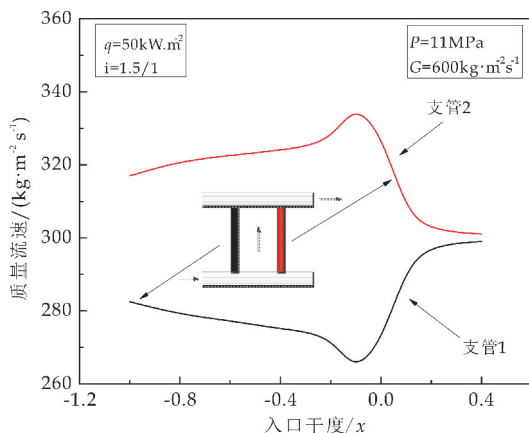


图 6 Z 型管组并联支管流量分配  
受热负荷影响

### 3.4 管型结构的影响

在电厂锅炉、化工换热器等设备中为了增加热传递面积,往往采用多种复杂结构连接管路,此结构在增加流体受热面基础上同时对管内流体流动特性有一定的影响,为了分析管型结构对流量分配的影响,本次选取锅炉系统中常用的内螺纹结构作为模型研究.

图 7 为六头内螺纹管管型结构简图,表 1 为内螺纹管参数名称及尺寸.图 8(a)~(d)均表示在相同参数条件下,Z 型管组系统支管为光管及内螺纹管时管内工质流量偏差随集箱引入管内工质质量流速的变化情况,从图中可以明显看出,当支管结构为光管时,两管间流量偏差较大,压力不变时,

随着质量流速的增加其流量偏差增大;当支管结构换为内螺纹管时,相同干度条件下,支管间流量偏差减小,在较高压力时,流量偏差波动较小.

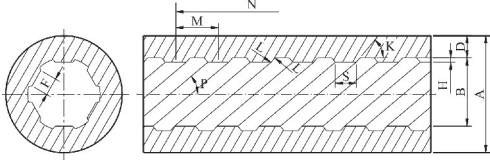
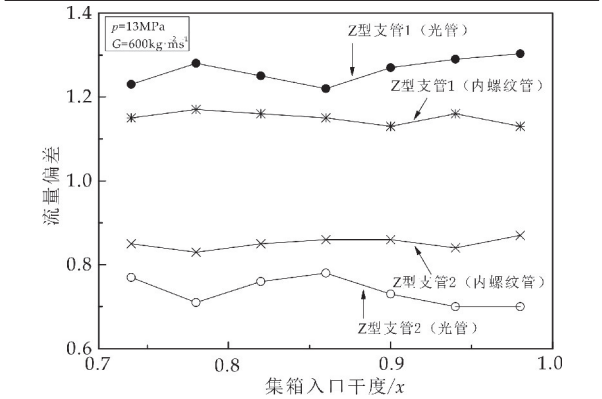


图 7 内管螺纹管型结构简图

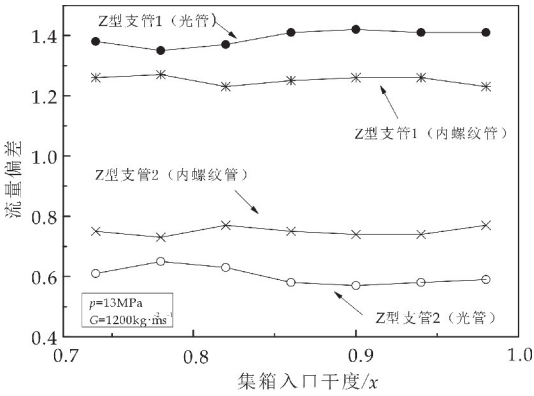
所以,通过分析可知,当 Z 型管组并联支管采用内螺纹管时可以有效的降低支管间的工质流量偏差,一个可能原因是在相同规格下,内螺纹管中工质的摩擦阻力要高于在光管中的阻力,内螺纹管中单相水阻力平方区摩擦阻力系数是相同规格的光管的 56.7%. 故支管较高的摩擦阻力使得分配集箱工质静压曲线变化更平缓,使得两相工质在分配集箱中相分配的更加均匀,其效果类似于光管结构中加装节流圈的作用. 但是,内螺纹管由于较高的摩擦阻力,复杂的结构,使得完全用内螺纹管来代替光管会造成额外的能源消耗,整个设备的经济性也会进一步降低.

表 1 内螺纹管参数

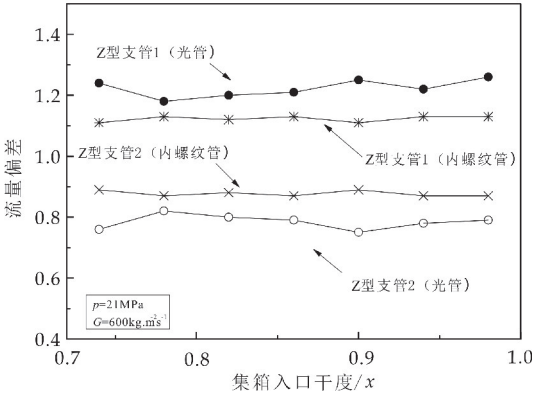
| Item          | Value                |
|---------------|----------------------|
| Material      | SA-213 T12 steel     |
| A:外径/mm       | 31.80±0.15           |
| B:大内径/mm      | 18.60±0.15           |
| D:最大壁厚/mm     | 6.00                 |
| E:螺纹头数        | 6                    |
| F:螺纹顶宽(周向)/mm | 4.8(reference value) |
| S:螺纹顶宽(轴向)/mm | 5.72±1.30            |
| H:螺纹高度/mm     | 1.20±0.30            |
| K:螺纹侧边角度/(°)  | 50±15                |
| L:螺纹角半径/mm    | 0.13~1.3             |
| M:螺距/mm       | 11.61±3.18           |
| N:导程/mm       | 69.64±19.1           |
| P:螺旋升角/(°)    | 40(reference value)  |



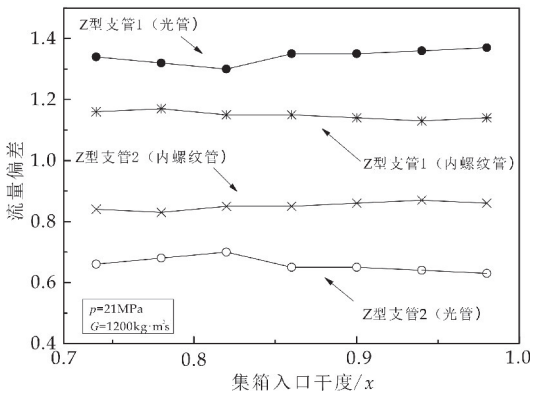
(a)  $p=13\text{ MPa}$ ,  $G=600\text{ kg}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$  工况



(b)  $p=13\text{ MPa}$ ,  $G=1\,200\text{ kg}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$  工况



(c)  $p=21\text{ MPa}$ ,  $G=600\text{ kg}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$  工况



(d)  $p=21\text{ MPa}$ ,  $G=1\,200\text{ kg}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$  工况

图 8 管形结构对 Z 型集箱支管流量分配的影响

4 结论

(1)不考虑热负荷作用,仅仅考虑流体质量流速及入口压力对超临界流体在 Z 型并联管组流量偏差影响,实验结果与理论方程分析相一致,其中质量流速对于偏差影响较大,随着质量流速的增加,Z 型管组支管中流体流量偏差增大,而压力影响结果可以忽略.

(下转第 159 页)



\* 文章编号:2096-398X(2019)06-0142-05

# 变压器用散热器数值模拟和结构优化

张 勇<sup>1</sup>, 马玉龙<sup>1,2</sup>, 王永庆<sup>2</sup>, 朱 超<sup>2</sup>, 徐天光<sup>1,2</sup>, 傅金柱<sup>2</sup>

(1. 陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 国网陕西省电力公司 电力科学研究院, 陕西 西安 710100)

**摘 要:**利用 CFD 对变压器用散热器进行温度场的数值模拟,在单一变量原则下,改变散热器片数、通道油量分布、削肩角度等结构.通过对温度场的模拟,将不同结构的模拟结果与原结构模拟结果进行比较,表明随着片数的增加,散热器的总散热量也在增加,但是增加量在逐渐减弱;其次,改变通道油量分布在一定程度上总散热量都在增加,但是中间窄两边宽结构有更好的散热能力;削肩角度在  $0^{\circ} \sim 10^{\circ}$  范围内可以增加总散热量.通过对散热器结构进行优化设计,并对散热器内部温度场进行研究,研究结果可为变压器用散热器的设计提供参考.

**关键词:**片式散热器; 结构优化; 数值模拟

**中图分类号:** TM411

**文献标志码:** A

## Numerical simulation and structural optimization of radiator for transformer

ZHANG Yong<sup>1</sup>, MA Yu-long<sup>1,2</sup>, WANG Yong-qing<sup>2</sup>, ZHU Chao<sup>2</sup>,  
XU Tian-guang<sup>1,2</sup>, FU Jin-zhu<sup>2</sup>

(1. College of Mechanical and Electrical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Electric Power Research Institute, State Grid Shaanxi Electric Power Company, Xi'an 710100, China)

**Abstract:** CFD was used for the numerical simulation of the temperature field of the radiator for transformer. Under the principle of single variable, the number of radiator plates, channel oil distribution, shoulder angle and other structures were changed. Through the simulation of temperature field, the simulation results of different structures are compared with those of the original structure. It is shown that the total heat loss of the radiator increases with the increase of the number of plates, but the increase gradually weakens. Second, change the channel of oil distribution to a certain extent, the total heat release are increasing, but the middle on both sides of the narrow structure has better heat dissipation capacity, and the shoulder angle can increase the total heat dissipation in the range of  $0^{\circ} \sim 10^{\circ}$ . The structure of the radiator is optimized and the internal temperature field of the radiator is studied.

\* 收稿日期:2019-05-15

作者简介:张 勇(1966—),男,陕西大荔人,副教授,硕士生导师,研究方向:化工复杂流体流动及强化传热



**Key words:** chip radiator; structural optimization; numerical simulation

## 0 引言

变压器在运行过程中,内部的金属构件绕组和铁芯会产生损耗,这些损耗不可逆的转变成热量,从而使得绕组、铁芯、变压器油的温度上升<sup>[1,2]</sup>. 为了保证变压器安全可靠运行,必须采取有效措施来强化散热. 由于片式散热器在变压器运行中的重要性,学者们对其做了较多的研究<sup>[3-8]</sup>.

目前,针对变压器用散热器的结构优化,朱建跃<sup>[9]</sup>利用数值模拟方法对散热器的长度进行结构优化,发现随着散热器长度的增加,有效散热面积增大,散热器的散热性能呈现先增强后减弱的趋势. 梁义明等<sup>[10]</sup>通过对整体削肩角度进行改造,利用数值模拟,分别对 0°、10°、20°、30°进行散热研究,总结出随着角度的增大,换热效率先增大后减小. 邵志伟等<sup>[11]</sup>对散热器片数进行结构优化,通过模拟发现随着散热器片数的增加,散热效率先增加后平缓. 张霞等<sup>[12,13]</sup>通过对散热器油流通道进行结构优化并进行模拟,发现当流量分布为两边多中间少且呈阶梯状,并且对称流道中流量相当时,整体散热效果达到最好.

虽然学者们对散热器结构进行优化研究,但对综合结构的优化研究较少. 本文利用 CFD 对片式散热器内部温度场进行研究. 利用控制变量法,在保持其他基本条件不变的情况下,通过对散热器片数、通道油量分布、削肩角度等结构分别进行模拟,并对综合结构进行对比分析,从而得到最优结构,研究结果可为变压器用散热器的设计提供参考.

## 1 模型的建立

### 1.1 物理模型

自然循环的片式散热器由集油管、散热片等组成. 由于温度差引起密度差,油在变压器和散热器内进行自然循环,变压器油在重力作用下从上集油管沿各散热片自上而下流动,汇集于下集油管. 变压器用散热器结构如图 1 所示,散热器片宽为 520 mm,片高为 1 500 mm,油道分布厚度为 9 mm,上下油管采用 Φ90 mm 的长管,单组散热器由 24 片组成,片间距为 45 mm.

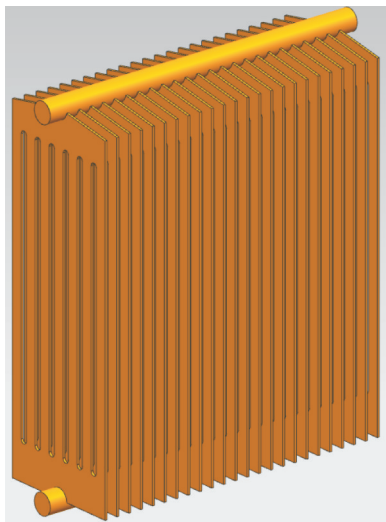


图 1 散热器结构图

### 1.2 计算流体力学基本控制方程

变压器油在散热器内部流动过程中,必须遵循基本物理规律,即必须满足质量守恒定律、动量守恒定律以及能量守恒定律<sup>[14]</sup>. 基本方程如下:

连续性方程:

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho w)}{\partial z} = 0$$

动量守恒方程:

$$\rho \left( u \frac{\partial \mu}{\partial x} + v \frac{\partial \mu}{\partial y} + w \frac{\partial \mu}{\partial z} \right) = \mu \nabla^2 u - \frac{\partial p}{\partial x} + S_x$$

$$\rho \left( u \frac{\partial \mu}{\partial x} + v \frac{\partial \mu}{\partial y} + w \frac{\partial \mu}{\partial z} \right) = \mu \nabla^2 v - \frac{\partial p}{\partial y} + S_y$$

$$\rho \left( u \frac{\partial \mu}{\partial x} + v \frac{\partial \mu}{\partial y} + w \frac{\partial \mu}{\partial z} \right) = \mu \nabla^2 w - \frac{\partial p}{\partial z} + S_z$$

能量守恒方程:

$$\rho c \left( u \frac{\partial T}{\partial x} + v \frac{\partial T}{\partial y} + w \frac{\partial T}{\partial z} \right) = k \nabla^2 T + Q$$

上述式中: $u, v, w$  为变压器油沿  $x, y, z$  方向的速度分量; $S_x, S_y, S_z$  为源项; $T$ —变压器油温度; $\nabla$ —调和算子; $P$ —变压器油压力; $\mu$ —运动粘性系数; $\rho$  为变压器油密度; $k$ —导热系数; $Q$ —微元生热量; $c$ —比热容.

### 1.3 基本假设

在分析过程中,需做如下基本假设:

- (1) 变压器油为三维不可压、稳态,并且流动充分.
- (2) 变压器油的热物性参数随温度呈线性变化.
- (3) 热平衡状态下,油的温度分布不随时间变化.
- (4) 外界空气温度恒定.

## 2 网格无关性及实验验证

## 2.1 网格无关性验证

网格划分是温度场仿真模拟的关键,本模型采用网格划分软件 ANSYS Meshing 进行网格划分,由于散热器散热片较薄,因此散热片上单个单元的大小尽量设置小一点,且需要在进出口处添加边界层. 网格类型为混合的四面体和六面体网格,最后散热器组网格划分节点为 677 931 个,网格总数为 240 万以上. 为了验证计算模型网格的准确性,以出口油温为衡量指标,建立数值模型,网格数量分别采用 971 562、1 224 927、1 862 591、2 054 837、2 516 283、2 947 159 进行网格无关性验证. 如图 2 所示,当网格数量高于 200 万时,出口油温已经趋于稳定,为了计算结果的准确性,所以采用网格数量为 2 516 283 进行计算.

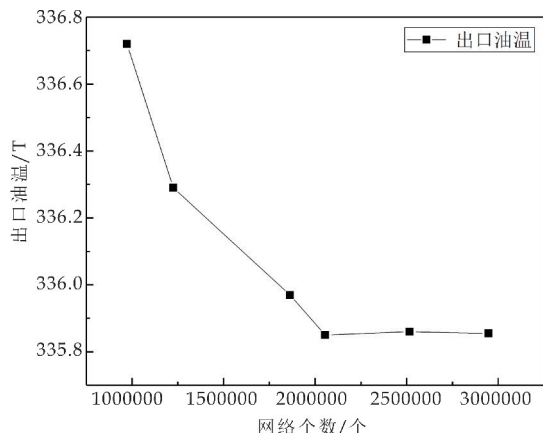


图 2 网格无关性验证曲线

## 2.2 实验验证

为了验证模拟过程的可靠性及准确性,将本文采用的数值模拟方法来验证文献[15]的实验结果. 如图 3 所示,单片散热器散热量的模拟结果均高于实验结果,推测误差来源是由于模拟的空气温度恒定而实验的空气温度不能保持稳定导致的. 误差维持在 1.93%~3.29%之间,表明该数值模拟具有一定的可靠性,可为变压器用散热器结构优化提供一定的参考.

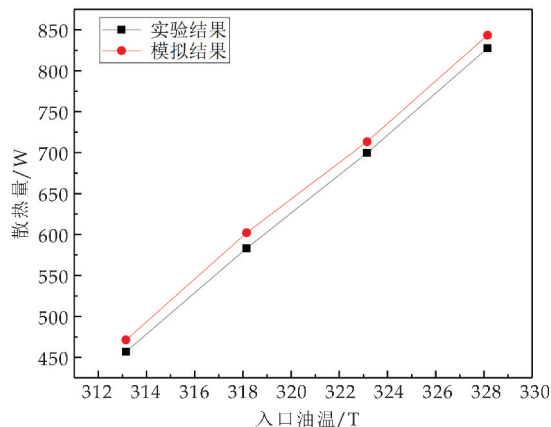


图 3 模拟结果与实验结果对比

## 3 边界条件

(1)入口边界条件. 初始入口速度定为 0.1 m/s,温度设定为 353 k.

(2)出口边界条件. 由于散热器出口处的参数未知,所以采用自由出口边界条件.

(3)变压器油的物性参数与温度  $t$  的函数如下所示:

$$\rho = -0.59t + 1\,038.16$$

$$C_p = 5.045\,3t + 413.176$$

$$\lambda = -6.5 \times 10^{-5}t + 0.143\,2$$

(4)壁面边界类型选择 wall,并设置散热片壁面传热系数为  $8\text{ W/m}^2 \cdot \text{k}$ ,周围空气的温度设置为 298 K. 采用 Pressure-velocity coupling SIMPLE method,初始化后开始仿真计算.

## 4 数值计算结果分析

### 4.1 片数对散热性能的影响

不同片数的散热器温度场分布情况如图 4 所示. 由图 4 可知,散热器片数的差异对散热器散热性能的影响较大,散热器片数较少时,散热量低,但随着片数的逐渐增加,温度场分布逐渐稳定.

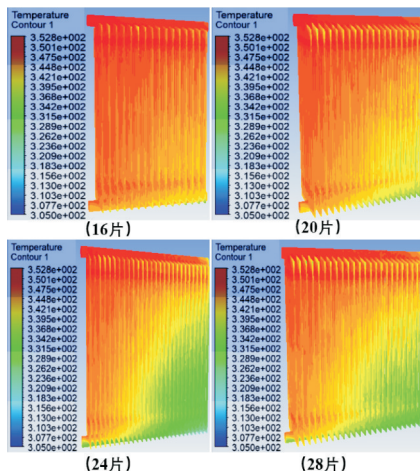


图 4 片数对照组温度场分布图

由文献[16,17]可知散热器组的有效散热面积为  $S_D = 2k_p k_j B H N$ ,其中  $k_p$ 、 $k_j$  分别为片数修正系数、片距修正系数; $B$ 为片宽; $H$ 为片高; $N$ 为片数. 可计算出具体数据如表 1 所示. 从计算结果看出,随着散热器片数的增加,总散热量在不断的增加,但总传热系数却随着片数的增加而不断下降.

图 5 是散热器上下集油管的速度矢量图. 由图 5 可以看出,上集油管的油流速度逐渐减小,这是因为随着片数的增加,内部油流的动力消耗会逐渐增加,从而使变压器油的流动速度逐渐降低,造成变压器油流侧的对流换热系数减小,导致片式散热器的综合传热系数减小.

表 1 片数对照组结果统计表

| 片数 | 出口油温<br>$t_2/T$ | 散热面积<br>$A/m^2$ | 总散热量<br>$\Phi/W$ | 总传热系数<br>$K$ |
|----|-----------------|-----------------|------------------|--------------|
| 16 | 342.68          | 23.48           | 9 361.95         | 38.64        |
| 20 | 339.27          | 28.90           | 11 128.81        | 28.05        |
| 24 | 335.84          | 33.97           | 12 615.10        | 21.64        |
| 28 | 333.16          | 38.79           | 13 989.23        | 18.18        |

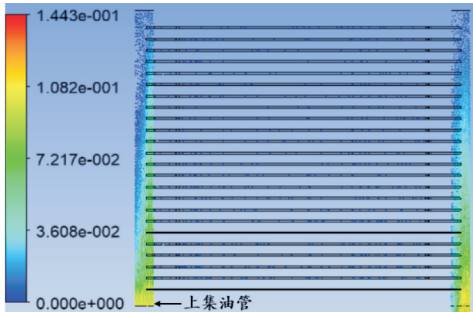


图 5 散热器集油管速度分布图

4.2 通道油量分布对散热性能的影响

变压器用散热器的通道油量分布一般情况下是均匀的,但是由于变压器油在流动过程中会受到阻力的影响,导致实际情况下变压器油流经各个通道时的流量是不相等的,从而造成油道不能充分发挥散热作用.现提出如图 6 所示两种不同油流通道结构:(a)中间窄两边宽、(b)中间宽两边窄.

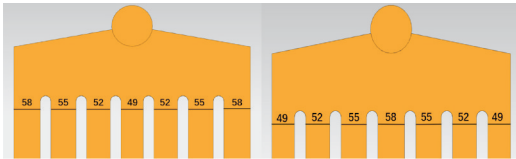


图 6 通道分布结构示意图

不同通道油量分布的散热器温度场分布情况如图 7 所示,由图 7 可知,改变散热器的通道油量分布,散热器的散热性能在一定程度上都能得到加强.具体数据如表 2 所示.对于(a)结构的通道油道油量分布情况,散热器外侧部分与空气接触良好,且能与初始温度的空气进行充分的换热,从而使散热量增加.对于(b)结构油道,由于中部增大的油道减小了油流流动阻力,加快内部变压器油的流动速度,所以总散热量增加.但是,变压器油流动速度对散热器散热性能的影响弱于散热器外侧与空气充分换热的效果.所以油流通道(a)结构换热效果强于(b)结构换热效果.

表 2 通道油量分布对照组结果统计表

| 通道分布 | 出口油温<br>$t_2/T$ | 散热面积<br>$A/m^2$ | 总散热量<br>$\Phi/W$ | 总传热系数<br>$K$ |
|------|-----------------|-----------------|------------------|--------------|
| a    | 335.12          | 33.97           | 13 221.36        | 21.77        |
| b    | 335.47          | 33.97           | 12 947.62        | 21.74        |
| 原型   | 335.84          | 33.97           | 12 615.10        | 21.64        |

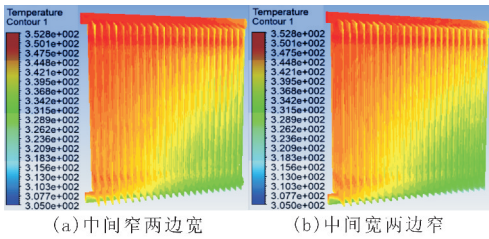


图 7 通道流量分布温度场云图

4.3 削肩角度对散热性能的影响

对散热器削肩就是将上集油管倾斜一定角度,模型如图 8 所示.

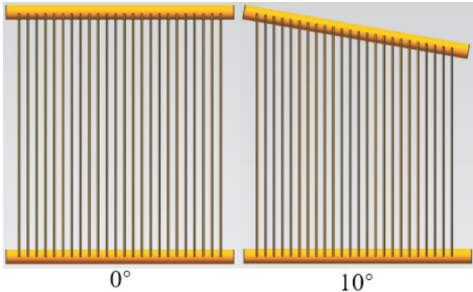


图 8 削肩角度模型示意图

现分析一定倾斜角度的散热器散热效果,将削肩角度设置为 0°、5°、10°、15°.温度场云图如图 9 所示.从图 9 可以看出,当削肩角度从 0°到 10°的变化过程中,散热器最外侧底部的温度比 0°明显要低,随着削肩角度的持续增大,散热器最外侧底部的温度开始逐渐上升,当削肩角度达到 15°时,温度场的分布明显弱于原型.这是因为在削肩角度逐渐增加的过程中,散热器内部变压器油的流动速度都得到了增加.但是,散热最好的外侧散热片的有效散热面积却减小.具体数据如表 3 所示.当削肩角度超过 10°时,总散热量增加的程度开始下降,当削肩角度超过 15°时,总散热量已经低于原型 0°.这是因为在削肩角度增加的过程中,有效散热面积减小的同时变压器油的油量也在逐渐减少.

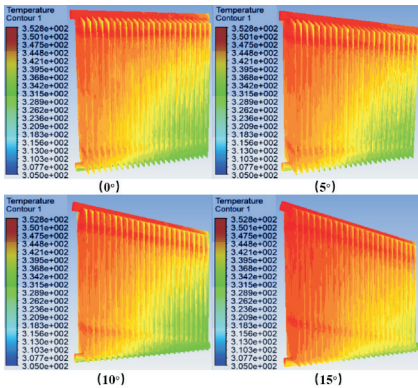


图 9 削肩角度温度场云图



表 3 削肩角度对照组结果统计表

| 削肩角度<br>/(°) | 出口油温<br>$t_2/T$ | 散热面积<br>$A/m^2$ | 总散热量<br>$\Phi/W$ | 总传热系数<br>$K$ |
|--------------|-----------------|-----------------|------------------|--------------|
| 0            | 335.84          | 33.97           | 12 615.10        | 21.64        |
| 5            | 335.16          | 32.90           | 12 886.27        | 21.96        |
| 10           | 334.96          | 31.83           | 13 171.89        | 22.94        |
| 15           | 336.47          | 30.77           | 11 504.29        | 22.62        |

4.4 综合结构优化结果分析

由前面分析可得,增加散热器的片数,总散热量增加,但总传热系数减小.且过多的增加片数会使散热效率降低,先选取原型附近的片数来对比优化后的结构影响.改变油流通道可以加强散热器散热能力,且(a)结构的散热能力最优,所以将(a)结构作为优化结构继续进行计算.在对削肩角度分析中,削肩角度为 10°左右时,散热器的散热能力达到最优.所以选取 9°、10°、11°这三种角度进行综合分析.具体综合结构优化计算结果如图 10、图 11 所示.

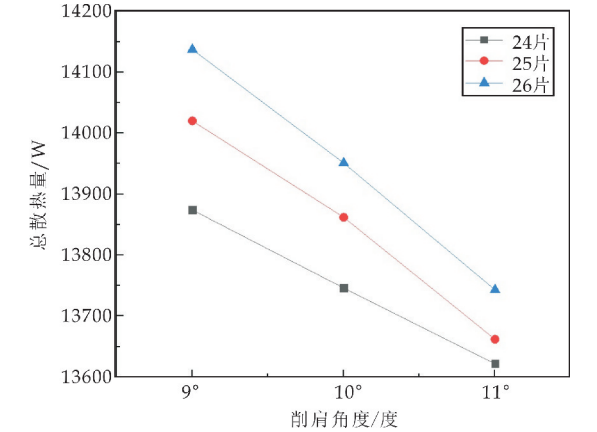


图 10 总散热量与角度、片数的关系图

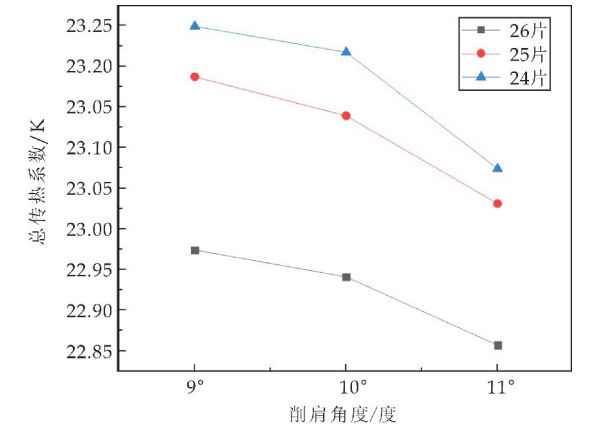


图 11 总传热系数与角度、片数的关系图

由图 10 可以看出,综合优化后,总散热量随着片数的增加呈现增加的趋势,片数为 26 片时总散热量达到最大为 14 109.32 W,但与片数为 24 片总散热量为 13 874.27 W 相比,总散热量增加程度

不明显,而且增加散热器片数会消耗材料以及变压器油量.由图 11 可以看出,随着片数的增加,总传热系数逐渐减小.且当削肩角度为 9°时,总散热量、总传热系数都达到最大.所以综合各种影响因素,当散热器片数为 24 片,油流通道为中间窄两边宽,削肩角度为 9°时综合结构散热能力最优.

5 结论

本实验采用数值模拟的方法对变压器用散热器进行温度场模型,并对散热器结构进行一定程度的优化,包括改变散热器片数、油流通道分布、削肩角度.根据模拟结果,有以下结论:

- (1)随着散热片数量的增加,散热器总散热量增加,但是散热器总传热系数却逐渐减少.
- (2)改变通道油流分布,散热器散热能力均有一定程度的提高,但结构为中间窄两边宽的散热能力最优.
- (3)在 0°~10°范围内改变散热器削肩角度可以提高散热量.但继续增大散热器削肩角度,总散热量开始下降.
- (4)对散热器综合结构的优化,综合各种影响因素,得出当散热器片数为 24 片,通道油流分布为中间窄两边宽、削肩角度为 9°时的散热能力最优.

参考文献

[1] 陈伟根,赵 涛,江淘莎,等.改进的变压器绕组热点温度估算方法[J].高压电器,2009,45(2):53-56.

[2] Wang J W, Liu R X. A comparative study of finite volume methods on unstructured meshes for simulation of 2D shallow water wave problems[J]. Mathematics and Computers in Simulation, 2000, 53(6): 171-184.

[3] 邢云龙.油浸式变压器用片式散热器结构优化数值计算研究[D].吉林:吉林大学,2014.

[4] 叶 翔.油浸式变压器用散热器的研究[D].湖北:华中科技大学,2006.

[5] 金嘉琦,翟 茜.变压器片式散热器强化换热研究进展[J].节能,2018,37(10):100-103.

[6] 梁 敏.大型油浸式变压器温度场计算与失效模型研究[D].北京:华北电力大学,2014.

[7] 李鹏飞,李国祥,胡玉平.大型油浸式自冷变压器冷却系统 CFD 分析[J].变压器,2008,45(4):45-48.

[8] 李 英,王寿民,张爱军.强油导向变压器的流体的传热分析[J].变压器,2004,41(6):6-13.

[9] 朱建跃.大型油浸式变压器片散热器组的数值模拟分析[C]//2017 智能电网新技术发展与应用研讨会论文集.北京:中国电力科学研究院,2017:472-478.



\* 文章编号:2096-398X(2019)06-0147-06

# 自适应噪声抵消算法优化与 FPGA 实现

王志铎<sup>1</sup>, 马令坤<sup>2</sup>, 张俊涛<sup>2</sup>

(1. 陕西科技大学 电气与控制工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 电子信息与人工智能学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**针对自适应噪声抵消算法在 FPGA 上资源占用和运算速度的问题,提出了一种降低运算量的符号 LMS 算法,分析其较于传统 LMS 算法的优点,设计了一种基于状态机和符号 LMS 算法的自适应噪声抵消器,首先采用高性能音频编解码芯片 WM8731 对含噪音频信号和噪声信号采样,然后噪声抵消器对所得的两路信号进行自适应滤波去除噪声信号,最后用音频芯片输出去除噪声后的音频信号.实验结果表明噪声抵消器可达到快速有效的噪声抵消效果.

**关键词:**符号 LMS 算法; FPGA; 自适应噪声抵消

**中图分类号:**TN911.7      **文献标志码:**A

## Adaptive noise cancellation algorithm optimization and FPGA implementation

WANG Zhi-duo<sup>1</sup>, MA Ling-kun<sup>2</sup>, ZHANG Jun-tao<sup>2</sup>

(1. School of Electrical and Control Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. School of Electrical Information and Artificial Intelligence, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:**To deal with the problem of resource occupation and computing speed of adaptive noise cancellation algorithm on FPGA, signum-LMS algorithm that can reduce the computation complexity is proposed after analyzing its advantages over the traditional LMS algorithm, and then an adaptive noise canceller based on state machine and signum-LMS algorithm is designed. First, the audio codec chip WM8731 is used to sample the speech signal with noise and noise signal, and then the canceller based on FPGA runs the signum-LMS algorithm to reduce the noise signal, finally, the audio codec output the clean speech signal. Experimental results show that the noise canceller can reduce the noise quickly and effectively.

**Key words:**signum-LMS algorithm; FPGA; adaptive noise cancellation

\* 收稿日期:2019-08-14

基金项目:国家自然科学基金项目(61401261)

作者简介:王志铎(1995—),男,河南沁阳人,在读硕士研究生,研究方向:数字信号处理及其 FPGA 实现

## 0 引言

在语音通信的过程中往往会受到各种噪声的干扰,这些噪声可能是由于路径损耗、反射、衍射等各种原因造成从而使通信质量下降,抑制这些干扰,提高通信质量是十分必要的<sup>[1]</sup>.传统的滤波器无法滤除特性和传输路径不断变化的噪声信号,随着数字信号处理技术的发展,自适应滤波技术已经成为数字信号处理领域的一个重要分支,且已经广泛应用到生活、工作和军事等领域<sup>[2]</sup>.在实际应用中,不同的应用场合对硬件实现的速度和成本的要求不同,例如,移动电话中使用的 LMS 自适应滤波器需要尽可能小的面积以减轻设备的重量,但是该应用中的速度不太重要,因为它用于语音处理<sup>[3]</sup>.

FPGA 采用并行处理方式,使用灵活且易于裁剪,因此用于 FPGA 实现的自适应噪声抵消器的硬件设计变得十分重要.在本文中,以 DE2-115 为硬件平台在 FPGA 上实现音频的自适应噪声消除,使用符号 LMS 算法实现噪声抵消器,同时采用高性能音频编解码芯片 WM8731 对信号进行采集和输出,通过 SIMULINK 和 FPGA 进行连接<sup>[4]</sup>将实时的语音信号输入 FPGA 中进行处理以实现高信噪比的自适应噪声抵消.

## 1 自适应噪声抵消原理

自适应噪声抵消是一种自适应系统,用于从所需信号中去除不需要的噪声.如图 1 所示,自适应噪声抵消有两个输入,称为主输入和参考输入.参考输入经过滤波器并从主输入中减去,主输入包含信号和噪声<sup>[5]</sup>.来自参考输入的噪声信号  $n_1$  通过噪声路径信道传递到主输入端,该主输入端接收信号源  $s$  和不相关的噪声  $n_0$ .噪声  $n_1$  经过滤波器以产生输出信号  $y$ ,它是  $n_0$  的近似,并从主输入  $d$  中减去,以产生称为误差信号  $e$  的系统输出信号  $e = s + n_0 - y$ .误差信号用于使用自适应算法调整自适应滤波器的权重系数,以使误差信号最小化.

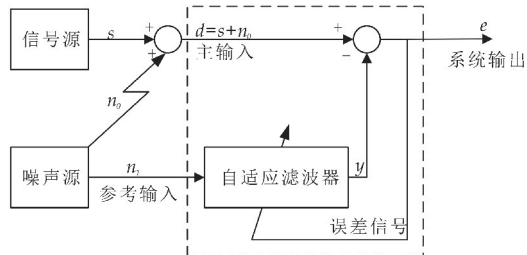


图 1 自适应噪声抵消模型

### 1.1 最小均方算法

最小均方算法的基本结构如图 2 所示.可以用

三种基本关系的形式表述如下:

$$y(k) = u^T W \quad (1)$$

$$e(k) = d(k) - y(k) \quad (2)$$

$$W_{k+1} = W_k + 2 \times \mu \times e(k) \times u(k) \quad (3)$$

从算法的迭代公式可以看出,只要给定滤波器的长度,收敛因子, LMS 算法只利用输入信号  $u$  和期望信号  $d$  即可进行计算,不需要计算自相关矩阵  $R_x$  以及互相关向量等,因此非常适合用于先验知识未知的场合.

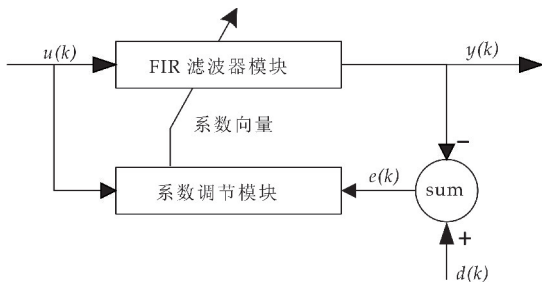


图 2 LMS 自适应滤波器框图

### 1.2 符号 LMS 算法

从 LMS 算法的公式可以看出,一个  $M$  阶的 LMS 自适应滤波器在一个输入信号周期内要使用  $M$  次乘法完成滤波,还需要  $2M$  次乘法完成系数的更新,而乘法运算会在 FPGA 中占用较多的资源,为了 LMS 滤波器的乘法次数,将对该项目使用符号 LMS 算法,以减少对逻辑单元的占用,从而能够设计出更多可能的自适应滤波器<sup>[6]</sup>.

符号 LMS 算法同样是利用随机梯度来达到最优解,不同的是,符号法只给出梯度迭代的方向,而不给出具体的梯度值,性能没有 LMS 算法稳定,但相对的换来了运算速度的增加和硬件资源的节约,符号 LMS 算法的迭代公式有三种形式<sup>[7]</sup>,即:

$$W_{k+1} = W_k + \mu \times \text{sign}[e(k)] \times x(k) \quad (4)$$

$$W_{k+1} = W_k + \mu \times \text{sign}[x(k)] \times e(k) \quad (5)$$

$$W_{k+1} = W_k + \mu \times \text{sign}[e(k)] \times \text{sign}[x(k)] \quad (6)$$

分别称上述三种算法为符号-误差算法、符号-数据算法、符号-符号算法,比较三个公式,容易看出,符号 LMS 算法在权值更新的过程减少了  $M$  次乘法运算,对于乘法器资源有限且乘法速度有限的 FPGA 来说可以大幅提高 LMS 算法的运算速度<sup>[8]</sup>.式(6)对误差信号和参考信号都进行了符号运算,通过误差信号和输入信号的符号来决定梯度迭代的方向,减少了  $2M$  次乘法运算.

## 2 自适应噪声抵消算法的 MATLAB 仿真

符号 LMS 算法有三种形式,算法性能的随机性很大,收敛速度、稳态误差会有不同的特性,在 FPGA 上实现之前首先在 MATLAB 平台对符号

LMS 算法进行仿真,并与传统的 LMS 算法进行对比,评价出算法性能较好的一种,并对不同噪声条件下符号 LMS 算法降噪的性能进行对比分析。

2.1 符号 LMS 算法的仿真

编写 MATLAB 代码进行仿真验证,利用 MATLAB 产生两个正弦信号,信号  $s$  频率为 500 Hz,幅度为 1,噪声  $n$  频率为 1 kHz,幅度为 1,并将  $s$  和  $n$  叠加作为含噪信号,信号长度为 1 000,滤波器的阶数  $M=8$ ,收敛因子  $\mu=0.125$ 。由文献[9]知符号-数据算法和符号-符号 LMS 算法相对于符号-误差算法收敛速度更快,而符号-数据算法比符号-符号算法有更好的稳态误差,再者从硬件实现的角度来看并不需要符号-符号 LMS 算法,因为与  $\mu$  相乘是一个常数的缩放,在 FPGA 中可以通过数据移位实现与  $\mu$  相乘,只需将  $\mu$  设定为 2 的  $N$  次幂的形式即可,调用符号 LMS 算法程序,通过更改权值更新的公式运行程序出符号-数据 LMS 算法和传统 LMS 算法并绘制出信号图形和均方误差图形如图 3 和图 4 所示。

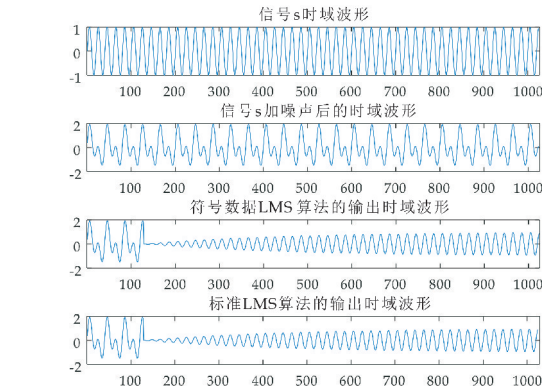


图 3 两种算法仿真前后对比图

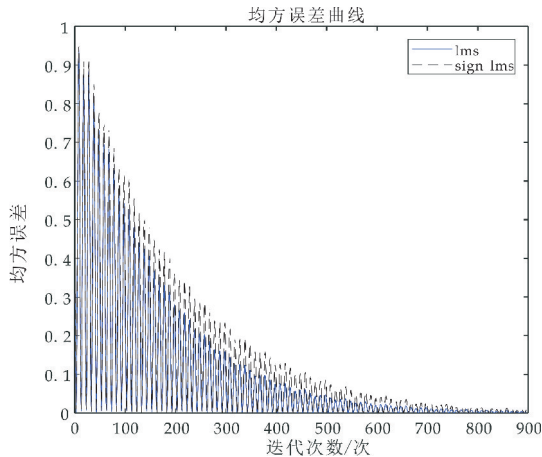


图 4 均方误差曲线图

可以看到输出信号跟预期信号基本相同,但是有细微的畸变,从误差曲线可以看出,符号数据 LMS 的收敛速度跟传统 LMS 算法基本保持一致,达到稳态之前均方误差较大,达到稳态之后和传统

算法的稳态误差基本相同。

2.2 音频信号的降噪仿真

正弦波叠加的干扰抵消验证了符号-数据 LMS 算法的可行性,通过实际叠加噪声的语音信号进一步进行验证,利用两个具有一定距离的 USB 声卡连接麦克风采集环境中的信号<sup>[10]</sup>,并存储在 MATLAB 环境中,用来采集信号的麦克风,一个靠近噪声源采集噪声,另一个靠近声源位置采集含噪声的声音信号,将信号通过抵消器进行仿真验证。

2.2.1 单频率噪声消除仿真

人说话的语音频率范围为 300~3 400 Hz,属于中低频信号<sup>[11]</sup>。生活中经常会存在一些中低频的干扰噪声,例如 GSM 通过程中,会受到频率为 217 Hz 的 TDMA 噪声的干扰<sup>[12]</sup>。利用信号发生器输出 500 Hz 的正弦波并通过功放放大用扬声器输出作为环境中的噪声,同时在距离噪声源一定位置发出“你好”的声音,用两路分别靠近噪声源位置和人声位置的麦克风同时采集环境中的声音,通过 SIMULINK 存储到 MATLAB 环境中进行处理,采集到的单频噪声信号的归一化峰值为 0.05,语音信号的峰值为 0.1,仿真结果如图 5 所示。

通过对比图 5(b)、(d)可以发现,降噪系统抵消单频的 500 Hz 噪声信号效果明显,系统只在开始阶段有轻微的波动,从输入输出信号的频谱也可以看出 500 Hz 附近的分量被大幅的衰减,抵消器对单频信号的消除效果明显,经过计算在抵消前后的信噪比分别为-23.49 dB 和 3.83 dB,信噪比增益为 27.32 dB。

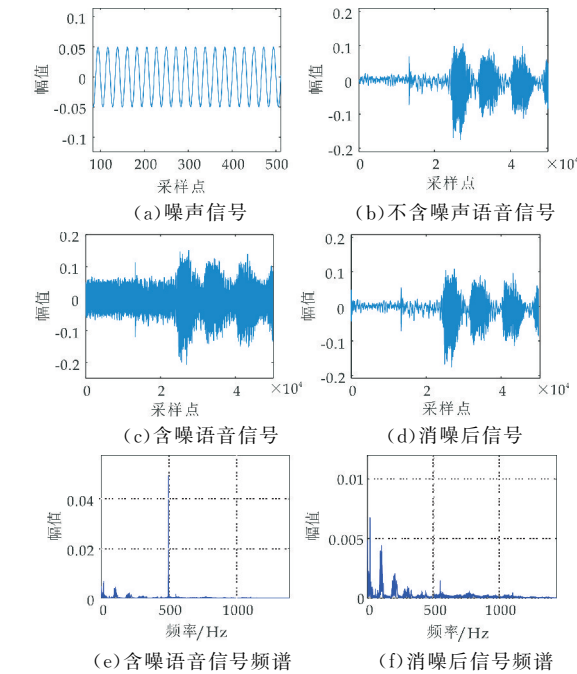


图 5 500 Hz 单频噪声消除仿真

2.2.2 多种单频噪声叠加消除仿真

实际环境中同样存在着诸如风扇噪声等多频噪声,利用 MATLAB 生成归一化幅度均为 0.3 的频率分别为 100 Hz、500 Hz 和 1 100 Hz 的三个正弦波叠加的噪声,通过扬声器进行播放作为环境中的噪声,利用同样的方式采集信号到 MATLAB 环境中进行噪声的抵消运算,采集到的多频噪声归一化峰值为 0.82,语音信号的归一化最大峰值为 0.1,仿真结果如图 6 所示。

在经过抵消器进行噪声抵消之后还原出了语音信号,对比图 6(b)、(d)可以发现,系统收敛速度相对于单频信号变慢,收敛之后仍然有很好的抵消效果。从频谱分析可以看出抵消前在 100 Hz、500 Hz 和 1 100 Hz 附近有很大的分量,抵消后三个单频尖峰基本被抵消掉,经过计算在抵消前后的信噪比分别为 -29.27 dB 和 -4.62 dB,信噪比增益为 24.65 dB。

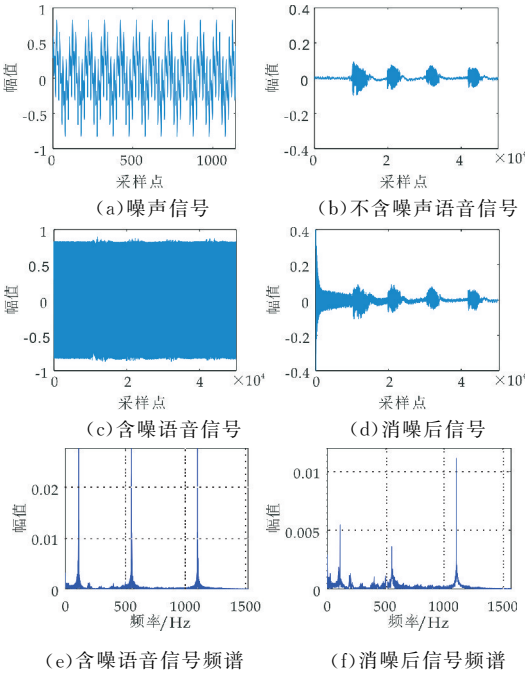


图 6 多频噪声消除仿真

2.2.3 白噪声消除仿真

白噪声的频带范围更宽,包含着更多的谐波分量,利用 MATLAB 生成均值为 0,方差为 1 的白噪声信号并通过扬声器在室内环境中播放,同时播放一段歌曲音频<sup>[13]</sup>,用两个麦克风采集数据到 MATLAB 环境中并通过抵消器进行白噪声的抵消,采集到的白噪声归一化峰值幅度为 0.15,音乐信号的归一化峰值幅度为 0.3,仿真结果如图 7 所示,抵消器较好地还原出了歌曲的声音,从时域图和频谱图都可以清晰地看出,白噪声较好的被抵消掉。经过计算在抵消前后的信噪比分别为 -4.06 dB 和 15.92 dB,信噪比增益为 19.98 dB。

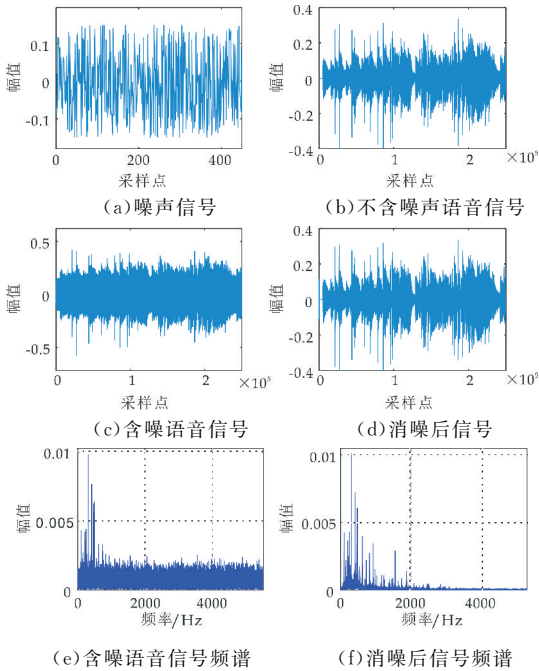


图 7 白噪声消除仿真图

3 自适应噪声抵消器的 FPGA 实现

自适应噪声消除器的详细结构如图 8 所示。由于要进行盲滤波,自适应滤波器需要测量参考噪声和主输入信号,这是公式(2)中的参考信号  $d$ 。在源信号相对较弱的场中测量时,噪声才能有效地用作参考。因此,记录参考噪声的麦克风必须与记录主要输入的麦克风保持一定距离。播放噪音的两个扬声器必须是相同的设置,以便噪声在测量区域的任何地方同步。使用两个 USB 声卡连接麦克风同步采集含噪语音信号和噪声信号。对于实时数据采集和自适应滤波,输入的两路信号经过 SIMULINK 被记录至 MATLAB 工作空间,连接并作为立体声输出信号回放,然后作为 FPGA 的输入。这样的结构还允许异步自适应滤波,即记录输入数据,将其存储在 MATLAB 工作空间中,并将其用作 FPGA 的输入,以便以后进行自适应滤波。立体声线路输入由两个不同的输入信号组成:左声道中的含噪信号和右声道中的噪声信号。噪声信号  $n_1$  与误差信号  $e$  和收敛因子  $\mu$  一起决定了权重更新的速度。权重更新在 LMS 状态机中定义,状态机在一个音频周期期间运行和处理一个音频样本。

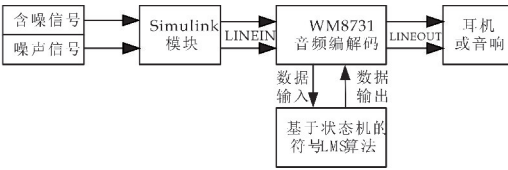


图 8 系统整体框图



### 3.1 WM8731 控制模块设计

WM8731 音频编解码器可以提供高质量的 24 位音频。芯片支持麦克风输入、线路输入和输出端口<sup>[14]</sup>, 采样率可从 8 kHz 到 96 kHz, 采样精度可以为 8 bit、16 bit 或 32 bit, WM8731 通过串行 I2C 总线接口控制, 该接口连接到 FPGA 芯片的引脚。本文采用 48 kHz 的采样率和 16 bit 的采样精度进行声音信号的采集和输出, 利用 LINEIN 接口的两路 ADC 分别采集含噪语音信号和噪声信号, 降噪后的信号利用 LINEOUT 接口的 DAC 进行输出<sup>[15]</sup>。利用 FPGA 内部的 PLL 进行分频得到 18.432 MHz 的时钟作为音频芯片的时钟信号, 编写 I2C 总线通信代码进行芯片寄存器配置, 读取两路 ADC 的值送到状态机进行降噪处理之后再由 DAC 控制输出信号。

### 3.2 符号 LMS 算法状态机实现

状态机由状态寄存器和组合逻辑电路构成,能够根据控制信号按照预先设定的状态进行状态转移,是协调相关信号动作,完成特定操作的控制中心<sup>[16]</sup>。符号 LMS 算法状态机如图 9 所示,为了跟 MATLAB 仿真保持一致,算法仍设为 8 阶,利用 DE2-115 的其中四个拨码开关将收敛因子  $\mu$  设置为 16 级可调,实验时设置收敛因子取 0.125。

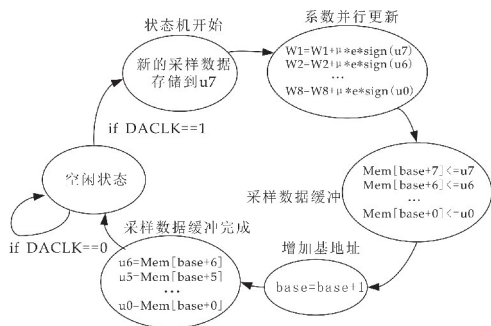


图 9 符号 LMS 算法状态机

每采集一个新的数据状态机进入工作状态,首先进行系数的更新,系数更新公式采用公式(5)进行实现,直接对输入数据最高为判断得出数据的符号进行梯度方向的判断,进而改变误差信号  $e$  的方向,收敛因子  $\mu$  采用移位的方式实现,整个权值更新的过程不再需要乘法运算的参与,后面三个状态对采样的数据进行缓冲保存,进而实现语音信号的实时处理。

### 3.3 符号 LMS 算法仿真结果

图 10 是符号 LMS 算法的 ModelSim 时序验证图,用跟 MATLAB 相同的数据进行硬件仿真,

可以验证算法在 FPGA 中成功实现,同时也可以看到输出信号达到稳态的时间在微秒级别.权重更新的算法优化也为 FPGA 节省了较多的乘法器.同 MATLAB 仿真结果相比,FPGA 对信号的还原有相对较大的畸变,这是因为 FPGA 实现过程中,数据位宽为 16 位,权重系数位宽为 32 位,位宽的限制导致其必然和 MATLAB 中全精度计算有着一定的误差.

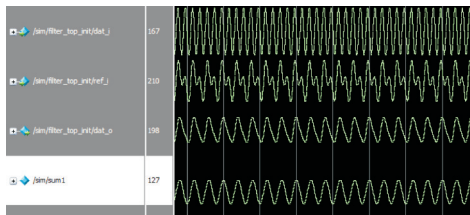


图 10 FPGA 仿真结果图

### 3.4 噪声抵消器实时调试结果

利用 SIMULINK 实时采集两路 USB 声卡的信号并输出给 FPGA 进行音频信号的实时降噪处理, 设置左右声道分别输出实时采集的信号和经过噪声抵消器处理的信号, 将输出信号接到示波器进行观察, 同时用示波器分析出两路信号的频谱, 如图 11、图 12 和图 13 所示. 从示波器图形可以看出, 500 Hz 的噪声被衰减了 25 dB 左右, 叠加了三种正弦波的信号在每个单频尖峰都有 20 dB 以上的抵消效果, 叠加了白噪声的音频信号也能有效的消除噪声, 从频谱图中可以看出对白噪声在整个频带上有平均约 15 dB 的衰减, 这意味着噪声可以降低到原始水平的  $1/10 \sim 3/10$ .

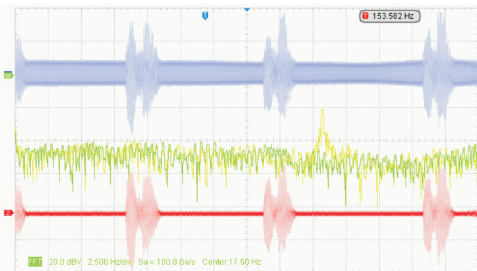


图 11 实时单频噪声抵消图

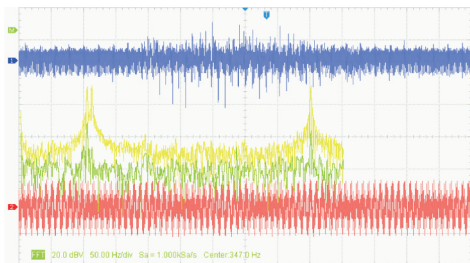


图 12 实时多频率噪声抵消图

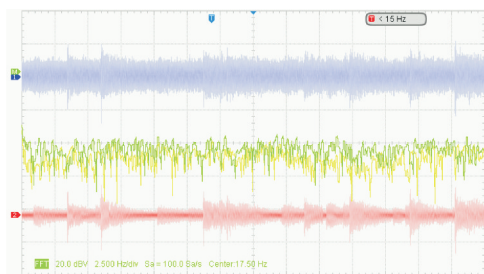


图 13 实时白噪声抵消图

## 4 结论

本文首先阐述了自适应 LMS 算法和速度更快的符号 LMS 算法,并且使用 MATLAB 进行分析比对,验证了不同噪声环境下自适应噪声抵消算法的效果,然后将基于符号 LMS 算法的自适应噪声抵消器在 FPGA 硬件上实现,并通过 ModelSim 仿真验证了符号 LMS 算法在 FPGA 上实现的收敛性和稳定性. 同时在 FPGA 上实时运行抵消器并验证了不同噪声下自适应噪声抵消的效果,从实验结果来看,无论是环境中的单频噪声还是白噪声,在抵消器的作用下都能较好的被抵消,从而还原出有用信号.

本文在 DE2-115 开发板上实现的自适应噪声抵消器可以有效地实时抵消正弦噪声和多频噪声,并且也可以较好的抵消白噪声,并且采用的符号 LMS 算法有效的节省了硬件资源,同时由于 FPGA 设计灵活且易裁剪,可以根据需求更改滤波器的阶数、系数的位宽等参数应用在不同的场合.

## 参考文献

[1] D. B. Bhoyar, Soumita Bera, C. G. Dethe, et al. FPGA implementation of adaptive filter for noise cancellation[C]// 2014 International Conference on Electronics and Communication Systems (ICECS). Coimbatore: IEEE, 2014: 1-5.

[2] 马令坤,程林波. 基于 MATLAB 的自适应噪声抵消器设计[J]. 电子世界, 2016(6): 44-45.

[3] Jamel, Thamer. FPGA based adjusted step size LMS algorithm for adaptive noise cancellation[J]. Arab Universities Journal of Engineering Science, 2018, 25(4): 85-104.

[4] Gupta D, Gupta V K, Chandra M, et al. Real-time implementation of parallel architecture based noise minimization from speech signals on FPGA[J]. Wireless Personal Communications, 2018, 103: 1 941.

[5] Simon Haykin. 自适应滤波器原理[M]. 4 版. 北京: 电子工业出版社, 2010.

[6] 杜 勇. 数字滤波器的 MATLAB 与 FPGA 实现——Altera/Verilog 版[M]. 北京: 电子工业出版社, 2013.

[7] 邱陈辉,李 锋,徐祖强. 基于 FPGA 和符号 LMS 算法的自适应滤波器设计[J]. 电子器件, 2014, 37(5): 904-907.

[8] 祝燕华,刘建业,赖际舟,等. FOG 信号的变步长符号 LMS 自适应消噪方法[J]. 光电工程, 2008, 35(11): 122-127.

[9] Uwe Meyer Baese. 数字信号处理的 FPGA 实现[M]. 4 版. 北京: 清华大学出版社, 2017.

[10] 潘睿哲. 基于 FPGA 的自适应音频降噪系统设计[D]. 桂林: 广西师范大学, 2015.

[11] 宋知用. MATLAB 在语音信号分析与合成中的应用[M]. 1 版. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2013.

[12] 刘丽娜,夏志忠. GSM 手机音频中 TDMA 噪音的降低[C]//中国电子学会电路与系统学会第十九届年会论文集. 大连: 大连海事大学, 2005: 455-457.

[13] 马令坤,程林波. 自适应抵消器设计[J]. 电子设计工程, 2016, 24(13): 140-142, 147.

[14] 宋 佳. 基于 FPGA 的啸叫检测与抑制系统设计[D]. 吉林: 吉林大学, 2018.

[15] 王晓鹏. 基于音频芯片 WM8731 接口电路设计[J]. 科技经济导刊, 2018, 26(17): 105.

[16] 夏宇闻,韩 彬. Verilog 数字系统设计教程[M]. 4 版. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2017.

【责任编辑:陈 佳】

(上接第 130 页)

[15] Gupta R, Appelbaum I, Willis B G. Reversible molecular adsorption and detection using inelastic electron tunneling spectroscopy in monolithic nanoscopic tunnel junctions[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(9): 3 874-3 880.

[16] Liu N, Fang G, Wei Z, et al. Strong effect of interelectrode distance on the performance of a novel ZnO nanorod lateral field emission device fabricated by a single-step hydrothermal approach[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(18): 8 575-8 580.

[17] 苏亚兰. 导电油墨的各组分构成对导电性能的影响[J]. 广东印刷, 2014(1): 31-33.

[18] 李金煊,顾善群,王堂洋. 一种石墨烯有机银导电油墨及其制备方法[P]. 中国专利: 104263082A, 2015-01-07.

[19] 张兴业,赵 子,吴丽娟,等. 一种含有微纳复合金属填料的导电油墨[P]. 中国专利: 103965695A, 2014-08-06.

[20] Guo H, Lin N, Chen Y, et al. Copper nanowires as fully transparent conductive electrodes[J]. Scientific Reports, 2013, 3(3): 2 323-2 331.

【责任编辑:蒋亚儒】

\* 文章编号:2096-398X(2019)06-0153-07

# 一种结合优化后 AES 与 RSA 算法的 二维码加密算法

刘海峰<sup>1</sup>, 刘 洋<sup>2</sup>, 梁星亮<sup>1</sup>

(1. 陕西科技大学 文理学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 电子信息与人工智能学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**针对目前的二维码信息安全发展现状,提出一种结合了改进后的 AES 和 RSA 算法的二维码加密算法。该算法在 QR 二维码编码之前实现加密,即对明文信息进行加密,利用改进后的 AES 算法先对明文信息进行对称加密,然后使用 RSA 非对称加密算法对于改进后的 AES 算法中使用到的参数进行加密生成参数密文,最后将信息密文和参数密文拼接后生成二维码并进行网络信道传输。该算法的特点是通过 AES 算法密钥扩展和列混淆变换两方面的改进,又用中国剩余定理进行 RSA 解密算法的优化,减少了算法运行所消耗的时间,提高了安全性。该算法高效易行,结合两种算法优点,实现了对密钥的高效管理和对信息的安全保护,具有一定的推广和实用价值。

**关键词:**改进 AES; RSA 优化; 二维码加密算法  
**中图分类号:**TP309.7      **文献标志码:**A

## A QR code encryption technique combining optimized AES and RSA algorithms

LIU Hai-feng<sup>1</sup>, LIU Yang<sup>2</sup>, LIANG Xing-liang<sup>1</sup>

(1. School of Arts and Sciences, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. School of Electronic Information and Artificial Intelligence, Xi'an 710021, China)

**Abstract:** According to the present situation of the two-dimensional code's information security, a two-dimensional code encryption algorithm based on the improved AES and RSA algorithm is proposed in this paper. The algorithm encrypts before QR code encoding, which means it encrypts the plaintext information, using the improved AES symmetrical encryption algorithm to encrypt the plaintext information, then using the RSA asymmetric encryption algorithm to encrypts the improved AES algorithm's parameters to generate the parameter ciphertext. Finally, the information ciphertext and the parameter ciphertext are spliced to generate two-dimensional code and transmit it in the network channel. This algorithm is characterized by the improvement of the key expansion and column obfuscation transformation of AES algorithm, and optimized of the RSA decryption algorithm with the Chinese remainder theorem, which reduces the running time of the algorithm and improves the algorithm's security. This algorithm is efficient and easy to implement, combined with the advan-

\* 收稿日期:2019-07-09  
基金项目:陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划项目(2017JQ1026); 陕西省教育厅专项科研计划项目(17JK0102)  
作者简介:刘海峰(1964—),男,陕西泾阳人,副教授,硕士生导师,研究方向:计算机网络与信息安全、代数编码与密码学



tages of the two algorithms, it can effectively manage the key and protect the security of the information. It has certain generalization and practical value.

**Key words:** improving AES; RSA optimization; bivariate code encryption algorithm

## 0 引言

二维码作为一种存储、传递和识别信息的技术现已在多个领域得到了广泛的使用,例如物流、交通、电子商务等。但随着二维码在市面上的推广,二维码的信息泄露危险也日益突出。由于二维码的生成标准是公开的,且未能在编码过程中实现信息加密,攻击者可以通过二维码截获到存储和传递的信息,存在着一定安全问题<sup>[1]</sup>。对于未加密的二维码,任何获得二维码的人进行扫描后均可得到二维码中保存的信息,这对涉及个人隐私敏感信息领域造成使用上的不便。例如在追溯系统中,产品信息生成的未加密的二维码在传输过程中,若被不法分子获得,便可进行假冒印刷等一系列违法行为,使用加密后的二维码作为保存、传递产品信息的媒介,可以起到规范市场,打击假冒的目的。对于二维码信息进行加密,既保证了它的隐私性,也为使用者的个人安全提供了保障。因此,有关二维码的加解密的研究成为一个热点问题。

目前,国内对于二维码信息安全的研究取得了一些初步进展。2014 年,于英政等<sup>[2]</sup>提出结合了 DES 和 RC4 加密算法,选取 DES 和 RC4 两种算法之一,针对不同阶段的二维码信息进行加密,实现了对二维码分阶段加密;安吉旺等<sup>[3]</sup>提出对编码信息采用 RSA 和 key 口令的算法进行二维码混合加密,对明文信息分组加密后,通过 key 口令对分组明文加密,再使用 RSA 算法对 key 口令的密钥进行加密。在专用的识别软件上,如果输入正确的私钥可解密出相应的明文信息。2015 年,肖本海等<sup>[4]</sup>基于 SHA512 和 AES 两种算法对二维码信息及其密钥进行了加密,提高了对密文的保护;同年,廖镇勋等<sup>[5]</sup>提出一种针对二维码的不同阶段,探究其差异并采用不同的方法进行二维码的加密,提高了二维码加密的程度。2017 年,龙强等<sup>[6]</sup>提出一种基于非对称密码体制的二维码加密算法,该算法将非对称加密算法 RSA 与 Logistic 混沌模型相结合,对二维码中信息及密钥进行加密编码,保证了二维码中信息可以在不安全的信道中安全地传输。2018 年,张华<sup>[7]</sup>探讨了利用非对称加密算法加密二维码的可行性和安全性;葛娅敬等<sup>[8]</sup>提出对二维码图片矩阵进行奇异值分解从而加密得到密文,解密得到明文,使基于图像处理上的二维码信息安全有了一定进展。杨康等<sup>[9]</sup>针对不同的信息权限和属性集,生成访问控制树,通过不同用户的属性分配对应的不同私钥,实现了二维码的分级加密。

综上,当前针对二维码加密的方式分为对生成的二维码图像的加密和对未进行生成二维码之前的初始明文信息的加密。在对二维码信息加密的讨论中,主要是针对二维码加密算法安全性的讨论,使用 RSA 非对称算法为例的加密算法存在着加密或解密算法时间复杂度高的问题,而使用以 DES 对称算法为例的二维码加密算法,又存在着 DES 超期服役和密钥传输是否安全的问题。

本文提出一种结合改进的 AES 算法和 RSA 优化算法的二维码加密算法。本算法在生成二维码之前,对明文信息加密,利用 AES 对称密码算法加密效率高和 RSA 非对称算法便于密钥管理的优势,基于算法安全性的基础之上实现了对密钥的安全管理。同时通过对两种算法的优化减少加解密消耗的时间,实验证明,该算法提高了二维码加密的效率。

## 1 算理论

### 1.1 二维码

二维码,又称二维条码或 QR Code。在固定好的平面区域,二维码通过散落的黑白相间的图形按一定的规律排序,从而记录数据信息。QR 码与传统一维条码相比:数据承载量更大;属于纠错编码;可以引入加密体系;编码范围更广。QR 码的这些特性,决定了其作为载体,在信息时代会有更多的发展空间。

### 1.2 AES 算法

AES 算法是一种新型加密方法,具有更加可靠的加密过程和更加适合的密钥长度。AES 算法包含三大部分:密钥扩展,加密和解密。密钥长度有 128 位、192 位、256 位 3 种。密钥扩展算法的输入是一个 4 字的密钥,输出是一个 44 字的一维线性数组。每轮的密钥由种子密钥经过扩展得到。128 位的 AES 加解密算法由十轮组成(192 位 12 轮, 256 位 14 轮),每一轮有四个基本步骤:ByteSub 变换:用一个 S 盒完成分组中的按字节的代换, ShiftRow 变换:一个置换过程, MixColumn 变换:一个利用在  $GF(2^8)$  上的算术特性的代换, AddRoundKey 变换:当前分组按位异或扩展密钥的一部分。解密算法和加密算法不同,仅仅密钥扩展形式一样,但对于加密解密中转换顺序是不同的。

### 1.3 AES 算法改进

#### 1.3.1 密钥扩展改进

在传统 AES 算法密钥扩展部分,使用初始输



入的 4 字(16 字节)的密钥进行密钥扩展后,得到 44 个字(156 字节)组成的扩展密钥数组  $W=(w_0, w_1, \dots, w_{43})$ . 由输入的密钥可直接先得到  $W$  的前 4 个字:  $w_0, w_1, w_2, w_3$ ,  $W$  剩余的字由前一字以及前面第四个字进行如下运算操作得到:当下标数字不为 4 的倍数时,直接进行异或操作,否则,先与前一字进行  $g$  变换,再和前第四字进行异或操作,如图 1 所示. 这种密钥扩展算法面临的主要挑战是攻击者若是截取到其中一轮密钥,便可通过相应变换得到剩余所有密钥.

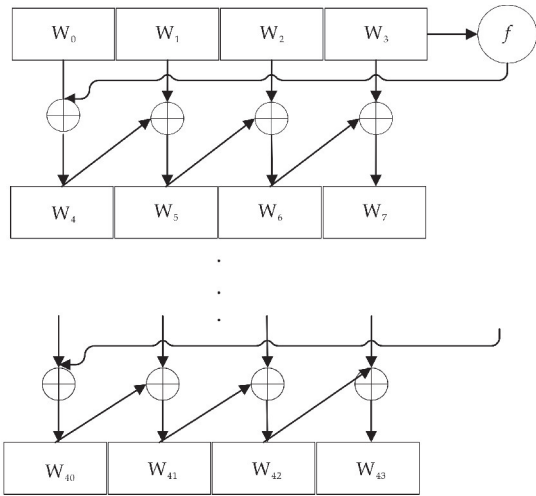


图 1 传统 AES 算法密钥扩展过程

文献[10]提出一种密钥改进算法:在密钥扩展过程中,初始密钥不变,在密钥扩展过程中,使用与初始密钥无关的一套新密钥填充为第一轮扩展密钥,求解剩余密钥则继续使用 AES 密钥扩展算法依据新密钥扩展,最终得到全部密钥. 算法原理如图 2 所示.

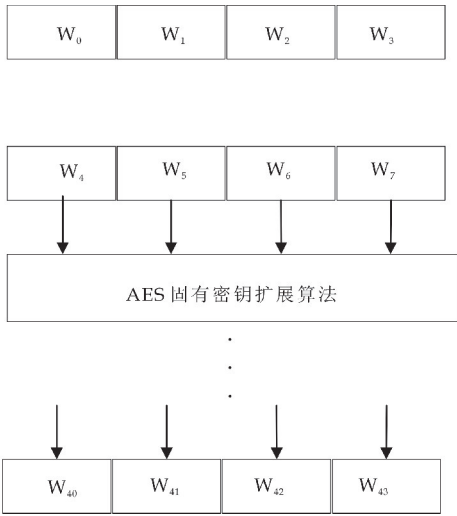


图 2 改进 AES 算法密钥扩展过程

由于扩展密钥都是由新密钥通过 AES 算法扩展得到的,与初始密钥无关,因此扩展密钥和初始密钥不存在代数关系,对于攻击者来说,截取到任

一轮扩展密钥也无法推出初始密钥,反之,截取到初始密钥也无法推出扩展密钥. 设种子密钥长为  $k$  bit,采用穷尽密钥攻击平均复杂度约为  $2^{k-1}$ ,以 10 轮 AES 算法来说,密钥攻击者平均需尝试  $2^{127}$  次可能的密钥,而改进后的密钥扩展算法使平均需尝试  $2^{225}$  次可能的密钥,以目前的计算能力很难破解. 因此该算法在保证与程序效率不变的基础上克服了程序被截取一轮密钥即可破解全部密钥的漏洞.

在这种密钥扩展改进算法中,若攻击者已知算法密钥扩展改进过程,又成功截取到初始密钥  $x_0$  和其后由任一轮由新密钥或新密钥扩展得到的密钥,那么攻击者依然可根据密钥扩展过程由任一轮密钥穷尽推出新密钥,进而得到全部密钥.

面对这种挑战,本文提出一种在文献[10]密钥扩展算法上的改进算法:初始密钥不变,依照原始密钥扩展算法进行轮密钥扩展,增加随机轮数  $k$  ( $1 < k \leq 10$ ),在随机  $k$  轮时加入新密钥,加入新密钥后,剩余密钥更改为以新密钥为该轮密钥进行密钥扩展. 改进后的算法原理如图 3 所示.

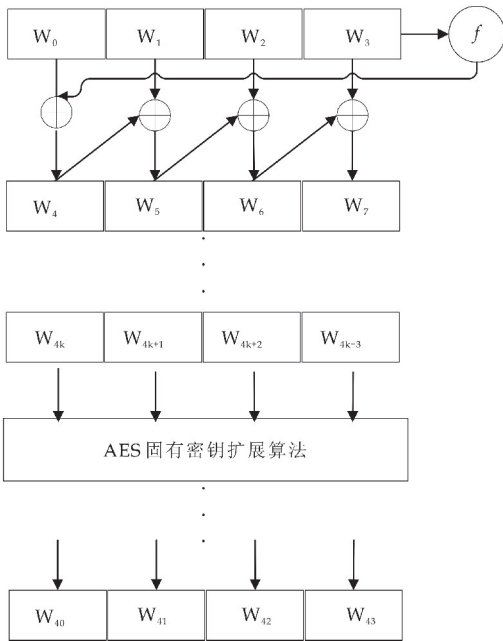


图 3 本文 AES 算法密钥扩展过程

对于之前的攻击者,攻击分为以下情况:

(1)攻击者截取到十轮中任两轮密钥,但未知随机轮数  $k$  情况下:①两轮密钥均由初始密钥或新密钥之一进行密钥扩展而来,由于开始选取的新密钥与初始密钥无关,则攻击者无法推得另一密钥及其扩展密钥,进而无法获得全部密钥;②两轮密钥分别由初始密钥和新密钥之一密钥扩展而来,则攻击者在未知捕获的两种密钥分别属于新密钥或初始密钥和未知分别属于两种密钥扩展的哪一轮密钥扩展情况下一共有 90 种可能的密钥组合,大大增加了破解难度.

(2)若攻击者截取到随机数  $k$  和初始密钥的情况下,由于不知道新密钥,无法通过计算获得全部密钥。

(3)若攻击者截取到随机数和新密钥,情况和(2)相似。

### 1.3.2 列混淆变换改进

在传统 AES 加密算法中, MixColumn 变换即列混淆变换,分为正向列混淆变换和逆向列混淆变换,提供算法的扩散性。列混淆变换的正向列混淆变化对每列独立地进行操作,每列中每个字节被映射为新值。式(1)表示  $GF(2^8)$  上正向列混淆变换,用于数据加密,式(2)表示  $GF(2^8)$  上逆向列混淆变换,用于数据解密。

$$\begin{pmatrix} S'_{0,j} \\ S'_{1,j} \\ S'_{2,j} \\ S'_{3,j} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 02 & 03 & 01 & 01 \\ 01 & 02 & 03 & 01 \\ 01 & 01 & 02 & 03 \\ 03 & 01 & 01 & 02 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_{0,j} \\ S_{1,j} \\ S_{2,j} \\ S_{3,j} \end{pmatrix} \quad (1)$$

$$\begin{pmatrix} S_{0,j} \\ S_{1,j} \\ S_{2,j} \\ S_{3,j} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0E & 0B & 0D & 09 \\ 09 & 0E & 0B & 0D \\ 0D & 09 & 0E & 0B \\ 0B & 0D & 09 & 0E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S'_{0,j} \\ S'_{1,j} \\ S'_{2,j} \\ S'_{3,j} \end{pmatrix} \quad (2)$$

在 AES 算法中,加密过程中,列混淆变换需要执行 4 次 xor 加法和 2 次 xtime 乘法,而解密过程中逆向列混淆变换需要执行 9 次 xor 加法运算和 12 次 xtime 乘法运算<sup>[10]</sup>。加密算法和解密算法因列混淆算法不同,导致加解密耗时不对等,解密算法中需要更多的时间来进行运算。

文献[10]提供了最简单形式的正向列混淆运算矩阵和逆向列混淆运算矩阵。

$$M = M^{-1} = \begin{pmatrix} 2 & 1 & 3 & 1 \\ 1 & 2 & 1 & 3 \\ 3 & 1 & 2 & 1 \\ 1 & 3 & 1 & 2 \end{pmatrix} \quad (3)$$

用  $M$  矩阵代替原 AES 算法中正向列混淆和逆向列混淆运算中矩阵,减少了逆向列混淆运算所消耗时间,使正向列混淆运算和逆向列混淆运算消耗相同的运算资源,均为执行 4 次 xor 加法和 2 次 xtime 乘法,解决了加解密耗时不对等问题。

本文对  $M$  矩阵进一步改为:

$$M = M^{-1} = \begin{pmatrix} 2 & 0 & 3 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & 3 \\ 3 & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 3 & 0 & 2 \end{pmatrix} \quad (4)$$

这样改进  $M$  后,正向列混淆和逆向列混淆均减少执行 2 次 xor 加法运算,加密耗时和解密耗时的共同降低使运算速度得到一定提升,章节 4.1 中的表 1 罗列了对同样数据量加密或解密所用时间的对比。

## 1.4 RSA 算法

RSA 是典型的非对称加密算法,它的特点是使用两个密钥的密码算法,具有方便密钥管理和传递的特点。它的基础是大数分解的困难性,它的核心是模幂运算。主要包括两个方面:密钥的产生和加密解密。

RSA 密钥的生成过程:

(1)首先选出两个大的素数  $p$  和  $q$ ,要求  $p$  不能等于  $q$ ,且  $p$  和  $q$  有一定的差距。

(2)计算出  $n = p * q$ 。

(3)计算出  $\Phi(n) = (p - 1) * (q - 1)$ 。

(4)选择  $e$ ,使得  $1 < e < \Phi(n)$ ,同时  $e$  和  $\Phi(n)$  要互素。

(5)计算解密密钥参数  $d$  时,要求  $ed = 1 \bmod \Phi(n)$ ,可用扩展的欧几里得算法求解。由此得出,私钥  $(d, n)$ ,然后公开  $n$  参数,其中  $n$  又被称为模,保密原始素数  $p$  和  $q$ 。

其中  $(e, n)$  是公钥,  $(d, n)$  是私钥。 $d$  是秘密的,而  $n$  是公开的。密文的解密者(或系统)将公钥公开,而将密钥和系统参数两个大素数  $p, q$  藏起来。

对于 RSA 算法:  $D(E(M)) = (M^e)^d \bmod n = (M^d)^e \bmod n + E(D(M))$ ,其中  $M$  为明文,加密公式  $C = E(M) = M^e \bmod n$ ,解密公式  $M = D(C) = C^d \bmod n$ 。

## 1.5 RSA 算法优化

由于 RSA 算法中模正整数次幂的运算过程复杂,影响算法执行效率,是限制 RSA 发展的主要难题。而 RSA 算法的解密者拥有保密的系统参数  $p, q$  和私钥,可以在解密过程中利用中国剩余定理进行解密优化,先对中国剩余定理做简单介绍。对于同余方程组(5):

$$\begin{cases} x = a_1 \bmod m_1 \\ x = a_2 \bmod m_2 \\ \dots \\ x = a_r \bmod m_r \end{cases} \quad (5)$$

若满足:①  $m_1, m_2, \dots, m_r$  为两两互素的正整数;②  $a_1, a_2, \dots, a_r$  为整数,则同余方程组(5)的模  $M = m_1, m_2, \dots, m_r$  有唯一解(证明过程省略):

$$x = \sum_{i=1}^r a_i M_i y_i \bmod M \quad (6)$$

其中:  $M_i = M / m_i$

$$y_i M_i \equiv 1 \bmod m_i, 1 \leq i \leq r$$

可见,中国剩余定理能够把高位宽大数的模幂运算转换为低位宽相对较小的模幂运算。下面叙述运用中国剩余定理改进 RSA 解密的方法<sup>[11]</sup>。

在 RSA 算法中,存在两个互素的数  $p, q$ ,由中国剩余定理,可知求解解密方程  $M = D(C) = C^d \bmod n$  的运算,等价于求同余方程组(7),由此,可实现由计

算模  $n$  的数量级转化为计算模  $p$  和模  $q$  的数量级.

$$\begin{cases} M_1 = C^d \bmod p \\ M_2 = C^d \bmod q \end{cases} \quad (7)$$

(费马小定理)  $p$  为素数,  $x$  为满足  $x \pmod{p} \neq 0$  条件的整数, 则:  $x^{p-1} \equiv 1 \pmod{p}$ .

由费马小定理, 令  $r = d \pmod{p-1}$ , 则存在  $k$  满足:  $d = k(p-1) + r$ . 故:

$$\begin{aligned} M_1 &= C^d \pmod{p} \equiv C^{k(p-1)+r} \pmod{p} \equiv \\ &= (C^{p-1})^k C^r \pmod{p} \equiv \\ &= 1^k C^r \pmod{p} \equiv C^{d \bmod (p-1)} \pmod{p} \equiv \\ &= (C \bmod p)^{d \bmod (p-1)} \pmod{p} \end{aligned}$$

同理, 对同余式  $M_2 = C^d \pmod{q}$ , 有:  $M_2 = (C \bmod q)^{d \bmod (q-1)} \pmod{q}$ . 令  $d_1 = d \bmod (p-1)$ ,  $d_2 = d \bmod (q-1)$ . 因此, 同余方程组(7)转化为低指数的同余方程组(8).

$$\begin{cases} M_1 = (C \bmod p)^{d_1} \bmod p \\ M_2 = (C \bmod q)^{d_2} \bmod q \end{cases} \quad (8)$$

又由中国剩余定理和费马小定理可知其解:

$$\begin{aligned} M &= ((C \bmod p)^{d_1} q (q^{-1} \bmod p) + \\ &+ (C \bmod q)^{d_2} p (p^{-1} \bmod q)) \bmod n = \\ &= ((C \bmod p)^{d_1} q (q^{p-2} \bmod p) + \\ &+ (C \bmod q)^{d_2} p (p^{q-2} \bmod q)) \bmod n = \\ &= ((C \bmod p)^{d_1} q (q^{p-2} \bmod n) + \\ &+ (C \bmod q)^{d_2} p (p^{q-2} \bmod n)) \bmod n = \\ &= ((C \bmod p)^{d_1} (q^{p-1} \bmod n) + \\ &+ (C \bmod q)^{d_2} (p^{q-1} \bmod n)) \bmod n \end{aligned}$$

将中国剩余定理应用在 RSA 算法解密过程中, 远远小于直接进行解密所需指数运算数量级, 而且通过多项式运算代替逆元的求解, 进一步减少运算时间, 从而提高运算速度.

根据 RSA 的快速 MMRC 解密算法<sup>[12]</sup>, 步骤 1-5 为快速解密算法. 运用这种算法共有 1 次逆元, 2 次乘法, 1 次加法, 1 次减法和 1 次  $k$  比特模余, RSA 算法解密效率得到进一步提升. 计算以下各式:

- (1)  $d_1 \leftarrow d \pmod{p-1}$  与  $d_2 \leftarrow d \pmod{q-1}$
- (2)  $C_1 \leftarrow C \pmod{p}$  与  $C_2 \leftarrow C \pmod{q}$
- (3)  $M_1 \leftarrow C_1^{d_1} \pmod{p}$  与  $M_2 \leftarrow C_2^{d_2} \pmod{q}$
- (4)  $B \leftarrow p^{-1} \pmod{p}$
- (5)  $m \leftarrow M_1 + [(M_2 - M_1) * B \pmod{q}] * p$

## 2 结合改进后 AES 和改进后 RSA 的 QR 加密算法

方案总体思路: 采用以改进后的 AES 算法为主、改进后的 RSA 算法为辅的加密算法, 将改进后 AES 算法加密结果与改进后 RSA 算法加密结果结合作为 QR 码算法的输入, 然后进行二维码编码. 不妨设 Alice 是二维码的生成方和发送方, Bob 是二维码的接收方和验证方, 明文为  $M$ . 算法主要分为以下步骤:

- (1) 系统建立

发送方 Alice 选择 AES 算法参数随机密钥  $x_0$  和第一轮密钥  $y_0$ , 系统利用 RSA 生成算法及 Bob 选择的 RSA 公钥  $K_1 = (e, n)$ , 系统生成私钥  $K_2 = (d, n)$ , 并反馈给 Bob, 将  $K_1$  公开, 将系统初始化系数传递给接收方 Bob.

### (2) 信息加密

Alice 采用改进 AES 加密算法, 选定参数  $N = (x_0, y_0, z_0)$  对明文进行加密, 即利用改进后的 AES 密钥扩展算法, 得到 AES 算法全部密钥, 再利用全部密钥进行 AES 加密算法得到密文  $M'$ . 将参数信息  $N$  用 RSA 算法公钥  $K_1$  进行加密生成  $N'$ .

### (3) 生成二维码

Alice 将明文密文  $M'$  和参数密文  $N'$  拼接在一起并进行一系列后续操作即数据分析、数据编码、纠错编码、构造最终信息、生成掩膜和格式与版本信息等, 生成含有加密信息的二维码.

### (4) 密文解密

接收方 Bob 收到二维码信息后, 扫描并通过 RSA 算法的私钥  $K_2$  进行解密得到二维码参数密文  $N$ , 结合改进后 AES 解密算法进而得到明文信息  $M$ .

算法加密流程如图 4 所示, 算法解密流程如图 5 所示.

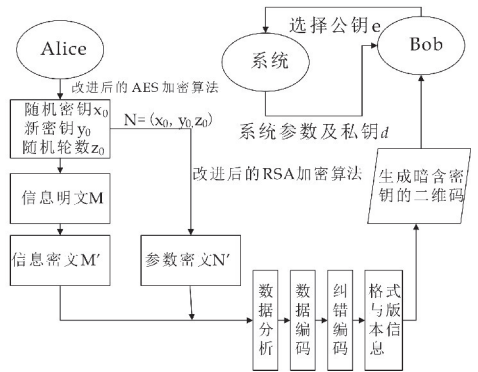


图 4 算法加密流程图

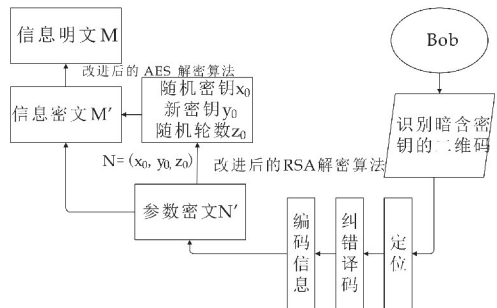


图 5 算法解密流程图

## 3 算法实现

算法实现基于 PyCharm 平台, 编程语言为

python. QR 二维码的生成识别采用 zxing 解析库、PIL、pillow 和 qrcode 库。

Alice 在线传输明文信息给接收方 Bob. Alice 作为二维码生成以及发送方, 传输  $M='iamgladtoseeyous'$  作为信息明文, 进行测试运行. Alice 选择随机密钥  $x_0=2345678910111213$ , 新密钥  $y_0=1520251221521113$ ,  $z_0=2$ , 加密之后密文  $M'=c059e873b5a60a9104ef499f961a320B$ , Bob 选取 RSA 算法公钥后, 由系统生成 1024 位密钥, RSA 算法加密  $x_0$  得到  $x_0'$ , 加密  $y_0$  得到  $y_0'$ , 加密  $z_0$  得到  $z_0'$ , 中间用'/'分隔.  $x_0'=12906416898900598349674359045029739702606540597$ ,  $y_0'=425420404286176275383986137492130476820305389897$ ,  $z_0'=8$ , 将  $M'$  和  $N'$  用'/'拼接后进行后续二维码编码。

如图 6 所示, 接收方 Bob 扫描得到: 由 AES 算法加密的密文  $M'$ , 由 RSA 算法加密的 AES 算法初始向量与第一轮密钥密文  $N'$ . 首先使用系统建立时的私钥  $K_2$  进行 RSA 解密, 得到参数明文  $(x_0, y_0, z_0)$ . 再利用 AES 解密算法和参数  $N$  解密由二维码传递的密文  $M'$ , 最终获得信息明文  $M='iamgladtoseeyous'$ .



图 6 带有密文和参数密文信息的 QR 二维码图片

4 算法测试

4.1 加密速度比较

程序运行环境为: Windows 10, CPU 2.5 GHz, RAM 4G. 测试软件为 PyCharm 2018.1.2. 测试采用四种算法对二维码编码前明文加密:

- (1)文献[13]提出的 AES 算法.
- (2)文献[14]提出的 3DES 算法.
- (3)数据加密经典传输方案 AES+RSA 算法.
- (4)本文提出的结合了改进后的 AES 与 RSA 优化算法的加密算法. 其中 3DES 使用 3 个 56 位的密钥进行加密. AES 密钥长度均采用最广泛的 128 位, 二维码存储明文字符串, 四种算法对相同

的 48 字节的字符串分别进行 1000 次加解密, 取得加解密的平均时间, 算法加密和解密时间测试结果在表 1 中列出.

表 1 算法加解密时间比较

| 算法                  | 加密 Encrypt/ms | 解密 Decrypt/ms |
|---------------------|---------------|---------------|
| AES                 | 0.401         | 0.428         |
| 3DES                | 16.115        | 16.067        |
| AES+RSA             | 0.938         | 14.425        |
| 综合改进 AES<br>+RSA 优化 | 0.889         | 5.297         |

由表 1 可以看出, 由于使用了 RSA 算法对 AES 密钥参数加密, 结合 AES 和 RSA 的算法比仅使用 AES 算法耗费的时间长, 但依然在加密速度上优于 3DES 算法, 而采用综合改进后的 AES 和 RSA 优化算法加、解密消耗时间更少.

4.2 安全性比较

3DES 算法是 DES 算法的一个安全变形, 以 DES 为基本模块, 通过组合分组方法设计出分组加密算法. 目前, 针对 3DES 算法的批评主要有:

- (1)3DES 易受差分分析和线性密码分析攻击.
  - (2) 3DES 使用 64 位的块长度, 不能满足大多数数据传输的要求.
  - (3)用软件实现该算法的速度比较慢.
- 针对 3DES 的缺陷<sup>[15]</sup>, AES 算法得到了解决:
- (1)AES 与 3DES 相比对差分、截断差分、线性、插值和平方攻击具有很强的抵抗力.
  - (2)AES 最小密钥长度为 128 bits, 最大密钥长度为 256 bits, 目前技术不存在穷举破解的可能. 并且 AES 算法的密钥长度根据不同加密级别选择不同密钥长度, 而分组长度同样可变, 设计的灵活性高.
  - (3) AES 块长度 128 位, 是 3DES 块长度的两倍.
  - (4)AES 具有很高的加密效率.

3DES 算法和 AES 算法两种对称密钥密码体制, 密钥的分配均存在严重的缺陷, 即若黑客在密钥传输过程中截取到密钥, 则密文就不再保密. 针对这一缺陷, RSA 非对称密码体制使用两个独立的密钥, 密钥的分配问题得到了解决.

5 结论

本文提出一种结合了改进后的 AES 与 RSA 优化算法的 QR 加密算法. 该算法结合两种算法优点, 特别是对 AES 密钥扩展和列混淆变换两方面的改进实现了对明文的高效加密、通过 RSA 算法仅对参数信息加密, 将明文信息加密后的信息密文



和参数信息加密后的参数密文拼接生成二维码编码,再传送给接收方.在解密算法中,又对 RSA 解密算法使用中国剩余定理进行了优化.该算法相对于传统二维码传送信息和密钥而言,其加解密过程兼顾了效率和安全性,安全性能得到提高,加解密时间得到减少.该算法具有一定的推广和实用价值.

参考文献

[1] 郑 君,李海霞.基于动态二维码的安全身份认证方案的研究[J].湖北理工学院学报,2015,31(2):35-38.  
[2] 于英政,许宏丽.基于 QR 二维码的多级融合加密算法的设计与实现[J].计算机与数字工程,2014,42(12):2 362-2 364.  
[3] 安吉旺,徐凯宏.基于 RSA 和密钥的二维码加密编码的研究[J].森林工程,2014,30(2):125-129.  
[4] 肖本海,郑莹娜,龙建明,等.基于 SHA512 哈希函数和 AES 加密算法 QR 二维码信息安全设计[J].计算机系统应用,2015,24(7):149-154.  
[5] 廖镇勋,王 珏.基于 QR 二维码的多重加密算法研究[J].电脑知识与技术,2015,11(30):64-65.  
[6] 龙 强,刘小华.基于非对称密码体制的二维码加密算法[J].重庆师范大学学报(自然科学版),2017,34(3):91-

95.  
[7] 张 华.基于非对称加密算法的 QR 二维码[J].电子技术与软件工程,2018(5):29.  
[8] 葛娅敬,赵礼峰.基于奇异值分解的二维码加密算法[J].计算机科学,2018,45(11A):342-343,360.  
[9] 杨 康,袁海东,郭渊博.基于属性加密的二维码分级加密算法[J].计算机工程,2018,44(6):136-140.  
[10] 肖振久,胡 驰,姜正涛. AES 与 RSA 算法优化及其混合加密体制[J]. 计算机应用研究,2014,31(4):1 189-1 194,1 198.  
[11] 叶秀芳. RSA 算法的优化策略[J]. 电子设计工程,2017,25(10):83-89.  
[12] 方文和,李国和,吴卫江,等. 面向 Android 的 RSA 算法优化与二维码加密防伪系统设计[J]. 计算机科学,2017,44(1):176-182.  
[13] 周佳华,李福山. 基于嵌入式的 QR 二维码加密系统设计与实现[J]. 信息技术与网络安全,2018,37(2):37-39,50.  
[14] 叶志琼,郑维清,郑 健,等. 疫苗 QR 二维码加密防伪技术[J]. 齐齐哈尔大学学报,2015,31(4):41-44.  
[15] Noura Aleisa. A comparison of the 3DES and AES encryption standards[J]. International Journal of Security and Its Applications,2015,9(7):240-246.

【责任编辑:蒋亚儒】

(上接第 141 页)

(2)通过高温质量流量计及不均匀加热方式模拟出传热设备在实际工程中存在热负荷偏差时,Z 型管组支管中流体流量偏差变化机制.通过实验发现,在低质量流速条件下,吸热较强的支管内流体质量流速较高,即吸热管的自补偿特性,通过这一发现,在管组设计时,通过合理的支管布置,可以有效的避免热负荷偏差造成的流量偏差的恶化,提高设备安全运行的能力.

(3)在相同的入口流速、压力及热流密度条件下,通过采用六头内螺纹管研究管型结构对于 Z 型并联管组支管流体流量偏差的影响规律.通过实验可知六头内螺纹管可以有效的减小支管流量偏差,但无法消除,并且从经济性角度分析,螺纹管结构复杂,造价较高,管内阻力较大,不推荐在支管设计中全部改成内螺纹管.

参考文献

[1] 车得福,庄正宁,李 军,等. 锅炉[M]. 2 版. 西安:西安交通大学出版社,2008.

[2] 杨 冬,于 辉,高 峰,等. 超超临界垂直管圈锅炉水冷壁流量分配及壁温计算[J]. 中国电机工程学报,2008,28(17):32-38.  
[3] 朱玉琴,毕勤成,陈听宽. 超临界变压运行直流锅炉中间集箱分配特性的试验研究[J]. 热能动力工程,2009,24(1):81-84.  
[4] 杨 军,朱才广. 螺旋管圈直流锅炉水平混合集箱汽水分配特性的试验研究[J]. 动力工程,1993,13(2):43-47.  
[5] Jun K, Young Lee, Sang Yong. Distribution of two-phase annular flow at header-channel junctions[J]. Experimental Thermal and Fluid Science,2004,28(2-3):217-222.  
[6] Schmidt J, Giesbrecht H, Vander Geld C W. Phase and velocity distributions in vertically upward high viscosity two phase flows[J]. International Journal of Multiphase Flow, 2008,34(4):363-374.  
[7] Igor L P, Romney B D, Tyler J D. Hydraulic resistance of fluids flowing in channelsat supercritical pressures[J]. Nuclear Engineering and Design,2004,231(2):187-197.  
[8] Sachiyo Horiki, Tomoshige Nakamura, Masahiro Osakabe. Thin flow header to distribute feed water for compact heat exchangers[J]. International Journal of Multiphase Flow,2008,34(2):128-144.

【责任编辑:蒋亚儒】

\* 文章编号:2096-398X(2019)06-0160-05

# 基于多特征相似性融合的半参考图像质量评价

崔 力

(西北工业大学 电子信息学院, 陕西 西安 710072)

**摘 要:**提出了一种基于多特征相似性融合的半参考图像质量评价方法. 在多个特征域,该算法采用不同的策略,分别评估了原始与待测图像之间的视觉相似性,并利用特征融合模块将上述特征相似性度量合并为图像整体质量指标,即 MFSIQ(Multi-Feature Similarity based Image Quality). 为验证所提出算法的性能,本研究分别在三个主流数据库上,将所提出算法与主流的全参考以及无参考算法进行了性能比较. 实验结果表明,MFSIQ 的性能优于两种主流半参考算法和全参考算法 PSNR,甚至可以媲美人们所熟知的全参考算法 SSIM.

**关键词:**图像质量评价; 特征; 视觉相似性  
**中图分类号:**TP751.1      **文献标志码:** A

## Reduced-reference image quality assessment based on multi-feature similarity fusion

CUI Li

(School of Electronics and Information, Northwest Polytechnic University, Xi'an 710072, China)

**Abstract:**In this paper,an image similarity metric based on multi-feature similarity fusion is proposed for reduced-reference image quality assessment (IQA). After estimating the visual similarity between reference and test images in multiple feature domains (grid color moment,Gabor wavelet texture,LBP and GIST) and using different comparison strategies,the feature pooling module combines the resulting feature similarity measures into an image quality indicator,namely the Multi-Feature Similarity based Image Quality index (MFSIQ). To validate the performance of MFSIQ,it is evaluated on three popular image databases (LIVE,IVC and MICT),against existing IQA algorithms of both reduced-reference and full-reference. The experiments demonstrate that the performance of MFSIQ is better than two reduced-reference IQA algorithms and full reference PSNR,and even comparable with the well-known full reference SSIM.

**Key words:**image quality assessment; feature; visual similarity

\* 收稿日期:2019-09-30  
基金项目:陕西省科技厅重点研发计划项目(2018GY-015)  
作者简介:崔 力(1980—),男,陕西西安人,讲师,博士,研究方向:视觉质量评价

0 引言

质量评价算法.最近,部分半参考质量评价算法提出将机器学习算法与传统的人眼视觉信息处理相结合.其中,文献[14-16]和文献[17]分别提出利用支持矢量机和环状极限学习机预测待测图像质量.

客观图像质量评价算法<sup>[1-4]</sup>可分为全参考、半参考和无参考算法,它们之间的主要区别就是对原始(参考)图像内容/信息的依赖程度.具体来说,全参考、半参考和无参考算法分别需要完整的参考图像、参考图像部分信息,以及不需要任何参考信息.在实际应用中,全参考算法无疑对使用条件要求最高,仅适用于参考图像比较容易获取的情况.它所占用的系统资源也是最高的.由于缺乏参考信息,无参考质量评价算法是最难设计的,并且设计一种通用算法更加地困难.相对而言,半参考质量评价代表了一种比较务实的解决方案.

当前,半参考图像质量评价方法主要采用两种设计方式:第一种就是,在全参考质量评价算法的基础上,开发半参考质量评价算法.例如,半参考算法 RR-SSIM<sup>[5]</sup> 和 RRED<sup>[6]</sup> 分别是在全参考算法 SSIM<sup>[7]</sup> 和 VIF<sup>[8]</sup> 的基础上发展出来的.第二种方式就是,从零开始设计半参考图像质量评价方法.这当中又分为两类:

第一类方法,就是基于自然场景统计(NSS).自然场景统计长期被认为是解决半参考质量评价问题的核心问题.也就是说,借助于适当的数学模型,带有自然场景内容的图像就可以被数学模型的少量参数来描述.因此图像质量评价问题可以转变为模型参数的比较问题.考虑到自然图像小波分解子带系数分布函数满足广义高斯分布,Wang 等<sup>[9]</sup> 提出一种基于小波域自然场景统计的方法.类似地,Ma 等<sup>[10]</sup> 提出一种基于离散余弦变换域自然场景统计的半参考图像质量评价方法.Cheng 等<sup>[11]</sup> 提出一种基于梯度域自然场景统计的半参考图像质量评价算法.它的主要依据就是到在垂直方向上,图像梯度的概率密度函数满足广义拉布拉斯分布.

第二类方法,主要是利用人眼视觉系统(HVS,Human Vison System)的感知特点去设计半参考图像质量评价算法.Carnec 等<sup>[12]</sup> 提出一种通用的半参考图像质量评价模型.根据人眼视觉系统的特点,该算法首先对原始和待测图像进行预处理并在指定区域内分别提取视觉特征,最后通过比较特征差异估计出图像质量.考虑到人眼视觉系统的对比度敏感函数(contrast sensitivity function)和仅可察觉差异(just noticeable difference)特性,Gao 等<sup>[13]</sup> 提出一种基于多尺度几何分析的半参考

旨在体现人眼视觉系统多通道并行视觉信息处理的特点,本文提出了一种半参考质量评价算法.它首先在多个视觉通道中比较参考和待测图像之间的视觉相似度,最终将这些视觉相似度合并成为一个图像质量指标.

基于此,本研究采用了一种计算简单、物理含义清晰的方法,用于视觉相似度融合.首先,展示了所提出的半参考质量评价的框架,然后分析了所提出算法以及主流的全参考和无参考质量评价算法,在三个流行图像质量数据库的性能表现.

1 多通道相似性图像质量评价算法

如图 1 所示,本文所提出的全参考质量算法主要由三部分组成,他们分别是特征提取、视觉相似性计算以及多通道特征合并.本文首先分别从参考和待测图像中,提取格状颜色矩(GCM,Grid Color Moment)、Gabor 小波纹理(GWT,Gabor Wavelet Texture)、LBP 和 GIST 特征,随后采用不同的策略计算特征相似度,最终将在多个并行通道上获得的相似性度量合并为图像整体质量.

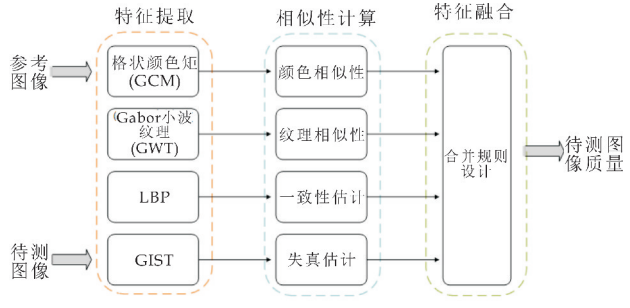


图 1 本文所提出算法的总体架构

1.1 特征提取和相似性度量

1.1.1 格状颜色矩特征

格状颜色矩(GCM)特征<sup>[18]</sup>首先将给定图像的颜色分量(即 R、G、B),划分为 M×N 大小的格状阑珊.在格状阑珊的每一个基本单元中,提取三个矩(统计值),即均值、方差以及斜度(skewness)的立方根.最终,这些提取的特征被串接起来成为一个大小为 9MN 的一维矢量.可采用公式(1)、(2)去比较参考和待测图像的 GCM 特征:

$$S_{\text{GCM}} = \frac{1}{|s|} \sum_{i=1}^{|s|} s(i)$$

(1)

式(1)中: $s(i)$ 代表 GCM 特征之间的视觉相似度; $|s|$ 代表 GCM 特征的维度.

$$s(i) = \frac{2g(i)h(i)}{g(i)^2 + h(i)^2} \quad (2)$$

式(2)中: $g(i)$ 和 $h(i)$ 分别代表参考和待测图像的 GCM 特征.

### 1.1.2 Gabor 小波纹理特征

Gabor 小波纹理(GWT)特征<sup>[18]</sup>首先利用小波变换,将原始图像(和待测图像)分解为多个尺度和方向的小波子带.在每个小波子带中,分别提取三个矩(统计值),即均值、方差以及斜度(skewness)的立方根.最终,这些特征被串接获得一个长度为 $3UV$ 的动量( $U, V$ 分别是小波分解的尺度和方向数).可采用公式(3)、(4)计算 GWT 特征的相似度:

$$S_{\text{GWT}} = \frac{1}{|t|} \sum_{j=1}^{|t|} t(j) \quad (3)$$

式(3)中: $t(j)$ 代表格 GWT 特征之间的视觉相似度; $|t|$ 代表 GWT 特征的维度.

$$t(j) = \frac{2p(j)q(j)}{p(j)^2 + q(j)^2} \quad (4)$$

式(4)中: $p(j)$ 和 $q(j)$ 分别代表参考和待测图像的 GWT 特征.

### 1.1.3 LBP 特征

LBP 特征<sup>[19]</sup>是一种具有亮度不变性的图像纹理特征描述方法.对图像中每个 $3 \times 3$ 领域,分别比较中间像素和它的邻近像素,如果邻近像素的亮度值大于中间像素,该点被标记为“1”否则为“0”.因此,对于每个领域来说,所有邻近像素就可以用 8 个二进制数字来表示(也叫二进制模式),通过计算这 256 个二进制模式出现的频率,可以得到 256 维的特征.但是,这 256 个模式当中,只有 58 个二进制模式是最常见的,也是最有价值的.因此,将其他剩余的 256 个二进制模式合并为一类,最终获得了 59(58+1)维的特征.可采用公式(5)计算 LBP 特征的一致程度:

$$C_{\text{LBP}} = \frac{|\overrightarrow{\text{LBP}}_r, \overrightarrow{\text{LBP}}_t|}{\|\overrightarrow{\text{LBP}}_r\| \|\overrightarrow{\text{LBP}}_t\|} \quad (5)$$

式(5)中: $\overrightarrow{\text{LBP}}_r$ 和 $\overrightarrow{\text{LBP}}_t$ 分别代表参考和待测图像的 LBP 特征矢量; $\langle \cdot, \cdot \rangle$ 和 $\|\cdot\|$ 分别代表矢量的点积和求模操作.

### 1.1.4 GIST 特征

GIST 特征<sup>[20]</sup>通过空间封套的方式来描述场景的结构.首先它将原始图像与一组滤波器(尺度

和方向数分别为 $X$ 和 $Y$ )进行卷积,每个子带被分为 $Z \times Z$ 大小的方形格栅.在每个格栅单元,提取它的均值作为当前位置的特征点.因此 GIST 特征的总维度为 $XYZ^2$ .GIST 特征的视觉相似性可按照公式(6)进行计算:

$$\text{SNR}_{\text{GIST}} = \log_{10} \left( \frac{\sum_k \text{GIST}_r(k)^2}{\sum_k (\text{GIST}_r(k) - \text{GIST}_t(k))^2} \right) \quad (6)$$

式(6)中: $\text{GIST}_r(k)$ 和 $\text{GIST}_t(k)$ 分别是参考和待测图像的第 $k$ 个 GIST 特征值.

### 1.2 多通道特征合并

特征合并部分主要是将多个视觉相似性度量合并为一个总体的图像质量指标.由于视觉相似性度量指标可以被看作是独立的图像质量预测模型,因此特征合并问题可以某种程度上等价于集成学习中的专家意见合并问题.将不同专家的意见进行合并,可以有效地提高做出合理准确判断的概率.在众多的意见合并规则当中,算术规则是最简单的,其物理含义也是最清晰的,并且最有并行化执行的潜质.相较于连加法则,本文采用了连乘法则.这是因为,连乘法则在图像质量评价领域更加广泛地被采用且具有更好的性能表现(例如 $\text{SSIM}^{[7]}$ 、 $\text{IWSSIM}^{[21]}$ 和 $\text{FSIM}^{[22]}$ ).因此,图像整体质量 $Q$ 被定义为:

$$Q = S_{\text{GCM}} \times S_{\text{GWT}} \times C_{\text{LBP}} \times \text{SNR}_{\text{GIST}} \quad (7)$$

## 2 结果与讨论

本部分将 MFSIQ 与主流的图像质量评价算法进行性能比较.这些图像质量评价算法包含了两个全参考算法( $\text{PSNR}$ 、 $\text{SSIM}^{[7]}$ )和两个半参考算法( $\text{WNISM}^{[9]}$ 、 $\text{WIQM}^{[13]}$ ).本文所采用的测试平台包括三个主流的图像质量数据库(分别是 $\text{LIVE}^{[23]}$ 、 $\text{IVC}^{[24]}$ 和 $\text{MICT}^{[25]}$ ).由于这些图像质量数据库分别采用了不同的主观质量评价协议、失真类型、参考图像内容,因此综合利用这三个数据库能够公平比较出图像质量评价算法的总体性能表现.

在本实验中,所采用的算法评价标准包括: Pearson 线性相关系数(PLCC)、Spearman 排序相关系数(HRCC)、Kendal 排序相关系数(KRCC)以及均方根误差(RMSE).在计算这些指标之前,本文首先将待测算法估计得到的图像质量值映射为算法所能预测的 MOS(Mean Opinion Score)值.



通过比较预测的 MOS 值和实际 MOS 值之间的一致性程度,可以准确测量算法的性能表现. 在本实验中,所提出算法参数(M,N,U,V,X,Y,Z)设为(2,2,2,8,4,8,2). 算法参数设定标准是,在保证算法性能最优的前提下,使所采用视觉特征的数量最小.

本实验采用的仿真环境为:Windows7 操作系统, MATLAB 编程语言, E3-1230v2 处理器, 16G 内存, 4T 硬盘.

### 2.1 LIVE 数据库的性能表现

如表 1 所示,对于图像质量评价算法的性能分析可以分为:(1)针对单一失真类型的性能表现;(2)针对所有失真类型的综合性能表现. 在单个失真类型上,本文所提出算法与主流的半参考图像质量评价算法(WNISM 和 WIQM)的性能相仿甚至表现更好;在针对所有失真类型的总体表现上,本文所提出的算法优于 PSNR,并且与 SSIM 性能表现类似. 由于 PSNR 和 SSIM 都是全参考算法,故均需要完整的原始参考图像.

因此,本文所提出的算法无论在有效性还是效率上都是有显著优势的. 仅使用少量原始图像视觉特征, MFSIQ 可以获得与 SSIM 相似的性能表现. 在所有这些算法中, MFSIQ 和 SSIM 的综合性能表现最好.

| 表 1 图像质量评价算法在 LIVE 数据库上表现 |      |         |         |         |         |         |         |
|---------------------------|------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 模型                        | 标准   | JP2K    | JPEG    | WN      | GB      | BE      | All     |
| PSNR                      | PLCC | 0.899 7 | 0.889 6 | 0.979 2 | 0.784 0 | 0.889 6 | 0.872 3 |
|                           | SRCC | 0.895 0 | 0.880 9 | 0.985 4 | 0.782 2 | 0.890 5 | 0.875 5 |
|                           | KRCC | 0.709 3 | 0.691 2 | 0.893 8 | 0.584 6 | 0.706 5 | 0.686 4 |
|                           | RMSE | 11.01   | 14.54   | 5.67    | 11.46   | 13.00   | 13.36   |
|                           |      |         |         |         |         |         |         |
| SSIM                      | PLCC | 0.967 0 | 0.978 9 | 0.983 0 | 0.948 3 | 0.955 2 | 0.944 8 |
|                           | SRCC | 0.961 4 | 0.976 4 | 0.969 4 | 0.951 6 | 0.955 6 | 0.947 9 |
|                           | KRCC | 0.823 8 | 0.864 9 | 0.852 3 | 0.800 9 | 0.820 6 | 0.796 2 |
|                           | RMSE | 6.42    | 6.49    | 5.13    | 5.86    | 8.42    | 8.94    |
|                           |      |         |         |         |         |         |         |
| WNISM                     | PLCC | 0.936 1 | 0.917 5 | 0.888 7 | 0.889 5 | 0.927 4 | 0.737 9 |
|                           | SRCC | 0.929 7 | 0.917 2 | 0.868 4 | 0.915 0 | 0.926 9 | 0.747 7 |
|                           | KRCC | 0.766 9 | 0.739 0 | 0.673 9 | 0.734 8 | 0.768 9 | 0.558 1 |
|                           | RMSE | 8.87    | 12.66   | 12.82   | 8.43    | 10.65   | 18.44   |
|                           |      |         |         |         |         |         |         |
| WIQM                      | PLCC | 0.925 4 | 0.918 3 | 0.926 1 | 0.841 7 | 0.947 7 | 0.842 6 |
|                           | SRCC | 0.921 9 | 0.922 5 | 0.915 8 | 0.836 0 | 0.945 5 | 0.846 6 |
|                           | KRCC | 0.748 6 | 0.757 1 | 0.732 5 | 0.640 8 | 0.799 4 | 0.653 4 |
|                           | RMSE | 9.55    | 12.60   | 10.55   | 9.97    | 9.08    | 14.71   |
|                           |      |         |         |         |         |         |         |
| MFSIQ                     | PLCC | 0.929 4 | 0.934 5 | 0.966 3 | 0.943 4 | 0.929 2 | 0.880 1 |
|                           | SRCC | 0.923 3 | 0.935 7 | 0.957 3 | 0.945 5 | 0.927 9 | 0.883 6 |
|                           | KRCC | 0.751 6 | 0.776 4 | 0.817 8 | 0.793 1 | 0.770 5 | 0.698 0 |
|                           | RMSE | 9.30    | 11.33   | 7.20    | 6.12    | 10.52   | 12.97   |
|                           |      |         |         |         |         |         |         |

### 2.2 IVC 和 MICT 数据库的性能表现

表 2 列出了所有这些算法,在 IVC 和 MICT 数据库上性能指标的数值. 在所有数据库上, MFSIQ 的性能表现都优于主流的半参考图像质量评价方法以及全参考质量评价方法 PSNR. 在 MICT 数据库上它的性能表现甚至要优于 SSIM. 考虑到它仅需要原始图像的少量视觉特征, MFSIQ 相对

于全参考图像质量评价算法的优势是很明显的.

表 2 图像质量评价算法在 IVC 和 MICT 数据库上表现

| 数据库  | 标准   | PSNR    | SSIM    | WNISM   | WIQM    | MFSIQ   |
|------|------|---------|---------|---------|---------|---------|
| IVC  | PLCC | 0.719 6 | 0.911 9 | 0.498 9 | 0.665 9 | 0.808 3 |
|      | SRCC | 0.688 4 | 0.901 8 | 0.408 7 | 0.660 9 | 0.806 7 |
|      | KRCC | 0.521 8 | 0.722 3 | 0.294 3 | 0.477 1 | 0.602 5 |
|      | RMSE | 0.84    | 0.49    | 1.05    | 0.90    | 0.71    |
|      |      |         |         |         |         |         |
| MICT | PLCC | 0.632 6 | 0.888 7 | 0.654 7 | 0.822 4 | 0.896 9 |
|      | SRCC | 0.613 2 | 0.879 4 | 0.635 4 | 0.818 6 | 0.890 9 |
|      | KRCC | 0.444 3 | 0.693 9 | 0.460 3 | 0.619 4 | 0.705 2 |
|      | RMSE | 0.96    | 0.57    | 0.94    | 0.71    | 0.55    |
|      |      |         |         |         |         |         |

### 2.3 半参考信息编码

半参考信息的编码方式如下:首先对实值的视觉特征进行量化,随后利用霍夫曼编码<sup>[26]</sup>完成视觉信息的无损压缩. 本实验比较了 LIVE 图像数据库中的所有原始图像经过 JPEG2000 无损压缩后的体积以及原始图像对应视觉特征经过无损压缩后的体积.

实验表明:视觉特征经过无损压缩后的体积仅仅是原始图像无损压缩体积的[0.032%~0.061%]. 平均来说,视觉特征的体积是原始参考图像体积的 0.045%. 这对于信息传输来说已经是相当小的负担.

### 3 结论

本文提出了一种基于多个视觉特征的半参考图像质量评价算法. 这些视觉特征不但能够高效地完成许多常见的视觉任务(例如图像检索),而且具有传输负担小和计算用时少的特点. 因此,它们可以直接被用于产生原始图像的部分参考信息描述. 这里特征融合部分负责将在多个特征域比较参考和待测图像所获得的相似性度量合并为图像的整体质量.

在多个主流图像质量数据库(LIVE、IVC 和 MICT)上所进行的实验表明:本文所提出的半参考图像质量评价算法要优于主流的半参考图像质量评价算法以及全参考质量评价算法 PSNR. 它的性能完全能够和全参考图像质量评价算法 SSIM 相媲美. 就半参考图像质量评价算法来说,它的表现是很难得的.

### 参考文献

[1] 张凯兵,朱丹妮,王珍,等. 超分辨率图像质量评价综述[J]. 计算机工程与应用,2019,55(4):31-40,47.

[2] 杨璐,王辉,魏敏. 基于机器学习的无参考图像质量评价综述[J]. 计算机工程与应用,2018,54(19):34-42.

[3] Lin W, Kuo C C J. Perceptual visual quality metrics: A survey[J]. Journal of Visual Communication and Image Representation,2011,22(3):297-312.

- [4] Wang Z, Bovik A C. Modern image quality assessment [M]. San Rafael: Morgan & Claypool Publishers, 2006.
- [5] Rehaman A, Zhou W. Reduced-reference image quality assessment based on structure similarity estimation [J]. IEEE Trans. Image Processing, 2012, 21(8): 3 378-3 389.
- [6] Soundararajan R, Bovik A C. RRED indices: Reduced reference entropic differencing for image quality assessment [J]. IEEE Trans. Image Processing, 2012, 21(2): 517-520.
- [7] Wang Z, Bovik A C, Sheikh H R, et al. Image quality assessment: From error visibility to structural similarity [J]. IEEE Trans. Image Processing, 2006, 15(4): 600-612.
- [8] Sheikh H R, Bovik A C. Image information and visual quality [J]. IEEE Tran. Image Processing, 2006, 15(2): 430-444.
- [9] Wang Z, Simoncelli E P. Reduced-reference image quality assessment using a wavelet-domain natural image statistic model [C]//17th Annual Symposium on Electronic Imaging. New York, USA: SPIE, 2005: 149-159.
- [10] Ma L, Liu L, Zhang F, et al. Reduced reference image quality assessment using reorganized DCT based image representation [J]. IEEE Trans. Multimedia, 2011, 13(4): 824-829.
- [11] Cheng G, Huang J, Liu Z, et al. Image quality assessment using natural scene statistics in gradient domain [J]. International Journal of Electronics and Communications, 2011, 65: 392-397.
- [12] Carnec M, Callet P L, Barba D. Objective quality assessment of color images based on a generic perceptual reduced reference [J]. Signal Processing: Image Communication, 2008, 23: 239-256.
- [13] Gao X, Lu W, Li X, et al. Image quality assessment based multiscale geometric analysis [J]. IEEE Trans. Image Processing, 2009, 18(7): 140.
- [14] 夏雨蒙, 王永芳, 叶 鹏. 联合结构与纹理特征的无参考图像质量评价方法 [J]. 郑州大学学报(理学版), 2019, 51(3): 28-33.
- [15] 侯春萍, 李 浩, 岳广辉. 局部和全局特征融合的色调映射图像质量评价 [J]. 湖南大学学报(自然科学版), 2019, 46(8): 132-140.
- [16] Decherchi S, Gastaldo P, Zunino R. Circular ELM for reduced reference assessment of perceived image quality [J]. Neurocomputing, 2013, 102: 78-89.
- [17] Redi J A, Gastaldo P, Heynderickx I, et al. Color distribution for the reduced reference assessment of perceived image quality [J]. IEEE Trans. Circuit and Systems for Video Technology, 2012, 20(12): 1 757-1 769.
- [18] Ojala T, Pietikinen M, Harwood D. A comparative study of texture measures with classification based on feature distributions [J]. Pattern Recognition, 1996, 29: 51-59.
- [19] Oliva A, Torralba A. Modeling the shape of the scene: A holistic representation of the spatial envelope [J]. International Journal of Computer Vision, 2001, 42(3): 145-175.
- [20] Zhu J, Hoi S C H, Lyu M R, et al. Near-duplicate key-frame retrieval by semi-supervised learning and nonrigid image matching [J]. ACM Trans. Multimedia Comput. Commun. Appl., 2011, 7(1): 21-24.
- [21] Wang Z, Li Q. Information content weighting for perceptual image quality assessment [J]. IEEE Trans. Image Processing, 2011, 20(5): 1 185-1 198.
- [22] Zhang L, Mou X, Zhang L, et al. FSIM: A feature similarity index for image quality assessment [J]. IEEE Trans. Image Processing, 2011, 20(8): 2 378-2 386.
- [23] Sheikh H R, Seshadrinathan K, Moorthy A K, et al. Image and video quality assessment research release 2 [DB/OL]. <http://live.ece.utexas.edu/research/quality>, 2019-10-01.
- [24] Callet P L, Autrusseau F. Subjective quality assessment IRCCyN/IVC database [DB/OL]. <http://www.irccyn.ec-nantes.fr/ivcdb/>, 2019-10-01.
- [25] Horita Y, Shibata K, Yoke Y K, et al. MICT image quality evaluation database [DB/OL]. <http://mict.eng.u-toyama.ac.jp/mictdb.html>, 2019-10-01.
- [26] Huffman D. A method for the construction of minimum-redundancy codes [J]. Proceedings of the IRE, 1952, 40(9): 1 098-1 101.

【责任编辑: 蒋亚儒】

(上接第 146 页)

- [10] 梁义明, 敖 明, 朱大铭, 等. 变压器片式散热器传热特性优化分析 [J]. 变压器, 2015, 52(4): 32-34.
- [11] 邵志伟, 黄亚继, 刘明涛. 油浸式电力变压器系统的数值优化 [J]. 河南科技大学学报, 2014, 35(4): 431-434.
- [12] 张 霞. 片式散热器流量分布对散热影响的数值研究 [D]. 天津: 河北工业大学, 2011.
- [13] 张 霞, 王秀春, 郭晓霞. 片式散热器各通道流量分布与散热能力 CFD 分析 [J]. 变压器, 2011, 48(3): 62-66.
- [14] 陶文铨. 数值传热学 [M]. 西安: 西安交通大学出版社, 2001.
- [15] 郭晓霞. 油浸式变压器用片式散热器的强化传热数值研究 [D]. 天津: 河北工业大学, 2011.
- [16] 梁贺鸣. 油浸式变压器性能的数值模拟分析及试验研究 [D]. 上海: 上海电力学院, 2014.
- [17] 姚仲鹏, 王新国. 车辆冷却传热 [M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2001.

【责任编辑: 陈 佳】



\* 文章编号:2096-398X(2019)06-0165-05

# SrCoO<sub>3</sub> 的电子结构、弹性及热力学性质的第一性原理计算

李文涛

(陕西科技大学 文理学院, 陕西 西安 710021)

**摘要:**采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法研究了 SrCoO<sub>3</sub> 立方相的电子结构、弹性以及晶格振动的声子谱和热力学性质. 通过理论计算给出了立方相 SrCoO<sub>3</sub> 的晶格常数、弹性常数以及体弹性模量和剪切模量等参数. 结合能带结构和电子态密度的分析, 研究了 SrCoO<sub>3</sub> 的铁磁性质, 结果表明 Co 原子中 3d 电子处于中间自旋态. 通过声子色散关系的计算, 发现低温下 SrCoO<sub>3</sub> 立方相可能会发生四方结构的相变. 为了得到不同温度和压强下 SrCoO<sub>3</sub> 立方相的热力学性质, 采用准谐德拜模型进行了计算和拟合, 给出了 0~12 GPa 和 0~700 K 范围内晶格常数、热膨胀系数和比热容的变化, 并比较了两种不同德拜模型的理论计算结果.

**关键词:**SrCoO<sub>3</sub>; 弹性; 声子; 热力学性质; 第一性原理计算

中图分类号:O469

文献标志码: A

## First-principles calculation of electronic, elastic, phonon and thermal properties of SrCoO<sub>3</sub>

LI Wen-tao

(School of Arts and Sciences, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:** The structural, electronic, elastic, phonon and thermal properties of the cubic phase SrCoO<sub>3</sub> were investigated by first-principles calculation based on density functional theory. The ground state quantities such as lattice parameter, bulk and shear modulus, and the elastic constants have been given by theoretical calculations. The results of electronic band structure and densities of states indicated that SrCoO<sub>3</sub> was a ferromagnetic metallic perovskite and possessed an intermediate spin state. The phonon dispersion spectrum results revealed that the cubic phase of SrCoO<sub>3</sub> was dynamically unstable at low temperature. Two Debye models based on quasiharmonic approximation were used to obtain the thermodynamic properties of SrCoO<sub>3</sub> in the range of 0~12 GPa and 0~700 K.

**Key words:** SrCoO<sub>3</sub>; elastic properties; phonon; thermal properties; first-principles calculation

\* 收稿日期:2019-05-22

基金项目:陕西科技大学博士科研启动基金项目(2016BJ-77)

作者简介:李文涛(1988—),男,甘肃定西人,讲师,博士,研究方向:钙钛矿氧化物及低维器件

## 0 引言

含有过渡金属元素的钙钛矿氧化物,由于其结构中电子的自旋、轨道和晶格等自由度相互关联和竞争,可以表现出丰富的物理性质,如二维自由电子气、蓝光发射、超导、铁磁、铁电和多铁等物理性质<sup>[1]</sup>,在传感、信息存储和电子自旋器件等领域拥有广阔的应用前景.含 Co 的钙钛矿氧化物及其衍生结构如  $\text{LaCoO}_3$  和  $\text{SrCoO}_3$  等,由于 Co 元素中 3d 电子可能存在多种自旋态,并且同材料的晶相、应变、掺杂以及缺陷等密切相关,近年来也一直受到广泛关注<sup>[2,3]</sup>.此外,有研究报道发现这类氧化物,如  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ 、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$  和  $\text{SrCo}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  等,还可作为中低温固态燃料电池(SOFC)的电极材料,表现出较好的性能和应用前景<sup>[3,4]</sup>.

$\text{SrCoO}_3$  作为典型的含 Co 钙钛矿氧化物,关于其基态结构和铁磁序等还存在一定的争议<sup>[5,6]</sup>.大量研究工作认为  $\text{SrCoO}_3$  的体相为立方钙钛矿结构,空间群为  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ <sup>[2]</sup>.但是近年来也有理论计算指出其晶格内发生 Jahn-Teller 畸变后的四方结构为更稳定的基态结构,此时空间群为  $\text{P4}/\text{mbm}$ <sup>[5]</sup>.关于  $\text{SrCoO}_3$  的铁磁序,有文献报道指出其立方相为铁磁金属,居里温度  $T_c$  在 280 K~305 K 之间<sup>[5]</sup>;同时也有研究工作指出其基态为铁磁半金属<sup>[6]</sup>.大部分理论和实验结果都表明  $\text{SrCoO}_3$  的电子结构处于中间自旋态 IS (intermediate spin)<sup>[7]</sup>,但是理论计算给出的 Co 原子平均磁矩并不一致,在 1.25~3.19  $\mu\text{B}$  范围之间(IS 理论自旋态  $S=3/2$ )<sup>[5]</sup>.

鉴于  $\text{SrCoO}_3$  基态的电子结构和铁磁序等还存在一定的争议;同时,关于其弹性、声子以及热力学性质等的研究还有明显不足.因此,本文针对立方相的  $\text{SrCoO}_3$ ,利用第一性原理计算方法,阐明其晶格常数和电子结构,分析其铁磁性质,并给出了弹性、声子和热力学性质的理论计算结果,从而为今后针对这类材料的实验研究和应用提供理论依据.

## 1 计算方法

### 1.1 电子结构和弹性性质

本文的第一性原理计算是基于密度泛函理论,通过平面波赝势方法的 Quantum-ESPRESSO (QE) 程序包实现的<sup>[8]</sup>.为了准确描述 Co 原子中 3d 电子间的关联作用,计算中采用广义梯度近似下的 GGA+U 的方法,其中 U 为描述 Hubbard Coulomb 相互作用的参数,根据文献结果将 U 取为 6 eV<sup>[5]</sup>.晶胞中价电子与离子核间的相互作用

通过超软赝势(USPP)来描述.为了分析铁磁性质,计算过程中考虑了电荷密度的自旋极化.程序中所有参数在使用前都经过了收敛测试,此时平面波的截断能为 816 eV,布里渊区内  $k$  点采用  $8\times 8\times 8$  的 Monkhorst-Pack 网格.自洽计算的收敛精度为总能量的变化低于  $10^{-8}$  eV,晶胞内各原子的受力均小于 0.01 eV/Å.

弹性计算是基于 Lagrangian 应变理论,结合晶胞空间群类型,使用 QE 程序计算晶胞在一系列应变后体系的能量值,再利用能量对 Lagrangian 应变的二阶导数计算得到弹性常数<sup>[9]</sup>.利用弹性常数就可以进一步计算得到材料的体弹性模量、剪切模量、杨氏模量和泊松系数<sup>[9]</sup>.

### 1.2 声子和热力学性质

声子谱的计算是基于密度泛函微扰理论 DF-PT 方法实现的(QE 程序中 ph.x 及相关模块).计算过程中,布里渊区内格波的波矢  $q$  采用  $6\times 6\times 6$  相对  $\Gamma$  点无偏移网格,电子波函数的  $k$  点采用  $8\times 8\times 8$  的 Monkhorst-Pack 网格.

热力学性质的计算采用晶格振动谐振近似下的德拜模型,分别使用了 Debye-Slater 和 Debye-Grüneisen 模型,后者考虑了材料泊松系数随体积的变化<sup>[10]</sup>.

## 2 结果与讨论

### 2.1 晶格常数与弹性性质

立方相的  $\text{SrCoO}_3$  为典型的钙钛矿结构,其晶胞结构示意图如图 1 中插图所示. Co 原子占据体心位置,面心位置处的 O 原子和体心的 Co 原子形成  $\text{CoO}_6$  八面体结构, Sr 原子则占据立方体的顶点位置.

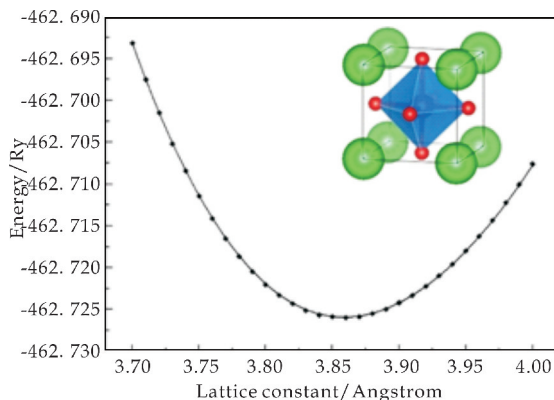


图 1 立方相  $\text{SrCoO}_3$  的能量随晶格常数的变化

为了得到立方相  $\text{SrCoO}_3$  的晶格常数,首先计算了一系列离散晶格常数下晶胞的能量值,并利用这些计算结果进行物态方程的拟合.图 1 给出了立



方相 SrCoO<sub>3</sub> 体系能量随晶格常数变化的理论计算值(图中离散点)和拟合结果. 其中拟合曲线是根据能量随体积变化的 4 阶 Birch-Murnaghan 物态方程实现的<sup>[10]</sup>. 通过计算结果的拟合就可以得到温度和压强为 0 时立方相 SrCoO<sub>3</sub> 的晶格常数和体弹性模量. 计算结果如表 1 所示, 其中 a、B 和 B<sub>p</sub> 分别为计算得到的晶格常数、体弹性模量和体弹性模量对压强的导数. 表 1 中也分别给出了 GGA 和 GGA+U 方法的计算结果.

| 表 1 立方相 SrCoO <sub>3</sub> 的晶格常数与体弹性模量 |                         |                       |                |
|----------------------------------------|-------------------------|-----------------------|----------------|
| 计算方法                                   | a/Å                     | B/GPa                 | B <sub>p</sub> |
| GGA                                    | 3.833                   | 148.96                | 4.76           |
| GGA+U                                  | 3.858                   | 134.92                | 5.43           |
| 文献结果                                   | 3.858 0 <sup>[11]</sup> | 132.2 <sup>[12]</sup> | —              |

文献报道中关于 SrCoO<sub>3</sub> 立方相的晶格常数以及体弹性模量也在表格中给出<sup>[11,12]</sup>. 结合表 1 的数据, 发现无论晶格常数还是体弹性模量, 使用 GGA+U 方法计算得到的结果更加接近于实验测量值, 而仅用 GGA 方法得到的晶格常数则偏小.

SrCoO<sub>3</sub> 弹性质质的计算结果如表 2 所示, 其中包括弹性常数、体弹性模量、剪切模量和杨氏模量. 由于立方相 SrCoO<sub>3</sub> 空间群为 Pm3m, 所以其弹性常数中仅有 C<sub>11</sub>、C<sub>12</sub> 和 C<sub>44</sub> 三个独立项, 具体数值如表 2 所示. 在 C<sub>11</sub>、C<sub>12</sub> 和 C<sub>44</sub> 理论计算结果的基础上, 就可以进一步计算 Voigt 形式的体弹性模量 B<sup>′</sup>、剪切模量 G 以及杨氏模量 E 和泊松系数<sup>[13]</sup>. 最终计算得到立方相 SrCoO<sub>3</sub> 的泊松系数为 0.36, 其余模量的计算数值如表 2 所示.

| 表 2 立方相 SrCoO <sub>3</sub> 的弹性性质(单位: GPa) |                 |                 |                |       |       |
|-------------------------------------------|-----------------|-----------------|----------------|-------|-------|
| C <sub>11</sub>                           | C <sub>12</sub> | C <sub>44</sub> | B <sup>′</sup> | G     | E     |
| 138.6                                     | 128.8           | 66.3            | 132.04         | 41.77 | 113.4 |

从计算结果可以看出, 利用弹性常数计算得到的体弹性模量 B 和表 1 中利用物态方程拟合得到的 B 非常接近, 并和表 1 中给出的文献报道值也比较一致, 这也进一步验证了弹性常数计算的可靠性. 目前文献报道中关于 SrCoO<sub>3</sub> 立方结构的二阶弹性常数 C<sub>ij</sub> 的实验数据还不够完备, 但是也有利用改进后的刚性离子模型(modified rigid ion model)计算得到的数值结果<sup>[12,14]</sup>. 其给出的体弹性模量值(132 GPa)和本文结果比较一致, 但是在 C<sub>11</sub> 和 C<sub>12</sub> 数值的计算结果上却存在一定的差异<sup>[12]</sup>. 这可能是由于前者使用的计算方法中存在较多假设和经验参数的设置, 同时, 本文中的第一性原理计算方法也并未考虑温度和压强等对 SrCoO<sub>3</sub> 弹性常数的影响.

2.2 电子结构

立方相 SrCoO<sub>3</sub> 的能带结构如图 2 所示. 图中所有能量以费米能级作为参考原点, 并用虚线标出

了费米能级的位置. 由于在计算过程中考虑了电荷密度的自旋极化, 所以在图 2 中分别用黑色实线和红色虚线给出了两种自旋方向的能带结构. 从图 2 中可以清晰地看出, 两种自旋的能带结构拥有较大的不同. 特别是在费米能级附近, 能带中自旋向下的部分和自旋向上的部分相比较, 色散特征比较一致, 但是有能量向上平移的特征. 这说明在费米能级附近, 电子更倾向于占据自旋向上的电子态. 这也揭示了立方相 SrCoO<sub>3</sub> 的铁磁性质, 而自旋向上是其铁磁极化方向. 根据理论计算结果, 晶胞中每个 Co 原子的平均磁矩为 3.13 μB, 这也与 SrCoO<sub>3</sub> 的中间自旋态(理论自旋态 S=3/2)比较一致.

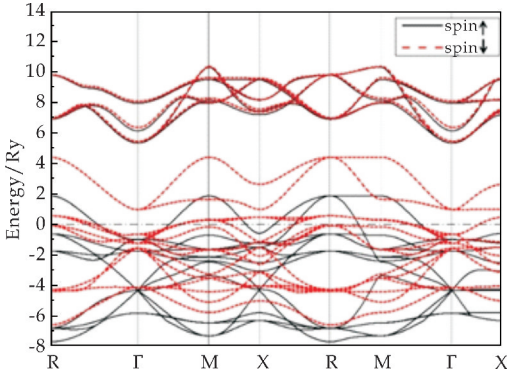


图 2 SrCoO<sub>3</sub> 立方相的能带结构

从图 2 还可看出, 无论是哪种自旋方向, 都有能带穿过费米能级. 这说明两种自旋都存在未被电子完全占据的能带结构, 因此皆表现为金属性. 这之前文献报道中关于 SrCoO<sub>3</sub> 是铁磁半金属的性质不太一致<sup>[6]</sup>, 但是从图 2 中也可看出, 对于主自旋方向的电子, 在费米能级上方存在一个带隙, 这表明通过掺杂、门电压调控等手段来调节费米能级的位置, 就可能使 SrCoO<sub>3</sub> 成为铁磁半金属, 此时, SrCoO<sub>3</sub> 的自旋态也会发生改变.

为了揭示晶胞中各原子轨道对费米能级附近电子态的贡献, 图 3 给出了立方相 SrCoO<sub>3</sub> 不同自旋方向的电子态密度, 包括总态密度和各轨道的部分态密度, 其中所有能量皆以费米能级作为参考原点.

从图 3 可以看出, 两种自旋的态密度在费米能级附近有很大的不同, 这和图 2 中能带计算的结果相一致. 对于自旋向下的电子, 即图 3 的下半部分, 费米能级附近态密度主要来源于 Co 的 3d 电子的贡献, 并且其态密度有峰值出现在费米能级上方, 说明电子并未完全占据; 对于自旋向上的电子, 即铁磁极化方向, Co 的 3d 轨道主要在费米能级下方, 说明大部分被电子占据, 这也揭示了 SrCoO<sub>3</sub> 的自旋极化主要来源于 Co 原子 3d 电子的不同填充.

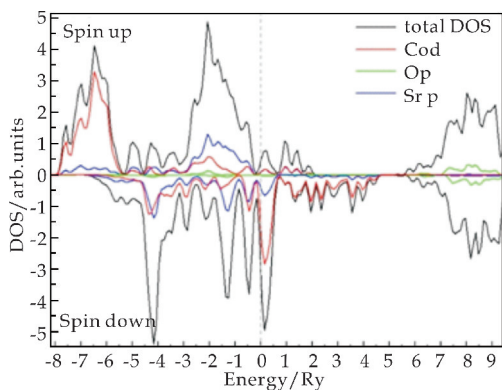


图 3 SrCoO<sub>3</sub> 立方相的电子态密度

由于钙钛矿结构中体心的 Co 原子和面心处的 O 原子形成的 CoO<sub>6</sub> 八面体结构,因此根据晶体场理论,Co 原子的 3d 轨道会劈裂形成 3 个  $t_{2g}$  轨道和 2 个  $e_g$  轨道<sup>[5]</sup>. 因为 SrCoO<sub>3</sub> 中 Co 为 +4 价,所以 3d 轨道上有 5 个电子. 当 SrCoO<sub>3</sub> 处于中间自旋态时,3d 电子的占据态为  $t_{2g}^4 e_g^1$ : 自旋向上的电子占据了 3 个  $t_{2g}$  轨道和 1 个  $e_g$  轨道;自旋向下的电子占据了 1 个  $t_{2g}$  轨道. 图 4 给出了两种自旋的  $t_{2g}$  轨道和  $e_g$  轨道的部分态密度.

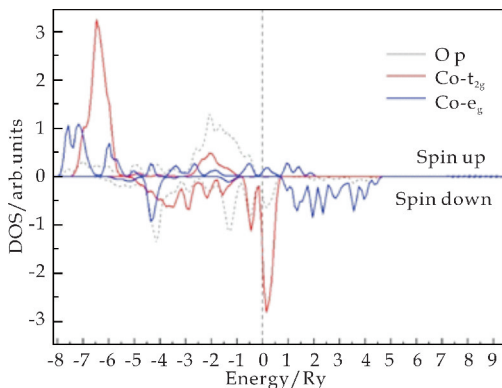


图 4 SrCoO<sub>3</sub> 中 Co 原子  $t_{2g}$  和  $e_g$  轨道部分态密度

从图 4 可以看出,对于自旋向上的电子, $t_{2g}$  轨道被完全占据, $e_g$  轨道则穿过费米能级;对自旋向下的电子, $t_{2g}$  轨道和  $e_g$  轨道大部分在费米能级以上. 这与 SrCoO<sub>3</sub> 中 3d 电子处于中间自旋态相一致,也与 SrCoO<sub>3</sub> 晶胞磁矩为 3.13  $\mu_B$  的计算结果吻合.

### 2.3 声子计算

立方相 SrCoO<sub>3</sub> 晶格振动的声子谱如图 5 所示. 由于 SrCoO<sub>3</sub> 晶胞中有 5 个原子,所以共有 15 支晶格振动格波,包括 3 支声学波和 12 支光学波. 在布里渊区  $\Gamma$  点,能量最低的声子即声学支为三重简并,包含了 Sr、Co 和 O 离子的耦合振动. 所有 12 支光学支按照点群  $Pm\bar{3}m$  的不可约表示,可以分为 3 组对称性为  $T_{1u}$  的模式和 1 组对称性为  $T_{2u}$  的模式<sup>[15]</sup>.

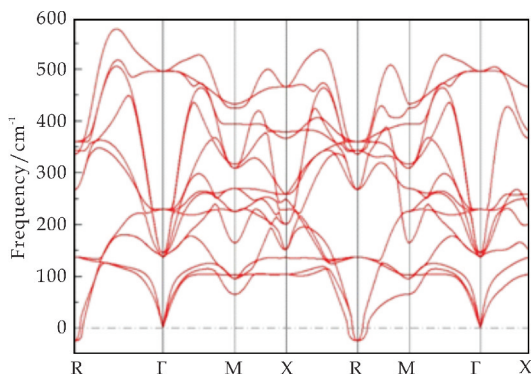


图 5 立方相 SrCoO<sub>3</sub> 晶格振动声子谱

从图 5 可以看出,立方相 SrCoO<sub>3</sub> 在  $\Gamma$  点处不存在软膜,但是在 R 点存在软膜,这与 SrTiO<sub>3</sub> 声子谱在 R 点出现的软膜相类似<sup>[16]</sup>. 由于 SrTiO<sub>3</sub> 在低温下会发生立方相到四方结构的相变,而 R 点软膜的出现意味着低温下四方相的出现<sup>[17]</sup>. 因此,图 5 声子谱的计算结果表明 SrCoO<sub>3</sub> 的立方相在低温下可能并不是稳定结构,这之前文献报道中关于四方结构的 SrCoO<sub>3</sub> 晶格在低温下更为稳定的结论一致<sup>[5]</sup>.

### 2.4 热力学性质

由于立方相 SrCoO<sub>3</sub> 的声子谱在 R 点存在少量的虚频,因此就不再适合利用声子谱态密度的准谐振近似方法计算其热力学性质. 这里采用晶格振动谐振近似下的德拜模型,分别利用 Debye-Slater 和 Debye-Grüneisen 模型计算 SrCoO<sub>3</sub> 不同温度和压强下的热力学性质. 其中 Debye-Grüneisen 模型考虑了泊松系数随体积的变化,而 Debye-Slater 模型在计算中使用固定的泊松系数<sup>[9]</sup>. 根据之前 SrCoO<sub>3</sub> 弹性性质的计算结果,Debye-Slater 模型中将 SrCoO<sub>3</sub> 的泊松系数取值为 0.36. 由于在热力学性质的计算过程中使用了两种不同的德拜模型,所以在图 6 到图 9 中分别使用实线和虚线来表示 Debye-Grüneisen 模型和 Debye-Slater 模型的计算结果. 立方相 SrCoO<sub>3</sub> 的晶格常数和体弹性模量随温度和压强的变化分别如图 6 和图 7 所示.

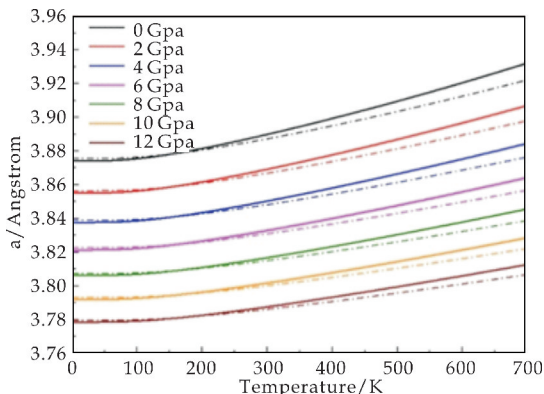


图 6 SrCoO<sub>3</sub> 不同温度和压强下的晶格常数

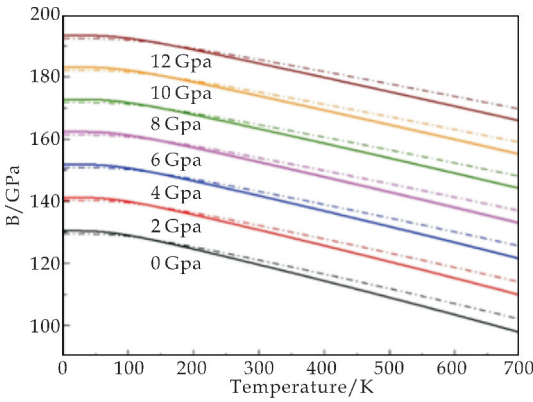


图 7 SrCoO<sub>3</sub> 不同温度和压强下的体弹性模量

图 6 和图 7 中温度变化的范围为 0 K~700 K,并用不同颜色的曲线给出了压强从 0 GPa~12 GPa 的计算结果.两种德拜模型都反映出 SrCoO<sub>3</sub> 的晶格常数随温度升高而增大,并且随压强增大而降低的趋势;体弹性模量则随着温度升高而降低,随压强升高而增大,正如图 7 中所示.通过对比两种模型的计算结果,可以发现在低温区间两种模型的差别较小,而当温度大于 200 K 时差别增大.这也说明随着温度升高,泊松系数随体积的变化需要在德拜模型中考虑.

立方相 SrCoO<sub>3</sub> 的比热容随温度和压强的变化如图 8 所示.图 8 不仅包括了定压比热容  $C_p$  的计算结果,其中的插图还给出了定容比热容  $C_v$  随温度和压强的变化.可以看出两种比热容在低温下均趋近于 0,随着温度升高, $C_v$  则趋近于热力学 Dulong-petit 极限,如图 8 内插图中虚线所示.图 9 给出了立方相 SrCoO<sub>3</sub> 的热膨胀系数随温度和压强的变化.从图 8 中可以看出,相同温度下,随着压强的增大,热膨胀系数则变小.当温度低于 200 K 时,热膨胀系数随温度的升高有快速的增长,但是随着温度继续升高,则增长速度开始变缓.根据文献中 LaCoO<sub>3</sub> 的计算结果<sup>[18]</sup>,这种温度变化规律并不是由于德拜模型的近似造成的.

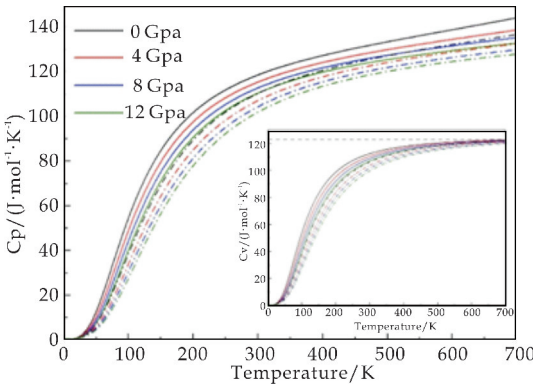


图 8 SrCoO<sub>3</sub> 不同温度和压强下的比热容

图 8 和图 9 的计算结果还表明,无论是比热容还是热膨胀系数,在相同的温度和压强下,采用

Debye-Grüneisen 模型得到的计算结果比用 Debye-Slater 模型的结果数值偏大,特别是对热膨胀系数,两者的计算结果存在较大的差别.

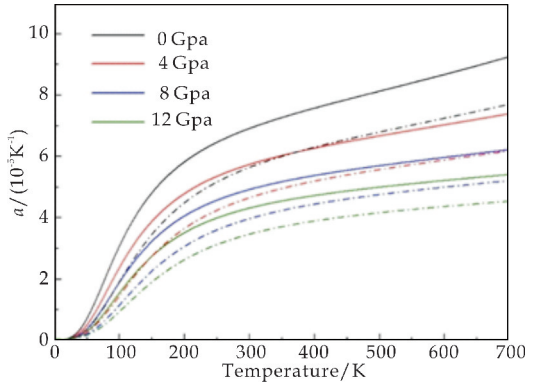


图 9 SrCoO<sub>3</sub> 不同温度和压强下的热膨胀系数

3 结论

本文针对 SrCoO<sub>3</sub> 立方相的电子结构、弹性以及和晶格振动有关的声子和热力学性质等进行了第一性原理计算研究.通过计算给出了立方相 SrCoO<sub>3</sub> 的晶格常数、弹性常数以及体弹性模量、剪切模量等参数.通过对自旋极化后电子的能带结构和态密度的分析,研究了 SrCoO<sub>3</sub> 的铁磁性质,计算结果表明 SrCoO<sub>3</sub> 为铁磁金属,晶胞内平均磁矩为 3.13  $\mu_B$ ,并且 Co 原子的 3d 电子处于中间自旋态.通过晶格振动声子谱的计算,发现立方相的 SrCoO<sub>3</sub> 在布里渊区 R 点处存在软膜.结合文献中关于 SrTiO<sub>3</sub> 声子谱的讨论,揭示了 SrCoO<sub>3</sub> 的立方相在低温下并非稳态结构,可能存在四方结构的相变.最后,采用晶格振动谐振近似下的德拜模型,分别利用 Debye-Grüneisen 和 Debye-Slater 两种模型计算了立方相 SrCoO<sub>3</sub> 不同温度和压强下的热力学性质,发现当温度大于 200 K 后,两种模型的计算结果有较大差异.这说明当温度较高时应该采用更为准确的 Debye-Grüneisen 模型.

参考文献

[1] Hwang H Y, Iwasa Y, Kawasaki M, et al. Emergent phenomena at oxide interfaces[J]. Nature Materials, 2012, 11 (2): 103-113.  
[2] Jia T, Zeng Z, Lin H Q, et al. First-principles study on the electronic, optical and thermodynamic properties of ABO<sub>3</sub> (A = La, Sr, B = Fe, Co) perovskites[J]. RSC Advances, 2017, 62(7): 38 798-38 804.  
[3] Martin H, Vladislav S B, Sergey O, et al. Magnetic properties of defect-free and oxygen-deficient cubic SrCoO<sub>3</sub>- $\delta$  [J]. Physical Review B, 2015, 92(9): 094 427-0 94 429.



\* 文章编号:2096-398X(2019)06-0170-05

# 关于定常 Navier-Stokes 方程非协调有限元 三种迭代方法的研究

高嘉伟<sup>1</sup>, 张 翀<sup>2</sup>, 李 剑<sup>1\*</sup>

(1. 陕西科技大学 文理学院, 陕西 西安 710021; 2. 宝鸡文理学院 地理与环境学院, 陕西 宝鸡 721013)

**摘 要:**利用低阶非协调有限元配对  $P_1NC-P_1$ , 通过简单迭代、Oseen 迭代和牛顿迭代三种不同的迭代方法求解定常不可压缩流 Navier-Stokes 方程. 从理论的角度讨论了三种迭代方法的稳定性, 从数值角度在收敛速度、收敛率和粘性三方面进行比较. 结果表明, 三种迭代方法具有优化阶的收敛性; 在大粘性情况下, 牛顿迭代格式收敛速度最快; 在小粘性情况下, 仅 Oseen 迭代格式可求解 Navier-Stokes 问题.

**关键词:**非协调有限元; 简单迭代; Oseen 迭代; 牛顿迭代; 定常 Navier-Stokes 方程

**中图分类号:**O241.82      **文献标志码:**A

## Study of three iterative finite element method on the stability of nonconforming Navier-Stokes equations

GAO Jia-wei<sup>1</sup>, ZHANG Chong<sup>2</sup>, LI Jian<sup>1\*</sup>

(1. School of Arts and Sciences, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. School of Geography and Environment, Baoji University of Arts and Sciences, Baoji 721013, China)

**Abstract:**Based on the lowest order nonconforming finite element pairing  $P_1NC-P_1$ , the Navier-Stokes equations of steady incompressible flow are solved by three different iteration methods: simple-iteration, Oseen-iteration and Newton-iteration. The stability of three iterative methods is discussed theoretically. The convergence speed, convergence rate and viscosity are compared from the perspective of numerical value. Numerical experiments demonstrate that the three iterative methods have the convergence of the optimization order. With large viscosity, Newton-iteration has the fastest convergence speed. When viscosity is small, the Navier-Stokes problem can only be solved through Oseen-iteration scheme.

**Key words:**nonconforming finite element; simple-iteration; Oseen-iteration; Newton-iteration; Navier-Stokes equations

\* 收稿日期:2019-06-19

基金项目:国家自然科学基金项目(11771259); 陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划项目(2018JQ4039)

作者简介:高嘉伟(1994—),男,陕西宝鸡人,在读硕士研究生,研究方向:偏微分方程有限元方法

通讯作者:李 剑(1977—),男,陕西渭南人,教授,博士,研究方向:不可压缩流高效稳定有限元及有限体积方法、流体/流体耦合问题、流体/固体耦合问题、重油新开采方法数值分析, jiaaanli@gmail.com



0 引言

有限元方法是一种高效、常用的数值方法,也是求解不可压缩流动 Navier-Stokes 方程(N-S 方程)的基本方法. 这一方法,最早由 Courant<sup>[1]</sup>提出. 随后,以冯康为代表的中国学者,独立于西方创立了有限元方法的数值基础<sup>[2-4]</sup>. 在求解 N-S 方程时,有限元配对的选择是多样的,其选择的关键在于是否满足  $inf-sup$  条件. 关于有限元方法的完整理论,详细可参考文献[5-8]. 目前,已有不少有限元配对可高效求解 N-S 方程. 然而,简单、有效的方法仍然是有限元专家关注的焦点.

近年来,利用局部稳定混合有限元求解 N-S 方程的方法得到了迅速发展<sup>[9-12]</sup>. 这与传统的稳定混合有限元法相比,低阶有限元配对的方法更简单、高效、且不受参数影响.

在有限元的选择中,由于非协调有限元比协调有限元简单,且基函数的支持集较小,同样受到专家们的广泛关注. J Li 等<sup>[13]</sup>提出了一种基于两个局部高斯积分的局部稳定非协调有限元方法,利用最低阶有限元配对( $P_1NC-P_1$ )求解 Stokes 方程,给出了非协调元适定性和收敛性的分析,最后用数值实验验证了理论的有效性. 随后, L Zhu 等<sup>[14]</sup>利用相应的非协调有限元法求解定常 N-S 方程,采用文献[13]中的技巧得到了非协调元的适定性和收敛性分析.

本文基于文献[13,14],利用 Y He 等<sup>[15]</sup>提出的方法,研究了定常 N-S 方程的简单迭代方法、Oseen 迭代方法和牛顿迭代方法的稳定性,并从数值模拟角度在收敛率、收敛速度和粘性三个方面进行了比较. 数值实验印证了迭代方法的有效性,并得出粘性较大时,牛顿迭代方法的收敛速度最快,当粘性系数较小时,仅 Oseen 迭代方法可求解 N-S 方程.

1 预备知识

假设空间  $\Omega$  是  $R^2$  中具有 Lipschitz 连续边界的有界开集,考虑  $\Omega$  上的定常 N-S 方程:

$$\begin{cases} -\nu \Delta u + (u \cdot \nabla)u + \nabla P = f \text{ in } \Omega \\ \nabla \cdot u = 0 \text{ in } \Omega \\ u = 0 \text{ on } \partial\Omega \end{cases} \quad (1)$$

式(1)中: $u=(u_1,u_2)$ 表示速度场, $p$ 表示压力场, $f$ 表示外力.

为后面讨论问题的需要,采用标准 Sobolev<sup>[16]</sup>

空间  $W^{s,r}(\Omega)$ . 当  $r=2$  时,  $W^{s,2}(\Omega)=H^s(\Omega)$ .  $\|\cdot\|_s$  和  $|\cdot|_s$  表示  $H^s(\Omega)$  空间中的全范和半范.  $H_0^s(\Omega)$  空间的对偶空间记作  $H^{-s}(\Omega)$ . 在空间  $[L^2(\Omega)]^m$ ,  $m=1,2,4$  中定义  $L^2$ -向量积和  $L^2$ -范数分别为  $(\cdot,\cdot)$  和  $\|\cdot\|_0$ , 为了方便定义如下空间:

$$\begin{aligned} X &= [H_0^1(\Omega)]^2, Y = [L^2(\Omega)]^2, \\ M &= \{q \in L^2(\Omega) : \int_{\Omega} q dx = 0\}, \\ V &= \{v \in X : \operatorname{div} v = 0\}, \\ H &= \{v \in [L^2(\Omega)]^2 : \operatorname{div} v = 0, v \cdot n|_{\partial\Omega} = 0\}. \end{aligned}$$

给方程式(1)中的第一个和第二个方程两端分别乘以  $v, q$  利用 Green 公式可得连续变分问题如下:求解  $(u, p) \in X \times M$ , 使得对  $\forall (v, q) \in X \times M$  满足:

$$\begin{aligned} a(u, v) - d(v, p) + d(u, q) + b(u, u, v) &= (f, v), \\ \text{这里 } a(\cdot, \cdot, \cdot) &\text{是 } X \times X \text{ 上的连续双线性形式且对 } \forall u, v \in X, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} a(u, v) &= \nu (\nabla u, \nabla v); \\ d(\cdot, \cdot, \cdot) &\text{是 } X \times M \text{ 上的连续双线性形式且对 } \forall (v, p) \in X \times M. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} d(v, p) &= (\operatorname{div} v, p); \\ b(\cdot, \cdot, \cdot, \cdot) &\text{是 } X \times X \times X \text{ 上的非线性项且对 } \forall u, v, w \in X, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} b(u, v, w) &= ((u \cdot \nabla)v, w) + \frac{1}{2}((\operatorname{div} u)v, w) = \\ &= \frac{1}{2}((u \cdot \nabla)v, w) - \frac{1}{2}((u \cdot \nabla)w, v). \end{aligned}$$

容易得到非线性项有如下性质:

$$\begin{aligned} b(u, v, w) &= -b(u, w, v), \\ |b(u, v, w)| &\leq N \|\nabla u\|_0 \|\nabla v\|_0 \|\nabla w\|_0, \end{aligned}$$

$$\text{其中: } N = \sup_{u, v, w \in X} \frac{|b(u, v, w)|}{\|\nabla u\|_0 \|\nabla v\|_0 \|\nabla w\|_0}.$$

2 非协调有限元

令  $K_h$  为空间  $\Omega$  上的正则三角剖分, 定义如下:  $\bar{\Omega}_h = \bigcup \bar{K}_j$ ,  $\Gamma_j = \partial\Omega \cap \partial K_j$  表示  $K_j$  的边界与区域  $\Omega$  边界的交, 用  $\Gamma_{ij} = \Gamma_{ji} = \partial K_i \cap \partial K_j$  表示区域  $\Omega$  内部三角剖分单位元  $K_i$  和  $K_j$  的边界的交, 边界  $\Gamma_j$  和  $\Gamma_{ij}$  的中点分别为  $\xi_j$  和  $\xi_{ij}$ .

在本文中取速度和压力的有限元空间分别为非协调有限元  $P_1NC$ :

$$\begin{aligned} P_1NC &= \{v \in Y : v|_K \in [P_1(K)]^2, \forall K \in K_h, \\ v(\xi_{i,j}) &= v(\xi_{j,i}), v(\xi_i) = 0, \forall i, j\}, \end{aligned}$$

和协调有限元  $P_1$ :

$$P_1 = \{p \in H^1(\Omega) \cap M : p|_K \in P_1(K), \forall K \in K_h\},$$

这里非协调有限元  $\mathbf{P}_1\mathbf{NC}$  不是空间  $X$  的子空间, 所以对  $\forall i, j$  都有如下兼容性条件:

$$\int_{\Gamma_{ij}} [v] \mathrm{d}s = 0, \int_{\Gamma_j} v \mathrm{d}s = 0,$$

其中  $[v] = v|_{\Gamma_{ij}} - v|_{\Gamma_{ji}}$ .

为了简便, 令  $(\cdot, \cdot)_j = (\cdot, \cdot)_{K_j}, \langle \cdot, \cdot \rangle_j = \langle \cdot, \cdot \rangle_{\partial K_j}$ , 则离散的双线性型:

$$a_h(u, v) = v \sum_j (\nabla u, \nabla v)_j, \forall u, v \in \mathbf{P}_1\mathbf{NC},$$

$$d_h(v, p) = \sum_j (\operatorname{div} v, p)_j, \forall (v, p) \in \mathbf{P}_1\mathbf{NC} \times \mathbf{P}_1$$

非线性项定义如下:

$$b_{1,h}(u, v, w) = \sum_j \left( \sum_{i=1}^2 u_i \partial_i v, w \right)_j, \\ \forall u, v, w \in \mathbf{P}_1\mathbf{NC}$$

利用分部积分可得

$$b_{1,h}(u, v, w) = -b_{1,h}(u, w, v) - \\ \sum_j ((\operatorname{div} u)v, w)_j + \sum_j \langle (u \cdot n_j)v, w \rangle_j,$$

其中  $n_j$  是  $\partial K$  的外法线向量.

显然

$$b_{1,h}(u, v, w) = b_h(u, v, w) - \\ \frac{1}{2} \sum_j ((\operatorname{div} u)v, w)_j + \frac{1}{2} \sum_j \langle (u \cdot n_j)v, w \rangle_j,$$

这里

$$b_h(u, v, w) = \frac{1}{2} b_{1,h}(u, v, w) - \frac{1}{2} b_{1,h}(u, w, v).$$

进一步非线性项也满足

$$|b_h(u, v, w)| \leq N \|u\|_{1,h} \|v\|_{1,h} \|w\|_{1,h},$$

$$\text{其中 } \|\cdot\|_{1,h} := \left( \sum_j \|\cdot\|_{1,K_j}^2 \right)^{\frac{1}{2}}.$$

由于非协调有限元配对  $\mathbf{P}_1\mathbf{NC}-\mathbf{P}_1$  不满足  $\inf\text{-}\sup$  条件, 下面引入局部高斯稳定项  $G_h(p, q)^{[13]}$  进行稳定,

$$G_h(p, q) = \sum_{K_j \in \mathcal{K}_h} \left\{ \int_{K_{j,2}} pq \mathrm{d}x - \int_{K_{j,1}} pq \mathrm{d}x \right\}, \\ \forall p, q \in L^2(\Omega).$$

则非协调有限元稳定化方法的变分形式为: 求  $(u_h, p_h) \in \mathbf{P}_1\mathbf{NC} \times \mathbf{P}_1$ , 使得  $\forall (v_h, q_h) \in \mathbf{P}_1\mathbf{NC} \times \mathbf{P}_1$  满足:

$$a_h(u_h, v_h) - d_h(v_h, p_h) + d_h(u_h, q_h) + \\ b_h(u_h, u_h, v_h) + G_h(p_h, q_h) = (f, v_h). \quad (2)$$

### 3 三种非协调有限元迭代方法

本章主要讨论三种非协调迭代方法的有效性.

#### I 简单迭代格式

$$a_h(u_h^n, v_h) - d_h(v_h, p_h^n) + d_h(u_h^n, q_h) +$$

$$b_h(u_h^{n-1}, u_h^{n-1}, v_h) + G_h(p_h^n, q_h) = (f, v_h), \quad (3)$$

#### II Oseen 迭代格式

$$a_h(u_h^n, v_h) - d_h(v_h, p_h^n) + d_h(u_h^n, q_h) + \\ b_h(u_h^{n-1}, u_h^n, v_h) + G_h(p_h^n, q_h) = (f, v_h), \quad (4)$$

#### III 牛顿迭代格式

$$a_h(u_h^n, v_h) - d_h(v_h, p_h^n) + d_h(u_h^n, q_h) + \\ b_h(u_h^{n-1}, u_h^n, v_h) + b_h(u_h^n, u_h^{n-1}, v_h) + \\ G_h(p_h^n, q_h) = (f, v_h) + b_h(u_h^{n-1}, u_h^{n-1}, v_h) \quad (5)$$

其中  $u_h^n$  表示第  $n$  步迭代  $u$  的值.

**引理 1** (简单迭代方法) 假设  $(u_h^n, p_h^n)$  是简单迭代格式的解, 简单迭代格式满足强唯一性条件<sup>[15]</sup>:  $\frac{4N}{v^2} \|f\|_{-1} \leq 1$ , 则对任意  $n \geq 0$ , 简单迭代格式 (3) 满足:

$$\|u_h^n\|_{1,h} \leq \frac{2}{v} \|f\|_{-1} \quad (6)$$

$$\text{其中, } \|f\|_{-1} = \sup_{0 \neq v \in \mathbf{P}_1\mathbf{NC}} \frac{(f, v)}{\|v\|_{1,h}}.$$

**证明:** 当  $n=0$  时,  $u_h^0$  是 Stokes 方程的解, 显然成立. 假设,  $n=M$  时成立. 下证  $n=M+1$  时成立. 在迭代格式 I 中取  $(v_h, q_h) = (u_h^{M+1}, p_h^{M+1})$ , 根据高斯积分项的非负性以及非线性项的性质可得

$$v \|u_n^{M+1}\|^2 \leq \|f\|_{-1} \|u_n^{M+1}\| + \\ N \|u_n^M\|^2 \|u_n^{M+1}\|,$$

进一步再根据强唯一性可得

$$\|u_h^{M+1}\|_{1,h} \leq \frac{2}{v} \|f\|_{-1}.$$

原式得证.

**引理 2** (Oseen 迭代方法) 假设  $(u_h^n, p_h^n)$  是 Oseen 格式的解, Oseen 迭代格式满足唯一性条件<sup>[15]</sup>:  $\frac{N}{v^2} \|f\|_{-1} \leq 1$ , 则对任意  $n \geq 0$ , Oseen 迭代格式 (4) 满足:

$$\|u_h^n\|_{1,h} \leq v^{-1} \|f\|_{-1}. \quad (7)$$

**证明:** 由于非线性项满足  $b(u_h^{n+1}, u_h^n, u_h^n) = 0$ , 易得 (7) 式成立.

**引理 3** (牛顿迭代方法) 假设  $(u_h^n, p_h^n)$  是牛顿迭代格式的解, 牛顿迭代格式满足强唯一性条件<sup>[15]</sup>:  $\frac{25N}{3v^2} \|f\|_{-1} \leq 1$ , 则对任意  $n \geq 0$ , 牛顿迭代 (5) 格式都满足:

$$\|u_h^n\|_{1,h} \leq \frac{5}{3v} \|f\|_{-1} \quad (8)$$

**证明:** 当  $n=0$  时,  $u_h^0$  是 Stokes 方程的解, 显然成立. 假设,  $n=M$  时成立. 下证  $n=M+1$  时成立.

在Ⅲ中取 $(v_h, q_h) = (u_h^{M+1}, p_h^{M+1})$ , 根据非线性项的性质得

$$v \| u_h^{M+1} \|_{1,h}^2 + N \| u_h^{M+1} \|_{1,h}^2 \| u_h^M \|_{1,h} \leqslant \| f \|_{-1} \| u_h^{M+1} \|_{1,h} + N \| u_h^M \|_{1,h}^2 \| u_h^{M+1} \|_{1,h},$$

再由强唯一性和假设可得

$$\| u_h^{M+1} \|_{1,h} \leqslant \frac{5}{3v} \| f \|_{-1}.$$

注 在数值计算时,取 Stokes 问题的解作为迭代格式的初值解 $(u_h^0, p_h^0) \in X_h \times M_h$ .

4 数值模拟

本章主要印证三种迭代格式的有效性. 取空间 $\Omega = (0, 1)^2$ , 选择停机标准为 $\epsilon = 10^{-10}$ , 令

$$E_u^0 = \frac{\| u - u_h \|_0}{\| u \|_0}, E_u^1 = \frac{\| u - u_h \|_1}{\| u \|_1}, E_p^0 = \frac{\| p - p_h \|_0}{\| p \|_0}.$$

选择真解如下:

$$\begin{aligned} u_1 &= 10x^2(x-1)^2y(y-1)(2y-1), \\ u_2 &= -10y^2(y-1)^2x(x-1)(2x-1), \\ p &= 10(2x-1)(2y-1). \end{aligned}$$

取 $v=0.1$ 时,得到三种迭代的误差如表 1~3 所示. 由表 1~3 可以得出,三种迭代方法在粘性系数较大时计算结果基本相同,牛顿迭代格式的收敛速度较快,计算效率高.

选取 $v=1, v=0.009, v=0.03$ , 利用标准方腔流问题检验三种迭代方法的有效性. 图 1~3 表明,在 $v=1$ 时,三种方法都是有效的, $v=0.09$ 时仅简单迭代方法失效,在小粘性 $v=0.03$ 时,仅 Oseen 迭代方法有效.

表 1 三种迭代方法的误差 (1/h=40)

|     | $E_u^0$ | $E_u^1$ | $E_p^0$ | CPU(s) |
|-----|---------|---------|---------|--------|
| I   | 0.408 6 | 4.065 9 | 0.010 6 | 1.065  |
| II  | 0.093 5 | 0.816 7 | 0.012 3 | 1.046  |
| III | 0.408 6 | 4.065 9 | 0.010 6 | 0.935  |

表 2 三种迭代方法的误差 (1/h=60)

|     | $E_u^0$ | $E_u^1$ | $E_p^0$ | CPU(s) |
|-----|---------|---------|---------|--------|
| I   | 0.184 1 | 2.730 1 | 0.005 2 | 2.286  |
| II  | 0.042 1 | 0.548 1 | 0.006 0 | 2.161  |
| III | 0.184 1 | 2.730 1 | 0.005 2 | 2.029  |

表 3 三种迭代方法收敛阶

|     | $E_u^0$ 收敛率 |         | $E_p^0$ 收敛率 |         | $E_u^1$ 收敛率 |         |
|-----|-------------|---------|-------------|---------|-------------|---------|
| $v$ | $v=0.1$     | $v=1$   | $v=0.1$     | $v=1$   | $v=0.1$     | $v=1$   |
| I   | 1.960 9     | 1.953 0 | 1.751 9     | 1.731 7 | 0.979 6     | 0.981 1 |
| II  | 1.968 8     | 1.953 0 | 1.744 3     | 1.731 7 | 0.981 1     | 0.981 1 |
| III | 1.971 4     | 1.953 0 | 1.751 9     | 1.731 7 | 0.979 7     | 0.981 1 |

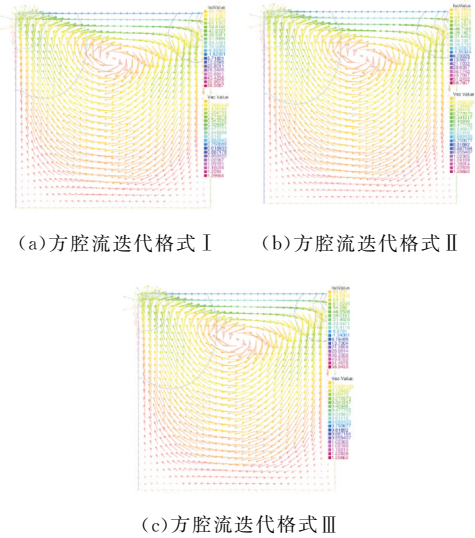


图 1 方腔流迭代格式 I~III

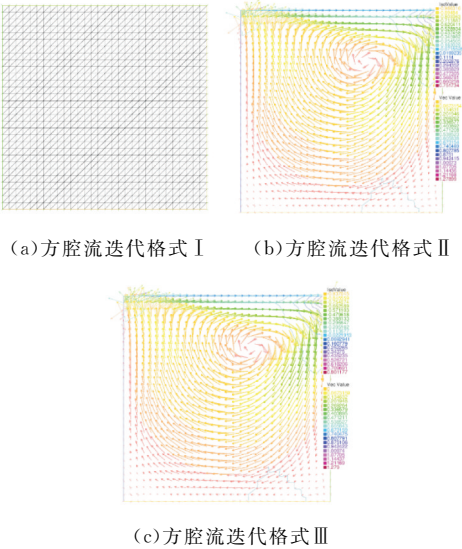


图 2 方腔流迭代格式 I~III

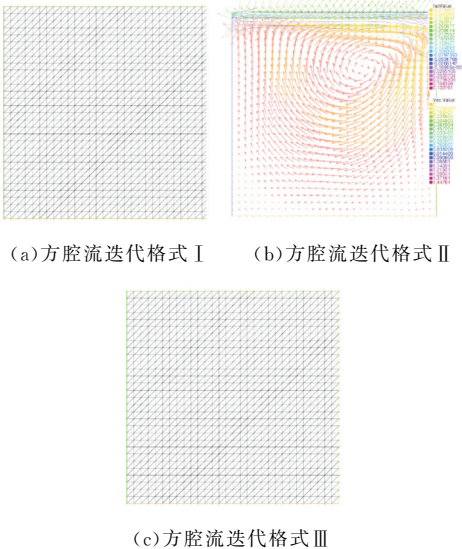


图 3 方腔流迭代格式 I~III

## 5 结论

本文研究定常 N-S 方程非协调有限元三种迭代方法的稳定性和收敛性得出:一、当粘性系数较大时,简单迭代的计算格式最简单,牛顿迭代的计算格式收敛速度最快,计算时间最少;二、当粘性系数较小时,Oseen 迭代的计算效果更好。

## 参考文献

- [1] R Courant. Variational methods for the solution of problems of equilibrium and vibrations[J]. Bull Am Math Soc, 1943(49):1-23.
- [2] 冯 康. 基于变分原理的差分格式[J]. 应用数学与计算数学, 1965, 2(4):121-127.
- [3] R W Clough. The finite element method in plane stress analysis[C]//Proceedings of American Society of Civil Engineers. Pittsburgh, PA: Colorado State University, 1960: 45-37.
- [4] O C Zienkiewicz, Y K Chenung. The finite element method in structural and continuum mechanics[J]. Journal of the Franklin Institute, 1971, 292(3):231-233.
- [5] P G Ciarlet. The finite element method for elliptic problems[J]. Mathematics of Computation, 2002, 154(36): 530.
- [6] Foias C, Temam R. Gevrey class regularity for the solutions of the Navier-Stokes equations[J]. Journal of Functional Analysis, 1989, 87(2):359-369.
- [7] 王烈衡, 许学军. 有限元方法的数学基础[M]. 北京: 科学出版社, 2004.

- [8] Brenner S C, Scott L R. The mathematical theory of finite element methods[J]. Texts in Applied Mathematics, 2002, 298(3):263-291.
- [9] K Aziz. Numerical solution of the three-dimensional equations of motion for laminar natural convection[J]. Physics of Fluids, 1967, 10(2):314.
- [10] Xin Liu, Jian Li, Zhangxin Chen. A weak Galerkin finite element method for the Navier-Stokes equations[J]. Journal of Computational and Applied Mathematics, 2018, 233: 442-457.
- [11] P Huang, J Zhao, X Feng. An Oseen scheme for the conduction-convection equations based on a stabilized non-conforming method[J]. Applied Mathematical Modelling, 2014, 38(2):535-547.
- [12] X Dong, Y He. Convergence of some finite element iterative methods related to different Reynolds numbers for the 2D/3D stationary incompressible magneto hydrodynamics [J]. Science China (Mathematics), 2016, 59(3):589-608.
- [13] J Li, Z Chen. A new local stabilized nonconforming finite element method for the Stokes equations[J]. Computing, 2008, 82(2):157-170.
- [14] L Zhu, J Li, Z Chen. A new local stabilized nonconforming finite element method for solving stationary Navier-Stokes equations [J]. Computation Methods Appl. Mech. Engrg., 2011, 235(8):2 821-2 831.
- [15] Y He, J Li. Convergence of three iterative methods based on the finite element discretization for the stationary Navier-Stokes equations [J]. Comput. Methods Appl. Mech. Engrg., 2009, 198(15-16):1 351-1 359.
- [16] R A Adams. Sobolev spaces[M]. New York: Academic Press, 1975.

【责任编辑:蒋亚儒】

(上接第 169 页)

- [4] Lin B, Wang S, Liu H, et al. SrCo<sub>0.9</sub>Sb<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> cubic perovskite as a novel cathodes for intermediate-to-low temperature solid oxide fuel cells[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 472(1-2):556-558.
- [5] Rivero P, Cazorla C. Revisiting the zero-temperature phase diagram of stoichiometric SrCoO<sub>3</sub> with first-principles methods[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2016, 18(44):30 686-30 695.
- [6] 吴海平, 陈栋国, 黄德财, 等. SrCoO<sub>3</sub> 电子结构和磁学性质的第一性原理研究[J]. 物理学报, 2012, 61(3):037 101-037 105.
- [7] Hassan A T, Xin T, Udo S, et al. Formation and migration of oxygen vacancies in SrCoO<sub>3</sub> and their effect on oxygen evolution reactions[J]. ACS Catalysis, 2016, 6(8):5 565-5 570.
- [8] Giannozzi P, Baroni S, Bonini N, et al. Quantum Espresso: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials[J]. Journal of Physics:Condensed Matter, 2009, 21(39):395 502-395 519.
- [9] Rostam G, Pasquale P, Jürgen S, et al. Elastic: A tool for calculating second-order elastic constants from first principles[J]. Computer Physics Communications, 2013, 184(8):1 861-1 873.
- [10] Otero De La Roza A, Luana V. Gibbs2: A new version of the quasi-harmoniv model. II. Models for solid-state thermodynamics, features and implementation[J]. Computer Physics Com-

- munications, 2011, 182(10):2 232-2 248.
- [11] Wang Y, Y L, Wang J H, et al. Porous microstructure modification of La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub> (0 < x <= 1) ceramics via Sr content[J]. Materials Letters, 2012, 75(1):39-41.
- [12] Gaur N K, Thakur R, Thakur R K, et al. Effect of Cd doping on mechanical properties of SrCoO<sub>3</sub> [J]. Advanced Materials Research, 2014, 975(1):163-167.
- [13] 牛兴平, 孙兆楼. 高压下硫化钙的弹性和热力学性质的第一性原理计算[J]. 计算物理, 2017, 34(4):468-474.
- [14] Farhan M A, Akhtar M J. Negative pressure driven phase transformation in Sr doped SmCoO<sub>3</sub> [J]. Journal of Physics:Condensed Matter, 2010, 22(7):075 402-075 409.
- [15] 谢 颖. ABO<sub>3</sub> 型钙钛矿的相变机理、表面稳定性和电子结构的理论研究[M]. 哈尔滨: 黑龙江大学出版社, 2015.
- [16] Lasota C, Wang C Z, Yu R, et al. Ab initio linear response study of SrTiO<sub>3</sub> [J]. Ferroelectrics, 1997, 194(1-4):109-118.
- [17] Fleury P A, Scott J F, Worlock J M. Soft phonon modes and the 110 K phase transition in SrTiO<sub>3</sub> [J]. Physical Review L, 1968, 21(1):16-19.
- [18] Wang X, Han Y, Song X, et al. Phonon spectrum and thermodynamic properties of LaCoO<sub>3</sub> based on first-principles theory[J]. Computational Materials Science, 2017, 136(1):191-197.

【责任编辑:陈 佳】