

- 中国科技论文统计源期刊
- 中国科学引文数据库来源期刊
- 《中国期刊网》、《中国学术期刊（光盘版）》全文收录期刊
- 《中国学术期刊综合评价数据库》全文收录期刊
- 《中文科技期刊全文数据库》收录期刊
- 《中国核心期刊（遴选）数据库》收录期刊
- 《中国科技论文在线》全文收录期刊
- 美国《化学文摘》（CA）收录期刊
- 俄罗斯《文摘杂志》（AJ）收录期刊
- 美国《史蒂芬斯全文数据库》（EBSCOhost）收录期刊
- 美国《乌利希国际期刊指南》（UPD）收录期刊
- 英国《食品科技文摘》（FSTA）收录期刊

陕西科技大学学报

Journal of Shaanxi University of Science & Technology

Shaanxi Keji Daxue Xuebao
（双月刊 1982年创刊） 第36卷 第4期 2018年8月25日出版

（Bimonthly Started in 1982）
Vol. 36 No. 4 Aug. 2018

主管单位：陕西省教育厅
主办单位：陕西科技大学

Competent Authorities The Education Department of Shaanxi Province
Sponsor Shaanxi University of Science & Technology

主 编：李志健
副 主 编：杨 军

Chief Editor Li Zhi-jian
Associate Editor Yang Jun

编辑出版：《陕西科技大学学报》编辑部
国内发行：天津市大寺泉集北里别墅17号
联订服务部（邮政编码300385）
国外发行：中国国际图书贸易集团有限公司
北京市海淀区车公庄西路35号
（邮政编码100048）

Edited By Editorial Board of Journal of Shaanxi
University of Science & Technology

Distributed Abroad By China International Book Trading Corporation
35, Chegongzhuang Xilu, P.O. Box 399,
Beijing 100048, China

通信地址：陕西省西安市未央大学园区
邮政编码：710021
电 话：（029）86168067
电子邮箱：xbbjb@sust.edu.cn

Address Weiyang University Park, Xi'an, Shaanxi, China
Postcode 710021
Telephone （029）86168067
E-mail xbbjb@sust.edu.cn

印 刷：西安创维印务有限公司
国内定价：15.00元
国外定价：15.00美元

Printed By Xi'an Chuangwei Printing Co., Ltd.

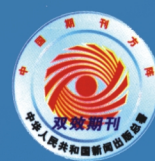
中国标准连续出版物号：ISSN 2096-398X
CN 61-1080/TS



陕西科技大学学报

第三十六卷 第四期（总第179期）

二〇一八年八月



- 中国期刊方阵“双效期刊”
- 中国科技核心期刊
- 陕西省优秀科技期刊

CN 61-1080/TS
ISSN 2096-398X
CODEN SKDXAE

陕西科技大学学报

JOURNAL OF SHANXI UNIVERSITY OF SCIENCE & TECHNOLOGY

SHANXI KEJI DAXUE XUEBAO

4 | 第36卷 第4期
VOL. 36 NO. 4
2018

陕西科技大学主办



目 次

· 轻工技术与工程 ·

- 基于钙盐添加剂的碱木质素热裂解规律研究 王文亮, 时宇杰, 党泽攀, 等(1)
- 淀粉基新型生物胶乳的制备及性能研究 林 涛, 张希娟, 邹 娟(7)
- 多酚改性两性聚氨酯的制备及性能 闫 转, 王学川, 刘新华, 等(12)
- 过氧化钙预氧化对污泥脱水特性的影响 丁绍兰, 田倩倩, 董凌霄(17)
- 废水中金属离子协同作用对活性污泥微生物活性的影响
..... 王 森, 程赛鸽, 肖雪莉, 等(23)
- 硫自养反硝化燃料电池脱氮除硫及产电性能的实验研究
..... 郭昌梓, 姚佳玉, 张凤燕, 等(28)

· 食品科学与生物工程 ·

- 菌株 *Eurotium* sp. JW043 的分离及培养基碳氮源筛选
..... 夏 飞, 李煜田, 汪梦雯, 等(35)
- β -环糊精对黄曲霉毒素 B₁ 的荧光增敏效应研究 易建华, 宁建琴, 宋宏新, 等(42)
- 陕西茯茶中“金花菌”的 ITS 序列特性分析 吕嘉枬, 孟雁南, 史朝烨, 等(47)
- 复合酶解及大曲糖化对柿子出汁率和还原糖度的影响
..... 杨 辉, 荆 雄, 苏 文, 等(52)
- 基于全基因组 *De novo* 测序的异常汉逊酵母菌株 792 基因组重复序列的分布特征研究 ...
..... 王 婷, 张寒玉, 蔡长龙, 等(57)

· 化学与化学工程 ·

- 基于主客体识别作用构筑的聚合物前药胶束及其药物控释性能研究
..... 刘彩萍, 白 阳(63)

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| 基于 8-羟基久洛尼定的荧光探针用于谷胱甘肽的特异性检测研究 | 王 超, 闫钰佳, 张诣为, 等(71) |
| 阳离子化萘酰亚胺荧光增白剂的合成与性能研究 | 张光华, 裴 婧, 郭明媛, 等(76) |
| 聚氨酯型吸水膨胀橡胶的制备及性能研究 | 辛 华, 王静会, 杨江鹏, 等(82) |
| 大位移井高效携岩水基钻井液实验研究 | 李小瑞, 张 宇, 李宝军, 等(87) |
| 部分连通交叉断层的特征参数及对典型曲线影响研究 | 曾 杨, 康晓东, 唐恩高, 等(92) |
| 缝洞型碳酸盐岩油藏天然水体倍数估算方法 | 刘 学, 张占华, 黄 晶, 等(97) |
| · 材料科学与工程 · | |
| 烧结法制备二硅酸锂微晶玻璃及其力学性能研究 | 张 佩, 彭 敏, 马 宁, 等(102) |
| 熔融法和固相反应法制备堇青石及其性能的对比研究 | 赵彦钊, 贺云鹏, 胡智敏, 等(106) |
| TiO ₂ @CoAl ₂ O ₄ 复合颜料的制备及其近红外反射性能研究 | 何选盟, 李军奇, 牛利军, 等(111) |
| B/Sm 共掺杂羟基磷灰石的制备及发光性能 | 乔荫颇, 李明阳, 王答成, 等(115) |
| 碳量子点/磷酸银复合催化剂的制备及光催化性能 | 樊国栋, 樊苗苗, 郭 萌, 等(120) |
| 基于单因素法对聚醚醚酮复合涂层的性能研究 | 杨立军, 张 博, 王柯欣, 等(127) |
| · 机械、电气工程与信息技术 · | |
| 平直翅片流道流动传热的数值模拟和结构优化 | 张 勇, 侯雨田(135) |
| 纯电动教练车混合动力电源控制系统设计 | 孟彦京, 胡海斌, 李肖南(141) |
| 基于时-频分析方法的具有时变特性电力系统谐波分析方法研究 | 周 强, 张瑞瑞, 陈 晗(147) |
| 基于 U-net 网络的航拍绝缘子检测 | 陈景文, 周 鑫, 张 蓉, 等(153) |
| 干扰受限的机会中继选择协作通信 | 王明伟, 张会生, 刘 勃(158) |
| · 物理与数学科学 · | |
| 基于等时球模型处理时间序列的矢量差分方法 | 王振齐(165) |



Journal of Shaanxi University of Science & Technology

Published on Aug. 25. 2018

Vol. 36

No. 4

Sum No. 179

CONTENTS

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| Study on pyrolysis characteristics of alkali lignin with the additive of calcium salts | WANG Wen-liang, SHI Yu-jie, DANG Ze-pan, et al (1) |
| Preparation and performance study of starch based new biological latex | LIN Tao, ZHANG Xi-juan, ZOU Juan (7) |
| Preparation and properties of amphoteric polyurethane modified by polyphenol | YAN Zhuan, WANG Xue-chuan, LIU Xin-hua, et al (12) |
| The effect of pre oxidation of calcium peroxide on the characteristics of sludge dewatering | DING Shao-lan, TIAN Qian-qian, DONG Ling-xiao (17) |
| Effect of metal ions in wastewater on microbial activity of activated sludge | WANG Sen, CHENG Sai-ge, XIAO Xue-li, et al (23) |
| Sulfide and nitrate removal coupled with electricity generation in sulfide autotrophic denitrification microbial fuel cell | GUO Chang-zi, YAO Jia-yu, ZHANG Feng-yan, et al (28) |
| Isolation of <i>Eurotium</i> sp. JW043 and optimization of culture conditions | XIA Fei, LI Yu-tian, WANG Meng-wen, et al (35) |
| The research of fluorescence enhancement effect of aflatoxin B ₁ by β -cyclodextrin | YI Jian-hua, NING Jian-qin, SONG Hong-xin, et al (42) |
| Analysis of the characteristics of ITS sequences of "JinHua" fungus in Shaanxi Fuzhuan tea | LV Jia-li, MENG Yan-nan, SHI Zhao-ye, et al (47) |
| Effects of mix enzymolysis and saccharification of Daqu on juice yield and reducing sugar content of <i>persimmon</i> | YANG Hui, JING Xiong, SU Wen, et al (52) |
| Study on distribution characteristics of repeat sequences in the genome of <i>Hansenula anomala</i> 792 based on <i>de novo</i> sequencing | WANG Ting, ZHANG Han-yu, CAI Chang-long, et al (57) |
| Construction of polymeric prodrug micelles based on host-guest interaction and their drug control release behaviors | LIU Cai-ping, BAI Yang (63) |
| Specific detection of glutathione with a fluorescent probe based on 8-hydroxyjulolidine skeleton | WANG Chao, YAN Yu-jia, ZHANG Yi-wei, et al (71) |
| Synthesis and properties of cationic naphthalimide fluorescent brighteners | ZHANG Guang-hua, PEI Jing, GUO Ming-yuan, et al (76) |

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| Study on preparation and properties of water swelling rubber modified by polyurethane | |
| | <i>XIN Hua , WANG Jing-hui , YANG Jiang-peng , et al</i> (82) |
| Experimental study of water-based drilling fluid with high cuttings-carrying capacity for extended reach well | |
| | <i>LI Xiao-rui , ZHANG Yu , LI Bao-jun , et al</i> (87) |
| Study on characteristic parameters and its influence on typical curves of two intersecting leaky faults | |
| | <i>ZENG Yang , KANG Xiao-dong , TANG En-gao , et al</i> (92) |
| Estimation method of natural water bodies in the fracture cavity carbonate reservoir | |
| | <i>LIU Xue , ZHANG Zhan-hua , HUANG Jing , et al</i> (97) |
| Sintering and mechanical properties of lithium disilicate glass-ceramic | |
| | <i>ZHANG Pei , PENG Min , MA Ning , et al</i> (102) |
| Preparation of cordierite by melting method and solid-state reaction method and comparative study on its properties | |
| | <i>ZHAO Yan-zhao , HE Yun-peng , HU Zhi-min , et al</i> (106) |
| Preparation and near-infrared reflectance properties of $\text{TiO}_2\text{@CoAl}_2\text{O}_4$ complex pigments | |
| | <i>HE Xuan-meng , LI Jun-qi , NIU Li-jun , et al</i> (111) |
| Preparation and luminescent properties of B and Sm Co-doped hydroxyapatite | |
| | <i>QIAO Yin-po , LI Ming-yang , WANG Da-cheng , et al</i> (115) |
| Synthesis and photocatalytic properties of carbon quantum dot/ Ag_3PO_4 composite | |
| | <i>FAN Guo-dong , FAN Miao-miao , GUO Meng , et al</i> (120) |
| The characteristics reserch of polyetheretherketone composite coatings based on single factor method | |
| | <i>YANG Li-jun , ZHANG Bo , WANG Ke-xin , et al</i> (127) |
| Numerical simulation and structural optimization of flow and heat transfer in plane fin | |
| | <i>ZHANG Yong , HOU Yu-tian</i> (135) |
| Design of hybrid power control system for pure learner-driver vehicle | |
| | <i>MENG Yan-jing , HU Hai-bin , LI Xiao-nan</i> (141) |
| Analyzing for power system harmonics with time-varying characteristics based on time-frequency analysis method | |
| | <i>ZHOU Qiang , ZHANG Rui-rui , CHEN Han</i> (147) |
| Aerial insulator detection based on U-net network | |
| | <i>CHEN Jing-wen , ZHOU Xin , ZHANG Rong , et al</i> (153) |
| Opportunistic relay selection cooperative communication with interference limited | |
| | <i>WANG Ming-wei , ZHANG Hui-sheng , LIU Bo</i> (158) |
| A new phasor difference method in an isochronal sphere in time series analysis | |
| | <i>WANG Zhen-qi</i> (165) |

* 文章编号:2096-398X(2018)04-0001-06

基于钙盐添加剂的碱木质素热裂解规律研究

王文亮, 时宇杰, 党泽攀, 唐 宁, 黄佳乐, 王少华

(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 轻化工程国家级实验教学示范中心, 陕西 西安 710021)

摘要:采用热重法(TG)和热解气质联用法(Py-GC/MS)考察了碱木质素在氯化钙、氢氧化钙、甲酸钙、乙酸钙等钙盐浸渍预处理后的热裂解失重特性及产物生成规律. TG 结果表明, 添加钙盐后, 碱木质素热失重速率加快, 热裂解残炭率均减小, 热裂解效率得到提高. Py-GC/MS 结果表明, 酚类化合物是碱木质素热裂解的主要产物, 氯化钙、氢氧化钙、甲酸钙、乙酸钙添加使得产物中香草醛的相对含量由 0.70% 分别增加到了 11.75%、8.26%、7.62%、9.85%. 甲酸钙有助于促进热裂解中间产物脱甲氧基生成苯酚. 甲酸钙和乙酸钙均促进碱木质素热裂解生成芳香烃类化合物.

关键词:碱木质素; 热裂解; 钙盐; 热重; 热解气质联用

中图分类号:TK6 **文献标志码:**A

Study on pyrolysis characteristics of alkali lignin with the additive of calcium salts

WANG Wen-liang, SHI Yu-jie, DANG Ze-pan, TANG Ning,
HUANG Jia-le, WANG Shao-hua

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

Abstract: The thermal decomposition characteristic and product formation of alkali lignin with the additives of calcium chloride, calcium hydroxide, calcium formate, calcium acetate were investigated using thermogravimetric analyzer (TG) and pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry (Py-GC/MS). Results from TG showed that the rates of weight loss of alkali lignin were accelerated and the residual carbon was decreased with the additives of calcium salts, resulting in the improvement of the efficiency of lignin pyrolysis. The results of Py-GC/MS indicated that phenolic compounds were the main products of pyrolysis of alkali lignin. The relative content of vanillin obtained from the pyrolysis of alkali lignin with calcium chloride, calcium hydroxide, calcium formate increased from 0.70% to 11.75%, 8.26%, 7.62% and 9.85%, respectively. The calcium formate promoted the formation of phenol with the methoxy removal of the intermediate products. Both calcium formate and calcium acetate have a positive effect on the formation of aromatics during the pyrolysis of alkali lignin.

Key words: alkali lignin; pyrolysis; calcium salt; thermogravimetric; Py-GC/MS

* 收稿日期:2018-02-19

基金项目:陕西省自然科学基金基础研究计划项目(2018JQ3028); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(2016BJ-31); 陕西科技大学大学生创新创业训练计划项目(2018014)

作者简介:王文亮(1989—),男,山西平遥人,讲师,博士,研究方向:生物质资源化利用

0 引言

碱木质素是制浆造纸和林木生物质精炼过程中的主要副产物,其产量巨大,每年全国制浆造纸工业产生的木质素超过 5 000 万吨,但迄今为止,多数的木质素仍以“黑液”形式浓缩后烧掉,利用附加值低,且造成了资源浪费^[1],寻求碱木质素的高值化利用途径成为了众多学者关注的焦点.热裂解技术由于具有原料适应性广、转化效率高、转化过程清洁无污染等优点^[2,3],是实现木质素资源有效利用的途径之一.然而,传统木质素热裂解存在着转化效率不高、产物组分可控性差等问题,制约着木质素的高效转化.

国内外学者针对木质素的高效转化利用展开了一定的研究,发现原料预处理是改善木质素热裂解产物组成与品质的有效手段.其中,钙盐预处理能够显著降低反应活化能、改善产物组分分布等,得到了广大研究者的青睐. Mukkamala 等^[4]发现甲酸钙在热解过程中,能够脱除木质素中的甲基,促进烷基化酚的形成;有研究^[5-7]发现氢氧化钙能够降低木质素热裂解反应残炭率,并且降低反应的活化能,显著增加烷基酚和芳香烃的产量;Wang 等^[8,9]发现 CaCl_2 在碱木质素热解过程中,能够显著降低反应的残炭率并增加小分子气体的产量;耿晶等^[10]发现氯化钙在碱木质素热解过程中,可以使热解产物组分得到富集,尤其是产物中酚和醇的产量得到了显著增加.

综上所述,钙盐预处理对于木质素的热解具有一定的促进作用,而关于不同钙盐对碱木质素的热裂解特性及产物生成规律的影响还缺乏系统研究.本论文利用氯化钙、氢氧化钙、甲酸钙和乙酸钙作为添加剂,考察其对碱木质素热裂解过程失重规律及产物生成特性的影响,以期对碱木质素的高值化利用提供新的途径.

1 实验部分

1.1 主要原料及样品制备

1.1.1 主要原料

碱木质素, CAS: 9005-53-2, 购自日本东京化成工业株式会社 (TCI) 公司, 粒径: 20~45 μm , 元素相对含量: C 元素 62.40%、H 元素 6.14%、O 元素 29.43%、N 元素 0.26%、S 元素 1.77%, 工业分析: 灰分 6.21%, 挥发分 66.43%, 固定碳 27.36%; 氯化钙 (CaCl_2), 购自天津市致远化学试剂有限公

司, 纯度 AR; 氢氧化钙 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), 购自天津市津南区咸水沽工业园区, 纯度 AR; 甲酸钙 ($\text{Ca}(\text{HCOO})_2$), 购自山东西亚化学股份有限公司, 纯度 AR 98%; 乙酸钙 ($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), 购自天津市津南区咸水沽工业园区, 纯度 AR.

1.1.2 样品制备

催化剂的添加量按金属原子质量与碱木质素的质量比计为 5%, 即 CaCl_2 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 添加量的质量分数分别为 13.9%、9.3%、16.3%、19.8%; 采用浸渍法添加, 添加过程为: 0.70 g 氯化钙、0.47 g 氢氧化钙、0.82 g 甲酸钙、0.99 g 乙酸钙分别溶于 50 g 水中, 然后将 5 g 木质素样品搅拌加入. 采用超声浸渍法 40 $^{\circ}\text{C}$ 下浸渍 20 min; 密封静置 12 h (室温陈化), 水浴 75 $^{\circ}\text{C}$ 加热至几乎没有水分, 再进行真空干燥 (60 $^{\circ}\text{C}$ 烘干 4 h), 取出研磨至粒径小于 100 目, 即得到不同钙盐负载的实验样品.

1.2 实验仪器与方法

(1) 热重分析仪: NETZSCH STA449F3 同步热分析仪 (TG-DTG, 德国耐驰公司). 以高纯度氮气 (99.999%) 为载气, 流量为 50 mL/min, 升温速率为 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 热裂解温度范围为室温到 750 $^{\circ}\text{C}$.

(2) CDS 5150 裂解仪 (Py, 美国 CDS 公司). 裂解 (Py) 条件为: 升温速率 20 $^{\circ}\text{C}/\text{ms}$; 裂解温度 600 $^{\circ}\text{C}$; 裂解时间 10 s.

(3) GCMS-QP2010Plus 气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS, 日本岛津公司), EI 源, DM-5 (60 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm), NIST08 质谱库. 气相色谱 (GC) 条件为: 进样口温度 250 $^{\circ}\text{C}$; 载气 He; 载气流速 1.0 mL/min; 分流比 100:1; 升温程序 50 $^{\circ}\text{C}$ 恒温 5 min, 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 250 $^{\circ}\text{C}$, 恒温 15 min. 质谱 (MS) 条件为: 接口温度 250 $^{\circ}\text{C}$; 离子源温度 200 $^{\circ}\text{C}$; EI 源电子能量 70 eV; 扫描范围 40~450 u.

本文采用 Coats-Redfern^[11] 积分法来计算热裂解动力学参数, 采用一级动力学模型进行计算.

初始质量为 m_0 的样品在程序升温下发生分解反应, 在某一时间 t 质量变成 m , 则其分解速率可表示为:

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad (1)$$

式(1)中: $\alpha = (m_0 - m)/(m_0 - m_{\infty}) \times 100\%$, 为分解程度; m_{∞} 为不能分解的残余物质量; k 为 Arrhenius 速率常数, E 为反应活化能, kJ/mol; A

为频率因子(指前因子), min^{-1} ; R 为气体常数, $8.314 \text{ J}/(\text{k} \cdot \text{mol})$; T 为绝对温度, K .

$$\text{d}\alpha/\text{d}t = A \exp(-E/RT) f(\alpha) \tag{2}$$

将升温速率 $\beta = \text{d}T/\text{d}t$ 代入式(2), 并采用 Coats-Redfern 积分法, 分离变量积分整理并取近似值可得到式(3):

$$\ln\left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2}\right] = \ln\left[\frac{AR}{\beta E}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{RT} \tag{3}$$

2 结果与讨论

2.1 碱木质素热裂解失重特性

图 1 为碱木质素在不同钙盐添加剂下的热失重规律. 由图 1(a)可知, 未添加钙盐时, 碱木质素热裂解终温残炭率为 71.55 wt%; 添加 CaCl_2 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 后, 残炭率均显著降低, 分别降低到 55.48%、58.98%、50.06%、49.03%, 说明钙盐的添加有助于促进碱木质素的热分解, 提高其热裂解效率, 这主要与钙离子在热裂解过程中促进醚键和碳碳键断裂有关^[9]. 甲酸钙和乙酸钙残炭率更低, 主要是由于这两种钙盐热分解过程能够产生氢气, 加速了木质素的热分解^[12,13].

由图 1(b)可知, 碱木质素的热裂解可以分为三个阶段. 第一阶段为 30 °C 到 180 °C, 为热裂解开始阶段, 主要对应于水分的析出以及玻璃化转化过程中的少量羧酸挥发^[8]. 第二阶段 180 °C 到 580 °C, 为主要热裂解阶段, 表现为木质素快速解聚, 在此阶段醚键和部分碳碳键断裂生成了低分子的酚类、醇类和醛类等物质^[14]; 添加钙盐后最大失重速率明显大于纯碱木质素, 说明钙盐加速了热裂解反应的进行, 有利于挥发性产物的快速析出^[15]. 第三阶段 580 °C 到 750 °C, 为残余物缓慢分解阶段, 主要是成炭及二次裂解生成 CO_2 、 CO 等过程^[16].

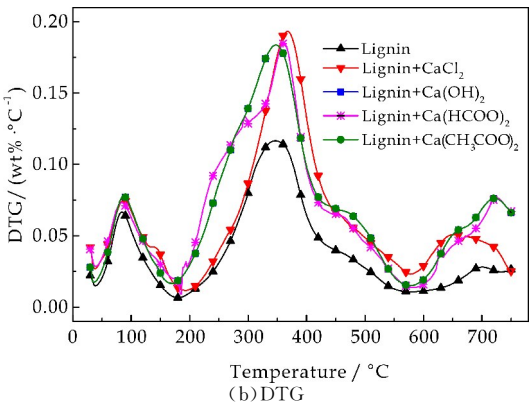
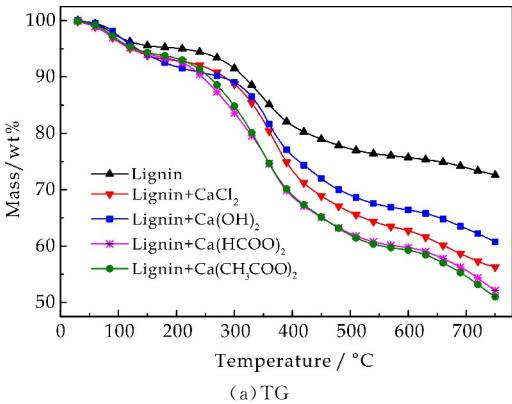


图 1 不同钙盐添加剂碱木质素样品热裂解 TG 和 DTG 曲线

2.2 碱木质素热裂解动力学

对图 1(b)中 DTG 曲线主要失重阶段进行动力学拟合, 发现碱木质素催化热裂解前后主要失重阶段符合一级动力学规律($n=1$). 由拟合直线的斜率和截距分别求得的动力学参数见表 1. 由表 1 可以看出, 钙盐浸渍的碱木质素热裂解反应活化能显著降低, 说明添加钙盐有利于热裂解反应的进行; 尤其是甲酸钙和乙酸钙浸渍的碱木质素活化能最小, 说明甲酸钙和乙酸钙更有利于碱木质素的热分解反应.

表 1 不同钙盐添加剂的碱木质素样品热裂解的动力学参数

| Sample | T_s /°C | w /wt% | E /(kJ/mol) | A / min^{-1} | R^2 |
|----------------------------------------------|--------------|-------------|------------------|----------------------------|-------|
| Lignin | 256~488 | 71.55 | 87.4 | 1.9×10^4 | 0.981 |
| Lignin+ CaCl_2 | 210~596 | 55.48 | 59.4 | 9.3×10^3 | 0.994 |
| Lignin+ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ | 264~598 | 58.98 | 61.4 | 7.2×10^3 | 0.991 |
| Lignin+ $(\text{HCOO})_2\text{Ca}$ | 194~596 | 50.06 | 45.2 | 2.9×10^3 | 0.981 |
| Lignin+ $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ | 184~588 | 49.03 | 39.8 | 2.6×10^4 | 0.988 |

注: T_s : 温度区间; w : 最终残留质量分数; E : 活化能; A : 指前因子; R^2 : 相关系数.

2.3 碱木质素催化热裂解产物组成与分布

如图 2 所示, 对不同钙盐添加剂的碱木质素样品快速热裂解蒸气进行气质联用分析, 获得碱木质素及添加不同钙盐碱木质素样品的热裂解产物总离子流色谱图; 利用 NIST 08 质谱库对产物成分进行检索和归类分析, 结果见表 2. 由图 2 可以看出, 碱木质素热裂解过程生成的主要成分在 40 min 内基本分离完全. 添加钙盐前后热裂解峰谱图比较类似, 添加乙酸钙后整体峰强度有所增强.

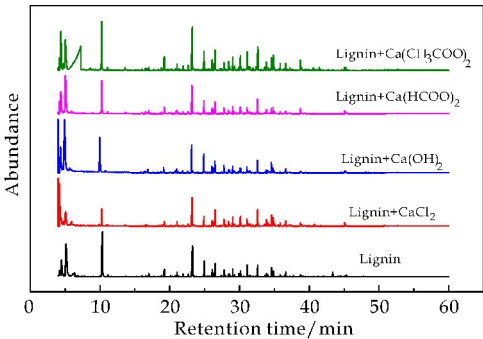


图 2 不同钙盐添加剂碱木质素热裂解产物的总离子流色谱图

表 2 添加不同钙盐的碱木质素样品热裂解产物组分构成

| 停留时间/min | 成分 | 相对含量/% | | | | |
|----------|--------------------------------|--------|-------|-------|-------|-------|
| | | 碱木质素 | 氯化钙 | 氢氧化钙 | 甲酸钙 | 乙酸钙 |
| | Phenols | 77.16 | 80.20 | 70.83 | 75.07 | 82.37 |
| 19.239 | Phenol | 2.48 | 2.12 | 3.24 | 13.79 | 4.79 |
| 21.913 | o-Cresol | 1.20 | | 0.99 | 3.22 | 1.18 |
| 22.646 | p-Cresol | 1.34 | 1.18 | | 3.36 | 1.51 |
| 23.248 | Guaiacol | 27.10 | 21.63 | 25.44 | 19.74 | 24.37 |
| 26.078 | Isocresol | 4.95 | 4.05 | 5.68 | 3.96 | 3.67 |
| 26.485 | Creosol | 9.27 | 9.68 | 7.67 | 2.13 | 6.17 |
| 27.429 | 3-Methoxyphenol | 0.41 | | | | 0.37 |
| 28.416 | 3-Methylcatechol | 1.25 | 2.18 | 1.64 | 1.42 | 3.08 |
| 28.551 | 3-Methoxycatechol | | 1.09 | | 0.52 | 2.03 |
| 29.045 | 4-Ethylguaiacol | 3.55 | 4.87 | 4.53 | 3.73 | 3.17 |
| 29.213 | 2,4-Dihydroxyacetophenone | 0.46 | | | | |
| 30.041 | 2,6-Xyloquinol | | 0.61 | 0.58 | 0.68 | 0.82 |
| 30.113 | 4-Hydroxy-3-methylacetophenone | 2.37 | 4.09 | 2.50 | 2.71 | 3.00 |
| 30.214 | Paeonol | 0.87 | | | | |
| 31.066 | Syringol | 6.48 | 2.93 | 2.72 | 2.21 | |
| 31.088 | 3,4-Dimethoxyphenol | 0.37 | | | | 4.19 |
| 31.161 | o-Xylorcinol | | | | | 0.44 |
| 31.286 | 3-Allylguaiacol | | 0.69 | 1.48 | 0.75 | |
| 31.288 | Eugenol | | | | | 0.56 |
| 31.389 | p-Hydroxybenzaldehyde | | | | | 0.91 |
| 31.563 | Cerulignol | | 0.62 | 0.49 | 0.43 | 0.49 |
| 31.938 | 4-Ethylresorcinol | | 0.34 | | | 0.41 |
| 32.625 | Vanillin | 0.79 | 11.75 | 8.26 | 7.62 | 9.85 |
| 32.712 | 4-Propenylguaiacol | 1.64 | 0.89 | 0.83 | 0.56 | 0.53 |
| 33.615 | Vanillic acid | 0.37 | | | | |
| 33.872 | cis-Isoeugenol | | 2.85 | | 1.69 | |
| 33.873 | (E)-isoeugenol | | | | | 1.60 |
| 34.052 | Isovanillin | 8.34 | | 0.99 | | 0.46 |
| 34.958 | Methyleugenol | | | | 1.02 | |
| 35.826 | Guaiacylacetone | | 1.22 | 0.49 | 0.84 | 1.24 |
| 36.424 | Apocynin | 3.14 | 4.93 | 2.53 | 2.71 | 4.11 |
| 38.720 | Homovanillic acid | 0.77 | 1.22 | 0.77 | 1.99 | 1.97 |
| 38.925 | Syringaldehyde | | 0.48 | | | 0.44 |
| 40.561 | Acetosyringone | | | | | 0.49 |
| 40.770 | Coniferaldehyde | | 0.78 | | | |
| 41.439 | 5-Allylguaiacol | | | | | 0.54 |
| | Aldehydes | 4.87 | 5.42 | 6.71 | 1.77 | 3.05 |
| 28.585 | 3-Methoxybenzaldehyde | | | 1.23 | | |
| 34.567 | Veratraldehyde | | 5.42 | 5.49 | 1.77 | 3.05 |
| 34.581 | Veratraldehyde | 4.87 | | | | |

续表 2

| 停留时间/min | 成分 | 相对含量/% | | | | |
|----------|----------------------------------|--------|------|-------|-------|------|
| | | 碱木质素 | 氯化钙 | 氢氧化钙 | 甲酸钙 | 乙酸钙 |
| | Ketones | 2.12 | 4.89 | 2.00 | 3.47 | 2.29 |
| 4.766 | Acetone | | 2.76 | | | |
| 16.496 | 2-Methyl-2-cyclopentenone | | | | 0.92 | 0.44 |
| 18.789 | 3-Methyl-2-cyclopentenone | | | | 0.78 | 0.46 |
| 21.371 | 2,3-Dimethyl-2-cyclopenten-1-one | | | | 0.72 | |
| 36.626 | 3,4-Dimethoxyacetophenone | 2.12 | 2.12 | 2.00 | 1.05 | 1.39 |
| | Ethers | 15.84 | 9.49 | 20.46 | 10.85 | 8.76 |
| 13.604 | 2,5-Dimethylfuran | | | | | 0.62 |
| 16.989 | Anisole | 1.54 | | 2.19 | 1.32 | 0.58 |
| 20.879 | 4-Methylanisole | 0.37 | | 0.80 | 0.86 | 0.19 |
| 24.918 | Veratrole | 9.02 | 4.22 | 11.20 | 5.55 | 4.08 |
| 27.774 | 2,3-Dimethoxytoluene | 3.52 | 2.72 | 3.57 | 2.03 | 1.28 |
| 29.869 | 1,2,3-Trimethoxybenzene | 1.12 | | | 0.00 | 0.48 |
| 30.208 | 4-Ethyl-1,2-dimethoxybenzene | | 0.97 | 1.64 | 1.08 | 0.59 |
| 31.479 | 3,4-Dimethoxystyrene | | 0.67 | | | 0.53 |
| 33.608 | 1,2,4-Trimethoxybenzene | | 0.42 | | | 0.41 |
| 34.955 | Methylisoeugenol | 0.27 | 0.50 | 0.39 | | |
| | Aromatics | | | | 8.84 | 3.54 |
| 11.085 | Toluene | | | | 2.63 | 0.86 |
| 21.047 | 2-Isopropyltoluene | | | | 2.22 | 1.02 |
| 21.053 | 3-Isopropyltoluene | | | | 2.33 | 1.21 |
| 23.337 | 2,4-Dimethyl styrene | | | | 1.65 | 0.44 |

由表 2 可知,氯化钙、氢氧化钙、甲酸钙、乙酸钙添加剂促进了香草醛的生成,使香草醛的相对含量由 0.79% 分别增加到 11.75%、8.26%、7.62%、9.85%。氯化钙的加入使得苯酚相对含量减少,氢氧化钙、甲酸钙、乙酸钙的加入均使得苯酚的相对含量增加,尤其添加甲酸钙样品的苯酚相对含量是纯碱木质素的 5.5 倍,这是因为钙离子和阴离子相互作用,促进了木质素中甲基芳基醚键的断裂,同时由于脱甲氧基作用使得愈创木酚大量转化为苯酚^[17]。氯化钙的加入使得酮类物质相对含量增加了 2 倍多,说明氯盐能够促进酮类的生成。添加氢氧化钙后,醚类物质的相对含量由 15.84% 增加到 20.46%,说明碱对醚类的生成有促进作用。甲酸钙和乙酸钙均明显增加了芳烃类物质的相对含量,这主要与阴离子分解的活性氢发生烷基化和加氢脱氧反应有关^[18]。

图 3 为添加不同钙盐的碱木质素样品热裂解产物组分分布。由图 3 可以看出,碱木质素样品热裂解生成了酚类、醛类、酮类、醚类和芳香烃类。酚类化合物是碱木质素热裂解的主要产物,与纯碱木质素相比,氢氧化钙、甲酸钙的加入使得酚类物质相对含量减少,而氯化钙和乙酸钙的加入使得酚类物质相对含量分别从 77.16% 增加至 80.20%,

82.37%。四种钙盐中,氯化钙和氢氧化钙使得醛类物质相对含量增加,甲酸钙、乙酸钙则相反;氯化钙和甲酸钙使得酮类物质相对含量明显增加;氢氧化钙使得醚类物质相对含量从 15.84% 增加至 20.46%,但乙酸钙的添加使得醚类物质相对含量从 15.84% 减少至 8.76%。甲酸钙和乙酸钙的加入促进碱木质素热分解生成芳烃类化合物,其相对含量分别为 8.84% 和 3.54%。

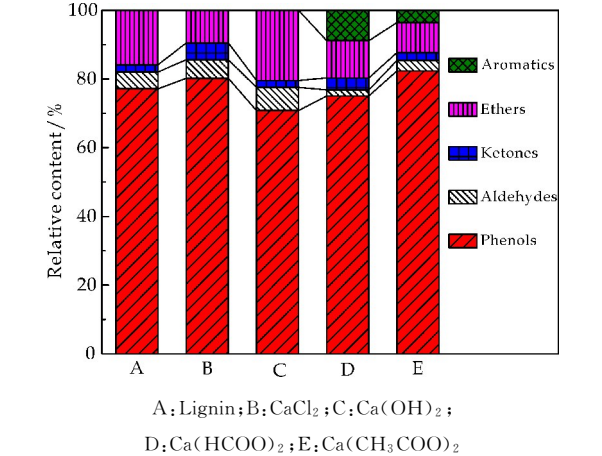


图 3 添加不同钙盐的碱木质素样品热裂解产物组分分布

3 结论

考察了碱木质素在氯化钙、氢氧化钙、甲酸钙、乙酸钙等钙盐浸渍预处理后的热裂解失重特性及产物生成规律。发现添加钙盐后,碱木质素热失重速率增加,热裂解残炭率均减小,热裂解效率得到提高。以香草醛、愈创木酚、苯酚为代表的酚类化合物是碱木质素热裂解的主要产物,四种钙盐能够大幅度提高产物中香草醛的相对含量;甲酸钙和乙酸钙显著改变了碱木质素热裂解产物组分的种类,并生成了高价值的芳香烃类化合物。

参考文献

- [1] 张学科,刘文俊,朱明华.木质素酚醛树脂的研究进展[J].植物研究,2012,32(6):760-764.
- [2] Yaman S. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks[J]. Energy Conversion & Management, 2004,45(5):651-671.
- [3] 王文亮,韩俊,时宇杰,等. HZSM-5 催化作用下纤维二糖的热裂解规律[J]. 陕西科技大学学报,2017,35(5):5-9.
- [4] Mukkamala S, Wheeler M C, Heiningen A R P V, et al. Formate-assisted fast pyrolysis of lignin[J]. Energy & Fuels, 2012,26(2):1 380-1 384.
- [5] Zhou S, Brown R C, Bai X. The use of calcium hydroxide pretreatment to overcome agglomeration of technical lignin during fast pyrolysis[J]. Green Chemistry, 2015,17(10):4 748-4 759.
- [6] 梁越敢,程备久,司友斌,等.石灰预处理和干发酵对稻草热解特性影响[J].环境工程学报,2013,7(2):701-704.
- [7] Zhou S, Brown R C, Bai X. The use of calcium hydroxide pretreatment to overcome agglomeration of technical lignin during fast pyrolysis[J]. Green Chemistry, 2015,17(10):4 748-4 759.

- [8] Wang W L, Ren X Y, Li L F, et al. Catalytic effect of metal chlorides on analytical pyrolysis of alkali lignin[J]. Fuel Processing Technology, 2015,134(1):345-351.
- [9] Wang W L, Ren X Y, Chang J M, et al. Characterization of bio-oils and bio-chars obtained from the catalytic pyrolysis of alkali lignin with metal chlorides[J]. Fuel Processing Technology, 2015,138(1):605-611.
- [10] 耿晶,王文亮,任学勇,等.添加剂氢化钙对碱木质素热裂解特性的影响[J].中国科技论文,2015,10(12):1 450-1 454.
- [11] Coats A W, Redfern J P. Kinetic parameters from thermogravimetric data[J]. Nature, 1964,20(1):68-69.
- [12] Case P A, Wheeler M C, Desisto W J. Formate assisted pyrolysis of pine sawdust for in-situ oxygen removal and stabilization of bio-oil[J]. Bioresource Technology, 2014,173(1):177-184.
- [13] 周亚运,肖军,吕潇,等.预处理生物质的热解实验研究[J].东南大学学报(自然科学版),2016,46(2):317-325.
- [14] Zhang M, Resende F L P, Moutsoglou A, et al. Pyrolysis of lignin extracted from prairie cordgrass, aspen, and Kraft lignin by Py-GC/MS and TGA/FTIR[J]. Journal of Analytical & Applied Pyrolysis, 2012,98(98):65-71.
- [15] 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,2016,16(3):1 671-1 815.
- [16] 杜筱笛,权俐,郑长征,等.2-呋喃甲醛-4-甲氧基苯甲酰胺配合物的合成、晶体结构及热稳定性[J].纺织高校基础科学学报,2014,27(3):362-367.
- [17] Pierre J S, Duran L, Heiningen A V. Fast pyrolysis of muconic acid and formic acid salt mixtures[J]. Journal of Analytical & Applied Pyrolysis, 2015,113(1):591-598.
- [18] Du Y, Shen Y B, Zhan Y L, et al. Highly active iridium catalyst for hydrogen production from formic acid[J]. Chinese Chemical Letters, 2017(8):1 746-1 750.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2018)04-0007-05

淀粉基新型生物胶乳的制备及性能研究

林 涛, 张希娟, 邹 娟

(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 轻化工程国家级实验教学示范中心, 陕西 西安 710021)

摘 要:通过对淀粉改性制备生物胶乳的工艺优化,研究出了一种新型生物胶乳的制备方法.该生物胶乳的最佳工艺路线为:原淀粉经过氧化→糊化→酶水解→接枝 PVA→接枝丙烯腈,得到改性淀粉后再加入其他助剂,经高速分散后充分混合而制备出新型生物胶乳.实验结果表明,该生物胶乳的粘结强度接近 PVA,机械稳定性及储存稳定性良好;同时,还具有固含量高、黏度低、粒径小等特性.这种新型生物胶乳的优良特性使其成膜性、粘结强度均优于市售生物胶乳.

关键词:工艺优化; 自制生物胶乳; 成膜性; 粘结强度

中图分类号:TS727+.5 **文献标志码:**A

Preparation and performance study of starch based new biological latex

LIN Tao, ZHANG Xi-juan, ZOU Juan

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

Abstract: A kind of new biological latex was obtained through the optimization of the preparation of biological latex by starch modification. The original starch was oxidized, gelatinized, enzyme hydrolyze, grafted with PVA, grafted with acrylonitrile. Then, the latex was prepared by high speed dispersion of the obtained starch incorporation of other additives. Results showed that the adhesive strength of obtained biological latex could compared to PVA. Simultaneously, the stability of obtained biological latex was excellent. In addition, other characteristics such as high solid content, low viscosity and small size could be achieved. The film property and adhesive strength of obtained biological latex were better than those of commercial biological latex.

Key words: process optimization; homemade biological latex; film forming; bond strength

0 引言

纸化学品. 在表面加工过程中,它的使用能够填补和覆盖纸张表面的孔洞,提高纸张的平滑度和抗拉毛强度,从而有效改善纸和纸板的表面强度及表面

胶黏剂是纸张表面加工过程中常用的一种造

* 收稿日期:2018-01-11

基金项目:国家十二五科技支撑计划项目(2012BAD23B02O1); 陕西省教育厅重点实验室科研计划项目(13JS014)

作者简介:林 涛(1974—),男,湖北京山人,副教授,博士,研究方向:造纸化学品及应用

性能^[1-3].

作为一种合成胶黏剂,聚乙烯醇是一种水溶性高分子聚合物,具有很好的粘结性和胶体保护性^[4].由于其成膜性好、粘结力强,因此在纸张施胶涂料中被广泛应用.但聚乙烯醇成本昂贵,同时存在易起泡等缺点^[5,6],故研究者们试图研发新型的胶黏剂——生物胶乳来替代它.

生物胶乳是以淀粉为原料的一种环保型胶黏剂,具有稳定性好、成本低廉、原料来源广泛、低碳环保等优点^[7,8].但国内外研究表明,生物胶乳的粘结力不及合成胶乳.例如,潘恒等^[9]、危志斌等^[10]以木薯改性淀粉为原料,在淀粉分子链上接枝 PVA,制备得到造纸胶黏剂的粘结强度较低.另外一些研究者将丙烯腈接枝到淀粉分子链上,从而改善了粘结强度.这种方法虽然具有一定的效果,但制备出的生物胶乳的粘结强度仍然不足,且对合成胶乳的替代比例较低,耐湿性差.

针对上述问题,本研究对原玉米淀粉进行氧化→糊化→酶水解→接枝 PVA→接枝丙烯腈等工艺优化,在得到改性淀粉后再加入其他助剂,经高速分散、充分混合而制备出了一种新型生物胶乳;并对制备得到的生物胶乳的粘结强度、稳定性以及改性淀粉的基本性能进行了研究.

1 实验部分

1.1 实验材料及仪器

1.1.1 主要材料

玉米淀粉,工业级,苏州华航科技有限公司; α -淀粉酶,北京奥博星生物技术有限责任公司;聚乙烯醇(PVA),1788 型,安徽皖淮青岛优索化学科技有限公司;丙烯腈,分析纯,天津市兴复精细化工研究所.

1.1.2 主要仪器

旋转粘度计,LVDV-II 型,美国博勒飞公司;纳米粒度分析仪,ZS90 型,英国马尔文仪器有限公司;红外光谱分析仪,VERTEX 70 型,德国布鲁克公司;X 射线衍射仪,D/max2200PC 型,日本理公司;扫描电子显微镜,S4800 型,日立集团;层间结合强度分析仪,2085-D 型,东莞英特耐森精密仪器有限公司.

1.2 新型生物胶乳的制备

新型生物胶乳的制备主要由淀粉改性和胶乳制备两部分组成.

1.2.1 淀粉改性

取淀粉溶解于蒸馏水,并加入硫酸铜溶液、双氧水,调节淀粉乳 pH 值为 7~8,于 45 °C 条件下反应 3 h,调节 pH 值为 6.0~6.5,加入一定量的亚硫酸钠溶液,终止反应.将抽滤、洗涤、烘干后的氧化淀粉溶解于蒸馏水中,搅拌均匀,并置于 80 °C 的水浴锅中,保温 10 min,得到粘稠的淀粉糊,随后降温至 60 °C,加入 α -淀粉酶,搅拌 30 min,使淀粉糊的黏度明显下降,升温至 90 °C,并保温 30 min 使淀粉酶失活,得到适当黏度的淀粉乳.

与此同时,取 PVA 溶于蒸馏水中,搅拌均匀后置于 90 °C 的水浴锅中,至 PVA 完全溶解.随后,降温至 50 °C,加入过硫酸钾氧化 30 min 后,再加入淀粉乳,搅拌均匀,调节 pH 值为 9~10,继续氧化 30 min 后加入无水亚硫酸钠溶液终止反应.并调节 pH 值为 6~7,升温至 80 °C 熟化,并保温 10 min.随后,冷却淀粉浆料至 50 °C,调节 pH 值为 9~10,加入高锰酸钾水溶液,反应 5 min 后调节 pH 值为 3~4,氧化至溶液变为纯白色.移入三口烧瓶,并加入丙烯腈,反应 3 h,随后加入对苯二酚溶液终止反应,冷却至室温.

1.2.2 胶乳制备

按照配方:27%~41%的淀粉、1%~3%增塑剂、0.8%~1.4%软化剂、0.1%~1%消泡剂、0.5%~1.5%润滑剂、1%~1.5%分散剂、46%~62%水和 0.3%~0.9%添加剂,将复合改性淀粉、乙二醇、丙三醇、硬脂酸钙等混合成预混料.在 50 °C 条件下,将预混料低速搅拌熟化,制成半熟料,随后将半熟料在高剪切力作用下进行高速分散,分散完成后,降温出料.

1.3 性能检测

1.3.1 改性淀粉的表征

采用溴化钾压片方式制备样品,使用傅里叶红外光谱仪,在 4 000~500 cm^{-1} 范围的波长对样品进行表征;使用 X 射线衍射分析仪(XRD)对粉体进行物相分析,测量角度为 5°~60°范围对样品进行表征;使用扫描电子显微镜(SEM)在加速电压为 3.0 kV 的测试条件下,观察淀粉经不同处理后的形貌变化.使用旋转黏度计测试不同阶段的改性淀粉黏度,扭矩控制在 20%~85%之间测试,测试温度为 25 °C.

1.3.2 生物胶乳的表征

(1)固含量

参照 GB2958-82,对生物胶乳的固含量进行测试.生物胶乳的固含量按式(1)计算:

$$W\% = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \times 100 \tag{1}$$

式(1)中:W—生物胶乳固含量(%); m_0 —载玻片质量(g); m_1 —样品加载玻片的质量(g); m_2 —烘干后的生物胶乳加载玻片的质量(g).

(2)粒径、Zeta 电位

首先将生物胶乳用蒸馏水稀释至 1%,采用马尔文纳米粒度分析仪对其粒径进行测试;

将配好的 1%的生物胶乳溶液用注射器注入一个干净的样品管,并将样品管放置到仪器内,调到 Zeta 电位测试页面进行测试.

(3)胶乳稳定性

参考文献[11],对胶乳的稳定性进行测定.胶体稳定性按式(2)所示:

$$\text{机械稳定性} = \frac{m_1}{m_0} \times 100\% \tag{2}$$

式(2)中: m_1 —烘干后的凝聚物质量(g); m_0 —胶乳样品质量(g).

2 结果与讨论

2.1 改性淀粉的性能检测

2.1.1 改性淀粉的黏度

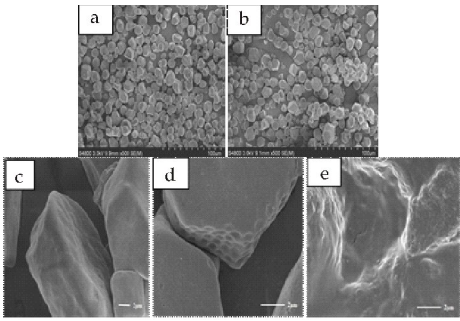
表 1 为改性淀粉的黏度.由表 1 可知,氧化淀粉经糊化后淀粉颗粒迅速膨胀,形成半透明凝胶状,黏度急剧上升,无法用旋转黏度计测出.淀粉酶对淀粉进行处理后,淀粉浆料的黏度显著降低,达到了改性的目的. PVA 作为胶黏剂与淀粉分子链连接并形成网络结构,因此将 PVA 接枝到淀粉分子链上不仅会使粘结强度提高,还会使改性淀粉浆料的黏度有所提高.但接枝过程中 PVA 用量较少,最终形成稀疏的接枝网络结构,因此得到的改性淀粉黏度仍然较低.同理,在丙烯腈接枝共聚过程中,改性淀粉分子链随接枝共聚的进行而增长,但总体接枝改性剂用量较少,不会造成黏度的明显升高.

| 表 1 不同改性阶段的改性淀粉表观黏度 | | | |
|---------------------|------|--------|-------|
| 改性阶段 | 酶水解 | 接枝 PVA | 接枝丙烯腈 |
| 黏度/(mPa·s) | 40.0 | 59.1 | 65.8 |

2.1.2 改性淀粉的形貌

图 1 为原淀粉及改性淀粉的扫描电镜图.由图 1 可知,玉米原淀粉颗粒表面平滑,呈现立体多角形和少量球形.经氧化后,淀粉颗粒表面出现裂纹和较大的凹坑,粒径未发生明显变化.原因可能是在氧化过程中,氧化剂进攻淀粉颗粒表面,沿孔隙进行氧化使得氧化后的淀粉颗粒表面出现凹凸不

平现象和裂纹.由于氧化程度较低,因此氧化前后的淀粉分子颗粒直径无明显差别,只是淀粉表面形貌发生一定变化.在图 1(e)中,已经不能观察到明显的淀粉颗粒形态,说明淀粉糊化后,颗粒形态被破坏.



(a)、(c)原淀粉 (b)、(d)氧化淀粉 (e)糊化淀粉

图 1 淀粉扫描电镜图

2.1.3 改性淀粉的结构表征

图 2 为淀粉及原淀粉的结晶度拟合结果.由图 2 可知,原淀粉的结晶度为 36.37%,氧化淀粉的结晶度为 21.69%,说明经氧化反应后,淀粉的结晶区部分被氧化剂破坏,结晶度降低,淀粉发生了部分氧化^[12,13].

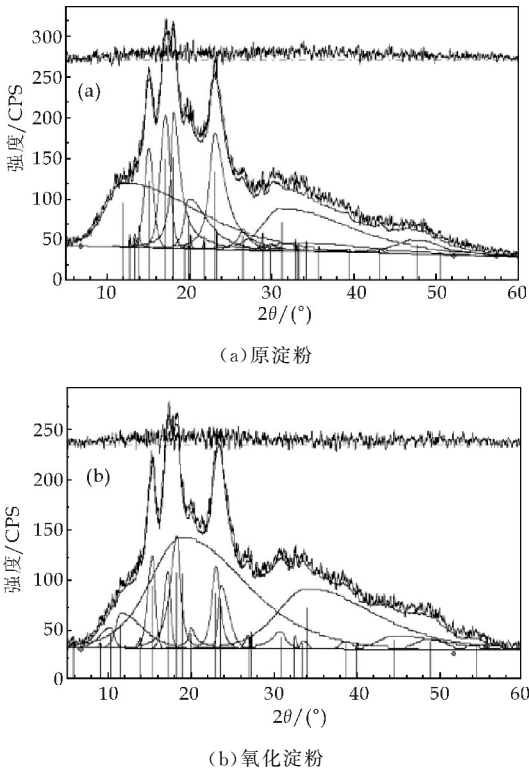


图 2 淀粉的结晶度拟合曲线

图 3 为原淀粉及氧化淀粉的红外光谱图.由图 3 可知,3 500~3 000 cm^{-1} 范围为羟基特征峰,1 660 cm^{-1} 左右为羧基特征吸收峰,经氧化后,羧基特征吸收峰增强,说明淀粉被成功氧化^[14,15].结

合图 1 可知,原淀粉经氧化后粒径未发生明显变化,红外光谱图中羧基吸收峰略微增强,说明氧化程度较弱。

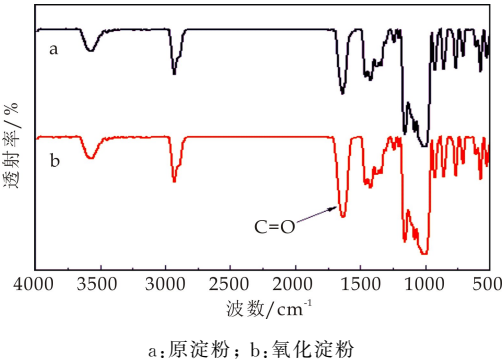


图 3 原淀粉及氧化淀粉的红外谱图

图 4 为氧化淀粉及酶改性淀粉的红外光谱图。由图 4 可知,淀粉酶作用于淀粉分子链后,部分 C—O—C 键断裂生成羟基,因此 3 000~3 500 cm⁻¹ 范围内的羟基特征吸收峰与氧化淀粉的吸收峰相比明显变宽。1 156~1 079 cm⁻¹ 范围内的特征吸收峰为 C—O 的伸缩振动,水解伴随有 C—O 的断裂,因此该范围的特征吸收峰减弱。淀粉酶切断分子链的过程中引入新的羟基,水解产物的羟甲基增多,波数 1 000 cm⁻¹ 左右羟甲基中的 C—O 键伸缩振动增强。930 cm⁻¹ 左右为 α-1,4 糖苷键的骨架振动特征吸收峰,C—O—C 键的不对称伸缩振动减弱。综上所述,淀粉酶对淀粉分子链起到了一定的水解作用。

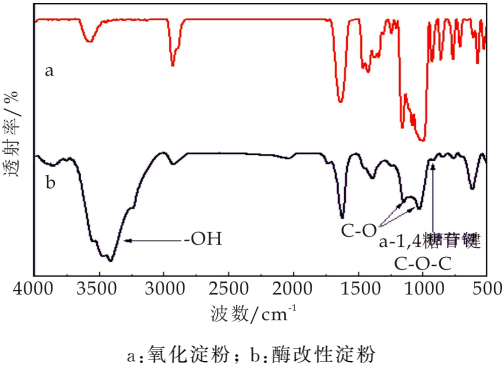


图 4 氧化淀粉及酶改性淀粉的红外光谱图

图 5 为酶改性淀粉及淀粉接枝 PVA 的红外光谱。由图 5 可知,甲基和亚甲基特征吸收峰明显,1 660 cm⁻¹ 附近的羰基特征吸收峰增强,1 000~1 300 cm⁻¹ 范围内的 C—O 键伸缩振动减缓。原因可能是由于 PVA 分子链的引入使甲基和亚甲基含量增加,羧基和羟基生成酯基,产物分子链中出现酯基,而羟甲基减少,因此 1 000 cm⁻¹ 左右对应的羟甲基的 C—O 伸缩振动减弱,酯基中的 C—O 伸缩振动增强,整体 C—O 键伸缩振动的强度接近

原淀粉。

因此,在 PVA 与淀粉分子链接枝的过程中,氧化后 PVA 分子链和淀粉分子链在空间位阻的影响下按照一定规律排列,最终结合成键,形成网络结构。与酶改性淀粉相比,所得产物中羟基含量大大增加,羟甲基减少,有酯基生成,甲基、羰基及游离羟基随 PVA 的引入而增加。

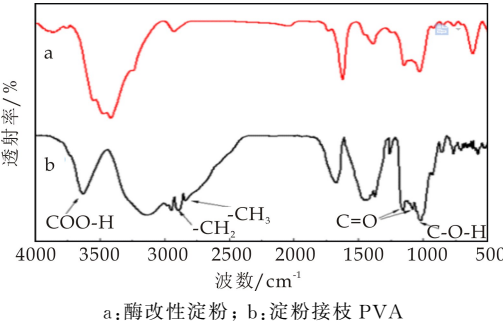


图 5 酶改性淀粉及淀粉接枝 PVA 的红外光谱图

图 6 为复合改性淀粉的红外光谱图。由图 6 可知,3 200~3 600 cm⁻¹ 出现较强的羟基伸缩振动吸收峰,游离羟基吸收峰消失,2 250 cm⁻¹ 附近出现的氰基的征吸收峰,C—O 键伸缩振动增强,说明丙烯腈成功接枝到淀粉分子链上。

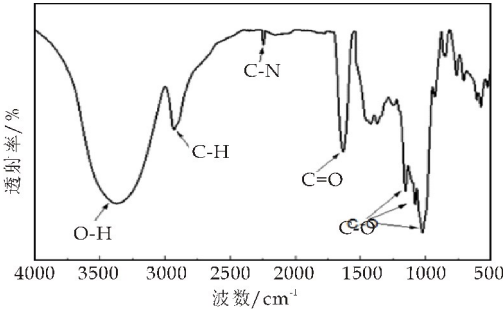


图 6 复合改性淀粉的红外光谱图

图 7 为复合改性淀粉的结晶度拟合曲线。由图 7 可知,原淀粉经多次改性后,结晶区几乎被完全破坏,结晶度为 1.03%。综上所述可知,按照优化后的工艺路线已成功将 PVA 和丙烯腈接枝到了淀粉分子链上。

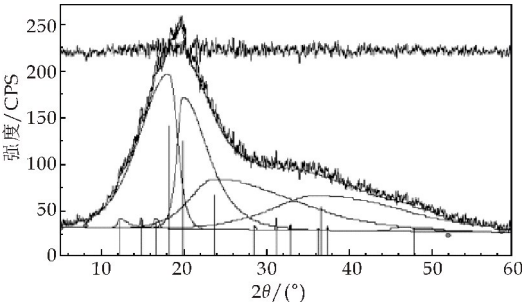


图 7 复合改性淀粉的结晶度拟合曲线

2.2 新型生物胶乳的性能检测

2.2.1 新型生物胶乳的基本性能

表 2 为不同胶黏剂的粘结性对比. 表 3 为生物胶乳的基本性能对比,由表 3 可知,在相同施胶量条件下,新型生物胶乳的表面强度和内结合强度均高于市售生物胶乳,但低于 PVA.

表 2 胶黏剂粘结性对比

| 类别 | 外观 | 固含量/% | 粘度 /(mPa·s) | pH 值 |
|--------|--------|-------|----------------|------|
| 市售生物胶乳 | 黄色透明液体 | 51.4 | 115 | 5~6 |
| 新型生物胶乳 | 乳白色液体 | 53.0 | 70.9 | 7~8 |

表 3 生物胶乳基本性能对比

| 类别 | 表面强度/(m/s) | 内结合强度/(N·m) |
|--------|------------|-------------|
| 市售生物胶乳 | 1.5 | 0.107 |
| 新型生物胶乳 | 1.7 | 0.116 |
| PVA | 2.0 | 0.123 |

图 8 为新型生物胶乳与市售生物胶乳的外观对比. 新型生物胶乳为白色乳状液,而市售生物胶乳为黄色透明状液体. 国内生物胶乳与新型生物胶乳均具有较高的固含量和较低的黏度^[16].



图 8 新型生物胶乳(左)和市售生物胶乳(右)

上述结果表明,新型生物胶乳的表面强度为 1.7 m/s,内结合强度为 0.116 N·m;PVA 的表面强度为 2.0 m/s,内结合强度为 0.123 N·m. 该生物胶乳纸样的表面强度和内结合强度接近于 PVA 纸样,故新型生物胶乳的粘结强度接近于 PVA.

将新型生物胶乳制成一层韧性较强的薄膜,用水浸泡 2 h 后,形成的薄膜仍然不被破坏. 因此,该生物胶乳具有更好的成膜性能和耐水性能. 这可能是由于水解后的改性淀粉中含有大量被切断的淀粉分子链,并向淀粉浆料中引入氧化 PVA,两种分子链上的羟基和羧基迅速结合脱水. 在 PVA 的作用下,淀粉分子链被连接形成网络结构,使粘结强

度得到提高. 在此过程中,PVA 分子链起到架桥作用,在分子间作用下,被切断的淀粉和 PVA 分子链进行连接,重新组合形成网络结构^[17].

表 4 为新型生物胶乳的固含量、黏度等基本性能. 由表 4 可知,该生物胶乳满足高浓低黏的基本要求. 其次,Zeta 电位是表征胶体稳定性的重要指标,当 Zeta 超过±60mV 时,表示胶体稳定性极好. 生物胶乳中,胶粒均匀分布于分散介质中,良好的胶体稳定性有利于生物胶乳的储存和应用.

表 4 优化后新型生物胶乳的基本性能

| | 固含量 /% | 粘度 /(mPa·s) | pH 值 | Zeta 电位 /mV |
|-------|-----------|----------------|------|----------------|
| 乳白色液体 | 51.2 | 73.6 | 7~8 | 119 |

生物胶乳的粒径采用半径尺寸表示. 由图 9 可知,新型生物胶乳的粒径在 200~400 nm 之间,而 640 nm 处出现的峰是因为加入生物胶乳的二氧化钛引起的.

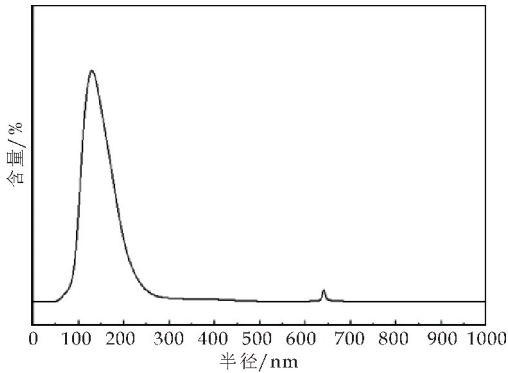


图 9 新型生物胶乳的粒径分布

2.2.2 新型生物胶乳的稳定性

新型生物胶乳的机械稳定性为 0.52%,其机械稳定性良好. 将该生物胶乳密封储存于干燥的实验储物柜中,前两个月每隔一周观察新型生物胶乳的储存情况,均未发现有任何变化. 随后以三天为一个周期观察储存状态,在 190 天左右开始出现分层现象,说明该生物胶乳开始发生变化,其原因可能是胶乳中的淀粉开始发酵造成变质引起的. 根据长时间的储存观察发现,新型生物胶乳的储存时间为 190 天左右,表明其储存稳定性良好.

3 结论

(1)通过工艺路线的优化,得到了一种新型生物胶乳的最佳工艺路线. 即:原淀粉经过氧化→糊化→酶水解→接枝 PVA→接枝丙烯腈,得到改性淀粉后,再加入其他助剂,经高速分散、充分混合而制备出新型生物胶乳.

* 文章编号:2096-398X(2018)04-00012-05

多酚改性两性聚氨酯的制备及性能

闫 转, 王学川*, 刘新华, 强涛涛

(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)和聚丙二醇(PPG)为原料,采用多酚 PP 为阴离子扩链剂,N-甲基二乙醇胺(MDEA)为阳离子扩链剂,制备出一种新型两性聚氨酯乳液(AWPU). 用紫外光谱(UV)和红外光谱(FT-IR)对 AWPU 主组分的分子结构进行了表征,证实了 PP 嵌入到聚氨酯主链上,并研究了不同配方下 PP 用量对乳液粒径的影响,测定了不同 pH 值下 AWPU 的电位与电导率.最后将 AWPU 乳液与甲醛标准溶液反应前后的甲醛浓度进行了测试.结果表明:随着 PP 用量的增加,AWPU 的粒径呈现先减小后增大的趋势;pH 等于 6.6 时,AWPU 不显电性,电位为零且其等电区位于 5.0~7.8,本实验制备的 AWPU 乳液有降低溶液中甲醛浓度的功能,在降低甲醛含量方面具有较好的应用前景.

关键词:多酚;两性聚氨酯;制备;甲醛
中图分类号:TQ323.8 **文献标志码:**A

Preparation and properties of amphoteric polyurethane modified by polyphenol

YAN Zhuan, WANG Xue-chuan*, LIU Xin-hua, QIANG Tao-tao

(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:A new type of amphoteric polyurethane emulsion (AWPU) was prepared with isoflone diisocyanate (IPDI) and polypropanediol (PPG) as raw materials,polyphenols PP as anionic chain extender and N- methyl two ethanolamine (MDEA) as cationic chain extender. The structure of AWPU was characterized by UV spectroscopy (UV) and infrared spectroscopy (FT-IR). It was confirmed that PP was embedded in the main chain of polyurethane. The effect of PP dosage on the particle size of the emulsion under different formulations was studied. The potential and electrical conductivity of AWPU under different pH were measured. Finally,the formaldehyde concentration before and after the reaction of AWPU emulsion and formaldehyde standard solution was tested. The results show that as the amount of PP increases,the particle size of AWPU decreases first and then increases. When pH is equal

* 收稿日期:2018-03-20
基金项目:国家重点研发计划项目(2017YFB0308500)
作者简介:闫 转(1993—),女,山西吕梁人,在读硕士研究生,研究方向:两性聚氨酯复黏剂的制备与应用
通讯作者:王学川(1963—),男,山西芮城人,教授,博士生导师,研究方向:环保型绿色轻纺助剂精细化学品,wangxc@sust.edu.cn

to 6.6,AWPU is not explicit,the potential is zero and its isoelectric area is located in 5.0~7.8. The AWPU emulsion prepared in this experiment has the function of reducing the concentration of formaldehyde in the solution,and it has a good application prospect in reducing formaldehyde content.

Key words:polyphenol; amphoteric polyurethane; preparation; formaldehyde

0 引言

聚氨酯全称为聚氨基甲酸酯(PU),是主链上含有重复氨基甲酸酯基团(—NHCOO—)的大分子化合物的统称.它是由有机二异氰酸酯或多异氰酸酯与二羟基或多羟基化合物加聚而成^[1].聚氨酯具有低密度、高强度、耐低温、柔韧性好和粘附能力强等优点,因而被广泛应用于机场、酒店、建材、汽车和彩石艺术等领域^[2,3].根据官能团的不同,将聚氨酯可分为阴离子型聚氨酯、阳离子型聚氨酯、两性聚氨酯.以前,国内外研究学者青睐于阴离子聚氨酯和阳离子聚氨酯的研究.随着科技的发展,研究者们越来越意识到阴离子型聚氨酯和阳离子聚氨酯由于适用范围较窄因而在应用领域方面受到了限制^[4-6].然而,两性聚氨酯由于其良好的耐菌性和生物降解性以及和其他类型聚氨酯材料良好的配伍性,逐渐进入了人们的视野^[7].通过对两性聚氨酯进行改性,还可以赋予特定的功能.

多酚 PP(1,8-二羟基萘-3,6-二磺酸)是一种常用于定量检测甲醛的物质,其检测原理是利用 1,8-二羟基萘-3,6-二磺酸与甲醛在酸性条件下发生反应,生成显紫色的化合物^[8].如果利用多酚 PP 对聚氨酯进行改性,改性后的聚氨酯在酸性条件下还可以与甲醛反应,从而赋予聚氨酯降低溶液中甲醛浓度的功能.

本文拟采用异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)和聚丙二醇(PPG 200)为原料,以 N-甲基二乙醇胺(MDEA)为阳离子扩链剂,多酚 PP 为阴离子扩链剂的同时还作为改性剂,制备了一种新型的两性聚氨酯乳液(AWPU),其可用在降低甲醛含量的相关行业.

1 实验部分

1.1 主要试剂

异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),分析纯,上海博化工科技有限公司;聚丙二醇(PPG 400),分析纯,阿拉丁工业公司;N-甲基二乙醇胺(MDEA),分析纯,阿拉丁工业公司;1,8-二羟基萘-3,6-二磺酸,分析纯,上海麦克林生化有限公司;乙醇,分析

纯,天津市化学试剂厂;三乙胺(TEA),分析纯,广东化学试剂工程技术研究开发中心;二月桂酸二丁基锡(DBTDL),分析纯,成都科隆化工试剂有限公司.

1.2 主要仪器

德国布鲁克公司 Vertex70 型红外光谱仪;美国安捷伦公司 Cary 5000 型紫外-可见-近红外分光光度计;英国 Malvern 公司纳米粒度表面电位分析仪;DDS-12 型电导率仪.

1.3 AWPU 的合成

在 250 mL 的三口烧瓶中加入 100 mmol IP-DI,40 mmol PPG,10 mmolMDEA 和两滴 DBT-DL,并控温 70 ℃反应 4 h. 将计量的 PP 倒入到三口烧瓶中并升温至 80 ℃,3 h 后,再将温度降至 50 ℃并加入计量的乙醇反应 1 h. 然后加入适量的三乙胺(TEA)中和.最后,加入适量的蒸馏水乳化,用旋转蒸发仪除去溶剂丙酮,用透析袋除去未反应的小分子,即得到乳白色的 AWPU^[9,10]. 具体的配方见表 1 所示,探究不同 PP 用量对乳液性能的影响,并以乳液的粒径为指标,选出最优的配方.然后测定最优配方下的电位与电导率. AWPU 的合成原理见图 1 所示.

表 1 不同的样品名称及配方

| 配方 | 编号 | | | | |
|--------------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | AWPU (1) | AWPU (2) | AWPU (3) | AWPU (4) | AWPU (5) |
| PP/mol | 0.00 | 0.01 | 0.02 | 0.03 | 0.04 |
| C ₂ H ₅ OH/mol | 0.08 | 0.06 | 0.04 | 0.02 | 0.00 |
| TEA/mol | 0.00 | 0.02 | 0.04 | 0.06 | 0.08 |

1.4 产物的表征及性能测试

1.4.1 紫外光谱测定(UV)

利用旋转蒸发仪除去溶剂,透析袋除去未反应的小分子得到 AWPU 样品.将 PP 样品和 AWPU 样品溶液稀释 100 倍,选用水作为空白对照,在室温下利用紫外-可见-近红外分光光度计进行测定.

1.4.2 红外光谱测定(FT-IR)

旋转蒸发仪除去溶剂丙酮,透析袋除去未反应的小分子 PP 后,得到 AWPU 纯品.取少量的 IPDI 和 AWPU 纯品,采用涂膜法,利用傅立叶红外光谱仪进行测定,选择波长 500~4 000 cm⁻¹.

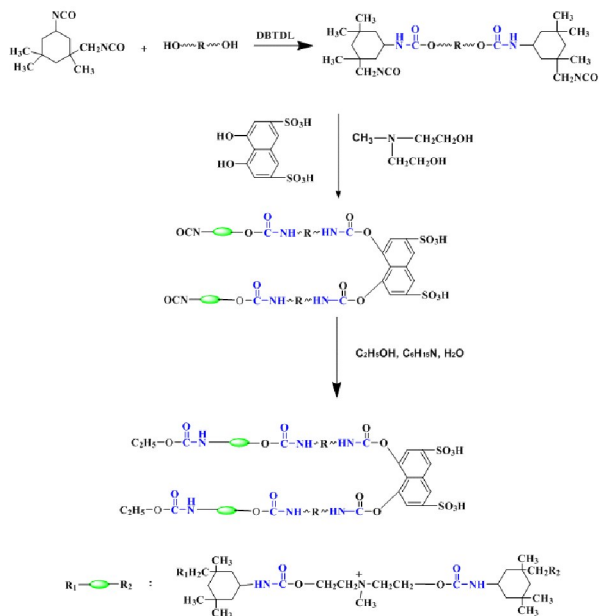


图 1 AWPU 的合成原理

1.4.3 乳液粒径及其分布

取少量 AWPU 样品并加入蒸馏水进行稀释,然后用仪器为英国 Malvern 公司 Zetasizer NANO-ZS90 型纳米粒度表面电位分析仪测定其粒径。

1.4.4 电位测定

用 HCl、NaOH 和 AWPU 乳液配制成不同 pH 的样品溶液,取少量样品溶液放入可抛弃型折叠式毛细管样品池,在室温条件下,用英国 Malvern 公司 Zetasizer NANO-ZS90 型纳米粒度表面电位分析仪测定其电位。

1.4.5 电导率测定

采用 DDSJ-308A 型电导率仪(DJS-1C 型铂黑电极,电极常数为 0.98)测定 AWPU 样品在 25℃ 不同 pH 值下的电导率。

1.4.6 AWPU 与甲醛标准液反应的性能检测

配制 0.2 mol/L, 0.4 mol/L, 0.6 mol/L, 0.8 mol/L, 1.0 mol/L 的甲醛标准溶液。用紫外分光光度计测定其吸光度并拟合出标准曲线^[11]。然后将 20 mL AWPU 溶液倒入到上述不同浓度的甲醛标准溶液中,调节 pH 至 5.0,反应 3 h 后,用直接蒸馏法进行蒸馏,控制蒸馏温度为 80℃,收集甲醛蒸馏液。然后测定蒸馏液对应的吸光度值并利用标准曲线方程计算出反应后的甲醛浓度。

2 结果与讨论

2.1 UV 分析

图 2 为 PP 与 AWPU 的紫外光谱图。由图 2 可知,PP 的吸收峰在 322 nm 处,AWPU 的吸收峰

约在 325 nm 处。即 AWPU 的紫外谱图相对于 PP 发生了红移,这是因为 AWPU 中形成了一 NHCOO— 的结构,电负性较强,吸引电子的能力较强,使氧原子上的孤对电子偏离了苯环,削弱了苯环的 p- π 共轭结构^[12],因此证实了 PP 作为扩链剂已嵌入两性聚氨酯的分子链中。

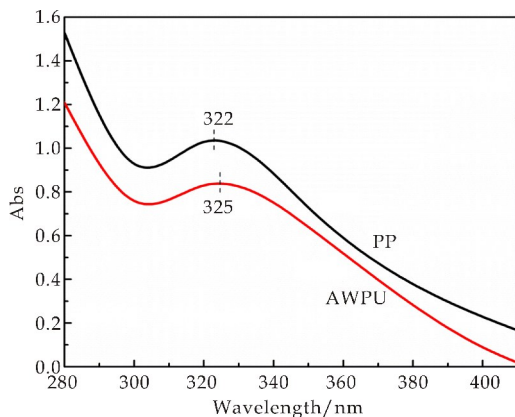


图 2 PP 与 AWPU 的紫外谱图

2.2 FT-IR 分析

图 3 中曲线 a 为 IPDI 的红外光谱图,2 261 cm^{-1} 处为—NCO—的伸缩振动峰,曲线 b、c、d、e 和 f 分别对应 AWPU (1)、AWPU (2)、AWPU (3)、AWPU (4) 和 AWPU (5) 主组分的红外光谱图。从图 3 可以看出,曲线 c、d、e 和 f 的图谱形状大致相同。其中,1 725 cm^{-1} 处为羰基伸缩振动谱带,1 098 cm^{-1} 处出现出现醚键 C—O—C 伸缩振动峰和 C—H 的非对称伸缩振动峰,及 663 cm^{-1} 处出现苯环 C—H 面外弯曲振动峰,都证明反应产物中生成了一 NHCOO—^[13,14]。相比曲线 a,2 261 cm^{-1} 处的 NCO 伸缩振动峰消失,说明 IPDI 的—NCO—已经全部参与了反应且生成了聚氨酯结构,多酚 PP 已嵌入到聚氨酯主链,产物具有预期的结构。

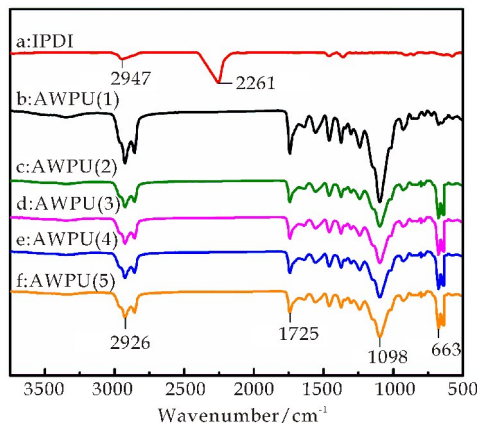


图 3 IPDI 与 AWPU 的红外谱图

2.3 乳液粒径分析

图 4 显示了不同配方下的 AWPU 的粒径分布图.由图 4 可以看出,AWPU(3)的粒径最小,集中在 10~20 nm 之间,且分布较窄.随着 PP 用量的增加,AWPU 的粒径呈现先减小后增大的趋势,没有加 PP 改性剂的 AWPU(1)的粒径最大,集中在 20~30 nm 之间,且分布较宽.这是因为 AWPU(1)中没有引入阴离子扩链剂,只引入了阳离子扩链剂(MDEA),因此合成的聚氨酯属于阳离子型聚氨酯,即含有季铵盐结构,而其乳化能力弱于阴离子磺酸盐,故其粒径相对较大. AWPU(2)、AWPU(3)、AWPU(4)和 AWPU(5)中既引入了阳离子扩链剂也引入了阴离子扩链剂,属于两性聚氨酯,分子中除了含有季铵盐结构还含有磺酸盐,增加了乳液的水溶性,因此粒径较小^[15].然而,当 PP 用量增加到一定程度时,AWPU 乳液的粒径会逐渐变大,可能是因为达到两性聚氨酯的等电点,等电点时聚氨酯分子内的电荷基本为零,既没有形成季铵盐,又不会形成羧基离子^[16],因此两性聚氨酯的水溶性下降,粒径变大.

选用乳液粒径最小、分布最窄的即稳定性最好的 AWPU(3)作为后续电位与电导率的测定样本,其所测得的不同 pH 下的电位和电导率分别见图 5、图 6 所示.

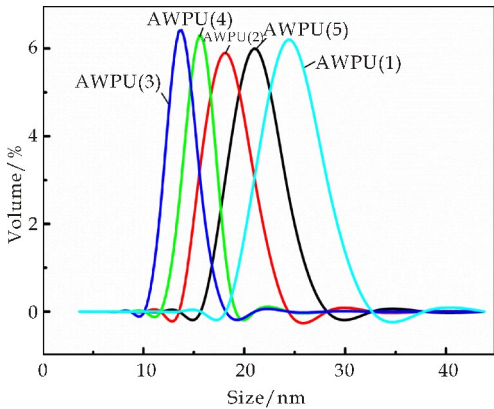


图 4 不同配方 AWPU 的粒径分布

2.4 电位分析

图 5 显示了不同 pH 值下 AWPU 的电位.由图 5 可知,pH 低于 6.6 时,AWPU 的电位为正电性;pH 高于 6.6 时,AWPU 的电位为负电性. pH 等于 6.6 时,AWPU 不显电性,电位为零.这是因为在酸性条件下,氢质子可以与氮原子结合生成季铵盐结构,从而使 AWPU 的电位显示为正电性.在碱性条件下,磺酸基转变成磺酸根离子的形式,故使 AWPU 的电位显示为负电性^[17].

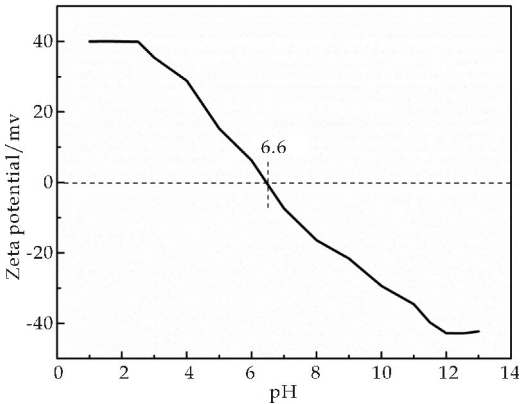


图 5 pH 与电位的关系

2.5 电导率分析

图 6 显示了不同 pH 值下 AWPU 的电导率.由图 6 可知,在 pH 低于 5.0 的酸性环境中,AWPU 的电导率随着 pH 的升高逐渐降低.在 pH 高于 7.8 的碱性环境中,AWPU 的电导率随着 pH 的升高逐渐增加.在 pH 介于 5.0 和 7.8 之间,AWPU 的电导率最低.这是因为 pH 低于 5.0 时,AWPU 主要表现为阳离子的性质,pH 高于 7.8 时,AWPU 则主要表现出阴离子性质且 AWPU 的等电区位于 5.0~7.8 内,在此范围内,AWPU 的电荷处于平衡状态,故电导率最低^[18].因此,本实验合成的两性聚氨酯在 pH 为 5.0~7.8 的范围内具有良好的应用效果.

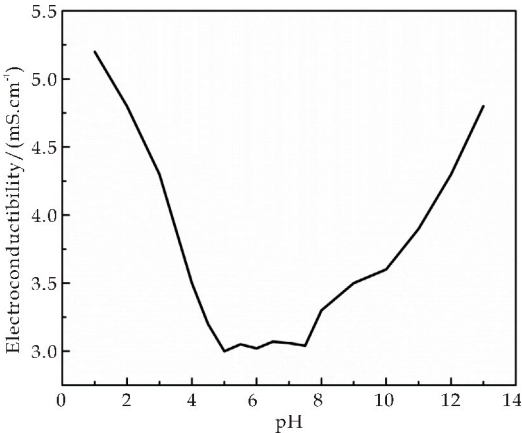


图 6 pH 与电导率的关系

2.6 AWPU 与甲醛标准液反应的性能检测

取少量的甲醛标准溶液,并测定其吸光度值.得到的结果如表 2 所示.

| 表 2 甲醛标准溶液的初始浓度与吸光度值 | | | | | |
|----------------------|------|------|------|------|------|
| 甲醛初始浓度/(mol/L) | 0.20 | 0.40 | 0.60 | 0.80 | 1.00 |
| 吸光度值 | 0.42 | 0.63 | 0.81 | 1.05 | 1.23 |

拟合标准曲线,得到的标准曲线方程为 $Y=1.02X+0.216$, $R_2=0.9977$,说明标准曲线的拟合效果较好.标准曲线如图 7 所示.

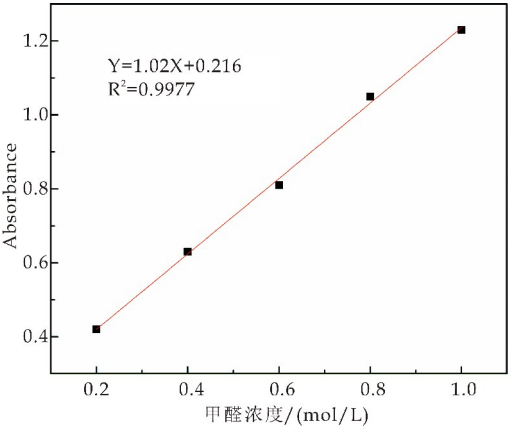


图 7 甲醛溶液的标准曲线

将 AWPU 与甲醛标准溶液反应 3 h 后,通过直接蒸馏法收集甲醛蒸馏液,并用紫外分光光度计测定蒸馏液对应的吸光度值. 根据标准曲线方程 $Y=1.02X+0.216$,算出反应后的甲醛浓度. 其结果如表 3 所示.

| 表 3 甲醛蒸馏液的吸光度及对应的甲醛浓度 | | | | | |
|----------------------------------|------|------|------|------|------|
| 吸光度值 | 0.40 | 0.52 | 0.67 | 0.75 | 0.84 |
| 与 AWPU 反应 3 h 后的 甲醛浓度/(mol/L) | 0.18 | 0.30 | 0.45 | 0.52 | 0.61 |

将 AWPU 与甲醛标准溶液反应前后的甲醛浓度对比情况记录在表 4 中. 从表 4 可以看出,反应后的甲醛浓度比反应前的甲醛浓度都有所减小. 说明本实验制备的 AWPU 乳液有较低溶液中甲醛浓度的功能.

| 表 4 AWPU 与甲醛标准溶液反应前后 的甲醛浓度对比 | | | | | |
|---------------------------------|------|------|------|------|------|
| 反应前甲醛初始浓度 /(mol/L) | 0.20 | 0.40 | 0.60 | 0.80 | 1.00 |
| 反应后的甲醛浓度 /(mol/L) | 0.18 | 0.30 | 0.45 | 0.52 | 0.61 |

3 结论

以 N-甲基二乙醇胺(MDEA)为阳离子扩链剂,多酚 PP(1,8-二羟基萘-3,6-二磺酸)为阴离子扩链剂合成了一种两性聚氨酯乳液(AWPU). 通过实验所得结论如下:

- (1)随着改性剂 PP 用量的增加,AWPU 的粒径呈现先减小后增大的趋势.
- (2)pH 等于 6.6 时,AWPU 不显电性,电位为零且其等电区位于 5.0~7.8,分布较广.
- (3)本实验制备的 AWPU 乳液有降低溶液中甲醛浓度的功能,在降低甲醛含量方面具有较好的应用前景.

参考文献

[1] 寿崇琦,娄 嵩,尚 盼. 水性聚氨酯的研究综述[J]. 国外建材科技,2007,28(4):1-6.

[2] 孙 哲,强西怀,陈 渭,等. 两性离子型聚氨酯表面活性剂的制备与性能[J]. 精细化工,2015,32(8):863-867.

[3] 赵艳娜,杨文富. 一种两性聚氨酯的制备及性能研究[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版),2013,31(4):55-58.

[4] 焦元启,刘治猛,刘煜平,等. 两性高分子表面活性剂的合成及其在头发护理中的应用[J]. 日用化学工业,2009,39(1):55-59.

[5] 蒋刚彪,周枝凤. 羧甲基纤维素接枝长链季铵盐合成两性高分子表面活性剂[J]. 精细石油化工,2000(1):21-23.

[6] Li M, Qiang X H, Xu W, et al. Synthesis, characterization and application of AFC-based waterborne polyurethane [J]. Progress in Organic Coatings, 2015, 84: 35-41.

[7] Ren Z Y, Liu L, Wang H F, et al. Novel amphoteric polyurethane dispersions with postpolymerization crosslinking function derived from hydroxylated tung oil: Synthesis and properties [J]. RSC Advances, 2015, 35 (5): 27 717-27 721.

[8] 任龙芳. 基于废弃皮胶原改性的甲醛捕获剂的制备及其捕获行为的研究[D]. 西安:陕西科技大学,2009.

[9] 和秀文,周建飞,王亚楠,等. 两性聚氨酯酯鞣剂的应用方法及原理探索[J]. 皮革科学与工程,2017,27 (1):5-12.

[10] Qiao Y, Zhang S F, Lin O Y, et al. Stabilized micelles of amphoteric polyurethane formed by thermoresponsive micellization in HCl aqueous solution [J]. Langmuir, 2008, 24 (7): 3 122-3 126.

[11] 强涛涛,高 鑫,王学川,等. 三种甲醛捕获剂在醛鞣革中的应用效果[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版),2014, 32(6):27-32.

[12] Chai C P, Ma Y F, Li G P, et al. The preparation of high solid content waterborne polyurethane by special physical blending [J]. Progress in Organic Coatings, 2018, 115: 79-85.

[13] 王学川,张 哲,郭子东,等. 两性离子型水性聚氨酯构效关系研究[J]. 功能材料,2016,47(4):40-45.

[14] 易冠华. 异戊烯醇改性阴离子水性聚氨酯的合成及其在玻纤行业的应用[J]. 生物化工,2016,2(4):38-40.

[15] Cong B, Song Y X, Ren N Q, et al. Polyethylene glycol-based waterborne polyurethane as solid polymer electrolyte for all-solid-state lithium ion batteries [J]. Materials & Design, 2018, 142: 221-228.

[16] 曾小君. 聚酯型阴离子水性聚氨酯乳液的合成及性能研究[J]. 新型建筑材料,2006(6):50-53.

[17] 杨江涛,吴晓青,唐贤材,等. 阳离子水性聚氨酯的合成及其固色性能的研究[J]. 聚氨酯工业,2017,32(3):22-25.

[18] Sukhawipat N, Saetung N, Pilard J F, et al. Synthesis and characterization of novel natural rubber based cationic waterborne polyurethane effect of emulsifier and diol class chain extender[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135(3): 715-720.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2018)04-0017-06

过氧化钙预氧化对污泥脱水特性的影响

丁绍兰, 田倩倩, 董凌霄

(陕西科技大学 环境科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:采用过氧化钙调理污泥,改变过氧化钙投加剂量、反应时间,考察污泥上清液 COD、多糖及蛋白质和泥饼含水率,研究过氧化钙预氧化对污泥絮体结构以及脱水性能的影响.结果表明,随着反应时间和过氧化钙剂量的增加,处理后污泥上清液 COD 增加,多糖含量先增加后减少,蛋白质含量增加,泥饼含水率有明显降低.当过氧化钙的投加量为 200 mg/gTS 时,泥饼的含水率最低为 68.3%.当过氧化钙的投加量再增大时,污泥絮体分解越破碎,不利于污泥脱水.用等量过氧化氢调理污泥进行对比,发现过氧化钙可作为一种更稳定的过氧化氢源,对污泥脱水效果更好.

关键词:过氧化钙; 预氧化; 含水率; 污泥脱水

中图分类号:X7 **文献标志码:**A

The effect of pre oxidation of calcium peroxide on the characteristics of sludge dewatering

DING Shao-lan, TIAN Qian-qian, DONG Ling-xiao

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

Abstract:The effect of the calcium peroxide on the dewaterability of the sludge under the conditions of changing the calcium peroxide dosage and reaction time by investigating COD of sludge filtrate,polysaccharide and protein and water content was studied. The results demonstrate that with the the increase of reaction time and calcium peroxide dosage,the filtrate COD increased. And the content of polysaccharide increased and then decreased,and the protein content increased. And the water content was significantly reduced. The water content of sludge cake was 68.3% when the amount of calcium peroxide was 200 mg/gTS. When the added amount of calcium peroxide was increased,the sludge flocs were decomposed too much,which is not conducive to the sludge dewatering. With the same amount of hydrogen peroxide conditioning sludge for comparison,calcium peroxide has been found to be a more stable source of hydrogen peroxide and provide better effect on the sludge dewatering.

Key words:calcium peroxide; pre oxidation; water content; sludge dewatering

0 引言

据住建部统计数据,截至 2016 年年末,全国城市共有污水处理厂 2 039 座,污水厂日处理能力 $1.49 \times 10^8 \text{ m}^3$, 比上年增加 6.2%^[1]. 随着污水排放量日益增加,污水处理效率的不断提高,产生的污泥量也随之增长. 污泥中的污染物如果没有得到有效处理,将会转移到大气、水体和土壤中,造成对环境的二次污染,直接影响人类健康^[2-4]. 目前,污泥处理与处置的主要方法包括填埋、土地堆肥和焚烧等^[5],而污泥含水率高达 99%,这导致了污泥体积庞大,难以运输储存,运输费用昂贵等问题,成为制约污泥处置的主要因素.

污泥中水的存在形态分为自由水、间隙水、吸附水及内部结合水^[6],一般的机械脱水不能将细胞内部结合水去除,有必要对污泥进行调理,破坏污泥胶体结构,改善污泥脱水性能^[7]. 目前,污泥调理技术主要为物理法、化学法和生物法. 化学法操作简单,投资成本较低,效果较稳定^[8].

过氧化钙(CaO_2)是一种强氧化剂,在水中会缓慢生成过氧化氢(H_2O_2)和氧气(O_2). 与 H_2O_2 相比, CaO_2 相对更稳定,是一种作用效果更好的 H_2O_2 源^[9]. CaO_2 溶解于水产生 H_2O_2 最大产量为 $0.47 \text{ g H}_2\text{O}_2/(\text{g CaO}_2)$,可以通过 CaO_2 的溶解速率来调节释放 H_2O_2 的速率,因此反应持久性长,减少了由于歧化反应引起的 H_2O_2 的损耗,且不会产生有毒的副产物. 同时 CaO_2 缓慢释氧,能够氧化降解有机物. CaO_2 不仅在农业、水产养殖、石油及化学工业等领域具有广阔的应用前景^[10],还可用于修复土壤与地下水污染、氧化去除剩余活性污泥中的 6 种酚类环境内分泌干扰化合物等^[11]. 但使用 CaO_2 调理对污泥脱水性能影响的研究较少. 所以本研究采用 CaO_2 来调理污泥,探究 CaO_2 对污泥脱水性能的影响.

1 试验部分

1.1 试验材料

污泥取自西安市第五污水处理厂二沉池剩余污泥,原污泥取回后立即放入 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 冰箱中,静置 24 h 后弃去上清液,获得的浓缩污泥为试验所用污泥样品. 污泥的基本特性见表 1 所示,分析方法参照《城市污水处理厂污泥检验方法》(CJ/T 221-2005)^[12].

表 1 污泥的基本特性

| 密度/ ($\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$) | 含水率/ % | 上清液 COD/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) | TS/ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) | VS/ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) | TSS/ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) | VSS/ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) |
|--------------------------------------------|-----------|----------------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|
| 1.01 | 98.5 | 259 | 14.7 | 9.54 | 13.9 | 9.18 |

其它试剂及材料有:过氧化钙(CaO_2),粉末,化学纯;过氧化氢(H_2O_2),液体,分析纯.

1.2 试验仪器

电热鼓风干燥箱,101-AB 型,天津市泰斯特仪器有限公司;电子恒温水浴锅,DZKW-4,北京中兴伟业仪器有限公司;数显六联搅拌器,JJ-4 型,国华电器有限公司;可见分光光度计,722N,上海精密科学有限公司;美国 FEI Q45 型环境扫描电镜 (SEM).

1.3 测试项目与方法

1.3.1 泥饼含水率

调理后的污泥用布氏漏斗真空抽滤 6 min,取滤纸上形成的泥饼,按照《城市污水处理厂污泥检验方法》(CJ/T 221-2005) 中含水率的测定-重量法计算泥饼含水率,如公式(1)所示:

$$\omega = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\% \tag{1}$$

式(1)中: ω —泥饼含水率; m_1 —抽滤脱水后泥饼质量; m_2 —烘干后泥饼质量.

1.3.2 其他指标

化学需氧量(COD)采用重铬酸钾法测定^[13];多糖采用蒽酮硫酸法测定,以葡萄糖为标准物质;蛋白质采用 Folin-Lowry 法测定,以牛血清蛋白为标准物质;通过显微镜和扫描电子显微镜观察污泥的絮体特征.

1.4 试验方法

在烧杯中加入一定量的污泥,分别投加不同剂量的 CaO_2 和 H_2O_2 ,在 300 r/min 下搅拌一定时间,反应在室温下进行. 测定调理后污泥的固体含量、泥饼含水率、上清液 COD(SCOD)及胞外聚合物(EPS),并进行电镜扫描及镜检.

2 结果与讨论

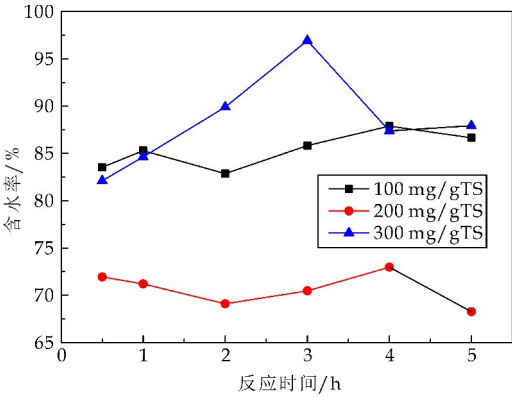
2.1 CaO_2 和 H_2O_2 调理对污泥脱水性能的影响

向污泥中投加不同剂量的 CaO_2 和 H_2O_2 ,反应不同时间后泥饼含水率的变化情况如图 1 所示.

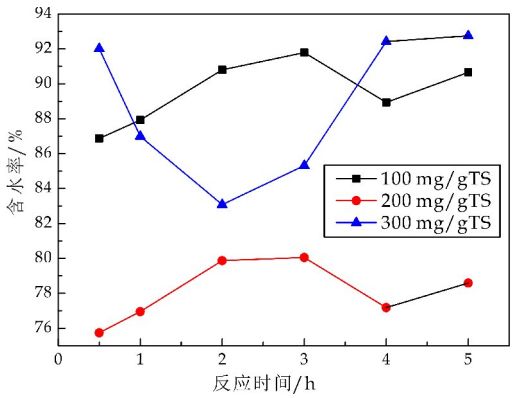
通过图 1(a)可以看出,向污泥中投加 CaO_2 能够明显降低泥饼的含水率. 这可能是因为 CaO_2 氧化污泥絮体,污泥絮体的细胞结构裂解,释放出细胞结合水,使得污泥易于脱水,从而泥饼含水率降低,这与处理后污泥的有机物浓度上升的结果一

致. 当 CaO_2 投加量为 200 mg/gTS , 反应 2 h 时, 泥饼含水率最低为 68.3% , 而投加 300 mg/gTS CaO_2 时, 泥饼的含水率反而有所增加. 这可能是因为当 CaO_2 浓度过高时, 污泥絮体裂解彻底, 被分解为粒径很小的颗粒, 在抽滤时堵塞滤纸难以脱水, 表明 CaO_2 浓度太大时, 并不利于污泥脱水.

图 1(b) 显示, 当 H_2O_2 投加量为 200 mg/gTS 时, 泥饼含水率最低为 75.7% , 而投加 300 mg/gTS H_2O_2 时, 反应时间越长, 泥饼的含水率反而有所增加. 与投加剂量相同的 H_2O_2 相比, CaO_2 调理后泥饼的含水率更低, 且随着时间的变化, 泥饼含水率值更稳定, 这表明 CaO_2 可以作为一种 H_2O_2 的替代源, 且脱水效果更好.



(a) CaO_2 调理污泥



(b) H_2O_2 调理污泥

图 1 投加量对泥饼含水率的影响

2.2 CaO_2 和 H_2O_2 调理对污泥破解程度的影响

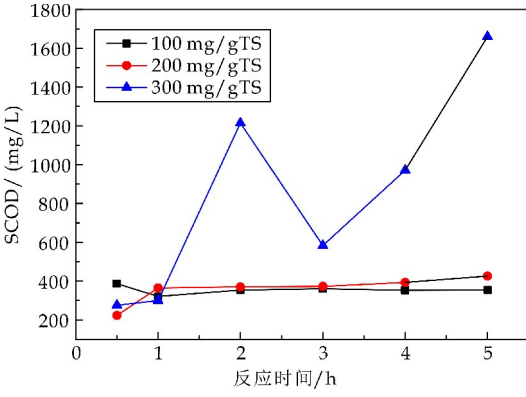
2.2.1 污泥 SCOD 的变化

向污泥中投加不同剂量的 CaO_2 和 H_2O_2 反应不同时间, SCOD 值的变化情况如图 2 所示.

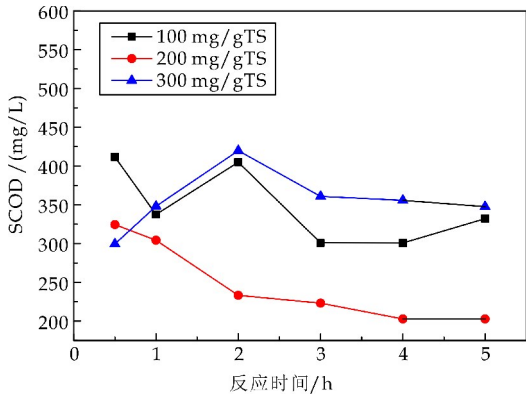
由图 2(a) 可知, 随着 CaO_2 投加剂量和反应时间的增加, 污泥 SCOD 呈上升趋势, 这可能是因为 CaO_2 氧化污泥使生物质中微生物细胞壁破坏, 细胞质溶出到外界溶液中. 氧化的结果是, 有机物质被浸出到上清液, SCOD 增加^[14]. 可以看出, 在

CaO_2 投加剂量为 100 mg/gTS 、 200 mg/gTS , SCOD 值增加缓慢, 而投加量为 300 mg/gTS 时, SCOD 显著增加, 反应 2 h 后, 从 259 mg/L 增加到 $1\,210\text{ mg/L}$, 5 h 时到 $1\,660\text{ mg/L}$, 表明污泥中大分子有机物的裂解并释放至污泥上清液中, 而污泥细胞破坏严重, 降低了污泥的含水率, 与 2.1 节中该投加量下的脱水效果变差一致.

由图 2(b) 可知, 当 H_2O_2 投加量为 100 mg/gTS 和 200 mg/gTS 时, SCOD 基本在一开始达到最大值, 表明投加 H_2O_2 后, 反应迅速开始. 而投加量为 300 mg/gTS 时, SCOD 变化不大, 这可能是由于反应时 H_2O_2 的损失造成. 在投加量相同的情况下, CaO_2 调理后污泥的 SCOD 值更大, 表明 CaO_2 对污泥的破解程度比 H_2O_2 更好.



(a) CaO_2 调理污泥



(b) H_2O_2 调理污泥

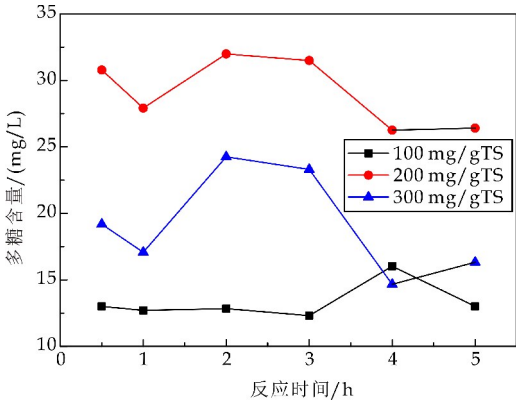
图 2 投加量对污泥 SCOD 的影响

2.2.2 污泥 EPS 的变化

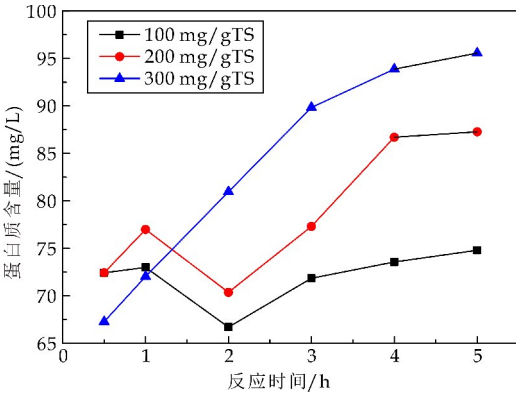
CaO_2 和 H_2O_2 的投加量和反应时间对污泥 EPS 的影响结果如图 3、图 4 所示.

从图 3(a)、(b) 可以看出, 加入 CaO_2 后, 污泥中的多糖和蛋白质含量都呈现出增大趋势, 说明污泥中的微生物细胞受到破坏, 释放出有机物. 随着反应时间的增加, 多糖含量有一些降低, 这可能是因为 CaO_2 溶于水后生成的 H_2O_2 将有机物继续氧化为水和二氧化碳. 根据 Cetin S 等^[15], 糖类的

增加导致污泥脱水性提高,而蛋白质的作用正好相反,在反应 2 h 后,投加 CaO_2 剂量为 200 mg/gTS 的污泥中多糖含量达到最大值,而蛋白质含量最少,与其研究结果一致,且此时的泥饼含水率最低。



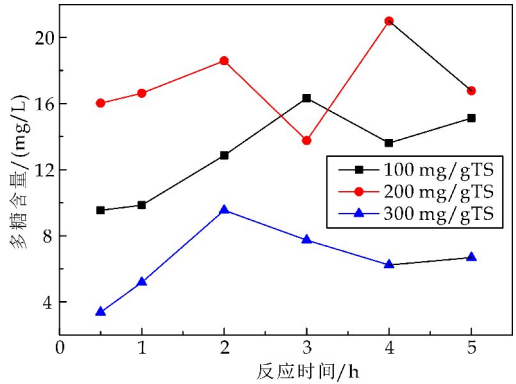
(a)污泥多糖含量



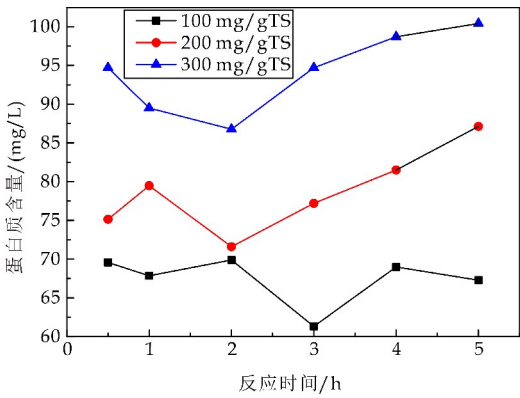
(b)污泥蛋白质含量

图 3 CaO_2 投加量对污泥 EPS 含量的影响

从图 4(a)、(b)看出, H_2O_2 处理污泥后,多糖和蛋白质含量都有明显增加,这可能是 H_2O_2 氧化污泥使物质中微生物细胞壁破坏,细胞质溶出到外界溶液中,而使其多糖、蛋白质含量增加。随着反应时间的继续,多糖含量有一些降低,可能是因为 H_2O_2 将多糖继续氧化为水和二氧化碳,这与 Hammadi L 等^[16]的研究结果一致。



(a)污泥多糖含量



(b)污泥蛋白质含量

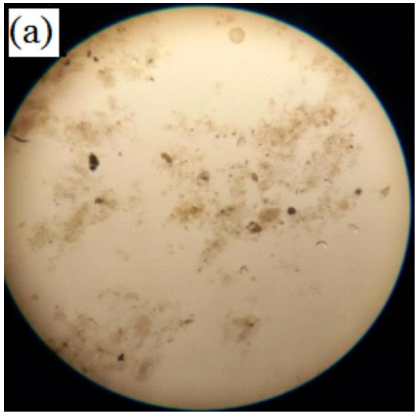
图 4 H_2O_2 投加量对污泥 EPS 含量的影响

经以上分析可知, CaO_2 和 H_2O_2 通过破解污泥中微生物细胞释放有机物,氧化分解 EPS 等有机物,促进污泥中结合水和微生物细胞内部水的释放,从而提高污泥的脱水性能。

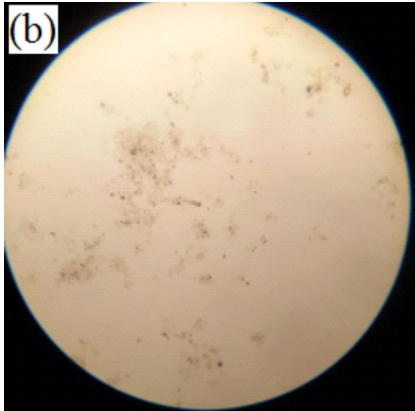
2.3 CaO_2 、 H_2O_2 调理对污泥絮体结构的影响

2.3.1 污泥絮体的镜检分析

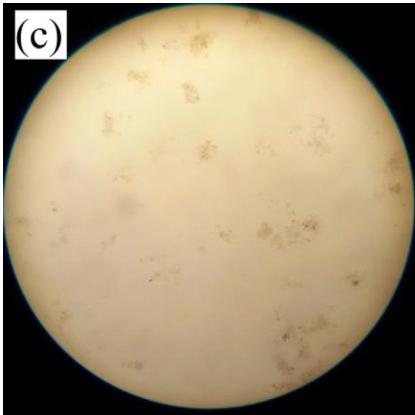
分别经 CaO_2 、 H_2O_2 调理后,对污泥样品进行电子显微镜观察。图 5(a)、(b)、(c)分别为原污泥、 CaO_2 调理和 H_2O_2 调理后污泥的电子显微镜观察照片。从图 5 可以看出,原污泥成絮状,絮体比较聚集。而经调理后污泥絮体分散效果较好,这更有利于污泥脱水,与污泥脱水率降低的结果一致。



(a)原污泥



(b) CaO_2 调理污泥

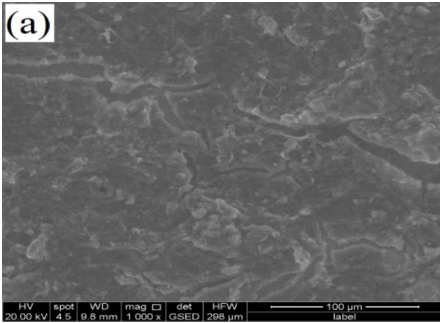


(c) H_2O_2 调理污泥

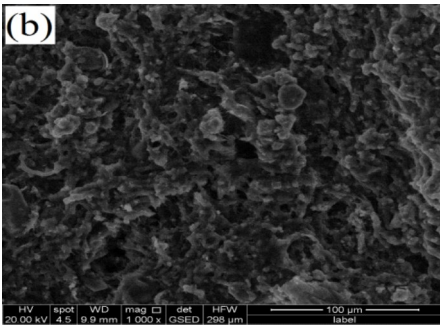
图 5 污泥镜检照片

2.3.2 污泥絮体的 SEM 分析

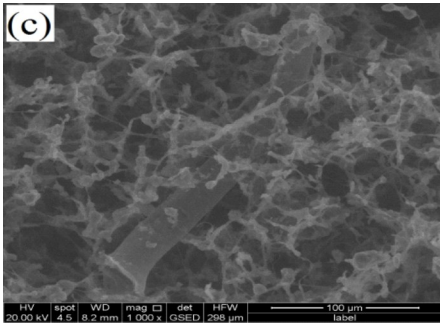
通过扫描电镜对原污泥、 CaO_2 和 H_2O_2 调理后的污泥进行观察,可以比较 CaO_2 和 H_2O_2 对污泥絮体结构的影响. 故此,对调理后的污泥样品进行了扫描电镜分析,其结果如图 6 所示. 从图 6(a)可以看出,原污泥絮体的表面相对平滑,经过 CaO_2 和 H_2O_2 调理后污泥絮体表面发生明显变化. 污泥絮体经 CaO_2 和 H_2O_2 调理后,污泥絮体被氧化破解,污泥结构疏松,孔隙分布复杂,尤其是 CaO_2 调理污泥 2 h(图 6(c))与 CaO_2 调理污泥 0.5 h(图 6(b))相比,污泥絮体结构更加破碎分散,这与白润英等^[17]的研究结果一致.



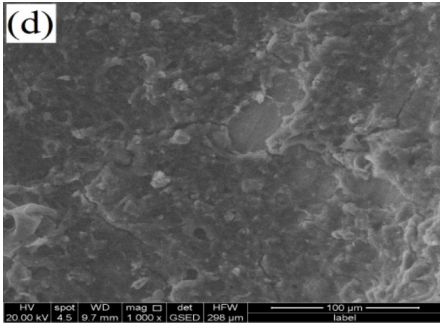
(a) 原污泥



(b) CaO_2 调理污泥 0.5 h



(c) CaO_2 调理污泥 2 h



(d) H_2O_2 调理污泥 2 h

图 6 污泥的扫描电镜图

3 结论

根据本论文试验的结果可以得到如下结论:

- (1) CaO_2 调理污泥后絮体破解程度明显,多糖含量先增加后减少,蛋白质含量和 SCOD 增加,含水率降低. 当 CaO_2 的投加量为 200 mg/gTS 时,泥饼含水率最低为 68.3%,随着 CaO_2 投加量和反应时间的继续增加,泥饼含水率不再降低.
- (2) H_2O_2 调理污泥后污泥破坏程度明显,投加量为 200 mg/gTS 时,泥饼含水率最低为 75.7%,当投加量和反应时间继续增加时,泥饼含水率不再降低.
- (3) 与 H_2O_2 相比, CaO_2 可以作为一种更好的 H_2O_2 源,反应更稳定,且调理后污泥的脱水效果更好.

参考文献

[1] 住房和城乡建设部. 2016 年城乡建设统计公报[EB/OL]. http://www.mohurd.gov.cn/xytj/tjzljxxytjgb/tjxxtjgb/201708/t20170818_232983.html, 2017-08-22.

[2] 曹秀芹, 杜金海. 污泥处理处置技术发展现状 & 分析[J]. 环境工程, 2013(S1): 561-564.

[3] 张杞蓉, 普晓晶. 中国城市污水厂污泥处置现状研究[J]. 环境科学与管理, 2015, 40(4): 86-89.

[4] 周翠红, 凌 鹰, 曹洪月. 市政污泥脱水性能实验研究与形态学分析[J]. 中国环境科学, 2013, 33(5): 898-903.

- [5] 王学魁,赵 斌,张爱群,等.城市污水处理厂污泥处置的现状 & 研究进展[J]. 天津科技大学学报,2015,30(4):1-7.
- [6] Vaxelaire J, Cézac P. Moisture distribution in activated sludges: A review[J]. Water Research, 2004, 38(9): 2 215-2 230.
- [7] 周国强,欧阳亿欣,郭宏伟,等.污泥调理对其脱水性能的实验研究[J]. 环境工程,2015(S1):570-573.
- [8] 宋秀兰,石 杰,吴丽雅.过硫酸盐氧化法对污泥脱水性能的影响[J]. 环境工程学报,2015,9(11):5 585-5 590.
- [9] Ndjou' Ou A C, Cassidy D. Surfactant production accompanying the modified Fenton oxidation of hydrocarbons in soil[J]. Chemosphere, 2006, 65(9): 1 610-1 615.
- [10] Northup A, Cassidy D. Calcium peroxide (CaO_2) for use in modified Fenton chemistry[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 152(3): 1 164-1 170.
- [11] Zhang A, Wang J, Li Y. Performance of calcium peroxide for removal of endocrine-disrupting compounds in waste activated sludge and promotion of sludge solubilization[J]. Water Research, 2015, 71: 125-139.
- [12] 刘 亮. 调理剂与臭氧联用对污泥脱水性能影响的研究[D]. 青岛: 青岛理工大学, 2014.
- [13] GB1914-89, 水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法[S].
- [14] Tokumura M, Sekine M, Yoshinari M, et al. Photo-Fenton process for excess sludge disintegration[J]. Process Biochemistry, 2007, 42(4): 627-633.
- [15] Cetin S, Erdinciler A. The role of carbohydrate and protein parts of extracellular polymeric substances on the dewaterability of biological sludges[J]. Water Science & Technology a Journal of the International Association on Water Pollution Research, 2004, 50(9): 49-56.
- [16] Hammadi L, Ponton A, Belhadri M. Effects of heat treatment and hydrogen peroxide (H_2O_2) on the physico-chemical and rheological behavior of an activated sludge from a water purification plant[J]. Procedia Engineering, 2012, 33(3): 293-302.
- [17] 白润英,陈 湛,张伟军,等.过氧化钙预处理对活性污泥脱水性能的影响机制[J]. 环境科学,2017,38(3): 1 151-1 158.

【责任编辑:蒋亚儒】

(上接第 11 页)

(2) 通过将 PVA 成功接枝到淀粉分子链上,形成网络结构,使最终的复合改性淀粉达到较高的粘结强度.氧化增加了淀粉的反应活性;糊化使淀粉具备粘结性;酶催化水解淀粉使淀粉浆料的黏度明显降低,达到接枝反应要求;接枝 PVA 和丙烯酸腈使改性淀粉粘结强度提高.

(3) 新型生物胶乳具有固含量高、黏度低、粒径小等特性.这些优良特性使其成膜性、粘结强度均优于市售生物胶乳.

参考文献

- [1] 王 鑫. 胶黏剂在特种纸中的应用[J]. 黑龙江造纸, 2016, 44(2): 18-20.
- [2] 逢锦江,赵传山,韩文佳.涂料保水值测量及其对涂料性能和成纸性能的影响[J]. 造纸科学与技术, 2009, 28(6): 81-83.
- [3] 刘 晶. 阳离子 PVA 的制备及其在彩喷纸中的应用研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2011.
- [4] 崔小明. 聚乙烯醇生产技术创新及市场分析[J]. 塑料制造, 2011, 33(5): 15-18.
- [5] 邢明霞. 淀粉型彩喷纸专用黏合剂的应用[J]. 杭州化工, 2011, 41(2): 27-29.
- [6] P. Piltonen, P. Karinkanta, J. Niinimäki. The effect of styrene-butadiene latex car-boxylation on adhesion[J]. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2014, 54(10): 82-85.
- [7] 谢海宁. 高性能丁苯胶乳的研究与开发[J]. 电子制作, 2013, 22(15): 201-222.
- [8] 张 恒,张岩冲,韩洪燕. 新型纸张涂布胶黏剂—生物胶乳的研究及应用进展[J]. 造纸科学与技术, 2012, 31(3): 61-65.
- [9] 潘 恒,刘 婷,郑海兵,等. 纸用改性淀粉胶黏剂的制备及性能研究[J]. 粘接, 2016, 37(8): 34-38.
- [10] 危志斌,尤 芳,刘 超,等. 使用生物胶乳代替丁苯胶乳能有效降低涂布纸生产成本[J]. 造纸化学品, 2013, 25(1): 24-30.
- [11] 邹 娟. 生物胶乳的制备及其在彩喷纸中的应用研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2017.
- [12] 徐 斌,满建民,韦存虚. 粉末 X 射线衍射图谱计算植物淀粉结晶度方法的探讨[J]. 植物学报, 2012, 47(3): 278-285.
- [13] 陈福泉,张本山,卢海凤. X 射线衍射在淀粉颗粒结晶度研究中的应用[J]. 食品科学, 2010, 31(3): 284-287.
- [14] 李仲谨,余丽丽,朱 雷. 交联淀粉微球酶降解过程的 FTIR 和 XRD 分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(1): 134-137.
- [15] 陈 玲,黄嫣然,李晓玺,等. 红外光谱在研究改性淀粉结晶结构中的应用[J]. 中国农业科学, 2007, 40(12): 2 821-2 826.
- [16] 任清洲,韩 君,王益平. 生物胶乳替代丁苯胶乳在预涂涂料中的应用[J]. 中华纸业, 2013, 34(20): 51-53.
- [17] 时君友,李文娟. 以聚乙烯醇接枝玉米淀粉为主剂的 API 胶黏剂[J]. 粘接, 2005, 26(6): 21-23.

【责任编辑:陈 佳】

* 文章编号:2096-398X(2018)04-0023-05

废水中金属离子协同作用对活性污泥微生物活性的影响

王 森,程赛鸽,肖雪莉,来 凡,胡磊鑫,张安龙

(陕西科技大学 环境科学与工程学院 陕西省造纸技术及特种纸品开发重点实验室,陕西 西安 710021)

摘 要:通过 Al^{3+} 、 Cu^{2+} 对驯化污泥的破坏性试验,研究了各浓度的 Al^{3+} 、 Cu^{2+} 对活性污泥 TTC-脱氢酶活性、比好氧摄取速率 (SOUR)、 COD_{Cr} 去除率和金属离子生物降解前后浓度变化的影响,以探索废水中金属离子对活性污泥微生物活性及整个生态环境的影响.试验结果表明,废水中存在的金属离子对活性污泥微生物 TTC-脱氢酶活性和微生物 SOUR 会有一定的影响.金属离子浓度小于 20 mg/L 时对微生物活性有一定的促进作用,浓度过大则有一定的毒害和抑制作用.经过 72 h 的活性污泥生物处理,活性污泥微生物对 Al^{3+} 和 Cu^{2+} 的去除率会随着投加浓度的增加而降低,当 Al^{3+} 和 Cu^{2+} 浓度增加到 60 mg/L 以上时, Al^{3+} 和 Cu^{2+} 的最低去除率分别为 74.2%和 70.9%.

关键词:造纸废水;金属离子;协同作用;微生物活性;残留

中图分类号:X703.1 **文献标志码:**A

Effect of metal ions in wastewater on microbial activity of activated sludge

WANG Sen, CHENG Sai-ge, XIAO Xue-li, LAI Fan, HU Lei-xin, ZHANG An-long

(School of Environmental Science and Engineering, Shaanxi Province key Laboratory of Papermaking Technology and Specialty Paper, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: The study investigated the effects of Al^{3+} and Cu^{2+} on TTC-dehydrogenase activity, specific aerobic uptake rate (SOUR), removal rate of COD_{Cr} and metal ions on the change of concentration before and after biodegradation by destructive experiments on domesticated sludge by Al^{3+} and Cu^{2+} concentration changes, it indicates the impact of metal ions in wastewater on microbial activity of activated sludge and the entire ecological environment. The study results showed that the presence of metal ions in wastewater has a certain effect on the activity of microbial TTC-dehydrogenase and the SOUR of activated sludge. When the concentration of metal ions is less than 20 mg/L, it can promote the microbial activity, and the concentration is too large to have certain toxicity and inhibition. After 72 h of biological treatment of activated sludge, the removal rates of Al^{3+} and Cu^{2+} by microorganisms from activated sludge will decrease with the increasing of the concentrations of Al^{3+} and Cu^{2+} . When the concentrations of Al^{3+} and Cu^{2+} were increased to above 60 mg/L, the removal

* 收稿日期:2018-03-03
基金项目:教育部中国博士后科研基金项目(2016M602747);陕西省科技厅协同创新科技计划项目(2015XT-14);陕西省教育厅重点实验室科研计划项目(16JS015);西安市科技计划项目(2017068CG/RC031(SXKD002);咸阳市科技计划项目(2015k02-14);陕西科技大学校级大学生创新创业训练计划项目(2017-106)
作者简介:王 森(1979—),男,陕西咸阳人,副教授,博士,研究方向:工业废水生物处理技术

rates of Al^{3+} and Cu^{2+} are 74.2% and 70.9% respectively.

Key words:papermaking wastewater; metal ion; synergy; microbial activity; residue

0 引言

在好氧活性污泥法污水处理系统中,要想取得良好的处理效果,活性污泥性能的好坏就是关键所在,而活性污泥中各种微生物活性则起着决定性作用.有很多因素都会影响微生物活性,这其中主要包括进水有机负荷的变化、水温的高低、pH 值的大小、溶解氧是否充足等^[1].

此外,营养物质的缺乏会对微生物正常的新陈代谢产生不良的影响,最终导致微生物活性下降,从而影响整个生物系统的处理效果^[2,3].唐伟枫等^[4]以相对产甲烷活性(RA)和 COD 去除率为指标,考察不同浓度甲苯二胺对厌氧污泥微生物活性的影响,结果发现,低浓度的甲苯二胺对厌氧微生物几乎没有抑制作用,随着浓度的增加,抑制作用加强.Jaiswal 等^[5]研究了重金属对酶活性的抑制作用,发现酶活性与重金属呈现负相关,动态拟合曲线显示重金属与微生物代谢熵之间存在正相关.邢奕等^[6]和寇明旭等^[7]研究了金属离子对活性污泥以及微生物酶活性的影响,结果发现当金属离子浓度超过一定范围后,会对微生物和酶活性产生抑制作用.目前对于有机物和金属离子对微生物活性的研究很多,但是对于两种金属离子对于微生物的协同作用的报道并不多见.

本文主要探究的就是两种金属离子对微生物的协同作用,针对造纸厂一沉池混合废水,通过投加 Al^{3+} 、 Cu^{2+} 对活性污泥进行破坏性实验,研究不同质量浓度的 Al^{3+} 、 Cu^{2+} 对活性污泥 TTC-脱氢酶活性、比好氧摄取速率(SOUR)、 COD_{Cr} 去除率和金属离子生物降解前后浓度变化的影响,以探索水中金属离子对活性污泥微生物活性及整个生态环境的影响.

1 实验部分

1.1 水样来源与特性

实验废水取自陕西某造纸厂一沉池,该厂主要以麦草化学浆生产生活用纸,废水取回保存在 0℃~5℃ 的冰柜中备用,其水样指标如表 1 所示.

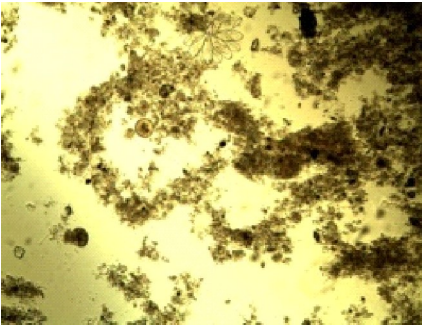
表 1 水样指标

| 项目 | pH 值 | COD_{Cr} /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) | Al^{3+} /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) | Cu^{2+} /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) |
|----|------|------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| 指标 | 6.71 | 1 317 | 175.6 | 18.3 |

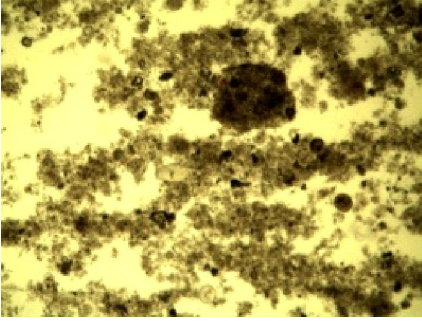
1.2 活性污泥的来源与特性

实验所用活性污泥取自西安第五污水处理厂和陕西某造纸厂生化池剩余污泥,采用人工配制污水混合废水进行驯化培养,对活性污泥进行微生物检测,其微生物种类如图 1 所示.

由图 1 可以看出,通过驯化培养的活性污泥,性能十分良好,活性微生物种类繁多,含有大量利用环境中有机物进行氧化发酵,从而得到细胞自身生长所需营养物质的异养菌,但活性污泥中硝化菌的数量比较少.在活性污泥的培养驯化过程中,进水有机负荷要定期调整,保证活性污泥系统中的硝化菌占据主导,从而使得活性污泥系统取得良好的脱氮效果,此时培养驯化达到要求.



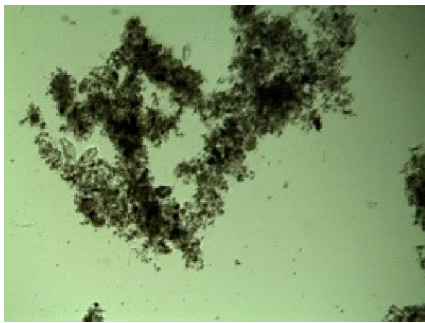
(a)累枝虫



(b)轮虫



(c)线虫



(d) 钟虫

图 1 活性污泥微生物种类

1.3 实验装置

实验采用间歇式装置,反应瓶为 2 000 mL 的烧杯,好氧生物处理条件下将曝气头插入烧杯内,使废水中溶解氧的浓度保持在 2.0 mg/L 左右即可,此实验操作常温下进行。

1.4 实验主要药品

2,3,5 氯化三苯四氮唑(TTC),三(羟甲基),甲醛,硫酸铝,硫酸铜等,所需实验药品均为分析纯。

1.5 实验仪器和设备

型号为 722S 的可见光分光光度计,5B-6C 型(V8)COD 快速测定仪,DDS-307A 电导率仪,离心机(80-1),真空泵(DLSZ),空气泵(M295612)等。

1.6 实验方案

在常温下,在驯化好的活性污泥桶中用 6 个烧杯各取适量活性污泥,稀释至 2 000 mg/L 左右,并分别投加适量硫酸铝和硫酸铜,使每个烧杯 Al^{3+} 和 Cu^{2+} 浓度分别达到 0 mg/L、20 mg/L、40 mg/L、60 mg/L、80 mg/L 和 100 mg/L。开始曝气和搅拌,72 h 后,静置 30 min。取上清液检测 COD_{Cr} 值。然后将上清液倒掉,重新加入原废水,并开始连续运行,之后分别在每个烧杯中取 2 mL 污泥混合液进行 TTC-脱氢酶活性检测;同时,取出 6 个 250 mL 锥形瓶,对取出的每个样品进行充分曝气,使其溶解氧达到充氧要求,然后对混合液中溶解氧进行在线监测并记录数据。

1.7 分析测试方法

(1)化学耗氧量(COD)的测定

COD 采用兰州连华公司的 5B-6C 型(V8)COD 快速测定仪测定^[8]。COD 去除率的计算公式为:

$$COD \text{ 去除率} = (A - B) / A \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中:A—原水 COD 浓度,mg/L;B—处理

后废水 COD 浓度,mg/L。

(2) TTC-脱氢酶活性(TTC-ETS)、比耗氧速率(SOUR)和氨摄取速率(AUR)的测定

脱氢酶活性反应了微生物进行各种生物化学反应的动力和强度,对污水的处理效率有重要影响。SOUR 在污水处理中评价活性污泥稳定的定量指标,是指单位质量的活性污泥在单位时间内的耗氧量^[9-11]。

脱氢酶活性的抑制率的计算公式为:

$$\text{抑制率} = (A - B) / B \times 100\% \quad (2)$$

式(2)中:A—不加有机物的活性污泥的 TTC-ETS,mg TF/(mg TSS · h);B—加有机物的活性污泥的 TTC-ETS,mg TF/(mg TSS · h)。

当抑制率为 5%~25% 属轻度抑制,25%~60% 属中度抑制,大于 60% 属重度抑制^[9-11]。

TTC-脱氢酶活性的计算公式如下:

$$U^T = D485V / KWT \quad (3)$$

式(3)中: U^T —TTC-脱氢酶活性,mg TF/(mg TSS · h);D485—波长 485 nm 处上清液吸光度;V—萃取剂体积,mL;K—标准曲线斜率,取 0.054 7;W—污泥干重,mg;T—培养时间,h。

SOUR 计算公式如下:

$$U^\circ = \Delta DO / XT \quad (4)$$

式(4)中: U° —活性污泥氧摄取速率,mg O_2 /(g TSS · h); ΔDO —溶解氧减少量,mg O_2 /L;X—混合液悬浮固体浓度,g/L;T—测试时间,h。

(3)废水中金属离子含量的测定

采用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)对废水中的金属离子进行测定,等离子气流量为 1.2 L/min,雾化气流量为 0.7 L/min,辅助气流量为 0.5 L/min,溶液进样量为 1.5 mL/min。

①样品预处理

取一定量的待测样品(污水取含悬浮物的均匀水样),加入一定量硝酸,之后加热消解,缓慢加热近干,直至试样颜色变浅或者稳定不变。冷却后,再次加入硝酸若干,再加入少量蒸馏水,继续加热使残渣溶解。冷却后用水定容至原取试样体积。取与样品相同体积的水按相同步骤制备试剂空白溶液。

②样品测定

按照仪器说明书的有关规定,两点标准化后,做样品及空白测定。

2 结果与讨论

2.1 Al^{3+} 和 Cu^{2+} 协同作用对 TTC-脱氢酶活性的影响

根据 Al^{3+} 和 Cu^{2+} 协同作用于活性污泥微生物的各项指标结果,由式(3)计算出污泥 TTC-脱氢酶活性,如图 2 所示.

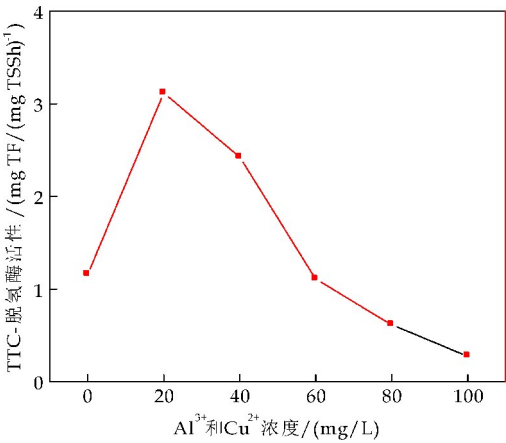


图 2 Al^{3+} 和 Cu^{2+} 协同作用与 TTC-脱氢酶活性的关系

由图 2 可知,TTC-脱氢酶活性随着共存金属离子浓度的增加变化非常明显,当 Al^{3+} 和 Cu^{2+} 浓度小于 20 mg/L 时, Al^{3+} 和 Cu^{2+} 在活性污泥中所起到的是促进作用,所以 TTC-脱氢酶活性快速上升,而当 Al^{3+} 和 Cu^{2+} 浓度进一步增加时,重金属 Cu^{2+} 对微生物活性的抑制作用大于 Al^{3+} 的促进作用,所以 TTC-脱氢酶活性又呈现下降趋势,而且浓度越大,下降的越快越明显,TTC-脱氢酶活性最低时为 0.276 mg TF/(mg TSS · h),这个值要比 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 协同作用时对 TTC-脱氢酶活性的影响更为明显,它的最低值为 0.413 mg TF/(mg TSS · h),这可能与 Al^{3+} 和 Cu^{2+} 在共存情况下对微生物起到抑制作用的强弱有关^[12,13].

2.2 Al^{3+} 和 Cu^{2+} 协同作用对活性污泥 SOUR 的影响

DO 随时间变化如表 2 所示,由式(4)计算出活性污泥 SOUR,SOUR 随 Al^{3+} 和 Cu^{2+} 浓度变化情况如图 3 所示.

表 2 样品 DO 随时间变化情况

| 时间/min | 离子浓度/(mg · L ⁻¹) | | | | | |
|--------|------------------------------|------|------|------|------|------|
| | 0 | 20 | 40 | 60 | 80 | 100 |
| 0 | 6.07 | 8.46 | 8.07 | 8.19 | 6.99 | 8.49 |
| 1 | 5.74 | 8.17 | 7.79 | 7.69 | 6.70 | 8.27 |
| 2 | 5.42 | 7.93 | 7.52 | 7.48 | 6.46 | 8.01 |
| 3 | 5.11 | 7.67 | 7.28 | 7.07 | 6.16 | 7.79 |
| 4 | 4.79 | 7.42 | 7.01 | 6.72 | 5.93 | 7.53 |
| 5 | 4.48 | 7.16 | 6.77 | 6.42 | 5.66 | 7.30 |
| 6 | 4.15 | 6.93 | 6.51 | 6.18 | 5.42 | 7.05 |
| 7 | 3.85 | 6.64 | 6.25 | 5.88 | 5.12 | 6.79 |
| 8 | 3.33 | 6.41 | 6.03 | 5.73 | 4.88 | 6.56 |
| 9 | 3.01 | 6.14 | 5.77 | 5.46 | 4.62 | 6.31 |

由表 2 知,在金属离子浓度相同的条件下,随

着处理时间的增加,DO 值在逐渐减小.随着离子浓度的增加,DO 值是先增加后减小,当 Al^{3+} 和 Cu^{2+} 投加浓度分别为 20 mg/L 时,DO 值增大,表现为微生物 SOUR 受到一定的促进作用,当投加浓度进一步增大,DO 值减小,表现为微生物 SOUR 受到一定抑制作用.

由图 3 可知,当 Al^{3+} 和 Cu^{2+} 投加浓度分别为 20 mg/L 时,微生物 SOUR 受到一定促进作用.但当 Al^{3+} 和 Cu^{2+} 浓度进一步增大到 60 mg/L 时,微生物 SOUR 一直呈下降趋势,但是下降速度缓慢,之后随着金属离子的毒害和抑制作用下降速度加快, Al^{3+} 和 Cu^{2+} 对微生物活性的抑制可能是由于在低浓度废水中,微生物本身比较脆弱,而重金属又是蛋白质的沉淀剂,使酶蛋白失活,进而严重抑制了呼吸作用.相对于 Cu^{2+} 单一作用下, Al^{3+} 和 Cu^{2+} 共存的情况下对微生物活性的抑制比单一 Cu^{2+} 离子存在时要轻微一些的,可能由于 Al^{3+} 对于 Cu^{2+} 有一定的拮抗作用,削弱了 Cu^{2+} 自身的毒性^[14].

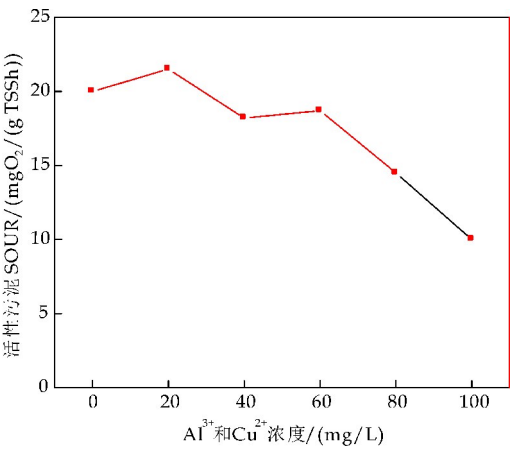


图 3 Al^{3+} 和 Cu^{2+} 协同作用时与活性污泥 SOUR 的关系

2.3 Al^{3+} 和 Cu^{2+} 协同作用对出水 COD_{Cr} 去除率的影响

当进水 COD_{Cr} 浓度为 1 292 mg/L 时, COD_{Cr} 去除率按式(1)计算得出, Al^{3+} 和 Cu^{2+} 浓度对 COD_{Cr} 去除率的影响如图 4 所示.

由图 4 可以看出, COD_{Cr} 去除率随着 Al^{3+} 和 Cu^{2+} 浓度的增加而下降,但刚开始时下降幅度较小,这主要因为重金属 Cu^{2+} 对微生物活性的抑制作用与 Al^{3+} 对其的促进作用相互抵消,所以对出水处理效果影响不大.但随着 Al^{3+} 和 Cu^{2+} 浓度的增加, COD_{Cr} 去除率随之下降速度加快,之后当 Al^{3+} 和 Cu^{2+} 浓度都为 100 mg/L 时, COD_{Cr} 去除率降到最低至 55.24%,这时 COD_{Cr} 为 578.3 mg/L,

出水水质很差,严重影响了后续的深度处理条件.

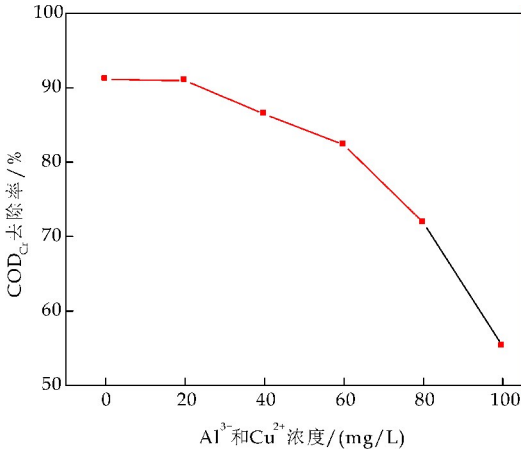


图 4 Al³⁺和 Cu²⁺协同作用与出水 COD_{Cr}去除率的关系

2.4 Al³⁺和 Cu²⁺协同作用时在生物处理前后的浓度变化情况

按 1.6 节的实验操作进行后,沉淀 30 min,测定实验瓶中废水中的 Al³⁺和 Cu²⁺浓度,并计算 Al³⁺和 Cu²⁺在不同质量浓度下的去除率,结果如表 3 和图 5 所示.

表 3 不同浓度 Al³⁺和 Cu²⁺在处理后的废水中的残留量

| 分别投加 Al ³⁺ 和 Cu ²⁺ 浓度/(mg·L ⁻¹) | 20 | 40 | 60 | 80 | 100 |
|-------------------------------------------------------------------|------|------|------|-------|-------|
| 残留 Al ³⁺ 浓度/(mg·L ⁻¹) | 0.36 | 1.56 | 5.82 | 14.56 | 25.80 |
| 残留 Cu ²⁺ 浓度/(mg·L ⁻¹) | 0.44 | 1.92 | 7.38 | 17.12 | 29.10 |

由表 3 可知,随着金属离子浓度的增加,残留的金属离子浓度也随之增加,Cu²⁺的残留量比 Al³⁺浓度大.说明当废水中存在高浓度金属离子时,会对微生物的活性产生一定的影响,从而导致处理后的水中残留的离子浓度较多,Cu²⁺的残留量比 Al³⁺浓度大,说明废水中存在的 Cu²⁺要比 Al³⁺难去除^[15].

由图 5 可以看出,经过 72 h 的活性污泥生物处理,活性污泥微生物对 Al³⁺和 Cu²⁺的去除率会随着投加浓度的增加而降低,当 Al³⁺和 Cu²⁺浓度都增加到 60 mg/L 以上时,去除率下降加快,Al³⁺和 Cu²⁺的最低去除率分别为 74.2%和 70.9%,废水中残留的 Al³⁺和 Cu²⁺分别为 25.80 mg/L 和 29.10 mg/L.在低浓度时呈现的现象主要是 Al³⁺和 Cu²⁺对微生物活性的促进作用,而且 Al³⁺对 Cu²⁺具有较强的抑制作用,在高浓度时的特征主要与重金属 Cu²⁺的毒性和 Al³⁺对微生物活性的抑制作用有关,投加浓度过大时,其对活性污泥的吸附能力影响很大,废水中的 Al³⁺和 Cu²⁺残留浓度就会迅速增加.同时,还从图 5 可以看出,

Al³⁺和 Cu²⁺刚开始时的去除速度相差不大,但随着投加浓度的增加,降幅加快,而且 Cu²⁺要比 Al³⁺难去除的多^[16].

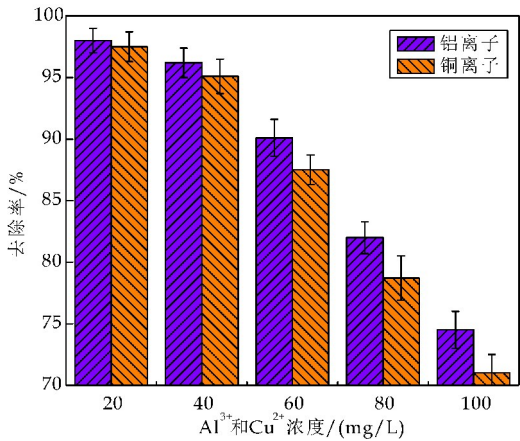


图 5 Al³⁺和 Cu²⁺去除率随投加浓度的变化情况

3 结论

(1)废水中共存金属离子对活性污泥微生物活性和污染物降解都有一定的影响,并且金属离子也会在水中残留.

(2)废水中 Al³⁺和 Cu²⁺两种金属离子共存协同作用于活性污泥微生物时,浓度较低时,金属离子对 TTC-脱氢酶活性、活性污泥 SOUR 和 COD_{Cr}去除率以及金属离子的去除影响较小,随着投加浓度的增加,不良影响随之加大,尤其是对 COD_{Cr}去除率和金属离子的去除率的影响最大.

(3)在活性污泥系统中,金属离子去除难易程度为 Al³⁺<Cu²⁺,可见重金属离子 Cu²⁺无论从毒性和抑制作用,还是去除难易程度都对活性污泥系统影响最大.

参考文献

[1] 赵晓宁,刘志斌,张正夫.好氧活性污泥的培养研究[J].能源与环境,2010,28(2):55-57,65.
[2] Gholamreza M, Behnam B, Maryam M. Theremoval of high concentrations of phenol from saline wastewater using aero-bicgranular SBR [J]. Chemical Eengineering Journal,2010,158(3):498-504.
[3] LI H, Han H, Du M. Removal of phenols, thiocyanate and ammonium from coal gasification wastewater using moving bedbiofilm reactor[J]. Bioresource Technology,2011, 69(2):29-35.
[4] 唐伟枫,刘 敏,陈 滢,等.甲苯二胺对厌氧微生物活性的影响[J].化工环保,2017,37(5):509-513.

* 文章编号:2096-398X(2018)04-0028-07

硫自养反硝化燃料电池脱氮除硫及产电性能的实验研究

郭昌梓, 姚佳玉, 张凤燕, 燕 倩, 于瑞娟, 梁翰林

(陕西科技大学 环境科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:通过建立硫自养反硝化燃料电池,将硫自养反硝化的两个反应过程分开,研究同步脱氮除硫效果以及产电能力.实验结果表明,硫自养反硝化燃料电池阳极室除硫阴极室脱氮是可行的,在试验范围内,硫化物和硝酸盐去除负荷最大分别为 $0.36\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ 和 $0.07\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$,其功率密度最大为 $144.03\text{ mW}\cdot\text{m}^{-3}$.阴极室微生物具有较好的接收电子的能力,当阴极室硝酸盐浓度较低时,硝酸盐易被还原成氮气;当硝酸盐浓度较高时,反应产物以亚硝酸盐为主.阴极室中硝酸盐浓度的改变对阳极室硫化物的去除和燃料电池的产电性能影响较小.外电阻主要影响阴极室硝酸盐的去除而对阳极室中硫化物的去除基本无影响.当外电阻从 $5\ \Omega$ 增加到 $2\ 000\ \Omega$ 时,硝酸盐的去除率从 100% 降低至 61.75% ,降低外电阻有利于提高 MFC 阴极脱氮效果.

关键词:微生物燃料电池;硫自养反硝化;脱氮除硫;产电

中图分类号:X703.1 **文献标志码:**A

Sulfide and nitrate removal coupled with electricity generation in sulfide autotrophic denitrification microbial fuel cell

GUO Chang-zi, YAO Jia-yu, ZHANG Feng-yan, YAN Qian, YU Rui-juan, LIANG Han-lin

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

Abstract:In this paper,the sulfide autotrophic denitrification fuel cell was set up and the two reaction processes was separated to study the effect of simultaneous denitrification and desulfurization and the capacity of electricity generation. The results show that simultaneous desulfurization in anode chamber and nitrate removal in cathode chamber is feasible. In this paper,the sulfide and nitrate removal loads were $0.36\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ and $0.07\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$, respectively. The maximum power density was $144.03\text{ mW}\cdot\text{m}^{-3}$. Cathode chamber microorganisms have a good ability to receive electrons. When the cathode chamber nitrate concentration is low,nitrate is easily reduced to nitrogen; when the nitrate concentration is higher, the reaction products to nitrite mainly. The removal of the sulfide in the anode chamber and

* 收稿日期:2018-02-04
基金项目:陕西省科技厅自然科学基金项目(2016JM5079);陕西省教育厅专项科研计划项目(14JK1096);陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ13-08);国家级大学生创新创业训练计划项目(201610708026)
作者简介:郭昌梓(1968—),男,安徽舒城人,副教授,博士,研究方向:水污染控制技术

the performance of the fuel cell were less affected by the change of nitrate concentration in the cathode chamber. The external resistance mainly affects the removal of nitrate in the cathode chamber and has no effect on the removal of sulfide in the anode chamber. When the external resistance increases from 5 Ω to 2 000 Ω, the removal rate of nitrate decreases from 100% to 61.75%. Reducing the external resistance is helpful to improve the effect of nitrogen removal in cathode of the MFC.

Key words: microbial fuel cell; sulfide autotrophic denitrification; nitrate and sulfide removal; electricity generation

0 引言

随着工业的不断发展,一些行业(如皮革、食品、化工、制药、冶金和采矿等)排放的含硫、氮废水越来越多,给环境带来严重的影响和危害^[1-4]. 目前,针对含硫、氮废水的处理主要采用生物处理技术,如反硝化氨氧化工艺(DEAMOX)^[5]和硫酸盐还原、自养反硝化、硝化联合工艺(SANI)^[6]等,在这些工艺中,硫自养反硝化处理单元是生物脱氮除硫的重要环节,它是利用硫自养反硝化菌(Nitrate-Reducing Sulphide-Oxidizing Bacteria, NR-SOB)^[7]在缺氧条件下以 S^{2-} 、 S_0 、 $S_2O_3^{2-}$ 提供电子将 NO_3^- 还原为 N_2 、 NO_2^- —N 或 NH_4^+ —N,从而达到同步脱氮除硫的目的.

硫自养反硝化不仅可以实现“以废治废”、废物资源化,而且产泥量少、运行能耗低,具有很大的应用前景^[8]. 然而,在硫自养反硝化体系中,底物(如 S^{2-})和产物(如 NO_2^-)^[9]会对反应微生物产生共同毒性影响,抑制微生物的活性,高底物浓度产生的毒性抑制更强,易造成运行系统破坏. 王爱杰等^[10]从厌氧活性污泥中分离到一株脱氮硫杆菌进行试验,当硫化物浓度控制在 $300\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下时,硫化物去除量最大可达 $216.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 而当硫化物浓度达到 $400\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,硫化物去除量只有 $92.4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 同时硫化物废水本身显碱性,而反硝化反应是碱化反应,容易造成反应体系 pH 值升高,不仅影响反应系统的正常运行,而且容易导致中间产物生成,不利于单质硫的生成. Krishna-kumar 等^[11]利用分离到的脱氮硫杆菌菌株,通过间歇试验发现,当硫化物浓度为 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、硝酸盐浓度为 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,最佳 pH 值为 7.5,此时除硫效率接近 100%. 而当 pH 高于 8.0 后,除硫效率迅速下降,当 pH 为 9.0 时,除硫效率仅为 30% 左右.

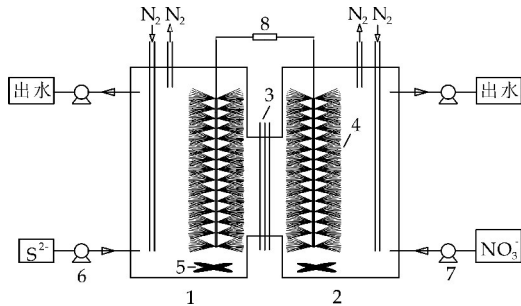
因此,硫自养反硝化本身存在一定的缺陷,限制了体系中硫、氮处理负荷的提高,使同时脱氮除

硫受到一定程度的抑制^[12-15];目前针对硫自养反硝化同步脱氮除硫技术的研究主要是关于该工艺的去除效率、影响因素及反应产物进行研究^[16,17],由于在完全混合反应器中硫化物还原和硝酸盐氧化集中在一起^[18,19],该体系中硫化物、碱性如何抑制并不清楚,从而难以提高该系统的运行负荷. 故本研究拟建立硫自养反硝化燃料电池,在阴阳两极接种硫自养反硝化菌,阳极添加硫化物^[20]、阴极添加硝酸盐^[21],把脱氮和除硫的两个反应分开,一方面了解两个过程的影响因素,另一方面也开辟和探索同步脱氮除硫新方法和新工艺,为进一步改善同步脱氮除硫运行条件、提高运行负荷提供更丰富的理论基础.

1 试验部分

1.1 微生物燃料电池(MFC)试验装置

微生物燃料电池(MFC)系统包括阳极室、阴极室和质子交换膜,如图 1 所示. 阳极室和阴极室的总容积各为 150 mL,有效容积为 140 mL. 两电极室由质子交换膜(nafion117)连接,电极室中平行地放置碳刷电极(长度 10 cm,直径 3 cm),两电极外接一个电阻箱,电极通过铜导线与电阻箱相连. 阴阳两极通过蠕动泵进出水,反应器置于恒温搅拌器上运行.



1. 阳极室;2. 阴极室;3. 质子交换膜;4. 碳刷电极;5. 转子;6. 阳极蠕动泵;7. 阴极蠕动泵;8. 外电阻

图 1 反应器装置示意图

1.2 接种污泥

实验接种污泥取自实验室正常运行的硫自养反硝化反应器.该反应器通过逐渐提高进水硫化物和硝酸盐氮负荷的方法,以 SBR 的运行方式筛选驯化出硫自养反硝化细菌.

1.3 试验用水

实验废水采用人工配水,水质基本组成成分为:NaCl 0.5 g · L⁻¹,MgSO₄ 0.015 g · L⁻¹,CaCl₂ 0.02 g · L⁻¹,KH₂PO₄ 0.53 g · L⁻¹,K₂HPO₄ 1.07 g · L⁻¹,NaHCO₃ 1 g · L⁻¹,微量元素的组成参照 Mahmood (2007b)^[22],具体见表 1 所示.将其配制成溶液后,加量为 1 mL · L⁻¹.阳极中的 S²⁻采用 Na₂S · 9H₂O 提供,阴极中的 NO₃⁻以 KNO₃ 提供.它们的加量根据实验研究要求按需添加.试验所用试剂均为分析纯.

表 1 微量元素溶液组成

| 成分 | 质量浓度/(g · L ⁻¹) |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|
| EDTA | 50 |
| CaCl ₂ · 2H ₂ O | 7.34 |
| NaOH | 11 |
| MnCl ₂ · 2H ₂ O | 2.5 |
| ZnCl ₂ | 1.06 |
| CoCl ₂ · 6H ₂ O | 0.5 |
| (NH ₄ ⁺) ₆ Mo ₇ O ₂₄ · 4H ₂ O | 0.5 |
| CuCl ₂ · 2H ₂ O | 0.14 |

1.4 试验方法

根据蔡靖等^[23]对硫自养反硝化脱氮除硫运行效果的研究结果,认为 S/N(即 S²⁻/NO₃⁻摩尔比,下同)为 5/2 时反应效果较好,且对生成单质 S 有利,故本实验常规进水的 S/N 为 5 : 2,进水 pH 控制在 7.5~8.0. MFC 的其它运行条件为:反应温度为(25±2)℃,外电阻 R=1 000 Ω, HRT=24 h. 进水 24 h 之后测 MFC 阴阳两极室中的不同底物的出水浓度.对不同的研究内容在出水稳定后,至少测定 3 个周期的实验数据.每次进水运行前在阴阳两极室中通入 5 min 氮气(N₂),以排除两极室中氧气(O₂).

1.5 检测项目和方法

水质指标的测定:硝氮(NO₃⁻-N)、亚硝氮(NO₂⁻-N)、氨氮(NH₄⁺-N)、硫化物(S²⁻)采用国标进行测定;硫酸盐(SO₄²⁻)采用离子色谱仪测定;pH 值采用 PHS-3C 型酸度计测定;

电化学指标的测定与计算:MFC 的输出电压 U 由构建的电压采集系统(USB-6009 数据采集器)在线自动记录并存储,数据采集的频率为 1 000 Hz,并在此基础上通过欧姆定律 $I=U/R$ 来计算

电流;电流密度= I/V_{net} , V_{net} 为阴阳两极室的有效容积;以阴阳两极室体积计算功率密度: $P=U_2/(RV_{\text{net}})$;

库伦效率的计算公式如下:

$$\eta = \frac{q}{q_{\text{th}}} \times 100\% \tag{1}$$

式(1)中:η 为库伦效率;q 为实验阶段实际产生的电量;q_{th} 为实验阶段消耗底物质量的理论产电量.

其中,实际产电量 q 的计算公式如下:

$$q = \int I \text{d}(t) \tag{2}$$

式(2)中:t 为实验持续时间,s;I 为实验产生的电流,A;

理论产电量 q_{th}的计算公式如下:

$$q_{\text{th}} = \frac{n \times \Delta C \times V \times F}{M} \tag{3}$$

式(3)中:n 为去除单位污染物所转移的电子数;ΔC 分别为实验开始与结束时阳极室内的单质硫或者硫酸根的转化;V 为阳极室的有效容积,L;F 为法拉第常数(96 485 C · mol⁻¹);M 为相对摩尔质量(32 g · mol⁻¹,以硫计算).

2 结果与讨论

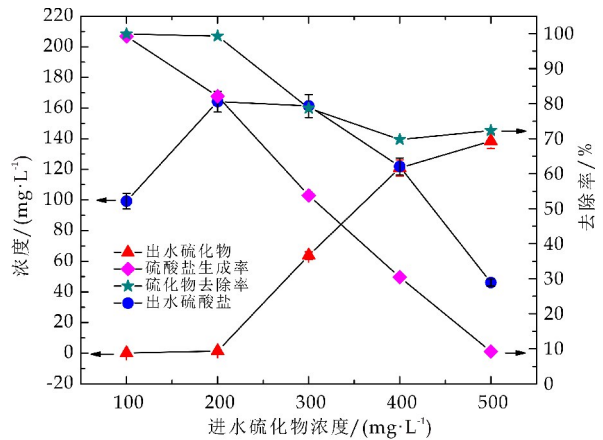
2.1 进水底物浓度对 MFC 性能的影响

2.1.1 污染物去除效果

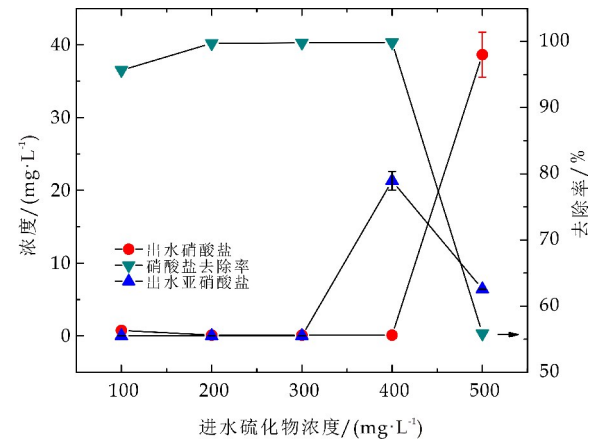
在进水 S/N 为 5/2 时,不同底物浓度下阳极室中硫化物变化情况如图 2(a)所示.当进水硫化物浓度为 100 mg · L⁻¹和 200 mg · L⁻¹时,硫化物的去除率皆在 99% 以上,进水硫化物浓度为 300 mg · L⁻¹,硫化物的去除率下降为 78.74%,当进水硫化物浓度提升到 500 mg · L⁻¹,硫化物的去除效率降低至 72.32%,此时硫化物的去除负荷最大,达到 0.362/kg · m⁻³ · d⁻¹.与此同时,随着进水硫化物的升高,体系中硫酸盐的生成率越低,硫酸盐的生成率成直线下降趋势.当进水硫化物浓度为 100 mg · L⁻¹时,硫化物基本全部转化为硫酸盐,硫酸盐的生成率达到 99.20%;当进水硫化物浓度为 300 mg · L⁻¹时,硫酸盐的生成率为 53.78%;但是当硫化物浓度提高至 500 mg · L⁻¹时,出水硫酸盐浓度仅为 46.1 mg · L⁻¹,硫酸盐的生成率降低至 9.22%.这主要是因为硫化物浓度较低时,底物少,微生物只能通过将硫化物完全氧化为硫酸根产生更多的能量用以满足自身的需求;在硫化物浓度较高时,底物较多,微生物只需将硫

化物氧化成单质硫等中间产物即可得到所需能量,故硫酸盐的生成率降低^[24]。

与阳极室进水硫化物浓度变化相对应,阴极室进水硝酸盐浓度分别为 17.5 mg · L⁻¹、35 mg · L⁻¹、52.5 mg · L⁻¹、70 mg · L⁻¹、87.5 mg · L⁻¹。如图 2(b) 所示,当浓度从 17.5 mg · L⁻¹ 增加到 52.5 mg · L⁻¹,出水中的硝酸盐浓度皆在 1 mg · L⁻¹ 以下,硝酸盐的去除率皆高于 95%,且无亚硝酸盐产生。在硝酸盐进水浓度为 70 mg · L⁻¹ 时,硝酸盐的去除率为 99.86%,去除负荷达到最大,为 0.070/kg · m⁻³ · d⁻¹,但是此时亚硝酸盐浓度为 21.31 mg · L⁻¹。当硝酸盐进水浓度增加到 87.5 mg · L⁻¹ 时,硝酸盐的去除率下降至 55.84%,此时亚硝酸浓度为 6.42 mg · L⁻¹,这是由于在阳极室硫化物浓度为 500 mg · L⁻¹ 时,生成的硫酸根较少,其产物主要为单质硫及其中间产物,阳极提供电子少,导致阴极室中硝酸盐的去除率下降。



(a) 不同底物浓度时 MFC 中底物硫化物的去除



(b) 不同底物浓度时 MFC 中底物硝酸盐的去除

图 2 不同底物浓度时 MFC 中底物的去除

2.1.2 产电性能

在不同底物浓度下,该微生物燃料电池产生的电压随时间的变化如图 3 所示。当进水硫化物浓度

为 100 mg · L⁻¹,硝酸盐氮浓度为 17.5 mg · L⁻¹ 时,产生的最大电压出现在反应开始时,最大电压为 59.89 mV,随后三个小时,电压迅速降低至 14.16 mV,降低了 76.36%,在随后的 20 h 里,电压缓慢降低,反应结束时电压达到最小为 2.45 mV。

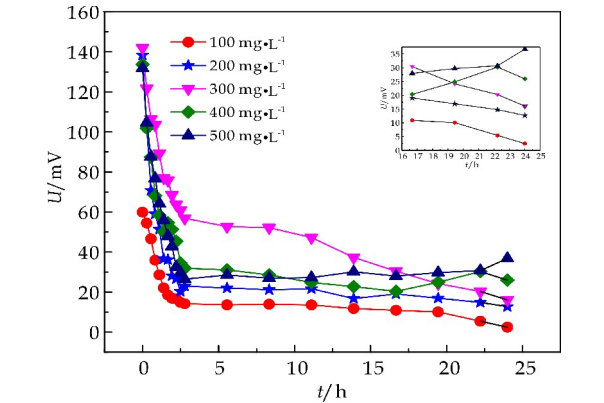


图 3 不同底物浓度时 MFC 中电压变化曲线

在不同进水浓度下电压随时间的总体变化趋势基本相同,反应开始时电压最大,但持续时间较短,电压先迅速下降,随后电压缓慢下降。在本实验中,可以看出反应 24 h 之后的电压随着进水硫化物浓度的升高而增大,进水硫化物浓度为 100 mg · L⁻¹ 时在反应进行 24 h 后检测到的电压为 2.45 mV,当浓度增加到 500 mg · L⁻¹ 时,电压增大至 36.79 mV,这是因为在此浓度下,反应 24 h 后阳极室中剩余的硫化物多,仍然有充足的电子供体 S²⁻,故此时电压较高。

此外,不同进水浓度下的最大电压随着进水底物浓度的增加先上升后略有下降,当底物浓度为 300 mg · L⁻¹ 时最大电压达到最高,为 142.00 mV,随后当进水硫化物浓度增加到 400 mg · L⁻¹ 和 500 mg · L⁻¹ 时,最大电压分别降低至 133.71 mV 和 131.83 mV;同时,如图 4 所示随着底物浓度的增大,燃料电池的电流密度、功率密度也随之增大,当硫化物浓度增加到 300 mg · L⁻¹ 时,其电流密度、功率密度达到各自的最大值,分别为 1 014.29 mA · m⁻³、144.03 mW · m⁻³,可能是因为随着底物浓度的增加,电活性微生物所能利用的硫化物越多,微生物的活性逐渐增强;此后,当硫化物浓度继续增大,电流密度、功率密度略有下降,这可能是因为硫化物浓度过高对微生物有毒害作用,抑制了微生物的活性^[25]。

随着底物浓度的增加,库伦效率整体呈升高的趋势,说明试验范围内底物浓度越高燃料电池的产电效率越高。但总的来说库伦效率较低,其原因可能

是:阳极硫化物的化学氧化、硫化氢的挥发等. 由此可以初步得出:在实验范围内,微生物燃料电池最佳产电的进水水质为硫化物浓度 $300\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,硝酸盐氮浓度 $52.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 此时最大电压达到 142.00 mV .

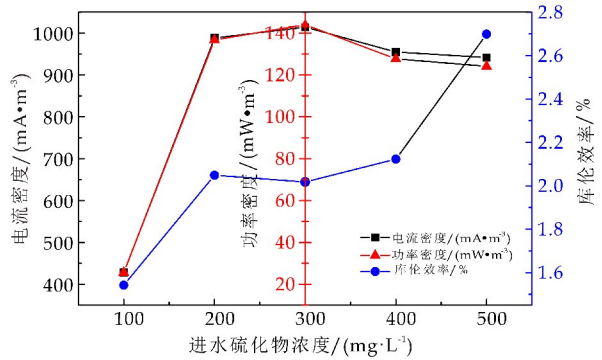


图 4 不同底物浓度时 MFC 的电性曲线

2.2 不同硫氮比对 MFC 性能的影响

2.2.1 污染物去除效果

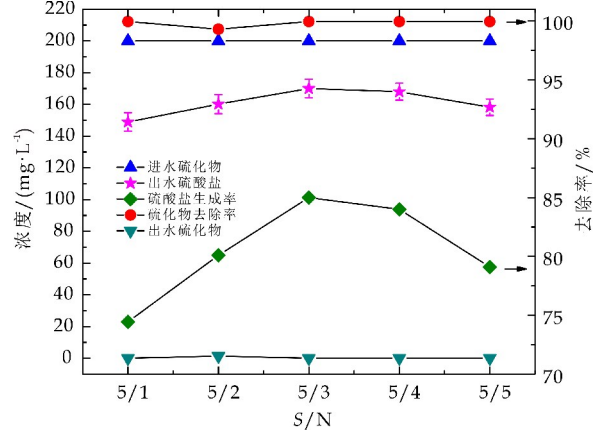
保持阳极进水硫化物浓度为 $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,改变阴极进水硝酸盐氮的浓度,探究 S/N 分别为 $5:1$ 、 $5:2$ 、 $5:3$ 、 $5:4$ 、 $5:5$ 时污染物的去除效果. 不同 S/N 下底物的转化情况如图 5 所示.

从图 5(a)可以看出,在试验范围内,硫氮比对阳极室硫化物的去除率影响较小,硫化物的去除都比较彻底. 随着阴极 NO_3^- 浓度的增加即硫氮比减小,阳极室中硫化物的去除率都在 99% 以上,且大部分的硫化物都转化成了硫酸根,硫酸根的生成率都在 70% 以上.

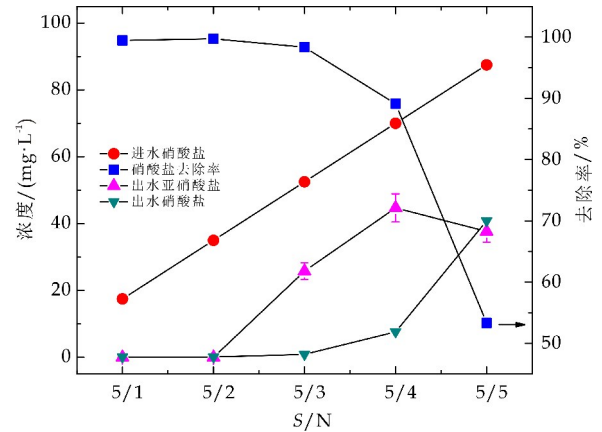
如图 5(b)所示,在阴极室中,出水中的硝酸盐浓度逐渐升高,硝酸盐的去除率逐渐降低. 硫氮比为 $5:1$ 、 $5:2$ 、 $5:3$ 时,硝酸盐的去除率分别为 99.43% 、 99.71% 、 98.34% ;当硫氮比为 $5:4$ 和 $5:5$ 时,硝酸盐的去除率分别降低到 89.09% 和 53.34% . 同时,阴极室出水中的亚硝酸盐积累逐渐增多. 硫氮比为 $5:1$ 和 $5:2$ 时无亚硝酸盐积累,当硫氮比为 $5:4$ 时亚硝酸盐积累达到最大,其浓度为 $44.69\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,积累率为 63.4% .

由此可以看出,当阴极室电子受体硝酸盐浓度较低时,硝酸盐易被还原成氮气,无亚硝酸盐积累;当电子受体硝酸盐浓度较高时,由于阳极底物提供

的电子数量一定,故硝酸盐无法全部被还原成氮气,大多只能被还原亚硝酸盐. 故硫氮比为 $5:2$ 时为此反应的最佳进水浓度比,在此浓度下硫化物和硝酸盐的去除率在 99% 以上,且阴极室无亚硝酸盐的累积.



(a)不同硫氮比时 MFC 中底物硫化物的去除



(b)不同硫氮比时 MFC 反应器中底物硫化物的去除

图 5 不同硫氮比 MFC 反应器中底物的去除

2.2.2 产电性能

不同硫氮比时的产电性能如表 2 所示. 试验范围内硫氮比为 $5:1$ 时电压最大为 137.62 mV ,且电流密度、功率密度以及库仑效率也为最大;硫氮比为 $5:3$ 时电压最小为 126.23 mV ,电流密度、功率密度以及库仑效率也为最小,但总体来说,不同硫氮比下的各电化学参数相差不大. 由此可见,不同硫氮比对产电性能影响不大,即阴极室中硝酸盐浓度的改变对产电性能影响较小,燃料电池产电能力主要取决于阳极室的底物浓度.

表 2 不同硫氮比时 MFC 反应器中产电性能参数

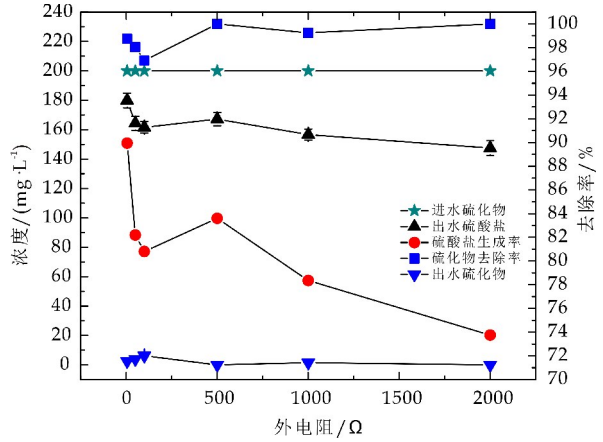
| S : N | 最大电压/mV | 电流/mA | 电流密度/ $(\text{mA}\cdot\text{m}^{-2})$ | 功率密度/ $(\text{mW}\cdot\text{m}^{-2})$ | 库伦效率/% |
|-------|-----------------|--------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------|
| 5 : 1 | 137.62 ± 0.78 | $0.137\pm0.000\ 8$ | 983.00 ± 5.55 | 135.28 ± 1.53 | 2.18 ± 0.01 |
| 5 : 2 | 134.95 ± 0.80 | $0.134\pm0.000\ 8$ | 963.93 ± 5.69 | 130.08 ± 1.53 | 2.00 ± 0.01 |
| 5 : 3 | 126.23 ± 1.75 | $0.126\pm0.001\ 8$ | 901.64 ± 12.51 | 113.81 ± 3.16 | 1.82 ± 0.03 |
| 5 : 4 | 132.80 ± 1.26 | $0.132\pm0.001\ 3$ | 948.57 ± 8.95 | 125.97 ± 2.39 | 1.93 ± 0.02 |
| 5 : 5 | 128.52 ± 0.90 | $0.128\pm0.001\ 0$ | 918.00 ± 7.08 | 117.98 ± 1.82 | 1.95 ± 0.02 |

2.3 外电阻对 MFC 性能的影响

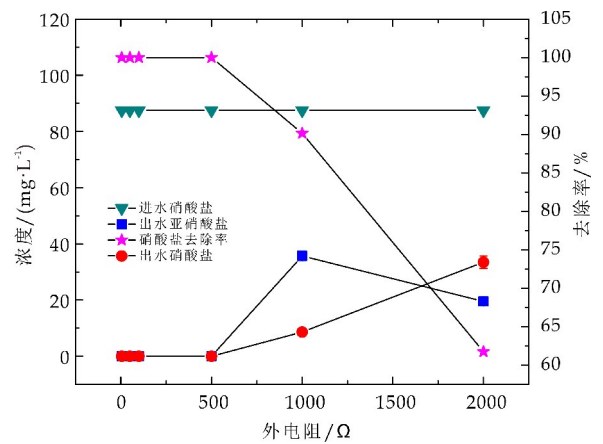
2.3.1 污染物去除效果

为了研究外电阻对电子分配的影响,选择硫氮比为 5 : 5 进行试验. 在阳极进水硫化物浓度为 $200\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、阴极进水硝酸盐氮的浓度为 $87.5\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (S/N=5 : 5) 时,不同外电阻下 MFC 的底物去除效果如图 6 所示.

从图 6(a) 可以看出,不同外阻下硫化物的去除率都在 96% 以上,随着外电阻的增加硫酸根的生成率呈下降趋势,外电阻为 $5\text{ }\Omega$ 时,硫酸根的生成率为 89.95% ; 当外电阻增加到 $2\text{ }000\text{ }\Omega$ 时,硫酸根的生成率降低至 73.75% .



(a) 不同外电阻时 MFC 反应器中底物硫化物的去除



(b) 不同外电阻时 MFC 反应器中底物硫化物的去除

图 6 不同外电阻 MFC 反应器中底物的去除

外电阻的增加主要影响电子的分配,电阻越大,外电路消耗的电子越多,从而影响阴极电子受体的去除^[26]. 从图 6(b) 可以看出,随着外电阻的增加,阴极硝酸盐的去除率逐渐降低. 外电阻小于 $500\text{ }\Omega$ 时对硝酸盐的去除率在 99% 以上,且此时无亚硝酸盐的累积; 当外电阻增加到 $1\text{ }000\text{ }\Omega$ 时,硝酸盐的去除率迅速降低至 90.16% ,此时出水中亚硝酸盐的浓度为 $35.69\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 电阻从 $1\text{ }000\text{ }\Omega$ 增加到 $2\text{ }000\text{ }\Omega$ 时,硝酸盐的去除率从 90.16% 降

低至 61.75% ,出水中亚硝酸盐的浓度为 $19.52\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

综上所述,外电阻的改变对阳极硫化物的去除影响较小,主要影响阴极硝酸盐的去除效率. 因此,降低外电阻有利于提高 MFC 阴极脱氮效果, Zhang F 等^[27] 也得出过相似的结论.

2.3.2 产电性能

不同外电阻下燃料电池的产电性能参数如图 7 所示. 从图 7 可以看出,外阻越小,电流密度、库伦效率越大. 外电阻为 $5\text{ }\Omega$ 时电流密度、库伦效率分别为 $3\text{ }714.29\text{ mA} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 7.22% . 外电阻为 $2\text{ }000\text{ }\Omega$ 时电流密度、库伦效率分别为 $641.43\text{ mA} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 1.43% . 减小外阻有利于提高电流密度和库伦效率. 功率密度最初随着外电阻的增加而增大,在外电阻为 $1\text{ }000\text{ }\Omega$ 时最大,为 $121.18\text{ mW} \cdot \text{m}^{-3}$,但当外电阻为 $2\text{ }000\text{ }\Omega$ 时又有所下降. 当燃料电池的外阻与内阻相等时功率密度最大^[28], 所以本实验中燃料电池的内阻应当更接近 $1\text{ }000\text{ }\Omega$.

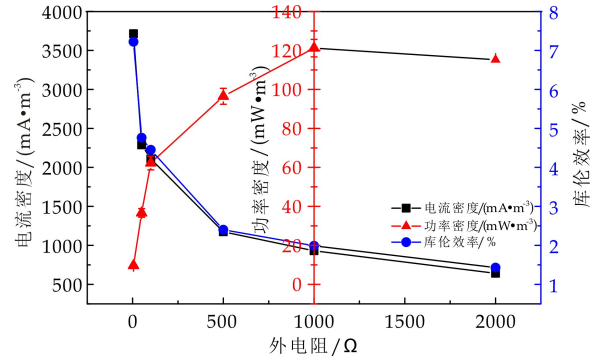


图 7 不同外电阻下 MFC 的产电性能参数

3 结论

本实验研究了硫自养反硝化燃料电池同时脱氮除硫及产电的可行性和影响因素. 研究结果表明,硫自养反硝化燃料电池同步脱氮除硫是可行的,具有较好的硫化物和硝酸盐去除潜能,结论如下:

(1) 硫化物和硝酸盐的去除负荷基本随着底物浓度增加而升高,增加硫化物浓度可抑制硫酸盐的生成,且在一定范围内增加底物浓度有利于燃料电池产电. 最大的硫化物和硝酸盐去除负荷分别为 $0.36\text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ 和 $0.07\text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$,功率密度最大为 $144.03\text{ mW} \cdot \text{m}^{-3}$.

(2) 在燃料电池中,S/N 对阴极室的硝酸盐去除率影响较大. 当阴极室硝酸盐浓度较低 (S/N 大) 时,硝酸盐易被还原成氮气,无亚硝酸盐积累; 当硝酸盐浓度较高 (S/N 小) 时,反应产物以亚硝酸盐为主.

(3)外电阻的大小影响阳极室硫化物产物形式,外电阻增大,硫酸盐的生成率降低。外电阻影响阴极室硝酸盐的去除,外电阻从 $5\ \Omega$ 增加到 $2\ 000\ \Omega$,硝酸盐的去除率从 100% 降低至 61.75%。

参考文献

- [1] Wang Z, Banks C J. Treatment of a high-strength sulphate-rich alkaline leachate using an anaerobic filter[J]. Waste Management, 2007, 27(3): 359-366.
- [2] Guardia A D, Petiot C, Rogeau D, et al. Influence of aeration rate on nitrogen dynamics during composting[J]. Water Management, 2008, 28(3): 575-587.
- [3] Sharma K R, Yua Z, Haas D, et al. Dynamics and dynamic modelling of H_2S production in sewer systems[J]. Water Research, 2008, 42(10-11): 2 527-2 538.
- [4] 叶建锋. 废水生物脱氮处理新技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [5] Young F M, Micklem J, Humpage A R. Effects of blue-green algal toxin cylindrospermopsin (CYN) on human granulosa cells in vitro [J]. Reproductive Toxicology, 2008, 25(3): 374-380.
- [6] Lau G N, Sharma K R, Chen G H, et al. Integration of sulfate reduction, autotrophic denitrification and nitrification to achieve low-cost excess sludge minimization for Hong Kong sewage[J]. Water Science and Technology, 2006, 53(3): 227-235.
- [7] Oh S E, Yoo Y B, Young J C, et al. Effect of organics on sulfur-utilizing autotrophic denitrification under mixotrophic conditions[J]. Journal of Biotechnology, 2001, 92(1): 1-8.
- [8] 张丽, 黄勇, 袁怡, 等. 生物同步脱氮除硫工艺研究进展[J]. 环境污染与防治, 2012, 34(12): 70-73.
- [9] Jrgensen B A. Thiosulfate shunt in the sulfur cycle of marine sediments[J]. Science, 1990, 249(4 965): 152-154.
- [10] 王爱杰, 杜大钟, 任南琪. 脱氮硫杆菌同步脱硫反硝化工艺的关键因素研究[J]. 地球科学进展, 2004, 19(1): 533-536.
- [11] Krishnakumar B, Manilal V B. Bacterial oxidation of sulphide under denitrification conditions[J]. Biotechnology Letters, 1999, 21(5): 437-440.
- [12] An S, Tang K, Nemati M. Simultaneous biodesulphurization and denitrification using an oil reservoir microbial culture: Effects of sulphide loading rate and sulphide to nitrate loading ratio[J]. Water Research, 2010, 44(10): 1 531-1 541.
- [13] Gadekar S, Nemati M, Hill G A. Batch and continuous biooxidation of sulphide by *Thiomicrospira* sp. CVO: Reaction kinetics and stoichiometry[J]. Water Research, 2006, 40(12): 2 436-2 446.
- [14] Qaisar M, Zheng P. Anoxic sulfide biooxidation using nitrite as electron acceptor[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 147(1-2): 249-256.
- [15] Qaisar M, Zheng P. Effect of pH on anoxic sulfide oxidizing reactor performance [J]. Bioresource Technology, 2008, 99(8): 3 291-3 296.
- [16] 蔡靖. 同步厌氧脱氮除硫工艺及微生物学特性的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2010.
- [17] Cai J, Zheng P, Qaisar M. Effect of sulfide to nitrate ratios on the simultaneous anaerobic sulfide and nitrate removal[J]. Bioresource Technology, 2008, 99(13): 5 520-5 527.
- [18] Cai J, Zheng P. Simultaneous anaerobic sulfide and nitrate removal coupled with electricity generation in microbial fuel cell [J]. Bioresource Technology, 2013, 129(2): 224-228.
- [19] Cai J, Zheng P. Simultaneous anaerobic sulfide and nitrate removal in microbial fuel cell [J]. Bioresource Technology, 2013, 128(2): 760-764.
- [20] Sun M, Mu Z X, Chen Y P, et al. Microbe-assisted sulfide oxidation in the anode of a microbial fuel cell [J]. Environmental Sci. Technol, 2009, 43(9): 3 372-3 377.
- [21] Li W, Zhang S, Chen G, et al. Simultaneous electricity generation and pollutant removal in microbial fuel cell with denitrifying biocathode over nitrite [J]. Applied Energy, 2014, 126(1): 136-141.
- [22] 杨赛风, 张建民, 崔心水, 等. 微生物燃料电池阳极氨氮去除的影响因素[J]. 西安工程大学学报, 2016, 30(3): 284-289.
- [23] 蔡靖, 郑平, 胡玉兰, 等. 硫氮比对厌氧生物同步脱氮除硫工艺性能的影响[J]. 环境科学学报, 2008(8): 1 506-1 514.
- [24] 毛艳萍, 蔡兰坤, 张乐华, 等. 微生物燃料电池处理模拟含硫废水的初步研究[J]. 水处理技术, 2010, 36(2): 105-108.
- [25] Liu H, Zhang B, Liu Y, et al. Continuous bioelectricity generation with simultaneous sulfide and organics removals in an anaerobic baffled stacking microbial fuel cell [J]. Int. J. Hydrogen Energy, 2015, 40(25): 8 128-8 136.
- [26] Jang J K, Pham T H, Chang I S, et al. Construction and operation of a novel mediator- and membrane-less microbial fuel cell [J]. Process Biochemistry, 2004, 39(8): 1 007-1 012.
- [27] Zhang F, He Z. Simultaneous nitrification and denitrification with electricity generation in dual-cathode microbial fuel cells [J]. Chemistry Technology Biotechnology, 2012, 87(1): 153-159.
- [28] Cheng S A, Liu H, Logan B E. Increased power generation in a continuous flow MFC with advective flow through the porous anode and reduced electrode spacing [J]. Environmental Science Technology, 2006(40): 2 426-2 432.

* 文章编号:2096-398X(2018)04-00035-07

菌株 *Eurotium* sp. JW043 的分离及培养基碳氮源筛选

夏 飞, 李煜田, 汪梦雯, 杨 苗, 曾 桥, 秦俊哲*

(陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:茯茶是黑茶精加工的一种,具有消食健胃、降血压、降血脂等功效.在茯茶制备工艺过程中,通过人工接种“发酵剂”,可明显提高茯茶的“发花”效率、缩短“发花”周期.从陕西泾阳茯茶中分离出一株“金花菌”,具有开发为茯茶“发酵剂”的潜质.结合形态学和分子生物学方法确定其为散囊菌属真菌,命名为 *Eurotium* sp. JW043,并对适于其菌丝生长和产孢的培养基条件进行优化.通过单因素实验筛选出蔗糖和酵母浸膏分别作为碳源和氮源.进一步通过正交试验探讨最适合该菌株菌丝生长和产孢的培养基组成.结果表明,适于该菌株孢子产生的培养基组成为每 100 mL 培养基中含蔗糖 5.0 g、酵母浸膏 1.5 g、硫酸镁 0.5 g 和磷酸氢二钾 0.1 g;适于该菌株菌丝生长的培养基为每 100 mL 培养基中含有蔗糖 7.5 g、酵母浸膏 1.5 g、硫酸镁 0.5 g 和磷酸氢二钾 0.1 g.对进一步开发菌株 *Eurotium* sp. JW043 为茯茶新型发酵剂,进而提高茯茶“发花”效率具有一定的应用价值.

关键词:分离培养; 分子鉴定; 培养基优化; 正交试验

中图分类号:Q939.97 **文献标志码:**A

Isolation of *Eurotium* sp. JW043 and optimization of culture conditions

XIA Fei, LI Yu-tian, WANG Meng-wen, YANG Miao,
ZENG Qiao, QIN Jun-zhe*

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

Abstract: Fu brick tea is a kind of dark tea with post fermentation. It has the functions of digestion, lower blood pressure and blood fat. In the procession of making Fu brick tea, artificial inoculation of "fermenting agent" can increase the "flowering" efficiency significantly. The "flowering" period would also be shorten. In current study, a strain of *Eurotium* sp. , which has the potential to be developed as a "fermentative agent" for Fu brick tea, was isolated from Fu brick tea produced in Jingyang county, Shaanxi province. Combined with morphological and molecular biological methods, it was identified as a fungus of the genus *Eurotium* sp. , named *Eurotium* sp. JW043, and the conditions of the medium suitable for its myce-

* 收稿日期:2017-12-30

基金项目:国家级大学生创新创业训练计划项目(20170708018); 陕西省自然科学基金基础研究计划项目(2018JM3003); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(2016BJ-42)

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

通讯作者:秦俊哲(1957—),男,陕西泾阳人,教授级高工,研究方向:食用菌功能开发, qinjz@sust.edu.cn

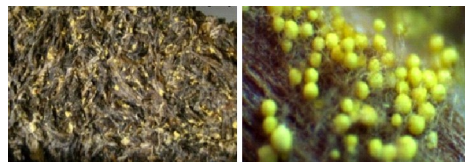
lial growth and sporulation were optimized. Single factor experiments were used to screen sucrose and yeast extracts as carbon and nitrogen sources, respectively. Further orthogonal experiments were conducted to determine the composition of the medium that was most suitable for the mycelial growth and sporulation of the strain. The results showed that the composition of the medium suitable for spore production of this strain was sucrose 5.0 g, yeast extract 1.5 g, magnesium sulfate 0.5 g, and dipotassium hydrogen phosphate 0.1 g per 100 mL of medium. The culture medium contained 7.5 g of sucrose, 1.5 g of yeast extract, 0.5 g of magnesium sulfate, and 0.1 g of dipotassium hydrogen phosphate per 100 mL of the medium was suitable for mycelial growth of the strain. This study has a certain application value for the further development of the strain *Eurotium* sp. JW043 as a new fermenting agent for Fu brick tea.

Key words: isolation and culture; molecular identification; culture medium optimization; orthogonal experimental

0 引言

茯茶是黑茶精加工的一种,其外形整齐如砖片,内质金花普茂,菌香浓郁。开汤后色泽红浓、香气纯正、滋味醇厚,具有消食健胃、降血压、降血脂等保健效果,素来是边疆地区牧民必不可少的日常饮品^[1]。随着人们对自身保健的重视,茯茶因其特有的保健功效,近年来越来越受到人们的青睐,同时茯茶所特有的“金花”结构,也引起了许多科研工作者的浓厚兴趣。

茯茶中特有的“金花”,是一种由冠突散囊菌(*Eurotium cristatum*)形成的金黄色闭囊壳结构(如图 1 所示),形似金黄色小花盛开,因而冠突散囊菌也被俗称为“金花菌”。在茯茶加工过程中,经特定工艺压制成型的茯茶中的冠突散囊菌在一定的温、湿度条件下形成“金花”的过程,被形象地称为“发花”。从古至今,茯茶中“金花”的丰富度是判断茯茶品质的重要指标之一,因而茯茶中冠突散囊菌的快速大量生长也成为现代茯茶加工工艺改良的关键。



(a) 茯茶中的“金花” (b) 闭囊壳结构

图 1 茯茶中特有的“金花”及冠突散囊菌的闭囊壳结构

近年来,越来越多的研究者开始关注微生物在茯茶品质形成过程中的作用,并开展微生物对茯茶品质形成机制相关的研究^[2-4]。建立在传统自然“发花”工艺基础上的茯茶,其加工过程中微生物种类

多而杂,茯茶发酵周期长且易染杂菌,导致产品品质不稳定,制约着茯茶品质的提升。为提高茯茶的“发花”效果,已有研究者采用人工接种“发酵剂”的形式进行茯茶制备。茯茶“发酵剂”的研制是提高茯茶品质的有效途径之一。“发酵剂”即采用人工培养的方式,产生大量“金花菌”的菌丝或者孢子,在茯茶原料二次汽蒸后、制砖之前进行添加。秦俊哲等^[5,6]通过接种茯茶发酵剂的方式进行茯茶加工,能明显缩短茯茶“发花”周期,降低污染杂菌的概率,提高“发花”效率。然而,该茯茶“发酵剂”采用固态发酵手段制备,含有杂质较多且制备过程中易污染杂菌。通过液体培养基在密闭环境中发酵则可避免其他微生物对发酵剂污染的问题。因此,从茯茶中分离“金花菌”并对其液体生长培养基条件进行优化从而获得大量孢子和菌丝体的生长,为茯茶发酵剂的研制奠定坚实研究基础就显得尤为重要。

本研究从陕西泾阳出产的高品质茯茶中分离“金花菌”,通过形态学及分子生物学方法进行初步鉴定;并对其菌丝体生长和孢子产生最适培养基组成进行优化,为研制茯茶“发酵剂”奠定研究基础。本研究对于茯茶发酵剂的研制,进而提高茯茶品质具有重要的应用价值。

1 材料与方法

1.1 实验材料与仪器

1.1.1 菌株

菌株 *Eurotium* sp. JW043 分离自陕西泾阳茯茶产品,经纯化鉴定后,保存于本研究室。

1.1.2 试剂

硝酸铵、酵母浸膏、蛋白胨、牛肉膏、甘氨酸、乳糖、淀粉、麦芽糖、葡萄糖、蔗糖、磷酸氢二钾、硫酸

镁等试剂均为分析纯,均购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。真菌 DNA 提取试剂盒购于天根生化科技(北京)有限公司。

1.1.3 培养基

(1)改良马丁培养基:单因素优化培养实验所用培养基为改良马丁培养基,每 1 000 mL 培养基组成为:碳源 20.0 g、氮源 2.0 g、磷酸氢二钾 1.0 g、硫酸镁 0.5 g。加超纯水定容至 1 000 mL,分装,121 °C 高温湿热灭菌 20 min。

(2)PDA 培养基:用于“金花菌”分离、纯化。葡萄糖 20 g、去皮土豆 200 g 煮 20 min 后过滤留汁备用、琼脂 18 g(固体培养基时添加)。加超纯水定容至 1 000 mL,分装,121 °C 高温湿热灭菌 20 min。

1.1.4 仪器

粉碎机、涡旋振荡仪、THZ-C 恒温震荡器(江苏太仓市实验设备厂)、恒温培养箱(江苏太仓市实验设备厂)、光学显微镜、PCR 仪(Bio-Rad)、凝胶成像系统(复日科技)。

1.2 研究方法

1.2.1 菌株的分离及纯化

将陕西泾阳茯茶使用茶针撬开后,取其中“金花”丰富的茯茶材料粉碎,取适量于无菌 10 mL 离心管中,加入 5 mL 无菌水置于涡旋振荡仪上震荡 10 min,取上清稀释后涂布于 PDA 培养基上。28 °C 静置培养 5 天,挑取单菌落于 PDA 培养基上划线,纯化数次。

1.2.2 菌株 *Eurotium* sp. JW043 的鉴定

(1)形态学观察:无菌条件下挑取菌种 *Eurotium* sp. JW043 菌丝转接至数个 PDA 平板培养基上,28 °C 倒置培养 5 天后,选取菌斑生长良好的菌落进行平板观察、拍照。

(2)转录组间隔区序列测序:无菌条件下刮取平板上单菌落菌丝体,采用天根真菌 DNA 提取试剂盒提取基因组 DNA 后,使用通用引物 ITS1(5'-CTTGGTCATTTAGAGGAAGTAA-3')和 ITS4(5'-TCCTCCGCTTATTGATATGC-3')^[7]进行转录组间隔区序列(Internal Transcribed Spacer, ITS)扩增。PCR 反应在 25 μ L 体系中进行,包括 12.5 μ L 的 Ex Taq DNA 聚合酶预混液(Takara, Japan),上下游引物各 1 μ mol/L,1 μ L 模板 DNA,9.5 μ L 超纯水。PCR 扩增温度条件为:95 °C 预变性 5 min,之后进行 30 个循环的扩增,每个循环包括 94 °C 变性 30 s、56 °C 退火 30 s 以及 72 °C 延伸 1

min。循环结束后,最后 72 °C 延伸 10 min^[8]。PCR 产物经 1.0% 琼脂糖凝胶电泳确认片段大小后,交生工生物工程(上海)股份有限公司进行测序分析。测序结果提交 NCBI 数据库(www.ncbi.nlm.nih.gov)进行比对,并采用 Mega 软件绘制系统发育树,选用 Neighbor-Joining 绘图算法,重复迭代 1 000 次^[9]。

1.2.3 发酵条件优化

(1)碳、氮单因素条件筛选:对影响 *Eurotium* sp. JW043 菌丝体生长和孢子产生的碳源和氮源分别进行筛选。每 1 000 mL 培养基中氮源为酵母浸膏 2.0 g,分别测定 20.0 g 乳糖、淀粉、麦芽糖、葡萄糖及蔗糖对菌丝体生长和孢子产生量的影响;对于氮源的筛选,同样每 1 000 mL 培养基中固定葡萄糖 20.0 g 为碳源,研究 2.0 g 硝酸铵、酵母浸膏、蛋白胨、牛肉膏、甘氨酸对菌丝体生长和孢子产生的影响。碳、氮单因素条件筛选培养基中均添加硫酸镁 0.5 g,磷酸氢二钾 0.1 g。将接种好的培养基于 150 rpm,28 °C 摇床培养 7 天。之后,对发酵液中孢子数和菌丝湿重分别进行测定。

(2)正交试验:在单因素筛选碳氮源实验基础上,选取蔗糖作为碳源、酵母浸膏作为氮源、Mg-SO₄ 为无机盐,采用正交设计助手(Orthogonality Experiment Assistant II, v3.1.1)软件设计 3 因素 3 水平的正交试验。按照正交实验设置,配制好培养基后接种 *Eurotium* sp. JW043,于 150 rpm,28 °C 条件下摇床培养 7 天。培养结束后,对发酵液中孢子数和菌丝湿重分别进行计数和湿重测定。

1.2.4 孢子计数及菌丝体重量测定

孢子计数采用血球计数板方法进行。菌丝湿重的测定过程如下:发酵液中的菌丝体通过 5 000 rpm 离心 10 min,采用去离子水清洗、再次离心去上清,重复 2~3 次之后,用吸水纸吸干多余水分后称重即为菌丝湿重。

2 结果与讨论

2.1 菌株形态学观察及 ITS 序列系统发育树分析

菌株 *Eurotium* sp. JW043 在 PDA 固体培养基上 28 °C 培养 2 天后,可形成直径约 1 cm 的菌落,菌落外围有一圈白色至浅黄色菌丝体,内部近于橄榄浅黄色(如图 2(a)所示)。培养至第 4 天,边缘颜色逐渐变深,中央部分颜色也逐渐加深,近于褐色(如图 2(b)所示)。培养 6 天后中央部分变成棕色,菌落边缘形成明显棕色圈,色素在培养基上

辐射面较大(如图 2(c)所示). 培养至第 8 天, 菌落直径明显增加, 菌落中心呈现黑褐色, 黑褐色外围绕一圈明显的黄色物质, 平板背面呈现深棕色(如图 2(d)所示).

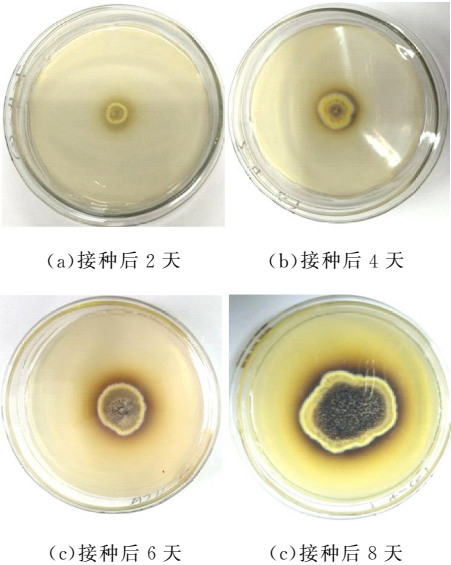


图 2 菌株 *Eurotium* sp. JW043 在 PDA 平板的生长情况

将菌株 *Eurotium* sp. JW043 的转录组间隔区 ITS 序列与 NCBI 数据库比对, 结果显示该菌株与数个 *Eurotium cristatum* 菌株具有非常高的同源性. 通过 Mega 构建系统发育树, 菌株 *Eurotium* sp. JW043 与散囊菌属的其他几个种明显聚类在一簇; 与曲霉属、青霉属、以及拟青霉属明显分布在两个簇中(如图 3 所示). 在散囊菌属的簇中, *Eurotium* sp. JW043 菌株和其他两个冠突散囊菌 *Eurotium cristatum* strain EN220 和 *Eurotium cristatum* strain UPM-A13 具有非常高的同源性, 其次与 *Eurotium amstelodami*(阿姆斯特丹散囊菌)和 *Eurotium rubrum*(赤散囊菌)组成一个较大的分支; 该分支与外围的 *Eurotium repens* 和 *Eurotium herbariorum* 形成散囊菌属类群. 基于分子生物学的鉴定结果, 菌株 *Eurotium* sp. JW043 可确认为散囊菌属微生物.

关于“金花菌”的分类鉴定, 许多学者都进行过相关研究. 早在 1981 年, 仓道平等^[10]认为茯茶中优势菌是灰绿曲霉群中的谢瓦氏曲霉(*Aspergillus chevalieri*). 1990 年, 温琼英^[11]通过电镜观察及培养特征, 认为茯茶中优势菌株与英联邦真菌研究所的冠突曲霉模式菌株 172280 的培养特征和显微特征一致, 因此将该菌确定为冠突曲霉. 随后温琼英和齐祖同对该菌作了进一步的研究, 正式将该菌命名为冠突散囊菌[*Eurotium cristatum* (Raper &

Fennel 1) Malloch & Cain], 无性型名称为针刺曲霉(*Aspergillus spiculosus* Blaster), 异名为冠突曲霉(*Aspergillus cristatum* Blaster)^[12]. 本研究从陕西泾阳出产的茯茶中分离纯化出一株“金花菌”, 经形态学观察, 其平板生长状况(如图 2 所示)与冠突散囊菌形态学具有较高的相似性. 对分离菌株的 ITS 序列进行测序, 结合系统发育分析及平板生长状态, 进一步确认其为散囊菌属真菌. 由于缺乏更多的证据证明其种水平、乃至亚种水平上的分类信息, 因此将该菌株命名为 *Eurotium* sp. JW043. 目前, 采用真菌的转录组间隔区 ITS 序列进行分子水平的鉴定, 具有速度快、指向性强、准确性高等优点. ITS 序列既具有一定的进化差异性, 也具有特定区域的保守性, 是用于真核生物鉴定、分类以及进化研究的重要分子标记之一. 通过分子生物学鉴定微生物的分类信息目前已经被众多研究者广泛应用^[13-15].

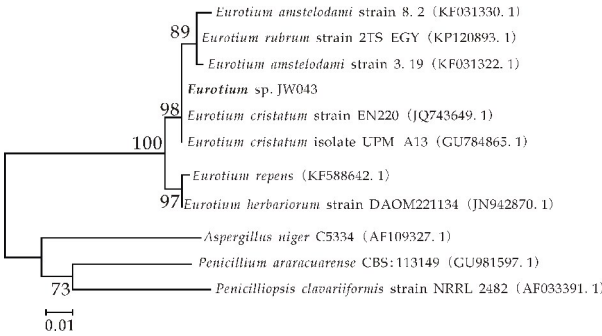


图 3 菌株 *Eurotium* sp. JW043 的系统发育分析

2.2 培养基碳氮源筛选

固定碳源为葡萄糖, 开展影响菌株 *Eurotium* sp. JW043 产孢子和菌丝生长培养基氮源的单一因素筛选. 结果表明, 采用蛋白胨 2 g/L 培养时, 菌株 *Eurotium* sp. JW043 发酵液中产孢量最大, 可达到 $9.84 \pm 1.16 \times 10^7$ 个/mL; 以牛肉膏和酵母浸膏为氮源时, 产孢量次之, 分别可达到 $9.27 \pm 1.83 \times 10^7$ 个/mL 和 $9.08 \pm 1.16 \times 10^7$ 个/mL(如图 4(a)所示). 氮源对菌丝湿重的影响如图 4(b)所示, 以硝酸铵为氮源的菌丝湿重量最大, 可达到 0.70 ± 0.08 g; 酵母作为氮源对菌株 *Eurotium* sp. JW043 的菌丝生长量影响仅次于硝酸铵, 其菌丝湿重量为 0.46 ± 0.056 g. 综合考虑对菌株 *Eurotium* sp. JW043 的产孢量和菌丝湿重的影响, 选取酵母浸膏用于后续正交试验的氮源.

以酵母浸膏为氮源, 对菌株 *Eurotium* sp. JW043 生长的碳源进行筛选. 分别采用 20.0 g/L

的乳糖、淀粉、麦芽糖、葡萄糖和蔗糖作为碳源. 其中 20.0 g/L 乳糖、蔗糖更能促进菌株 *Eurotium* sp. JW043 孢子产生, 分别达到 $1.21 \pm 0.13 \times 10^8$ 个/mL 和 $1.11 \pm 0.14 \times 10^8$ 个/mL (如图 4(c) 所示). 蔗糖对菌丝湿重的影响较乳糖更为明显, 用蔗糖作为碳源, 其浓度为 20.0 g/L 时, 菌丝湿重可达到 0.76 ± 0.08 g; 麦芽糖做碳源时, 菌丝湿重达到最大, 为 0.85 ± 0.08 g, 然而其产孢数量最少 (如图 4(d) 所示). 综合考虑碳源对菌丝量、产孢量以及原料的成本等问题, 选用蔗糖进行碳氮源的正交试验.

菌株 *Eurotium* sp. JW043 是一株制备茯苓发酵剂的潜在资源菌株, 对于提高茯苓“发花”品质、缩短茯苓发花周期具有重要的应用价值. 因此, 对于该菌株最适生长条件的探索显得尤为重要. 本研究首先采用单因素优化的方法, 筛选出蔗糖和酵母浸膏分别作为菌株发酵的碳源和氮源. 已有研究证实, 蔗糖是最利于菌丝生长的碳源之一^[16,17], 与本研究碳源对菌丝生长影响的单因素实验结果基本一致 (如图 4(d) 所示).

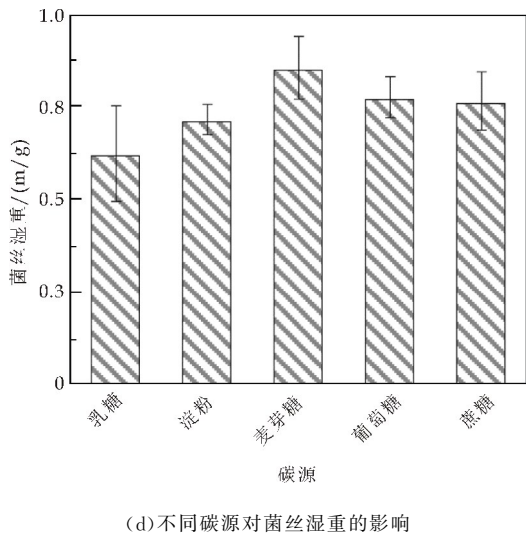
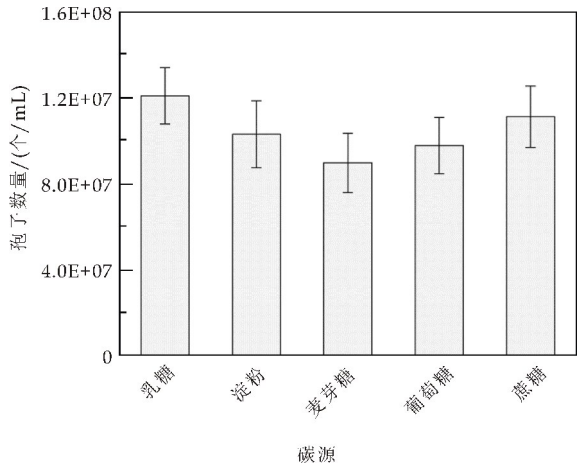
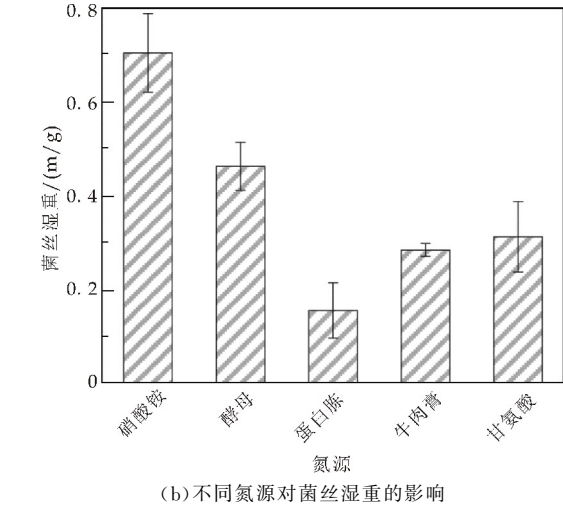
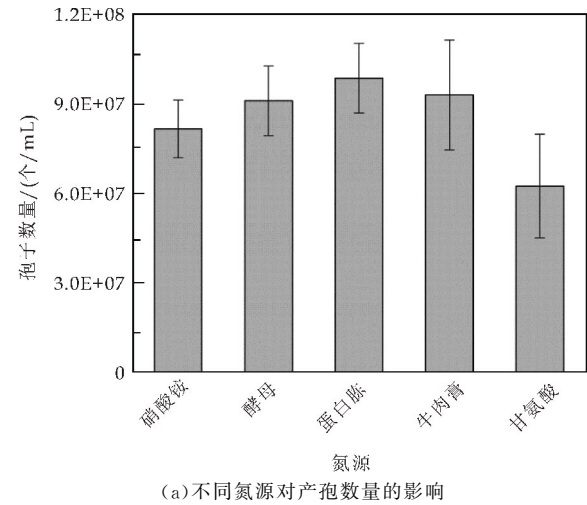


图 4 菌株 *Eurotium* sp. JW043 碳氮源单因素优化

2.3 碳氮源正交优化培养基

实验应用正交设计助手 II v3. 1. 1 (Orthogonality Experiment Assistant II v3. 1. 1) 设计蔗糖、酵母浸膏以及硫酸镁的 3 因素 3 水平正交试验, 探究最适合菌株 *Eurotium* sp. JW043 产孢以及菌丝生长的培养基组成. 在单因素实验结果上, 对培养基氮源和碳源浓度水平进行调整. 如表 1 所示, 对于菌株 *Eurotium* sp. JW043 的产孢量, 极差 $R_A > R_C > R_B$, 即碳源蔗糖对产孢量的影响最大, 其次是无机盐硫酸镁, 最后为氮源酵母浸膏. 根据各因素各水平对应结果的平均值, 可以判断最适合菌株孢子产生的培养基条件为 $A_2B_3C_1$, 即每 100 mL 培养基中含有蔗糖 5.0 g、酵母浸膏 1.5 g、硫酸镁 0.5 g 和磷酸氢二钾 0.1 g.

表 1 碳氮源对菌株 *Eurotium* sp. JW043 孢子产生正交条件设计及结果

| 处理号 | A 蔗糖 /g | B 酵母浸膏 /g | C 硫酸镁 /g | D 磷酸氢二钾 /g | 孢子数 /($\times 10^8$ 个/mL) |
|----------------|---------|-----------|----------|------------|----------------------------|
| 1 | 2.5 | 0.5 | 0.5 | 0.1 | 5.978 \pm 0.091 |
| 2 | 2.5 | 1.0 | 1.0 | 0.1 | 4.771 \pm 0.595 |
| 3 | 2.5 | 1.5 | 1.5 | 0.1 | 5.412 \pm 0.342 |
| 4 | 5.0 | 0.5 | 1.0 | 0.1 | 5.223 \pm 0.511 |
| 5 | 5.0 | 1.0 | 1.5 | 0.1 | 6.781 \pm 0.479 |
| 6 | 5.0 | 1.5 | 0.5 | 0.1 | 7.202 \pm 0.283 |
| 7 | 7.5 | 0.5 | 1.5 | 0.1 | 6.113 \pm 0.361 |
| 8 | 7.5 | 1.0 | 0.5 | 0.1 | 5.764 \pm 0.286 |
| 9 | 7.5 | 1.5 | 1.0 | 0.1 | 6.668 \pm 0.846 |
| K ₁ | 5.387 | 5.771 | 6.315 | | |
| K ₂ | 6.402 | 5.772 | 5.554 | | |
| K ₃ | 6.182 | 6.427 | 6.102 | | |
| R | 1.015 | 0.656 | 0.761 | | |

如表 2 所示,碳源、氮源以及无机盐硫酸镁对于菌株 *Eurotium* sp. JW043 菌丝湿重生长的影响程度不尽相同,极差 $R_C > R_A > R_B$,表明无机盐硫酸镁对菌丝湿重生长的影响最大,其次为碳源蔗糖,最后为氮源酵母浸膏.而根据各因素各水平对应结果的平均值,可以判断最适合菌株 *Eurotium* sp. JW043 菌丝湿重生长的培养基条件为 $A_3B_3C_1$,即每 100 mL 培养基中含有蔗糖 7.5 g、酵母浸膏 1.5 g、硫酸镁 0.5 g 和磷酸氢二钾 0.1 g.

表 2 碳氮源对菌株 *Eurotium* sp. JW043 菌丝湿重生长的正交条件设计及结果

| 处理号 | A 蔗糖 /g | B 酵母浸膏 /g | C 硫酸镁 /g | D 磷酸氢二钾 /g | 菌丝湿重 /g |
|----------------|---------|-----------|----------|------------|-------------------|
| 1 | 2.5 | 0.5 | 0.5 | 0.1 | 1.173 \pm 0.095 |
| 2 | 2.5 | 1.0 | 1.0 | 0.1 | 0.964 \pm 0.050 |
| 3 | 2.5 | 1.5 | 1.5 | 0.1 | 1.099 \pm 0.081 |
| 4 | 5.0 | 0.5 | 1.0 | 0.1 | 1.024 \pm 0.067 |
| 5 | 5.0 | 1.0 | 1.5 | 0.1 | 0.952 \pm 0.050 |
| 6 | 5.0 | 1.5 | 0.5 | 0.1 | 1.609 \pm 0.257 |
| 7 | 7.5 | 0.5 | 1.5 | 0.1 | 1.150 \pm 0.023 |
| 8 | 7.5 | 1.0 | 0.5 | 0.1 | 1.470 \pm 0.174 |
| 9 | 7.5 | 1.5 | 1.0 | 0.1 | 1.099 \pm 0.060 |
| K ₁ | 1.078 | 1.116 | 1.417 | | |
| K ₂ | 1.195 | 1.129 | 1.029 | | |
| K ₃ | 1.240 | 1.268 | 1.066 | | |
| R | 0.162 | 0.152 | 0.388 | | |

本研究中基于单因素培养实验,进一步采用正交试验方法,分别确定适合菌株 *Eurotium* sp. JW043 菌丝生长以及产孢量提高的培养基成分组成.方差值 R 大小表明该因素对于产物的影响程度大小,并根据各水平产物含量平均值确定最适培养基组成.真菌的液体发酵过程中通常不产生或者只产生少量的孢子.本研究中液体发酵周期较长,发酵后期营养条件不足可能会导致孢子的产生.此外,已有木霉属真菌产孢子的最适液体培养条件探索相关研究^[18,19].碳源可以抑制孢子的产生^[16],而

改变培养基碳氮比例在一定程度上可以促进孢子的产生.本研究中最适合孢子产生培养基的碳源与最适合菌丝生长的培养基碳源相比下降了 30%,在一定程度上与前人研究结果一致.相对于无机氮源而言,有机氮更利于孢子的形成^[20],本研究中采用酵母浸膏作为产孢培养基的氮源,对于冠突散囊菌孢子的形成在一定程度上具有贡献作用.

3 结论

本研究从陕西泾阳茯茶中分离出一株“金花菌”,结合形态学和分子生物学鉴定方法确定其为散囊菌属真菌,命名为 *Eurotium* sp. JW043.并对其菌丝生长和产孢的培养基条件进行优化.通过单因素实验筛选蔗糖和酵母浸膏分别为培养基碳源和氮源;通过正交试验发现,适于该菌株孢子产生的培养基组成为 100 mL 培养基中含蔗糖 5.0 g、酵母浸膏 1.5 g、硫酸镁 0.5 g 和磷酸氢二钾 0.1 g;适于该菌株菌丝生长的培养基为 100 mL 培养基中含有蔗糖 7.5 g、酵母浸膏 1.5 g、硫酸镁 0.5 g 和磷酸氢二钾 0.1 g.本研究对于进一步开发菌株 *Eurotium* sp. JW043 为茯茶发酵剂,提高茯茶“发花”效率具有一定的应用价值.

参考文献

[1] 杨抚林,邓放明,赵玲艳,等.黑茶微生物学研究进展[J].微生物学杂志,2006,26(1):81-84.

[2] Fu J, Lv H, Chen F. Diversity and variation of bacterial community revealed by Miseq sequencing in Chinese dark teas[J]. Plos One, 2016, 11(9):e0162719.

[3] Xu J, Hu F L, Wang W, et al. Investigation on biochemical compositional changes during the microbial fermentation process of Fu brick tea by LC-MS based metabolomics. [J]. Food Chemistry, 2014, 186:176-184.

[4] 周长兴,邓永亮.泾渭茯茶加工过程中化学成分的变化[J].茶业通报,2015,37(2):86-90.

[5] 秦俊哲,罗冰,殷红,等.人工接种发花对茯砖茶主要质量指标的影响[J].陕西科技大学学报(自然科学版), 2014, 32(3):97-100.

[6] 秦俊哲,刘凯利,黄亚亚,等.茯砖茶人工接种发酵过程主要功效成分的变化[J].食品与发酵工业,2016,42(12):90-93.

[7] Nilsson R H, Kristiansson E, Ryberg M, et al. Intraspecific ITS variability in the kingdom fungi as expressed in the international sequence databases and its implications for molecular species identification[J]. Evolutionary Bioinformatics, 2008, 4(4):193-201.

[8] 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,2013,2013(2):606480.

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

[10] 仓道平,温琼英. 茯砖茶发酵中优势菌与有害菌类的分离鉴定[J]. 茶叶通讯,1981(3):14-16.

[11] 温琼英. 茯砖茶中优势菌的种名鉴定[J]. 中国茶叶,1990(6):2-3.

[12] 齐祖同,孙曾美. 茯砖茶中优势菌种的鉴定[J]. 菌物学报,1990,9(3):176-179.

[13] 张国林,苏远科,沈海英,等. 16S rRNA/ITS 基因序列分析与微生物分类鉴定及其在药品微生物质量控制中的应用[J]. 中国现代应用药学,2017,34(10):1 489-1 495.

[14] 房蕊,蒋波,范一灵,等. ITS 序列分析在药品微生物检验中真菌鉴定与控制中的应用研究[J]. 药物分析杂志,2011,31(2):302-305.

[15] 黄东红,郑友限,潘少敏,等. 泉州市 6 例布鲁菌病的微生物生化鉴定及分子生物学确认[J]. 福建医科大学学报,2014,48(2):125-127.

[16] 朱炎平,邱君志,谢雪钦,等. 碳源、氮源、金属离子和维生素对虫生真菌粉虱座壳孢孢子萌发、菌丝生长和产孢的影响[C]//中国第六届海峡两岸菌物学学术研讨会. 乌鲁木齐:新疆大学,2004:119-123.

[17] 何宁,高峰. 不同碳氮源对山楂叶悬钩子炭疽病病菌生长的影响[J]. 黑龙江农业科学,2012(5):68-70.

[18] Li Y Q,Song Kai,Chen J,et al. 哈茨木霉菌 SH2303 高产厚垣孢子液体发酵优化[J]. Journal of Zhejiang University-Science B(Biomedicine & Biotechnology),2016,17(8):619-627.

[19] 武为平,陈捷,李雅乾,等. 棘孢木霉产厚垣孢子的液体发酵条件研究[J]. 上海交通大学学报(农业科学版),2013,31(6):19-23.

[20] 王爽,李新民,刘春来,等. 不同碳、氮源对球孢白僵菌生长及产孢的影响[J]. 黑龙江农业科学,2013(8):47-50.

【责任编辑:陈佳】

(上接第 27 页)

[5] Jaiswal D,Pandey J. Impact of heavy metal on activity of some microbial enzymes in the riverbed sediments: Ecotoxicological implications in the ganga river (India) [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018, 46(3): 104-115.

[6] 邢奕,张莹莹,司艳晓,等. 铁矿区重金属污染对土壤微生物代谢活性的影响[J]. 环境科学研究,2015,28(12): 1 879-1 886.

[7] 寇明旭,刘全阳. 金属离子对活性污泥微生物影响研究进展[J]. 山西建筑,2007,33(5):176-177.

[8] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 4 版. 北京:中国环境科学出版社,2009:15-56.

[9] 李今,吴振斌,贺峰. 生物膜活性测定中 TTC-脱氢酶活性测定法的改进[J]. 吉林大学学报(自然科学版),2005,26(1):37-39.

[10] 周恢,左永生,赵怀颖,等. MBR 中污泥脱氢酶活性测定方法的改进[J]. 中国环保产业,2006,12(3):31-33.

[11] 荣宏伟,李健中,张可方. 铜对活性污泥微生物活性影响研究[J]. 环境工程学报,2010,4(8):1 709-1 713.

[12] Thiele Bruhn S,Iris Contanze B. Effects of sulfonamide and tetracycline antibiotics on soil microbial activity and microbial biomass[J]. Chemosphere, 2015, 59(4): 457-465.

[13] 王静,黄申斌,江敏,等. 抗生素类污染物对活性污泥酶活的影响研究[J]. 环境污染与防治,2011,33(12):28-31.

[14] 喻婷. 腐殖酸与金属离子及二者协同作用对光降解壬基酚的影响[D]. 沈阳:辽宁大学,2016.

[15] R. Jayakumar, M. Rajasimman, C. Karthikeyan. Sorption of hexavalent chromium from aqueous solution using marine green algae *halimeda gracilis*: Optimization, equilibrium, kinetic, thermodynamic and desorption studies [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2014,83(1):1 261-1 274.

[16] Jessica Fogel, Thomas Kelly, Richard Charnigo. Predictors of the response to oral 9-THC in regular cannabis users: Focus on sex differences[J]. Drug and Alcohol Dependence, 2015, 46(3): 279-280.

【责任编辑:陈佳】

* 文章编号:2096-398X(2018)04-0042-05

β-环糊精对黄曲霉毒素 B₁ 的荧光增敏效应研究

易建华, 宁建琴, 宋宏新, 郭 芮, 徐 丹, 吴丹丹, 卫梦绮, 李亚俊

(陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:研究了 β-环糊精(β-CD)浓度、金属离子、脂肪醇、温度、pH、超声时间等因素对 β-CD 增强黄曲霉毒素 B₁ (AFB₁) 荧光的影响,并根据 Benesi-Hildebrand 法和热力学方法分析了 AFB₁-β-CD 包合物的包合特性.结果显示:增大 β-CD 浓度、添加 Hg²⁺ 和异丙醇均能促进 β-CD 对 AFB₁ 的荧光增敏作用,且低温和酸性体系有利于包合反应的进行,但超声处理对包合反应无显著影响;该包合反应是放热反应且能自发进行,AFB₁ 与 β-CD 在 25 ℃下包合效果最好,包合比为 1 : 1,包合常数 $K = 3.68 \times 10^7$ L/mol, $\Delta S = -0.11$ kJ/mol、 $\Delta H = -74.03$ kJ/mol、 $\Delta G = -42.38$ kJ/mol.

关键词:β-环糊精; 黄曲霉毒素 B₁; 荧光增强; 包合特性

中图分类号:R155.5 **文献标志码:** A

The research of fluorescence enhancement effect of aflatoxin B₁ by β-cyclodextrin

YI Jian-hua, NING Jian-qin, SONG Hong-xin, GUO Rui,
XU Dan, WU Dan-dan, WEI Meng-qi, LI Ya-jun

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

Abstract: The effect of β-cyclodextrin (β-CD) concentration, metal ions, aliphatic alcohols, temperature, pH and ultrasonic time on the aflatoxin B₁ (AFB₁) fluorescence enhanced by β-CD were studied. In addition, the inclusion characteristics of AFB₁-β-CD were analyzed by Benesi-Hildebrand method and thermodynamics method. Results showed that increasing the β-CD concentration, adding Hg²⁺ and isopropyl alcohol could promote the fluorescence enhancement effect of AFB₁ by β-cyclodextrin, the low temperature and acid system were favor to inclusion reaction; However, the ultrasonic time had little effect on the inclusion reaction. The reaction is exothermic and spontaneous, inclusion had the best effect at 25 ℃, the inclusion ratio is 1 : 1, the inclusion constant $K = 3.68 \times 10^7$ L/mol, $\Delta S = -0.11$ kJ/mol, $\Delta H = -74.03$ kJ/mol, $\Delta G = -42.38$ kJ/mol.

Key words: β-cyclodextrin; aflatoxin B₁; fluorescence enhancement; inclusion characteristics

* 收稿日期:2018-04-11
基金项目:陕西省科技厅农业科技创新与攻关计划项目(2015YN002); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ12-19)
作者简介:易建华(1971—),女,河南信阳人,教授,博士,研究方向:油脂与蛋白质化学

0 引言

AFB₁ 是黄曲霉、寄生曲霉等产毒菌株分泌的强致癌性真菌毒素,已被国际癌症研究机构(IARC)定为 I 类致癌物^[1]。为保障公众健康,食品安全相关监管机构必须要对食品与饲料中 AFB₁ 含量进行监测与控制。目前 AFB₁ 常用的检测方法有免疫分析法、仪器分析法,其中免疫分析法简便、快速,但容易出现假阳性;而仪器分析法虽然准确,但普通人较难掌握,因此急需开发一些简便、准确、灵敏的检测技术。AFB₁ 具有荧光性,可根据这一特性开发新型检测方法,但 AFB₁ 在溶剂中易发生荧光猝灭现象,导致检测灵敏度降低,只有增强其荧光强度才能提高检测灵敏度。研究发现 AFB₁、黄曲霉毒素 Q₁、姜黄素、阿霉素等弱极性化合物能进入 β-CD 的空腔内形成包合物。包合物的形成既增大了弱极性化合物的溶解性,又避免了溶剂对这些物质的荧光猝灭作用,使其荧光性大大增强^[2-10]。因此,本实验拟研究影响 β-CD 增强 AFB₁ 荧光强度的因素,并且通过 Benesi-Hildebrand 法、热力学方法分析包合物的包合特性,为食品中 AFB₁ 高灵敏检测方法的建立提供理论支持。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

Costar 96 微孔板,美国康宁公司;AFB₁ 标准品,美国 sigma 公司;β-CD(分析纯),天津科密欧化学试剂有限公司;甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇均为分析纯,天津天力化学试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

Varioskan Flash 全波长扫描式多功能读数仪,赛默飞世尔科技公司;数控超声波清洗器(KQ-250DE),昆山市超声仪器有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 不同因素对 β-CD 增强 AFB₁ 荧光强度的影响

(1)β-CD 浓度对 β-CD 增强 AFB₁ 荧光强度的影响

取 40 μL 500 μg/L AFB₁ 标准液于微孔板中,分别加入 160 μL 浓度为 2.0×10^{-2} 、 1.5×10^{-2} 、 1.25×10^{-2} 、 1.0×10^{-2} 、 5.0×10^{-3} 、 2.5×10^{-3} 、 1.0×10^{-3} 、 5.0×10^{-4} mol/L 的 β-CD 溶液,混匀放置 1 min,于激发波长 365 nm,发射波长 440 nm,狭缝 5 nm 条件下测定 AFB₁ 荧光强度,并每隔 10 min 测定一次,分析包合物稳定性,同时做只含 AFB₁ 标准品的试验,每组平行 3 次。

(2)温度对 β-CD 增强 AFB₁ 荧光强度的影响
按章节 1.3.1 中(1)所述制备 AFB₁-β-CD 包合物,分别在 20 °C、25 °C、30 °C、35 °C、40 °C、45 °C 下孵育 5 min,于激发波长 365 nm,发射波长 440 nm,狭缝 5 nm 条件下测定 AFB₁ 荧光强度,同时做只含 AFB₁ 标准品的试验,每组平行 3 次。

(3)金属离子对 β-CD 增强 AFB₁ 荧光性的影响

取 40 μL 500 μg/L AFB₁ 标准液于微孔板中,分别加入 160 μL 含 0.5×10^{-2} mol/L HgCl₂、NaCl、KCl、MgCl₂、FeCl₃、CaCl₂ 的 β-CD 溶液(β-CD 溶液浓度为 1.0×10^{-2} mol/L),于激发波长 365 nm,发射波长 440 nm,狭缝 5 nm 条件下测定 AFB₁ 荧光强度,同时做不加金属离子的对照试验和只含 AFB₁ 标准品的试验,每组平行 3 次。

(4)pH 对 β-CD 增强 AFB₁ 荧光性的影响

取 40 μL 500 μg/L AFB₁ 标准液于微孔板中,分别加入 160 μL pH 为 5、6、7、8 的 β-CD 溶液(β-CD 溶液浓度为 1.0×10^{-2} mol/L),于激发波长 365 nm,发射波长 440 nm,狭缝 5 nm 条件下测定 AFB₁ 荧光强度,同时做不调 pH 的对照试验和只含 AFB₁ 标准品的试验,每组平行 3 次。

(5)脂肪醇对 β-CD 增强 AFB₁ 荧光性的影响

取 40 μL 500 μg/L AFB₁ 标准液于微孔板中,分别加入 80 μL 甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇,然后每孔再加入 80 μL 的 β-CD 溶液(β-CD 溶液浓度为 1.0×10^{-2} mol/L),于激发波长 365 nm,发射波长 440 nm,狭缝 5 nm 条件下测定 AFB₁ 荧光强度,同时做不加脂肪醇的对照试验和只含 AFB₁ 标准品的试验,每组平行 3 次。

(6)超声时间对 β-CD 增强 AFB₁ 荧光性的影响

将 40 μL 500 μg/L AFB₁ 标准液与 160 μL 1.0×10^{-2} mol/L 的 β-CD 溶液混合,分别超声 1 min、5 min、10 min、15 min、20 min、25 min、30 min、35 min、40 min、45 min,于激发波长 365 nm,发射波长 440 nm,狭缝 5 nm 条件下测定 AFB₁ 荧光强度,同时做不超声的对照试验和只含 AFB₁ 标准品的试验,每组平行 3 次。

1.3.2 AFB₁-β-CD 包合物的特性研究^[11]

(1)AFB₁-β-CD 包合物包合比及包合常数的测定

结合章节 1.3.1 中(1)的实验结果,根据改进的 Benesi-Hildebrand 方程计算包合比和包合常数:

$$[\text{AFB}_1]/(F - F_0) = 1/[\beta\text{-CD}] \cdot K \cdot \alpha + 1/\alpha \quad (1)$$

式(1)中: F_0 和 F 分别为加入 β -CD前后溶液的荧光强度; α 为常数; $[\text{AFB}_1]$ 和 $[\beta\text{-CD}]$ 分别为 AFB_1 和 β -CD的总浓度; K 是包合常数。

(2) AFB_1 与 β -CD包合反应热力学常数的测定

结合章节 1.3.1 中(2)的实验结果,根据范德霍夫方程 $\ln K = -\Delta H/RT + \Delta S/R$,以各温度条件下的 $\ln K$ 对温度的倒数($1/T$)进行线性回归,根据直线的斜率和截距可求得包合物形成过程中的热力学参数: ΔH 和 ΔS ;再根据热力学定律: $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$,可求得包合反应的 ΔG , R 为气体常数,约为 $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。

1.4 数据处理

实验所得数据采用 OriginPro 8.0 软件进行处理与分析。

2 结果与讨论

2.1 β -CD 浓度对 AFB_1 荧光增强的影响

添加不同浓度 β -CD 后, AFB_1 荧光强度显著增大,如图 1 所示,随着 β -CD 浓度的增加, AFB_1 荧光强度逐渐增大。 AFB_1 在疏水作用、范德华力、氢键等非共价键的作用下,进入 β -CD 的空腔中,避免了与溶剂分子的碰撞,降低了荧光的猝灭。当 β -CD 浓度为 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 时 AFB_1 荧光增强效果最明显,增强倍数最大,达到 5.99 倍;而 β -CD 浓度大于 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 时,增强作用略有降低并趋于平衡,因此为达到最大的荧光增敏效果,应将 β -CD 浓度调整为 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 。

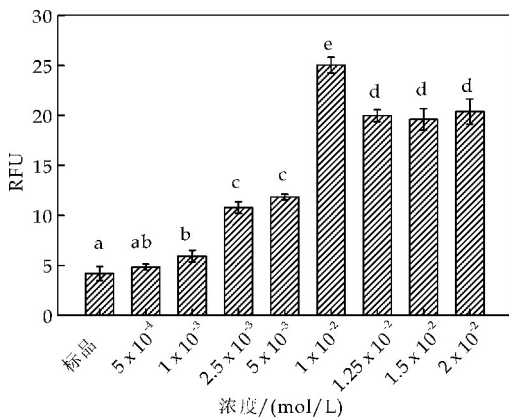


图 1 不同浓度 β -CD 对 AFB_1 荧光强度的影响

2.2 不同浓度 β -CD 下 AFB_1 荧光增强作用稳定性

AFB_1 与 β -CD 超分子体系荧光的稳定性如图 2 所示。虽然放置时间延长,但超分子体系的荧光强度基本未改变,这与前人研究结果一致,说明

AFB_1 溶液中加入不同浓度的 β -CD 后,二者能够快速反应形成包合物,且所生成的包合物在长时间能保持稳定;如张敏等^[6,11]研究发现室温条件下 AFB_1 与 β -CD 混合摇匀放置 1 min 荧光强度即可稳定,且长时间内保持稳定。

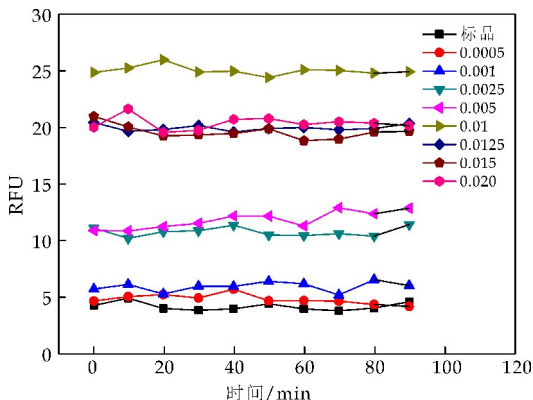


图 2 β -CD- AFB_1 包合物的稳定性

2.3 不同温度对 AFB_1 - β -CD 荧光强度的影响

温度对包合反应的影响如图 3 所示。加入不同浓度的 β -CD 后,随着温度的逐渐升高, β -CD 对 AFB_1 荧光强度的增敏作用逐渐降低,数据显示下降了 $16.4\% \sim 45.26\%$,说明室温条件有利于包合反应的进行。张敏等^[11]、马良等^[12]通过对 β -CD 与 AFB_1 、 AFG_1 包合反应的热力学研究,发现该反应是一个放热反应,低温利于包合物形成。因此为达到最大的荧光增敏效果,应将包合温度设定为 $20^\circ\text{C} \sim 25^\circ\text{C}$ 。

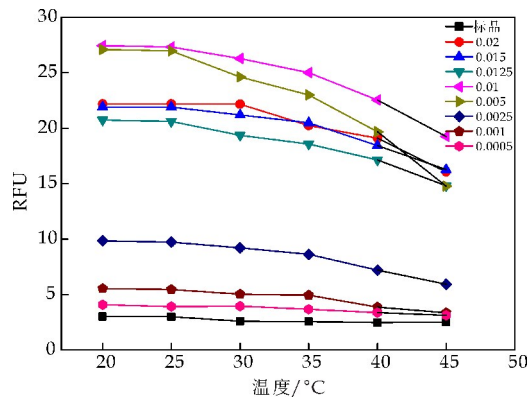


图 3 温度对 AFB_1 - β -CD 包合物荧光强度的影响

2.4 不同金属离子对 AFB_1 - β -CD 荧光增强效应的影响

金属离子在不同程度上会影响 β -CD 增强 AFB_1 荧光强度的效果,如图 4 所示。 Fe^{3+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 减弱了荧光增强的作用,其中以 Fe^{3+} 的减弱作用最大;而 Hg^{2+} 对 β -CD 增敏 AFB_1 荧光有协同作用,显著增强 AFB_1 的荧光强度,同时发现 Hg^{2+} 使 AFB_1 的荧光光谱略红移,而其他

金属离子基本未改变 AFB₁ 的荧光光谱. 张敏等^[6]发现 Hg²⁺ 能够与 AFB₁ 形成金属螯合物, 明显提高 AFB₁ 的荧光强度, 分析可能是由于 Hg 属于过渡金属元素, 易形成配位数为 6 的配合物, 其几何构型通常是相当于 6 个配位原子占据八面体或变形八面体的角顶, 增强了 AFB₁-Hg²⁺ 共轭平面, 加大了刚性结构. 因此为提高 β-CD 对 AFB₁ 荧光性的增强作用, 应向反应体系添加 Hg²⁺.

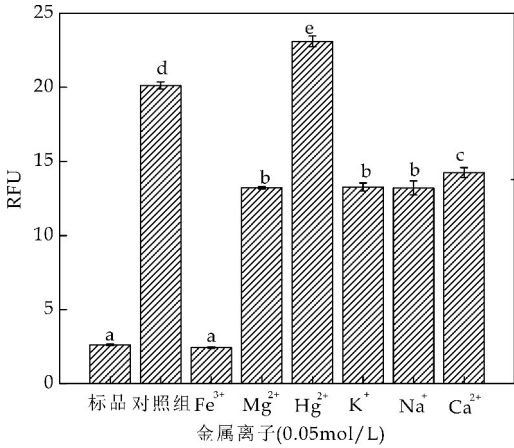


图 4 不同金属离子对 AFB₁-β-CD 体系荧光强度影响

2.5 pH 对 AFB₁-β-CD 荧光增强效应的影响

pH 对 AFB₁-β-CD 荧光增强效应的影响如图 5 所示. 将超分子反应体系 pH 调整到 5~8 时, 能增强 β-CD 对 AFB₁ 荧光增敏效果, 使增强效果从 6.58 倍增加到 7.83~8.17 倍. 这可能是由于用不同 pH 磷酸盐缓冲液配制 AFB₁ 和 β-CD 溶液, 使得包合物体系中的离子强度增加, 导致荧光增强效果略有增加. 因此为达到最大的荧光增敏效果, 应将反应体系 pH 调整为 6.

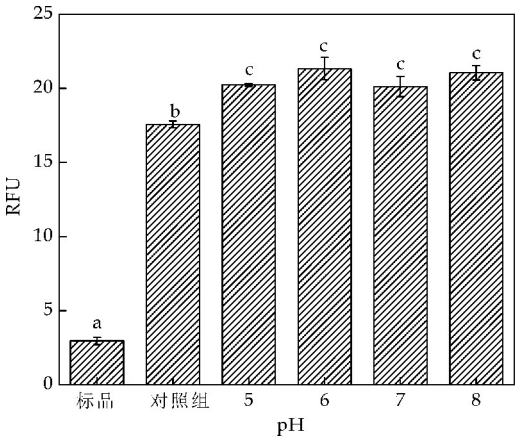


图 5 pH 对 AFB₁-β-CD 体系荧光强度影响

2.6 脂肪醇对 AFB₁-β-CD 荧光增强效应的影响

超分子反应体系中加入脂肪醇后, 会改变体系的微环境, 影响 β-CD 对 AFB₁ 的荧光增敏效果. 如

图 6 所示, 甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇对 β-CD 增强 AFB₁ 荧光强度的效果有促进作用, 但正丁醇有减弱作用. 在脂肪醇存在下, AFB₁ 荧光光谱蓝移, 说明电子跃迁的能量增大, 醇羟基能与环糊精端口形成氢键而减小其微环境的极性, 使 AFB₁ 更容易进入环糊精腔中, 醇分子的烷基链越长, 形成氢键能力越大, 使空腔微极性减小得越多, 但由于正丁醇的空间位阻较大, 使 AFB₁ 不能全部进入环糊精腔中, 就已经封口, 所以正丁醇具有减弱荧光增强效果的作用^[13]. 因此为达到最大的荧光增敏效果, 应向反应体系添加异丙醇, 改变体系微环境.

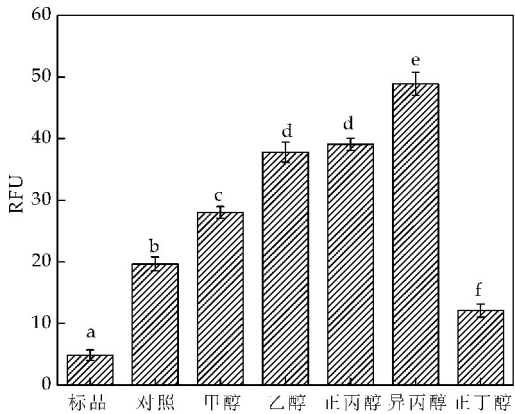


图 6 醇类物质对 AFB₁-β-CD 体系荧光强度影响

2.7 超声对 AFB₁-β-CD 荧光增强效应的影响

超声对 AFB₁-β-CD 荧光增强效应的影响如图 7 所示. 短时超声未影响 β-CD 对 AFB₁ 荧光强度的增敏作用, 但随着超声时间的延长, 体系的温度会逐渐上升, 而温度升高不利于包合反应的进行, 使 β-CD 对 AFB₁ 荧光增敏作用降低.

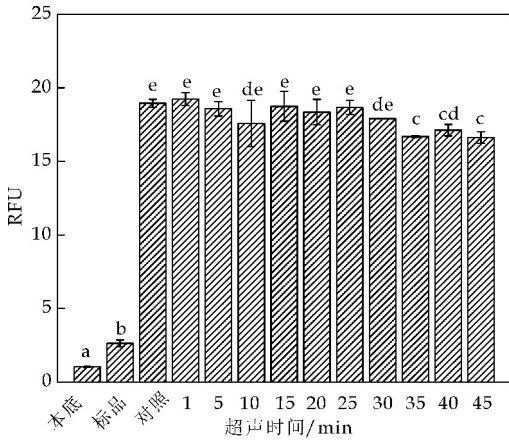


图 7 超声对 AFB₁-β-CD 体系荧光强度影响

2.8 AFB₁-β-CD 包合物的特性研究

根据改进的 Benesi-Hildebrand 方程计算包合比和包合常数, 如图 8 所示. [AFB₁]/(F-F₀) 对 1/[β-CD] 双倒数图呈线性关系, 说明 AFB₁ 与 β-

CD 只形成了 1 : 1 包合;由双倒数图计算得到包合常数,如表 1 所示.

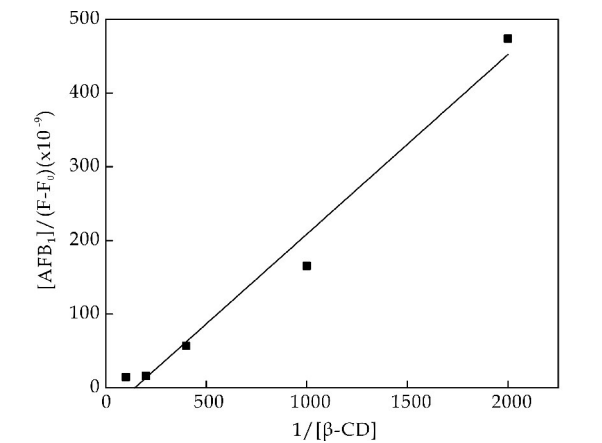


图 8 AFB₁-β-CD 双倒数图

| 表 1 AFB ₁ -β-CD 的包合常数和热力学参数 | | | | |
|----------------------------------------|----------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 温度/K | 包合常数 /(L/mol) | ΔG /(kJ/mol) | ΔH /(kJ/mol) | ΔS /(kJ/mol) |
| 298.5 | 3.68×10 ⁷ | -42.38 | | |
| 303.7 | 1.27×10 ⁷ | -41.83 | | |
| 308.9 | 6.95×10 ⁶ | -41.28 | -74.03 | -0.11 |
| 314.1 | 6.40×10 ⁶ | -40.73 | | |

由表 1 可知,ΔS = -0.11 kJ/mol,ΔH = -74.03 kJ/mol,ΔG 为 -42.38 kJ/mol 到 -40.73 kJ/mol,且随着温度的升高,K 值逐渐减小,说明包合物可能趋于离解,客体分子又从 β-CD 空腔内重新进入水相,包合物的稳定性降低.在本体系中,ΔG < 0 说明包合过程是一个自发的过程,ΔH < 0 说明反应是一个放热过程,ΔS < 0 说明分子几何形状引起的空间障碍,以及空腔对客体分子平移和旋转自由度的限制在包合过程中起着非常重要的作用^[14]; Amadasi 等^[15]利用计算氢键互做的 HINT 程序分析 AFB₁ 与 β-CD 的包合模型为: AFB₁ 的部分呋喃环进入了腔体,芳香环伸向溶剂并靠近腔体边缘,使得 AFB₁ 的羧基与 β-CD 羟基形成氢键.

3 结论

β-CD 对 AFB₁ 荧光增强作用受到很多因素的影响,其中 β-CD 浓度、温度、金属离子、脂肪醇和 pH 能显著影响 AFB₁-β-CD 的荧光强度,而超声对该体系荧光强度影响不大,具体表现为:随着 β-CD 浓度增加,体系荧光强度逐渐增大然后略减小并保持恒定;随着温度升高,β-CD 对 AFB₁ 荧光的增强作用逐渐减弱; Hg²⁺ 能提高体系荧光强度,而 Fe³⁺、Mg²⁺、K⁺、Na⁺、Ca²⁺ 能减弱体系荧光强度;弱酸性条件和异丙醇的添加能显著增强体系荧光强度.β-CD 对 AFB₁ 荧光增强的最佳条件:β-CD 浓度为 0.01 mol/L,异丙醇浓度为 50 % (v/v),HgCl₂ 浓度为 0.5×10⁻² mol/L,反应体系 pH 为 6,包合温度为 25 ℃. AFB₁ 与 β-CD 包合比为

1 : 1,包合常数 K = 3.68×10⁷ L/mol,包合过程的熵变 ΔS = -0.11 kJ/mol、焓变 ΔH = -74.03 kJ/mol 及自由能变化 ΔG = -42.38 kJ/mol,说明包合反应是放热反应且能自发进行,焓变是形成超分子包络物的主要驱动力.

参考文献

[1] IARC. Some naturally occurring substances; Food items and constituents, heterocyclic aromatic amines and mycotoxins[J]. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, 1993, 56: 489-521.

[2] 张敏, 张宇昊, 马良. β-环糊精及其衍生物的荧光增敏作用研究进展[J]. 食品科学, 2011, 32(1): 297-301.

[3] Chiavaro E, Dall'Asta C, Galaverna G, et al. New reversed-phase liquid chromatographic method to detect aflatoxins in food and feed with cyclodextrins as fluorescence enhancers added to the eluent[J]. Journal of Chromatography A, 2001, 937(1-2): 31-40.

[4] Dall'Asta C, Ingletto G, Corradini R, et al. Fluorescence enhancement of aflatoxins using native and substituted cyclodextrins[J]. Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry, 2003, 45(3-4): 257-263.

[5] Franco C M, Fente C A, Vazquez B I, et al. Interaction between cyclodextrins and aflatoxins Q₁, M₁ and P₁ fluorescence and chromatographic studies[J]. Journal of Chromatography A, 1998, 815(1): 21-29.

[6] 张敏, 张宇昊, 马良. β-环糊精及其衍生物、金属离子协同增敏黄曲霉毒素 B₁ 的荧光光谱分析及应用研究[J]. 分析化学研究简报, 2011, 39(11): 1 907-1 911.

[7] 刘雪芬, 李培武, 张文, 等. 环糊精对花生黄曲霉毒素 B₁ 荧光增强作用与应用研究[J]. 中国油料作物学报, 2010, 32(4): 546-550.

[8] 李香, 林秀丽. β-环糊精及其衍生物对姜黄素的增溶和荧光增强作用[J]. 中国医药工业杂志, 2008, 39(3): 194-198.

[9] 张跃华, 王南平, 张其平, 等. β-环糊精与阿霉素相互作用荧光光谱[J]. 应用化学, 2011, 28(3): 343-348.

[10] 姚倩芳, 程文玉, 尹梅贞. 基于大环分子的主客体超分子荧光探针[J]. 应用化学, 2017, 34(12): 1 344-1 354.

[11] 张敏, 郭婷, 刘馨, 等. β-环糊精及其衍生物对黄曲霉毒素 B₁ 荧光增强机理研究[J]. 食品科学, 2012, 33(15): 28-33.

[12] 马良, 张敏, 张宇昊, 等. 黄曲霉毒素 G₁ 与 β-环糊精及其衍生物超分子体系的荧光光谱研究[J]. 食品科学, 2012, 33(12): 143-148.

[13] 江宝云, 黄贤智, 陈国珍. 荧光光谱和吸收光谱研究脂肪醇与 β-环糊精的相互作用[J]. 物理化学学报, 1991, 7(3): 289-293.

[14] Periasamy R, Kothainayaki S, Rajamohan R, et al. Spectral investigation and characterization of host-guest inclusion complex of 4,4'-methylene-bis (2-chloroaniline) with beta-cyclodextrin [J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 114(16): 558-566.

[15] Amadasi A, Dall'Asta C, Ingletto G, et al. Explaining cyclodextrin-mycotoxin interactions using a natural force field[J]. Bioorganic & Medicinal Chemistry, 2007, 15(13): 4 585-4 594

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2018)04-0047-05

陕西茯茶中“金花菌”的 ITS 序列特性分析

吕嘉枋, 孟雁南, 史朝烨, 罗 潇

(陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:从陕西茯茶中分离纯化得到 6 株“金花菌”,以冠突散囊菌标准菌株为对比,提取 7 株菌的 DNA,以真菌通用引物 ITS1 及 ITS4 扩增提取得到的基因,PCR 产物经凝胶电泳纯化后进行基因测序,并对测定的 ITS 基因序列进行同源性分析及聚类分析.结果表明:分离纯化的 6 株菌与标准菌株 ITS 区域具有高度的同源性,根据 ITS 序列,分离纯化的 6 株菌可能为针刺曲霉(*Aspergillus spiculosus*)、阿姆斯特丹曲霉(*Aspergillus amstelodami*)、谢瓦曲霉(*Aspergillus chevalieri*).

关键词:茯砖茶; 金花菌; ITS 序列分析

中图分类号:Q939.5 **文献标志码:** A

Analysis of the characteristics of ITS sequences of "JinHua" fungus in Shaanxi Fuzhuan tea

LV Jia-li, MENG Yan-nan, SHI Zhao-ye, LUO Xiao

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

Abstract:Six strains of "JinHua" fungus were isolated and purified from Fuzhuan tea in Shaanxi,the standard strains of Eurotium cristatum were used as comparison. The DNA of 7 strains was extracted,and the extracted genes were amplified by universal primers ITS1 and ITS4. The PCR product was purified by gel electrophoresis followed by gene sequencing and homology analysis was performed on the determined ITS gene sequences. The results showed that the isolated and purified 6 strains had high homology with the ITS region of the standard strain. According to the ITS sequence,the 6 strains might be *Aspergillus spiculosus*, *Aspergillus amstelodami*, *Aspergillus chevalieri*.

Key words:Fuzhuan tea; “JinHua” fungus; ITS sequence analysis

0 引言

金花菌是产生有性型,即子囊孢子阶段和无性型,即分生孢子阶段的多型真菌^[1,2],是茯砖茶中的优势菌群,能在茯砖茶内部产生大量肉眼可见的金黄色颗粒^[3],是该菌在茯砖茶中产生的有性闭囊壳,俗称金花,对茯砖茶风味的形成具有重要作用^[4],金花菌的数量也是衡量茯砖茶品质的重要依

* 收稿日期:2018-01-11
基金项目:国家自然科学基金项目(81701981)
作者简介:吕嘉枋(1964—),女,陕西三原人,教授,研究方向:应用微生物学

据.

自 1990 年齐祖同将冠突散囊菌正式命名后^[1],研究者对不同茯砖茶来源的“金花菌”进行了分类鉴定.黄浩等^[5,6]根据菌落菌体形态特征和 ITS 序列分析将散茶发花中金花菌鉴定为冠突散囊菌(*Eurotium cristatum*),无性型为针刺曲霉(*Aspergillus spiculosus* Blaser).

而近年来的研究发现,茯砖茶中的金花菌具有多样性^[7],是由一群形态特征相似、生理生化相近的菌群组成.胡治远等^[8]对湖南地区茯砖茶样中的金花菌进行分离鉴定发现其中金花菌有冠突散囊菌、谢瓦散囊菌、肋状散囊菌、阿姆斯特丹散囊菌和蜡叶散囊菌,之后又首次提出茯砖茶中的冠突散囊菌具有遗传多样性^[9];随后,王晗等^[10]对散囊菌的 NRPS 保守基因进行聚类研究分析时发现不同冠突散囊菌中的 NRPS 基因分布和基因数呈现出比较多样的变化,进一步说明了冠突散囊菌具有遗传差异;王文涛等^[11]认为散囊菌形态上的较大差异可能是由 ITS 序列变化引起,也有可能是由 NRPS 基因引起.

早期对茯砖茶中金花菌的鉴定主要是通过比较子囊孢子和分生孢子的特征,但金花菌的形态特征复杂,不同种之间仅有微小的差别,很难根据形态差异将茯砖茶中的金花菌鉴定至种.本研究拟通过对茯砖茶中分离得到的金花菌进行 ITS 序列特性分析,为茯砖茶中金花菌的鉴定提供一定理论依据.

1 材料与方法

1.1 实验菌种

M1:冠突散囊菌(*Eurotium cristatum*) CIC-C® 2 650,购于中国工业微生物菌种保藏管理中心;

M2~M7:由陕西科技大学微生物研究室从陕西所产茯砖茶中分离纯化得到.

1.2 主要培养基组成

改良察氏培养基(CZG):蔗糖 4.0 g,NaCl 5.0 g, K_2HPO_4 0.1 g, NH_4NO_3 0.3 g, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.05 g,琼脂 2.0 g,水 100 mL,于 121 °C、 1×10^5 Pa 灭菌锅中灭菌 30 min.

1.3 仪器与设备

3730XL 测序仪,Applied Biosystems;2720 thermal cycler 型 PCR 仪,Applied Biosystems;5810R 板式离心机,Eppendorf;JY04S-3C 凝胶成

像装置,北京君意东方电泳设备有限公司;JY300C Power Supply 电泳仪,北京君意东方电泳设备有限公司.

1.4 实验方法

1.4.1 菌株的菌落形态观察

将保存在斜面管中的 7 株菌株活化 24 h,分别接种于 CZG 培养基,置于 28 °C 下培养,每天观察和测量各菌株菌落形态、生长速度及菌落直径.

1.4.2 被检菌株的预处理

用已灭过菌的接种铲将 CZG 培养基上生长的“金花菌”菌丝体刮下,置于 1.5 mL 无菌离心管中待用.

1.4.3 基因组 DNA 提取

采用擎科货号为 TSP101 植物基因组 DNA 提取试剂盒进行金花菌 DNA 提取.具体方法如下:

取 50 mg 新鲜菌丝体置于无菌研钵中,加入液氮迅速将菌丝研磨成粉末;将研磨好的菌丝体迅速置于 1.5 mL 离心管中,加入 400 μ L GP1 缓冲液,涡旋振荡 1 min,65 °C 水浴 10 ~ 30 min,水浴过程中每隔 5 min 取出颠倒混匀以充分裂解;加入 150 μ L GP2 缓冲液,涡旋振荡 1 min,冰浴 5 min,12 000 rpm 离心 5 min;将上清转移至新的离心管中,加入上清等体积的无水乙醇,立即充分振荡混匀,液体全部转入吸附柱中,12 000 rpm 离心 30 s,弃废液;向吸附柱中加入 500 μ L 缓冲液 PW,12 000 rpm 离心 30 s,弃废液,将吸附柱放入收集管中;向吸附柱中加入 500 μ L 漂洗液,12 000 rpm 离心 30 s,弃废液,将吸附柱放入收集管中;重复两次后将吸附柱放回收集管中,12 000 rpm 离心 2 min,弃废液后将吸附柱在室温条件下放置 5 ~ 10 min,彻底晾干吸附材料中残余的漂洗液;取出核酸纯化柱,放入一个干净的离心管中,在吸附膜的中央处加入 65 °C 预热的 TE 缓冲液 100 μ L,室温放置 2 ~ 5 min,使 DNA 尽可能多得被洗脱,12 000 rpm 离心 2 min,将溶液收集到离心管中,−20 °C 保存.

1.4.4 PCR 扩增

采用真菌核糖体基因通用引物 ITS1(5'-TC-CGTAGGTGAACCTGCGG-3')和 ITS4(5'-TC-CTCCGCTTATTGATATGC-3')为引物,使用 2 \times TsingKEMasterMix(CodeNo.:TSE003)体系进行 PCR 扩增,同时以 dH₂O 做负对照.反应体系如表 1 所示.

表 1 PCR 扩增反应体系

| 试液 | 体积/ μ L |
|-----------------------------|-------------|
| 上述提取的基因组 DNA | 1 |
| 2 \times TsingKEMasterMix | 25 |
| 18S-FPrimer(10 μ M) | 1 |
| 18S-R Primer(10 μ M) | 1 |
| dH ₂ O | 22 |

扩增条件为:94 ℃ 预变性 5 min,94 ℃ 变性 30 s,50 ℃ 退火 30 s,72 ℃ 延伸 1 min,循环 30 次,最后 72 ℃ 延伸 10 min 后得 PCR 产物,扩增成功的 PCR 产物,用琼脂糖凝胶回收试剂盒回收.

1.4.5 PCR 产物纯化

PCR 扩增的产物进行 1.2% 琼脂糖凝胶电泳,电压 160 V,上样 2 μ L,采用溴化乙锭(EB)染色,凝胶成像仪中采集图像,图像必须保证条带清晰.之后将扩增成功的 PCR 产物进行序列分析.

1.4.6 序列测定

采用 BigDye[®] Terminator v3.1 试剂盒进行一代测序反应及纯化,反应体系如表 2 所示.

表 2 测序反应体系

| 试液 | 体积/ μ L |
|------------------------------------|-------------|
| PCR 纯化产物 | 1 |
| BigDye [®] Terminatorv3.1 | 2 |
| 12 μ L primer(3.2 μ M) | 1 |
| ddH ₂ O | 6 |

测序 PCR 热循环条件为:96 ℃,2 min \rightarrow (96 ℃,10 sec \rightarrow 50 ℃,10 sec \rightarrow 60 ℃,3 min) \times 30 cyle \rightarrow 4 ℃ 保温.之后使用 3730XL 测序仪测定序列并收集测定数据.

1.4.7 系统发育树的构建

将所测得的序列提交到 NCBI 数据库中进行同源性比对,将同源性较高的序列利用生物分析软件 Mega 对序列进行分析,并构建序列系统发育树.

2 结果与讨论

2.1 菌落形态特征

7 株菌的菌落形态特征如图 1 所示.对 7 株菌的形态学进行鉴定时发现,7 株菌在菌落形态上差异明显,M2 和 M5 菌株产生灰绿色分生孢子较多,无性繁殖特征较易出现,但 M5 在培养过程中菌落大小变化不大,菌落背面有褶皱;其余五株菌较易产生金黄色闭囊壳,M3、M4、M7 与标准菌株 M1 形态学相似,在培养过程中菌落颜色加深,由浅黄色逐渐变为橙红色,而 M6 菌落颜色一直为橄

榄黄色.

根据《中国真菌志》^[12],并结合形态学将 M2、M5 初步鉴定为谢瓦曲霉(*Aspergillus chevalieri*),M1、M3、M4、M7 初步鉴定为冠突散囊菌(*Eurotium cristatum*),无性型为针刺曲霉(*Aspergillus spiculosus*),M6 初步鉴定为阿姆斯特丹曲霉(*Aspergillus amstelodami*).

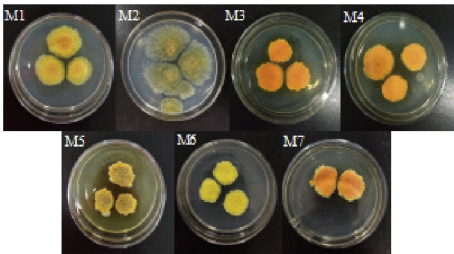


图 1 7 株菌的菌落形态特征

2.2 ITS 区域的 PCR 扩增

利用试剂盒法提取 7 株菌的 DNA,将提取出的基因组 DNA 作为模板,以 ITS1 和 ITS4 作为引物,进行 PCR 扩增,扩增产物经 1.2% 的琼脂糖凝胶电泳检测,结果如图 2 所示.由图 2 可以看出,七株菌的 PCR 产物始终只有一条条带出现,且位于同一水平线上,无拖尾现象出现,电泳条带较为清晰明亮,易于判别,说明提取的 DNA 是目的条带.所有的条带都在 500 bp 左右,差异不大.

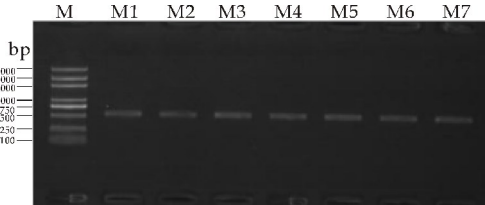


图 2 7 株菌的 ITS-PCR 产物电泳图

2.3 ITS 序列分析

从茯砖茶中分离出的 6 株菌 M2~M7 的基因序列测定结果如下,6 株菌株与标准菌株 M1 的分子序列完全相同,从分子序列可以看出七株菌实属同种.

M1-M7 ITS 序列:

AGGATCATTACCGAGTGC GGGCCCTCTGGG
TCCAACCTCCCATCCGTGTCTATCTGTACC
CTGTTGCTTCGGCGTGGCCACGGCCCCGCC
GGAGACTAACATTTGAACGCTGTCTGAAG
TTTGCAGTCTGAGTTTTT TAGTTAAACAAT
CGTTAAAACTTTCAACAACGGATCTCTT
GGTTCGGCATCGATGAAGAACGCAGCGA

AATGCGATAATTAATGTGAATTGCAGAAT
TCAGTGAATCATCGAGTCTTTGAACGCA
CATTGCGCCCCCTGGTATTCCGGGGGGGCA
TGCTGTCCGAGCGTCATTGCTGCCCTC
AAGCACGGCTTGTGTGTTGGGCTTCCGT
CCCTGGCAACGGGGACGGGCCCCAAAAG
GCAGTGGCGGCACCATGTCTGGTCTCTCG
AGCGTATGGGGCTTTGTACCCGCTCC
CGTAGGTCCAGCTGGCAGCTAGCCTCGC
AACCAATCTTTTAAACCAGGTTGACCT
CGGATCAGGTAGGGATACCCGCTGAAC
TAAGCAT

2.4 ITS 序列比对结果分析

将所测得的基因序列通过对 18S rDNA ITS 区域测序并在美国国家生物技术信息中心(National center ofbiotecclllology infomation, NCBI) 比对鉴定 ITS 区域,测序结果在 NCBI 数据库中进行 Nucleotide blast 比对及同源性搜索,菌株 M1~M7 ITS 片段为 518 bp,与数据库中针刺曲霉、阿姆斯特丹曲霉、谢瓦曲霉 ITS 序列相似度均达到 99.99%,比较结果如表 3 所示.

表 3 ITS 序列比对结果

| 编号 | Gene Bank 登录号 | BLAST 比对分析结果 | | | | 鉴定结果 |
|----|---------------|---------------------------------------------|--------|-----|-----|---------|
| | | 来源 | 相似性 /% | 分值 | 期望值 | |
| 01 | MG25 0442.1 | <i>Aspergillus spiculosus</i> strain AY796 | 99.99 | 957 | 0 | 针刺曲霉 |
| | | | | | | |
| 02 | KY26 0676.1 | <i>Aspergillus amstelodami</i> strain SW173 | 99.99 | 957 | 0 | 阿姆斯特丹曲霉 |
| | | | | | | |
| 03 | KY26 0669.1 | <i>Aspergillus amstelodami</i> strain SW116 | 99.99 | 957 | 0 | 阿姆斯特丹曲霉 |
| | | | | | | |
| 04 | MH03 7546.1 | <i>Aspergillus chevalieri</i> strain S3S143 | 99.99 | 957 | 0 | 谢瓦曲霉 |
| | | | | | | |

由表 3 可以看出,陕西茯砖茶中的金花菌可能为针刺曲霉、阿姆斯特丹曲霉、谢瓦曲霉中的一种.以 ITS 序列对金花菌进行分离鉴定具有很大的不确定性,只能通过 ITS 将茯砖茶中的金花菌鉴定为曲霉属,具体是哪个种,还需进行进一步的鉴定.赵仁亮等^[13]基于 rDNA-ITS 序列对茯砖茶中分离金花菌进行鉴定时也发现分离到的金花菌与属内

多个种的同源性均在 99% 以上.郭鹏豪等^[14]研究发现阿姆斯特丹散囊菌和冠突散囊菌由于 ITS 序列的高度同源性无法区分鉴定到种.

2.5 ITS 聚类分析

综合同源性比对结果,选择已知分类地位的菌株,并以橘青霉(*Penicillium citrinum*)、黑曲霉(*Aspergillus niger*)作为外源群,应用 MEGA5 软件中 Phylogeny 程序绘制系统发育树图.由图 3 可知,与 7 株“金花”菌同源性最高的已知分类地位的菌株为曲霉属.且 7 株菌与已知分类地位的不同种菌均聚为一枝,因此,由构建的整个系统发育树分析,从茯砖茶样中分离获得的 7 株“金花”菌均属于曲霉属曲霉组,即散囊菌属.

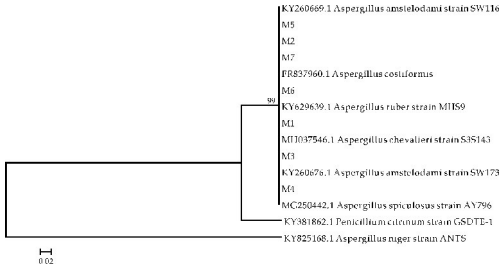


图 3 7 株“金花”菌基于 ITS 基因序列构建的系统发育树

由此也可说明,虽然 ITS 区域因其“种内保守,种间变异”的特征而广泛应用于真菌分类鉴定^[15],但其鉴定能力在不同种属间是存在差异的.Stephen W. Peterson^[16]根据形态学特征将 13 个曲霉属下种进行鉴定后,利用 ITS 序列及 MLST 对其进一步鉴定发现:曲霉属真菌的 ITS 序列并不总是唯一识别属种,有的不同种曲霉 ITS 序列相同,而有的同种曲霉却具有多种 ITS 基因型,但其 MLST 基因型在种间不重叠,可将 13 个曲霉鉴定至种;何亚涛等^[17]基于 NCBI 单基因 ITS 序列在属一级水平对散囊菌目系统发育进行了较为全面的研究,结果发现单基因 ITS 序列的分析结果与散囊菌目的 4 个科的分类结果并不完全一致;李颖等^[18]研究发现内转录间隔区对曲霉的种水平鉴定率要低于形态学方法,只能鉴定到曲霉属或曲霉某种,绝大多数无法鉴定菌株.

3 结论

本研究从陕西茯砖茶中分离得到的 6 株菌在形态上差异较为明显,且 3 株菌与冠突散囊菌标准菌株形态一致,根据《中国真菌志》,并结合形态学,

初步将 M2、M5 鉴定为谢瓦曲霉, M1、M3、M4、M7 鉴定为针刺曲霉, M6 鉴定为阿姆斯特丹曲霉。7 株菌 PCR 产物的电泳条带均处于同一水平线上, 分子量大小均为 500 bp, 差异不大, 且 7 株菌的 ITS 序列一致, 与 NCBI 中 *Aspergillus spiculosus*、*Aspergillus amstelodami*、*Aspergillus chevalieri* 的同源性均较高, 根据分子生物学和形态学鉴定结果, 陕西茯砖茶中分离得到的 6 株菌可能为针刺曲霉、阿姆斯特丹曲霉、谢瓦曲霉的一种。由此可以看出, ITS 序列对金花菌进行分离鉴定与形态学鉴定结果较为一致, 但只能通过 ITS 将茯砖茶中的金花菌鉴定为曲霉属, 在属以下的种分辨率不高。

综上所述, 茯砖茶中的金花菌在形态学方面差异较大, 但经 ITS 序列分析之后发现其实属同一种, 故而判断:

(1) 尽管不同来源的“金花”菌最终被鉴定为同种, 但其形态特征还是存在差异, 可能茯砖茶中的金花菌存在亚种或变种;

(2) 散囊菌属真菌中 rDNA 基因的 ITS1 和 ITS4 保守区可用于区分属间以及部分种间差别, 而不能很好地反映菌株乃至某些菌种之间的遗传多样性。若需进一步得到种水平信息, 则应结合分辨能力更高的基因进一步鉴定, 如可选择转录组水平的 β -微管蛋白基因、钙调节蛋白基因等, 或者可以进行多基因系统发育分析或全基因分析。

参考文献

[1] 齐祖同, 孙曾美. 茯砖茶中优势菌种的鉴定[J]. 真菌学报, 1990(3):176-179.

[2] 温琼英. 茯砖茶中优势菌的种名鉴定[J]. 中国茶叶, 1990(6):2-3.

[3] 丁 婷, 吕嘉桢. 茯砖茶中“金花”菌的研究进展[J]. 食品工业科技, 2012, 33(1):419-420, 425.

[4] 陈云兰. 茯砖茶“金花菌”的分类鉴定及其对茯砖茶品质的

影响[D]. 南京: 南京农业大学, 2004.

[5] 黄 浩, 刘仲华, 黄建安, 等. “发花”散茶中“金花”菌的分离鉴定[J]. 茶叶科学, 2010, 30(5):350-354.

[6] 黄 浩, 郑红发, 赵 熙, 等. 不同茶类发花茯茶中“金花”菌的分离、鉴定及产黄曲霉毒素分析[J]. 食品科学, 2017, 38(8):49-55.

[7] 王文涛. 茯砖茶中冠突散囊菌分类学研究[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2014.

[8] 胡治远. 湖南地区茯砖茶菌群多样性及发花工艺优化研究[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2012.

[9] 胡治远, 赵运林, 刘素纯, 等. 不同品种茯砖茶中优势微生物的分离鉴定[J]. 江西农业学报, 2011, 23(12):60-64.

[10] 王 晗, 王 永, 纪燕玲, 等. 分离自黑茶的散囊菌属真菌中的 NRPS 基因的检测和分布[J]. 微生物学通报, 2013, 40(3):464-475.

[11] 王文涛, 赵运林, 杨海君, 等. 基于形态学与 ITS 序列对冠突散囊菌多样性研究[J]. 中国农学通报, 2014, 30(24):310-315.

[12] 齐祖同. 中国真菌志(第五卷)——曲霉属及其相关有性型[M]. 北京: 科学出版社, 1997:4-15.

[13] 赵仁亮, 吴 丹, 姜依何, 等. 不同产区加工的茯砖茶中“金花”菌的分离及分子鉴定[J]. 湖南农业大学学报(自然科学版), 2016, 42(6):592-600.

[14] 郭鹏豪, 刘秀丽, 崔颖鹏, 等. 真菌通用引物 ITS1 和 ITS4 在丝状真菌鉴定中的价值评价[J]. 中国微生物学杂志, 2013, 25(8):922-924.

[15] 林晓民. 大型真菌的生态多样性及分子鉴定[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2004.

[16] Stephen W. Peterson. *Aspergillus* and *penicillium* identification using DNA sequences: Barcode or MLST? [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2012, 95(2):339-344.

[17] 何亚涛, 陈 倩, 陆梅颖, 等. 基于 NCBI 单基因 ITS 序列的散囊菌目系统发育学探讨[J]. 西北民族大学学报(自然科学版), 2017, 38(3):72-75.

[18] 李 颖, 郭莉娜, 徐英春. 内转录间隔区(ITS)序列分析技术对丝状真菌临床分离株鉴定能力的评估[J]. 中华微生物学和免疫学杂志, 2017, 37(8):607-610.

【责任编辑:陈 佳】

* 文章编号:2096-398X(2018)04-0052-05

复合酶解及大曲糖化对柿子出汁率 和还原糖度的影响

杨 辉, 荆 雄, 苏 文, 董腾达, 黄莎莎

(陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:柿子汁的获取是柿子酒、柿子醋生产的关键工序,其中出汁率和糖度低是产业化的瓶颈,为了提高柿子出汁率和糖度、延长生产周期,文中以陕西彬县的新鲜柿子为原料,采用催熟、复合酶酶解和大曲糖化等技术提取柿汁,研究了影响出汁率和糖度的因素,通过正交试验对复合酶解和糖化条件进行了优化,分析了酶解前后营养成分的变化.结果表明,复合酶解和大曲糖化可以提高柿汁的出汁率和糖度,在果胶酶用量 0.03%、纤维素酶用量 0.015%、酶解温度 50 ℃、对柿子果浆酶解 2.5 h,然后,在大曲用量 2 wt%、温度 60 ℃条件下糖化 2.5 h,柿子出汁率可达 64.43%、还原糖含量为 120.27 g/L、总酸含量为 1.72 g/L、总黄酮含量为 0.113 g/L、多酚含量为 0.218 g/L、维生素 C 含量为 0.060 g/L.与不经过酶解、糖化处理的柿子出汁率和还原糖含量相比分别提高了 25.85%和 51.87%,而其他营养成分则基本保持不变.

关键词:柿子; 出汁率; 酶解; 糖化; 正交试验
中图分类号:TS255.1 **文献标志码:**A

Effects of mix enzymolysis and saccharification of Daqu on juice yield and reducing sugar content of *persimmon*

YANG Hui, JING Xiong, SU Wen, DONG Teng-da, HUANG Sha-sha

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

Abstract:Preparation of *persimmon* juice is the key step and bottleneck for the technological development and industrialization of *persimmon* wine or vinegar,because it is very difficult to get a ideal *persimmon* juice with high sugar content and high juice yield. In order to enhance the rate of *persimmon* juice,reduction sugar content and extend the production time,in this paper,the fresh *persimmon* fruit from Bin County,Shaanxi Province,was used as a raw material to extract *persimmon* juice through artificial ripening,compound enzymolysis,Daqu saccharification and many other steps. The factors affecting *persimmon* juice rate and reduction sugar content were investigated. The technological conditions of the compound enzymolysis and Daqu saccharification were optimized by orthogonal experiment and the changes of some nutrimental component content during saccharification were analyzed. The results

* 收稿日期:2018-02-11
基金项目:陕西省科技厅技术创新引导专项基金项目(2017CG-003)
作者简介:杨 辉(1960—),男,陕西西安人,教授,博士生导师,研究方向:发酵工程、生物工程

showed that the compound enzymatic hydrolysis and Daqu saccharification can increase both the extraction rate of *persimmon* juice and the reducing sugar content. When the extraction conditions are the pectin enzyme dosage of 0.03%, cellulose enzyme dosage of 0.015%, enzymolysis temperature at 50 ℃, the *persimmon* fruit pulp was enzymolyzed for 2.5 h, the enzymolysis juice was obtained. Then under the condition of Daqu dosage is 2wt%, saccharification temperature at 60 ℃, the obtained juice was saccharified for 2.5 h, the *persimmon* juice yield could reach to 64.43%, the reducing sugar content is 120.27 g/L, total acid content is 1.72 g/L, total flavonoids content is 0.113 g/L, polyphenol content is 0.218 g/L, vitamin C content is 0.060 g/L. The rate of juice and reducing sugar content increase by 25.85% and 51.87% compared not enzymolysis and saccharification, and other nutrients are remain unchanged.

Key words: *persimmon*; juice yield; enzymatic hydrolysi; saccharification; orthogonal experiment

0 引言

柿子属准果仁类、柿科(Ebenaceae)柿属(Diospyros L.f.)植物,原产我国华中、华南一带. 柿子果实艳丽多汁,我国柿树栽培有三千多年的历史^[1],主要分布于黄河流域,其中以陕西、山西、河北、河南、山东五省为主. 柿子品种主要以涩柿为主,且涩柿在我国柿子加工中占主导地位. 柿子营养丰富,具有较高的食用价值及医疗保健功能. 据测定每百克鲜柿果中,含有丰富的糖、蛋白质、脂肪和碳水化合物等,主要营养成分含量见表 1 所示,此外还含有胡萝卜素和多种氨基酸^[2]. 柿子中含有丰富的甘露醇、葡萄糖、果糖、五环三萜类化合物、各种无机盐、维生素、鞣质、可溶性膳食纤维、类胡萝卜素和多酚类物质等^[3],研究表明这些物质具有降血脂、抗氧化、抗动脉硬化^[4]、预防心血管疾病的作用^[5].

表 1 柿营养成分的含量

| 种类 | 含量/g | 种类 | 含量/mg |
|-------|------|-------|-------|
| 糖 | 12 | 维生素 C | 16 |
| 蛋白质 | 0.62 | 维生素 A | 0.16 |
| 脂肪 | 0.57 | 钙 | 10 |
| 碳水化合物 | 15 | 铁 | 0.2 |
| 可溶性果胶 | 0.53 | 碘 | 80 |

柿子糖分含量高,营养成分丰富,民间多以柿子酿酒制醋,这也是柿子产业化发展的重要方向^[6]. 但目前多以小作坊为主^[7],采用自然成熟软化后对柿子进行加工,整个周期比较长,很难出汁,浪费极大,利用率远远低于欧美一些发达国家^[8]. 近年虽有规模较大的柿子酒、柿子醋企业兴起,其技术瓶颈仍是柿子的出汁率仅 20%左右,原料利用率低,单宁去除难. 本文以新鲜柿子为原料,采用复合酶酶解和糖化技术,在单因素试验基础上通过正交试验对酶解糖化工艺进行优化,以期提高柿子

的出汁率和还原糖含量,减少柿子资源的浪费,延长柿子深加工生产周期,研究中也对酶解过程中营养成分变化进行了分析.

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

八成熟鸡心黄柿,采摘于彬县;果胶酶、纤维素酶,上海源叶生物科技有限公司;大曲,彬县馨香酿造厂;硫酸铜、氢氧化钠、酒石酸钾钠、盐酸、草酸、没食子酸、芦丁标准品、2-6 二氯酚靛酚钠,天津市科密欧化学试剂有限公司.

1.2 仪器与设备

榨汁机,西安华讯得贸易有限公司;PL203 电子天平,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;恒温水浴锅,上海一恒科学仪器有限公司;PHS-3C 型 pH 计、磁力搅拌器,上海仪电科学器股份有限公司;SP-756P 紫外可见分光光度计,上海光谱仪器有限公司.

1.3 工艺流程及试验方法

1.3.1 提汁工艺流程

新鲜柿子→挑选→清洗→温水脱涩→打浆(柠檬酸调 pH 至 4.3)→酶解→过滤(计算出汁率)

1.3.2 试验方法

(1)酶解单因素试验

柿子经榨汁后取 500 g 果浆,以出汁率为指标,选择果胶酶用量、酶解温度和时间为单因素进行试验,其中果胶酶添加量分别选取果汁质量的 0、0.01%、0.02%、0.03%、0.04% 和 0.05%,于 50 ℃酶解 2 h;酶解温度分别为 35 ℃、40 ℃、45 ℃、50 ℃、55 ℃,在果胶酶用量 0.03%下酶解 2 h;酶解时间分别为 1 h、1.5 h、2 h、2.5 h、3 h,果胶酶用量 0.03%,酶解温度 50 ℃;在果胶酶酶解

最适条件下同时加入纤维素酶,其添加量选定柿汁的 0、0.01%、0.02%、0.03%、0.04%、0.05%,通过试验探讨纤维素酶对柿子出汁率的影响.

(2)酶解正交试验

在以上单因素试验基础上,进行 4 因素 3 水平酶解正交试验.酶解正交试验因素水平见表 2 所示.

表 2 酶解正交试验因素水平表

| 水平 | 因素 | | | |
|----|------------|-------------|-----------|-----------|
| | A 果胶酶/% | B 纤维素酶/% | C 温度/℃ | D 时间/h |
| 1 | 0.02 | 0.015 | 45 | 1.5 |
| 2 | 0.03 | 0.020 | 50 | 2 |
| 3 | 0.04 | 0.025 | 55 | 2.5 |

(3)糖化正交试验

酶解后的柿子汁还原糖含量比较低,根据预实验结果,以糖化后还原糖含量为指标,对酶解后的柿子汁进行大曲糖化正交试验,每组试验重复三次取平均值,因素水平见表 3 所示.

表 3 糖化正交试验因素水平表

| 水平 | 因素 | | |
|----|----------|--------|--------|
| | A 大曲/wt% | B 温度/℃ | C 时间/t |
| 1 | 1 | 55 | 1.5 |
| 2 | 2 | 60 | 2 |
| 3 | 3 | 65 | 2.5 |

1.3.3 分析检测方法

(1)出汁率计算^[9]

采用称重法,计算公式如式(1)所示.

出汁率(%) = $\frac{\text{柿浆重量} - \text{柿渣重量}}{\text{柿浆重量}} \times 100\%$ (1)

(2)还原糖含量测定

采用斐林试剂法测定还原糖^[10].

(3)总酸测定

采用电位滴定法测定果汁的总酸^[11].

(4)黄酮含量测定

通过绘制芦丁标准品曲线^[12]来测定黄酮含量.

(5)多酚含量测定

采用 Folin-酚法测定水果及其制品中总多酚含量^[13].

(6)维生素 C 含量测定

采用 2,6-二氯酚靛酚钠滴定法^[14].

1.4 数据处理与分析

每个试验样做 3 次平行,取其平均值,采用 Origin9 软件和正交助手 II v3.1 处理试验数据并对结果进行显著性方差分析.

2 结果与讨论

2.1 柿子酶解单因素实验

2.1.1 果胶酶添加量对柿子出汁率的影响

图 1 给出了果胶酶添加量对柿子出汁率的影响.结果表明,在果胶酶试验取值范围内,柿子出汁率有极大值,对应果胶酶用量为 0.05%,当果胶酶添加量介于 0.01%~0.03%时,出汁率明显上升,高于 0.03%时,出汁率上升缓慢,在 0.05%处达到最高.这是因为酶作用的底物有限,当加入少量的酶时,作用底物充足,上升很快,随着酶量的增加,底物出现不足,出汁率增长缓慢,直到最后保持不变,相对于果胶酶用量 0.05%而言,用量 0.03%的出汁率略低,基于成本方面的考量,确定最佳酶用量为 0.03%.

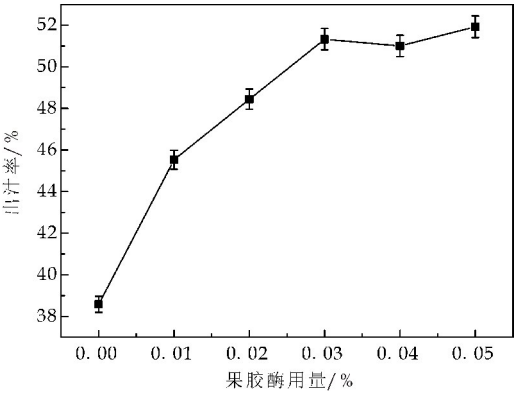


图 1 果胶酶制剂添加量对柿子出汁率的影响

2.1.2 酶解时间对柿子出汁率的影响

酶解是果胶大分子与果胶酶运动接触、分解和产物与酶分离的复杂过程,酶解时间是影响这些过程是否进行彻底的重要因素.图 2 显示了酶解时间对出汁率的影响.随着时间延长,柿子出汁率先上升,之后不再增长,当酶解时间为 2 h 时,出汁率达到最大,意味底物分解基本完成,所以确定酶解时间为 2 h.

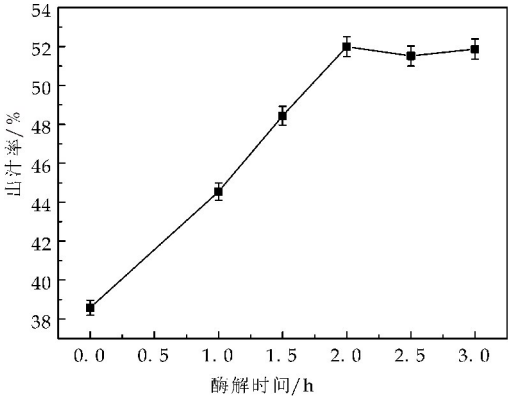


图 2 酶解时间对柿子出汁率的影响

2.1.3 酶解温度对柿子出汁率的影响

图 3 表示在加入 0.03%果胶酶,经 2 h 酶解时酶解温度对柿子出汁率的影响. 结果表明,温度对柿子出汁率的影响明显,出汁率最大值 52.66%出现在 50 ℃,事实上所有的酶都具有其最适的作用温度^[15],低于最适温度酶活力不足,而过高的酶解温度则导致酶中的重要组成蛋白质变性失活,出汁率下降. 当酶解温度为 50 ℃时,酶活力最高,出汁率最大,故 50 ℃为最佳酶解温度.

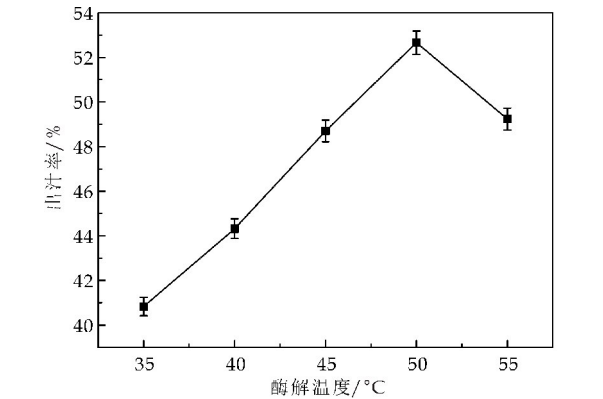


图 3 酶解温度对柿子出汁率的影响

2.1.4 纤维素酶添加量对柿子出汁率的影响

图 4 表示在果胶酶最佳作用条件下,不同纤维素酶添加量对柿子出汁率的影响. 由图 4 可知,加入纤维素酶之后,柿子出汁率得到了有效的提高,当酶添加量达到 0.02%时出汁率不再变化,增长趋势与果胶酶添加量对出汁率影响相似,都是由于后期底物不足导致. 因此选择 0.02%为最佳纤维素酶添加量.

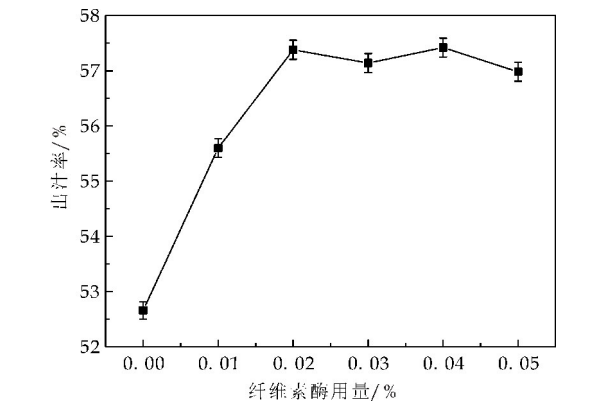


图 4 纤维素酶制剂添加量对柿子出汁率的影响

2.2 柿子酶解正交试验

在以上单因素试验基础上,对果胶酶用量(A)、纤维素酶用量(B)、酶解温度(C)、酶解时间(D)进行 4 因素 3 水平正交试验,通过测定出汁率来确定柿子最佳酶解条件. 正交结果见表 4 所示.

表 4 酶解正交试验结果

| 序号 | A | B | C | D | 出汁率/% |
|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 46.78 |
| 2 | 1 | 2 | 2 | 2 | 49.86 |
| 3 | 1 | 3 | 3 | 3 | 47.32 |
| 4 | 2 | 1 | 2 | 3 | 57.45 |
| 5 | 2 | 2 | 3 | 1 | 50.43 |
| 6 | 2 | 3 | 1 | 2 | 49.92 |
| 7 | 3 | 1 | 3 | 2 | 50.83 |
| 8 | 3 | 2 | 1 | 3 | 51.24 |
| 9 | 3 | 3 | 2 | 1 | 55.52 |
| K ₁ | 47.99 | 51.69 | 49.31 | 50.91 | |
| K ₂ | 52.60 | 50.51 | 54.28 | 50.20 | |
| K ₃ | 52.53 | 50.92 | 49.53 | 52.00 | |
| R | 4.613 | 1.177 | 4.964 | 1.800 | |

通过对表 4 进行极差分析可得,影响柿子出汁率的 4 个因素 A(果胶酶添加量)、B(纤维素酶添加量)、C(温度)、D(时间)的主次顺序为 C>A>D>B,温度和果胶酶的用量对出汁率影响较大,纤维素酶用量和酶解时间对出汁率影响较小. 优化得到的最佳组合为 A₂B₁C₂D₃,即果胶酶添加量为 0.03%、纤维素酶添加量为 0.015%、酶解温度为 50 ℃、酶解时间为 2.5 h. 在此条件下柿子的出汁率达到 57.45%.

2.3 糖化正交试验

经过酶解柿浆中还原糖含量比较低,不利于后期柿子酒发酵,因此在酶解后需要提高柿浆中还原糖的含量. 通过参考王长虹等^[16]对糖化酶作用条件的研究,本实验在此基础上利用大曲进行糖化正交试验确定最佳糖化条件,并且最终研究结果与其一致. 糖化正交试验结果见表 5 所示.

表 5 糖化正交试验结果

| 序号 | A | B | C | 出汁率/% | 还原糖含量/(g/L) |
|------------------|--------|--------|--------|-------|-------------|
| 1 | 1 | 1 | 1 | 59.42 | 103.87±2.46 |
| 2 | 1 | 2 | 2 | 61.94 | 108.81±3.91 |
| 3 | 1 | 3 | 3 | 60.58 | 107.88±1.34 |
| 4 | 2 | 1 | 2 | 62.77 | 114.08±1.38 |
| 5 | 2 | 2 | 3 | 64.43 | 120.27±2.77 |
| 6 | 2 | 3 | 1 | 61.92 | 112.98±1.58 |
| 7 | 3 | 1 | 3 | 61.43 | 113.54±1.29 |
| 8 | 3 | 2 | 1 | 63.24 | 118.97±1.07 |
| 9 | 3 | 3 | 2 | 62.69 | 111.39±2.01 |
| K ₁ | 106.85 | 110.49 | 111.94 | | |
| K ₂ | 115.78 | 116.02 | 111.43 | | |
| K ₃ | 114.63 | 110.75 | 113.90 | | |
| R | 8.92 | 5.52 | 2.47 | | |
| K ₁ * | 60.65 | 61.21 | 61.53 | | |
| K ₂ * | 63.04 | 63.20 | 62.47 | | |
| K ₃ * | 62.45 | 61.73 | 62.15 | | |
| R* | 2.39 | 2.00 | 0.94 | | |

注:K,K* 分别表示出汁率和还原糖含量的均值;R,R* 分别表示出汁率和还原糖含量的极差.

大曲是我国的古老曲种,含有淀粉酶、糖化酶、果胶酶等多种酶系和复杂的微生物菌群^[17],可糖化、分解果胶、酯化等多种功能,柿子糖化正交试验结果对此做了验证,同时柿子浆经大曲糖化不仅还原糖有所提高,柿子浆的出汁率也得到了提升,这与赵贵红等^[18]利用大曲法酿造柿子酒研究结果一致.大曲是酿酒工业中重要的增香剂^[19],柿子浆糖化之后对大曲进行保留,可以在后期柿子酒酿造中改善酒体风味.

表 5 糖化正交结果显示,影响还原糖含量和柿子出汁率的主次因素是 $A>B>C$,即大曲添加量影响最大,糖化温度次之,糖化时间影响最小.表 6 方差分析显示,大曲添加量对柿子汁中还原糖含量和出汁率影响显著,这可能是由于大曲在最佳作用条件下水解柿子浆和大曲中的淀粉,使其转化为还原糖,同时柿浆黏度降低,出汁率得以提高.因此柿浆糖化最佳工艺条件为:大曲添加量 2 wt%、糖化温度 60 ℃、糖化时间 2.5 h,在此条件下柿子汁中还原糖含量可以达到 120.27 g/L,出汁率为 64.43%.与郑瑞婷等^[20]在果浆酶对鸡心柿出汁率中的研究结果相比提高了 15%,王萍^[21]将柿子出汁率提高到 86.52%,高于本研究结果,分析原因是柿子出汁率与柿子品种有关,本研究与郑瑞婷研究中均以果型较小的鸡心柿为原料,而王萍选用果型较大、含水量较多的镜面柿为原料;同时,从马建勇等^[22]对树莓研究结果可以看出,出汁率和成熟度也有很大关系.后续可以研究不同品种和成熟度对柿子出汁率的影响.

表 6 糖化正交试验的方差分析

| 指标 | 因素 | 偏差平方和 | 自由度 | F 比 | F 临界值 | 显著性 |
|------------------|----|--------|-----|-------|-------|-----|
| $r/\%$ | M | 9.34 | 2 | 25.79 | 19.00 | * |
| | W | 6.43 | 2 | 17.77 | 19.00 | |
| | T | 1.37 | 2 | 3.79 | 19.00 | |
| | D | 0.36 | 2 | | | |
| $M/(\text{g/L})$ | M | 141.46 | 2 | 21.02 | 19.00 | * |
| | W | 58.27 | 2 | 8.66 | 19.00 | |
| | T | 10.19 | 2 | 1.52 | 19.00 | |
| | D | 6.73 | 2 | | | |

注:表中 M 表示糖化酶添加量;W 为糖化温度;T 为糖化时间;D 为误差; r 为出汁率; m 为还原糖含量.

2.4 酶解前后柿子汁中营养成分的变化

表 7 给出了酶解前后柿汁中营养成分的变化.结果表明,酶解后柿子汁中还原糖含量提高到了 120.27 g/L,除了柿子汁中有少量维生素 C 可能被空气氧化导致含量有所降低外,其他成分,如总酸、黄酮和多酚含量基本保持不变,即酶解和糖化

过程中柿子的基本成分都被保留下来.

表 7 酶解前后营养物质的变化/(g/L)

| 实验 | 酶解前 | 酶解后 |
|-------|-------------|-------------|
| 还原糖 | 79.19±1.59 | 120.27±1.10 |
| 总酸 | 1.74±0.15 | 1.72±0.12 |
| 黄酮 | 0.118±0.014 | 0.113±0.016 |
| 多酚 | 0.221±0.017 | 0.218±0.013 |
| 维生素 C | 0.103±0.013 | 0.060±0.015 |

3 结论

(1)柿子人工催熟后破碎得到果浆,经过复合酶酶解、大曲糖化后,即可提高柿子的出汁率,还可提高柿汁的还原糖含量.

(2)复合酶解适宜条件为果胶酶添加量 0.03%、纤维素酶添加量 0.015%、酶解温度 50 ℃、酶解时间 2.5 h.

(3)在大曲用量 2 wt%,在 60 ℃对酶解所得柿汁糖化 2.5 h,柿汁的还原糖含量可达 120.27 g/L,比糖化前提高了 51.87%;而出汁率可从酶解前的 38.58%提高到 64.43%,调高了 25.85%,并且柿子中其他的营养物质如总酸、黄酮、多酚可基本保留,维生素 C 保留率约 60%.

此研究为柿子酒、柿子醋的进一步研究与开发奠定了基础.

参考文献

[1] 刘月梅,白卫东,鲁周民,等.我国柿子加工研究进展[J].西北林学院学报,2007,22(2):152-155.

[2] 张 鹏,李江阔,陈绍慧,等.磨盘柿脱涩优化条件筛选[J].食品科技,2012,37(10):53-57.

[3] 张雅利,郭 辉,田忠民.柿子的药理作用研究及临床应用[J].中成药,2006,28(5):720-722.

[4] Gorinstein S,Zachwieja Z M.Comparative contents of dietary fiber, total phenolics, and minerals in *persimmons* and apples[J].J Agric Food Chem,2001,49(2):952-957.

[5] Katsube T,Tabata H,Ohta Y,et al.Screening for antioxidant activity in edible plant products;Comparison of low-density lipo-protein oxidation assay,DPPH radical scavenging assay, and Folin-Ciocalteu assay[J].J Agric Food Chem,2004,52(8):2 391-2 396.

[6] 马长路,刘小飞,罗红霞,等.发酵柿子酒的研究进展[J].酿酒科技,2016(5):96-98.

[7] 钱海荣,李建军,王清江.涉县柿子生产现状、存在问题及发展对策[J].河北林业科技,2009(2):59-60.

[8] 周 悦.柿子酒及柿子醋的发酵工艺研究[D].西安:陕西科技大学,2014.

* 文章编号:2096-398X(2018)04-0057-06

基于全基因组 *De novo* 测序的异常汉逊酵母菌株 792 基因组重复序列的分布特征研究

王 婷¹, 张寒玉², 蔡长龙³, 唐 朝², 毛培宏^{2,3}, 钱卫东^{1*}, 李永东⁴

(1. 陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 新疆大学 离子束生物技术中心, 新疆 乌鲁木齐 830046; 3. 西安工业大学 离子束生物工程与生物多样性研究中心, 陕西 西安 710032; 4. 宁波市疾病预防控制中心, 浙江 宁波 315010)

摘 要:重复序列是基因组的重要组成部分,对生物的进化、遗传和基因的表达调控有重要作用. 本研究利用生物信息学方法,在异常汉逊酵母菌株 792 全基因组 *de novo* 测序的基础上,对基因组重复序列的分布特征进行了研究. 结果表明,其全基因组中重复序列总长 346 417 bp,其中,串联重复序列 238 164 bp,散在重复序列 108 253 bp,占基因组长度的 2.52%,平均每 4.05 Kb 就有一个重复序列. 微卫星 DNA 序列中重复单元拷贝数大多低于 15 次,其优势碱基类型为三核苷酸重复,重复单元基序为 AAC 的微卫星序列数目最多;小卫星 DNA 序列重复单元拷贝数小于微卫星 DNA,主要分布 1~3 次,重复单元大于 15 bp 的小卫星序列数目随着重复单位长度的增加呈下降趋势. 散在重复序列中长末端重复序列(LTR)数目最多,滚环(RC)平均长度最长. 本研究结果为汉逊酵母菌的分子定向育种和 SSR 分子标记的开发提供理论基础.

关键词:异常汉逊酵母菌; 基因组; 小卫星 DNA; 微卫星 DNA; 散在重复序列
中图分类号:Q935 **文献标志码:**A

Study on distribution characteristics of repeat sequences in the genome of *Hansenula anomala* 792 based on *de novo* sequencing

WANG Ting¹, ZHANG Han-yu², CAI Chang-long³, TANG Chao²,
MAO Pei-hong^{2,3}, QIAN Wei-dong^{1*}, LI Yong-dong⁴

(1. School of Food and Biological Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Research Center of Ion Beam Biotechnology, Xinjiang University, Urumqi 830046, China; 3. Research Center of Ion Beam Biotechnology and Biodiversity, Xi'an Technological University, Xi'an 710032, China; 4. Ningbo Center for Disease Control and Prevention, Ningbo 315010, China)

Abstract: Repeat sequence is an important part of the genome and plays an important role in the evolution of organisms, genetics, and regulation of gene expression. Here, bioinformatics

* 收稿日期:2018-03-15
基金项目:国家自然科学基金项目(11575149,31760016); 西安市未央区科技计划项目(201707); 宁波市自然科学基金项目(2017A610268); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(2017BJ-48)
作者简介:王 婷(1981—),女,河南孟县人,讲师,博士,研究方向:微生物生理与代谢
通讯作者:钱卫东(1980—),男,安徽芜湖人,副教授,博士,研究方向:功能活性因子生物制造, qianwd@sust.edu.cn

methods were used to study the distribution characteristics of repeat sequences in the genome of *Hansenula anomala* 792 based on *de novo* sequencing. The results showed that the total length of the repeat sequences in the whole genome was 346 417 bp, in which the tandem repeats were 238 264 bp, interspersed repeats were 108 253 bp, accounting for 2.52% of the total genome length, and there was one repeat sequence per 4.05 Kb. The copy number of repeat units in microsatellite DNA sequences was mostly less than 15 times, the dominant base type was trinucleotide repeats, and the largest number of repeat unit motif was AAC; the copy number of repeat units in minisatellite DNA was less than that in microsatellite DNA and it mainly distributed from 1 to 3 times, the number of minisatellite DNA with repeat unit greater than 15 bp is decreasing with the increase of repeat unit length. The number of long-terminal repeats (LTRs) was the largest in interspersed repeats, and the average length of rolling coils (RCs) was the longest. Our results will provide a theoretical basis for the molecular breeding and developing of SSR molecular markers of *Hansenula anomala*.

Key words: *Hansenula anomala*; genome; minisatellite DNA; microsatellite DNA; interspersed repeats

0 引言

酵母菌根据其合成乙醇能力的差异分为酿酒酵母和非酿酒酵母。大量研究表明一些非酿酒酵母对酒的品质发挥积极作用,特别是产香气型酵母,其赋予果酒浓郁的发酵香味,对果酒中醇类、酯类物质的形成扮演着重要的角色。因此,近年来非酿酒酵母的酿酒作用、生物多样性、分离鉴定及其潜在应用价值研究已成为国内外的研究热点^[1]。前期本课题组从陕西洛川苹果表面分离一株产香气能力强的异常汉逊酵母(*Hansenula anomala*),命名为 *Hansenula anomala* 792。

异常汉逊酵母作为一种重要的非酿酒酵母,具有高产乙酸乙酯的能力,且在较高温度的下具有较强的发酵力和酯化力。同时还具有一定的产酒精能力,并可以降低乙酸含量,提高丙三醇含量,提高有益香气成分含量^[1-5]。目前,一些研究主要关注非酿酒酵母异常汉逊酵母的产香气代谢能力研究,对其基因组的遗传背景的研究报道相对较少。

重复序列是真核生物基因组中重要的组成部分,按其在基因组中的分布方式,分为串联重复序列(Tandem Repeat Sequences)和散在重复序列(Interspersed Repeat Sequences)^[6]。串联重复序列又可根据其重复单元长度划分为卫星 DNA (Satellite DNA)^[7]、小卫星 DNA (Minisatellite DNA)^[8]和微卫星 DNA (Microsatellite DNA)^[9]。其中微卫星 DNA 又称为短串联重复序列(Short Tandem Repeat, STR)或简单重复序列(Simple Sequence Repeats, SSRs),随机分布于生物体整个

基因组中。微卫星标记作为理想的分子遗传标记,被广泛地用于目的基因筛选、基因诊断多样性分析及遗传连锁图谱构建等工作中。而散在重复序列(又称转座子元件,Transposable Element, TE)分为 RNA 介导的转座元件(又称 RNA 转座子)和 DNA 介导的转座元件(又称 DNA 转座子),不仅可以影响基因组的大小,还能直接或间接促成基因组重排,并可影响基因表达水平、改写基因调控网络^[10]。

本研究在异常汉逊酵母菌株 792(*Hansenula anomala* 792)全基因组 *de novo* 测序的基础上,利用生物信息学方法分析其基因组中各种重复序列的类型及分布特点,以期深入了解汉逊酵母菌株基因组结构中重复序列的特征,为基于重复序列定向进化的分子育种及开发 SSR 分子标记提供理论依据。

1 实验部分

1.1 菌株及其全基因组 *De novo* 测序

菌株分离自陕西洛川苹果表面,经常规培养,分离纯化,收集菌体,利用 18S rDNA、28S rDNA 和 ITS(Internal Transcribed Spacer)的分子生物学方法鉴定为异常汉逊酵母,命名为异常汉逊酵母 792,现保存于陕西科技大学食品与生物工程学院微生物制造研究室。异常汉逊酵母 792 菌株由北京诺禾致源生物信息科技有限公司微生物部制备基因组 DNA,并应用 PacBio 单分子测序技术对其进行全基因组 *De novo* 测序,所获得的全基因组 DNA 序列,作为本研究的基本数据。

1.2 基因组中重复序列的获取

应用 TRF(Tandem Repeat Finder)方法 (http://tandem.bu.edu/trf/trf404_linux64_download.html)获取异常汉逊酵母菌株 792 全基因组 DNA 序列中的串联重复序列,最大的重复单元 bp 数设置为 2 000 bp.

对 TRF 获取的结果进行细分,设置微卫星 DNA 序列重复单位为 2~6 bp,小卫星 DNA 序列重复单位为 10~60 bp.

使用 RepeatMasker 方法 (<http://www.repeatmasker.org/RMDownload.html>)获取异常汉逊酵母菌株 792 全基因组 DNA 序列中的散在重复序列.

2 结果与讨论

2.1 微卫星 DNA 序列在基因组中的分布特征

应用 TRF 方法在异常汉逊酵母菌株 792 基因组中发现了 175 个 SSR,总长分别为 8 163 bp,占基因组 DNA 序列总长度的 0.059%,平均每 78.63 Kb就能检测到一个 SSR.

SSR 在三核苷酸(Tri-)模体中的数目最多,为 94 条,占重复序列总数的 53.71%;其次是六核苷酸(Hexa-)模体,为 47 条,占 26.86%;五核苷酸(Penta-)和四核苷酸(Tetra-)模体数目相对较少,分别 13~16 条之间,占比约为 7.43%~9.14%;二核苷酸(Di-)模体的重复序列最少,仅有 3 条,占 1.71%. 具体如图 1 所示.

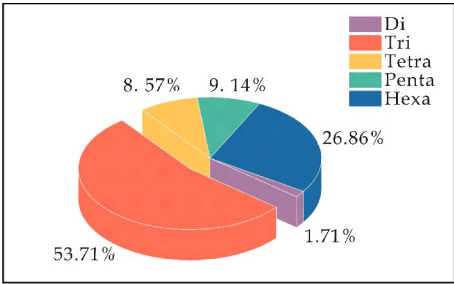


图 1 异常汉逊酵母菌株 792 基因组中不同模体类型的 SSR 分布

碱基类型的重复基序分析结果如表 1 所示. 由表 1 可知,在 4 种两碱基类型重复中,仅有 AT 重复基序.

三碱基类型重复基序有 10 种,其中数量较多的碱基类型依次是 AAC(49 条,52.13%)、ACT(15 条,15.96%)、AAG(11 条,11.70%). 累积长度最长的依然是上述三个类型的重复序列:AAC(2011 bp)、ACT(744 bp)、AAG(545 bp).

四碱基类型重复序列中含有 AAAT、AACT、ATTA、GAAT 和 GTTG 重复类型,且前两种类型数量较多,占四碱基重复序列数目的 73.33%,长度较长,约占四核苷酸重复序列累积长度的 74.05%. 五碱基类型重复序列共有 16 条,其中 AAAAC、TATAC 和 TGAAT 重复单元的序列各有 2 条,共占五核苷酸重复的 37.5%,其余各类型基序重复序列均只有 1 条. 六碱基类型重复序列共 46 条,其每种重复单元基序数目均为 1~2 个.

表 1 异常汉逊酵母菌株 792 基因组微卫星 DNA 的重复基序分布

| 重复类型 | 重复序列数目 | 占 SSR 总数的百分比 / % | 累积长度 / bp | 占 SSR 总长度百分比 / % | 拷贝数范围 | 平均拷贝数 |
|----------|--------|------------------|-----------|------------------|----------|-------|
| AT | 3 | 1.71 | 180 | 2.21 | 33 | 33 |
| Subtotal | 3 | 1.71 | 180 | 2.21 | 33 | 33 |
| AAC | 49 | 28.00 | 2011 | 24.64 | 8.3~43.3 | 13.67 |
| AAG | 11 | 6.29 | 545 | 6.68 | 8.3~22.7 | 16.51 |
| AAT | 4 | 2.29 | 212 | 2.60 | 14.3~25 | 17.4 |
| ACC | 1 | 0.57 | 35 | 0.43 | 11.7 | 11.7 |
| ACG | 2 | 1.14 | 57 | 0.70 | 8.3~10.7 | 9.5 |
| ACT | 15 | 8.57 | 744 | 9.11 | 8.3~36.3 | 16.53 |
| AGC | 1 | 0.57 | 66 | 0.81 | 22 | 22 |
| GAG | 1 | 0.57 | 47 | 0.58 | 15.7 | 15.7 |
| ATC | 10 | 5.71 | 530 | 6.49 | 9~37.3 | 17.64 |
| Subtotal | 94 | 53.71 | 4247 | 52.03 | 8.3~43.3 | 15.04 |
| AAAT | 7 | 4.00 | 360 | 4.41 | 6.2~17.8 | 12.5 |
| AACT | 4 | 2.29 | 205 | 2.51 | 6.2~34 | 13.3 |
| ATTA | 2 | 1.14 | 146 | 1.79 | 18.8 | 18.8 |
| GAAT | 1 | 0.57 | 27 | 0.33 | 6.8 | 8.8 |
| GTTG | 1 | 0.57 | 25 | 0.31 | 6.2 | 6.2 |
| Subtotal | 15 | 8.57 | 763 | 9.35 | 6.2~34 | 12.76 |
| AAAAC | 2 | 1.14 | 81 | 0.99 | 6.4~9.8 | 8.1 |
| AATTA | 1 | 0.57 | 49 | 0.60 | 10 | 10 |
| AATTG | 1 | 0.57 | 33 | 0.40 | 6.8 | 6.8 |
| ACAAT | 1 | 0.57 | 28 | 0.34 | 5.6 | 5.6 |
| AGAGA | 1 | 0.57 | 34 | 0.42 | 7.2 | 7.2 |
| ATTCT | 1 | 0.57 | 38 | 0.47 | 7.6 | 7.6 |
| ATTGA | 1 | 0.57 | 33 | 0.40 | 7 | 7 |
| ATTGT | 1 | 0.57 | 41 | 0.50 | 7.6 | 7.6 |
| CAATA | 1 | 0.57 | 29 | 0.36 | 5.8 | 5.8 |
| TATAC | 2 | 1.14 | 80 | 0.98 | 6~10.4 | 8.2 |
| TCAAT | 1 | 0.57 | 38 | 0.47 | 7.6 | 7.6 |
| TGAAT | 2 | 1.14 | 56 | 0.69 | 5.2~6 | 5.6 |
| TTTAA | 1 | 0.57 | 43 | 0.53 | 8.2 | 8.2 |
| Subtotal | 16 | 9.14 | 583 | 7.14 | 5.2~10.4 | 7.325 |
| AAAACA | 1 | 0.57 | 33 | 0.40 | 5.5 | 5.5 |
| AAATCA | 1 | 0.57 | 45 | 0.55 | 8 | 8 |
| AAGCAA | 2 | 1.14 | 72 | 0.88 | 5.5~6.5 | 6 |
| AGCAAC | 1 | 0.57 | 79 | 0.97 | 13.2 | 13.2 |
| ATAATA | 1 | 0.57 | 75 | 0.92 | 12.5 | 12.5 |
| ATTTCAT | 1 | 0.57 | 25 | 0.31 | 4.2 | 4.2 |
| ATTGTT | 1 | 0.57 | 169 | 2.07 | 29 | 29 |
| CAACAG | 1 | 0.57 | 36 | 0.44 | 6 | 6 |
| CAACCT | 1 | 0.57 | 37 | 0.45 | 6.2 | 6.2 |
| CAACTT | 1 | 0.57 | 32 | 0.39 | 5.3 | 5.3 |
| CAAGCT | 1 | 0.57 | 25 | 0.31 | 4.2 | 4.2 |
| CAGGTT | 1 | 0.57 | 27 | 0.33 | 4.5 | 4.5 |
| CCTTGA | 1 | 0.57 | 35 | 0.43 | 5.8 | 5.8 |
| CTATTG | 1 | 0.57 | 30 | 0.37 | 5 | 5 |
| CTGTTT | 1 | 0.57 | 35 | 0.43 | 5.8 | 5.8 |
| CTTCAT | 1 | 0.57 | 25 | 0.31 | 4.2 | 4.2 |
| GAAGAA | 1 | 0.57 | 183 | 2.24 | 30.5 | 30.5 |
| GAAGAT | 1 | 0.57 | 39 | 0.48 | 6.5 | 6.5 |
| GATCTT | 1 | 0.57 | 26 | 0.32 | 4.3 | 4.3 |

续表 1

| 重复类型 | 重复序列 数目 | 占 SSR 总数的 百分比 /% | 累积长度 /bp | 占 SSR 总长度 百分比 /% | 拷贝数 范围 | 平 均 拷贝数 |
|----------|------------|---------------------------|-------------|---------------------------|-----------|------------|
| GATGAC | 1 | 0.57 | 41 | 0.50 | 6.8 | 6.8 |
| GATGGT | 1 | 0.57 | 51 | 0.62 | 8.5 | 8.5 |
| GGATCA | 1 | 0.57 | 38 | 0.47 | 6.3 | 6.3 |
| GGTTCA | 1 | 0.57 | 33 | 0.40 | 5.5 | 5.5 |
| GTGAAA | 1 | 0.57 | 112 | 1.37 | 19 | 19 |
| TATTAC | 1 | 0.57 | 52 | 0.64 | 9.3 | 9.3 |
| TCATAA | 1 | 0.57 | 33 | 0.40 | 5.5 | 5.5 |
| TCATCC | 1 | 0.57 | 35 | 0.43 | 5.8 | 5.8 |
| TCATTT | 1 | 0.57 | 29 | 0.36 | 4.8 | 4.8 |
| TCTTCA | 2 | 1.14 | 120 | 1.47 | 8.3~11.2 | 9.75 |
| TCTTCC | 2 | 1.14 | 130 | 1.59 | 10~11.7 | 10.85 |
| TGAAGA | 2 | 1.14 | 112 | 1.37 | 8.7~10 | 9.35 |
| TGAGGT | 2 | 1.14 | 84 | 1.03 | 5.5~8.5 | 7 |
| TGATGG | 1 | 0.57 | 35 | 0.43 | 5.8 | 5.8 |
| TGATGT | 1 | 0.57 | 30 | 0.37 | 5 | 5 |
| TGCTGT | 1 | 0.57 | 32 | 0.39 | 5.3 | 5.3 |
| TTATGT | 1 | 0.57 | 33 | 0.40 | 5.5 | 5.5 |
| TTCGTC | 1 | 0.57 | 33 | 0.40 | 5.5 | 5.5 |
| TTCTGA | 2 | 1.14 | 75 | 0.92 | 5.3~7.2 | 6.25 |
| TTCTTC | 1 | 0.57 | 193 | 2.36 | 32.2 | 32.2 |
| TTGCTG | 1 | 0.57 | 27 | 0.33 | 4.5 | 4.5 |
| TTGTTT | 1 | 0.57 | 34 | 0.42 | 5.7 | 5.7 |
| Subtotal | 47 | 26.86 | 2390 | 29.28 | 4.2~32.2 | 8.51 |

各种重复类型的拷贝数分析结果如表 2 所示。由表 2 可以看出,微卫星序列均在低拷贝区出现频率较高,拷贝数低于 15 次的微卫星序列占比 75.43%;拷贝数在 15~27 之间的微卫星序列,占比 17.14%;拷贝数在 27~39 之间的占比 6.86%;拷贝数大于 39 次的微卫星序列最少,仅占 0.57%。五种重复单位的平均拷贝数分别为 33、15.04、12.76、7.33、8.51。从图 2 可以看出,拷贝数越大,微卫星序列数目越少,微卫星平均拷贝数随着重复单位长度的增加而减少。

表 2 异常汉逊酵母菌株 792 基因组微卫星 DNA 不同模体的拷贝数分布

| 拷贝数范围 | 3~15 | 15~27 | 27~39 | >39 | Total |
|-----------|-------|-------|-------|------|-------|
| Di | | | 3 | | 3 |
| Tri | 63 | 25 | 5 | 1 | 94 |
| Tetra | 10 | 4 | 1 | | 15 |
| Penta | 16 | | | | 16 |
| Hexa | 43 | 1 | 3 | | 47 |
| Total | 132 | 30 | 12 | 1 | 175 |
| Percent/% | 75.43 | 17.14 | 6.86 | 0.57 | 100 |

上述研究数据表明,重复序列是基因组的重要组成部分,对生物的进化、遗传和基因的表达与调控有重要作用。重复序列是考察遗传物质在进化中无数次的重组及整合的活化石,其出现说明基因组中的遗传物质在不断地进行自我复制,并进行水平交换和垂直交换,对丰富生物的遗传信息具有重要作用^[11]。生物体中许多关键基因是单拷贝的,重复序列的存在能保护这些重要的基因结构不受破坏,同时也是新基因产生的物质基础,是驱动生物进化的重要因素之一^[12]。

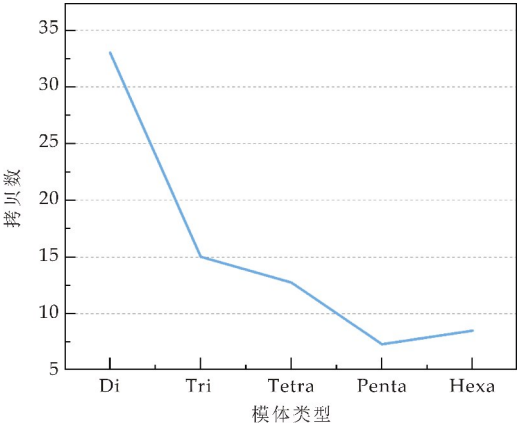


图 2 异常汉逊酵母菌株 792 基因组微卫星 DNA 的重复单元长度与拷贝数关系

2.2 小卫星 DNA 序列在基因组中的分布特征

利用 TRF 方法在异常汉逊酵母菌株 792 基因组的串联重复序列中发现了 1 384 条小卫星 DNA 序列,总长分别为 79 849 bp,占串联重复序列长度的 33.80%,占基因组序列总长的 0.58%,平均每 10 Kb 出现一个小卫星序列。

小卫星 DNA 的长度介于 25 bp 至 958 bp 之间,根据其序列长度可分为 142 种类型,长度为 25~78 bp 的序列数目占 76.81%,30 bp 的小卫星序列最多,有 80 条,长度大于 82 bp 的序列各含一条。长度为 15 bp 的重复单位序列数目最多,有 211 条,占小卫星序列总数的 15.25%。重复单元为 15 bp 的序列累积长度最长,高达 8 328 bp,占小卫星序列总长的 10.43%。各重复单元的拷贝数范围为 1.9~42.5,平均拷贝数为 2.6 的重复序列数目最多,有 211 条。小卫星 DNA 序列的重复类型数目、序列长度及拷贝数见图 3 所示。

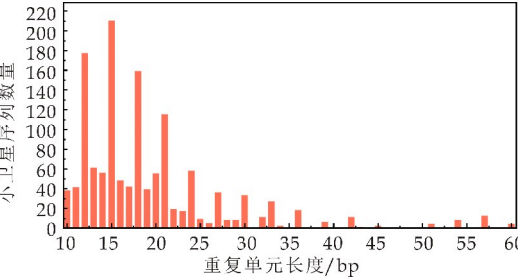


图 3 异常汉逊酵母菌株 792 基因组小卫星 DNA 序列的重复单元长度与其数量关系

小卫星 DNA 序列数目与重复单位长度有一定关系,随着重复单位长度的增加呈下降趋势,这一特征在重复单元大于 15 bp 的小卫星序列中尤为显著;与微卫星 DNA 类似,小卫星 DNA 序列重复单位拷贝数较低,主要分布在 1~3 次;重复单元拷贝数与小卫星 DNA 序列之间无显著相关关系,

见图 4 所示。

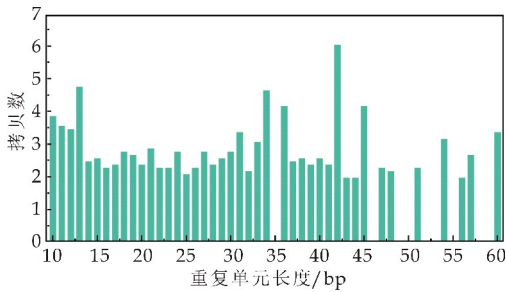


图 4 异常汉逊酵母菌株 792 基因组小卫星 DNA 序列的重复单元长度与其拷贝数关系

2.3 散在重复序列在基因组中的分布特征

运用 RepeatMasker 方法,获得了异常汉逊酵母菌株 792 基因组中的多种散在重复序列(表 3 所示),其在基因组中占比很小,仅为 0.79%左右.其中长末端重复序列(LTR)数目最多,为 695 条,占总数的 46.30%;其次是 DNA 转座子,为 459 个;长散在重复序列(LINE)共 303 条;而短散在重复序列(SINE)只有 25 条;滚环(RC)14 个.各类型散在重复的总长度分布与数目分布保持一致,其长度大小关系为 LTR>DNA>LINE>SINE>RC,各占散在重复序列总长的 48.54%、30.62%、23.42%、1.38%和 1.27%.值得注意的是,虽然 RC 的重复序列数目较少,但其平均长度约为 SINE 的两倍。

本研究所采用的 RepeatMasker 方法具有较高的效率和搜索速度,可以发现低拷贝数量的家族,但只能搜索同源序列,不能产生新的元素.这类方法被认为是黄金准则,通常作为查找重复序列的第一步。

表 3 异常汉逊酵母菌株 792 基因组中散在重复序列的分布

| 重复类型 | 数目 | 总长度 /bp | 占基因组大小 百分比/% | 平均长度 /bp |
|---------|-------|---------|--------------|----------|
| LTR | 695 | 52,546 | 0.3819 | 78 |
| DNA | 459 | 33,143 | 0.2409 | 77 |
| LINE | 307 | 25,351 | 0.1842 | 86 |
| SINE | 25 | 1,493 | 0.0109 | 63 |
| RC | 12 | 1,371 | 0.01 | 114 |
| Unknown | 3 | 219 | 0.0016 | 73 |
| Total | 1,501 | 108,253 | 0.7867 | 79 |

3 结论

本研究利用生物信息学 RepeatMasker 方法分析了异常汉逊酵母菌株 792 全基因组中的重复序列在其基因组中的分布及特征.结果表明,重复序列在基因组中含量较少,为全基因组的 2.52%;

微卫星 DNA 序列在其基因组中的占比不到千分之一,重复单元的拷贝数大多低于 15 个,重复单位长度与其拷贝数间存在着负相关;优势重复类型为三核苷酸重复,AAC 为所有微卫星 DNA 类型中数目最多的基序;两核苷酸重复序列数目最少,且仅有 AT 重复。

在微卫星 DNA 和小卫星 DNA 中,AT 含量均大于 50%.这与 Edwards 等人的研究结果一致,AT 类型重复的在植物、酵母和真菌类串联重复序列中的频率最高^[13].串联重复串联序列中富含 AT,与其全基因组 DNA 序列中 AT 含量较高有关,异常汉逊酵母菌株 792 全基因组的 AT 含量高达 65.47%,为串联重复序列中富含 AT 提供了基础.对重复序列中的转座元件的分析发现,RNA 转座子的数目与长度均高于 DNA 转座子,这与其他酵母菌的研究结果一致^[14].三核苷酸类型重复和六核苷酸类型重复是异常汉逊酵母菌株 792 基因组微卫星 DNA 序列的优势核苷酸类型。

异常汉逊酵母菌作为汉逊酵母属中常见的一个种,具有一些酿酒酵母缺乏的酿造特性,是酿造产品香气成分的主要贡献者之一^[15,16],有助于最终产品感官特性的提高^[17],本研究结果为其分子育种和 SSR 分子标记的开发提供了理论基础,也为其遗传多样性研究提供了基础数据。

参考文献

[1] Benito S, Hofmann T, Laier M, et al. Effect on quality and composition of Riesling wines fermented by sequential inoculation with non-Saccharomyces and Saccharomyces cerevisiae[J]. European Food Research and Technology, 2015, 241(5): 707-717.

[2] Contreras A, Hidalgo C, Schmidt S, et al. The application of non-Saccharomyces yeast in fermentations with limited aeration as a strategy for the production of wine with reduced alcohol content[J]. International Journal of Food Microbiology, 2015, 205: 7-15.

[3] Jolly N P, Varela C, Pretorius I S. Not your ordinary yeast: Non-Saccharomyces yeasts in wine production uncovered[J]. FEMS Yeast Research, 2014, 14(2): 215-237.

[4] Segura García L E, Taillandier P, Brandam C, et al. Fermentative capacity of Saccharomyces and non-Saccharomyces in agave juice and semi-synthetic medium[J]. LWT-Food Science and Technology, 2015, 60(1): 284-291.

[5] 颜 兵. 米酒酿造过程酿酒酵母与异常汉逊酵母的相互作用及工艺优化研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2016.

[6] Li X, Kahveci T, Settles A M. A novel genome-scale repeat finder geared towards transposons[J]. *Bioinformatics*, 2007, 24(4): 468-476.

[7] Férandon C, Peuchant O, Renaudin H, et al. Diversity of *Mycoplasma hominis* clinical isolates from Bordeaux, France, as assessed by multiple-locus variable-number tandem repeat analysis[J]. *BMC Microbiology*, 2013, 13(1): 120.

[8] 杨 惠. 条斑紫菜功能基因组及重复序列特征研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2011.

[9] Sukumaran S, Grant A. Effects of genotoxicity and its consequences at the population level in sexual and asexual *Artemia* assessed by analysis of inter-simple sequence repeats (ISSR) [J]. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 2013, 757(1): 8-14.

[10] 韩丽娟. 比较研究啮齿类动物基因组中的散在重复序列[J]. *科技通报*, 2012, 28(12): 30-31.

[11] Eichler E E, Sankoff D. Structural dynamics of eukaryotic chromosome evolution[J]. *Science*, 2003, 301(5634): 793-797.

[12] 艾对元. 基因组中重复序列的意义[J]. *生命的化学*, 2008, 28(3): 343-345.

[13] Edwards K J, Barker J H, Daly A, et al. Microsatellite libraries enriched for several microsatellite sequences in plants[J]. *Biotechniques*, 1996, 20(5): 758-760.

[14] Kim J M, Vanguri S, Boeke J D, et al. Transposable elements and genome organization: A comprehensive survey of retrotransposons revealed by the complete *Saccharomyces cerevisiae* genome sequence [J]. *Genome Research*, 1998, 8(5): 464-478.

[15] Comitini F, Gobbi M, Domizio P, et al. Selected non-*Saccharomyces* wine yeasts in controlled multistarter fermentations with *Saccharomyces cerevisiae* [J]. *Food Microbiology*, 2011, 28(5): 873-882.

[16] Lee P R, Chong I S M, Yu B, et al. Effects of sequentially inoculated *Williopsis saturnus* and *Saccharomyces cerevisiae* on volatile profiles of papaya wine [J]. *Food Research International*, 2012, 45(1): 177-183.

[17] 刘 景, 王 欣, 辛红鸿, 等. 非酿酒酵母的筛选及其发酵低醇苹果汁的研究[J]. *中国食品学报*, 2017, 17(1): 134-140.

【责任编辑: 蒋亚儒】

❦
(上接第 56 页)

[9] 王 军, 张宝善, 张润光. 果胶酶和纤维素酶对牛心柿出汁率的影响[J]. *食品工业科技*, 2008, 29(5): 139-141.

[10] 杨林娥, 彭晓光, 杨庆文, 等. 斐林试剂法测定还原糖方法的改进[J]. *中国酿造*, 2010, 29(5): 160-161.

[11] 罗盛旭, 吴 良, 梁振益, 等. 自动电位滴定法测定果汁的总酸及果汁酸度的变化规律[J]. *化学分析计量*, 2007, 16(5): 53-56.

[12] 郭 敏, 张宝善. 柿发酵过程中黄酮含量的变化[J]. *安徽农业科学*, 2014, 42(20): 6 803-6 804, 6 906.

[13] 李 静, 聂继云, 李海飞, 等. Folin-酚法测定水果及其制品中总多酚含量的条件[J]. *果树学报*, 2008, 25(1): 126-131.

[14] 陈 洁, 陈 敏, 刘 齐. 三种测定水果中维生素 C 含量方法的比较[J]. *广东化工*, 2017, 44(19): 164-166.

[15] 李昌宝, 李 丽, 任二芳, 等. 果胶酶和纤维素酶对芒果出汁率及品质的影响[J]. *食品工业科技*, 2015, 36(13): 217-219, 224.

[16] 王长虹, 黄纪念, 高向阳, 等. 响应面法优化糖化酶水解麦麸淀粉工艺研究[J]. *浙江农业科学*, 2010(6): 1 317-1 322.

[17] 吴生文, 张志刚, 李旭晖. 大曲微生物在大曲酒生产中的研究开发现状及发展前景[J]. *中国酿造*, 2011, 30(5): 8-13.

[18] 赵贵红, 孙 磊. 大曲法酿造镜面柿果酒的工艺研究[J]. *中国酿造*, 2008, 27(11): 94-96.

[19] 申孟林, 张 超, 王玉霞. 白酒大曲微生物研究进展[J]. *中国酿造*, 2016, 35(5): 1-5.

[20] 郑瑞婷, 刘长海, 林雪芬. 果浆酶对从化鸡心柿出汁率的影响及最佳工艺参数研究[J]. *粮油加工*, 2010(6): 124-126.

[21] 王 萍. 不同品种柿汁理化品质及抗氧化特性研究[D]. 泰安: 山东农业大学, 2011.

[22] 马建勇, 李梦丽, 李春美. 两种不同成熟度树莓营养成分分析及果胶酶对树莓出汁率的影响[J]. *食品工业科技*, 2017, 38(6): 213-216, 228.

【责任编辑: 蒋亚儒】



* 文章编号:2096-398X(2018)04-0063-08

基于主客体识别作用构筑的聚合物前药胶束 及其药物控释性能研究

刘彩萍, 白 阳 *

(陕西科技大学 化学与化工学院 陕西省轻化工助剂重点实验室, 陕西 西安 710021)

摘 要:研究制备了一种基于超分子聚合物的 pH 响应性前药胶束,其主体分子是 β -环糊精-阿霉素前药分子,客体分子为偶氮苯封端的聚甲基丙烯酸 N,N-二甲氨基乙酯.利用二维核磁 NOESY 谱鉴定了环糊精与偶氮苯之间的主客体包合作用,利用动态光散射和透射电子显微镜表征了超分子聚合物胶束的形貌和尺寸.结果表明超分子聚合物在水溶液中形成了球形纳米胶束,其粒径尺寸在 80~100 nm.超分子聚合物-前药胶束体外药物控释行为具有 pH 响应特性,分别在 pH5.0 和 pH7.4 下研究了其对药物的控释行为.利用荧光光谱法测定药物分子 DOX 的累计释放率,结果表明连接抗癌药物 DOX 分子的酰肼键对酸性环境极为敏感,可在短时间内被还原,实现抗癌药物的有效释放.

关键词:pH 敏感;超分子聚合物;聚合物胶束;主客体包含
中图分类号:O6 **文献标志码:**A

Construction of polymeric prodrug micelles based on host-guest interaction and their drug control release behaviors

LIU Cai-ping, BAI Yang *

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi Key Laboratory of Chemical Additives for Industry, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: pH-sensitive supramolecular polymeric micelles were constructed by host-guest interactions between β -CD-hydrazone-DOX and azobenzene terminated poly(2-(Dimethylamino)ethyl methacrylate) (Azo-PDMA). The host-guest interactions between β -cyclodextrin and azobenzene were investigated by 2D NOESY spectroscopy, and the morphology and size of supramolecular polymer micelles were investigated by dynamic light scattering (DLS) and transmission electron microscopy (TEM). On the basis of mentioned results, supramolecular micelles formed in the pure water possessed proper and uniform size (with diameters of 80~100 nm). Finally, the drug control release behavior of these micelles was analyzed in pH5.0 and pH7.4 phosphate buffer solution respectively. Then the concentration of released DOX was determined by fluorescence spectrometry. The results suggested that the hydrazine bond can be responsive in acid environment, leading to the release of DOX in a short time.

* 收稿日期:2018-01-28

基金项目:陕西省教育厅专项科研计划项目(17JK0103);陕西科技大学青年拔尖人才科研启动基金项目(2016QNBj-10)

作者简介:刘彩萍(1994—),女,陕西延安人,在读硕士研究生,研究方向:大分子自组装体的构筑与性能

通讯作者:白 阳(1988—),男,内蒙古包头人,副教授,博士,研究方向:超分子聚合物构筑与大分子自组装, baiyang@sust.edu.cn

Key words: pH-sensitive; supramolecular polymer; polymeric micelles; host-guest interaction

0 引言

近年来,基于金属配合、 π - π 堆积、主客体识别、氢键等非共价作用力构筑的超分子聚合物(SPs)因其构筑驱动力动态可逆和多重刺激响应性的特点备受关注,广泛应用于构筑刺激响应性聚合物、药物控释载体和生物成像领域^[1-4]. 目前,基于主客体识别的非共价作用在环境刺激条件下表现出丰富的包合和解包合特性,而且主客体识别诱导的自组装过程只需在合适条件下进行“模块化”组分配比和简单的后处理即可自发形成,不需进行催化或化学反应,方法简单,产物易得,并具有丰富的环境刺激响应性^[5,6]. 在众多主体大环分子中, β -环糊精具有溶解性好、低毒廉价、来源丰富的特点,不仅能在生物利用率方面增强细胞膜吸收,并能促进其在细胞膜中的渗透^[7-10],具有十分优异的性能表现. 基于环糊精-客体分子的主客体包合作用构筑的超分子聚合物也因其具有多种刺激响应性优点,可用于包载抗癌药物,实现药物控制释放^[11-15]. 例如,Peng L 等^[16,17]多次制备的基于 β -环糊精与二茂铁主客体识别作用的超分子聚合物可在水中自组装形成胶束,用以包载疏水性的药物分子,实现氧化还原控制的药物释放. Zhang H 等^[18]以环

糊精和偶氮苯的主客体包合作用制备了可“呼吸”空心纳米球,并实现药物在温度刺激响应下的控制释放.

目前,化学治疗是国内外治疗癌症最主要和最有效的方法,但多数抗癌药物水溶性差、吸收困难,并具有一定的毒副作用^[19-26]. 由于肿瘤细胞与人体正常细胞内微环境的差异^[27-31],如肿瘤细胞内酸性的内涵体/溶酶体环境(pH 5.0~5.5),因此制备对肿瘤细胞的内部环境具有刺激响应性的聚合物药物运送载体,并利用肿瘤组织的高通透性和滞留效应(EPR 效应),有望实现药物在肿瘤细胞内的富集和靶向释放,提高有效利用率,降低由药物本身的毒性而产生的毒副作用.

本论文首先通过对 β -环糊精进行改性制备环糊精-阿霉素的前药分子,阿霉素与环糊精之间以 pH 响应性动态化学键-酰胺键相连,然后利用环糊精和偶氮苯的主客体包合作用构筑超分子聚合物并在纯水中自组装形成以疏水性抗癌药阿霉素为核,亲水性聚甲基丙烯酸 N,N-二甲氨基乙酯为壳的前药胶束. 最后对所构筑聚合物-前药胶束的体外药物控释行为进行了研究,超分子聚合物的构筑及药物控释行为如图 1 所示.

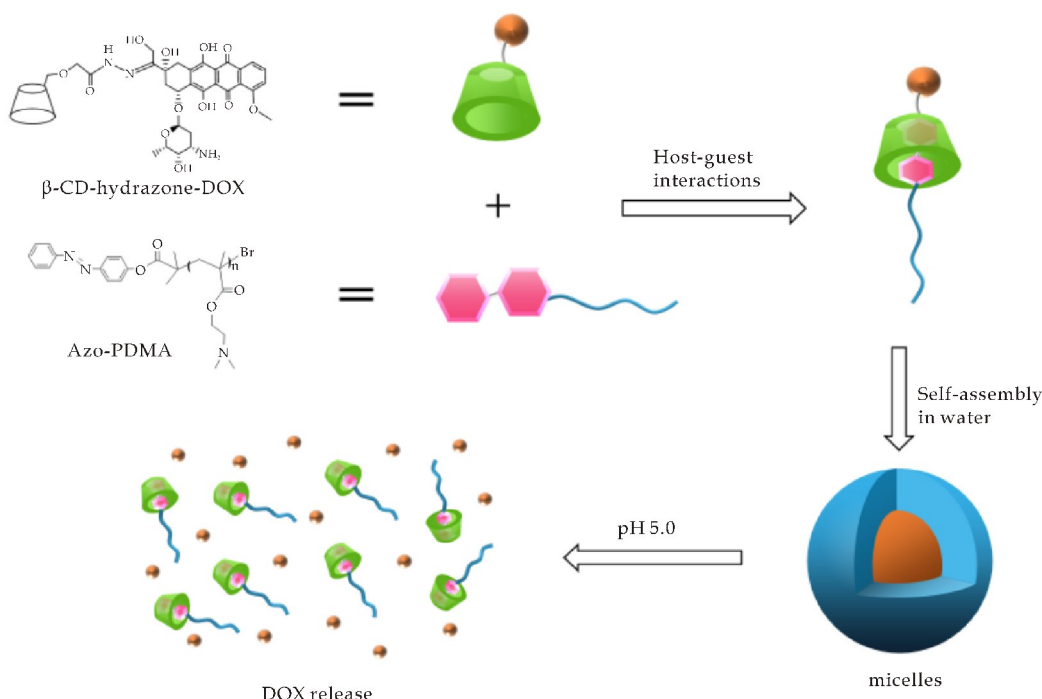


图 1 CD-DOX/Azo-PDMA 超分子聚合物-前药纳米胶束的制备及酸性环境诱导的体外药物释放行为

1 实验部分

1.1 原料与仪器

(1)主要原料: β -环糊精(β -CD),天津市科密欧化学试剂有限公司,分析纯;溴乙酸乙酯、水合肼($\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、甲基丙烯酸-N,N-二甲氨基乙酯(DMA),上海麦克林生化科技有限公司;盐酸阿霉素(DOX · HCl),萨恩化学技术(上海)有限公司;4-(苯基偶氮基)苯酚(Azo-OH)、1,1,4,7,7-五甲基二亚乙基三胺(PMDETA),北京百灵威科技有限公司;氢化钠(NaH),质量分数为60%,保存于煤油中,北京百灵威科技有限公司;2-溴异丁酰溴(BIBB),阿拉丁试剂。以上试剂均为直接使用。溴化亚铜(CuBr)使用前在乙酸中搅拌过夜,乙醇中洗涤三次除去残留乙醇,25℃下真空干燥两天,天津市天力化学试剂有限公司;三乙胺(TEA)使用前用4A级分子筛除水,广州市金华大化学试剂有限公司。

(2)主要仪器:傅立叶红外光谱(FTIR)在VECTOR-22型红外光谱仪上测定,测试试样为KBr涂片,分辨率 4 cm^{-1} ,每个样品扫描32次; ^1H NMR及2D ^1H NMR NOESY采用Bruker AV-400核磁共振仪(Bruker BioSpin, Switzerland)测定, CDCl_3 , DMSO- d_6 或 D_2O 为溶剂,以四甲基硅烷为内标;分子量和分子量分布在美国waytt公司凝胶渗透色谱/多角度激光光散射联用仪(SEC/MALLS)上测定,色谱柱型号为:MZ 103 Å($300 \times 6.8\text{ mm}$),THF为流动相,进样量0.2 mL,溶剂流出速度为 0.5 mL/min ,测定温度为40℃,聚合物溶液的 dn/dc 值通过Optilab rEX型示差折光仪测定,使用Waters 515型泵。

1.2 实验步骤

1.2.1 酯化环糊精 β -cyclodextrin-ester(β -CD-ester)的制备

将 β -CD(1.288 g, 1.13 mmol)溶于10 mL DMF,加入NaH(62.4 mg, 1.56 mmol),室温下反应1 h(转速:450 r/min)。随后,加入溴乙酸乙酯(1.303 mg, 7.8 mmol),在氮气环境下继续反应24 h。反应完成后,在冰丙酮中沉淀,抽滤产物并真空干燥,得到白色固体 β -CD-ester。FTIR(KBr): 1745 cm^{-1} (ν , C=O)。 ^1H NMR(DMSO- d_6 , TMS, δ): 1.16~1.30(3H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.18~3.90(2, 3, 4, 5, 6H in β -CD), 4.05~4.20(4H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2(\text{O})\text{CO}-$), 4.33~4.60(6H, 6-OH), 4.75~4.90(7H, 1H in β -CD), 5.55~6.03(14H, 2, 3-OH)。

1.2.2 酰肼化环糊精 β -CD-hydrazide 的制备

向10 mL圆底烧瓶中加入 β -CD-ester(1 g, 0.81 mmol), $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3 mL)和2 mL DMF,室温下磁力搅拌24 h。反应完成后,使用冰丙酮沉淀,抽滤并真空干燥,得到白色固体 β -CD-hydrazide。FTIR(KBr): 1662 cm^{-1} (ν , C=O)。 ^1H NMR(DMSO- d_6 , TMS, δ): 1.74~2.0(2H, $-\text{NH}_2$), 3.20~3.90(2, 3, 4, 5, 6H in β -CD), 4.39~4.61(6H, 6-OH), 4.78~4.92(7H, 1H in β -CD), 5.69~5.87(14H, 2, 3-OH), 7.93~8.01(1H, $-\text{NHNH}_2$)。

1.2.3 β -环糊精-阿霉素前药分子(β -CD-hydrazone-DOX)的制备

参考文献[32]的方法,向圆底烧瓶中加入 β -CD-hydrazide(62.1 mg, 0.05 mmol), DOX · HCl(43.5 mg, 0.075 mmol), 25 mg无水 Na_2SO_4 和2.5 mL DMF,搅拌5 min。随后加入一滴冰乙酸并通氮气10 min,于避光状态下室温搅拌40 h。反应完成后,抽滤除去无水 Na_2SO_4 ,滤液在冰丙酮中沉淀,抽滤,将粗产物用无水乙醇洗三次,真空干燥,得红色固体 β -CD-hydrazone-DOX,产率22.2%。FTIR(KBr): 1659 cm^{-1} (ν , C=O)。 ^1H NMR(DMSO- d_6 , TMS, δ): 1.01~1.31(3H, $-\text{CH}_3$), 3.99(3H, $-\text{OCH}_3$), 7.61~8.00(3H, Ar)。

1.2.4 引发剂 2-溴-2-异丁酯偶氮苯(Azo-Br)的制备

参考文献[33]的方法,将4-(苯基偶氮基)苯酚(1.5 g, 7.6 mmol)和三乙胺(1.53 g, 15.2 mmol)溶于50 mL CH_2Cl_2 ,在冰浴条件下将2-溴异丁酰溴溶液(3.5 g溶于20 mL CH_2Cl_2 , 15.2 mmol)逐滴加入反应瓶中,室温下搅拌24 h。反应完成后,抽滤除去不溶性盐,将滤液用每次不少于50 mL的去离子水萃洗3次,并用无水 Na_2SO_4 干燥,浓缩得粗产物。将粗产物在乙醇中重结晶3次,得到橙黄色晶体产物,产率47.02%。 ^1H NMR(CDCl_3 , TMS, δ): 2.079(6H, $-\text{CH}_3$), 7.38~8.05(9H, Ar)。MS, Found m/z : 369.02 [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$ 。

1.2.5 偶氮苯封端的聚甲基丙烯酸-N,N-二甲氨基乙酯(Azo-PDMA)的制备

聚合物Azo-PDMA采用原子转移自由基聚合(ATRP)制备。向反应瓶中加入引发剂Azo-Br(138.8 mg, 0.4 mmol),单体DMA(1260 mg, 0.4 mmol),配体PMDETA(70 mg, 0.4 mmol)和1.5 mL DMF,通氮气10 min。再加入CuBr(58 mg, 0.4 mmol),继续通氮气15 min后密封体系,并于60℃搅拌反应2 h。反应完成后,以THF为流动相过中性氧化铝色谱柱除去催化剂,浓缩并透析2天

(截留分子量 MWCO:1 000),冷冻干燥,得橙黄色固体 Azo-PDMA. $M_{n,SEC} = 5\ 800$, $M_w/M_n = 1.12$, $dn/dc = 0.65$; $DP_{NMR} = 37$, $M_{n,NMR} = 6\ 155$. $^1H\ NMR(CDCl_3, TMS, \delta)$: $0.84 \sim 0.99$ (3H, $-CH_3$), $1.76 \sim 1.98$ (2H, $-COCH_2-$), 2.300 (6H, $-N(CH_3)_2$), $2.53 \sim 2.64$ ($-OCH_2CH_2-$), $4.01 \sim 4.20$ ($-OCH_2CH_2-$), $7.46 \sim 8.01$ (9H, Ar).

1.2.6 CD-DOX/Azo-PDMA 超分子聚合物胶束溶液的制备与表征

将 β -CD-hydrazone-DOX (2 mg) 和 Azo-PDMA (6 mg) 溶于 2 mL 的 DMF, 搅拌 30 min 后加入 40 μ L TEA 作为缚酸剂, 继续搅拌 30 min 后缓慢滴加 2 mL 的去离子水, 搅拌过夜. 使用截留分子量为 1 000 的透析袋透析上述混合溶液, 得 CD-DOX/Azo-PDMA 超分子聚合物胶束溶液 7.5 mL, 向胶束溶液中加入 0.5 mL 去离子水, 定容至 1 mg/mL. 超分子聚合物的制备如图 2(c) 所示.

超分子聚合物胶束溶液超声 20 min, 磁力搅拌 30 min 后, 使用 Nano Brook 90Plus Zeta 型多角度激光粒度仪 (DLS) 测定 Dz 值, 测试温度 25 $^{\circ}C$, 散射光由垂直极化的 He-Ne 激光器发射, 测试角度 90 $^{\circ}$. 将 7 μ L 胶束溶液滴于铜网上, 5 min 后除去附着液体, 使用 Hitachi-760 型透射电子显微镜测试, 加速电压 75 KV.

1.2.7 DOX 体外控制释放实验

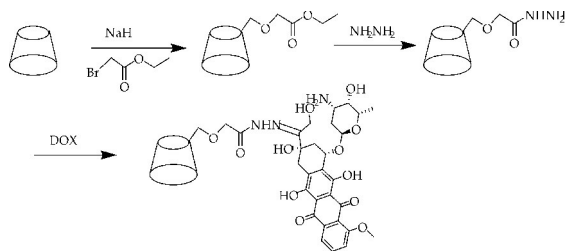
(1) DOX 溶液标准曲线的建立

用 pH 为 7.4 的磷酸盐缓冲液配浓度 2.5×10^{-5} mmol/mL 的盐酸阿霉素溶液, 稀释此溶液, 得到浓度为 0.1 mmol/mL、0.25 mmol/mL、0.5 mmol/mL、0.75 mmol/mL、1.0 mmol/mL、2.5 mmol/mL、5.0 mmol/mL、7.5 mmol/mL 和 10×10^{-6} mmol/mL 的一系列标准溶液, 并测 568 nm 处荧光强度, 得到荧光标准曲线.

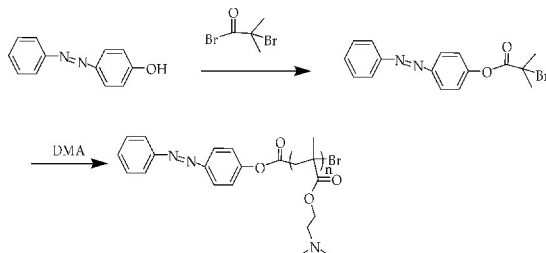
(2) 体外控释实验

两个广口瓶中分别加入 pH 为 5.0 和 7.4 的磷酸盐缓冲液 40 mL, 取 CD-DOX/Azo-PDMA 超分子聚合物胶束溶液 2 mL 移入截留分子量 1 000 的透析袋, 将透析袋浸没在缓冲液中, 于 37 $^{\circ}C$ 下恒温振荡. 特定的时间点在广口瓶中取出 3 mL 缓冲液, 并再加入相同体积的缓冲液. pH 为 5.0 和 7.4 的实验分别平行进行三次. 将取出的溶液测荧光, 根据 DOX 的荧光标准曲线, 得到 DOX 的浓度, 并计算累计释放率, 累计释放率的计算公式如式 (1) 所示:

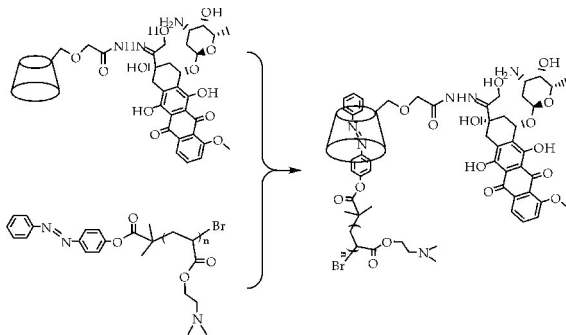
$$\text{累计释放率}(\%) = \frac{100 \times (40.0c_n + 3.0 \sum c_{n-1})}{W_0} \quad (1)$$



(a) β -CD-hydrazone-DOX 的合成路线



(b) Azo-PDMA 的合成路线



(c) CD-DOX/Azo-PDMA 超分子聚合物的制备

图 2 β -CD-hydrazone-DOX, Azo-PDMA 的合成路线和 CD-DOX/Azo-PDMA 超分子聚合物的制备

2 结果与讨论

2.1 β -CD-hydrazone-DOX 的合成及表征

β -CD-hydrazone-DOX 的合成路线如图 2(a) 所示. 首先通过 β -环糊精的酯化反应制备其衍生物 β -CD-ester, 由于 β -环糊精 6 位羟基较活泼, 当其与过量氢化钠反应后脱去 H_2 生成醇钠, 并进一步与溴乙酸乙酯反应制得 β -CD-ester. β -CD-ester 的 FT-IR 如图 3 中 a 曲线所示, $1\ 745\ cm^{-1}$ 处出现酯基的特征吸收峰; 结合 $^1H\ NMR$ 谱图 4(a), $\delta = 1.215$ 、 4.145 和 4.127 处出现溴乙酸乙酯特征氢 a, b, c 的吸收峰, 证明成功合成了 β -CD-ester. 通过对溴乙酸乙酯氢 a 的吸收峰和 β -环糊精 2, 3 位的羟基氢的吸收峰进行积分计算, 峰面积比约为 1:3, 因此溴乙酸乙酯对 β -环糊精的平均取代度为 1.5. 接下来通过氨解反应制备酰肼化 β -环糊精衍生物 β -CD-hydrazone, 其 FT-IR 如图 3 中 b 曲线所示, $1\ 662\ cm^{-1}$ 处出现酰肼键的特征吸收峰, 且 $1\ 745\ cm^{-1}$ 处酯基特征吸收峰消失, 此外, 在其 $^1H\ NMR$ 谱图 4(b) 出现仲胺和伯胺氢的特征吸收峰, 同时溴乙酸乙酯 a 和 c 氢的特征峰消失, 以上测试结果证明酯基氨解完全, 生成

了酰肼键.最后通过 β -CD-hydrazide 与 DOX 羰基在冰醋酸催化下的席夫碱反应制得目标产物 β -CD-hydrazone-DOX,粗产物使用无水乙醇反复溶洗除掉未反应的 DOX.如图 4(c)所示, ^1H NMR 谱图上出现 DOX 的特征吸收峰,表明 β -CD-hydrazide 与 DOX 发生了反应.DOX 的氢 e 与 β -环糊精 2,3 位的羟基氢吸收峰面积积分为 1 : 3.1,平均取代度为 1.6,与溴乙酸乙酯对 β -环糊精的平均取代度相一致.以上结果表明最终成功制备了 DOX 以酰肼共价键连接在环糊精上的前药分子 β -CD-hydrazone-DOX.

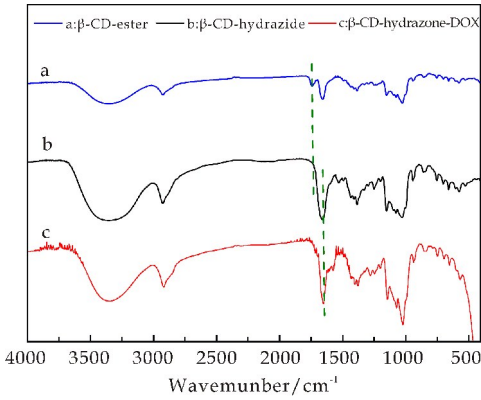
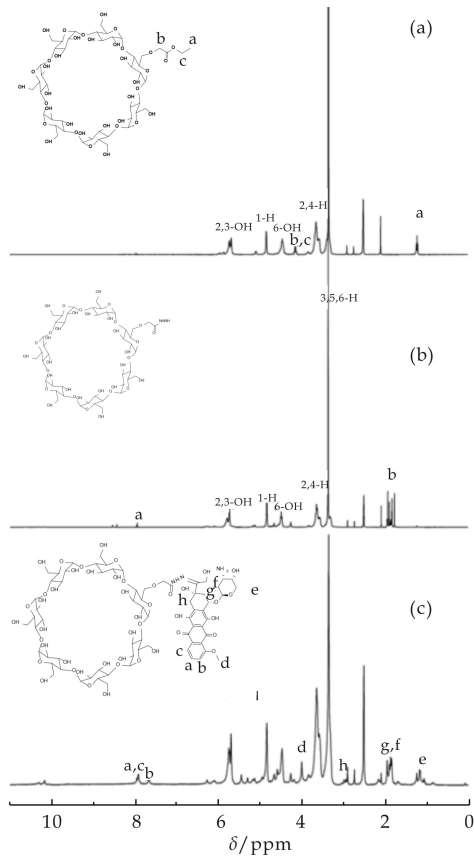


图 3 β -CD-ester, β -CD-hydrazide 和 β -CD-hydrazone-DOX 的 FT-IR 图

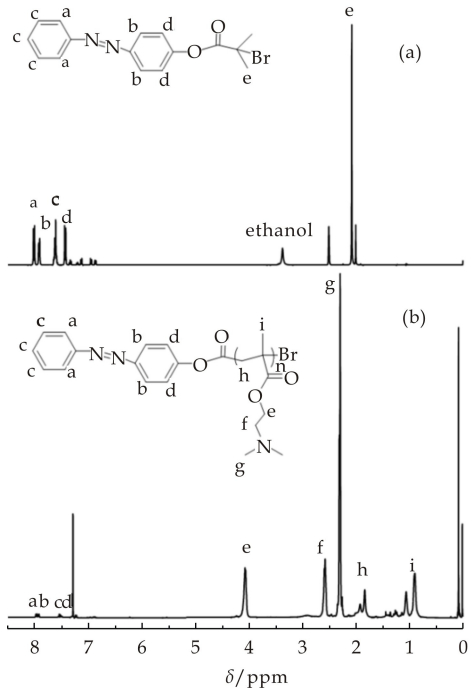


(a) β -CD-ester (b) β -CD-hydrazide (c) β -CD-hydrazone-DOX

图 4 β -CD-ester, β -CD-hydrazide 和 β -CD-hydrazone-DOX 的 ^1H NMR 图

2.2 偶氮苯端基聚合物 Azo-PDMA 的合成及表征

聚合物 Azo-PDMA 以 Azo-Br 作为引发剂,通过 ATRP 聚合反应得到,合成路线如图 2(b)所示.引发剂由 Azo-OH 与过量 BIBB 进行酯化反应制备,反应以三乙胺为缚酸剂,粗产物在无水乙醇重结晶制得. Azo-Br 的 ^1H NMR 如图 5(a)所示,偶氮苯对应氢原子 a,b,c,d 与 BIBB 的异丁基特征氢 e 均可被观察到,峰面积比接近 2 : 2 : 3 : 2 : 6.此外,质谱测试的分子量为 369.02[M+Na] $^+$ (如图 6 所示),与理论分子量相符.表明成功合成了引发剂 Azo-Br. ATRP 聚合以 CuBr 为催化剂,60 $^{\circ}\text{C}$ 条件下聚合 3 h.其中引发剂 Azo-Br,单体 DMA,配体 PMDETA 和催化剂 CuBr 的摩尔比为 1 : 20 : 1 : 1. ^1H NMR 如图 5(b)所示,可清楚地观察到 Azo 和 PDMA 的特征吸收峰,通过积分计算 Azo-Br 特征氢 c 的吸收峰和 PDMA 链上特征氢 e 的吸收峰的面积比得出 PDMA 的平均聚合度 $\text{DP}_{\text{NMR}}=37$,由此计算出 Azo-PDMA 的数均分子量 ($M_{n,\text{NMR}}$) 为 $37 \times 157 + 346 = 6155$,此外,SEC/MALLS 测试 Azo-PDMA 的分子量为 5800,两者保持一致,同时,分子量分布为 1.12,测试淋洗曲线呈单窄峰分布,如图 7 所示,以上结果均表明成功制得了窄分子量分布的聚合物 Azo-PDMA.



(a) Azo-Br (b) Azo-PDMA

图 5 Azo-Br 和 Azo-PDMA 的 ^1H NMR 图

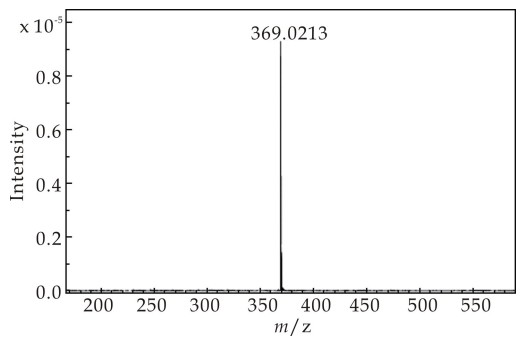


图 6 Azo-Br 的质谱图

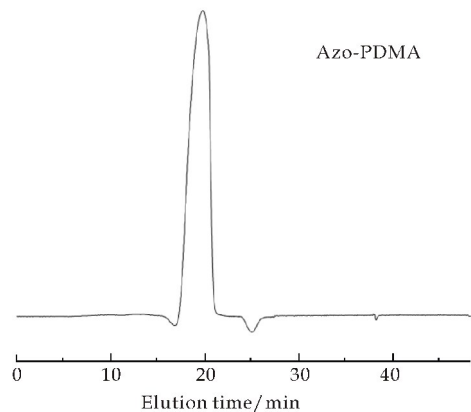


图 7 Azo-PDMA 的 SEC/MALL 淋洗曲线

2.3 CD-DOX/Azo-PDMA 超分子聚合物的构筑及其自组装性能

CD-DOX/Azo-PDMA 超分子聚合物通过混合溶剂溶解并透析的方法制得. β -CD 的疏水空腔对偶氮苯具有强包结络合作用,在水溶液中,偶氮苯能够进入 β -环糊精的空腔,2D ^1H NMR NOESY

如图 8 所示, β -环糊精的 3,5-H 质子与偶氮苯的 a, c 氢质子之间出现了交叉峰,说明 CD-DOX/Azo-PDMA 超分子聚合物是由环糊精与偶氮苯的主客体相互作用形成的. 所构筑的超分子聚合物为两亲性聚合物,其中药物分子 DOX 具有疏水性,聚合物链 PDMA 具有亲水性,因此超分子聚合物在水中可形成以 DOX 为核,PDMA 为壳层并具有一定尺度的胶束自组装体. 动态光散射(DLS)如图 9 (b)所示,平均粒径 82 nm,TEM 如图 9(a)所示,可清楚观察到球形纳米粒,粒径分布在 100 nm,两者测试结果基本保持一致. 这表示通过主客体识别作用已构筑出形态尺寸稳定的纳米胶束.

2.4 DOX 的体外药物控释行为

将盐酸阿霉素标准溶液在 $\lambda_{\text{ex}}=484\text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}}=556\text{ nm}$ 的条件下测试荧光,以吸光度对阿霉素的浓度进行线性回归,得到标准曲线方程.

药物分子 DOX 通过共价酰胺键与 β -环糊精相连接,酰胺键具有 pH 敏感的特性,在酸性条件下,酰胺键发生水解. 体外 pH=5.0 的药控实验中,53 h 后,DOX 的累计释放率达到了 76%,然而,在 9 h 内,累计释放率就已达到 60%左右,相较 pH=7.4 的药控实验,50 h 时,DOX 的累计释放率仅为 31%(图 10),充分说明酰胺键对酸性环境极为敏感,DOX 的快速释放是由酰胺键的水解引起的. 肿瘤细胞内酸性的内涵体/溶酶体环境 pH 为 5.0~5.5,而正常细胞和人体血液的 pH 为 7.4,因此,有望实现药物在肿瘤细胞的靶向释放,从而降低药物的毒副作用.

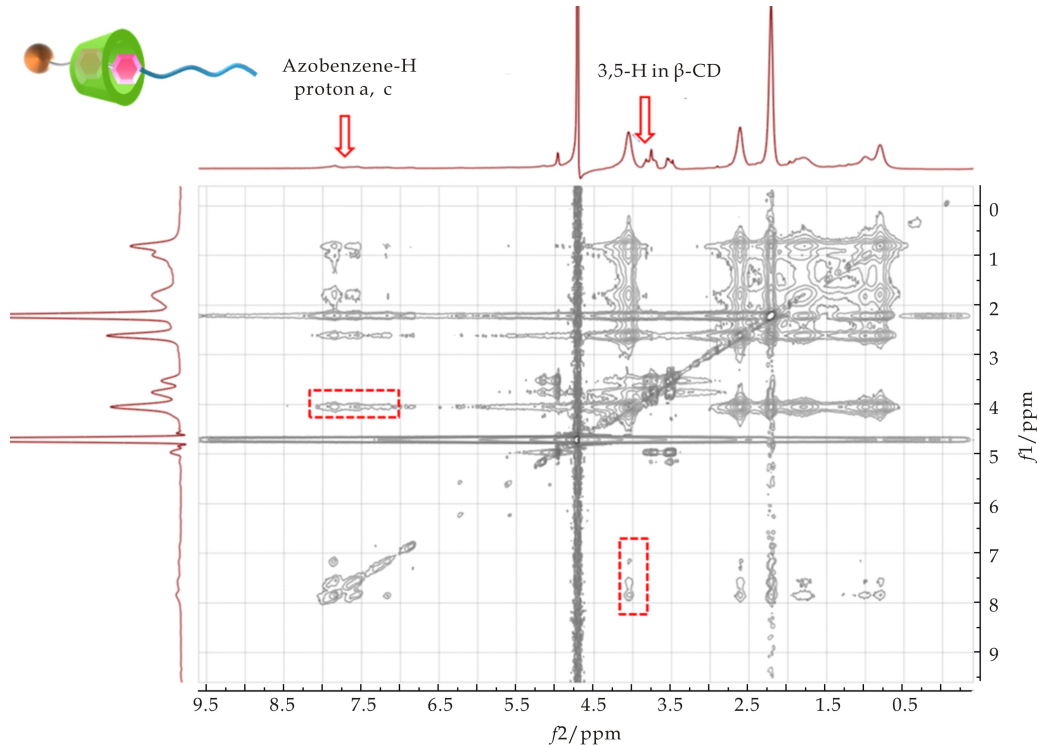
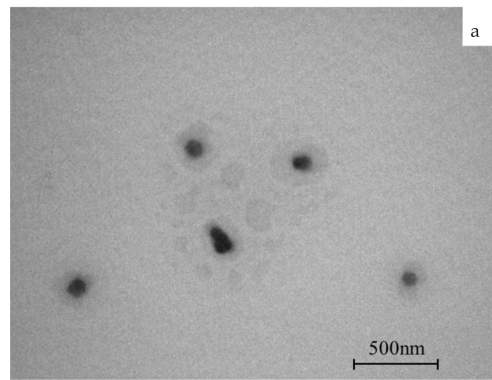
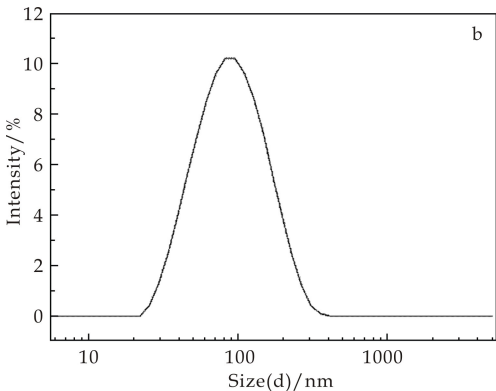


图 8 CD-DOX/Azo-PDMA 超分子聚合物的 2D ^1H NMR NOESY 谱图



(a)TEM 图



(b)DLS 图

图 9 CD-DOX/Azo-PDMA 超分子聚合物的 TEM 和 DLS 图

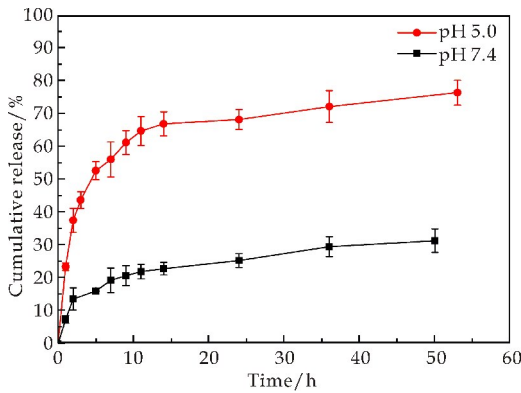


图 10 CD-DOX /Azo-PDMA 超分子聚合物在 pH 5.0 和 pH 7.4 磷酸盐缓冲液中 DOX 的累计释放率

3 结论

本文通过主客体识别作用构筑了基于环糊精前药分子和偶氮苯封端聚合物的聚合物前药胶束。测试结果表明聚合物前药胶束为具有合适尺度的纳米组装体。纳米胶束通过化学键合的方式负载药物分子,提高了药物的稳定包载,而由于胶束中存在对 pH 敏感的酰胺键,因此超分子聚合物胶束在较低 pH 下可实现酰胺键的断裂,从而有效还原释

放出药物分子 DOX。此类 pH 敏感型超分子聚合物-前药纳米胶束的制备在肿瘤的靶向治疗方面有着潜在的应用价值。

参考文献

[1] Yan X,Wang F,Zheng B,et al. Stimuli-responsive supramolecular polymeric materials[J]. Chem Soc Rev,2012, 41(18):6 042-6 065.

[2] Liu K,Kang Y,Wang Z, et al. Reversible and adaptive functional supramolecular materials;" Noncovalent interaction" materials[J]. Adv Mater, 2013, 25 (39): 5 530-5 547.

[3] 徐江飞,张 希. 中国超分子聚合物的研究与动态[J]. 高分子学报, 2017(1):37-49.

[4] Yang L,Tan X,Wang Z, et al. Supramolecular polymers: History development, preparation, characterization, and functions[J]. Chem Rev,2015,115(15):7 196-7 239.

[5] Hu J, Liu S. Engineering responsive polymer building blocks with host-guest molecular recognition for functional applications [J]. Acc Chem Res, 2014, 47 (7): 2 084-2 095.

[6] Dong S,Zheng B,Wang F,et al. Supramolecular polymers constructed from macrocycle-based host-guest molecular recognition motifs[J]. Acc Chem Res,2014,47(7):1 982-1 994.

[7] Bai Y,Fan X,Tian W,et al. Morphology transitions of supramolecular hyperbranched polymers induced by double supramolecular driving forces[J]. Polym Chem, 2015, 6 (5):732-737.

[8] Bai Y,Fan X,Yao H,et al. Probing into the supramolecular driving force of an amphiphilic β -cyclodextrin dimer in various solvents;Host-guest recognition or hydrophilic interaction[J]. Journal of Phys Chem B, 2015, 119 (35): 11 839-11 899.

[9] Yan Q,Xin Y,Zhou R,et al. Light-controlled smart nanotubes based on the orthogonal assembly of two homopolymers[J]. Chem Commun,2011,47(34):9 594-9 596.

[10] Chen Y,Liu Y. Construction and functions of cyclodextrin-based 1D supramolecular strand and their secondary assemblies[J]. Adv Mater,2015,27(36):5 403-5 409.

[11] Peng L, Liu S, Feng A, et al. Polymeric nanocarriers based on cyclodextrins for drug delivery: Host-guest interaction as stimuli-responsive linker[J]. Mol Pharmaceutics,2017,14(8):2 468-2 475.

[12] Chen Y,Wang Y,Wang H,et al. Zwitterionic supramo-

- molecular prodrug nanoparticles based on host-guest interactions for intracellular drug delivery[J]. *Polymer*, 2016, 97(2):449-455.
- [13] Susana M, Ana R, Angel C, et al. Supramolecular cyclodextrin-based drug nanocarriers [J]. *Chem Commun*, 2015, 51(29):6 275-6 289.
- [14] Dong R, Zhou Y, Lei Q, et al. Functional supramolecular polymers for biomedical applications [J]. *Adv Mater*, 2015, 27(3):498-526.
- [15] 周应学, 范晓东, 任杰, 等. 环糊精-药物纳米复合粒子的制备及其控制释放研究进展[J]. *材料导报*, 2010, 24(5):136-140.
- [16] Peng L, Wang Z, Feng A, et al. Star amphiphilic supramolecular copolymer based on host-guest interaction for electrochemical controlled drug delivery [J]. *Polymer*, 2016, 88:112-122.
- [17] Peng L, Feng A, Zhang H, et al. Voltage-responsive micelles based on the assembly of two biocompatible homopolymers[J]. *Polym Chem*, 2014, 5(5):1 751-1 759.
- [18] Zhang H, Tian W, Suo R, et al. Photo-controlled host-guest interaction as a new strategy to improve the preparation of “breathing” hollow polymer nanospheres for controlled drug delivery[J]. *Journal of Mater Chem B*, 2015, 43(3):8 528-8 536.
- [19] Brigger I, Dubernet C, Couvreur P. Nanoparticles in cancer therapy and diagnosis[J]. *Adv Drug Deliv Rev*, 2012, 54(5):631-651.
- [20] Jyotirmoy G, Joydeep D, Prasenjit M, et al. The protective role of arjunolic acid against doxorubicin induced intracellular ROS dependent JNK-p38 and p53-mediated cardiac apoptosis[J]. *Biomaterials*, 2011, 32(21):4 857-4 866.
- [21] Yin Q, Shen J, Zhang Z, et al. Reversal of multidrug resistance by stimuli-responsive drug delivery systems for therapy of tumor[J]. *Adv Drug Deliv Rev*, 2013, 65(13-14):1 699-1 715.
- [22] Liu J, Zhao Y, Guo Q, et al. TAT-modified nanosilver for combating multidrug-resistant cancer[J]. *Biomaterials*, 2012, 33(26):6 155-6 161.
- [23] 黎燕, 黄卫, 黄平, 等. 抗肿瘤药物输送体系[J]. *化学进展*, 2014, 26(8):1 395-1 408.
- [24] Danquah M, Zhang X, Mahato R, et al. Extravasation of polymeric nanomedicines across tumor[J]. *Adv Drug Deliv Rev*, 2011, 63(8):623-639.
- [25] Shi J, Votruba A, Farokhzad O, et al. Nanotechnology in drug delivery and tissue engineering: From discovery to applications[J]. *Nano Lett*, 2010, 10(9):3 223-3 230.
- [26] Elsabahy E, Wooley K. Design of polymeric nanoparticles for biomedical delivery applications[J]. *Chem Soc Rev*, 2012, 41(7):2 545-2 561.
- [27] 于京, 哈伟, 师彦平. 智能水凝胶双抗癌药物控释体系[J]. *化学进展*, 2015, 27(11):1 640-1 648.
- [28] Wang H, Xu F, Wang Y, et al. pH-responsive and biodegradable polymeric micells based on poly(β -amino ester)-graft-phosphorylcholine for doxorubicin delivery[J]. *Polym Chem*, 2013, 4(10):3 012-3 019.
- [29] Fang J, Nakamura H, Maeda H, et al. The EPR effect: Unique features of tumor blood vessels for drug delivery, factors involved, and limitations and augmentation of the effect[J]. *Adv Drug Deliv Rev*, 2011, 63(3):136-151.
- [30] Cheng R, Feng F, Meng F, et al. Glutathione-responsive nano-vehicles as a promising platform for targeted intracellular drug and gene delivery[J]. *Journal of Control Release*, 2011, 152(1):2-12.
- [31] Cai T, Chen Y, Wang Y, et al. Functional 2-methylene-1, 3-dioxepane terpolymer: A versatile platform to construct biodegradable polymeric prodrugs for intracellular drug delivery [J]. *Polym Chem*, 2014, 5(13):4 016-4 068.
- [32] Wang Y, Wang H, Chen J, et al. pH and hydrogen peroxide dual responsive supramolecular prodrug system for controlled release of bioactive molecules[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2014, 121(121):189-195.
- [33] Liu T, Wang S, Song Y, et al. ABX-type amphiphilic macromonomer-based supramolecular hyperbranched polymers for controllable self-assembly[J]. *Polym Chem*, 2017, 8(8):1 306-1 314.

【责任编辑:蒋亚儒】



* 文章编号:2096-398X(2018)04-0071-05

基于 8-羟基久洛尼定的荧光探针用于谷胱甘肽的特异性检测研究

王 超¹, 闫钰佳^{1,2}, 张诣为¹, 武雨琨¹, 代方方¹

(1. 陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021; 2. 西北大学 化工学院, 陕西 西安 710069)

摘 要:还原型谷胱甘肽(GSH)是一种由三个氨基酸组成的小分子肽,是细胞与组织内重要的活性分子,与多种生理和病理功能相关.以 8-羟基久洛尼定为骨架,设计、合成了一例基于香豆素荧光团的 GSH 荧光探针,利用 8-羟基久洛尼定的刚性平面结构增强荧光母体的平面性,以实现荧光波长的红移.光谱分析表明该荧光探针对 GSH 具有较高的特异性,对 GSH 呈现典型的比率型响应特征,在 516 nm 处的荧光强度逐渐减弱,561 nm 处荧光强度逐渐增强.同时,荧光强度与 GSH 浓度呈现较好的线性关系,表明该探针可以实现 GSH 的定量检测.

关键词:还原型谷胱甘肽; 荧光探针; 8-羟基久洛尼定; 香豆素; 比率

中图分类号:O657.3; TQ617.3

文献标志码:A

Specific detection of glutathione with a fluorescent probe based on 8-hydroxyjulolidine skeleton

WANG Chao¹, YAN Yu-jia^{1,2}, ZHANG Yi-wei¹, WU Yu-ting¹, DAI Fang-fang¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. School of Chemical Engineering, Northwest University, Xi'an 710069, China)

Abstract:Reduced glutathione (GSH) is a small molecule peptide consisting of three amino acids, which is an important active molecule in cells and tissues, associated with a variety of physiological and pathological functions. In this paper, a GSH fluorescent probe based on coumarin fluorophore was designed and synthesized by using 8-hydroxyjulolidine skeleton. The planarity of the fluorophore was enhanced by the rigid planar structure of 8-hydroxyjulolidine, which achieves a red shift of the fluorescence wavelength. The spectral analysis indicates that the fluorescence probe has a high specific response to GSH. The gradual decrease of the fluorescence at 516 nm and increase at 561 nm reveal a typical ratiometric response to GSH. Meanwhile, the good linear relation between the fluorescent intensity and concentration of GSH indicates that the probe can be used for quantitative detection of GSH.

Key words:reduced glutathione; fluorescent probe; 8-hydroxyjulolidine; coumarin; ratiometric

* 收稿日期:2018-01-09

基金项目:国家自然科学基金项目(21708023); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(2017GBJ-04)

作者简介:王 超(1986—),男,山东临沂人,副教授,博士,研究方向:荧光标记与检测

0 引言

还原型谷胱甘肽(GSH)是一种广泛存在于各种生物细胞内的含有巯基的三肽,这一特异结构使其成为体内重要的抗氧化剂和自由基清除剂^[1].可以保护蛋白质等分子中的巯基,抑制自由基对各种生物大分子的侵袭和生物膜的损伤;与进入人体的有毒化合物、重金属离子或致癌物质等相结合,并促进其排出体外,起到中和解毒的作用^[2].鉴于GSH在细胞中的重要作用,如何快速、高效、特异性的检测GSH非常重要.目前,常用的GSH检测方法有分光光度法、碘量法、高效液相色谱法、酶循环法和纸层析法等.但是这些方法往往存在特异性不够好,操作过程复杂,无法在细胞内实时、原位检测GSH等缺点^[3].

荧光探针作为一种新型的检测工具,经过不断地发展,已经被广泛应用于各种物质的特异性检测.它具有操作简便、灵敏度高、选择性好以及非生物破坏性等优点,尤其可用于活细胞、组织甚至动物体内原位检测各种物质的动态变化过程,所以该方法对于疾病诊断与相关研究等具有重要的应用价值^[4-6].目前用于检测GSH的荧光探针反应机理主要基于分子中硫醇结构与探针间的特异性反应^[7-11].例如,利用GSH分子中巯基的亲核性或还原性,使得荧光探针分子中部分化学键断裂,改变荧光探针的光谱性质,实现GSH荧光检测^[7].

本论文以8-羟基久洛尼定为基本骨架,利用其刚性平面结构增强香豆素母体的平面性,进而实现荧光探针波长的红移.同时,在香豆素母体3,4位分别引入醛基和氯原子作为GSH氨基和巯基的识别位点,最终获得高特异性的GSH荧光探针,并进一步通过光谱分析评价该荧光探针用于GSH比率响应、定量检测的可行性.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

(1)主要试剂:丙二酸、苯酚、三氯氧磷、间氨基苯酚、1-溴-3-氯丙烷、甲苯、碳酸氢钠、DMF、无水硫酸镁、乙酸乙酯、二氯甲烷、甲醇、石油醚、 KH_2PO_4 、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、氯化钠、氯化钾、谷胱甘肽、L-半胱氨酸、二甲基亚砜、氘代氯仿,均为分析纯.

(2)主要仪器:RE-52系列旋转蒸发仪(上海亚荣生化仪器厂);SHB-Ⅲ型循环水多用真空泵(郑州长城科工贸有限公司);Lumina荧光分光光度计(赛默飞世尔科技有限公司);400 MHz核磁共振波谱仪(bruker公司);PHS-3E型pH计(上海仪电科学仪器股份有限公司).

1.2 探针的合成

目标探针分子的合成路线如图1所示.经过四

步合成得到,具体步骤如下.

1.2.1 丙二酸二苯酯(1)的合成

参考Liu等^[12]报道的方法,将三氯氧磷(4.7 mL, 50.3 mmol)加入茄形瓶中,在冰水浴条件下,将丙二酸(4.49 g, 43.3 mmol)和苯酚(8.15 g, 86.6 mmol)缓慢的滴加到三氯氧磷中.在油浴115℃下回流反应1.5 h,直到无氯化氢气体冒出.反应结束后,将上层黄色油状液体倒入75 mL的水中,然后用150 mL乙酸乙酯萃取3次,无水硫酸镁干燥,抽滤,旋蒸除去溶剂,得到黄色油状产品10.32 g,产率94%,产物纯度高,未经进一步纯化直接用于下一步反应.

1.2.2 8-羟基久洛尼定(2)的合成

参考Liu等^[13]报道的方法,将间氨基苯酚(8.73 g, 80 mmol)溶于DMF(40 mL)中,再加入1-溴-3-氯丙烷(50.4 g, 320 mmol),最后加入碳酸氢钠(26.88 g, 320 mmol).加热60℃,回流反应15 h后,再升高温度到90℃,回流9 h.反应结束后,加入150 mL的乙酸乙酯萃取,300 mL水洗三次,无水硫酸镁干燥,抽滤,旋蒸除去溶剂,得到黑色胶状液体.硅胶柱色谱分离,展开剂为石油醚:乙酸乙酯=10:1.得到白色固体产物3.4 g,产率23%.化合物结构经核磁共振氢谱表征.

^1H NMR(400 MHz, CDCl_3) δ : 6.66(d, J=8.0 Hz, 1H), 6.06(d, J=8.0 Hz, 1H), 4.43(s, 1H), 3.10(dd, J=11.0, 4.5 Hz, 4H), 2.68(dt, J=14.9, 6.6 Hz, 4H), 2.03~1.91(m, 4H) ppm.

1.2.3 9-羟基香豆素6H(3)的合成

参考Chen等^[14]报道的方法,将8-羟基久洛尼定(0.5 g, 2.64 mmol)、丙二酸二苯酯(0.56 g, 2.15 mmol)、甲苯(4 mL)加入茄形瓶中.在115℃下回流反应6 h.反应结束后,将上层墨绿色液体倒掉.下层沉淀物加入石油醚洗涤,干燥后得到产物0.41 g,产率62%.

1.2.4 探针的合成

参考Zhang等^[15]报道的方法,将9-羟基香豆素6H(3)(0.32 g, 1.25 mmol)溶于DMF(3.9 mL)中,记为①,将DMF(1 mL)和三氯氧磷(0.7 mL)混合,加热50℃,磁力搅拌30 min,记为②,将①缓慢的滴加到②中,升温到60℃反应6 h.反应结束后,取7 mL冰水,将反应物倒入,产物析出,抽滤,干燥,得到砖红色固体.硅胶柱色谱分离,展开剂二氯甲烷:甲醇=20:1.得到固体产品0.165 g,产率43%.化合物结构经核磁共振氢谱表征.

^1H NMR(400 MHz, CDCl_3) δ : 10.27(s, 1H), 7.43(s, 1H), 3.38(dd, J=11.9, 6.8 Hz, 4H), 2.86(t, J=6.4 Hz, 2H), 2.79(t, J=6.2 Hz, 2H), 2.03~1.93(m, 4H) ppm.

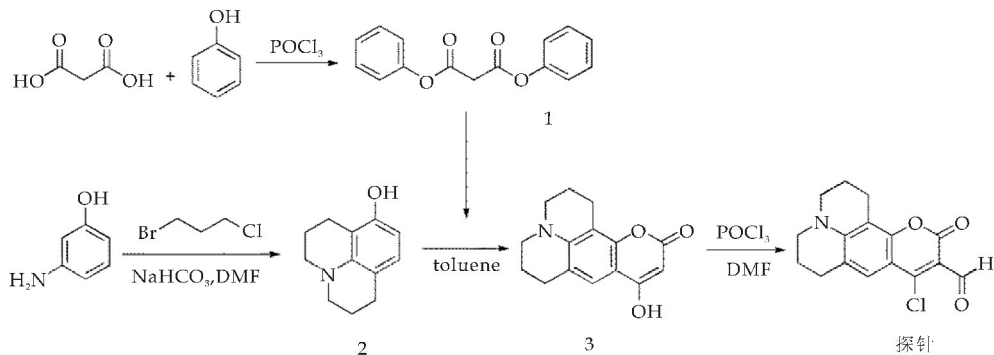


图 1 探针的合成路线

1.3 光谱测试

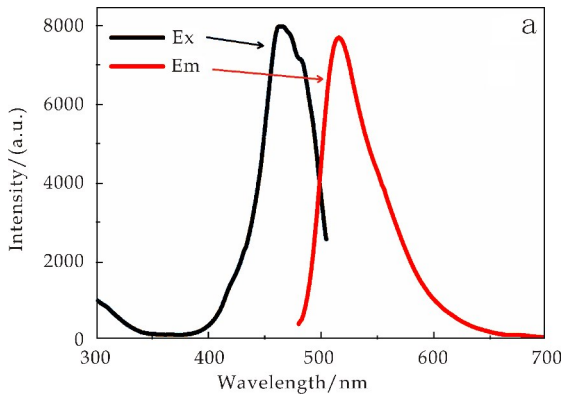
探针母液的配制:准确称量探针的质量,将其溶于 DMSO 中,配制成浓度为 5 mmol/L 的母液备用. 检测物母液的配制:准确称量 GSH 和 L-半胱氨酸(Cys)的质量,将 GSH 和 Cys 分别溶于 PBS 缓冲液中,配制成浓度为 10 mmol/L 的母液备用. 工作液的配制:将母液用含有 10%二甲基亚砷的 PBS 稀释到一定的倍数,得到所需工作液的浓度,探针为 10 μ mol/L. 按实验浓度分别将 GSH 和 Cys 加入探针溶液中,进行光谱测试.

2 结果与讨论

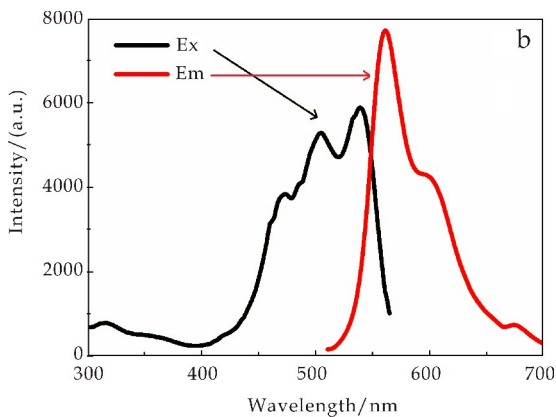
2.1 探针的光谱性质与 GSH 的响应

通过核磁共振氢谱表征,确定探针结构正确,分别测定其激发和发射光谱如图 2(a)所示. 激发波长峰值为 466 nm,发射波长峰值为 516 nm.

在探针中加入 GSH 后其光谱性质如图 2(b)所示. 与图 2(a)相比,其激发和发射光谱均发生了变化,激发光谱波长发生红移. 荧光光谱也呈现显著地红移现象,在 516 nm 处的发射峰消失,在 561 nm 处出现新的发射峰. 探针和 GSH 反应,应该生成了共轭程度更高的物质,从而使其激发和发射光谱均发生红移.



(a)探针(10 μ mol/L)



(b)探针(10 μ mol/L)加入 50 μ mol/L GSH

图 2 探针加入 GSH 前后的激发、发射光谱

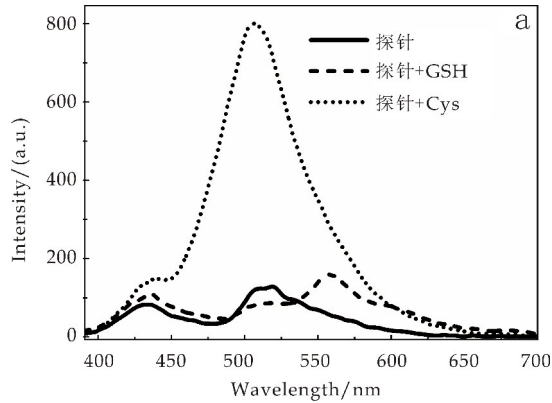
2.2 探针对于 GSH 响应的选择性

当 GSH 荧光探针在检测应用时,易受到 Cys 等巯基化合物的干扰,为评价探针对于 GSH 响应的选择性,选用和 GSH 具有相似结构的 Cys 作为对比. 在使用 380 nm 的光激发时,探针对于 GSH 和 Cys 的荧光响应如图 3(a)所示. 由图可知,探针及其与 GSH 反应后荧光较弱,而探针与 Cys 反应后荧光较强,峰值为 515 nm. 在使用 470 nm 光激发时,探针对于 GSH 和 Cys 的荧光响应如图 3(b)所示. 与探针相比,探针与 GSH 和 Cys 反应后,荧光强度均减弱. 其中,与 GSH 反应后荧光峰值发生显著红移,与 Cys 反应后荧光峰值发生微弱蓝移. 同时,可见光下和在紫外光下的荧光图像如图 3(c)~(e)所示,三者之间荧光颜色有显著差异. 综上,探针可以较好地实现 GSH 与 Cys 的选择性检测.

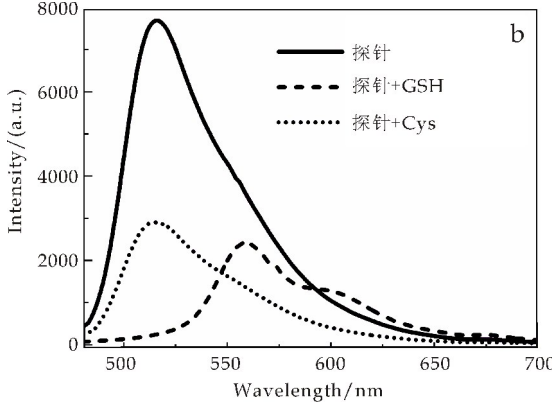
2.3 探针与 GSH 和 Cys 反应机理推测

参考文献报道的机理^[11],推测探针和 GSH 及 Cys 的作用机理如图 4 所示. 当探针和 GSH 反应时,巯基对氯原子进行取代,由于空间位阻效应,其分子内氨基不会对巯基发生进一步取代,而是与醛基反应生成希夫碱结构,并进一步形成分子内氢键,会使其共轭程度增强,其激发和发射波长均会

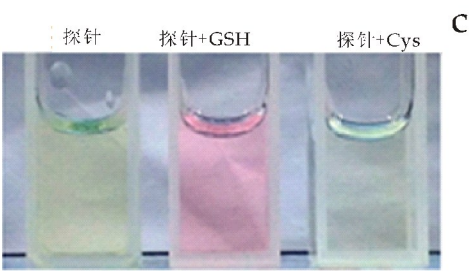
发生红移. 而探针与 Cys 反应时, 与 GSH 反应类似, 巯基会对氯原子进行取代, 但是由于 Cys 分子较小所受空间位阻小, 其分子内氨基会进一步对巯基发生取代, 因而影响了探针的共轭结构, 使其激发和发射波长都发生蓝移.



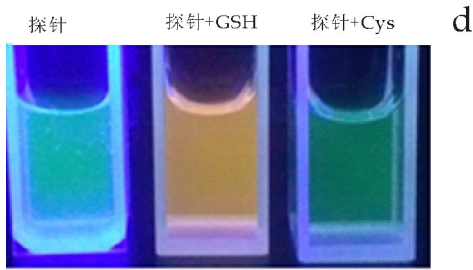
(a) 380 nm 波长激发的荧光光谱



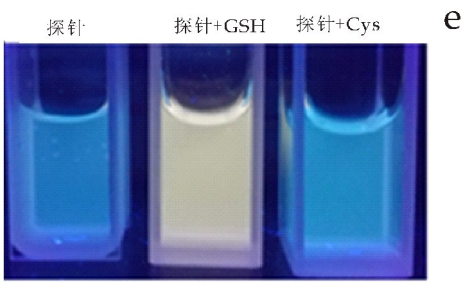
(b) 470 nm 波长激发的荧光光谱



(c) 可见光下荧光图像



(d) 紫外灯 254 nm 下荧光图像



(e) 紫外灯 365 nm 下荧光图像

图 3 探针对于 GSH 和 Cys 的荧光响应

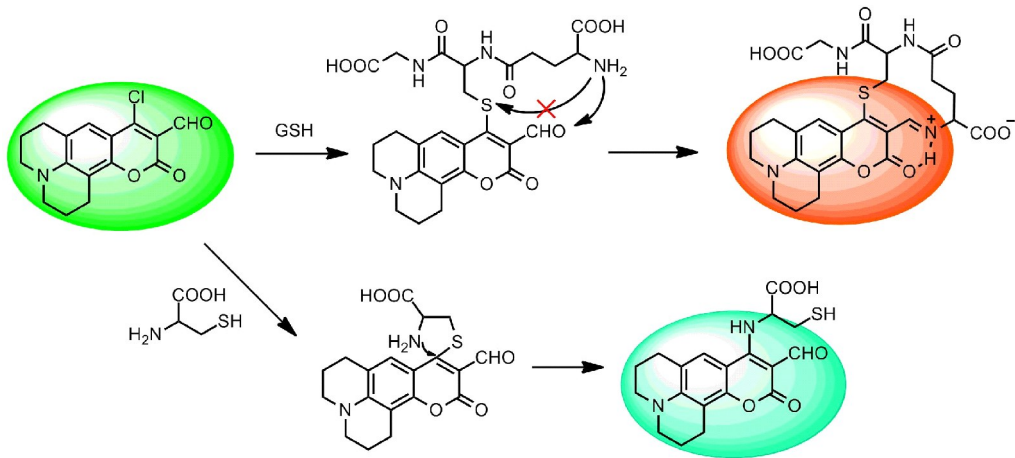


图 4 探针与 GSH、Cys 的反应机理

2.4 探针对 GSH 的响应过程分析

为了进一步评价探针对 GSH 的检测能力, 进行了探针的响应过程分析. 在 10 $\mu\text{mol/L}$ 探针中加入 50 $\mu\text{mol/L}$ 的 GSH 后, 在不同时间点测定反

应体系的荧光光谱.

如图 5(a) 所示, 当 470 nm 光激发时, 随着时间的延续, 探针在 516 nm 处的发射峰逐渐降低, 表明探针逐渐发生反应被消耗. 其在 516 nm 处的荧光强度随时间的变化关系如图 5(a) 插图所示,

在 250 min 后,荧光强度基本趋于不变,说明反应基本完全,经拟合表明该反应过程符合二级反应特征。

如图 5(b)所示,当 540 nm 光激发时,随着时间的延续,561 nm 处出现显著的荧光峰,且强度逐渐增大,表明探针与 GSH 逐渐反应生成新的化合物。561 nm 处的荧光强度随时间的变化关系如图 5(b)插图所示,表明新化合物的生成过程同样符合二级反应特征。

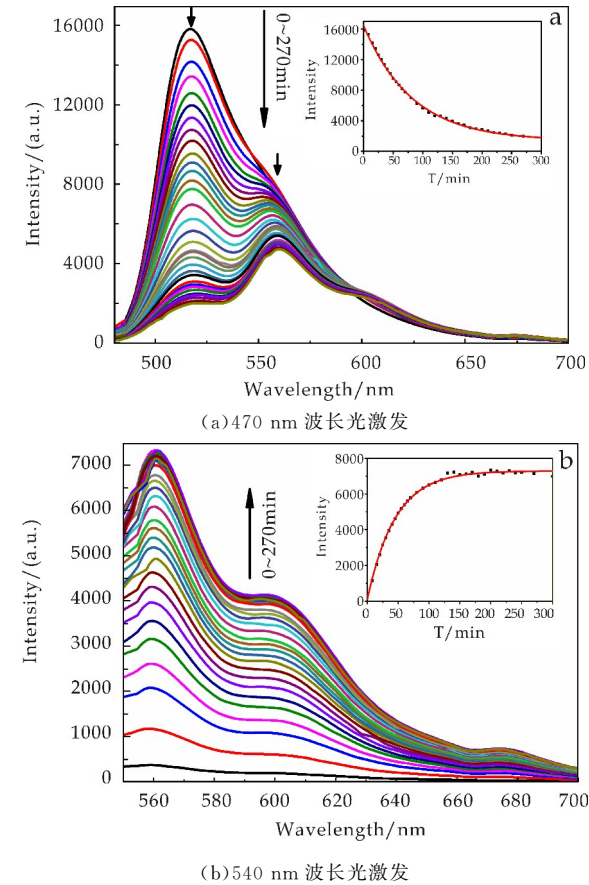


图 5 探针加入 GSH 后在不同波长光激发时的荧光变化过程

2.5 探针对不同浓度 GSH 的响应分析

为评价探针用于 GSH 定量检测的可行性,固定探针浓度,分析了探针对不同浓度 GSH 响应的荧光光谱,如图 6 所示。为更好地展示探针比率响应的性能,选择 510 nm 光作为激发光源。由图 6 可知,随着 GSH 浓度的升高,522 nm 处的荧光峰逐渐降低,而 561 nm 处的荧光峰逐渐升高,呈现典型的比率响应特征。对两处荧光峰强度比率拟合分析,结果如图 6 插图所示,呈现良好的线性关系。因此,根据荧光比率关系可实现 GSH 浓度的定量检测。

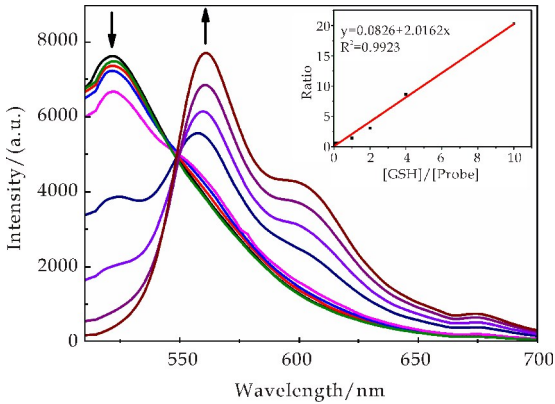


图 6 探针与不同浓度的 GSH(0.1、0.5、1、2、4、10、20、40 和 100 $\mu\text{mol/L}$) 反应后的荧光光谱(插图为 I 561 nm/I 522 nm 比率与 GSH 浓度关系)

3 结论

本文以 8-羟基久洛尼定为基本骨架,合成了一例基于香豆素的 GSH 荧光探针。结果表明,该探针对 GSH 具有较高的选择性,对 GSH 响应后,探针在 516 nm 处的荧光逐渐减弱,561 nm 处荧光逐渐增强,呈现典型的比率型响应特征。该探针对不同浓度 GSH 的荧光响应呈现较好的线性关系,表明该探针可以实现 GSH 的特异性和定量检测。

参考文献

[1] Anderson M E. Glutathione: An overview of biosynthesis and modulation [J]. *Chemico-Biological Interactions*, 1998, 111-112: 1-14.

[2] Townsend D M, Tew K D, Tapiero H. The importance of glutathione in human disease[J]. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 2003, 57(3-4): 145-155.

[3] 钟 华, 张 慧, 许海平. 谷胱甘肽的测定方法进展[J]. *氨基酸和生物资源*, 2014, 36(1): 23-26.

[4] 吕向菲, 李 婷, 霍霄楠, 等. 罗丹明类小分子荧光探针对于水中 Hg^{2+} 检测的比较研究[J]. *陕西科技大学学报(自然科学版)*, 2015, 33(5): 34-39.

[5] Niu L Y, Chen Y Z, Zheng H R, et al. Design strategies of fluorescent probes for selective detection among biothiols [J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44 (17): 6 143-6 160.

[6] Lavis L D, Raines R T. Bright ideas for chemical biology [J]. *ACS Chemical Biology*, 2008, 3(3): 142-155.

[7] 朱 勃, 和思扬, 窦言东. 荧光探针技术在谷胱甘肽检测中的应用[J]. *发酵科技通讯*, 2016, 45(3): 170-174.



* 文章编号:2096-398X(2018)04-0076-06

阳离子化萘酰亚胺荧光增白剂的合成与性能研究

张光华, 裴 婧, 郭明媛, 张万斌, 唐进霞

(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 4-溴-1,8-萘酐为原料,依次与乙醇胺,乙醇钠反应,合成出小分子的萘酰亚胺荧光增白剂,随后对其进行阳离子化,制备出阳离子化的萘酰亚胺荧光增白剂。采用红外光谱,核磁共振氢谱对合成的目标产物进行结构表征,通过紫外光谱和荧光光谱对其光学性能进行分析,并通过紫外光加速老化实验分析了合成产物对纸张的返黄抑制效果。研究发现,经过 36 h 的紫外老化后,涂有萘酰亚胺荧光增白剂和阳离子萘酰亚胺荧光增白剂的纸张白度分别比空白纸少降低了 1.60 ISO 和 2.08 ISO。结果表明,阳离子萘酰亚胺荧光增白剂具有抑制纸张返黄的作用。

关键词:萘酰亚胺; 荧光增白剂; 阳离子; 返黄抑制剂

中图分类号:TQ610.495

文献标志码:A

Synthesis and properties of cationic naphthalimide fluorescent brighteners

ZHANG Guang-hua, PEI Jing, GUO Ming-yuan, ZHANG Wan-bin, TANG Jin-xia

(Shaanxi Key Laboratory of Chemical Additives for Industry, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Small molecule of naphthalimide fluorescent whitening agent was synthesized using 4-bromo-1,8-naphthalic anhydride as raw material, and reacted with ethanolamine and sodium ethylate. Subsequently, the cationized naphthalimide fluorescent brightener was prepared by cationization reaction. The structure of the obtained product was characterized by FT-IR and ^1H NMR, and its optical properties were analyzed by the ultraviolet spectrum and fluorescence spectrum. The property of yellowing inhibition on paper was analyzed by UV accelerated aging test at the same time. After aging for 36 h, the whiteness of paper coated with naphthalimide fluorescent brightener and cationic naphthalimide fluorescent brightener is decreased less than that of the blank paper about 1.60 ISO and 2.08 ISO, respectively. The results show that cationic naphthalimide fluorescent brighteners have the effect of inhibiting the yellowing of paper.

Key words: naphthalimide; fluorescent brighteners; cationic; yellowing inhibitor

* 收稿日期:2018-02-23

基金项目:国家自然科学基金项目(31670596)

作者简介:张光华(1962—),男,陕西咸阳人,教授,博士生导师,研究方向:高分子功能材料及造纸化学品的制备与应用

0 引言

随着人们生活水平的提升,对纸制品的需求量不断提高,但与此同时,造纸工业又面临原料短缺和环境污染等问题,因此高得率浆的使用受到了越来越多的重视^[1-3].高得率浆中含有大量的木素和半纤维素,在外界环境如光、热等的作用下,容易发生返黄现象,其中光致返黄更为明显,有效避免或抑制高得率浆光致返黄成为亟待解决的问题.研究表明,通过助剂来抑制高得率浆的返黄被认为是最有希望实现产业化的可行方法^[4-11].

荧光增白剂是一种色彩调理剂,具有亮白增艳的效果.一方面它可以吸收不可见的紫外光并发射出蓝光,与纸张发出的黄光进行叠加后,互补形成白光,从而使纸张增白.另一方面,它和木素竞争吸收紫外光,可以减弱紫外光对高得率浆的影响,从而达到改善高得率浆光学稳定性的效果^[12-15].

传统萘酰亚胺荧光增白剂存在水溶性差,与纸张纤维结合度较低等问题^[16-18].季铵盐类的荧光增白剂是两性化合物,它有阳离子辅助剂的性质,不仅可以提高水溶性,同时,又可以改善荧光增白剂与纸张的结合度,耐酸耐碱性也得到明显提高^[19].本实验首先合成了小分子萘酰亚胺荧光增白剂,然后对其进行阳离子化,制备出阳离子萘酰亚胺荧光增白剂,并研究其作为荧光增白剂的实际应用效果.

1 实验部分

1.1 实验试剂和仪器

(1)主要试剂:4-溴-1,8-萘酐,山东西亚化学股份有限公司;乙醇胺,天津天力化学试剂有限公司;无水乙醇,天津大茂化学试剂有限公司;金属钠,科密欧试剂有限公司;碳酸钾,天津市科密欧化学试剂有限公司;三氯甲烷,国药集团化学试剂有限公司;硫酸镁,天津市科密欧化学试剂有限公司;二氯甲烷,广东光华科技股份有限公司;正己烷,天津市天力化学试剂有限公司;乙酸乙酯,天津市河东区红岩试剂厂;N,N-二甲基甲酰胺,天津大茂化学试剂有限公司;以上均为分析纯.三溴化磷,阿达玛斯试剂有限公司;三甲胺(33%的乙醇溶液),郑州阿尔法化工有限公司;以上为优级纯.

(2)主要仪器:VECTOR-22 傅里叶变换红外光谱仪,德国 Bruker 公司;UV-2006A 紫外-可见分光光度计,美国安捷伦公司;Fluoro Max-4P 荧光分光光度计,日立公司;400 MHz 核磁共振波谱

仪,德国 Bruker 公司;纸样抄片器,陕西科技大学机械设备厂;WS-SD 色度白度计,温州仪器仪表有限公司;ZN-100N 台式紫外灯耐候试验箱,西安同晟仪器制造有限公司.

1.2 阳离子荧光增白剂的合成方法

称取 5.54 g(0.02 mol)4-溴-1,8-萘酐放在装有搅拌器的三口烧瓶中,加入 80 mL 的无水乙醇溶液,缓慢升温至 80 ℃,将 1.47 g(0.024 mol)的乙醇胺滴加到三口烧瓶中,用硅胶 TLC 跟踪反应,待反应结束,将其冷却至室温,减压抽滤,并用去离子水多次洗涤,直至滤液变清.然后将滤饼在真空干燥箱中干燥 48 h,即得到淡黄色化合物 I,产率 98%.¹H NMR(400 MHz,CDCl₃): δ =8.69(dd, J =7.3,1.0 Hz,1H),8.61(dd, J =8.5,1.0 Hz,1H),8.45(d, J =7.9 Hz,1H),8.08(d, J =7.9 Hz,1H),7.88(dd, J =8.5,7.4 Hz,1H),4.48(m,2H),4.01(m,2H).

称取 3.2 g(0.01 mol)化合物 I 放在装有搅拌器的三口烧瓶中,加入 30 mL 的无水乙醇,缓慢升温至 80 ℃,将 10 mL 溶有 0.28 g(0.012 mol)钠的无水乙醇溶液滴加到三口烧瓶中,用硅胶 TLC 跟踪反应,待反应结束,将其冷却至室温,减压抽滤,并用去离子水洗涤,直至滤液变清.然后将滤饼在真空干燥箱中干燥 48 h,即得到淡黄色化合物 II,产率 97%.¹H NMR(400 MHz,DMSO): δ =8.54(d, J =8.3 Hz,1H),8.49(d, J =7.2 Hz,1H),8.44(d, J =8.3 Hz,1H),7.81(t, J =7.8 Hz,1H),7.30(d, J =8.4 Hz,1H),4.82(s,1H),4.39(q, J =6.9 Hz,2H),4.14(t, J =6.6 Hz,2H),3.61(dd, J =12.6,6.4 Hz,2H),1.52(t, J =6.9 Hz,3H).

将 1.8 g 的化合物 II 置于三口烧瓶中,加入 30 mL 的三氯甲烷搅拌使其溶解,并使体系冷却至 0 ℃,取 5.12 g 的三溴化磷逐滴加入三口烧瓶中,待滴加完毕,将体系缓慢升至室温并在该温度下反应 3 h.通过旋转蒸发仪除去溶剂,将冰加入粗品中,水相用 2 mol/L 的 K₂CO₃ 碱化,并用三氯甲烷萃取(3×20 mL),将有机相合并用无水 Na₂SO₄ 干燥,过滤并真空浓缩.产物用柱色谱二氯甲烷:乙酸乙酯=5:1(R_f =0.62)纯化,旋蒸除去溶剂,得到黄绿色固体,即为产物 III,产率 89%.¹H NMR(400 MHz,DMSO): δ =8.58(dd, J =8.3,0.8 Hz,1H),8.53(d, J =7.3 Hz,1H),8.48(d, J =8.3 Hz,1H),7.88(m,1H),7.34(d, J =8.4 Hz,1H),4.43(t, J =10.6,7.1 Hz,2H),

4.40(t, $J = 10.6, 7.1$ Hz, 2H), 3.70(t, $J = 7.2$ Hz, 2H), 1.53(t, $J = 6.9$ Hz, 3H).

在三口烧瓶中加入 1 g 产物 III 和 30 mL DMF, N_2 保护, 升温并搅拌, 温度达到 60 °C 时, 缓慢滴加三甲胺(33% 的乙醇)溶液, 用 TLC 跟踪反应, 待反应完成, 将产物滴加于乙酸乙酯中, 静置, 有沉淀析出, 减压抽滤, 产物在真空干燥箱中放置 48 h, 即得到产物 IV, 产率 97%. 1H NMR (400 MHz, D_2O) $\delta = 7.46$ (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.44(d, $J = 7.2$ Hz, 1H), 7.31(d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 6.92(t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 6.27(d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 4.05(s, 2H), 3.82(s, 2H), 3.33(s, 2H), 3.20(s, 9H), 1.32(s, 3H). 具体合成路线如图 1 所示.

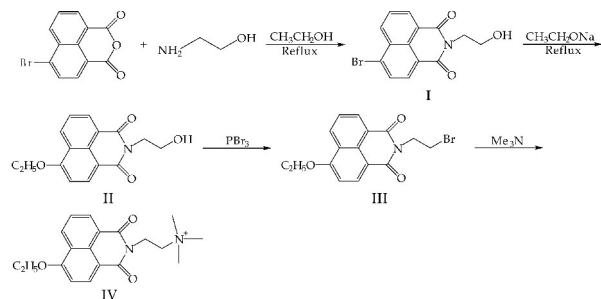


图 1 阳离子萘酰亚胺荧光增白剂合成过程

1.3 纸抄片的准备

取 64 g 杨木化机浆与去离子水配成 10% 的浓度, 加入 0.64 g H_2O_2 、0.032 g EDTA、0.32 g Na_2SiO_3 , 调节 pH 值为 9~10, 在 70 °C 水浴中恒温 90 min, 再用去离子水洗涤至中性, 挤压平衡水分后, 避光风干, 称取浆料 8.93 g, 在纸张抄片器上抄取定量为 100 g/ m^2 的手抄片, 将抄造的手抄片剪成方块状纸样, 面积约 76 mm \times 82 mm.

2 结果与讨论

2.1 核磁结构表征

图 2 为萘酰亚胺荧光增白剂的 1H NMR. 1H NMR(DMSO), $\delta = 8.54$ (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 8.49(d, $J = 7.2$ Hz, 1H), 8.44(d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 7.81(t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.30(d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 分别归属于苯环上 a, b, c, d, e 位上的质子信号, 4.82(s, 1H) 归属于 f 位 -OH 上的质子信号.

图 3 为阳离子萘酰亚胺荧光增白剂的 1H NMR. $\delta = 7.46$ (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.44(d, $J = 7.2$ Hz, 1H), 7.31(d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 6.92(t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 6.27(d, $J = 8.4$ Hz, 1H) 分别归属于苯环上 a, b, c, d, e 位上的质子信号, 3.20(s, 9H), 归属于季铵盐上 -CH₃ 的峰. 由核磁图可以看出, 目标产物已成功合成.

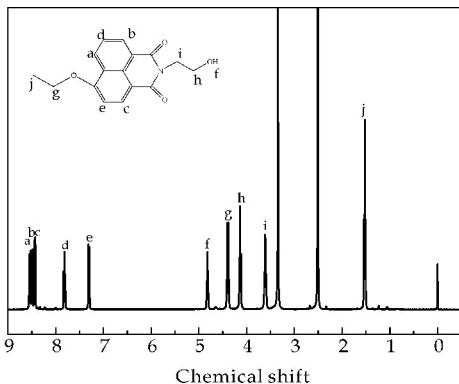


图 2 萘酰亚胺荧光增白剂的 1H NMR

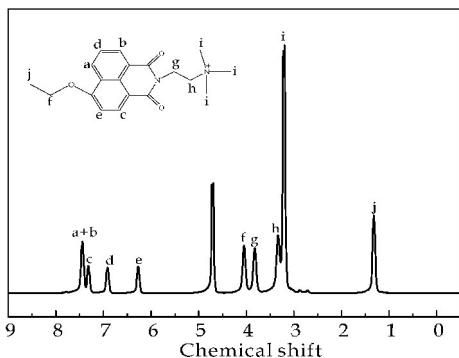


图 3 阳离子萘酰亚胺荧光增白剂的 1H NMR

2.2 红外光谱分析

将合成出来的萘酰亚胺荧光增白剂和阳离子萘酰亚胺荧光增白剂分别用红外光谱仪进行表征, 采用溴化钾压片法测定产物红外光谱中的特征吸收峰来分析分子中的官能团结构.

由图 4 可知, 2 970 cm^{-1} 处为 -CH₂ 的伸缩振动吸收峰, 1 692 cm^{-1} , 1 654 cm^{-1} 处为 C=O 的伸缩振动吸收峰, 1 582 cm^{-1} , 1 514 cm^{-1} 为苯环的特征吸收振动峰, 1 381 cm^{-1} 峰值是 -CH₃ 的对称弯曲振动, 1 045 cm^{-1} 处为 C-O 键的伸缩振动峰, 3 479 cm^{-1} 处为 -OH 的伸缩振动峰, 3 600 cm^{-1} 处为水中 -OH 的伸缩振动峰, 1 480 cm^{-1} 处为季铵盐中 C-N 的特征吸收峰. 通过以上对产物的结构分析, 进一步证实目标产物成功合成.

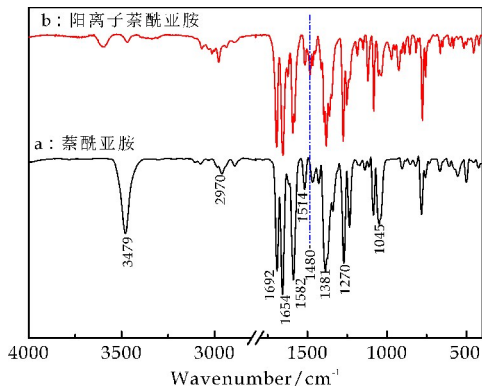


图 4 合成产物的 FT-IR 谱图

2.3 紫外光谱分析

将萘酰亚胺荧光增白剂和阳离子荧光增白剂分别与无水乙醇配成 2×10^{-6} kg/L 的溶液,用紫外-可见分光光度计进行扫描,波长范围取 200~500 nm,见图 5 所示.由图 5 可知,萘酰亚胺荧光增白剂的最大紫外吸收波长为 364 nm,阳离子荧光增白剂的最大吸收出现在 369 nm 处,说明合成的目标产物对 300~400 nm 的紫外光均有较强的屏蔽作用,但阳离子萘酰亚胺的紫外吸收强度低于萘酰亚胺荧光增白剂的紫外吸收强度,原因在于萘酰亚胺分子结构中羟基和乙氧基均为助色团,提高了萘酰亚胺母体的紫外吸收性能,但阳离子化的萘酰亚胺以季铵盐的形式存在,阳离子铵盐起不到助色团的作用,因此,其最大紫外吸收波长有所降低.

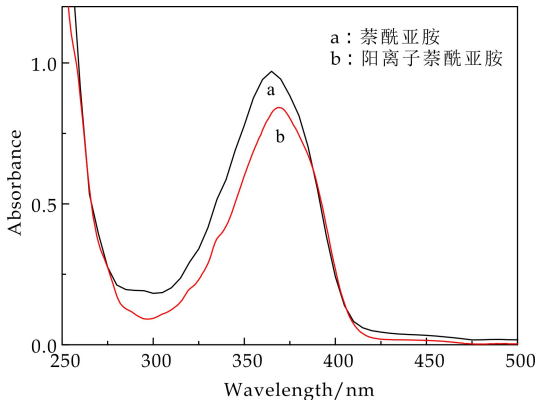
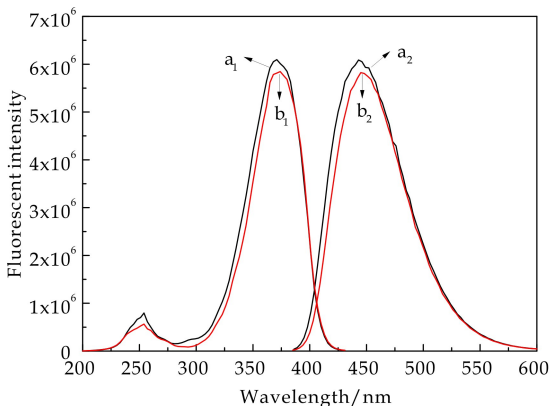


图 5 合成产物在无水乙醇中紫外吸收光谱

2.4 荧光光谱

分别将萘酰亚胺荧光增白剂和阳离子萘酰亚胺荧光增白剂与水配成 2×10^{-6} kg/L 的溶液,用荧光分光光度计测得其激发和发射谱图,如图 6 所示.由于其具有共同的母体结构,所以它们的荧光激发和发射光谱曲线形状类似.

由图 6 可知,阳离子化的萘酰亚胺荧光增白剂的激发光谱在 320~415 nm 的强度最大,发射光谱在 405~500 nm 的强度最大,其最大激发和发射波长分别为 374 nm 和 445 nm,位于蓝光区,说明其具有良好的荧光增白性能.萘酰亚胺荧光增白剂中含乙氧基、羟基等给电子取代基,与萘环形成一个大的“供-吸电子的共轭体系”,在光照条件下荧光分子中的价电子会吸收能量被激发而跃迁到激发态,由于分子处于激发态不稳定,会在极短的时间内返回基态,并发出荧光,因此具有较强的荧光强度.而阳离子化的萘酰亚胺虽然也有乙氧基等给电子基,但它是季铵盐形式存在的,季铵盐中的氨基会吸收给电子基团中的一部分电子,使得体系电子云密度降低,进而降低分子的共轭体系和电子离域性,从而导致阳离子萘酰亚胺的荧光强度降低.



a1:萘酰亚胺激发光谱;a2:萘酰亚胺发射光谱;b1:阳离子萘酰亚胺激发光谱;b2:阳离子萘酰亚胺发射光谱

图 6 合成产物在无水乙醇中的荧光光谱图

2.5 合成产物的返黄抑制效果

分别将一定浓度的萘酰亚胺和阳离子萘酰亚胺荧光增白剂的淀粉溶液涂布于手抄片上,避光风干,分别测量白度随光照时间的变化.

图 7 为不同用量的阳离子萘酰亚胺对纸张白度的影响.由图 7 可知,空白纸样的初始白度为 72.52 ISO,当阳离子萘酰亚胺荧光增白剂的用量为 0.04% 时,其初始白度为 72.68 ISO,比空白纸样高 0.16 ISO,随着阳离子萘酰亚胺用量的增加,纸张的初始白度均比空白纸样的初始白度低,基本没有增白效果.但经过 36 h 的紫外光老化后,涂有阳离子萘酰亚胺的纸样,其白度降低较为平缓,当阳离子萘酰亚胺的用量为 0.04% 时,白度降低最小,为 16.08 ISO,比空白纸少降低 2.08 ISO.当质量分数大于 0.04% 时,阳离子萘酰亚胺会对纸张白度有抑制作用,原因可能是随着用量的增加,超过了它的泛黄点,这就出现了浓度消光的现象,导致白度降低.从增白和返黄抑制的角度考虑,阳离子萘酰亚胺荧光增白剂用量为 0.04% 时,效果最佳.

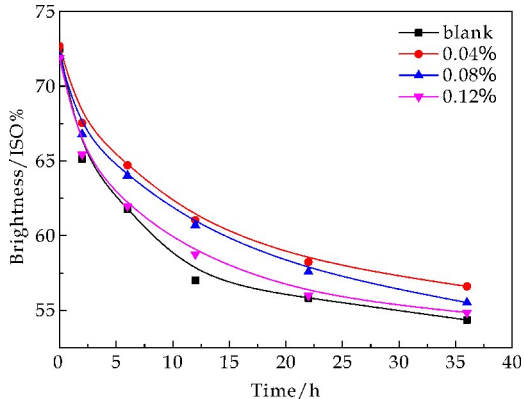


图 7 涂布后纸张白度随紫外老化时间的变化

返黄值(Post Color Number,PC 值)是可以用来表示纸张的返黄程度,反映纸张在返黄过程中产

生有色物质相对含量的值,它的大小反映了返黄过程中产生的有色物质的多少.具体计算方法见式(1).

$$PC = \left[\left(\frac{k}{s} \right)_t - \left(\frac{k}{s} \right)_0 \right] \times 100 \quad (1)$$

式(1)中: $\frac{k}{s} = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty}$, k 表示光吸收系数, m^2/kg ; s 表示光散射系数, m^2/kg ; R_∞ 为 R_{457} 测得的纸张白度,%; 0 表示光老化前, t 表示老化 t 小时.

分别取用量为 0.04% 的萘酰亚胺荧光增白剂和阳离子萘酰亚胺荧光增白剂对纸张进行涂布并进行对比实验.经过 36 h 的紫外老化后,考察不同荧光增白剂对纸张白度和 PC 值的影响,结果分别如图 8 和图 9 所示.

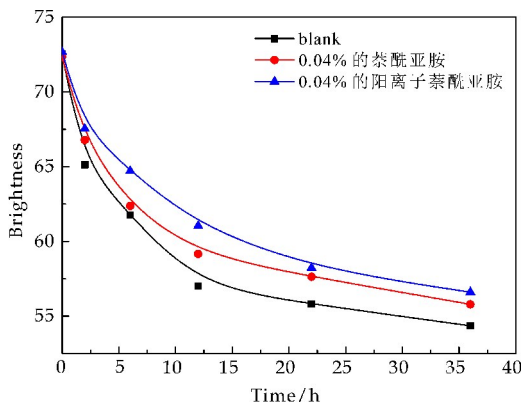


图 8 最佳用量下涂布纸张白度随紫外老化时间的变化

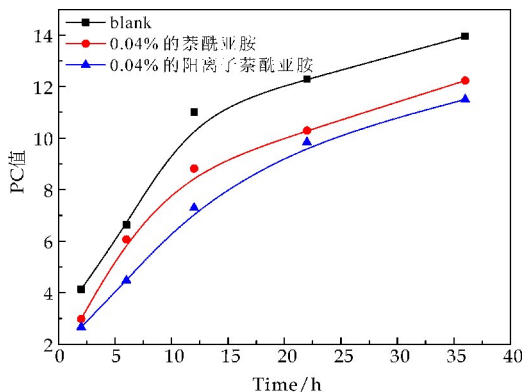


图 9 最佳用量下涂布纸张的 PC 值随紫外光照射的变化

由图 8 和图 9 可知,所有纸样白度随着光老化时间的延长不断降低,但与空白纸张白度降低幅度相比,涂有不同荧光增白剂的纸张白度降低幅度均较为平缓.由图 8 可知,空白纸张的初始白度为 72.52 ISO,涂有萘酰亚胺的纸张初始白度为 72.35 ISO,与空白纸样相比,涂有萘酰亚胺的纸样初始白度降低了 0.17 ISO,这可能是受萘酰亚胺自身的颜色影响.而涂有阳离子萘酰亚胺的纸样初始白

度为 72.68 ISO,比空白纸样高 0.16 ISO,有增白效果.经过 36 h 的紫外老化后,空白纸样的白度降低了 18.16 ISO,返黄值为 13.95.涂有萘酰亚胺的纸样白度降低了 16.56 ISO,返黄值为 12.23,比空白纸样的返黄值少降低了 1.72 个百分点;涂有阳离子萘酰亚胺的纸样白度降低了 16.08 ISO,返黄值为 11.50,比空白纸样的返黄值少降低了 2.45 个百分点.结果表明这两种荧光增白剂都具有抑制纸张返黄的作用,与萘酰亚胺荧光增白剂相比,阳离子化的萘酰亚胺荧光增白剂白度随时间变化降低较为缓慢,对纸张具有更好的返黄抑制效果,主要是由于其水溶性提高,与纸张纤维的结合力增强,能更好的被纸张吸附,因此白度相对而言较高.

3 结论

(1)通过核磁共振氢谱和红外谱图的分析,成功制备出阳离子型萘酰亚胺荧光增白剂;通过紫外光谱和荧光光谱的分析,合成出的目标产物具有良好的紫外吸收及荧光发射性能.

(2)与空白纸张相比,在最佳用量 0.04% 的条件下,经过 36 h 的紫外老化,萘酰亚胺和阳离子萘酰亚胺荧光增白剂白度分别比空白纸少降低 1.60 ISO 和 2.08 ISO,说明两者均具有返黄抑制的效果,其中阳离子萘酰亚胺荧光增白剂的效果较为显著.

(3)与萘酰亚胺荧光增白剂相比,合成出的阳离子萘酰亚胺荧光增白剂白度随时间变化降低较为缓慢,原因在于它与纸张纤维的结合力增强,大部分可以被纸张吸附,同时其水溶性增强,因此白度相对而言较高.

参考文献

- [1] 房桂干,黄德裕.发展高得率浆生产是保证我国造纸工业可持续发展的重要途径之一[J].生物质化学工程,2000,34(4):7-9.
- [2] Manda B M K, Blok K, Patel M K. Innovations in paper-making: An LCA of printing and writing paper from conventional and high yield pulp[J]. Science of the Total Environment, 2012, 439(1): 307-320.
- [3] Zhang H, Hu H, He Z, et al. Highly substituted cationic starch as an anionic trash catcher for high-yield pulp[J]. Tappi Journal, 2009, 8(7): 31-36.
- [4] Ni Y, He Z, Zhang H, et al. Characteristics of high yield pulp and its effect on some typical wet-end issues[J]. Journal of Biobased Materials & Bioenergy, 2011, 5(2): 181-186.
- [5] 赵玉林,房桂干,吴定新,等.不同助剂组合对黑杨 APMP 浆白度稳定性的影响[J].中国造纸学报,2001,16(1): 32-39.
- [6] 张红杰,胡惠仁.高得率浆光致返黄及荧光增白剂对返黄

- 的抑制作用[J]. 纸和造纸, 2007, 26(6): 50-53.
- [7] 倪永浩, 何志斌, 周亚军. 碱性 H_2O_2 漂白及其对高得率浆性能的影响[J]. 国际造纸, 2007, 26(3): 10-19.
- [8] Zhang G, Zheng H, Guo M, et al. Synthesis of polymeric fluorescent brightener based on coumarin and its performances on paper as light stabilizer, fluorescent brightener and surface sizing agent [J]. Applied Surface Science, 2016, 367: 167-173.
- [9] 张光华, 郭锦鸽, 徐海龙, 等. 基于萘酰亚胺荧光增白剂的返黄抑制剂的合成及应用[J]. 中国造纸学报, 2012, 27(2): 29-34.
- [10] Yuan Z, Schmidt J, Heitner C, et al. Application of yellowing inhibitors to improve the brightness stability of coated mechanical papers[J]. Tappi Journal, 2003, 2(5): 9-15.
- [11] 蒲俊文, 赵玉林, 房桂干. 抑制杨木 APMP 纸浆返黄技术的研究(II)-助剂协同处理的研究[J]. 北京林业大学学报, 2001, 23(6): 38-41.
- [12] 郭锦鸽, 张光华, 徐海龙, 等. 水溶性紫外线吸收剂与萘酰亚胺荧光增白剂协同使用的抑制返黄研究[J]. 中国造纸, 2012, 31(10): 24-28.
- [13] Bardajee G R, Li A Y, Haley J C, et al. The synthesis and spectroscopic properties of novel, functional fluorescent naphthalimide dyes[J]. Dyes & Pigments, 2008, 79(1): 24-32.
- [14] Shi H, Liu H, Ni Y, et al. Review: Use of optical brightening agents (OBAs) in the production of paper containing high-yield pulps [J]. Bioresources, 2012, 7(2): 2 582-2 591.
- [15] Grabchev I, Philipova T. Photophysical and photochemical properties of some triazine-stilbene fluorescent brighteners[J]. Dyes & Pigments, 2000, 44(3): 175-180.
- [16] 朱文庆, 李 杨, 王 娟, 等. 2,5-二羟基对苯二甲酸 Eu(III) 配位聚合物的合成与表征[J]. 纺织高校基础科学学报, 2016, 29(2): 222-227.
- [17] 李海龙, 张红杰, 李杰辉, 等. 利用助剂改善高得率浆纤维的结合强度[J]. 中国造纸, 2016, 35(2): 1-7.
- [18] 郑 华, 张光华, 相 瑞. 阳离子香豆素的合成及其对高得率浆的返黄抑制作用[J]. 中国造纸, 2015, 34(8): 13-17.
- [19] 曹成波, 韩红滨, 王德义, 等. 季铵盐类荧光增白剂的合成及性能[J]. 化工学报, 2006, 57(12): 3 010-3 015.

【责任编辑: 蒋亚儒】

(上接第 75 页)

- [8] 王 媛, 陈潇潇, 刘学良, 等. 选择性检测谷胱甘肽的荧光探针[J]. 影像科学与光化学, 2017, 35(4): 536-545.
- [9] 杨润洁, 唐 尧, 朱维平. 用于检测细胞内谷胱甘肽的比率型荧光探针[J]. 高等学校化学学报, 2016, 37(4): 643-647.
- [10] Niu L Y, Guan Y S, Chen Y Z, et al. Bodipy-based ratiometric fluorescent sensor for highly selective detection of glutathione over cysteine and homocysteine[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(46): 18 928-18 931.
- [11] Xu C, Li H, Yin B. A colorimetric and ratiometric fluorescent probe for selective detection and cellular imaging of glutathione[J]. Biosensors & Bioelectronics, 2015, 72: 275-281.
- [12] Liu J, Sun Y Q, Huo Y, et al. Simultaneous fluorescence sensing of cys and GSH from different emission channels [J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136(2): 574-577.
- [13] Liu S, Wang W H, Dang Y L, et al. Rational design and efficient synthesis of a fluorescent-labeled jasmonate[J]. Tetrahedron Letters, 2012, 53(32): 4 235-4 239.
- [14] Chen J, Liu W, Zhou B, et al. Coumarin and rhodamine-fused deep red fluorescent dyes: Synthesis, photophysical properties, and bioimaging in vitro[J]. The Journal of Organic Chemistry, 2013, 78(12): 6 121-6 130.
- [15] Zhang P, Liu W, Niu G, et al. Coumarin-based boron complexes with aggregation-induced emission[J]. The Journal of Organic Chemistry, 2017, 82(7): 3 456-3 462.

【责任编辑: 陈 佳】

* 文章编号:2096-398X(2018)04-0082-05

聚氨酯型吸水膨胀橡胶的制备及性能研究

辛 华,王静会,杨江鹏,赵 星,负文涛,侯家豪

(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 西安 710021)

摘 要:将丁腈橡胶(NBR)与自制高吸水树脂(SAP)、聚乙二醇(PEG)和异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)等在开炼机上充分混合制备聚氨酯(PU)型吸水膨胀橡胶(WSR),主要研究硫化剂(S)、PU、SAP 的用量对 WSR 吸水性能和机械性能的影响,并通过扫描电镜观察了 SAP 与 WSR 的形貌.结果表明:随 S、PU 用量增加,WSR 吸水性能先增大后减小;随着 SAP 用量增大,WSR 吸水性能增大. WSR 拉伸强度随着 S、PU、SAP 用量增大先增强后减小. 较佳的 S、PU、SAP 的用量分别为 0.5 g、15 g 及 30 g. SEM 显示 SAP 呈球形且表面粗糙,未添加 SAP 的 WSR 断面布满小孔,添加了 SAP 的 WSR 断面较为致密.

关键词:丁腈橡胶;聚氨酯;吸水性能;拉伸强度

中图分类号:TQ 336 **文献标志码:** A

Study on preparation and properties of water swelling rubber modified by polyurethane

XIN Hua, WANG Jing-hui, YANG Jiang-peng, ZHAO Xing, YUN Wen-tao, HOU Jia-hao

(Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: The water swelling rubbers modified by polyurethane were prepared by the nitrile rubber,super absorbent polymer(SAP),polyethylene glycol(PEG) and Isophorone diisocyanate(IPDI) which were mixed by two-roll mill machine. The influence of the dosage of sulfur,PU and SAP on the water absorbency and the tensile strength of WSR were mainly discussed. At the same time,the morphology of the SAP and WSR were observed by SEM. The results show that the water absorbency of the WSR first increases and then decreases with the increase of the dosage of sulfur and PU,and it increases with the increase of the dosage of SAP. The tensile strength of the WSR first increases and then decreases with the increase of dosage of sulfur,PU and SAP. The more optimum dosage of Sulfur,PU and SAP is 0.5 g, 15 g and 30 g respectively. SEM shows that SAP is spherical and its surface is rough. The WSR cross section without SAP is full of small holes,while the WSR section with SAP is more compact.

Key words: nitrile rubber; polyurethane; water absorbency; the tensile strength

* 收稿日期:2018-03-11

基金项目:陕西省科技厅自然科学基金项目(2012JM6011);陕西省教育厅专项科研计划项目(14JK1106);陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ12-27)

作者简介:辛 华(1980—),女,陕西商洛人,副教授,博士,研究方向:功能高分子材料的开发与应用

0 引言

吸水膨胀橡胶(Water Swelling Rubber, 简称 WSR)由橡胶与吸水树脂和其它填充物共混制得,其不仅具有一般橡胶的高弹性和优异的拉伸强度,而且具有吸水膨胀性能及保水能力^[1-4]。WSR 通过在水中膨胀起到弹性密封和止水功能,因此成为基础工程变形缝、施工缝、水坝嵌缝及各种管道接头的理想防水止水密封材料^[5-9]。

经聚氨酯改性后可提高吸水膨胀橡胶强度、弹性、撕裂性能、耐磨、耐油及耐候等性能^[10-12]。Vud-jung C 等^[13]以交联天然橡胶(NR)胶乳和交联木薯淀粉为基础,用溶液调合技术成功制备了一种互穿网络型(IPN-NR)水凝胶。研究发现,随着 NR 含量的增加,水的吸收、可溶性组分、生物降解和抗拉性能下降,而水中凝胶分数和断裂伸长率增加。此外,由于橡胶分子弹性的影响,IPN-NR/St 水凝胶容易膨胀。通过 IPN-NR/St 的长时间浸渍,水凝胶的吸水率随着橡胶含量的增加而增加。

张建生^[14]以聚醚多元醇、甲苯二异氰酸酯为原料,制备了双组份遇水膨胀聚氨酯液体橡胶,研究了聚醚配比、-NCO 含量等对产品性能的影响,结果表明,遇水膨胀聚氨酯液体橡胶体积膨胀率大于 518%,拉伸强度大于 2.0 MPa,用于建筑物的防水施工效果良好。

胡晓云等^[15]以聚乙二醇、甲苯二异氰酸酯为原料,用甲基丙烯酸羟乙酯封端,制备了吸水性聚氨酯树脂,将该树脂再与丁腈橡胶通过化学接枝的方法制备出新型耐盐型遇水膨胀橡胶。结果显示,随着吸水材料中 PU 树脂相对含量的升高,遇水膨胀橡胶的拉伸强度由 3.30 MPa 达到 9.81 MPa。

本研究将丁腈橡胶与自制高吸水树脂(SAP)、聚乙二醇(PEG)和异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)等在开炼机上充分混合,在高温下 PEG 和 IPDI 发生逐步聚合反应,与丁腈橡胶原位互穿,得到吸水膨胀橡胶(SWR)。重点研究聚氨酯用量、自制高吸水树脂用量以及硫化工艺对该吸水膨胀橡胶性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验试剂与仪器

(1)主要试剂:丁腈橡胶(NBR),工业品,中国石油兰州石化公司;异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、聚乙二醇 2000(PEG),化学纯,广东光华化学厂有限公司;硬脂酸,分析纯,高密宏浩助剂有限公司;发泡剂,工业品,任丘金丰化工产品销售处;石蜡,工业品,济南金泉化工有限公司;氧化锌,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;促进剂 CZ,化学

纯,天津市天力化学试剂有限公司;尿素、乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na),分析纯,天津市天力化学试剂有限公司;炭黑,工业级,广东茂名化工一厂;升华硫 S、过氧化二异丙苯(DCP)、增容剂(SMA1000),化学纯,天津市登峰化学试剂厂;液体丁腈,工业品,山东佰鸿新材料有限公司;防老剂,化学纯,宁波硫化聚合物有限公司;高吸水树脂 SAP(自制)。

(2)主要仪器:XK-160 型开放式炼胶机,扬州市天发试验机械有限公司;XLB-25 型平板硫化机,扬州市天发试验机械有限公司;XWW-20A 型万能试验机,承德金建检测仪器有限公司;MM4130C2 型无转子硫化仪,北京环峰化工机械实验厂;扫描电子显微镜,S-4800,日本日立公司。

1.2 聚氨酯改性 WSR 的制备

基本配方(质量份)为 NBR100 g;硬脂酸 1.0 g;石蜡 1.0 g;氧化锌 5.0 g;促进剂 CZ 0.8 g;防老剂 0.5 g;SMA1000 5 g;液体丁腈 15 g;炭黑 15 g;EDTA-2Na 12 g;尿素 0.3 g;DCP 1.7 g;发泡剂 0.3 g;硫化剂 S、IPDI/PEG、SAP 均为变量。

将 NBR 生胶在开炼机上塑炼,加入 SAP、SMA1000、S 和 DCP、防老剂、PEG、IPDI、EDTA-2Na、液体丁腈、炭黑、氧化锌、硬脂酸、石蜡、促进剂 CZ、发泡剂,待混炼均匀并薄通 5-7 次后下片。将混炼胶停放 8 h 后在平板硫化机上进行模型硫化,室温下放置 24 h 后测试使用。

1.3 性能测试与表征

(1)吸水性能测试

取适量规则 WSR 试样浸入去离子水中,隔一定时间取出,迅速擦干表面水分,称重并记录。质量吸水倍率(S_w)^[16]按照式(1)进行计算。

$$S_w = \frac{M_2 - M_1}{M_1} \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中: M_1 、 M_2 ,吸水前、后试样的质量;

(2)力学性能测试

根据 GB/T528-2009《硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定》,将 WSR 试样冲击为 115 mm×6 mm 哑铃状,拉伸速率为 50 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 硫化温度的选择

图 1 为不同硫化温度下橡胶的硫化曲线。由图 1 可知,140℃、150℃所对应曲线的正硫化平坦期太短,160℃~180℃对应的曲线均具有较长的硫化平坦期,但 170℃的过硫现象比较明显,后期橡胶性能明显降低;180℃时起硫速度过快,不利于充模完全。温度为 160℃时,没有过硫和欠硫现象。

在此温度下,橡胶分子由线形交联成网状结构,由于交联产生的链与链之间交联点抑制高分子链间的滑动,橡胶的模量和硬度随交联密度增加而增加,且该温度下硫化平坦段比较长,橡胶使用性能和加工性能相对优异,故本研究体系选择 160 ℃ 为较佳的硫化温度。

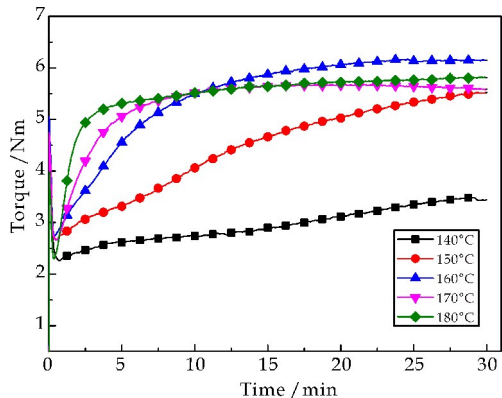
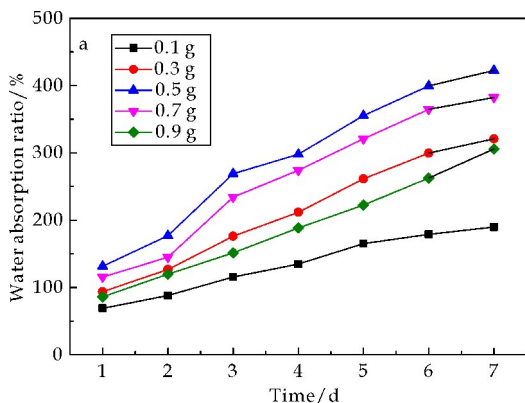


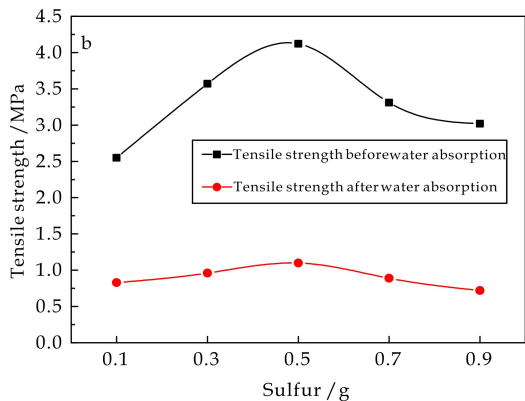
图 1 橡胶硫化曲线图

2.2 硫化剂用量对 WSR 性能的影响

在橡胶制品的生产过程中,往往会向原料中加入各种配合剂以提高和改善橡胶的性能。加入硫化剂后,原本的链状结构变成了网状结构,而硫化剂的用量是决定改性橡胶综合性能的重要因素。图 2 为硫化剂用量对 WSR 吸水倍率和力学性能的影响。



(a) 硫化剂用量及浸泡时间对吸水倍率的影响



(b) 硫化剂用量对 WSR 力学性能的影响

图 2 硫化剂用量对 WSR 性能的影响

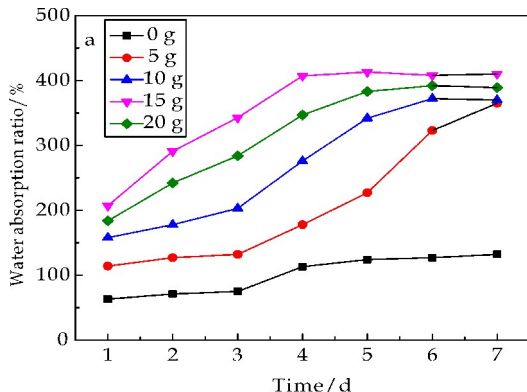
由图 2(a)可知,在一定的硫化时间、160 ℃ 的硫化温度下,随硫化剂用量的增加,吸水膨胀橡胶吸水性能呈现出先上升后下降的趋势。这是因为随着硫磺用量增加,硫化胶分子链网络逐渐形成,故吸水率逐渐提高,而当硫化剂继续增加(>0.5 g)时,橡胶的交联度进一步增加,三维网状结构更加致密,水分子反而不易渗透,因而吸水性能有所下降。

由图 2(b)可知,随着体系中硫磺用量的增加,橡胶拉伸强度先增后降。这是因为随着体系中硫磺用量增加,交联度增加,体系力学性能增强;但当硫磺用量超过 0.5 g 时,化学交联度继续增加,有效网链数减少,网络不能够均匀承载,从而橡胶的力学性能降低^[17]。综合考虑,本研究体系硫磺较佳用量为 0.5 g。

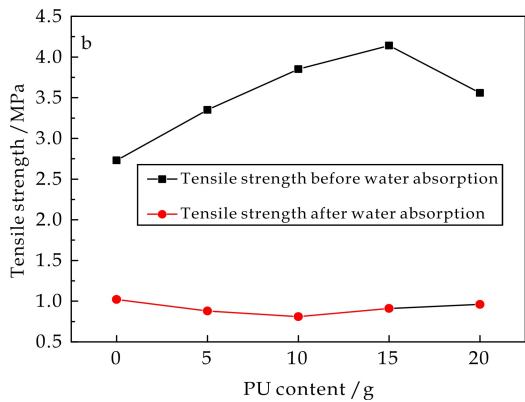
2.3 聚氨酯 PU 的用量对 WSR 性能的影响

图 3 为 PU 用量对 WSR 吸水倍率及力学性能的影响。由图 3(a)可看出,随着 PU 用量的增多,WSR 的吸水倍率先增加后减少,当 PU 的添加量为 15 g 时,WSR 的吸水倍率最高达到 413%,比不添加 PU 的 WSR 吸水倍率增大了 4.5 倍。随着 PU 量的增加,丁腈橡胶大分子链间的相互作用力逐渐降低,使得橡胶分子网络发生扩张,水分子更易进入橡胶体系中而发生膨胀。WSR 的吸水膨胀倍率随着 PU 用量的继续增加不是单调上升,而是出现一个最大值。因为当 PU 用量过高时,水进入橡胶的渠道过大,吸水树脂容易从“水渠”中流失,从而导致 WSR 的吸水膨胀倍率下降。

由图 3(b)看出,随着 PU 用量的增加,WSR 的拉伸强度呈现先增大后减小的趋势。这可能是加入了本身具有吸水性的聚氨酯,有利于除掉一部分炭黑吸附的水分,降低了炭黑粒子间的作用力,因而改善了炭黑在橡胶里的分散性,使炭黑的补强效果提高^[18]。但由于聚氨酯的相对分子质量比橡胶要低得多,且 PU 本身有起到增塑的作用,能够降低橡胶分子间作用力,因而随着 PU 用量的增大,这种作用更加明显,故拉伸强度又呈现出下降的趋势。综上本研究 PU 的较佳用量为 15 g。



(a) PU 用量及浸泡时间对吸水倍率的影响

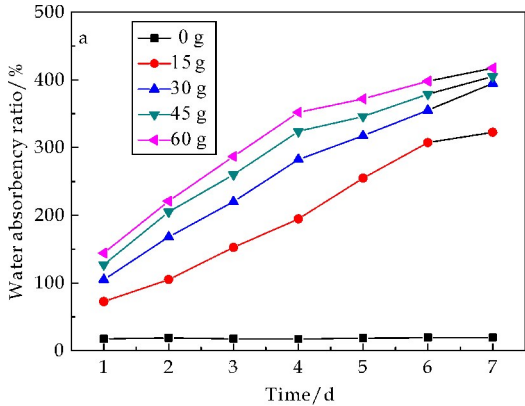


(b)PU 用量对 WSR 力学性能的影响

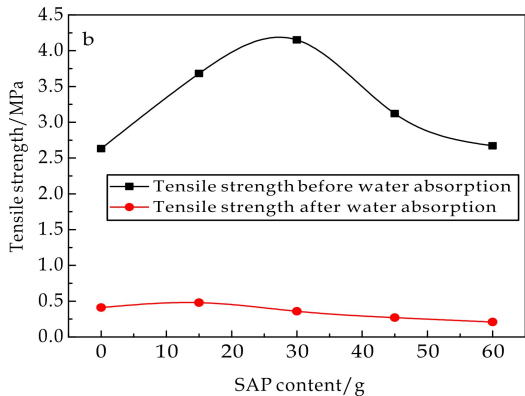
图 3 PU 用量对 WSR 橡胶性能的影响

2.4 高吸水树脂 SAP 用量对 WSR 性能的影响

由图 4(a)可知,随着高吸水树脂 SAP 用量的增加,该遇水膨胀橡胶的吸水膨胀倍率显著增大.由于 SAP 用量的增加使 WSR 的网络结构部分扩展,有利于水分子的渗透,因而大大提高了橡胶的吸水能力.



(a)SAP 用量及浸泡时间对吸水倍率的影响



(b)SAP 用量对 WSR 力学性能的影响

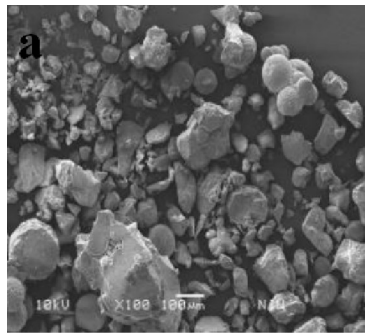
图 4 SAP 用量对 WSR 橡胶性能的影响

由图 4(b)可知随着高吸水树脂用量的增多,该材料的拉伸强度先增强后降低.本研究体系中因加入炭黑作为补强剂,橡胶与其的混炼过程中会出现孔洞,因此加入少量高吸水树脂,有利于对孔洞

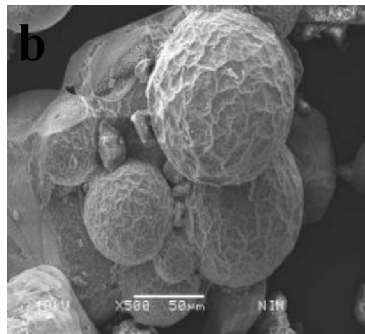
填充,增大了 WSR 的拉伸强度.但高吸水树脂与丁腈橡胶相容性差,随高吸水树脂用量进一步增大,吸水树脂与丁腈橡胶微相分离显著,受到外力时界面缺陷增多,拉伸强度又呈下降趋势.兼顾吸水性能和力学性能,本研究体系选择 SAP 的较佳用量为 30 g.

2.5 扫描电镜分析

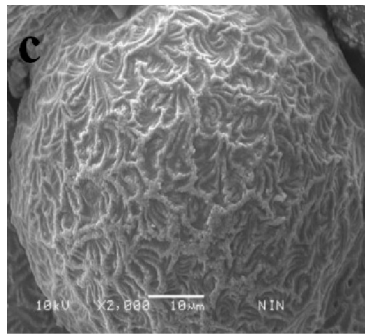
图 5(a)、(b)、(c)分别为自制高吸水树脂放大 100、500 和 2000 倍的扫描电镜图.由图 5 可以看出树脂结构呈球形且表面粗糙,表面积大,从而增加了与水接触的表面积,有利于用来制备吸水膨胀橡胶.



(a)放大倍数 100 倍



(b)放大倍数 500 倍



(c)放大倍数 2 000 倍

图 5 吸水树脂扫描电镜图

图 6(a)、(c)、(e)分别为不添加吸水树脂的橡胶断面的 30、100、500 倍扫描电镜;(b)、(d)、(f)分别为添加吸水树脂的橡胶断面的 30、100、500 倍扫

描电镜图。由图 6 可知,未添加树脂的橡胶断面布满了小孔,添加了吸水树脂的橡胶断面空洞减少, SAP 树脂填充分散在橡胶网络中,橡胶断面更加致密。

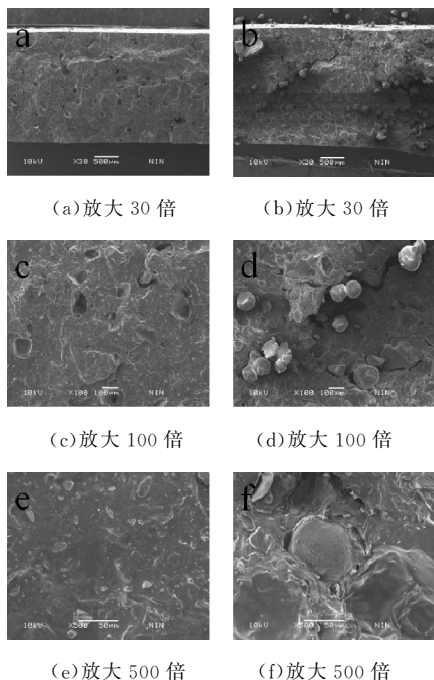


图 6 不加吸水树脂橡胶与加吸水树脂橡胶的断面扫描电镜图

3 结论

(1)体系的较佳硫化温度为 160 ℃;综合 WSR 吸水性能及力学性能,本研究体系中各个变量的较佳用量为:硫化剂 S 0.5 g,PU 15 g,SAP 30 g。

(2)SEM 表明自制 SAP 树脂结构呈球形且表面粗糙,加入 SAP 使得 WSR 断面空洞减少,更加致密。

参考文献

[1] Choi S S,Ha S H. Water swelling behaviors of silica-reinforced nbr composites in deionized water and salt solution [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2010,16(2):238-242.

[2] 徐 智,汪 艳,李 铭,等. 增容剂在遇水膨胀橡胶中的应用[J]. 武汉工程大学学报,2011,33(10):65-67.

[3] 许婵婵,董恩博,邹晓敏. 原位法制备遇水自膨胀橡胶与应用[J]. 油田化学,2015,32(1):12-14.

[4] 刘本国,刘晓青. 浅谈遇水膨胀橡胶止水带在水工建筑物施工缝的应用[J]. 水利科技与经济,2011,17(5):102-104.

[5] 王 君,周 松,王 博,等. 纳米蒙脱土对交联聚丙烯酸钠/丁腈橡胶吸水膨胀橡胶性能的影响[J]. 合成橡胶工业,2017,40(2):147-151.

[6] 李海花,张建新,赵 玥. 遇水膨胀橡胶的研究进展[J]. 山东化工,2017,46(8):66-67.

[7] 管 政. 相容性可降解吸水树脂及遇水膨胀橡胶的制备与性能[D]. 武汉:武汉工程大学,2015.

[8] 张 飞,张玉红,潘珊珊,等. 吸水膨胀橡胶的研究进展[J]. 橡胶工业,2013,60(3):184-189.

[9] 铁磊磊,于 萌,李 翔,等. 吸水膨胀橡胶的研究现状和发展前景[J]. 化工新型材料,2017,45(7):226-228.

[10] 夏侯国论. 有机硅/无机纳米粒子复合改性聚氨酯的制备和性能研究[D]. 北京:中国科学院大学,2015.

[11] 肖春艳,贺江平,闵 欣. 嵌段型聚氨酯改性有机硅柔软剂的合成[J]. 西安工程大学学报,2015,29(3):295-300.

[12] 刘晓丹. 新型遇水膨胀材料的制备与性能[D]. 青岛:青岛科技大学,2011.

[13] Vudjung C,Chaisuwan U,Pangan U,et al. Effect of natural rubber contents on biodegradation and water absorption of interpenetrating polymer network (IPN) hydrogel from natural rubber and cassava starch[J]. Energy Procedia,2014,56:255-263.

[14] 张建新. 遇水膨胀聚氨酯液体橡胶的研制与应用[J]. 化工新型材料,2014,42(1):161-163.

[15] 胡晓云,王晓环,李翠苹,等. 耐盐型遇水膨胀橡胶的制备与性能[J]. 弹性体,2016,26(2):12-17.

[16] Jiang X L,Hu K,Yang P,et al. Study on preparation and properties of water swellable rubber modified by interpenetrating polymer networks[J]. Plastics, Rubber and Composites,2013,42(8):327-333.

[17] 张兴宁. 增容共混法制备 CPE 基吸水膨胀橡胶的研究[D]. 武汉:湖北大学,2013.

[18] 吴启浩. 环氧化 NBR 及吸水膨胀橡胶的制备与性能研究[D]. 广州:广东工业大学,2016.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2018)04-0087-05

大位移井高效携岩水基钻井液实验研究

李小瑞¹, 张宇^{1,2}, 李宝军², 张家旗³, 黄维安³, 钟汉毅³

(1. 陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021; 2. 中国石油川庆钻探工程有限公司 钻采工程技术研究院长庆分院, 陕西 西安 710021; 3. 中国石油大学(华东) 石油工程学院, 山东 青岛 266580)

摘要:大位移井钻井液性能与钻井过程中摩阻、扭矩、井壁稳定及井眼净化等难题密切相关。基于聚醚胺抑制性强、清洁、润滑性优良、环境友好的特点,进一步优选抗盐流型调节剂、降滤失剂、润滑剂、封堵防塌剂,通过配伍性优化实验,构建了性能参数满足大位移井要求的高性能水基钻井液配方。该配方 130 ℃/16 h 热滚前后性能稳定,高温高压滤失量控制在 10 mL 以内,可抗 5% NaCl、0.5% CaCl₂、5% 劣土污染,极压润滑系数、粘附系数分别低至 0.114、0.017,抑制性强。利用室内模拟实验装置进行携岩性能评价,结果表明该钻井液体系在低环空返速苛刻条件下携岩效率大于 89%,满足大位移井井眼净化需求。

关键词:大位移井; 水基钻井液; 携岩效率; 室内模拟

中图分类号:TE254 **文献标志码:**A

Experimental study of water-based drilling fluid with high cuttings-carrying capacity for extended reach well

LI Xiao-rui¹, ZHANG Yu^{1,2}, LI Bao-jun², ZHANG Jia-qi³,
HUANG Wei-an³, ZHONG Han-yi³

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Changqing Branch of Drilling & Production Engineering Technology Research Institute, Chuanqing Drilling Engineering Company, PetroChina, Xi'an 710021, China; 3. College of Petroleum Engineering, China University of Petroleum(East China), Qingdao 266580, China)

Abstract:The extended reach well drilling fluid technology was the key to extended reach well, because it involved friction,borehole stability,hole cleaning and other problems. Poly-amine water-based drilling fluid had good performance of inhibition,lubrication and environmental protection. This paper focused on studying optimization of extended reach well drilling system in order to improve the efficiency of transporting cuttings,which was based on studying new drilling technology and drilling fluid technology of extended reach well. Anchoring agent,inhibiting agent,fluid loss agent,anti-caving agent and lubricant whose parameters met extended reach well were optimized by taking experiments. HTHP filtration volume was less than 10 mL,with resistance to 5% NaCl,0.5% CaCl₂ and 5%soil of inferior quality pollution; extreme pressure lubrication,adhesion coefficient was as low as 0.114 and 0.017 respectively; the performance was stable after rolled at 130 ℃; the performance of inhibiting shale hydration dispersing was well. After evaluated by indoor simulation experiment de-

* 收稿日期:2018-02-15
基金项目:国家自然科学基金项目(2154011)
作者简介:李小瑞(1958—),女,河南洛阳人,教授,博士,研究方向:有机及高分子油田助剂的制备及应用

vices,the results showed that the efficiency of rock transportation was more than 89%,and met the demand of large displacement well hole cleaning.

Key words:extended reach well; water-based drilling fluid; efficiency of transporting rock; indoor simulation

0 引言

由于能较大范围控制含油面积及提高采收率,大位移井技术已成为石油勘探开发中的重要技术支撑,作为一种复杂结构钻井技术,对钻井液性能要求更高^[1,2].大位移井与钻井液密切相关的技术难题包括井壁稳定、井眼净化和润滑等^[3,4].由于大位移井水平位移大、井斜角大,携岩问题比直井更加突出,易形成岩屑床从而导致井下复杂情况,直接影响大位移井延伸极限^[5].Okrajni 等^[6]、沈伟等^[7]认为,在层流状态下提高钻井液动塑比可改善井眼净化效果,低剪切速率下切力较大的钻井液能够提高携岩效率.近年来,随着环保意识增强,水基钻井液的应用日益广泛.高性能水基钻井液由页岩抑制剂、包被剂、降滤失剂和润滑剂等组成,具有较强的抑制能力,符合环保要求,效果与油基钻井液相当并可降低钻井成本.国内大位移井水基钻井液技术与国外相比,还有一定差距,如抗高温、润滑等性能较差,制约了水基钻井液在大位移井中的应用^[8-10].

大位移井钻井液应具有的性能:表观粘度适中,动塑比、低剪切粘度和静切力值较大,滤失量较低^[11],静结构力强,满足静态条件下岩屑悬浮或大斜度井段、水平井段的携岩要求,同时具备一定的耐温性、抑制性和抗污染性.本文通过室内实验研究,针对大位移井携岩问题,通过优选增粘提切剂、润滑剂及抗高温降滤失剂,构建了一套高性能大位移井水基钻井液,解决了润滑和高温稳定问题,具有强抑制、低滤失、流变好、抗污染的优点,同时可满足大位移井井眼净化要求,对以后大位移井钻井液开发具有一定的参考价值.

1 大位移井水基钻井液配方优化

1.1 主要试剂和仪器

(1)主要试剂:黄原胶 XC,黄原胶生物聚合物 PF-VIS,部分水解聚丙烯酰胺 PF-PLUS,聚丙烯酰胺 PAM,瓜胶,羧甲基纤维素钠 CMC-LV;高粘度羧甲基纤维素 CMC-HV,丙烯酰胺与丙酸盐多元共聚物 80A51,包被剂 MAN-101,两性离子包被剂 FA367,两性离子聚合物降滤失剂 JT-888,聚合物降滤失剂 JT-1,抗高温聚合物降滤失剂 AP220,磺甲基酚醛树脂 SMP-1,抗高温抗盐降滤失剂 SHO-1,微凝胶高温高压降滤失剂 CXA-1,褐煤树

脂 SPNH,硅氟防塌降滤失剂 SF,褐煤类降滤失剂 CXB-1;固体润滑剂 HTGR,GR-1,液体润滑剂 SY-A07,聚合醇及极压润滑剂 SD505;无荧光白沥青防塌剂 WBF-1,阳离子沥青粉 YK-H,低荧光改性沥青防塌剂 GLA,低荧光阳离子防塌剂 WFT-666,低荧光防塌沥青 DYFT,磺化沥青 FT-1,包被剂 DBF-2,复合金属离子聚合物 FA-367,石大聚胺 SDPA,正电性井壁稳定剂,多元醇防塌剂 SYP-1 等.

(2)主要仪器:GJSS-B12K 高速搅拌机、泥浆失水量测定仪、GGS42-2 高温高压失水仪、NF-1 高温高压粘附仪,青岛同春石油仪器有限公司;六速旋转粘度仪,青岛海通达专用仪器有限公司;中国石油大学(华东)泥浆教研室设计的大位移井模拟实验装置等.

1.2 增粘提切剂优选

以“4%膨润土浆”为基浆进行增粘提切剂优选,增粘提切剂加量为 0.5%,测试各实验浆 120℃/16 h 老化前后的表观粘度 AV、塑性粘度 PV 及初/终切力 G10°/G10°,并以老化前后动塑比 τ_0/μ_p 、 Φ_0 值为主要考察指标.

由表 1 可知,PAM、瓜胶的 Φ_0 值较小,在低环空转速下不能有效悬浮岩屑;CMC-LV 终切过大且动塑比较小;XC、PF-VIS 及 PF-PLUS 在基浆中的动塑比、 Φ_0 值较大,部分水解聚丙烯酰胺 PF-PLUS 抗温性好,老化前后流变性变化较小,优选 PF-PLUS 为增粘提切剂.

表 1 增粘提切剂优选结果

| 试剂 | 条件 | AV /(mPa·s) | PV /(mPa·s) | Φ_0 | G10°/G10° /Pa | τ_0/μ_p |
|---------|-----|----------------|----------------|----------|------------------|----------------|
| XC | 老化前 | 27.5 | 11 | 21 | 97/123 | 1.53 |
| | 老化后 | 37.5 | 21 | 7 | 26/31 | 0.80 |
| PF-VIS | 老化前 | 47 | 14 | 23 | 87/102 | 2.41 |
| | 老化后 | 37.5 | 19 | 13 | 51/72 | 1.00 |
| PAM | 老化前 | 20 | 14 | 4 | 31/72 | 0.44 |
| | 老化后 | 48 | 31 | 9 | 41/112 | 0.56 |
| 瓜胶 | 老化前 | 35 | 22 | 5 | 26/128 | 0.60 |
| | 老化后 | 39 | 17 | 9 | 36/46 | 1.32 |
| PF-PLUS | 老化前 | 32.5 | 7 | 11 | 56/87 | 3.72 |
| | 老化后 | 42 | 22 | 8 | 31/46 | 0.93 |
| CMC-LV | 老化前 | 28 | 15 | 15 | 72/194 | 0.89 |
| | 老化后 | 39 | 25 | 9 | 51/118 | 0.57 |

1.3 降滤失剂优选

以“4%膨润土浆”为基浆,加量为 3%,进行降滤失剂优选,以 120℃/16 h 老化后的 API 滤失量为主要考核指标.

由图 1 可知,各降滤失剂老化后滤失量,

MAN-101、FA367、JT-888、SHO-1、CXA-1、SF 滤失量较小。其中硅氟防塌降滤失剂 SF 可提高粘土颗粒聚结稳定性,形成致密的滤饼,降低滤失量,同时有机硅分子具有高的键能^[12],抗温性好且对钻井液粘度影响小,为较优降滤失剂。

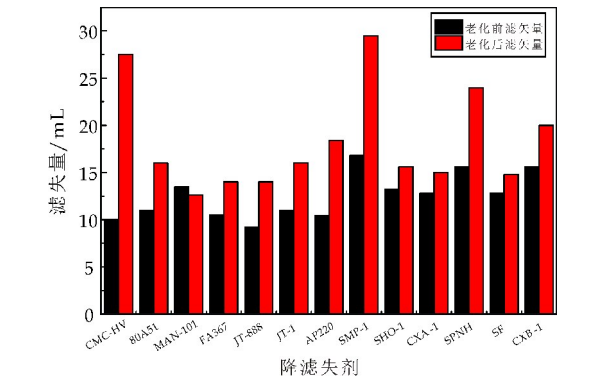


图 1 降滤失剂优选实验结果

1.4 抗盐润滑剂的优选

以“4%膨润土浆 400 mL + 0.3%PF-PLUS + 0.6%JT-1 + 3%SD-101 + 3%硅氟防塌降滤失剂 SF + 10%NaCl”为基浆,以 2%加量进行润滑剂优选,测试各实验浆 120 ℃/16 h 老化前后的流变性、滤失性及润滑性,并以润滑系数为主要考核指标。

由图 2 可知,极压润滑剂 SD-505 在极压条件下,在接触面上生成极压膜,从而将两摩擦面隔开,加入 SD-505 的钻井液老化前后润滑系数较小分别是 0.1449、0.1226,选择 SD-505 作为较优润滑剂。

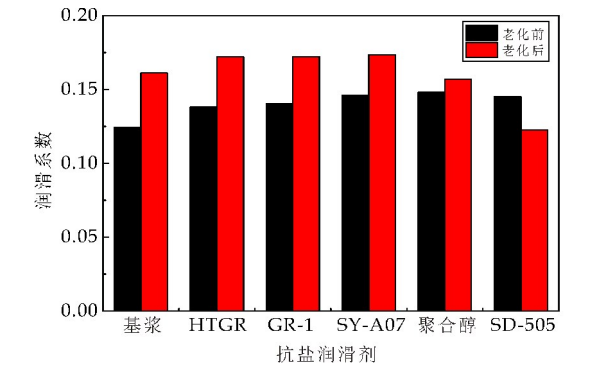


图 2 润滑剂优选结果

1.5 封堵类防塌剂优选

以“4%膨润土浆 400 mL + 0.3%PF-PLUS + 0.6%JT-1 + 3%SD-101 + 3%硅氟防塌降滤失剂 SF”为基浆,进行封堵类防塌剂优选,以 120 ℃的高温高压滤失量为主要考核指标。

由图 3 可知,DYFT 在磺化沥青的基础上接枝了交联树脂成分,不仅具有沥青的封堵作用,同时

增强了材料的刚性和对地层的吸附性,添加 DYFT 的实验浆的高温高压滤失量最小为 13.8 mL,故封堵类防塌剂优选 DYFT。

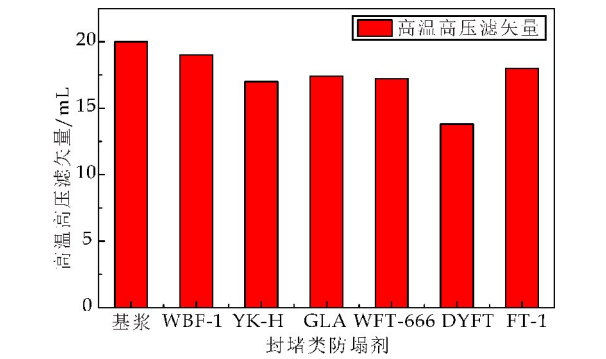


图 3 封堵类防塌剂优选结果

1.6 页岩抑制剂优选

选用某地层泥页岩,粉碎、过筛,取 2~5 mm 岩样,将 350 mL 清水和抑制剂溶液装入老化罐中,加入 50 g 筛选的岩样,120 ℃下热滚 16 h。将老化后的液体倒入 40 目筛网过滤,烘干,冷却称重,计算回收率。高分子两性离子聚合物 FA-367 具有阴离子和阳离子基团,二者协同作用可包被泥浆中的细粘土颗粒并形成空间网架结构,增强体系稳定性,由图 4 可知,FA-367 溶液中页岩回收率最高,故页岩抑制剂优选结果为复合金属离子聚合物 FA-367。

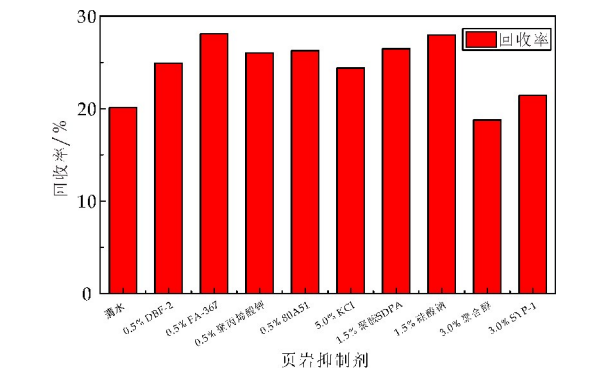


图 4 页岩抑制优选结果

1.7 大位移井水基钻井液体系优化

测定以下拟定钻井液老化前后的流变性、API 滤失量、极压润滑系数、高温高压滤失量(120 ℃/3.5 MPa)及泥饼粘附系数,120 ℃老化 16 h,从中优选出性能优良的体系。

拟定配方如下:

配方 1: 4% 膨润土浆 + 0.3% MAN-101 + 0.3% FA-367 + 3% SD-101 + 3.0% 硅氟防塌降滤失剂 SF + 2.0% DYFT + 2.5% 极压润滑剂 SD-505 + 1.0% 固体润滑剂 GR-1。

配方 2: 4% 膨润土浆 + 0. 3% PF-PLUS + 0. 3%FA-367+3%SD-101+3. 0%降滤失剂 CXB-1+2. 0% DYFT+2. 5% 极压润滑剂 SD-505 + 1. 0%固体润滑剂 GR-1.

配方 3: 4% 膨润土浆 + 0. 3% MAN-101 + 0. 3%FA-367+3%SD-101+3. 0%降滤失剂 CXB-1+2. 5% DYFT+2. 5% 极压润滑剂 SD-505 + 1. 5%固体润滑剂 GR-1+0. 5%聚胺 SDPA.

配方 4: 4% 膨润土浆 + 0. 3% PF-PLUS + 0. 6%JT-1+3%SD-101+3. 0%硅氟防塌降滤失剂 SF+2. 5%DYFT+2. 5%极压润滑剂 SD-505 + 1. 5%固体润滑剂 GR-1+0. 5%聚胺 SDPA.

由表 2 的实验结果可知,配方 1、2 钻井液体系老化前后流变参数变化较大,配方 3、4 变化较小,且配方 4 体系动塑比较高,API、高温高压滤失量低,所以选择配方 4 钻井液体系为最优体系.

表 2 大位移井水基钻井液体系优化实验结果

| 序号 | 条件 | AV /(mPa·s) | PV /(mPa·s) | G10 ³ /G10 ² /Pa | τ ₀ /μp | API /mL | HTHP /mL |
|----|-----|----------------|----------------|-------------------------------------------|-----------------------|------------|-------------|
| 1 | 老化前 | 48 | 32 | 20/87 | 0. 50 | 4. 2 | 11 |
| | 老化后 | 28 | 23 | 10/36 | 0. 20 | 4. 4 | |
| 2 | 老化前 | 65 | 42 | 36/92 | 0. 56 | 4 | 8. 8 |
| | 老化后 | 41 | 31 | 15/41 | 0. 31 | 4. 2 | |
| 3 | 老化前 | 35 | 27 | 15/41 | 0. 28 | 2. 6 | 15 |
| | 老化后 | 36 | 27 | 15/41 | 0. 32 | 3. 2 | |
| 4 | 老化前 | 44 | 29 | 15/61 | 0. 52 | 2 | 6 |
| | 老化后 | 38 | 26 | 10/31 | 0. 47 | 2. 2 | |

2 大位移井水基钻井液性能评价

2.1 抑制性

(1)选用 2~5 mm 钻屑,进行 120 ℃/16 h 的滚动分散实验,对比测试配方 4 和清水的抑制水化分散能力. 配方 4 的岩屑回收率 56. 54% 远高于清水的 13. 33%,所以配方 4 抑制水化分散能力较强.

(2)选用过 100 目碱性白土,通过页岩膨胀实验,对比测试其抑制水化膨胀能力. 由图 5 可知配方 4 抑制水化膨胀能力远高于清水,膨胀率降低率达 63. 2%.

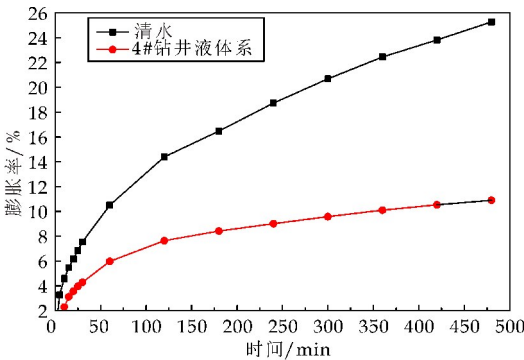


图 5 页岩膨胀实验结果

2.2 抗温性

分别在 120 ℃、130 ℃ 条件下热滚 16 h,测定配方 4 的流变性、滤失性. 由表 3 可知,配方 4 性能参数变化很小,可抗 130 ℃.

表 3 抗温性评价实验结果

| 条件 | AV /(mPa·s) | PV /(mPa·s) | τ ₀ /μp | API /mL |
|----------|----------------|----------------|--------------------|------------|
| 老化前 | 44 | 29 | 0. 52 | 2 |
| 120 ℃ 老化 | 38 | 26 | 0. 47 | 2. 2 |
| 130 ℃ 老化 | 37 | 26 | 0. 43 | 2. 8 |

2.3 抗污染性

在配方 4 中分别添加 5% NaCl、0. 5% CaCl₂、5% 劣土,测试 120 ℃/16 h 老化前后性能. 表 4 中的实验结果表明,配方 4 分别加入 5% NaCl、0. 5% CaCl₂、5% 劣土后粘度、切力、滤失量变化不大,抗氯化钠、抗氯化钙、抗劣土污染性能良好.

表 4 抗污染性评价实验结果

| 配方 | 条件 | AV /(mPa·s) | PV /(mPa·s) | τ ₀ /μp | API /mL |
|----------------------------------|-----|----------------|----------------|-----------------------|------------|
| 配方 4+ 5% NaCl | 老化前 | 37 | 27 | 0. 36 | 3. 6 |
| | 老化后 | 31 | 23 | 0. 33 | 4. 2 |
| 配方 4+ 0. 5% CaCl ₂ | 老化前 | 29 | 21 | 0. 39 | 3. 4 |
| | 老化后 | 24 | 19 | 0. 30 | 4. 4 |
| 配方 4+ 5% 劣土 | 老化前 | 35 | 24 | 0. 45 | 3. 8 |
| | 老化后 | 31 | 23 | 0. 30 | 4. 6 |

2.4 润滑性

采用 EP-B 极压润滑仪和高温高压粘附仪,测试配方 4 的极压润滑系数和高温高压泥饼粘附系数,分别为 0. 114、0. 017,表明其润滑、降摩阻性能优良.

2.5 携岩性能

使用中国石油大学(华东)泥浆教研室设计的钻井液循环模拟实验装置进行携岩实验,实验装置结构原理图如图 6 所示^[13]. 该装置可以实现井斜角在 0°~90° 内连续变化,控制加砂速度的变化对钻进速度模拟,还可模拟柔性管、钻柱偏心率对携岩效率的影响,利用流量计等精密仪器实现对采集数据自动化的功能,模拟井筒采用透明材料制作,可以观察井筒内的岩屑运移情况. 实验过程中通过改变环空返速、井斜角、钻杆转速等条件,以环空钻屑浓度为指标评价钻井液携岩性能.

钻井过程中,可通过调控钻井液环空返速及钻井液性能以达到井眼净化的目的. 但受泵功率限制和井壁稳定需要,在满足大位移井井眼净化的同时,钻井液密度、环空返速不能过大. 在大井斜井段使用高动塑比的钻井液,可形成平板型层流,实现井眼清洁. 因此,携岩模拟实验应在低环空返速下进行,钻井液选用动塑比高的配方 4,并研究岩屑、

井斜角及钻杆转速对井眼净化的影响.

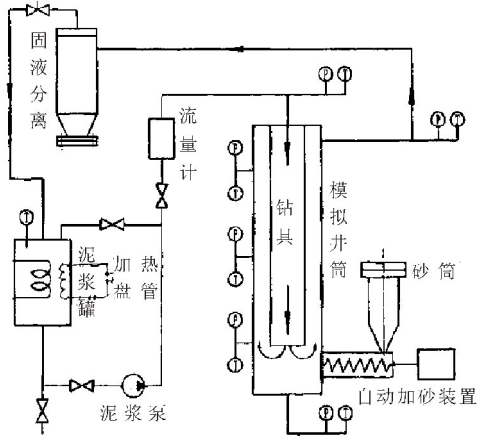


图 6 钻井液循环模拟实验装置结构原理图

在钻杆转速 150 r/min、偏心度 0、井斜角 0°、岩屑粒径 2~3 目条件下,改变环空返速,得到了不同环空返速下环空岩屑浓度.由图 7 的实验结果可知,环空返速较低时,环空岩屑浓度约为 12%,随着环空返速的增大,环空岩屑浓度降低,当环空返速为 0.47 m/s 时,环空岩屑浓度接近 0.

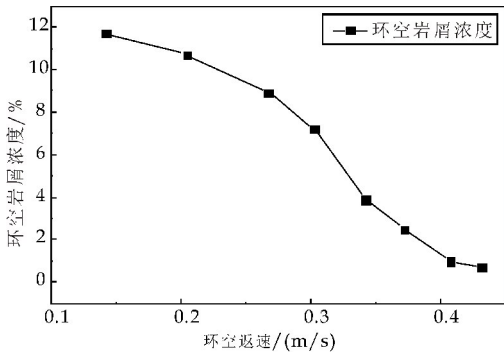


图 7 不同环空返速下岩屑浓度

在钻杆转速 150 r/min、偏心度 0、岩屑粒径 2~3 目、环空返速 0.47 m/s 条件下,改变井斜角,得到了不同井斜角下环空岩屑浓度.由图 8 可知,井斜角小于 15°时,携岩效率为 100%,随井斜角的增加,携岩效率降低,井斜角为 60°时环空岩屑浓度最大为 12%.井斜角为 90°时,环空岩屑浓度不超过 11%.

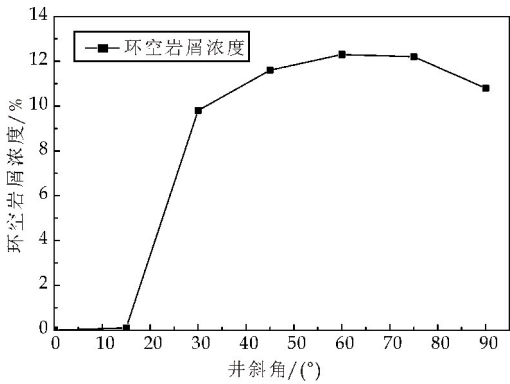


图 8 不同井斜角下的环空岩屑浓度

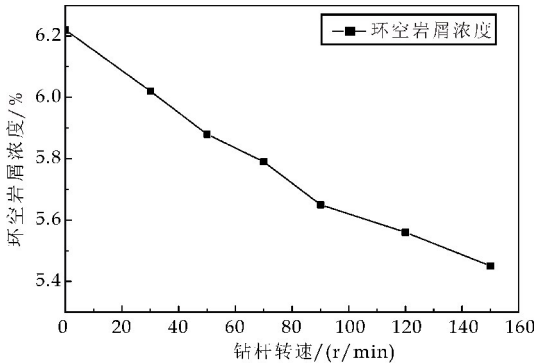


图 9 不同钻杆转速下环空岩屑浓度

3 结论

(1)构建了一套大位移井高效携岩水基钻井液体系,该体系 API 滤失量和 HTHP 滤失量均在 10 mL 以内,极压润滑系数、粘附系数分别低至 0.114、0.017,130 °C/16 h 热滚前后性能稳定,抗 NaCl、CaCl₂ 和劣土污染性能好,抑制性强.

(2)通过室内实验验证,大位移井的携岩效果受井斜角、环空返速、钻杆转速及岩屑粒径等因素影响.井斜角增大,携岩效果变差;提高环空返速、钻柱转速有利于改善井眼净化效果.构建的大位移井钻井液体系在较低环空返速下携岩效率大于 89%,满足大位移井钻井需要.

参考文献

[1] 张启根,陈 馥,刘 彝,等.国外高性能水基钻井液技术发展现状[J]. 钻井液与完井液,2007,24(3):74-77.
[2] Kaiser M J. Indices describe complexity of drilling directional,extended-reach wells[J]. Oil & Gas Journal,2007,105(30):37-46.
[3] 蔡利山,林永学,王文立.大位移井钻井液技术综述[J]. 钻井液与完井液,2010,27(3):1-13.
[4] 谢彬强,邱正松,黄维安,等.大位移井钻井液关键技术问题[J]. 钻井液与完井液,2012,29(2):76-82.

在钻杆偏心度 0、井斜角 90°,环空返速 0.47 m/s,岩屑粒径 6~10 目条件下,改变钻杆转速,得到了不同钻杆转速下环空岩屑浓度.由图 9 可得,岩屑粒径尺寸影响钻井液的携岩效果.钻杆转速为 0 时,携岩效率为 93%,随钻杆转速增大,携岩效率提高.

综上所述,在较低环空返速下,动塑比及 Φ_0 值较大的配方 4 的携岩效率大于 89%,携岩性能良好.

* 文章编号:2096-398X(2018)04-0092-05

部分连通交叉断层的特征参数及 对典型曲线影响研究

曾 杨^{1,2}, 康晓东^{1,2}, 唐恩高^{1,2}, 王旭东^{1,2}

(1. 海洋石油高效开发国家重点实验室, 北京 100028; 2. 中海油研究总院有限责任公司, 北京 100028)

摘 要:鉴于目前对非封闭断层的研究并没有同时考虑两条交叉的非封闭断层的影响,通过引入“特殊传导率”的概念,在点源函数的基础上通过镜像反映法建立了存在两条以不同角度交叉的部分连通断层试井模型,利用计算机编程绘制了典型曲线,并在此基础上分析部分连通交叉断层的特征参数及其对典型曲线的影响.结果表明:断层的“特殊传导率”越小,断层的连通性越差;夹角 θ 主要影响压力导数曲线第三个水平段的高低, θ 越小压力导数曲线则越靠上; Y 值越大,井到第二条断层的距离越远,压力导数曲线出现再次上翘的时间越晚;渗漏系数 R 越小,断层的连通性越好.

关键词:部分连通交叉断层;特殊传导率;渗漏系数;距离系数;典型曲线

中图分类号:TE353 **文献标志码:**A

Study on characteristic parameters and its influence on typical curves of two intersecting leaky faults

ZENG Yang^{1,2}, KANG Xiao-dong^{1,2}, TANG En-gao^{1,2}, WANG Xu-dong^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Offshore Oil Exploitation, Beijing 100028, China; 2. CNOOC Research Institute Co., Ltd., Beijing 100028, China)

Abstract:In view of the fact that the current study of leaky faults does not take into account the effects of two intersecting leaky faults. Based on the point source function, by introducing the concept of "specific transmissibility ratio" and the mirror reflection method, well test models for a constant-rate well in an infinite reservoir that contains two intersecting leaky fault with different angles are established. The typical curves are drawn by computer programming, and the characteristic parameters of intersecting leaky faults and their influence on typical curves are analyzed. The results show that the smaller the "specific transmissibility ratio" of the fault, the worse the connectivity of the fault. The angle θ mainly affects the height of the third horizontal section of the pressure derivative curve, and the smaller the θ , the higher the pressure derivative curve is. The greater the Y value, the farther the distance from the well to the second fault, and the later the time of the pressure derivative curve rises again, the smaller the leakage coefficient R , the better the connectivity of the fault.

Key words: intersecting leaky faults; specific transmissibility ratio; leakage coefficient; distance ratio; type curve

0 引言

由于储层岩石性质在渗透率、孔隙度上常常表现为非均质性,这种岩石在物性上大的差异常常导致断层的形成.断层的存在最早是通过地震测量来识别,后来,人们发现可以通过试井分析的压力导数曲线反映来识别断层,在此之后学者们对断层的研究也就逐渐丰富^[1-3].

由于断层的种类很多,从连通性上可分为封闭断层和部分连通断层,国内外学者 Tiab D^[4-6]、Yielding G 等^[7]、Allan U S^[8]、Ispas V 等^[9]、张旭等^[10]对断层的试井研究大都集中在封闭断层,而对非封闭断层的研究相对较少;廖新维^[11]认为部分连通断层实际上是油层性质在平面上线性不连续的分布,因此他们最先对此类部分连通边界进行研究;刘启国等^[12]和罗建新等^[13]在刘启国研究的基础上提出了将断层视为线性垂直半渗透边界并且忽略断层内部的储集能力;Anisur 等^[14]提出了复合油藏中存在部分连通断层的试井解释模型,但是他所求得模型的解是实空间的积分形式并且含有误差函数等特殊函数,不利于考虑井储和表皮系数;张望明等^[15]引入偏移函数的概念建立了存在一条线性局部连通断层边界的复合油藏试井解释模型;李传亮^[16]提出了不完全镜像反映新方法研究非封闭断层的试井解释问题.

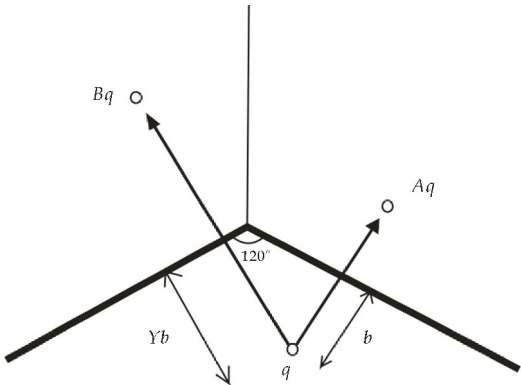
上述学者的研究并没有同时考虑两条交叉的部分连通断层的影响,且一些求解方法比较复杂.鉴于此,通过沿用 Yaxley 提出的断层“特殊传导率”的概念,在点源函数的基础上通过镜像反映法建立了存在两条以不同角度(120°/90°/60°等)交叉的部分连通断层试井模型,利用计算机编程绘制了典型曲线,并在此基础上分析部分连通交叉断层的特征参数及其对典型曲线的影响.

1 渗流物理模型

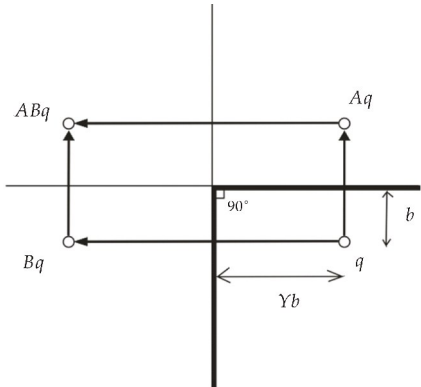
针对无限大地层中存在两条以不同角度(120°/90°/60°等)交叉的部分连通断层的情形,如图 1 所示,建立数学模型,假设条件如下:

- (1)部分连通断层两边为均质油藏,岩石特性及渗透率相同;
- (2)油藏流体为单相微可压缩液体,压缩系数及粘度保持不变,流动服从达西定律;

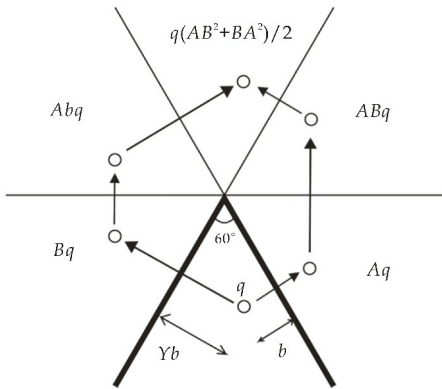
- (3)部分连通断层两侧的储层厚度相同;
- (4)激动井为定产量线源;
- (5)引入“特殊传导率”的概念考虑两个储层区域之间部分连通断层连通性的好坏,部分连通断层边界的流体漏失量与通过的瞬时压力成正比;
- (6)忽略重力和毛管力的影响.



(a) 120° 的夹角断层



(b) 90° 的夹角断层



(c) 60° 的夹角断层

图 1 井位于不同角度交叉断层之间的示意图

2 数学模型的建立及求解

2.1 角度为 120 ° 的部分连通夹角断层

根据图 1 所建立的坐标系和上述假设条件,引入如下无因次变量.

无因次压力:

$$p_{wD} = \frac{2\pi kh}{q\mu} (p_i - p_w) \quad (1)$$

无因次时间:

$$t_D = \frac{kt}{\phi\mu C_i r_w^2} \quad (2)$$

无因次距离:

$$b_D = \frac{b}{r_w} \quad (3)$$

断层的特殊传导率:

$$\alpha_A = \frac{k_f h / l_f \mu}{k h / \mu b} \quad (4)$$

式(1)~(4)中: p_{wD} —无因次井底流压,无量纲; t_D —无因次时间,无量纲; b_D —无因次距离,无量纲; α_A —断层的特殊传导率,无量纲; p_i —原始地层压力,MPa; p_w —井底流压,MPa; k —地层渗透率,mD; k_f —断层渗透率,mD; h —地层厚度,m; l_f —断层宽度,m; q —井流量,m³/d; μ —流体粘度,mPa·s; ϕ —地层孔隙度,小数; C_i —地层综合压缩系数,MPa⁻¹; r_w —井半径,m; b —井距断层的距离,m.

根据镜像反应原理,激动井有两口镜像井,一口镜像井的强度为 Aq ,另外一口强度为 Bq ,因此利用叠加原理,可以推导得出此种情况下的生产井井底压力为:

$$p_{wD} = -\frac{1}{2} Ei\left(-\frac{1}{4t_D}\right) - \frac{1}{2} AEi\left(-\frac{b_D^2}{t_D}\right) - \frac{1}{2} BEi\left(-\frac{Y^2 b_D^2}{t_D}\right) \quad (5)$$

其中,

$$A = \frac{e^{-\frac{b_D^2}{4t_D}}}{e^{-\frac{b_D^2}{4t_D}} + \alpha_{A1} Ei\left(-\frac{b_D^2}{4t_D}\right)},$$

$$B = \frac{e^{-\frac{Y^2 b_D^2}{4t_D}}}{e^{-\frac{Y^2 b_D^2}{4t_D}} + \alpha_{A2} Ei\left(-\frac{Y^2 b_D^2}{4t_D}\right)}.$$

式(5)中: Y —距离系数,无量纲; α_{A1} —较近断层的特殊传导率,无量纲; α_{A2} —较远断层的特殊传导率,无量纲.

2.2 角度为 90 ° 的部分连通夹角断层

根据镜像反应原理,可以得到强度分别为 Aq 、 Bq 、 ABq 的三口井,其中最后一口井的镜像反映是

两个方向的叠加,两个方向的强度分别为 $ABq/2$,总和即为 ABq ,利用叠加原理,可以推导得出此种情况下的生产井井底压力为:

$$p_{wD} = -\frac{1}{2} Ei\left(-\frac{1}{4t_D}\right) - \frac{1}{2} AEi\left(-\frac{b_D^2}{t_D}\right) - \frac{1}{2} BEi\left(-\frac{Y^2 b_D^2}{t_D}\right) - \frac{1}{2} ABEi\left(-\frac{(1+Y^2)b_D^2}{t_D}\right) \quad (6)$$

式(6)中:各符号的意义及 A 、 B 的表达式与前面相同.

2.3 角度为 60 ° 的部分连通夹角断层

根据镜像反应原理,激动井共有 5 口镜像井,它到每口镜像井的距离可通过简单的几何运算得到.通过镜像反应,可以得到强度分别为 Aq 、 Bq 、 ABq 、 ABq 、 $(AB^2 + BA^2)q/2$ 的五口井.值得注意的是,最后一口井的镜像反应强度是两个方向的叠加,一个方向的强度为 $AB^2q/2$,另外一个方向的强度为 $BA^2q/2$,因此该井的总强度为 $(AB^2 + BA^2)q/2$.利用叠加原理,可以推导得出此种情况下的生产井井底压力为:

$$p_{wD} = -\frac{1}{2} Ei\left(-\frac{1}{4t_D}\right) - \frac{1}{2} AEi\left(-\frac{b_D^2}{t_D}\right) - \frac{1}{2} BEi\left(-\frac{Y^2 b_D^2}{t_D}\right) - ABEi\left(-\frac{(1+Y+Y^2)b_D^2}{t_D}\right) - \frac{AB^2 + BA^2}{4} Ei\left(-\frac{(1+Y^2)b_D^2}{t_D}\right) \quad (7)$$

式(7)中:各符号的意义及 A 、 B 的表达式与前面相同.

3 断层的特征参数及其对典型曲线的影响

根据求得的实空间井底压力表达式,首先对压力与时间的函数 $p_{wD}(t_D)$ 进行 Laplace 数值变换,然后运用 Duhamel 原理考虑井储和表皮,最后采用 Stehfest 数值反演方法对其进行拉氏逆变换,可得到实空间内考虑井储和表皮的无因次井底压力数值解,从而可以绘制不同角度交叉的部分连通断层的井底压力响应典型曲线,分析断层的特征参数及其对典型曲线的影响.

3.1 特殊传导率 α_A 的影响

以夹角为 120 ° 为例,为了更清楚地反映压力导数曲线的变化,图 2 用压力导数半对数图更详细地说明了特殊传导率对典型曲线的影响,井到断层的无因次距离 $b_D = 300$,距离系数 $Y = 10$.

图 2 中不同的曲线代表了以下不同的油藏特征.特殊传导率越小,断层的连通性越差,反之,特殊传导率越大,断层的连通性越好.如曲线 A,当

$\alpha_{A1} < 0.0001, \alpha_{A2} < 0.0001$ 时,距离较近的断层和距离较远的断层都趋于封闭断层,经过井储和径向流阶段后,压力波首先传播到距离较近的断层,压力导数曲线由 0.5 水平线上升到值为 1 的水平线,反映出一条封闭边界的特征,当压力波逐渐传播到距离较远的断层时,压力导数曲线逐渐从值为 1 的水平线上升到值为 1.5 水平线,反映出两条夹角为 120° 封闭的交叉断层的特征.反之,如曲线 I,当 $\alpha_{A1} > 1.000, \alpha_{A2} > 1.000$ 时,两条断层都趋于完全连通,经过井储和径向流阶段后压力导数曲线恒定为 0.5 水平线,反映出无限大均质油藏中线源井的特征.

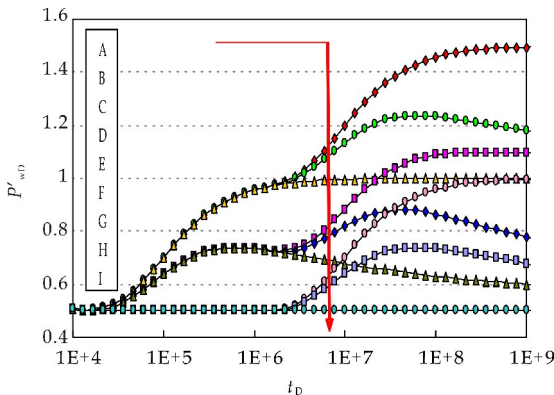


图 2 特殊传导率对压力导数半对数曲线的影响

3.2 夹角 θ 的影响

图 3 表示的是夹角 θ 对存在部分连通交叉断层边界的压力及压力导数典型曲线的影响.从图 3 可以看出, θ 主要影响压力导数曲线第三个水平段的高低, θ 越小,相应的压降越大,压力导数曲线则越靠上,第三个水平段的位置就越高.

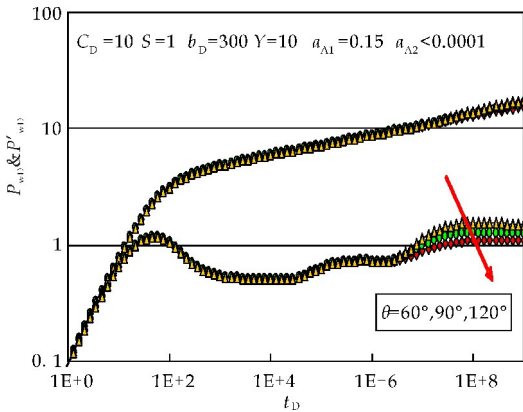


图 3 不同 θ 影响下的压力和压力导数典型曲线

3.3 距离系数 Y 的影响

图 4 以夹角为 120° 为例,表示了 Y 值对存在

部分连通交叉断层边界的压力及压力导数典型曲线的影响.从图 4 可以看出,经过井储和径向流阶段后,由于距离较近的一条断层特殊传导率 $\alpha_{A1} = 0.15$,因此压力导数曲线先表现为上翘,当压力波传过这条断层并且还未到达第二条断层时,压力导数曲线表现为一条水平线,该水平线持续时间的长短取决于井到第二条断层的距离,即距离系数 Y 的值, Y 值越大,井到第二条断层的距离越远,水平线持续时间就越长,压力导数曲线出现再次上翘的时间越晚.

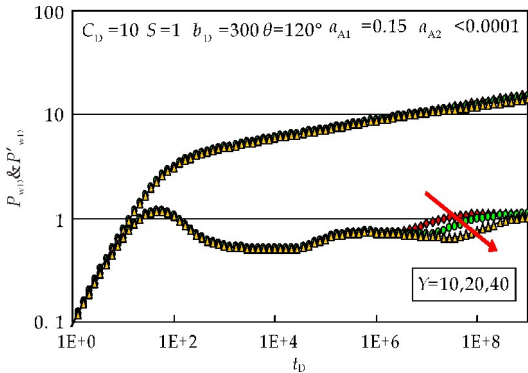


图 4 不同 Y 值影响下的压力和压力导数典型曲线

3.4 渗透系数 R 的影响

为了更清楚的理解漏失断层的特征,可引入一个漏失系数对这种类型的断层特征进行描述,漏失系数跟断层的漏失量以及断层的特殊传导率有一定的关系,其定义如下:

$$R_1 = \frac{\log((P'_D * t_D)_{\max}) - \log(0.5)}{\log(1_{\text{ceiling}}) - \log(0.5_{\text{floor}})} \quad (8)$$

式(8)中: $(P'_D * t_D)_{\max}$ —存在一条漏失断层时压力导数的最大值; 1_{ceiling} —压力导数值的上限; 0.5_{floor} —压力导数值的下限.

由以上定义可知,当 $(P'_D * t_D)_{\max} = 1, R_1 = 1$ 时,表示断层完全封闭;当 $(P'_D * t_D)_{\max} = 0.5, R_1 = 0$ 时,表示断层完全连通.

当存在两条部分连通交叉断层时,较近一条断层的渗透系数 R_1 定义同前,较远一条断层的渗透系数 R_2 定义如下:

$$R_2 = \frac{\log((P'_D * t_D)_{\max 2}) - \log((P'_D * t_D)_{\text{floor} 2})}{\log((P'_D * t_D)_{\text{ceiling} 2}) - \log((P'_D * t_D)_{\text{floor} 2})} \quad (9)$$

$(P'_D * t_D)_{\max 2}$ —第二条断层部分连通时压力导数的最大值; $(P'_D * t_D)_{\text{ceiling} 2}$ —第二条断层为封闭时压力导数的最大值; $(P'_D * t_D)_{\text{floor} 2}$ —第二条断层开始影响时的压力导数值.

图 5 展示了不同 R 值对典型曲线的影响,其中第一条断层的渗透系数 R_1 一定,第二条断层的渗透系数 R_2 取不同值,当 $R_2=0$ 时,表明第二条断层基本完全连通,当 $R_2=0.63$ 时,表明第二条断层部分连通,当 $R_2=1$ 时,表明第二条断层完全封闭。

为了找出渗透系数 R 与特殊传导率之间的关系,可分以下三种情况来进行讨论:

(1) 当第一条断层基本完全连通时($\alpha_{A1} > 1\ 000$),根据前面的公式计算不同 α_{A2} 值所对应的 R_2 的值;

(2) 当第一条断层部分连通时($\alpha_{A1} = 0.2$),根据前面的公式计算不同 α_{A2} 值所对应的 R_2 的值;

(3) 当第一条断层基本完全封闭时($\alpha_{A1} = 0$),根据前面的公式计算不同 α_{A2} 值所对应的 R_2 的值。

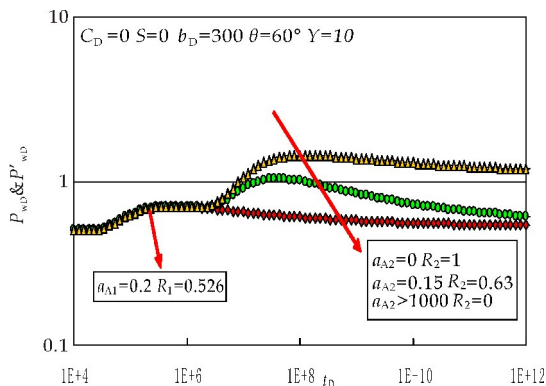


图 5 不同 R 值影响下的压力和压力导数曲线

将以上三种情况下所讨论的结果绘制在图 6 中,并对结果进行回归。从图 6 可知,以上三种情况中第(1)、(2)两种情况回归效果很好,第(3)种情况稍差,从前面 R 的计算公式可知,这取决于对 $(P'_D \times t_D)_{floor-2}$ 值的选择,这个值通常跟第二条断层开始出现影响的时间相关,通常是一个近似值,因此有稍许偏离,所回归的 R 与 α 的关系式如下:

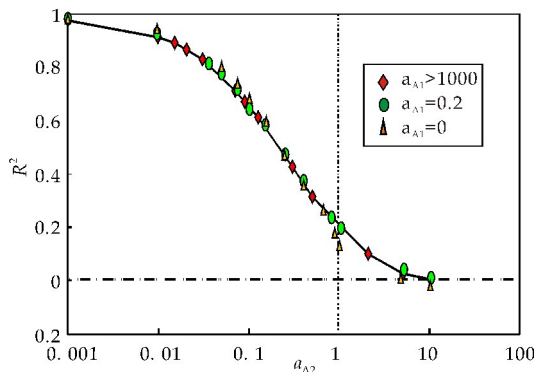


图 6 渗透系数 R 与特殊传导率 α_A 之间的关系

$$R(\alpha_A) = 0.023\ 115\ 6 + \frac{1}{1 + (4\alpha_A)^{0.858\ 237\ 3}} \quad (10)$$

则:

$$\alpha_A = \frac{1}{4} \left(\frac{1.023\ 115\ 6 - R}{R - 0.023\ 115\ 6} \right)^{1.165\ 179\ 3} \quad (11)$$

4 结论

(1) 建立了存在两条以不同角度交叉的部分连通断层边界的试井解释新模型,采用镜像反应方法和叠加原理进行求解,求解方法简单。

(2) 断层的“特殊传导率”越小,断层的连通性越差;夹角 θ 主要影响压力导数曲线第三个水平段的高低, θ 越小压力导数曲线则越靠上; Y 值越大,井到第二条断层的距离越远,压力导数曲线出现再次上翘的时间越晚;渗透系数 R 越小,断层的连通性越好。

(3) 引入“特殊传导率”的概念,推导了特殊传导率与渗透系数的反比关系式。

参考文献

- [1] 张义堂,李贵恩,高朝阳. 现代试井解释模型及应用[M]. 北京:石油工业出版社,2007:29-153.
- [2] 王 奎,杨 静,侯光宗,等. 断层封闭性研究现状及其发展趋势[J]. 断块油气田,2008,15(3):43-45.
- [3] 吕延防,王 伟,胡欣蕾,等. 断层侧向封闭性定量评价方法[J]. 石油勘探与开发,2016,43(2):310-316.
- [4] Tiab D. Analysis of multiple-sealing-fault systems and closed rectangular reservoirs by type curve matching[D]. Norman, Oklahoma: The University of Oklahoma, 1996.
- [5] Tiab D. Analysis of pressure and pressure derivative without type curve matching: Skin and wellbore storage[J]. Petroleum Science and Technology, 1995, 11(4): 323-333.
- [6] Tiab D, Crichlow H. B. Pressure analysis of multiple-sealing-fault systems and bounded reservoirs by Type. curve matching[J]. SPEJ, 1979, 19(6): 378-392.
- [7] Yielding G, Freeman B, Needham D T. Quantitative fault seal prediction[J]. AAPG Bulletin, 1997, 81(6): 897-917.
- [8] Allan U S. Model for hydrocarbon migration and entrapment within faulted structures[J]. AAPG Bulletin, 2001, 73(4): 803-811.
- [9] Ispas V, Tiab D. New method of analyzing the pressure behavior of a well near multiple boundary systems[C]// Presented at the SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering conference. Venezuela: SPE, 1999: 121-133.
- [10] 张 旭,刘启国,张小龙,等. 断层板状油藏斜井试井模型研究[J]. 天然气与石油, 2012, 30(5): 60-63.

* 文章编号:2096-398X(2018)04-0097-05

缝洞型碳酸盐岩油藏天然水体倍数估算方法

刘 学¹, 张占华¹, 黄 晶², 吴春新¹, 张 博¹

(1. 中海石油(中国)有限公司 天津分公司, 天津 300452; 2. 中海油研究总院, 北京 100028)

摘 要:针对缝洞型碳酸盐岩油藏储层内部形态、结构复杂,无因次水侵量计算缺乏匹配度较好的图版等问题,通过结合该类油藏的储层特点,以油藏物质平衡方程为基础,建立考虑窜流的碳酸盐岩储层数学模型,采用拉普拉斯变换及 Stehfest 数值反演等方法求解该方程的解析解,同时结合渤海 X 油田的生产历史数据以及储层的基本参数计算了该油田的水体倍数.通过对比分析,采用油藏数值模拟法得到的结果与本文计算方法较为一致,但是本文方法具有快速、简单等优点,该方法对相似油田快速估算水体倍数具有一定参考价值.

关键词:天然水体倍数; 碳酸盐岩油藏; 物质平衡法; 解析解; 生产历史
中图分类号:TE353 **文献标志码:** A

Estimation method of natural water bodies in the fracture cavity carbonate reservoir

LIU Xue¹, ZHANG Zhan-hua¹, HUANG Jing², WU Chun-xin¹, ZHANG Bo¹

(1. CNOOC Tianjin Company, Tianjin 300452, China; 2. CNOOC Research Institute, Beijing 100028, China)

Abstract: Considering of the complex internal shape and structure of the fractured cave carbonate reservoir, there is a few better matching plate for calculation of water influx. By combining the reservoir characteristics of this type of reservoir and based on the equation of reservoir material balance, considering channeling of mathematical model is established. Solving the equation by Laplasse transform and Stehfest numerical and plus the production history, basic parameter of reservoir of Bohai x oilfield, it is calculating the natural water bodies of x oilfield. Through comparison and analysis, the results by the reservoir numerical simulation method are consistent with the calculation method of this paper. But the reservoir engineering method has the advantages of fast and simple. This method has a certain reference value for calculating the multiple of water in similar oilfield.

Key words: natural water bodies; carbonate reservoir; material balance method; analytic solutions; production history

0 引言

目前碳酸盐岩油藏探明油气储量约占全球总储量的 50%，产量约占全球总产量的 65%，开发地位尤为重要^[1,2]。在众多碳酸盐岩油藏中，裂缝型碳酸盐岩油藏是一种特殊类型的油藏。它是经过多期构造运动与古岩溶共同作用形成的，以岩溶缝洞为主控因素，以缝洞储集体为主的复杂油气藏系统^[3,4]。储层中流体的主要储集、渗流通道以孔、缝为主，基质的孔隙度以及渗透率都非常小，基本可以忽略不计。由于储层多受风华和剥蚀作用影响，储集空间形态各异，同时非均质性较大^[5-11]。作为油气田开发中的一项基本工作，能量分析是开发技术政策制订和调整的主要依据。

目前针对缝洞型油藏天然能量评价主要采用以下三种方法：第一种是地质描述法^[12-13]，它是根据油藏地下资料，以确定圈闭中储藏的流体地下体积来计算水体的大小，该方法通常是在油田开发初期应用，其准确度受地震分辨率的制约。第二种是动态分析法^[14-16]，该方法主要以油气产量及压力的变化特征为研究对象，应用油气藏工程方法进行分析，将物质平衡理论与油气藏的具体开发地质特征相结合，可以充分的利用油气藏的动态数据，工作量不大但可信度较高。第三种是数值模拟法^[17,18]，该方法精度高，可是工作量也相对较大。

本文从渗流理论出发，将水侵量转换为油水边界的压力梯度的变化，建立了缝洞型碳酸盐岩储层水侵量的解析数学模型，并对该模型进行求解。通过对比物质平衡方程的水侵量，结合试算法调整无因次半径的数值来确定油藏的天然水体倍数，数值模拟验证具有一定的可靠性，同时还具有简单、快捷的特点，适合类似油藏的矿场应用。

1 水体计算方法

裂缝-孔隙-溶洞三重介质油藏井底压力特征主要分为三个阶段。

第一阶段：假设裂缝与溶洞相联通，溶洞和裂缝系统中的原油流入井筒。基质岩块仍保持原来的状态，其压力 P_m 保持不变，没有流动。这时井底压力所反映的是溶洞系统和裂缝系统特性。其流动性与均质油藏基本相同，裂缝-溶洞系统压力降落不多， $P_f + P_c$ 与 P_m 差值较小，尚未建立起基质块向裂缝中流动的正常制度。其井底压力特性与均质孔隙储层特性类似。

第二阶段：过度阶段。这时 $(P_f + rP_c) - P_m$ 的

差值已有一定程度，能建立起从基质到裂缝-溶洞的流动。基质块空隙中流体压力 P_m 也逐渐降低。

第三阶段：三重介质阶段。这是原油从基质流入裂缝-溶洞，裂缝-溶洞流入井筒， P_m 与 $(P_f + P_c)$ 同时下降。井底压力变化反映的是孔隙-裂缝整体系统的特性，表现出孔隙-裂缝整体的均质特性。

以边水油藏为例，当供给边界无限大时 ($r_e \gg r_w$) 可裂缝系统将作为渗流的主要通道，基岩、溶洞主要作为流体交换的介质，假设油井定产量生产，且内外边界压差恒定，可求得通解为^[19]：

$$\overline{p_{Df}} = AI_0(\sqrt{\beta}r_D) + BK_0(\sqrt{\beta}r_D) \quad (1)$$

式(1)中：

$$A = \frac{I_1(\sqrt{\beta}r_{eD})}{s[K_1(\sqrt{\beta}r_{eD})I_0(\sqrt{\beta}) + K_0(\sqrt{\beta})I_1(\sqrt{\beta}r_{eD})]} \quad (2)$$

$$B = \frac{K_1(\sqrt{\beta}r_{eD})}{s[I_1(\sqrt{\beta}r_{eD})K_0(\sqrt{\beta}) + I_0(\sqrt{\beta})K_1(\sqrt{\beta}r_{eD})]} \quad (3)$$

当油水边界的压力梯度发生变化时将产生水侵，因此得出：

$$r \left. \frac{\partial p_f}{\partial r} \right|_{r=r_e} = \frac{q\mu}{2\pi K_f h} \quad (4)$$

根据公式(4)求出水侵量的计算公式：

$$q = 2\pi r h \frac{K_f}{\mu} \frac{\partial p_f}{\partial r_w} \quad (5)$$

求出水侵量的计算公式为：

$$W_e = \int_0^t q dt = 2\pi r h \frac{K_f}{\mu} \int_0^t r_w \frac{\partial p_f}{\partial r_w} dt \quad (6)$$

代入无因次表达式化简得^[20]：

$$W_e = 2\pi r_w^2 h (\varphi_m C_m + \varphi_f C_f + \varphi_c C_c) \cdot$$

$$(p_i - p_{wf}) \int_0^{t_D} r_D \left. \frac{\partial p_{Df}}{\partial r_D} \right|_{r_D=1} dt_D \quad (7)$$

假设 $q_D = r_D \left. \frac{\partial p_{Df}}{\partial r_D} \right|_{r_D=1}$ ，无因次水侵量 $Q_D =$

$\int_0^{t_D} q_D dt_D$ ^[21] 则：

$$\overline{Q_D} = \frac{1}{s} \overline{q_D} = \frac{1}{s} \left(r_D \left. \frac{\partial \overline{p_{Df}}}{\partial r_D} \right|_{r_D=1} \right) \quad (8)$$

当 $r_D = 1$ 时，式(1) 化简为 $\overline{p_{Df}} = AI_0(\sqrt{\beta}) + BK_0(\sqrt{\beta})$ 代入式(8)得到

$$\overline{Q_D} = \frac{1}{s} [A\sqrt{\beta} I_1(\sqrt{\beta}) - B\sqrt{\beta} K_1(\sqrt{\beta})] \quad (9)$$

对(9)式进行 Stehfest 数值反演

$$Q_D(t_D) = \frac{\ln 2}{t_D} \sum_{i=1}^N V_i \overline{Q_D}(s) \quad (10)$$

其中 N 为偶数(一般 N 取 8、10 或 12)； $s =$

$$\frac{i \ln 2}{t}$$

$$V_i = (-1)^{\frac{N}{2}+i} \cdot$$

$$\sum_{k=\lceil \frac{i+1}{2} \rceil}^{\min(i, \frac{N}{2})} \frac{k^{\frac{N}{2}+1} (2k)!}{(\frac{N}{2}-k)! k! (k-1)! (i-k)! (2k-i)!}$$

由式(10)即可求得不同 t_D 对应的无因次水侵量 Q_D 的值,在代入式(7),即:

$$W_e = 2\pi r_w^2 h (\varphi_m C_m + \varphi_f C_f + \varphi_c C_c) \cdot (p_i - p_{wf}) Q_D \tag{11}$$

则累积水侵量为:

$$W_e = 2\pi r_w^2 h (\varphi_m C_m + \varphi_f C_f + \varphi_c C_c) \sum_0^t \Delta p Q_D \tag{12}$$

根据假设条件已知,发生水侵的主要原因是含水
水区岩石和流体的弹性膨胀引起的,水侵为非稳态
水侵. 可以将式(12)简化为:

$$W_e = 2\pi r_w^2 h \phi c_i \sum_0^t \Delta p_k Q(t_D) \tag{13}$$

$$\Delta p_k = \frac{p_{k-1} - p_{k+1}}{2} \tag{14}$$

$$t_D = 3.33 \times 10^{-1} \frac{kt}{\phi \mu_w c_i r_o^2} \tag{15}$$

式(1)~(15)中: m 、 f 、 c —基岩、裂缝、溶洞;
 k —渗透率, μm^2 ; μ —粘度, $\text{mPa} \cdot \text{s}$; λ —窜流系数;
 C_m 、 C_f 、 C_c —压缩系数, $1/\text{MPa}$; p_{wf} —井底流动压
力, MPa ; p_i —原始地层压力, MPa ; r_e —供给半径,
 m ; r_w —井筒半径, m ; p_m 、 p_f 、 p_c —压力, MPa ;
 W_e —一定压力降阶段的累积水侵量, m^3 ; Δp_k —阶
段压力降, MPa ; $Q(t_D)$ —无因次水侵量; t_D —无因
次时间.

计算水体的步骤为:

(1)应用物质平衡方程计算累积水侵量,缝洞
系统的物质平衡方程为:

$$\frac{N_p}{\rho_o} [B_o + (R_p - R_s) B_g] = \frac{N}{\rho_o} (R_{si} - R_s) B_g -$$
$$\frac{W_p B_w}{\rho_w} + \frac{N}{\rho_o} (B_o - B_{oi}) + \frac{W_{in g} B_w}{\rho_w} + \frac{W_e}{\rho_w} +$$
$$m \frac{N}{\rho_o} \frac{B_{oi}}{B_{gi}} (B_g - B_{gi}) + \frac{N B_{oi}}{\rho_o} [C_0 + m C_g +$$
$$(1 + m) C_c] \Delta p \tag{16}$$

其中地层水的体积系数(B_w)与水的密度(ρ_w)
可近似等于 1,则累积水侵量为:

$$W_e = \frac{N_p}{\rho_o} [B_o + (R_p - R_s) B_g] - \frac{N}{\rho_o} (R_{si} - R_s) B_g +$$
$$W_p - \frac{N}{\rho_o} (B_o - B_{oi}) - W_{in g} - m \frac{N}{\rho_o} \frac{B_{oi}}{B_{gi}} (B_g - B_{gi}) -$$
$$\frac{N B_{oi}}{\rho_o} [C_0 + m C_g + (1 + m) C_c] \Delta p \tag{17}$$

(2)根据式(14)、(15)计算无因次时间 t_D 与阶

段压力降 Δp_k .

(3)计算无因次水侵量 $Q(t_D)$:通过前面计算
出的无因次时间 t_D ,给定无因次半径 $r_D = \frac{r_e}{r_w}$,查表
求出不同 r_D 值对应的 $Q(t_D)$ 与 t_D 的关系,根据式
(13)求出水侵量 W_e .

(4)调整无因次半径 r_D 的数值,使物质平衡法
计算的水侵量的与非稳态法计算的水侵量基本相
同,利用 r_D 计算水体规模.

$$R_w = r_D^2 \frac{H}{h} - 1 \tag{18}$$

2 实例分析

渤海 X 油田为一个利用天然能量开发的边水
碳酸盐岩油藏,其地质参数和流体参数如表 1 所
示. 为了进一步确定油藏的天然能量和后期是否需
要转为注水开发等问题,需要确定天然水体的倍
数,分别采用解析法和数值模拟法计算了该油田的
水体,该油田的历史生产数据如表 2 所示.

表 1 部分地质参数和流体性质参数

| | 参数值 |
|---------------------------------------|-------|
| 束缚水饱和度/ f | 0.23 |
| 石油地质储量/ 10^4 m^3 | 581 |
| 地层水粘度/ $(\text{mPa} \cdot \text{s})$ | 0.53 |
| 平均孔隙度/ f | 0.27 |
| 地面原油密度/ (g/m^3) | 0.82 |
| 含油面积/ km^2 | 4.9 |
| 综合压缩系数/ $(10^{-4}/\text{MPa})$ | 43.79 |
| 储集层平均渗透率/ mD | 229 |
| 地层原油体积系数 | 1.12 |
| 水侵圆周角/ $(^\circ)$ | 360 |
| 油层厚度/ m | 97 |
| 地层原油粘度/ $(\text{mPa} \cdot \text{s})$ | 0.32 |

表 2 渤海 X 油田历史生产数据

| 时间 /年月 | 累积产油 / 10^4 m^3 | 累积产水 / 10^4 m^3 | 油藏压力 / MPa | 总压降 / MPa |
|-----------|------------------------------|------------------------------|------------------------|-----------------------|
| Mar-14 | 54.92 | 2.51 | 27.4 | 3.3 |
| Sep-14 | 56.79 | 4.37 | 27.2 | 3.5 |
| Dec-14 | 57.84 | 4.66 | 26.9 | 3.8 |
| Mar-15 | 58.13 | 5.31 | 26.6 | 4.1 |
| Jun-15 | 58.8 | 6.05 | 26.3 | 4.4 |
| Sep-15 | 59.46 | 6.78 | 25.9 | 4.8 |
| Dec-15 | 59.94 | 7.54 | 25.6 | 5.1 |

根据非稳态法计算水体,化简物质平衡方程公
式(17). 由于该区块没有气顶,因此在公式(17)中
 $m=0$, $B_o \approx B_{oi}$, $B_g \approx 1$.

$$W_e = \frac{N_p B_o}{\rho_o} + \frac{W_p}{\rho_w} - \frac{N B_{oi}}{\rho_o} C_0 \Delta p \tag{19}$$

根据公式(19)求出累积水侵量为 $71.99 \times$
 10^4 m^3 .

根据公式(15)求出无因次水侵时间,再由公式

(14)求出阶段压降,计算结果如表 3 所示.

表 3 非稳态水侵量计算结果

| t_D | Δp_D | $r_D=6.0$ | | $r_D=7.0$ | |
|-------|--------------|-----------|---------------------|-----------|---------------------|
| | | Q_{tD} | $\Delta p_D Q_{tD}$ | Q_{tD} | $\Delta p_D Q_{tD}$ |
| 500.0 | 1.7 | 19.1 | 31.5 | 22.9 | 37.8 |
| 499.4 | 1.8 | 16.5 | 28.8 | 22.7 | 39.7 |
| 247.0 | 1.9 | 16.1 | 30.6 | 20.4 | 38.8 |
| 244.3 | 2.1 | 15.7 | 32.1 | 20.3 | 41.5 |
| 249.7 | 2.2 | 15.5 | 34.1 | 20.3 | 44.7 |
| 249.7 | 2.4 | 15.5 | 37.1 | 20.2 | 48.5 |
| 247.0 | 2.6 | 15.2 | 38.8 | 20.2 | 51.5 |

当 $r_D=6.0$ 时,利用公式(13)求出累积水侵量为 $68.19 \times 10^4 \text{ m}^3$. 通过计算表明,当 $r_D=6.0$ 时,非稳态水侵量大于物质平衡方法计算的数值,重设 r_D 的值;当 $r_D=7.0$ 时,计算得到非稳态水侵量为 $77.35 \times 10^4 \text{ m}^3$.

根据计算结果采用插值法计算 $r_D=6.66$,根据式(18)计算水体倍数为 84 倍.

渤海 X 油田数值模拟模型如图 1 所示. 全区地质储量为 $1\,400 \times 10^4 \text{ m}^3$ 左右,全区含水拟合较好(如图 2),在此基础上计算得到水体体积为 $12.12 \times 10^8 \text{ m}^3$,水体倍数为 86.57 倍,基本与本文方法计算的结果一致. 但是,数值模拟法需要对油藏的生产动态进行拟合,过程较为复杂,因此本文方法对于该类油田估算水体规模具有一定的优势.

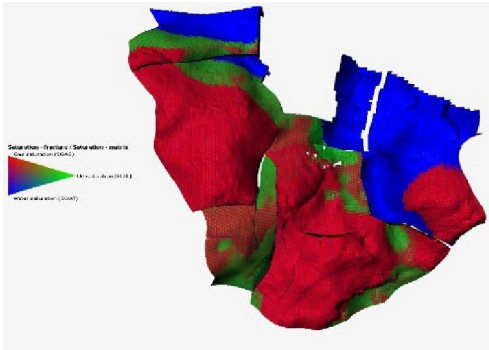


图 1 渤海 X 油田数值模拟网格图

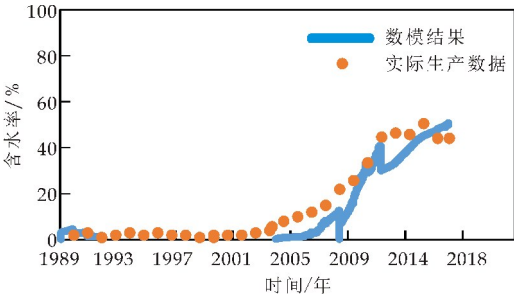


图 2 渤海 X 油田全区含水率拟合图

3 结论

(1)将水侵量转换为油水边界的压力梯度的变

化,建立了缝洞型碳酸盐岩储层水侵量的解析数学模型,并通过拉普拉斯变换及 Stehfesh 数值反演等数学方法得到了该模型的解析解.

(2)结合物质平衡方程,通过求解阶段压力降及无因次时间,得到碳酸盐岩储层的无因次半径,通过试算法调整无因次半径的数值来确定油藏的天然水体倍数,该方法通过数值模拟验证具有一定的可靠性,同时还具有简单、快捷的特点,适合类似油藏的矿场应用.

参考文献

[1] Wu Y S, Ehlig Economides C A, Qin G, et al. A triple-continuum pressure-transient model for a naturally fractured vuggy reservoir[C]//Presented at the SPE Annual Fall Technical Conference and Exhibition, California: SPE, 2007:126-142.

[2] 崔传智,李荣涛,邴邵献,等. 实物期权法在碳酸盐岩油藏滚动开发经济评价中的应用[J]. 中国矿业,2018,20(3): 50-53.

[3] 孔祥言. 高等渗流力学[M]. 2 版. 合肥:中国科学技术大学出版社,2010.

[4] 鲁新便. 缝洞型碳酸盐岩油藏开发描述及评价——以塔河油田奥陶系油藏为例[D]. 成都:成都理工大学,2004.

[5] 郭宇航,张烈辉,赵玉龙. 计算天然裂缝水驱气藏地质储量和水侵量的简便方法[J]. 大庆石油地质与开发,2011,30(3):101-103.

[6] 李培廉,张希明,陈志海. 塔河油田奥陶系缝洞型碳酸盐岩油藏开发[M]. 北京:石油工业出版社,2003.

[7] 陈志海,戴 勇,郎兆新. 缝洞性碳酸盐岩油藏储渗模式及其开采特征[J]. 石油勘探与开发,2005,32(3):101-105.

[8] 李宗宇. 塔河奥陶系缝洞型碳酸盐岩油藏开发对策探讨[J]. 石油与天然气地质,2007,28(6):856-862.

[9] 鲁新便. 塔里木盆地塔河油田奥陶系碳酸盐岩油藏开发地质研究中的若干问题[J]. 石油实验地质,2003,25(5): 508-512.

[10] 李江龙,张宏方. 物质平衡方法在缝洞型碳酸盐岩油藏能量评价中的应用[J]. 石油与天然气地质,2009,30(6): 773-778.

[11] 陈 军,敖耀庭,张爱华. 裂缝性有水气藏水侵量预测方法[J]. 特种油气藏,2010,17(2):66-68.

[12] 王鸣华. 气藏工程[M]. 北京:石油工业出版社,1997.

[13] Kang Z, Wu Y S, Li J, et al. Modeling multiphase flow in naturally fractured vuggy petroleum reservoirs [C]// Presented at the SPE Annual Fall Technical Conference and Exhibition, San Antonio: SPE, 2006:107-116.

[14] 王 霞,李世银,杨文明,等. 轮古东奥陶系凝析气藏水体能量评价研究[J]. 重庆科技学院学报(自然科学版), 2013,15(5):50-52.

[15] 常宝华,李世银,谢 恩,等. 一种缝洞型油气藏水体能量

评价方法[J]. 西安石油大学学报(自然科学版), 2016, 31(1): 53-57.

[16] 李 勇, 于清艳, 李保柱, 等. 缝洞型有水油藏动态储量及水体大小定量评价方法[J]. 中国科学: 技术科学, 2017, 47(7): 708-717.

[17] 张学磊, 胡永乐, 樊 茹, 等. 塔里木油田缝洞型碳酸盐岩油藏开发对策研究[J]. 西南石油大学学报(自然科学版), 2010, 32(6): 107-112.

[18] 于金彪. 油藏数值模拟历史拟合分析方法[J]. 油气地质与采收率, 2017, 24(3): 66-70.

[19] 陈方方, 贾永禄 乔忠明, 等. 三重介质油藏渗流模型与试井样板曲线[J]. 新疆石油地质, 2008, 29(3): 350-353.

[20] 李 珂, 张金庆, 李 允, 等. 缝洞型碳酸盐岩油藏水侵量计算方法研究[J]. 西部探矿工程, 2008, 20(11): 76-78.

[21] Klins M A, Bouchard A J, Cable C L. A polynomial approach to the van everdingen-hurst dimensionless variables for water encroachment[J]. SPE Reservoir Engineering, 1988, 3(1): 320-326.

【责任编辑: 蒋亚儒】

(上接第 91 页)

[5] 张 宁, 武红卫, 宋玉宽, 等. 大位移延伸井钻井液关键技术探讨[J]. 钻井液与完井液, 2002, 19(1): 41-43.

[6] Okrajni S, Azar J J. The effects of mud rheology on annular hole cleaning in directional wells[J]. SPE Drilling Engineering, 1986, 1(4): 297-308.

[7] 沈 伟, 谭树人. 大位移井钻井作业的关键技术[J]. 石油钻采工艺, 2000, 22(6): 21-26.

[8] Yuanzhi Qu, Xiaoqing Lai, Laifang Zou, et al. Polyoxal-kyleneamine as shale inhibitor in water-based drilling fluids[J]. Applied Clay Science, 2009(44): 265-268.

[9] Dye W M, Daugereau K, Hansen N A, et al. New water-based mud balances high-performance drilling and environmental compliance[J]. SPE Drilling & Completion, 2006, 21(4): 255-267.

[10] Liu S, Mo X, Zhang C, et al. Swelling inhibition by polyglycols in montmorillonite dispersions[J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2004, 25(1): 63-66.

[11] 黄焕阁, 崔应中, 王 荐, 等. 大位移井高性能水基钻井液技术研究[J]. 内蒙古石油化工, 2014, 40(17): 113-114.

[12] 杜 娟, 郭建华. 有机硅降滤失剂的研究进展[J]. 应用化工, 2012, 41(6): 1 064-1 066.

[13] 徐加放, 邱正松. 深水钻井液研究与评价模拟实验装置[J]. 海洋石油, 2010, 30(3): 88-92.

【责任编辑: 蒋亚儒】

(上接第 96 页)

[11] 廖新维. 考虑交接面附加阻力的复合油藏试井模型[J]. 大庆石油地质与开发, 2001, 20(5): 30-31.

[12] 刘启国, 冯 宇, 董凤玲. 受界面附加阻力影响的双重介质径向复合油藏试井解释模型研究[J]. 油气井测试, 2005, 14(3): 11-13.

[13] 罗建新, 张烈辉, 赖南君, 等. 两区线性复合油藏产能典型理论曲线分析[J]. 深圳大学学报(理工版), 2011, 28(5): 384-388.

[14] Anisur N. M., Miller M. D., Mattar L. Analytical solution to the transient-flow problems for a well located near a finite-conductivity fault composite reservoirs [C]//Presented at the SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Denver, Colorado; SPE, 2003: 225-231.

[15] 张望明, 曾 萍. 存在局部连通断层的复合油藏不稳定试井分析及典型曲线拟合方法[J]. 石油勘探与开发, 1992, 19(2): 69-76.

[16] 李传亮. 非封闭断层的试井解释方法[J]. 新疆石油地质, 1997, 18(4): 370-376.

【责任编辑: 陈 佳】

* 文章编号:2096-398X(2018)04-0102-04

烧结法制备二硅酸锂微晶玻璃及其力学性能研究

张 佩, 彭 敏, 马 宁, 卢俊杰, 朱建锋

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:以 Li_2CO_3 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 P_2O_5 为原料,制备出二硅酸锂成分玻璃粉体,并研究了烧结法制备二硅酸锂微晶玻璃的具体工艺.通过 XRD 和 SEM 分析发现,在烧结温度下所有样品均析出二硅酸锂晶体,且随着烧结温度的升高,样品的气孔率逐渐下降,到 $940\text{ }^\circ\text{C}$ 时降到 5.72% ,但 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 时,玻璃发生一定程度的熔融,二硅酸锂少量分解得到低温晶型偏硅酸锂.二硅酸锂晶粒呈长棒状相互交错,使微晶玻璃具有较好的力学性能, $920\text{ }^\circ\text{C}$ 样品强度为 $257\pm 26.8\text{ MPa}$.晶粒的尺寸随着烧结温度升高而逐渐增大,晶粒较大时,材料局部不均匀性增大,强度下降,但能提高样品断裂韧性, $940\text{ }^\circ\text{C}$ 样品韧性值为 $2.49\pm 0.09\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.

关键词:二硅酸锂微晶玻璃;棒状晶粒;弯曲强度;断裂韧性

中图分类号: TB321 **文献标志码:** A

Sintering and mechanical properties of lithium disilicate glass-ceramic

ZHANG Pei, PENG Min, MA Ning, LU Jun-jie, ZHU Jian-feng

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

Abstract:his article is taking Li_2CO_3 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 P_2O_5 as raw materials to prepare lithium disilicate glass powder,then process for preparing glass ceramics by sintering was studied. By XRD and SEM analysis it is found that lithium disilicate crystals precipitated in all samples sinterd at different temperature,porosity of samples gradually decrease as temperature increases,and dropped to 5.72% at $940\text{ }^\circ\text{C}$. But at $950\text{ }^\circ\text{C}$,the glass began to melt,some of lithium disilicate is decomposed to be lithium metasilicate. Interlocking of rod-like lithium disilicate crystals provide good mechanical properties,and bending strength of $920\text{ }^\circ\text{C}$ sinterd samplpe is $257\pm 26.8\text{ MPa}$. The grain size gradually increases at higher temperature,then local inhomogeneity of the material increases,which lead to decrease of bending strength,but the fracture toughness is improved,that is $2.49\pm 0.09\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ of $940\text{ }^\circ\text{C}$ sinterd samlpe.

Key words:lithium disilicate; rod-like crystals; bending strengeh; fracture toughness

* 收稿日期:2018-01-08
基金项目:陕西省科技厅科技统筹创新工程计划项目(2015KTTSGY02-03); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(126021685)
作者简介:张 佩(1984—),男,重庆涪陵人,讲师,博士,研究方向:无机非金属生物材料

0 引言

生活中,牙齿的缺损缺失是常见现象,牙周疾病、意外事故、老龄化等因素都可能造成牙齿的脱落、损坏,从而影响人的外在风貌及身体健康^[1]. 采用合适的材料对牙齿进行修补,是恢复外貌和健康的唯一手段^[2]. 经过数十年的发展,牙科修复材料已经由树脂、金属、烤瓷材料,发展为全瓷材料,其中二硅酸锂微晶玻璃(Lithium Disilicate,后文简为 LD)则是近年来新兴的一种全瓷材料^[3]. 其材质安全,生物相容性好,强度较高^[4-6],同时与现有的二氧化锆全瓷材料相比,它的强度和硬度与自然牙更加接近,因而不会在长久佩戴过程中,对健康自然牙造成二次磨损^[7];它玻璃相含量高,有一定的半透性,质感上更接近牙釉质半透明的效果,同时能够较容易的着色和调整,能更好的对自然牙进行仿真^[8];它可加工性良好,加工后热处理温度低,时间短,处理过程中体积几乎不发生变化,加工余量要求小,非常符合当前椅旁电脑辅助快速设计/加工系统对材料的要求,是当前与该系统最为匹配的一种修复材料^[9]. 因此,LD 极具发展潜力,是当前牙科修复领域的研究热点^[10].

LD 的制备一般有熔融析晶和粉末烧结两种方式^[11],其中粉末烧结法的烧结温度较低,过程中可添加色料、增强相等第二相原料^[12]. 当前对 LD 微晶玻璃性能的要求从单纯的功能性应用发展到高度美学需要,即要求材料具有与自然牙相仿的颜色和外观,以满足临床上对仿真修复的要求^[13]. 利用粉末烧结法能够在 LD 中添加铁红、镨黄、钒蓝等陶瓷色料,是进行颜色调制的有效手段^[14]. 研究 LD 在粉末烧结工艺中的析晶过程及性能变化,是进行调色过程的基础和前提.

本文将 LD 玻璃破碎球磨制取微米级别粉体,采用压制成型后烧结制备 LD 微晶玻璃,研究烧结工艺对微晶玻璃晶体组成、微观结构和性能的影响,分析结构和性能之间的关系,探索最佳工艺参数,为进一步采用烧结法制备仿真外观的着色 LD 提供一定的理论研究基础.

1 实验部分

1.1 原料

本实验主要原料为:碳酸锂、氧化硅、氧化铝、碳酸钾、氧化锆、氧化锌、氧化磷、氧化钛、无水乙醇等,其中氧化磷由于在空气中易吸湿潮解,实际使用的原料为磷酸二氢铵.

1.2 二硅酸锂粉体的制备

玻璃的基本成分配比如表 1 所示. 按照选定的成分配比,称量所需要的氧化物原料装入球磨罐中,加入适量的无水乙醇,球磨湿混 24 h,混合均匀后烘干备用. 将石英坩埚置于高温电阻炉,放入玻璃原料,温度升至 1 450 ℃保温 2 h,待玻璃原料熔融并澄清后,将玻璃液倒进水中,水淬得到玻璃颗粒;玻璃粒球磨得到平均粒径约 50 μm 玻璃粉体,以备烧结使用.

表 1 二硅酸锂微晶玻璃成分

| 原料 | Li ₂ O | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | P ₂ O ₅ | others |
|-------|---------------------------------|------------------|--------------------------------|------------------------------------------------|--------|
| 质量比/% | 14.2 | 71.6 | 3.6 | 4.8 | 5.8 |
| 引入形式 | Li ₂ CO ₃ | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | NH ₄ H ₂ PO ₄ | others |

1.3 二硅酸锂微晶玻璃的烧结

玻璃粉压制成 3×4×40 mm 的长条,使用 KJ-V1200 型烤瓷烧结炉,控温精度±1 ℃,在 900 ℃~950 ℃的不同温度下,保温 45 min,升温速率 15 ℃/min,真空度 5 000 Pa 烧结得到样品. 该样品表面磨平、抛光、倒角后用于力学性能测试.

1.4 二硅酸锂微晶玻璃测试

对微晶玻璃的测试包括差热分析,致密度分析,三点弯曲强度,压痕法测量断裂韧性. 同时,利用 XRD 分析样品晶相组成,并计算结晶程度. 利用 SEM 分析样品微观结构,并建立结构与性能之间的关系.

2 结果与讨论

2.1 玻璃粉体的差热分析和析晶性能

LD 玻璃粉经过差热分析得到的 DSC 曲线如图 1 所示. 从图 1 可以看到,该玻璃粉转变温度 $T_g=480\text{ }^{\circ}\text{C}$,第一个放热峰为偏硅酸锂结晶峰 $T_m=710\text{ }^{\circ}\text{C}$,第二个峰为二硅酸锂结晶峰 $T_d=880\text{ }^{\circ}\text{C}$,玻璃粘流温度 $T_f=970\text{ }^{\circ}\text{C}$;两个结晶峰明显突出且相互分离,相对比较宽化,表明该配方的 LD 玻璃粉析晶能力强,在不同温度处理时可析出不同的主晶相,为了充分析出 LD 晶体,需要在较高的温度下处理($T_d=880\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近);同时也表明处理温度超过 T_f 时,玻璃粉会熔融,因而不能进行粉体烧结. 因此,根据热分析结果,将样品分别在 900 ℃、910 ℃、920 ℃、930 ℃、940 ℃、950 ℃下保温,得到相应的烧结微晶玻璃. 实验所采用的烤瓷炉具有高的控温精度,更小的温度间隔能够更准确的研究微晶玻璃在烧结过程中的变化状态.

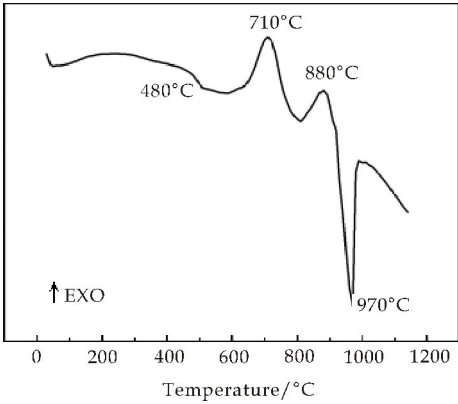


图 1 LD 玻璃粉 DSC 曲线

图 2 是不同温度下烧结样品的显气孔率和密度. 由图 2 可知,随着烧结温度的升高,样品气孔率先减小后增大,样品密度则先增大后减小. 由于玻璃粉体在烧结时同时存在析晶和致密化两种趋势,且两种趋势互相竞争,温度较低时,玻璃的粘度较大,流动性较差,不利于生坯中孔洞的填充和气体的排出,而温度较高时,晶体生长速率高,生长尺寸大,相互搭接形成骨架,同时玻璃相含量减少,同样不利于烧结收缩致密化. 烧结温度为 950 °C 的样品,由于烧结温度接近 T_f 温度,玻璃粘度降低,流动性变大,样品已经无法保持完整形状. 此时 LD 晶相可能有部分重熔,导致样品密度进一步下降.

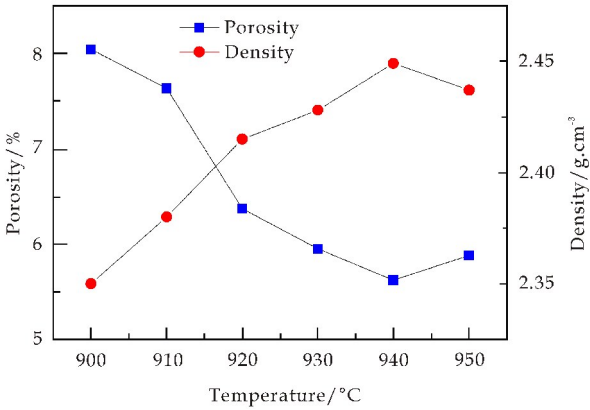


图 2 不同温度下烧结制备 LD 气孔率和密度

不同温度烧结试样的物相分析如图 3 所示. 所有样品中,主晶相均为 LD. 在 950 °C 样品中,可以看到非晶峰面积增大,且出现少量低温晶相偏硅酸锂和磷酸锂,应该是在该温度下 LD 发生少量分解和重熔,样品中玻璃相增多,偏硅酸锂在重熔的玻璃相中重新析出. 氧化磷成分在硅玻璃中形成晶相,并引起 Li^+ 的富集,可作为形核点位促进 LD 晶体的析出,而磷酸锂则可能在该温度下有较大的生长速率,晶粒生长到一定的尺寸,从而能够被 XRD 设备所检测到.

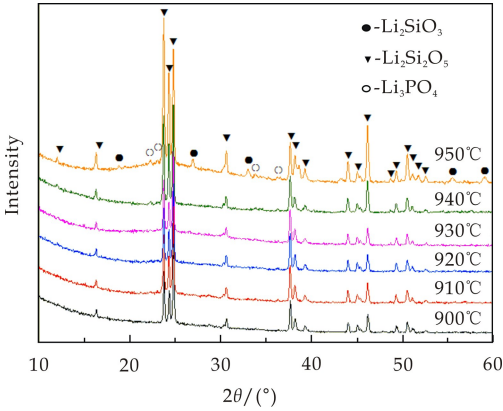


图 3 不同温度下烧结制备 LD 晶相组成

2.2 LD 的微观结构和力学性能

不同温度下烧结样品的微观形貌如图 4 所示. 从图 4 可以看到,烧结法制备微晶玻璃样品宏观组织较均匀,析出相互交错在一起的棒状晶体,晶粒之间可见残留的少量的玻璃相.

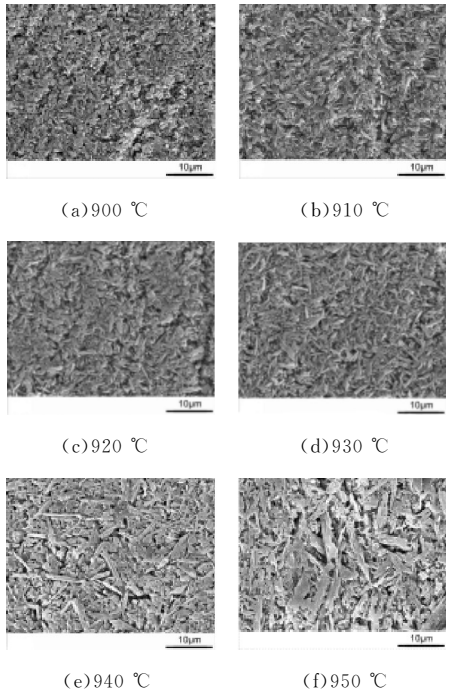


图 4 不同温度下烧结制备 LD 微观形貌

900 °C 烧结的样品中 LD 晶粒较小,样品致密度稍差,局部还残留少量气孔. 随着烧结温度升高,晶粒尺寸逐渐长大,从平均长度 1 μm 长大到平均 5 μm ,且长径比增大. 烧结温度影响 LD 微晶玻璃的微观形貌,低温时玻璃粘度较大,软化较慢,原玻璃粉体保持单独颗粒的时间较长,通过表面形核产生的 LD 晶核较多,且晶体生长速率较低,此时晶粒尺寸较小,生长不充分. 高温时玻璃粉体迅速软化粘连,相邻颗粒之间互相搭接,减少了颗粒表面,因此产生晶核减少,而晶体生长速率较高,因此

LD 晶体的尺寸较大. 在 950 ℃ 时, 由于温度较高, 部分玻璃粉体和尺寸较小的 LD 晶粒发生重熔, 增加了玻璃相含量, 同时玻璃高温下流动性较好, 可起到液相传质作用, 将物质扩散到尺寸较大的晶粒上重新析出, 导致 LD 晶粒迅速长大.

不同温度样品的三点弯曲强度及断裂韧性如图 5 所示. 950 ℃ 烧结样品由于样品软化变形, 因此无法测试其力学性能. 可见 920 ℃ 样品强度较高, 为 257 ± 26.8 MPa, 而断裂韧性值随着烧结温度的升高逐渐增大, 940 ℃ 样品韧性值为 2.49 ± 0.09 MPa · m^{1/2}.

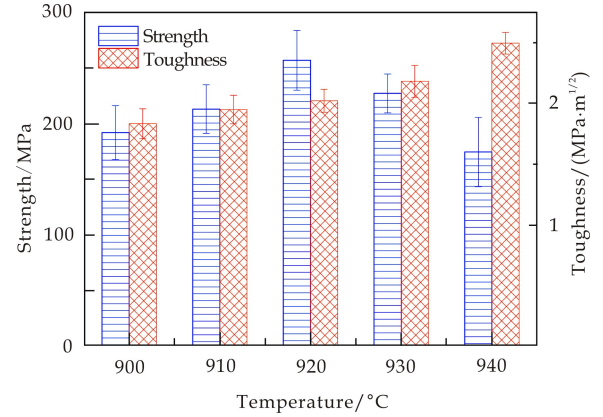
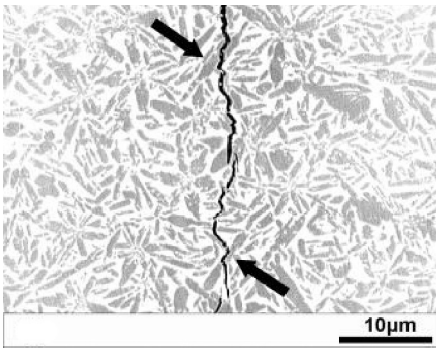


图 5 不同温度下烧结制备 LD 力学性能

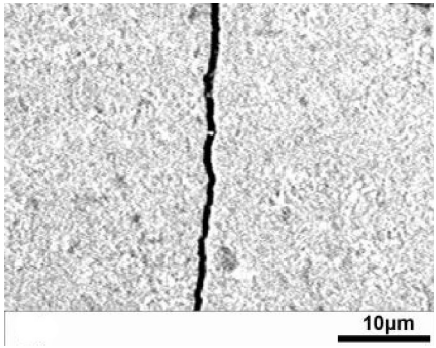
微晶玻璃的宏观力学性能会受到样品内部微观组织形貌的影响, 烧结法制备的 LD 微晶玻璃中析出大量相互穿插在一起的棒状晶粒, 互锁的微观组织结构在材料受力时对裂纹有偏转和桥连作用, 增加了裂纹扩展所需要的能量, 增强增韧材料. 但是样品烧结不致密, 气孔率高, 或是粗大晶粒均不利于微晶玻璃力学性能的提高, 由于烧结工艺固有的问题, 样品中残留部分气孔, 造成缺陷, 并且相对于熔融析晶法, 烧结法制备的微晶玻璃 LD 晶粒尺寸较大, 材料局部组织不均性增大, 可能引发较大尺寸的微裂纹. 因此, 烧结法制备 LD 微晶玻璃强度较低. 且随着烧结温度的升高, 样品的致密度虽然增加, 但 LD 晶粒尺寸迅速增大, 样品的强度降低, 但仍达 200 MPa 左右, 较普通白榴石、氟金云母等其他种类微晶玻璃强度为高^[15].

而对于断裂韧性来说, 更高温度下烧结样品的晶粒更大, 可能改变样品的裂纹扩展模式. 图 6 显示压痕尖端裂纹在不同样品中的扩展情况. 可见在 940 ℃ 样品中, 裂纹扩展更曲折, 在背散射电镜下, 可以观察到裂纹直接穿过 LD 晶粒并发生偏转和桥联, 如图 6(a) 箭头处所示. 因此较大的 LD 晶粒可有效消耗裂纹扩展能, 提高样品的断裂韧性, 而

910 ℃ 样品晶粒较小, 对裂纹扩展无法形成有效的阻碍作用, 裂纹几乎呈直线扩展, 断裂韧性较低.



(a) 940 ℃ 烧结样品



(b) 910 ℃ 烧结样品

图 6 微裂纹在不同 LD 中的扩展

3 结论

(1) 以 Li₂CO₃、SiO₂、Al₂O₃、P₂O₅ 为原料, 制备二硅酸锂成分玻璃粉体, 经压制烧结得到微晶玻璃. 经 XRD 发现所有样品均析出二硅酸锂晶体, 且随着烧结温度的升高, 样品的气孔率逐渐下降, 到 940 ℃ 时降到 5.72%, 但温度更高时, 玻璃发生一定程度的熔融, 二硅酸锂少量分解得到低温晶型偏硅酸锂, 并使得玻璃相增多, 样品气孔率升高.

(2) 二硅酸锂晶粒呈长棒状相互交错, 使微晶玻璃具有较好的力学性能, 920 ℃ 样品强度为 257 ± 26.8 MPa. 晶粒的尺寸随着烧结温度升高而逐渐增大, 影响样品的弯曲强度和断裂韧性. 晶粒较大时, 材料局部不均性增大, 强度下降, 但晶粒使裂纹扩展更曲折, 有效消耗裂纹扩展能, 提高样品断裂韧性, 940 ℃ 样品韧性值为 2.49 ± 0.09 MPa · m^{1/2}.

参考文献

[1] 巢永烈, 梁 星. 我国牙体缺损保存修复的现状、存在问题与对策[J]. 中华口腔医学杂志, 2006, 41(6): 10-11.



* 文章编号:2096-398X(2018)04-0106-05

熔融法和固相反应法制备堇青石 及其性能的对比研究

赵彦钊¹, 贺云鹏¹, 胡智敏², 赵 珊¹, 殷海荣¹

(1. 陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 大禾陶瓷原料有限公司, 四川 威远 642450)

摘 要:以石英、铝矾土和轻烧氧化镁为原料,分别利用熔融法和固相反应法两种制备工艺合成堇青石,通过对所制备的样品结构和性能进行表征测试,来探究两种工艺各自的优缺点,并作以比较.结果表明:熔融法在 950 ℃就大量析出 α -堇青石相,经过 1 000 ℃、2 h 晶化处理,热膨胀系数为 $2.23 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$,而固相反应方法在 1 300 ℃时才大量析出 α -堇青石相,经过 1 350 ℃、2 h 晶化处理,热膨胀系数是 $1.46 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$;熔融法合成温度比固相反应法低了近 350 ℃,且合成温度范围宽,但是熔融法的制备工艺比固相反应法复杂,成本偏高.

关键词:堇青石; 熔融法; 固相反应法; 热膨胀系数

中图分类号:TQ174

文献标志码:A

Preparation of cordierite by melting method and solid-state reaction method and comparative study on its properties

ZHAO Yan-zhao¹, HE Yun-peng¹, HU Zhi-min², ZHAO Shan¹, YIN Hai-rong¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2 Dahe Ceramic Materials Co., Ltd., Wei yuan 642450, China)

Abstract: The quartz, bauxite and light burned magnesium oxide are used as the main raw materials which the cordierite glass-ceramics was synthesized by melting method and solid-state reaction method respectively. The structure and performance of the obtained samples were characterized to explore and compare the advantages and disadvantages of the two kinds of processes. The results show that the melting method can precipitate a large number of α -cordierite phase at 950 ℃, and the coefficient of thermal expansion is $2.23 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ after crystallized at 1 000 ℃ for 2 h. However, the solid-state reaction method can precipitate a large number of α -cordierite phase at 1 300 ℃, and the coefficient of thermal expansion is $1.46 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ after crystallized at 1 350 ℃ for 2 h. In addition, the synthesis temperature of melting method is nearly 350 ℃ lower than that of the solid-state reaction, and the range of the synthesis temperature is wide. But for the melting method, its preparation process is more complicated and cost is higher.

Key words: cordierite; melting method; solid-state reaction method; thermal expansion coefficient

* 收稿日期:2018-01-23

基金项目:国家自然科学基金项目(51472151)

作者简介:赵彦钊(1964—),男,河南灵宝人,教授,硕士生导师,研究方向:无机新材料

0 引言

堇青石($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)是一种硅酸盐矿物材料,最早于 1889 年由 Morozewicz 合成并获得命名.堇青石熔点为 $1\,460\text{ }^\circ\text{C}$,有高温 α 型、低温 β 型和亚稳态 μ 型三种晶体结构^[1].堇青石具有很低的热膨胀系数、良好的化学稳定性、较高的机械强度和优良的介电性能,可用作窑具、蜂窝陶瓷催化剂载体、电极材料烧结用匣钵、泡沫陶瓷、电路基板等方面,是一种很有发展前景的材料^[2-6].

高温 α 型堇青石也称印度石,属于六方晶系,天然的堇青石矿物原料很少,只在印度少有发现而得名,因此常常采用人工合成的方法来合成堇青石^[1].目前工业化生产堇青石大多采用高温固相反应法,此法虽有众多优点,但同时也存在许多的不足之处.高温固相反应合成堇青石并非易事,这主要是因为堇青石的生成条件比较苛刻,合成温度较高,产物的纯度略低.而采用其他非传统方法(例如溶胶-凝胶法^[7]、低温燃烧合成法^[8]等)制备堇青石,可以降低烧结温度,晶化程度高,质量好,但成本高,产量小,难以大批量化产业化^[9].采用熔融法制备堇青石,通过熔融改善组分的混合均匀程度,降低晶化处理温度,拓宽烧结温度范围,提高晶化程度,藉此,提高产品质量,有效降低制备堇青石产品时的气体组成比例.与传统固相烧结方法比较提高产品质量,与其他非传统方法比较大大降低成本,便于产业化生产^[10,11].

本论文采用熔融法和高温固相反应法两种制备工艺合成堇青石,通过对所制备的样品结构和性能进行表征测试,来探究比较两种工艺各自的优缺点,为堇青石产业化生产提供理论基础和参照.

1 实验部分

1.1 样品制备及工艺流程

本实验按照 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 三元相图中堇青石晶相区间^[12],设计基础玻璃配方,其化学组成如表 1 所示.所使用的原料为工业用石英、铝矾土和轻烧氧化镁,依据化学组成进行配料计算得到配料的配方.

表 1 基础配方的化学组成

| 成分 | SiO_2 | Al_2O_3 | MgO |
|-----|----------------|-------------------------|--------------|
| wt% | 49~51 | 31~33 | 15~17 |

熔融法制备堇青石的工艺流程如图 1 所示^[13].所用原料按照配方经配料混匀后,于 $1\,500\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 4 h ,将玻璃液水淬后,再经球磨干燥过 100 目筛得到玻璃粉,然后加入 3% 的 PVA(质量分数为 7%)溶液、 4% H_2O ,均匀混合后装入样品袋陈腐 24 h 后过 60 目筛获得经过造粒的粉料.再通过模压成型,成型压强 30 MPa ,保压 10 s ,试样的尺寸为 $55\times 10\times 8$

mm ,按照热处理制度烧结后制得堇青石样品.

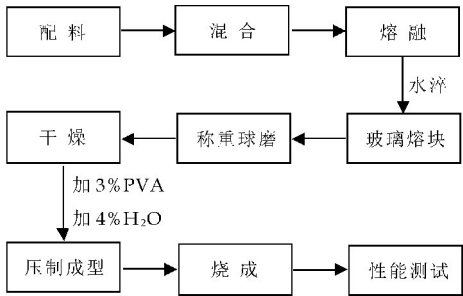


图 1 熔融法合成堇青石的工艺流程图

固相反应方法制备堇青石的工艺流程如图 2 所示^[14].将所用原料按照与熔融法同一配方经配料混匀后,加入 3% PVA(质量分数为 7%)溶液、 4% H_2O ,然后均匀混合后装入样品袋陈腐 24 h 后过 60 目筛获得经过造粒的粉料.经过模压成型,成型压强为 30 MPa ,保压 10 s ,试样的尺寸为 $55\times 10\times 8\text{ mm}$,选择合适的烧成温度与保温时间,烧成制得堇青石样品.

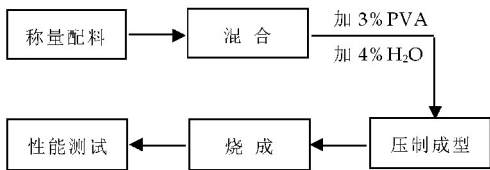


图 2 固相反应法合成堇青石的工艺流程图

1.2 样品的性能测试及表征

DSC-TG 热分析采用德国 NETZSCH 生产的 STA409PC 型综合热分析仪,升温速率为 10 K/min ,通过对基础玻璃在升温过程中吸热和放热峰的分析,确定合适的烧成制度.热膨胀性能的测试采用 ZRPY-1000 型热膨胀仪,测定温度范围为 $30\text{ }^\circ\text{C}\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$,升温速率 $5\text{ }^\circ\text{C/min}$.试样显气孔率、吸水率和体积密度的测试依据阿基米德排水法采用 QL-120S 多功能固体/液体密度测试仪进行测定.采用日本理学 D/max2200 型 X 射线衍射仪测试样品的物相组成.

2 结果与讨论

2.1 熔融法制备堇青石

2.1.1 热处理工艺

将经球磨干燥后得到的玻璃粉,作 DSC-TG 分析,如图 3 所示.由图 3 可得,在 $948\text{ }^\circ\text{C}$ 处出现了明显的晶化放热峰,且放热峰面积大,此处对应着堇青石晶相的形成,由此确定其晶化温度^[15].从 TG 曲线可知在 $50\text{ }^\circ\text{C}\sim 1\,250\text{ }^\circ\text{C}$ 的范围内基础玻璃样品有 6.73% 的失重现象.根据 DSC-TG 曲线的分析结果,设计 4 个晶化温度 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1\,050\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1\,100\text{ }^\circ\text{C}$,相应试样编号分别为 A_1 、 A_2 、 A_3 和 A_4 ,升温速

率为 5 ℃/min, 晶化时间均为 2 h.

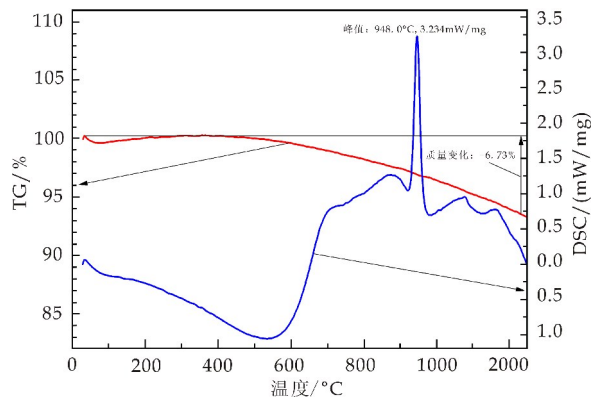


图 3 基础玻璃的 DSC-TG 曲线

2.1.2 物相组成分析

对玻璃粉以及不同晶化温度烧成后的样品粉体分别作 XRD 分析, 如图 4 和图 5 所示. 从图 4 中结果分析可知, 生料中不含有堇青石晶相, 当晶化温度在 950 ℃ 及以上时, 有堇青石晶相生成. 由图 5 可知, 随着晶化温度的升高, 在 950 ℃~1 100 ℃ 范围内样品的主晶相均为印度石(α -堇青石), 且晶相衍射峰的强度变化不大, 表明在该温度段内 α -堇青石晶体稳定析出, 有很宽的合成温度区间. 另外, 在 950 ℃ 时析出少量的石英相, 950 ℃~1 100 ℃ 之间样品中还析出少量的蓝晶石晶相, 这些杂相的出现是由于内部化学反应随着热处理温度的升高而变化所引起的. 经查文献资料^[16]可知, 蓝晶石在高温下易分解成莫来石和方石英, 开始转化的温度为 1 100 ℃~1 480 ℃.

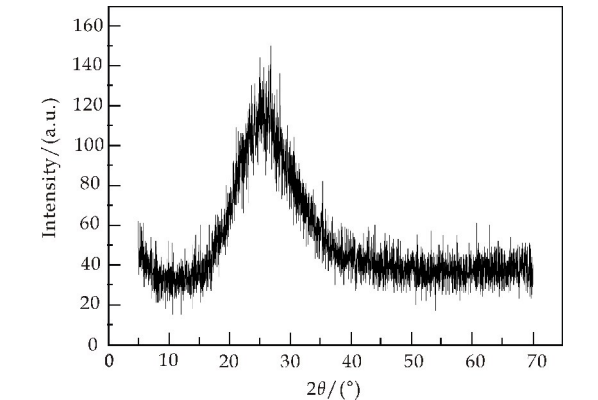


图 4 生料的 XRD 图谱

2.1.3 性能

对 A 组试样进行烧成收缩率、气孔率和体积密度的测试. 数据如表 2 所示.

表 2 A 组试样的性能

| 试样 | 烧成收缩率/% | 气孔率/% | 体积密度/(g/cm ³) |
|----------------|---------|-------|---------------------------|
| A ₁ | 17.05 | 0.35 | 2.58 |
| A ₂ | 17.15 | 0.45 | 2.58 |
| A ₃ | 17.09 | 0.47 | 2.57 |
| A ₄ | 17.03 | 0.57 | 2.52 |

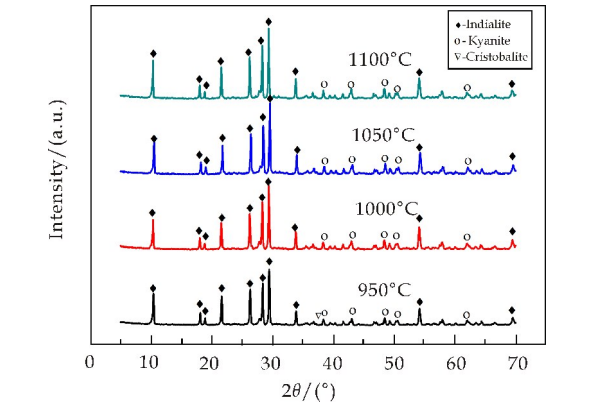


图 5 不同晶化温度下合成样品的 XRD 图谱

对比分析表 2 中各组, 可见随着晶化温度的升高, 试样的烧成收缩率、气孔率及密度无明显变化. 总的来看, 试样的宏观烧结性能变化不大, 相对稳定. 说明在 950 ℃~1 100 ℃ 之间, 样品处于稳定烧结状态, 晶化温度的改变对试样的宏观烧结性能影响较小. A 组试样显气孔率、体积密度与晶化温度的关系如图 6 所示.

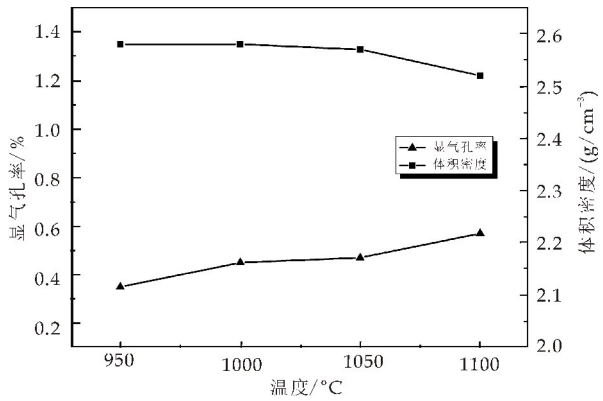


图 6 A 组试样显气孔率、体积密度与晶化温度的关系

图 7 是在不同的晶化温度下作热处理时, 样品的热膨胀系数变化曲线. 由图 7 可知, 晶化温度在 1 000 ℃ 时, 热膨胀系数最小, 为 $2.23 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. 在 1 000 ℃ 之后继续升高温度, 样品的热膨胀系数增大. 这可能是由于在热处理过程中, 样品中首先析出 μ -堇青石, μ -堇青石随着温度的升高向 α -堇青石转变, α -堇青石的热膨胀系数远小于 μ -堇青石, 使得试样的热膨胀系数先降低; 而后随着晶化温度的升高, 有部分 α -堇青石相重新熔融, 使得试样的热膨胀系数又逐渐增大^[17].

2.2 固相反应法制备堇青石

2.2.1 热处理工艺

设计 5 个晶化温度 1 200 ℃、1 250 ℃、1 300 ℃、1 350 ℃、1 380 ℃, 相应试样编号分别为 B₁、B₂、B₃、B₄、B₅, 升温速率为 5 ℃/min, 晶化时间均为 2 h.

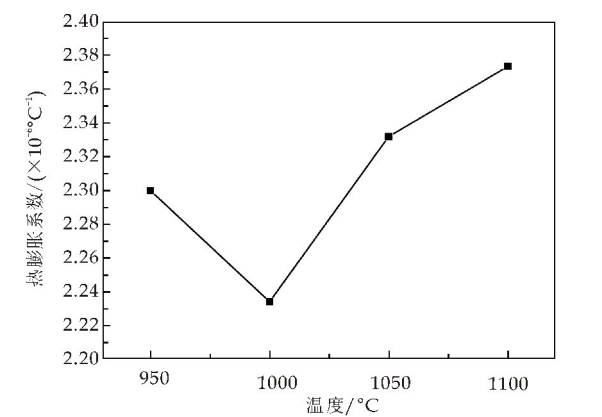


图 7 A 组试样热膨胀系数与晶化温度的关系

2.2.2 物相组成分析

图 8 为不同晶化温度下所得试样的 XRD 图谱.从图 8 中可以看出,在 1 200 ℃、1 250 ℃时样品的主晶相为石英相,次晶相为尖晶石相和 α - Al_2O_3 相,此时仅有极少量的印度石(α -堇青石)生成,这是因为晶化温度较低,原料之间的反应进行地不完全,从而有尖晶石相、石英相等未反应完全的杂相存在.随着晶化温度的继续升高,未反应完全的原料和中间相继续参与反应,镁铝尖晶石晶相向 α -堇青石晶相转变.当晶化温度在 1 300 ℃、1 350 ℃时,开始大量析出 α -堇青石相,石英相和镁铝尖晶石相逐渐减少,而堇青石相逐渐增多,此时 α -堇青石相作为主晶相存在.在 1 380 ℃时,晶化温度超过了 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 三元系统最低共熔点温度 1 355 ℃^[18],致使晶体部分溶解, α -堇青石晶相衍射峰强度降低.因此,适当提高晶化温度能够增强反应动力,促进扩散传质,使原料间的反应更完全,可以促进中间相向堇青石转变,加快堇青石的生成速度,增加主晶相的含量.

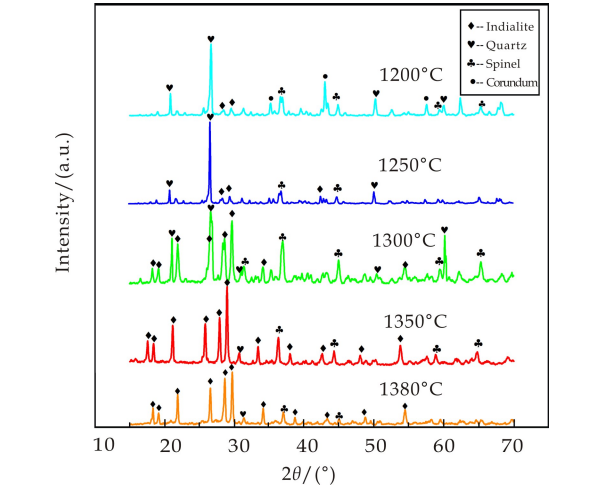


图 8 不同晶化温度下合成样品的 XRD 图谱

2.2.3 性能

对 B 组试样进行烧成收缩率、气孔率和体积密度的测试.数据如表 3 所示.

| 表 3 B 组试样的性能 | | | |
|----------------|---------|-------|--------------|
| 试样 | 烧成收缩率/% | 气孔率/% | 体积密度/(g/cm³) |
| B ₁ | 1.60 | 30.44 | 1.98 |
| B ₂ | 1.39 | 28.23 | 1.99 |
| B ₃ | 1.88 | 20.34 | 2.04 |
| B ₄ | 3.34 | 3.31 | 2.19 |
| B ₅ | 3.32 | 4.64 | 2.10 |

由表 3 可知,随着晶化温度的升高,颗粒间相互粘结,物质传递加快,原料间的反应进行得更充分,气孔排除,体积收缩,致密度提高.图 9 为 B 组试样显气孔率、体积密度与晶化温度的变化关系图.在 1 380 ℃烧结时,出现过烧现象,试样上出现密布的孔洞,形状大小不一,明显可见,结构被破坏.

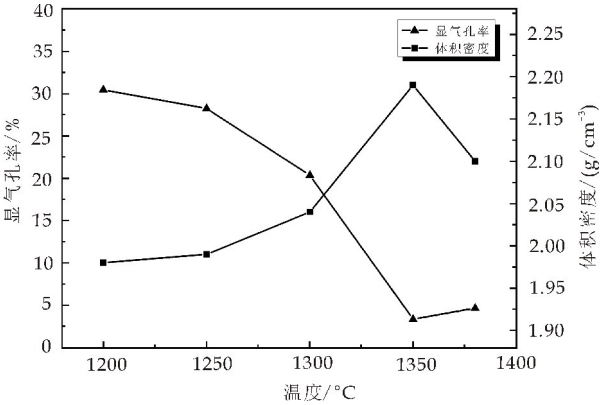


图 9 B 组试样显气孔率、体积密度与晶化温度的关系

从图 10 中反映的是不同烧成温度下样品的平均膨胀系数值(50 ℃~800 ℃).由图 10 可见,随着晶化温度的升高,样品的热膨胀系数逐渐减小.在晶化温度为 1 380 ℃时热处理,样品的膨胀系数最低,为 $0.86 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.然而在 1 380 ℃烧结时,出现过烧现象.在 1 350 ℃下热处理时,样品的热膨胀系数为 $1.46 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

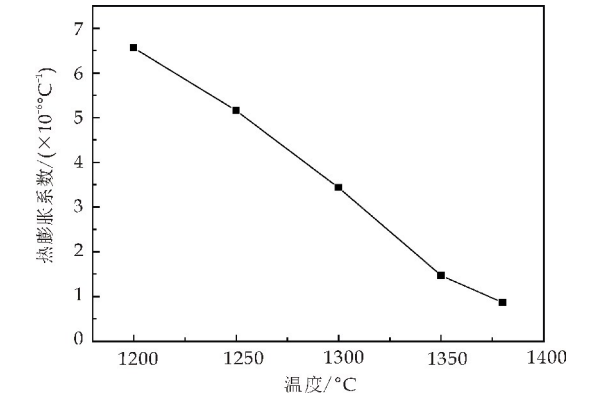


图 10 B 组试样热膨胀系数与晶化温度的关系

3 结论

(1)熔融法合成堇青石时,在 1 000 ℃、2 h 晶化处理,样品性能较好,其热膨胀系数 $2.23 \times$

$10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, 显气孔率为 0.45%, 体积密度为 2.58 g/cm^3 ; 固相反应法合成堇青石时, 在 $1350 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 2 h 晶化处理, 样品性能较好, 其热膨胀系数 $1.46 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, 显气孔率为 3.31%, 体积密度为 2.19 g/cm^3 。

(2) 熔融法在 $950 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时就大量析出 α -堇青石晶体, 而固相反应方法在 $1300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时才大量析出 α -堇青石晶体, 熔融法的合成温度比固相反应法低了近 $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 且合成温度范围很宽, 在生产和应用上便于控制温度。

(3) 熔融法的制备工艺比固相反应法复杂, 在生产成本上会有所偏高。

参考文献

- [1] 谢志鹏. 结构陶瓷[M]. 北京: 清华大学出版社, 2011.
- [2] Haase W, Sedda L. New ideas and proven solutions for kiln furniture made from cordierite and oxide ceramics[J]. Ceramic Forum International, 1999, 76(7): 9-14.
- [3] 关海斌, 王亚东, 欧阳雪琼, 等. 堇青石蜂窝陶瓷的发展现状及应用[J]. 2014, 24(7): 1-3.
- [4] 钟 兴. 堇青石匣钵的研制及生产[J]. 陶瓷, 1990(5): 30-33.
- [5] 赵月明, 郭从盛, 谭宏斌. 堇青石陶瓷的应用与制备进展[J]. 中国陶瓷, 2011, 47(10): 7-9.

- [6] 张 坤. LTCC 基板用堇青石微晶玻璃的制备与流延工艺研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2015.
- [7] 陈立宗, 徐 静. 溶胶-凝胶法合成堇青石的研究进展[J]. 山东科学, 2011, 24(6): 30-35.
- [8] 何 英, 周和平. 低温燃烧合成堇青石粉及其性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(S2): 63-66.
- [9] 周永生. 合成堇青石陶瓷材料的研究进展[J]. 中国陶瓷, 2004, 40(5): 23-25.
- [10] 张 巍. 堇青石合成进展[J]. 岩石矿物学杂志, 2014, 33(4): 747-762.
- [11] 陈国华, 刘心宇. 堇青石基玻璃陶瓷研究进展[J]. 玻璃与搪瓷, 2002, 30(5): 53-58.
- [12] 程金树, 李 宏. 微晶玻璃[M]. 北京: 化工出版社, 2006.
- [13] 尤德强. 堇青石玻璃陶瓷的研制[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2004.
- [14] 朱 凯. 低膨胀堇青石材料的制备与性能研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2010.
- [15] 陈国华. 差热分析在微晶玻璃中的应用[J]. 洛阳工业高等专科学校学报, 1995, 5(4): 5-9.
- [16] 石成利. 蓝晶石的特性及其应用[J]. 陶瓷, 2007(4): 39-41.
- [17] 尤德强, 屠 美, 李 红. 晶化温度对堇青石玻璃陶瓷结构及性能的影响[J]. 暨南大学学报(自然科学版), 2007, 28(3): 279-282.
- [18] 胡志强. 无机材料科学基础教程[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011.

【责任编辑: 陈 佳】

(上接第 105 页)

- [2] Vo D T, Arola D, Romberg E, et al. Adherence of streptococcus mutans on lithium disilicate porcelain specimens[J]. Journal of Prosthetic Dentistry, 2015, 114(5): 696-701.
- [3] Makhija S K, Lawson N C, Gilbert G H, et al. Dentist material selection for single-unit crowns: Findings from the national dental practice-based research network[J]. Journal of Dentistry, 2016, 55: 40-47.
- [4] Mehl C, Kern M, Schütte A M, et al. Adhesion of living cells to abutment materials, dentin, and adhesive luting cement with different surface qualities. [J]. Dental Materials, 2016, 32(12): 1524-1535.
- [5] Mahmoud M M, Folz D C, Suchicital C T, et al. Estimate of the crystallization volume fraction in lithium disilicate glass-ceramics using fourier transform infrared reflectance spectroscopy[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2015, 35(2): 597-604.
- [6] Cooper L F, Stanford C, Feine J, et al. Prospective assessment of CAD/CAM zirconia abutment and lithium disilicate crown restorations: 2.4 year results[J]. Journal of Prosthetic Dentistry, 2016, 116(1): 33-39.
- [7] Lee A, Swain M, He L, et al. Wear behavior of human enamel against lithium disilicate glass ceramic and type III gold[J]. Journal of Prosthetic Dentistry, 2015, 218(2): 1399-1405.
- [8] Bai Y, Peng L, Zhu Q. The preparation of the lithium disilicate glass-ceramic with high translucency[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2017, 457: 129-134.
- [9] Rauch A, Reich S, Schierz O. Chair-side generated posteri-

or monolithic lithium disilicate crowns; Clinical survival after 6 years[J]. Clinical Oral Investigations, 2017, 21: 2083-2089.

- [10] Wen L, Roberts H W, Platt J A, et al. Microstructural evolution and physical behavior of a lithium disilicate glass-ceramic[J]. Dental Materials, 2015, 31(8): 928-940.
- [11] Krüger S, Deubener J. Lag time to crystal nucleation of super cooled lithium disilicate melts: A test of the classical nucleation theory[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2015, 426: 1-6.
- [12] Elsaka S E, Elnaghy A M. Mechanical properties of zirconia reinforced lithium silicate glass-ceramic[J]. Dental Materials, 2016, 32(7): 908-914.
- [13] Pires L A, Novais P M, Araújo V D, et al. Effects of the type and thickness of ceramic, substrate, and cement on the optical color of a lithium disilicate ceramic. [J]. Journal of Prosthetic Dentistry, 2017, 117: 144-149.
- [14] Kun Y, Fu W, Gao J, et al. Effect of zircon-based tricolor pigments on the color, microstructure, flexural strength and translucency of a novel dental lithium disilicate glass-ceramic[J]. Journal of Biomedical Materials Research Part B Applied Biomaterials, 2014, 102(1): 98-107.
- [15] Fernandes H R, Tulyaganov D U, Goel A, et al. Effect of K_2O on structure-property relationships and phase transformations in $\text{LiO}_2\text{-SiO}_2$ glasses[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2012, 32(2): 291-298.

【责任编辑: 陈 佳】

* 文章编号:2096-398X(2018)04-0111-04

TiO₂@CoAl₂O₄ 复合颜料的制备及其近红外反射性能研究

何选盟, 李军奇, 牛利军, 王 芬, 刘 辉

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:以 TiO₂ 微球为模板,采用化学共沉淀法制备了一种具有核壳结构的 TiO₂@CoAl₂O₄ 复合颜料.利用 XRD、SEM、TEM 和紫外可见分光光度计等分析测试手段对其晶体结构、微观形貌、可见吸光度和近红外反射率进行了表征.结果表明:TiO₂@CoAl₂O₄ 复合颜料是由金红石型 TiO₂ 核和尖晶石型 CoAl₂O₄ 壳组成,TiO₂ 微球模板保证了复合颜料具有较好的球形形貌和颗粒均匀性.复合颜料分别在 547、584 和 624 nm 处有三个吸收峰,这与 CoAl₂O₄ 颜料的吸收峰一致,因此复合颜料呈现 CoAl₂O₄ 壳层的蓝色色调.复合颜料的平均近红外反射率为 65.92%,较商业 CoAl₂O₄ 颜料提高了 16.4%.利用复合颜料制得的近红外反射涂层与空白聚氨酯涂层比较,使其玻璃基板温度下降了 3.09 ℃,具有显著的隔热效果.

关键词:TiO₂@CoAl₂O₄ 复合颜料; 近红外反射; 隔热

中图分类号:TB332 **文献标志码:**A

Preparation and near-infrared reflectance properties of TiO₂@CoAl₂O₄ complex pigments

HE Xuan-meng, LI Jun-qi, NIU Li-jun, WANG Fen, LIU Hui

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

Abstract: The TiO₂@CoAl₂O₄ complex pigments with core-shell structure were fabricated by chemical coprecipitation methods, using TiO₂ microspheres as template. The crystal structure, micromorphology, absorbance in visible light and near-infrared reflectance properties were characterized by XRD, SEM, TEM and UV-Vis spectrometer. The results show that TiO₂@CoAl₂O₄ complex pigments were consisted of rutile TiO₂ core and outer spinel CoAl₂O₄ shell. Since the uniform TiO₂ microspheres used as template, the complex pigments present good spherical morphology and particle distribution uniformity. Three absorbance bands at 547, 584 and 624 nm in the UV-Vis absorption spectra of the TiO₂@CoAl₂O₄ complex pigments were corresponded to the characteristic absorption bands of the spinel CoAl₂O₄, which resulted in the pigments with a bright blue hue. The average near infrared reflectivity of the complex pigments is 65.92%, and 16.4% higher than commercial CoAl₂O₄ pigments. Compared to blank coating, the coating colored by the complex pigments made glass state temperature reduce by approximately 3.09 ℃, which has obvious heat insulation

* 收稿日期:2017-12-10
基金项目:陕西省科技厅科技统筹创新工程计划项目(2015KTTSGY02-03)
作者简介:何选盟(1981—),陕西武功人,讲师,在读博士研究生,研究方向:陶瓷装饰材料及其功能化

effect.

Key words: $\text{TiO}_2 @ \text{CoAl}_2\text{O}_4$ complex pigments; near-infrared reflectance; thermal insulation

0 引言

随着全面建成小康社会的推进,城市规模在不断扩大,绿色植被面积逐渐减少,造成城市温度比郊区温度高,即所谓“热岛效应”,这大大增加了空调等制冷设备的能源消耗量^[1-3]. 由于建筑外表面接受的太阳光中 95% 的能量集中在可见光区(400~720 nm)和近红外光区(720~2 500 nm),所以近红外反射隔热涂料成为当前新型节能建筑的研究热点^[4-7]. 在近红外反射隔热涂料中,无机颜填料作为涂料的主要成份,对涂料的近红外反射性能起着决定性作用. 由于 TiO_2 具有高的反射率,所以近红外反射隔热涂料一般选用 TiO_2 作为颜填料^[8,9]. 但 TiO_2 是一种白色颜料,其色彩单一,且耐污性能差,不能满足人们审美的要求. 因此,研究彩色近红外反射颜料成为突破这一问题的关键^[10].

尖晶石型 CoAl_2O_4 颜料通常被称为钴蓝颜料,具有鲜艳的蓝色色调,因其优异的耐光、耐候、耐热、耐化学腐蚀等性能而被广泛应用于陶瓷、搪瓷、玻璃、涂料、油漆、塑料等领域. 已有研究报道在传统近红外反射涂料中添加钴蓝颜料可以制备蓝色近红外反射涂料^[8,11,12],但由于 TiO_2 填料的反射率高造成蓝色近红外反射涂料颜色较浅,不能满足要求. 且钴元素在自然界中稀少,钴蓝颜料价格昂贵,在实际应用过程中受限^[13]. 因此,本文以 TiO_2 微球为模板,制备了一种具有核壳结构的 $\text{TiO}_2 @ \text{CoAl}_2\text{O}_4$ 复合蓝色颜料. 该颜料降低了钴元素的用量,同时增强了 CoAl_2O_4 颜料的近红外反射性能.

1 实验部分

1.1 TiO_2 微球的制备

TiO_2 微球通过钛酸丁酯水解制备. 首先,配置 50 mL 0.4 mM 的 KCl 水溶液备用. 量取 1 mL 的 KCl 水溶液溶解于 300 mL 无水乙醇中并磁力搅拌 20 min. 然后向混合溶液中逐滴加入 5 mL 钛酸丁酯,继续搅拌直至溶液出现浑浊后,停止搅拌并静置陈化 4 h. 最后,将溶液中的沉淀离心分离并用醇与水洗涤,置于 60 °C 烘箱中干燥 12 h 得到 TiO_2 微球.

1.2 $\text{TiO}_2 @ \text{CoAl}_2\text{O}_4$ 复合颜料的制备

称取上述方法制得的 TiO_2 微球粉体 0.2 g 分散于 200 mL 去离子水中. 按照 $\text{Co}^{2+} : \text{Al}^{3+}$ 为 1 : 2 称取一定量的硝酸钴和硝酸铝溶解于上述悬浮液中. 磁力搅拌 30 min 后,向其中加入 4 g 尿素,然后将混合溶液置于 80 °C 水浴中搅拌反应 12 h. 待冷却至室温后,将沉淀物离心分离并用醇与水洗涤三次,置于 60 °C 烘箱中干燥 12 h. 最后,根据文献^[14],将干燥粉体在马弗炉中 1 000 °C 煅烧 3 h 得到 $\text{TiO}_2 @ \text{CoAl}_2\text{O}_4$ 复合颜料. 在复合颜料中, CoAl_2O_4 与 TiO_2 的质量比为 0.4 : 1. 为了进行对比,将商业 CoAl_2O_4 颜料与金红石型 TiO_2 按照相同比例进行机械混合得到了混合颜料.

1.3 样品表征

采用日本理学 D/max 2200PC 型 X 射线衍射仪对样品的晶体结构进行了表征;采用日本 Hitachi 公司生产的 S-4800 型扫描电子显微镜和美国 FEI Tecnai G2 F20 S-TWIN 型透射电子显微镜对样品的微观形貌进行表征;采用美国 Cary 5000 型紫外可见吸收光谱测试样品的紫外可见吸收光谱和近红外反射光谱.

1.4 隔热性能测试

称取 0.2 g 蓝色颜料均匀分散于 10 g 聚氨酯涂料中得到蓝色涂料浆料,将蓝色涂料浆料置于口径为 9 cm 培养皿中均匀平铺,待其干燥硬化后采用自制的隔热检测设备进行检测. 设备示意图如图 1 所示. 将涂有蓝色涂料的培养皿置于热台上,培养皿周围用聚苯乙烯泡沫进行隔热. 利用 100 W 的钨灯在其正上方 20 cm 处进行照射,精密温度计测试培养皿底部温度. 控制室温保持在 25 °C,记录培养皿底部温度随时间变化.

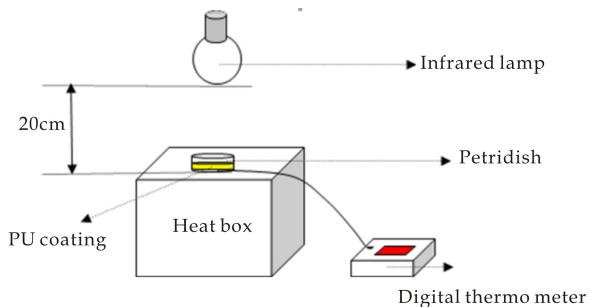


图 1 隔热测试装置示意图

2 结果与讨论

图 2 为 TiO₂ 微球和 TiO₂@CoAl₂O₄ 复合颜料前驱体,以及 1 000 °C 煅烧后产物的 XRD 图谱.从图 2 可以看出,未经过煅烧的 TiO₂ 微球在 25 ° 左右出现一个馒头峰,说明 TiO₂ 微球是无定型的.将 Co²⁺ 和 Al³⁺ 沉淀于 TiO₂ 微球表面后,颜料前驱体的 XRD 图谱中出现了层状水合碱式碳酸钴铝化合物(LDHs)的衍射峰,其衍射峰与 JCPD 卡片 51-0045 相对应.经 1 000 °C 煅烧后,颜料中出现了金红石型 TiO₂ 和尖晶石 CoAl₂O₄ 的衍射峰,说明合成的 TiO₂@CoAl₂O₄ 蓝色颜料主要由金红石型的 TiO₂ 和尖晶石型的 CoAl₂O₄ 组成.且衍射峰强度高,峰宽窄,说明颜料的晶体发育完整.

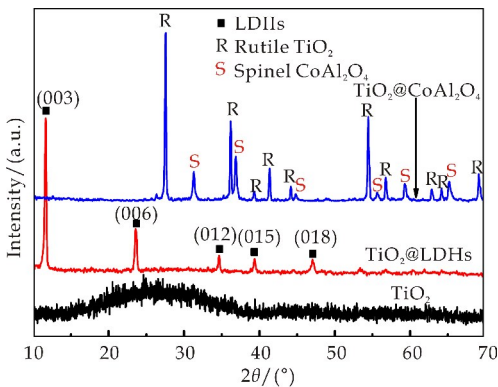


图 2 TiO₂ 微球、TiO₂@CoAl₂O₄ 复合颜料前驱体和煅烧后产物的 XRD 图谱

图 3 为合成的 TiO₂@CoAl₂O₄ 颜料前驱体和煅烧后产物的 SEM 和 TEM 照片.结合 XRD 结果,Co²⁺ 和 Al³⁺ 被尿素沉淀后,以片层状 LDHs 的形式包裹于 TiO₂ 微球表面.从图 3(a) 和(c)可以看出,TiO₂ 微球明显被许多纳米薄片包裹,包裹以后微球表面粗糙.经过 1 000 °C 煅烧后,煅烧产物的微球颗粒变小,表面片层状的 LDHs 包裹层转化为 CoAl₂O₄ 晶粒包裹于 TiO₂ 微球表面.从图 3(e)可以看出,由 CoAl₂O₄ 小颗粒组成的壳层包裹于 TiO₂ 微球表面,包裹颜料显示 CoAl₂O₄ 壳层的颜色.图 3(f)为 CoAl₂O₄ 壳层的高分辨率照片.可以清晰的看到 CoAl₂O₄ 的晶格条纹,经计算晶面间距为 0. 287 nm 和 0. 243 nm,分别对应于 CoAl₂O₄ 晶体的 {220} 和 {311} 晶面,进一步证实了 CoAl₂O₄ 壳层的存在.

在 TiO₂@CoAl₂O₄ 复合颜料中,起着色作用的是 CoAl₂O₄ 尖晶石.在其晶体结构中 Al³⁺ 填充八面体空隙,Co²⁺ 填充四面体空隙,蓝色色调的产生主要是由于晶格中掺入了 Co²⁺ 发色离子.因此,

颜料的色调和着色强度就取决于 Co²⁺ 的含量和在不同配位场中的 d 轨道的电子状态.其在不同的配位场中呈现不同的颜色,四配位 Co²⁺ 呈蓝色,而六配位 Co²⁺ 呈红紫色.不同配位场导致 d 轨道的能级不同,电子在不同的 d 轨道之间跃迁时,跃迁所需的配位场分裂能在可见光的能量范围内,且分裂能不同,所吸收的波长也不同,从而颜料呈现出一系列颜色.

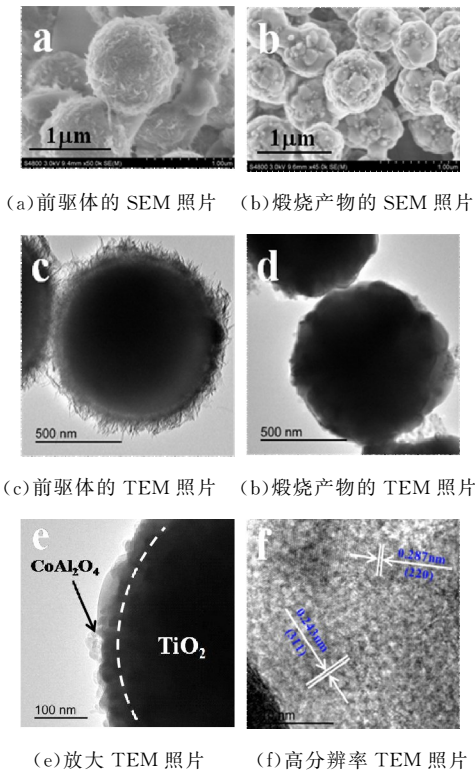


图 3 TiO₂@CoAl₂O₄ 颜料前驱体和煅烧后产物的 SEM 和 TEM 照片

图 4 为商业 CoAl₂O₄ 颜料、TiO₂@CoAl₂O₄ 复合颜料和 TiO₂ 与 CoAl₂O₄ 混合颜料的吸收光谱图.由图 4 可以看出,颜料均在 540 nm 到 630 nm 范围内有较强的吸收,对应于黄色、橙色和红色的吸收.根据颜色互补原理,其对应的补充色分别为紫色、蓝色和绿色,颜料显示的颜色则为它们的互补色.由于互补色的色彩中心在蓝色,故颜料呈现蓝色色调.另外,在颜料的可见吸收谱带(500 ~700 nm)中,分别在 547、584 和 624 nm 处有三个吸收峰,这与 De Souza 等研究的 CoAl₂O₄ 中 Co²⁺ 吸收一致.在 CoAl₂O₄ 晶体结构中,四面体中的钴离子存在 3 个自旋允许跃迁,分别为: $v_1[{}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_2(F)]$, $v_2[{}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(F)]$ 和 $v_3[{}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)]$ [15,16]. 颜料在 500~700 nm 的三个特征吸收峰是由四面体中 Co 的 ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$ 跃迁而产生的 v_3 吸收引起的.所以,颜

料的可见吸收光谱也进一步证实了颜料中 CoAl_2O_4 的存在。

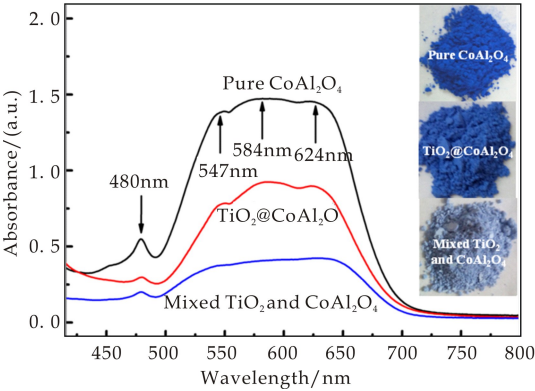


图 4 颜料的可见吸收光谱和光学彩色照片

由颜料的光学彩色照片可以看出, $\text{TiO}_2 @ \text{CoAl}_2\text{O}_4$ 复合颜料基本保持了 CoAl_2O_4 颜料的蓝色色调, 比 TiO_2 与 CoAl_2O_4 混合颜料有较大的提高. 这说明 CoAl_2O_4 包裹在 TiO_2 颗粒表面, 颜料呈现 CoAl_2O_4 壳层颜色. 颜色变浅是由于 TiO_2 粉体具有较强的可见光反射, 致使复合颜料在 500~700 nm 的吸收减弱, 从而复合颜料的颜色变浅, 但较混合颜料仍具有较强的吸收, 从而呈现蓝色色调。

图 5 是商业 CoAl_2O_4 颜料和 $\text{TiO}_2 @ \text{CoAl}_2\text{O}_4$ 颜料的近红外反射图谱. 从图 5 可以看出, 合成的 $\text{TiO}_2 @ \text{CoAl}_2\text{O}_4$ 蓝色颜料的近红外反射率明显高于商业 CoAl_2O_4 颜料. 通过计算 $\text{TiO}_2 @ \text{CoAl}_2\text{O}_4$ 颜料在 720~2 500 nm 波长范围内的平均反射率为 65.92%, 而商业 CoAl_2O_4 颜料的平均反射率仅为 49.45%. 这说明合成的 $\text{TiO}_2 @ \text{CoAl}_2\text{O}_4$ 颜料可以反射绝大部分的近红外辐射能量, 可以广泛应用于反射隔热涂料领域。

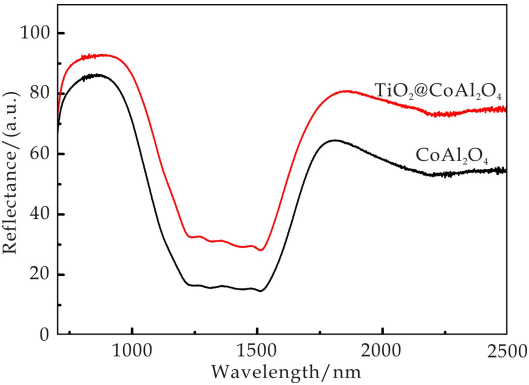


图 5 商业 CoAl_2O_4 颜料和 $\text{TiO}_2 @ \text{CoAl}_2\text{O}_4$ 颜料的近红外反射图谱

为了考察所制备的 $\text{TiO}_2 @ \text{CoAl}_2\text{O}_4$ 复合颜料

的节能效果, 将复合颜料与聚氨酯涂料混合, 涂覆于表面皿表面制得涂层, 采用自制的隔热测试装置进行反射隔热性能测试, 其结果如图 6 所示. 从图 6 可以看出, 未添加颜料的空白聚氨酯涂层最后的平衡温度为 44.24℃, 添加复合颜料的涂层最后平衡温度为 41.15℃, 复合颜料的涂层使得温度降低了 3.09℃, 隔热效果明显, 说明 $\text{TiO}_2 @ \text{CoAl}_2\text{O}_4$ 复合颜料应用于节能涂料具有一定的实际应用价值, 可以作为“冷”颜料, 用于建筑节能涂料中降低建筑外墙表面温度, 起到节能的效果

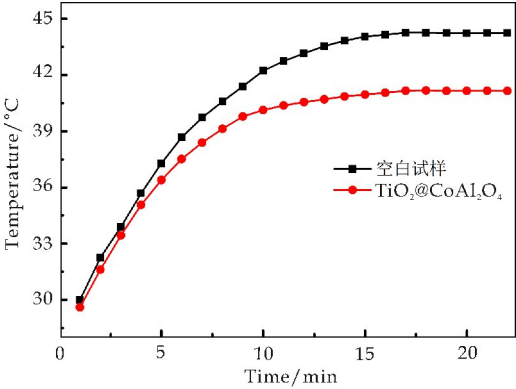


图 6 近红外反射涂层样板底面温度变化曲线

3 结论

采用化学共沉淀法制备了具有核壳结构的 $\text{TiO}_2 @ \text{CoAl}_2\text{O}_4$ 复合颜料. 在合成过程中, 前驱体溶液中的 Co^{2+} 和 Al^{3+} 是以层状 LDHs 的形式沉淀于 TiO_2 微球表面后, 经过煅烧后形成了 CoAl_2O_4 壳层. SEM 和 TEM 结果表明复合颜料具有较好的球形形貌和颗粒均匀性. 可见吸收光谱表明复合颜料分别在 547 nm、584 nm 和 624 nm 处有三个吸收峰, 这与 CoAl_2O_4 颜料的吸收峰一致, 因此复合颜料呈现 CoAl_2O_4 壳层的蓝色色调. 利用分光光度计测得复合颜料的平均近红外反射率为 65.92%, 较商业 CoAl_2O_4 颜料提高了 16.4%. 利用复合颜料制得的近红外反射涂层与空白聚氨酯涂层比较, 近红外反射涂层使玻璃基板温度下降了 3.09℃, 具有显著的隔热效果。

参考文献

[1] Han A, Zhao M, Ye M, et al. Crystal structure and optical properties of YMnO_3 compound with high near-infrared reflectance[J]. Solar Energy, 2013, 91(3): 32-36.



* 文章编号:2096-398X(2018)04-0115-05

B/Sm 共掺杂羟基磷灰石的制备及发光性能

乔荫颇^{1,2}, 李明阳¹, 王答成², 沈 鹏³, 周 沁¹,
李新宇¹, 陈 璞¹, 姬 甜¹

(1. 陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 彩虹集团公司, 陕西 咸阳 712021; 3. 咸阳盈和电子材料有限公司, 陕西 咸阳 712099)

摘 要:采用化学沉淀法,制备得到具有发光性能的 B/Sm 共掺杂羟基磷灰石粉体. 通过 X 射线衍射(XRD)、傅里叶红外(FT-IR)、荧光光谱(PL)等研究了不同的钡掺杂量和不同硼掺杂量对羟基磷灰石晶体结构及荧光性能的影响. XRD 分析结果表明,掺杂 B、Sm 后未产生其他杂相. 荧光分析表明,在 B 掺量一定时,随 Sm 掺杂量的增多,荧光强度呈先升高后降低的变化趋势,在 Sm 浓度约为 0.5 mol% 时荧光强度达到最高;固定 Sm 掺杂量,共掺杂样品发光强度随 B 掺杂量出现相似变化. 在 B 的掺量达到 5 mol% 以后, B/Sm 共掺杂样品的荧光强度开始降低. 此外,共掺杂样品荧光寿命也受到掺杂影响,呈现相应的变化.

关键词:羟基磷灰石; 硼、钡共掺杂; 发光性能; 荧光寿命

中图分类号: TB34

文献标志码: A

Preparation and luminescent properties of B and Sm Co-doped hydroxyapatite

QIAO Yin-po^{1,2}, LI Ming-yang¹, WANG Da-cheng², SHEN Peng³,
ZHOU Qin¹, LI Xin-yu¹, CHEN Pu¹, JI Tian¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Irco Group Corporation, Xianyang 712021, China; 3. Xianyang Yinghe Electronic Materials Co. Ltd., Xianyang 712099, China)

Abstract: In this article, B/Sm Co-doped hydroxyapatite powder with luminescent properties was prepared by the chemical precipitation method. The effect of different doping amount of boron and different doping amount of samarium on the crystal structure and luminescent properties of HAp were researched by XRD, FT-IR and PL. As the XRD spectrum shows, there were no other complex phases after HAp doped. The PL test showed, when the boron is at a certain amount, with the increase of Sm doping amount, the fluorescence intensity was increased and then decreased, the concentration of Sm is about 0.5 mol% when the fluorescence intensity reached the highest; the fixed amount of Sm doping, Co-doped luminous intensity with the content of B had similar changes. After the amount of B reached 5 mol%, the

* 收稿日期:2018-03-27

基金项目:陕西省科技厅重点研发计划项目(2017KW-024)

作者简介:乔荫颇(1981—),男,河南孟津人,讲师,博士,研究方向:功能玻璃

fluorescence intensity of B/Sm Co-doped sample decreased rapidly. In addition, the fluorescence lifetime of codoped samples is also affected by doping, showing corresponding changes.

Key words: hydroxyapatite; B and Sm Co-doped; luminescent properties; luminescent lifetime

0 引言

随着人类对于生物材料的需求增加,对于生命科学的研究飞速发展,羟基磷灰石作为动物骨骼和牙齿等主要的无机组成成分,因其自身良好的生物相容性与活性而被广泛研究^[1].羟基磷灰石中的基团是可以被取代的,因而可能产生新的性能^[2,3].生物体内含有多种微量元素,其中硼是其中不可或缺的一种,所以使用硼进行适量的掺杂,对其中的钙进行部分取代使其结构与性能产生改变^[4,5].近年来,将羟基磷灰石进行稀土掺杂,使其具有发光性能,并可将其应用在生物荧光探针上^[6-8].稀土发光材料制造的生物荧光探针有广阔的发展前景,并且由于它在红外区域能够发光而生物组织在此区域能吸收的光很小,所以使得稀土发光材料拥有巨大的穿透深度,也有效避免生物细胞或组织受到紫外激发光所制造的伤害^[9].钐在紫外激发时具有较强的发光,且光化学稳定性良好,荧光寿命合适^[10,11].作为分立发光中心,Sm³⁺的 f-f 跃迁具有发射光谱呈线状、基质对发光颜色改变不大、浓度猝灭小、谱线丰富等特性^[12].光化学稳定性良好、纳米尺度的颗粒尺寸、对于生物体没有毒害作用是理想生物探针材料所需要具备的要求,而利用稀土离子取代羟基磷灰石里的钙离子作为发光中心,可以满足上述条件^[13,14].

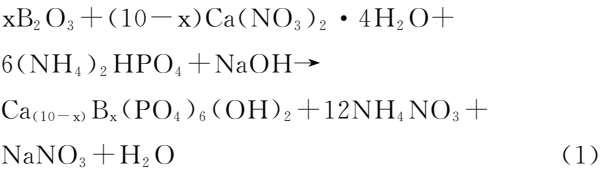
本文用 Sm³⁺ 作发光中心,硼部分替换羟基磷灰石中的 Ca,并把 Sm³⁺ 作发光中心,制得了具有发光强度较高且荧光寿命足够的生物探针材料.以探究 B、Sm 的不同掺入量对样品结构和荧光强度的影响,通过实验,探讨羟基磷灰石作为稀土发光离子基体的可行性.

1 实验部分

1.1 样品制备

本实验使用四水硝酸钙(Ca(NO₃)₂ · 4H₂O)和磷酸氢二铵((NH₄)₂HPO₄)来制备羟基磷灰石;硼酸作为 B 源;硝酸钐作为 Sm 源;用浓度为 5 mol/L 的氢氧化钠溶液作 pH 调节剂,蒸馏水作为溶剂,所有试剂均为分析纯(99.9%).

实验采用化学沉淀法制备掺杂羟基磷灰石样品,涉及的基本反应方程式如式(1)所示:



实验主要步骤如下:首先,按设计量分别称取 Ca(NO₃)₂ · 4H₂O、B₂O₃ 和 (NH₄)₂HPO₄ 等原料配制成水溶液,室温下搅拌,依次按比例将上述溶液混合,直至变为白色的乳浊液.其中,Ca/P=1.67,用浓度为 5 mol/L 的 NaOH 溶液调节 pH 至 14,并搅拌 1 h,将最终的混合溶液 80 ℃下陈化 24 h,洗涤干燥抽滤并研磨.按照掺杂量的不同,实验设计如表 1 所示.

| 表 1 制备样品的组成(单位:g) | | | | |
|-------------------|-----------------------------------|-------------------------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------------------|
| | Sm(NO ₃) ₃ | Ca(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O | H ₃ BO ₃ | (NH ₄) ₂ HPO ₄ |
| 1 [#] | 0.08 | 11.29 | 0.03 | 3.51 |
| 2 [#] | 0.08 | 11.06 | 0.09 | 3.51 |
| 3 [#] | 0.08 | 10.83 | 0.16 | 3.51 |
| 4 [#] | 0.08 | 10.60 | 0.22 | 3.51 |
| 5 [#] | 0.08 | 10.37 | 0.31 | 3.51 |
| 6 [#] | 0.05 | 11.29 | 0.03 | 3.51 |
| 7 [#] | 0.08 | 11.29 | 0.03 | 3.51 |
| 8 [#] | 0.17 | 11.29 | 0.03 | 3.51 |
| 9 [#] | 0.20 | 11.29 | 0.03 | 3.51 |
| 10 [#] | 0.25 | 11.29 | 0.03 | 3.51 |
| 11 [#] | / | 11.29 | 0.03 | 3.51 |
| 12 [#] | 0.08 | 11.29 | / | 3.51 |
| 13 [#] | / | 11.29 | / | 3.51 |

制得的羟基磷灰石粉体在马弗炉中进行热处理,本文所设计的升温梯度为 5 ℃/min,升至煅烧温度 800 ℃后保温 2 h,后随炉冷却至室温.

1.2 测试与表征

采用日本理学公司生产的型号为 D/max-2200 的 X-射线衍射仪测试样品的物相结构,用 Cu K_{α1}特征 X 射线,2θ 范围为 10 °~70 °,扫描速度为 8 °/min;用 F-4600 型荧光分光光度计对样品进行荧光发光测试,噪比≥800(RMS),检测波长范围为 200~900 nm 且为零阶光(激发及发射);由德国 BRUKER 公司生产的 VECTOR-22 型傅立叶变换红外光谱仪对样品进行结构测定,波数的范围为 400~4 000 cm⁻¹,波数的分辨率为 1 cm⁻¹.

2 结果与讨论

2.1 样品的 X 射线衍射分析

图 1 为 10[#]、11[#]、12[#]、13[#] 样品的 XRD 图谱。据图 1 的 XRD 可知,13[#] 为纯的羟基磷灰石样品,在 2θ 约为 26.0°、31.7°、31.9° 和 32.4° 处的尖锐的衍射峰,分别对应其(002)、(102)、(211)和(112)晶面,与纯羟基磷灰石的标准卡片(PDF 09-0432)对比一致;12[#] 为单掺 Sm 之后的样品,此时样品主要的衍射峰峰位与纯样的对比,基本完全一致,这表明 Sm 的掺杂对羟基磷灰石的结构影响较小。

11[#] 是单掺 B 之后的样品的图谱,随着硼的引入,样品的特征峰逐渐向低角度发生了一定程度的偏移。10[#] 号为 B、Sm 共掺杂后的样品的 XRD 图谱,对应的衍射角也发生了一定的偏移,此外,且其偏移的量与 11[#] 样品的偏移也基本完全一致。由于羟基磷灰石晶体为六方晶系的六角柱体结构,当 B³⁺ (离子半径 0.027 nm)取代 Ca²⁺ (离子半径 0.099 nm)时会使钙羟基磷灰石结构的晶格发生畸变,导致晶面间距减小,同时某些晶向的生长受到抑制,也会使得结晶程度变化,表现为随着 B 的掺入,其晶体衍射峰的强度发生变化。

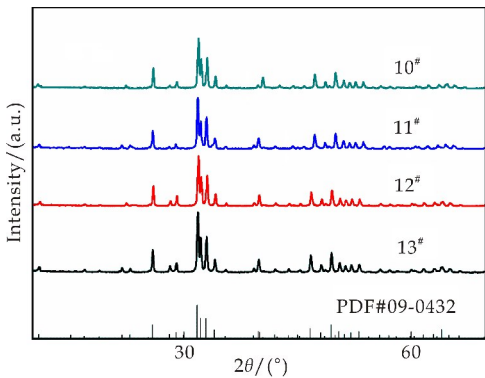


图 1 10[#]~13[#] 样品的 XRD 图

2.2 样品的红外光谱表征

图 2 是 1[#]~4[#] 以及 13[#] 羟基磷灰石样品的红外光谱图。磷酸根有 4 种振动方式,分别位于 1 100~1 050 cm⁻¹ (不对称伸缩振动,非常强)、970~940 cm⁻¹ (对称伸缩振动,非常强,拉曼活性)、630~540 cm⁻¹ (不对称变角振动,弱)、470~410 cm⁻¹ (对称变角振动,弱)。由图 2 观察可知:569 cm⁻¹ 处是磷酸根的弯曲振动峰,1 050 cm⁻¹ 以及 1 100 cm⁻¹ 的是磷酸根的不对称伸缩振动峰,940 cm⁻¹ 处是磷酸根的对称伸缩振动峰。1 440 cm⁻¹ 处是 CO₃²⁻ 的振动峰,由制备过程水溶解空气中 CO₂ 产生,1 600~1 700 cm⁻¹ 和 3 200~

3 600 cm⁻¹ 范围内的宽峰属于水的晶格振动,3 600 cm⁻¹ 处是 OH⁻ 的特征振动峰。而在 780 cm⁻¹、870 cm⁻¹、2 002 cm⁻¹ 和 3 770 cm⁻¹ 处的峰属于硼酸根的振动峰,13[#] 为纯的羟基磷灰石样品,据图 2 可知,在这些位置没有发现峰,在硼掺入后振动峰出现,并且随着硼的掺入量的增加,振动峰变大。

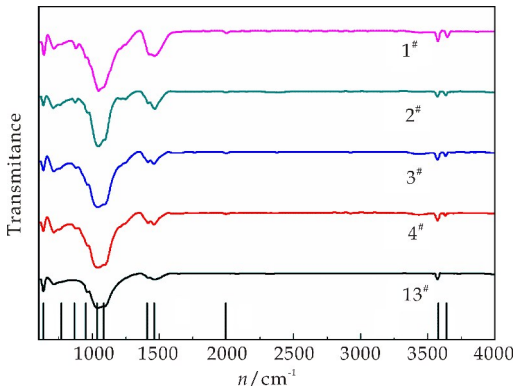


图 2 羟基磷灰石样品的红外光谱图

2.3 样品的光谱特性研究

图 3 为 1[#] 羟基磷灰石样品的荧光激发光谱和荧光发射光谱。由图 3 可知,本实验制备的 B/Sm 共掺杂羟基磷灰石 1[#] 样品在 404 nm 激发下,可观测到 Sm³⁺ 的特征发射,其发射峰位置分别位于 560 nm、602 nm、650 nm 和 705 nm 处,分别对应着 Sm³⁺ 的⁴G_{5/2}→⁶H_{11/2},⁴G_{5/2}→⁶H_{9/2} 和⁴G_{5/2}→⁶H_{7/2},⁴G_{5/2}→⁶H_{5/2} 的能级跃迁,其中以⁴G_{5/2}→⁶H_{9/2} 跃迁的光谱强度最大。Sm³⁺ 激活的羟基磷灰石荧光材料的激发光谱谱线丰富,在 606 nm 的发射波长下,激发光谱带分别位于 345 nm、362 nm、377 nm、404 nm、431 nm、463 nm、480 nm、490 nm 处,对应于 Sm³⁺ 的⁶H_{5/2}能级分别到³H_{7/2},⁴F_{9/2},⁴D_{3/2},⁴G_{7/2},⁶P_{5/2},⁴F_{5/2},⁴I_{11/2} 和⁴I_{9/2} 的电子转移,表明在 404 nm 的激发下,能产生有效的发光。

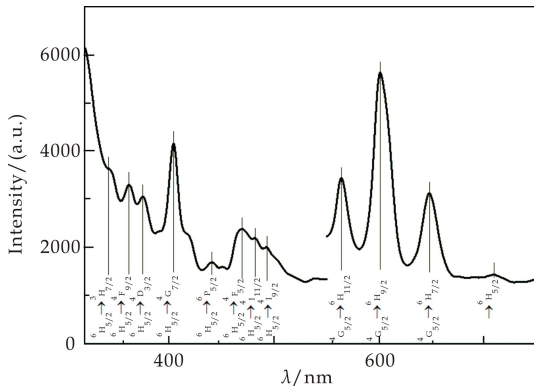


图 3 1[#] 羟基磷灰石的荧光激发和发射光谱

Sm^{3+} 的吸收发射光谱源自内层的 4f-4f 电偶极跃迁, 根据宇称选择定则, 同一层内的电偶极跃迁是禁戒的, 由于 4f 组态与宇称相反的组态发生混合, 或对称性偏离反演中心, 使原是禁阻的 f-f 跃迁变为允许的. 样品中出现 560 nm 附近的荧光发射表明 Sm 在基质中占据部分非对称格位.

图 4 是 1[#] 到 5[#] 的羟基磷灰石样品在 560 nm、606 nm、650 nm 处的发射光谱强度. 据图 4 可知, 在 Sm 掺杂量一定时, 随着 B 的掺杂量增多, 羟基磷灰石样品发光强度呈现先升高再降低的趋势, 最高点在 5 mol% 处出现 (即 $\text{Ca}_{9.5}\text{-B}_{0.5}\text{-Sm-HAp}$), 最低点在 1 mol% 处, 荧光强度提升明显.

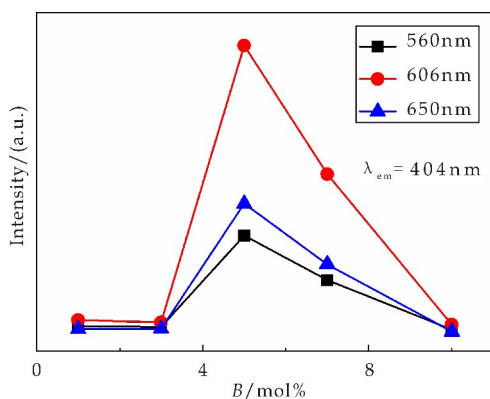


图 4 1[#] 到 5[#] 羟基磷灰石样品的发射光谱强度

图 5 是 6[#] 到 10[#] 的羟基磷灰石样品在 560 nm、606 nm、650 nm 处的发射光谱强度. 据图 5 可知, 在 B 的掺杂量不改变的时候 (即 $\text{Ca}_{9.9}\text{-B}_{0.1}\text{-Sm-HAp}$), 随着 Sm 的掺杂量增多, 羟基磷灰石样品的发光强度同样出现先升高再降低的现象, 最高点在 0.5 mol% 处. 结果表明在 B 的量一定的情况下, 样品的荧光发光最强的 Sm 掺杂量为 0.5 mol%.

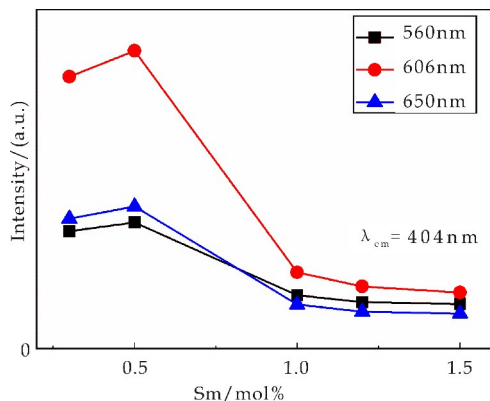


图 5 6[#] 到 10[#] 样品的发射光谱强度

当 Sm 的掺杂浓度在一个较低的范围内增加时, 随着发光中心离子的增多, 可以有效地提高荧

光体的发光效率和强度. 但当激活剂浓度增加到了一个临界值以上时, 发光中心间距离就会缩短, 发光中心间的相互作用力增强, 不同形式的能量转移也随之产生. 由于能量传递, 诸如电偶极-电偶极、电偶极-电四级、电四级-电四级相互作用, 都会致使荧光体的发光效率和发光强度随着 Sm 浓度的增加而出现下降, 也就是出现浓度猝灭现象.

发光体在外界激发下发光, 当激发停止后, 发光持续一定时间, 在持续期间, 发光强度按一定规律衰减, 这一过程称为发光衰减. 衰减过程反映发光中心处于激发态的平均寿命.

Sm^{3+} 的衰减曲线可用拟合指数方程式拟合, 如式(2)所示:

$$I_t = I_0 \cdot \exp(-t/\tau) \quad (2)$$

式(2)中: I_t 为初始时间; I_0 为 t 时间时的荧光强度; τ 为指数方程的衰减时间.

图 6 为 1[#] 到 5[#] 样品在 404 nm 的激发波长下, 606 nm 的发射波长进行监控时, 样品在 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 电偶极跃迁能级的荧光寿命变化的折线图. 样品荧光衰减曲线如图 6 插图所示. 由图 6 可知, 随着 B 含量的增多, 羟基磷灰石样品的寿命变短, 当浓度达到 7 mol% 时, 荧光寿命达到最低, 7 mol% 以后又开始出现增长. 最高点 1 mol% 时寿命 2.1 ms 到最低点 7 mol% 时寿命 1.6 ms, 增长了 24% 左右.

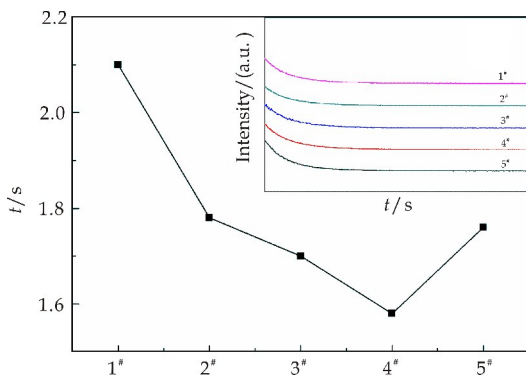


图 6 1[#] ~ 5[#] 样品的荧光寿命及衰减曲线

图 7 为 404 nm 的激发波长, 606 nm 的发射波长进行监控时, 6[#] 到 10[#] 的羟基磷灰石样品中, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 电偶极跃迁能级的荧光寿命随含量的折线图. 样品荧光衰减曲线如图 7 插图所示. 由图 7 可知, 随着 Sm 含量的增多, 羟基磷灰石样品的寿命出现衰减, 当浓度达到 1.0 mol% 后, 荧光寿命又有所增加. 最高点 0.3 mol% 时寿命 2.2 ms 到最低点 1.0 mol% 时寿命 1.6 ms, 增长了 28% 左右.

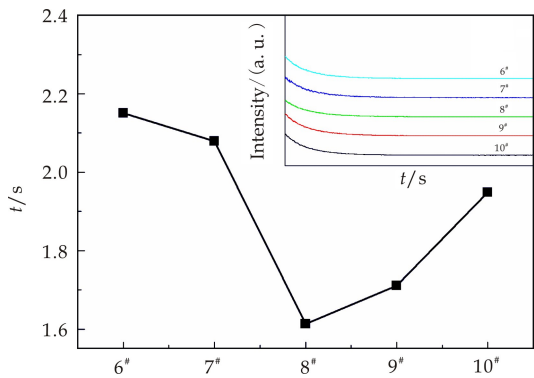


图 7 6# 到 10# 样品的荧光寿命及衰减曲线

3 结论

利用化学共沉淀法制备了具有荧光性能的硼钐共掺杂羟基磷灰石粉体. 通过 XRD, FT-IR, PL 等对样品进行测试, 研究了不同 B 含量和不同 Sm 含量对羟基磷灰石晶体产生的晶相、结构及荧光性能的影响, 获得以下结论:

(1)XRD 表明, 羟基磷灰石样品在进行了 B、Sm 的掺杂后并没有发生结构上的变化. 红外测试表明, 样品中含有 4 种磷酸根、硼酸根、OH⁻、CO₃²⁻ 等的振动峰.

(2)荧光测试表明, 在掺 Sm 量 0.5 mol% 不变时, 随 B 掺杂量增多, 荧光强度先升高再降低, 峰值最高的点在 5 mol% 时出现, 此样品荧光寿命约 2.1 ms. 掺 B 量 1 mol% 不变, 随 Sm 掺杂量增多, 荧光强度也呈现先升后降的趋势, 峰值最高的点在 0.5 mol% 时出现, 此样品荧光寿命约 1.6 ms, 相对较高. 综合考虑掺 B 量 5 mol%、掺 Sm 量 0.5 mol% 为最佳的 B/Sm 共掺杂点.

参考文献

[1] 王 瑛,李文德. 浅谈稀土元素的应用及生物学效应机制[J]. 西藏科技,2010(4):23-24.

[2] 洪广言. 稀土发光材料基础与应用[M]. 北京:科学出版社,2011:29-30,67-68.

[3] 任 卫,曹献英,冯凌云,等. 纳米羟基磷灰石合成及表面改性的途径与方法[J]. 硅酸盐通报,2002(1):38-43.

[4] T Kawasaki. Fundamental study of hydroxyapatite high performance liquid chromatogram-phy[J]. Chromatography,1990,515(23):125-128.

[5] R Ternane,M Th Cohen Adad,G Panczer,et al. Introduction of boron in hydroxyapatite; Synthesis and structural characterization[J]. Alloys and Compounds, 2002, 333(51):62-71.

[6] 孙彦彬,邱关明,陈永杰,等. 稀土发光材料的合成方法[J]. 稀土,2003,24(1):43-48.

[7] M S AlHammad. Nanostructure hydroxyapatite based ceramics by sol-gel method[J]. Alloys and Compounds, 2016,661(201):251-256.

[8] A Onder. Structural and mechanical characterization of boron doped biphasic calcium phosphate produced by wet chemical method and subsequent thermal treatment[J]. Materials Characterization,2016,113(87):82-89.

[9] 刘 娟. 稀土掺杂羟基磷灰石的上转换发光及机制研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2010.

[10] 奚洪民. 稀土元素资源与应用[D]. 长春:吉林大学,2007.

[11] 杨 凯,张雪梅,田莉瑛,等. 稀土元素及其化合物在生物和医药中的应用研究进展[J]. 河北化工,2008,11(8):26-29.

[12] 耿 谦,张育兵. 稀土元素在玻璃陶瓷中的应用[J]. 陶瓷,2004(1):40-43.

[13] 李雪姣. 几种稀土掺杂发光材料的制备及其应用研究[D]. 长春:吉林大学,2015.

[14] 董春华,唐好庆. 载钐羟基磷灰石的合成表征及荧光性能研究[J]. 中国科技信息,2010,11(8):35-30.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2018)04-0120-07

碳量子点/磷酸银复合催化剂的 制备及光催化性能

樊国栋, 樊苗苗, 郭 萌, 田籽存

(陕西科技大学 化学与化工学院 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:采用共沉淀法将碳量子点与磷酸银结合,制备了碳量子点/磷酸银复合光催化剂.利用 X 射线衍射(XRD)、场发射扫描电镜(FE-SEM)、X 射线光电子能谱(XPS)和紫外-可见漫反射光谱等测试手段对所制备的材料进行了表征.结果表明,所制备的碳量子点/磷酸银复合光催化剂空间构型为单一的立方体晶体,适量碳量子点的加入不会影响其晶体结构,碳量子点的加入能够促使纯磷酸银光催化剂的颗粒尺寸减小.以罗丹明 B (Rh B)为目标污染物,考察了不同碳量子点负载量 $x\text{CQDs}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ($x=0.4\sim 2.0\text{ wt}\%$)在可见光下的催化降解效率.光催化实验表明,当 $m(\text{CQDs}):m(\text{Ag}_3\text{PO}_4)=1.2:100$ 时,所得的 $1.2\text{ wt}\%\text{CQDs}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 复合光催化材料光催化效果最佳,光照 60 min 时对 Rh B 的降解率可以达到 91.6%,并且所制备的复合光催化材料具有再循环使用的能力.

关键词:碳量子点; 磷酸银; 复合光催化材料; 罗丹明 B

中图分类号:O649 **文献标志码:** A

Synthesis and photocatalytic properties of carbon quantum dot/ Ag_3PO_4 composite

FAN Guo-dong, FAN Miao-miao, GUO Meng, TIAN Zi-cun

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract:Carbon quantum dot (CQDs)/ Ag_3PO_4 photocatalytic composites were synthesized by coprecipitation method using the CQDs, NaH_2PO_4 and AgNO_3 as starting materials. X-ray diffraction (XRD), field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and UV-Vis analysis were utilized to characterize the structure, morphology, chemical state of element and band gap energy as synthesized photocatalyst. The results indicated that the composites possessed a cubic phase structure and did not change Ag_3PO_4 crystal structure. With the increasing amount of CQDs, the particle size of $x\text{CQDs}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ decreased. The Rh B was used as the target pollutant, and the photocatalytic performances of $x\text{CQDs}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ($x=0.4\sim 2.0\text{ wt}\%$) were investigated under the condition of visible light irradiation. The synthesized nanocomposites of CQDs/ Ag_3PO_4 showed higher

photocatalytic activity compared to conventional Ag_3PO_4 photocatalyst, and the 1.2 wt% CQDs/ Ag_3PO_4 had the best photo-degradation performance. while $m(\text{CQDs}) : m(\text{Ag}_3\text{PO}_4) = 1.2 : 100$, the degradation efficiency of Rh B could reach to 91.6% after 60 min reaction under visible light irradiation. Meanwhile, good photocatalytic activity was retained after three cycles run.

Key words: carbon quantum dot; Ag_3PO_4 ; photocatalytic composite; Rhodamine B

0 引言

半导体的光催化氧化技术作为一种有前景的环境保护技术,利用半导体光催化剂降解有机污染物已成为当今环境领域的研究热点.磷酸银以超高的量子效率及优异的可见光催化性能备受研究者的青睐^[1].然而,磷酸银化学性质不稳定,易发生光化学腐蚀,形成的银单质附着在 Ag_3PO_4 颗粒表面,削弱了对可见光的吸收,从而导致光催化性能降低^[2].因此,通过不同改性手段来提高单一 Ag_3PO_4 的光催化活性和稳定性将是今后研究的重点.许多研究者致力于制备 Ag_3PO_4 的复合材料以克服上述缺陷,如设计合成特殊的结构、复合其他半导体、构建异质结、负载等手段.

碳量子点作为一种新型的荧光材料,自2004年首次被报道以来,一直以极为快速的速度在发展,并且由于它的化学惰性、光稳定性、低毒性和生物相容性等性能获得了越来越多的关注^[3-6].作为碳纳米材料的一种,碳量子点除了具有常见的荧光性能,还具有优异的上转换荧光性质和良好的耐久性,从而使它在新能源和催化领域拥有巨大的应用潜力^[7-9].

田磊^[10]用酸煮法回流天然气燃烧后得到的残渣,制备了尺寸为4.8 nm的碳点.以合成的碳点为结构载体,在其表面沉积各种金属制备了CDs/Pt、CDs/Cu和CDs/Ag复合结构.制得的CDs/Pt具有良好的水溶性,并且对氧还原反应具有较好的催化活性.Li等^[11]用电化学法制备出了1.2~3.8 nm的碳量子点,用典型的凝胶-溶胶法制备了复合材料CDs/ TiO_2 和CDs/ SiO_2 .并证明了其光催化活性有一定的提高.

利用CQDs的上转换性能,将长波长的光转换为短波长的光,提高磷酸银对可见光的利用率;同时,由于碳量子点CQDs是良好的电子受体,可以有效地阻止电子和空穴的复合,从而提高了磷酸银光催化活性,达到有效降解污染物的目的.

本文首先在碱溶液中以葡萄糖为原料采用超声合成法^[12],制备了性能优异的碳量子点.然后利

用所制备的碳量子点,采用共沉淀法将其与磷酸银复合,对磷酸银进行改性.

1 实验部分

1.1 主要原料及仪器

(1)主要原料:硝酸银(AgNO_3),上海精细化工材料研究所;磷酸氢二钠(Na_2HPO_4),成都市科龙化工试剂厂;葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$),天津市科密欧化学试剂有限公司;无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$),天津市富宇精细化工有限公司.以上试剂均为分析纯,实验用水为去离子水.

(2)主要仪器: Rigaku D/Max-3c型X射线衍射仪(XRD),日本理学公司;S-4800型场发射扫描电子显微镜(FE-SEM),日本日立公司;Cary 5000型紫外-可见-近红外分光光度计,美国安捷伦;AXIS Supra型X射线光电子能谱(XPS),德国布鲁克公司;DR-5000型紫外可见分光光度计(UV-vis),美国哈希公司;GHX-II型光化学反应仪,上海嘉鹏科技有限公司.

1.2 实验步骤

(1)碳量子点的制备

取1 mol/L的葡萄糖溶液100 mL,加入50 mL的1 mol/L氢氧化钠溶液,混合超声1 h,取20 mL的混合溶液,加盐酸,调节 $\text{pH}=7$,在搅拌的状态下加入100 mL的无水乙醇,再加入一定量的硫酸镁,搅拌20 min,静置24 h,除去多余的盐和水,过滤得澄清溶液,80℃加热5 h,溶液变为棕黑色并有固体产生.将固体研磨成粉末,备用.

(2)磷酸银的制备

采用沉淀法制备磷酸银.取0.1 mol/L的磷酸氢二钠溶液10 mL,烧杯中搅拌1 h使其充分磷酸化,然后逐滴加入10 mL 0.3 mol/L的硝酸银溶液,搅拌2 h,生成的黄色沉淀静置12 h,过滤并60℃干燥12 h,得到固体黄色粉末.实验在避光的条件下进行.

(3)CQDs/ Ag_3PO_4 复合催化剂的制备.

采用共沉淀法制备CQDs/ Ag_3PO_4 复合催化

剂.将制备好的碳量子点取 50 mg 分散到 50 mL 的去离子水溶液中,超声 30 min.取 5 mL 的碳量子点溶液于烧杯中,再加入 10 mL 0.1 mol/L 的磷酸氢二钠溶液,充分搅拌 2 h,使其磷酸化.再逐滴加入 10 mL 0.3 mol/L 硝酸银溶液.搅拌 2 h,生成的黄色沉淀静置 12 h,过滤,60 ℃干燥 12 h,研磨,得到固体黄色粉末,标记为 CQDs-Ag₃PO₄-1,碳量子点占磷酸银的质量分数为 0.4%.

其它条件不变,控制碳量子点溶液的量,分别取 10 mL、15 mL、20 mL、25 mL 的碳量子点溶液制备 CQDs/Ag₃PO₄ 复合材料.分别标记为 CQDs-Ag₃PO₄-2、CQDs-Ag₃PO₄-3、CQDs-Ag₃PO₄-4、CQDs-Ag₃PO₄-5.碳量子点所占磷酸银的质量分数分别为:0.8%、1.2%、1.6%、2.0%.图 1 是制备的 CQDs/Ag₃PO₄ 复合催化剂的实物照片.从图 1 可以看出,随着碳量子点含量的增加,所制得的复合催化剂颜色逐渐变深.

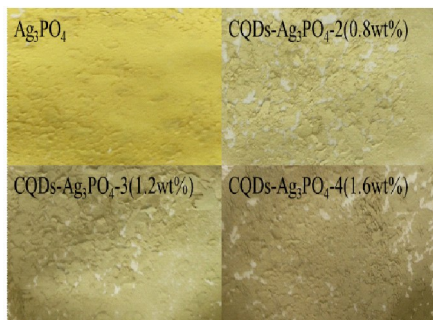


图 1 Ag₃PO₄ 和 CQDs/Ag₃PO₄ 样品实物图

1.3 测试与表征

XRD 测试样品的晶体结构,测试采用 Cu 靶 K α 射线, $\lambda=1.5148 \text{ \AA}$,电压 40 kV,测量角度 2θ 为 $10^\circ \sim 70^\circ$;SEM 观察样品的形貌及颗粒大小,测试加速电压 3.0 kV,电流 10 μA ;UV-Vis-NIR Spectrophotometer 测量范围 200~800 nm.采用 X 射线光电子能谱(XPS)测试元素价态,使用单色 Al K α 靶,功率 120 W(15 kV * 8 mA),掠射角为 90° ,所有谱线用单质碳的标准结合能 284.6 eV 进行校正.

1.4 光催化性能

取 30 mg 所制备的 CQDs/Ag₃PO₄ 复合材料分散于 30 mL 10 mg/L 的罗丹明 B 中,将其置于石英反应器中放入光降解反应仪中,首先在黑暗条件下搅拌半个小时使其达到吸附脱附平衡,溶液经过离心分离,取上清液测试其吸光度,然后打开光源进行光催化降解,光源为 300 W 氙灯,每隔 10 min 取一次样,离心,取上清液测定吸光度,记为

A_t ,降解率记为 η ,其值用以下公式计算:

$$\eta = (A_0 - A_t) / A_0 \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中: A_0 为吸附平衡时的吸光度; A_t 为反应到 t 时的吸光度.

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 2 是合成的碳量子点目标物的 XRD 图.从图 2 可以看出, $2\theta=20.7^\circ$ 附近是碳量子的特征衍射峰^[13],对应于碳量子点的(0 0 2)晶面,说明成功合成了碳量子点目标物.

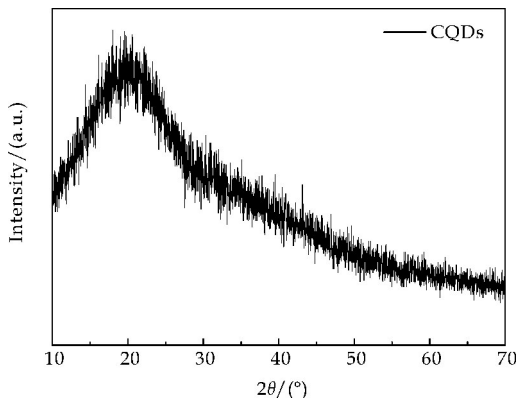


图 2 碳量子点 XRD 图

图 3 是 CQDs-Ag₃PO₄-3 样品的 XRD 图.从图 3 可以看出,CQDs-Ag₃PO₄-3 样品衍射峰与 PDF 标准卡片(JCPDS NO. 06-0505)的 Ag₃PO₄ 衍射峰完全一致,主要衍射峰分别对应 (110)、(200)、(210)、(211)、(220)、(310)、(222)、(320)、(321)、(400)、(330)和(420)衍射峰晶面,由此可确定合成样品主晶相为立方晶相 Ag₃PO₄.且衍射峰的峰型尖锐,未发现其它晶相结构的 XRD 峰,说明适量碳量子点的引入并未影响 Ag₃PO₄ 的晶体结构.

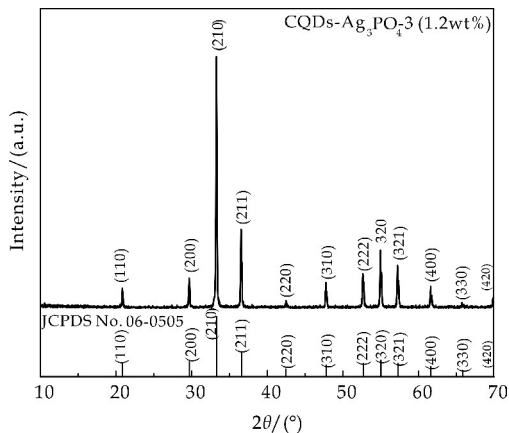
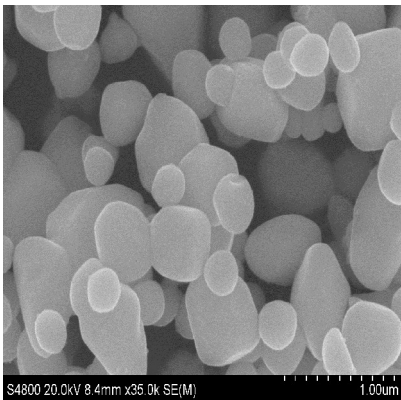


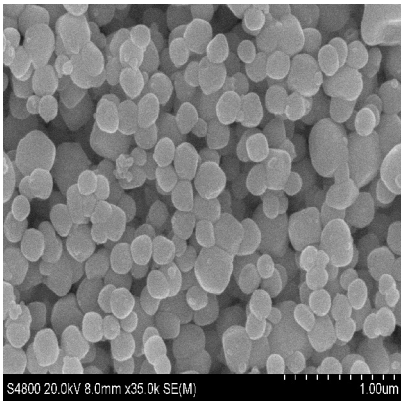
图 3 CQDs-Ag₃PO₄-3(1.2 wt%) 的 XRD 图

2.2 SEM 分析

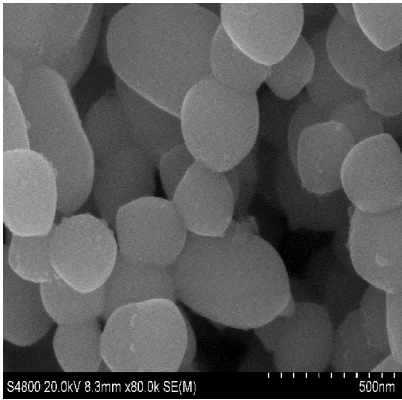
图 4 是 CQDs 复合改性前后 Ag_3PO_4 的不同放大倍数的 SEM 图。从图 4(a) Ag_3PO_4 的低倍 SEM 图可以看出,采用沉淀法制备的纯 Ag_3PO_4 颗粒是由大小不均的类球形颗粒组成,小的颗粒直径约为 50 nm,大的颗粒直径约为 250 nm;图 4(b) $\text{CQDs-Ag}_3\text{PO}_4\text{-3}$ 的低倍 SEM 图显示, $\text{CQDs-Ag}_3\text{PO}_4\text{-3}$ 的粒径明显比纯 Ag_3PO_4 的粒径要小,颗粒平均粒径约为 50 nm,这表明负载少量的碳量子点能有效降低 Ag_3PO_4 颗粒粒径。粒子半径的减小,缩短了光生电子和空穴的接触时间,提高了电子-空穴对的分离效果;图 4(c) Ag_3PO_4 的高倍 SEM 图中可以看出纯 Ag_3PO_4 颗粒表面光滑,但复合 CQDs 后(如图 4(d)所示), Ag_3PO_4 表面粗糙度增大,说明 CQDs 纳米颗粒能有效吸附在 Ag_3PO_4 颗粒的表面。吸附在 Ag_3PO_4 颗粒表面的 CQDs 会形成由细微颗粒堆积的小孔,这种现象可导致制备样品的比表面积增大,有利于提高催化剂对有机污染物的吸附能力。



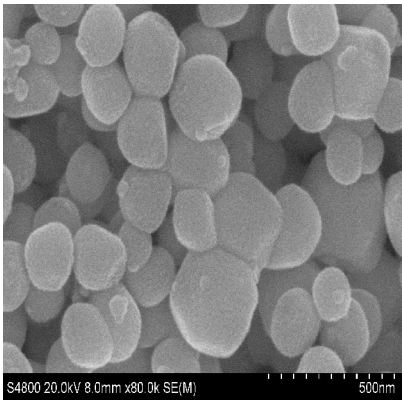
(a) Ag_3PO_4 的低倍 SEM 图



(b) $\text{CQDs-Ag}_3\text{PO}_4\text{-3}$ 低倍 SEM 图



(c) Ag_3PO_4 的高倍 SEM 图



(d) $\text{CQDs-Ag}_3\text{PO}_4\text{-3}$ 高倍 SEM 图

图 4 Ag_3PO_4 和 $\text{CQDs-Ag}_3\text{PO}_4\text{-3}$ SEM 图

2.3 紫外-可见漫反射光谱分析

图 5 为 Ag_3PO_4 和 $\text{CQDs/Ag}_3\text{PO}_4$ 的紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis-DRS)图。由图 5 可知,样品在可见光区(400~800 nm)均有明显吸收,说明实验产物均有较好的可见光响应特性。 Ag_3PO_4 、 $\text{CQDs-Ag}_3\text{PO}_4\text{-2}$ 、 $\text{CQDs-Ag}_3\text{PO}_4\text{-3}$ 、 $\text{CQDs-Ag}_3\text{PO}_4\text{-4}$ 样品的吸收边分别位于 544、566、582 及 558 nm,其中以 $\text{CQDs-Ag}_3\text{PO}_4\text{-3}$ 的波长最长,表明 $\text{CQDs-Ag}_3\text{PO}_4\text{-3}$ 对可见光响应范围最大。由半导体带隙(E_g)与带吸收边波长(λ_g)的关系式 $E_g=1\,240/\lambda_g$ 可得到 Ag_3PO_4 、 $\text{CQDs-Ag}_3\text{PO}_4\text{-2}$ 、 $\text{CQDs-Ag}_3\text{PO}_4\text{-3}$ 与 $\text{CQDs-Ag}_3\text{PO}_4\text{-4}$ 样品对应的带隙能量分别为 2.28、2.19、2.13 与 2.22 eV,其中 $\text{CQDs-Ag}_3\text{PO}_4\text{-3}$ 样品的禁带宽度最小,为 2.13 eV。图 5 中可以看到,在 450~800 nm 的可见光范围, $\text{CQDs-Ag}_3\text{PO}_4\text{-3}$ 的吸收强度远大于磷酸银单体,说明碳量子点的适量引入可以有效增强可见光的吸收,进而提高了光能的利用率。

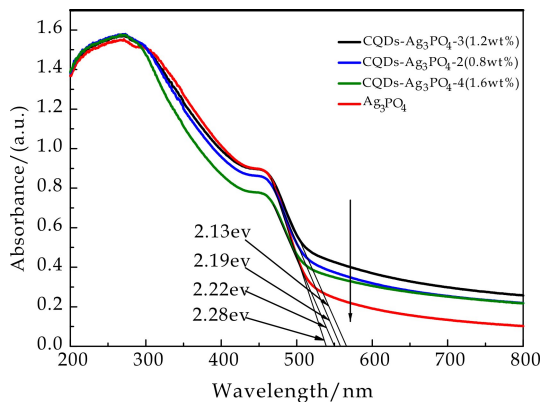


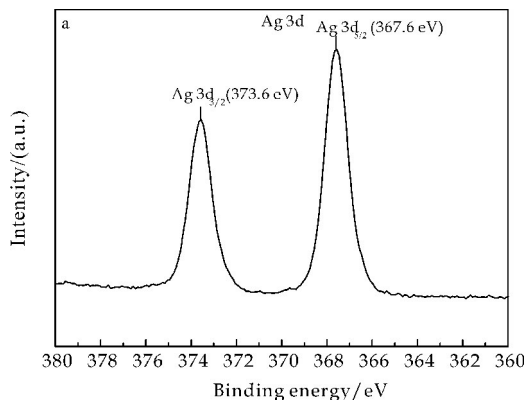
图 5 Ag_3PO_4 和 $\text{CQDs}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 的紫外-可见漫反射光谱

2.4 元素价态的分析

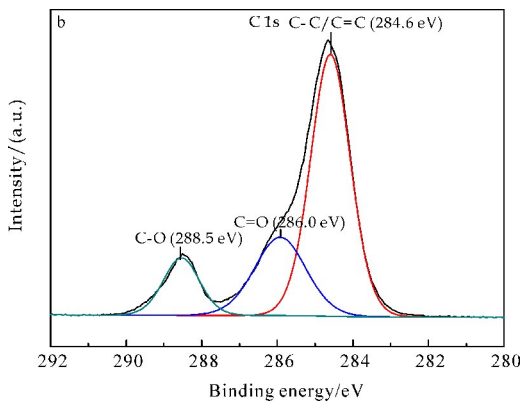
图 6 是 $\text{CQDs-Ag}_3\text{PO}_4$ -3 XPS 谱图。图 6(a) 为 $\text{Ag } 3d$ 的高分辨率 XPS 谱, 结合能位于 367.6 和 373.6 eV 的 XPS 峰分别归属于价态为 Ag^+ 的 $3d_{5/2}$ 和 $3d_{3/2}$ 特征峰, 图 6 中 $\text{Ag } 3d$ 为劈裂的单峰, 并无其它的价态峰, 这表明 Ag 元素仅以 Ag^+ 形式存在^[14]。

图 6(b) 为 $\text{C } 1s$ 的高分辨率谱, 经拟合显示出 3 个特征峰分别位于 284.6、286.0 和 288.5 eV, 位于 284.6 eV 的峰来自碳量子点的外来污染碳与游离碳, 另外两个峰分别对应于碳量子点表面羟基、环氧基状态下的 C-O 以及羧基的 C=O 键^[15], 由此可见制备的复合催化剂的碳量子点表面存在着大量的羟基、环氧基和羧基亲水基团, 这些含氧的碳可提供活性面与 Ag_3PO_4 纳米颗粒直接接触。

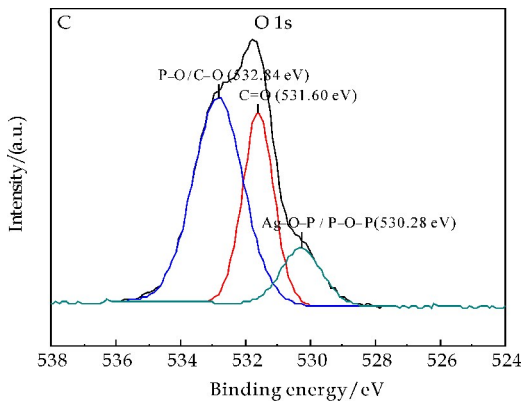
图 6(c) 为 $\text{O } 1s$ 的高分辨率谱图, $\text{O } 1s$ 峰可以拟合成 3 个峰, 结合能位于 530.28、531.6 eV 和 532.84 eV 处峰分别对应 Ag-O-P/P-O-P 、 C=O 和 P=O/C-O 键^[16]。



(a) $\text{Ag } 3d$ XPS 图



(b) $\text{C } 1s$ XPS 图



(c) $\text{O } 1s$ XPS 图

图 6 $\text{CQDs-Ag}_3\text{PO}_4$ -3 (1.2 wt%) 样品的 XPS 图

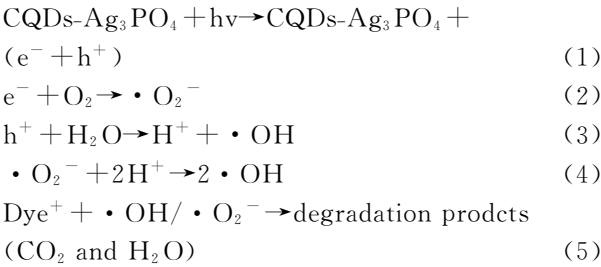
以上 XPS 分析结果表明, 复合催化剂表面存在着大量的各类含氧基团, 这是因为具有高比表面积且电负性比较大的碳量子点表面很容易吸附受电子气体 O_2 从而形成不同类型的活性氧物种, 同时具备空穴吸附能力的 Ag_3PO_4 表面也容易吸附水进而形成羟基自由基。这些含氧活性基团的形成均有助于复合催化剂氧化能力的提高。

2.5 光催化活性

图 7 是样品 Ag_3PO_4 以及碳量子点不同负载量的 $\text{CQDs-Ag}_3\text{PO}_4$ 复合催化剂在 300 W 氙灯可见光为光源条件下对 Rh B 溶液的光催化降解图。从图 7 可以看出, 与纯 Ag_3PO_4 相比, 适量碳量子点复合可以有效提高催化剂对 Rh B 溶液的降解效率。其中碳量子点与磷酸银质量比为 1.2 wt% 的 $\text{CQDs-Ag}_3\text{PO}_4$ -3 样品对 Rh B 溶液降解效率最高, 经 60 min 可见光照射后, 对 Rh B 溶液的最大降解率达到 91.6%, 而纯的 Ag_3PO_4 对 Rh B 溶液的降解率仅为 71.4%。

从光催化机理上分析, $\text{CQDs-Ag}_3\text{PO}_4$ -3 光催化剂中的 Ag_3PO_4 在光照作用下电子受激发从价带跃迁至导带, 而在价带留下空穴, 形成电子-空穴对^[17]。电子快速迁移到碳量子点表面, 与碳量子点表面吸附的氧气反应, 形成超氧自由基, 磷酸银表

面的光致空穴则与水反应,形成羟基自由基. 这些活性分子可以不断降解吸附在碳量子点上和溶液中的有机物. 因此将碳量子点复合进磷酸银,增强了它的光催化活性.



改性后催化剂光催化性能提高的主要原因有以下两个方面:第一,CQDs 可以发生上转换作用,将长波长的光转换为短波长的光^[18,19]. 因而复合 CQDs 后的 Ag₃PO₄ 能产生更多的电子空穴对,这样有效提高了对太阳可见光的利用率. 第二,CQDs 是良好的电子受体^[20],它可以捕获 Ag₃PO₄ 表面的光生电子,从而可以有效避免电子-空穴对的复合,并且在 CQDs 表面的电子可以和 O₂ 结合生成活性较高的 ·O₂⁻ 用于降解 Rh B. 但是当 CQDs 负载量超过 0.3% 时,催化降解效率反而开始下降,这是因为 CQDs 负载量超过一定量时,堆积的 CQDs 反而会成为电子空穴的复合中心,降低了光生电子-空穴的分离效果,从而降低光催化效率;此外,CQDs 负载过量时,会在 Ag₃PO₄ 表面堆积形成过厚的覆盖层,光程距离的增加会提高光生电子-空穴的复合几率,同时也会降低包覆在内部的磷酸银对可见光的吸收率,最终导致光催化效率的降低.

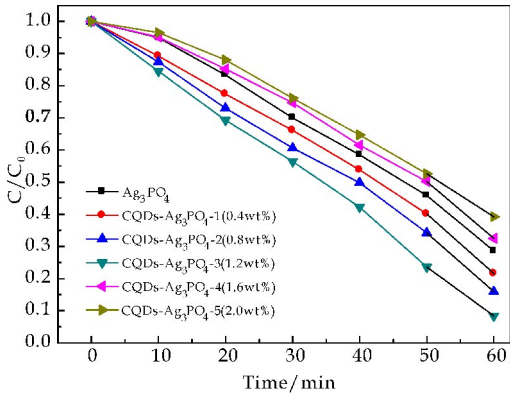


图 7 不同样品光催化降解 Rh B 溶液的曲线图

图 8 为 Ag₃PO₄ 和 CQDs-Ag₃PO₄-3 催化剂循环使用 3 次时,可见光照射下对罗丹明 B 的降解率曲线. 从图 8 可以看出,循环使用第 3 次时,Ag₃PO₄ 的光催化活性下降的很多,光催化降解 60 min,降解率只有 43.2%,而样品 CQDs-Ag₃PO₄-3 的光催化活性稍微有些降低,循环 3 次后对 Rh B 的降解率还有 82.7%,这说明 CQDs-Ag₃PO₄-3 的性能稳定,可循环使用的效果较好.

CQDs 是良好的电子受体,适量 CQDs 负载到 Ag₃PO₄ 表面,Ag₃PO₄ 在光照下产生的部分电子会很快转移到 CQDs 中去,从而有效阻碍了与光生空穴的复合,抑制了 Ag₃PO₄ 中的 Ag⁺ 接受电子还原为 Ag⁰. 由此可见,Ag₃PO₄ 复合适量的 CQDs 能有效提高催化剂的光催化活性和循环使用的稳定性.

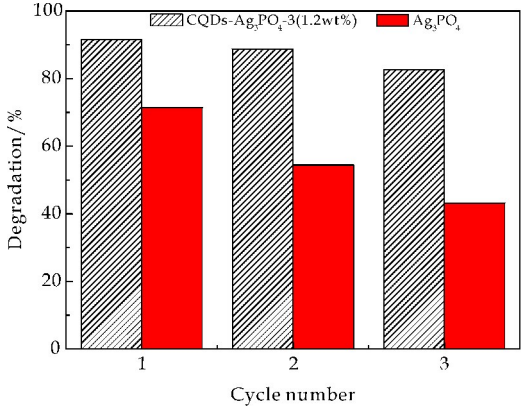


图 8 Ag₃PO₄ 和 CQDs-Ag₃PO₄-3 循环光降解实验

3 结论

本文采用共沉淀法制备了 CQDs-Ag₃PO₄ 的复合催化剂,与纯的 Ag₃PO₄ 比较,这种复合催化剂在应用于可见光降解 Rh B 时展现了更好的光催化效率,同时,CQDs 的复合增强了 Ag₃PO₄ 循环使用的稳定性. 当碳量子点与磷酸银质量比为 1.2% 时,复合催化剂 CQDs-Ag₃PO₄-3 对可见光有强吸收,作为光催化剂在可见光作用下能有效地降解 Rh B,表现出很高的可见光催化活性,光照 60 min 时对 Rh B 的降解率可以达到 91.6%. CQDs-Ag₃PO₄-3 循环使用第 3 次时仍然保持较高的活性,光照 60 min 后,CQDs-Ag₃PO₄-3 样品对 Rh B 的降解率仍然有 82.7%.

参考文献

[1] Yi Z G, Ye J H, Nao K K, et al. An orthophosphate semiconductor with photooxidation properties under visible-light irradiation[J]. Nat. Mater., 2010, 9(7): 559-564.

[2] 刘勇平. 磷酸银及其异质结高效可见光催化剂的制备及性能研究[D]. 广西: 广西大学, 2012.

[3] Li H, Kang Z, Liu Y, et al. Carbon nanodots: Synthesis, properties and applications[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(46): 24 230-24 253.

[4] Baker S N, Baker G A. Luminescent carbon nanodots: Emergent nanolights[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2010, 49(38): 6 726-6 744.

[5] Lim S Y, Shen W, Gao Z. Carbon quantum dots and their applications[J]. Chemical Society Reviews, 2015, 44(1): 362-381.

- [6] Sun Y P, Zhou B, Lin Y, et al. Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128 (24): 7 756-7 757.
- [7] Zhu S, Meng Q, Wang L, et al. Highly photoluminescent carbon dots for multicolor patterning, sensors, and bioimaging[J]. *Angewandte Chemie*, 2013, 125 (14): 4 045-4 049.
- [8] Liang Q, Ma W, Shi Y, et al. Easy synthesis of highly fluorescent carbon quantum dots from gelatin and their luminescent properties and applications[J]. *Carbon*, 2013, 60: 421-428.
- [9] Shen J, Zhu Y, Yang X, et al. Graphene quantum dots: Emergent nanolights for bioimaging sensors, catalysis and photovoltaic devices [J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(31): 3 686-3 699.
- [10] 田 磊. 发光碳纳米颗粒和 CdS 量子点的合成表征及应用[D]. 兰州: 兰州大学, 2010.
- [11] Li H, He X, Kang Z, et al. Water-soluble fluorescent carbon quantum dots and photocatalyst design[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49 (26): 4 430-4 434.
- [12] Li H, He X, Liu Y, et al. Synthesis of fluorescent carbon nanoparticles directly from active carbon via a one-step ultrasonic treatment [J]. *Materials Research Bulletin*, 2011, 46(1): 147-151.
- [13] Yu X, Liu J, Yu Y, et al. Preparation and visible light photocatalytic activity of carbon quantum dots/TiO₂ nanosheet composites[J]. *Carbon*, 2014, 68: 718-724.
- [14] Yang X, Cai H, Bao M, et al. Insight into the highly efficient degradation of PAHs in water over graphene oxide/Ag₃PO₄ composites under visible light irradiation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334: 355-376.
- [15] Xu D F, Cheng B, Cao S W, et al. Enhanced photocatalytic activity and stability of Z-scheme Ag₂CrO₄-GO composite photocatalysts for organic pollutant degradation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 164: 380-388.
- [16] Zhao Y, Chen H, Wang X, et al. Flower-like tungsten oxide particles: Synthesis, characterization and dimethyl methyl phosphonate sensing properties [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2010, 675(1): 36-41.
- [17] Sun M, Zeng Q, Zhao X, et al. Fabrication of novel g-C₃N₄ nanocrystals decorated Ag₃PO₄ hybrids: Enhanced charge separation and excellent visible-light driven photocatalytic activity. [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 339: 9-21.
- [18] Jia X, Li J, Wang E. One-pot green synthesis of optically pH-sensitive carbon dots with upconversion luminescence [J]. *Nanoscale*, 2012, 18(4): 5 572-5 575.
- [19] Shen J, Zhu Y, Chen C, et al. Facile preparation and upconversion luminescence of graphene quantum dots[J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(9): 2 580-2 582.
- [20] Wang X, Cao L, Lu F, et al. Photoinduced electron transfers with carbon dots[J]. *Chemical Communications*, 2009, 46(25): 3 774-3 776.

【责任编辑: 陈 佳】

(上接第 114 页)

- [2] 马 飞, 张营堂, 闫 欠, 等. V 掺杂 CaZrO₃ 反射颜料的制备及性能研究[J]. *化工新型材料*, 2017, 45 (2): 230-232.
- [3] 朱洪立, 于名讯, 张玉军, 等. 高近红外反射颜料 Y_{6-x}Si_xMoO_{12+x} 的制备及其性能研究[J]. *稀有金属*, 2014, 38 (4): 660-665.
- [4] 姜 峻, 姚伯龙, 高旭瑞, 等. 铜离子掺杂 Y₂Ba₂O₅ 高近红外反射颜料的制备和光学性能研究[J]. *无机材料学报*, 2016, 31(6): 641-646.
- [5] 包维维, 张少丹, 邓志峰, 等. Fe³⁺ 掺杂 Cr₂O₃ 黑色颜料的制备及其近红外反射性能研究[J]. *陕西理工学院学报(自然科学版)*, 2016, 32(4): 1-5.
- [6] 徐金宝, 杜丕一, 钟国伦, 等. 红外反射颜料在建筑涂料中的应用研究[J]. *涂料工业*, 2017, 47(5): 69-74.
- [7] 何金太, 路国忠, 丁秀娟, 等. 颜填料对水性反射隔热涂料太阳光反射比的影响[J]. *新型建筑材料*, 2015, 42(11): 23-25.
- [8] Xiao X, Jie Q, Song J, et al. The methods for creating energy efficient cool gray building coatings-Part I: Preparation from white and black pigments[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2014, 130: 587-598.
- [9] 张雪芹, 曲生华, 苏蓉芳, 等. 建筑反射隔热涂料隔热性能影响因素及应用技术要点[J]. *新型建筑材料*, 2012, 39 (11): 16-21.
- [10] 张雪芹, 应晓猛, 包东风, 等. 彩色建筑反射隔热涂料的研制与应用[J]. *新型建筑材料*, 2014, 41(10): 1-6.
- [11] Jiang L, Xue X, Qu J, et al. The methods for creating energy efficient cool gray building coatings-Part II: Preparation from pigments of complementary colors and titanium dioxide rutile[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2014, 130: 410-419.
- [12] Levinson R, Berdahl P, Akbari H. Solar spectral optical properties of pigments-Part II: Survey of common colorants[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2005, 89 (4): 351-389.
- [13] Llusar M, Forés A, Badenes J A, et al. Colour analysis of some cobalt-based blue pigments[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2001, 21(8): 1 121-1 130.
- [14] Álvarez Docio C M, Reinoso J J, Campo A D, et al. 2D particles forming a nanostructured shell: A step forward cool NIR reflectivity for CoAl₂O₄ pigments[J]. *Dyes & Pigments*, 2017, 137: 1-11.
- [15] Kurajica S, Popović J, Tkalčec E, et al. The effect of annealing temperature on the structure and optical properties of sol-gel derived nanocrystalline cobalt aluminate spinel[J]. *Materials Chemistry & Physics*, 2012, 135 (2-3): 587-593.
- [16] Carta G, Casarin M, Habra N E, et al. MOCVD deposition of CoAl₂O₄ films[J]. *Electrochimica Acta*, 2005, 50 (23): 4 592-4 599.

【责任编辑: 陈 佳】

* 文章编号:2096-398X(2018)04-0127-08

基于单因素法对聚醚醚酮复合涂层的性能研究

杨立军, 张 博, 王柯欣, 张 创, 刘 欢

(陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:聚醚醚酮(PEEK)具有耐腐蚀性、自润滑性和耐高温性等特点,广泛应用于复合涂层的制备.现如今,对于聚醚醚酮/聚四氟乙烯/石墨三元复合涂层制备,还没有最佳工艺方案.针对这一问题,本实验采用单因素法,分别在不同压制压力(9 t、15 t、21 t、27 t)下、不同烧结温度(360 ℃、370 ℃、380 ℃、390 ℃)下以及不同结晶时间(10 min、30 min、50 min、70 min)下制备聚醚醚酮复合涂层,研究涂层的结晶度、硬度和摩擦因数.研究发现,在压制压力为 21 t、烧结温度为 390 ℃、结晶时间为 70 min 的情况下,复合涂层的综合机械性能最好.

关键词:聚醚醚酮; 结晶度; 硬度; 摩擦因数
中图分类号:O631;TQ326.5 **文献标志码:**A

The characteristics reserch of polyetheretherketone composite coatings based on single factor method

YANG Li-jun, ZHANG Bo, WANG Ke-xin, ZHANG Chuang, LIU Huan

(College of Mechanical and Electrical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi' an 710021, China)

Abstract: Polyetheretherketone (PEEK) is widely used in the preparation of composite coatings because of its corrosion resistance, self-lubrication and high temperature resistance. Nowadays, there is no optimum process scheme for the preparation of PEEK/PTFE/graphite composite coatings. In response to this problem, the single-factor method was adopted in this experiment under different pressing pressures (9 t, 15 t, 21 t, 27 t), different sintering temperatures (360 ℃, 370 ℃, 380 ℃, 390 ℃) and different crystallization times (Polyetheretherketone composite coatings were prepared at 10 min, 30 min, 50 min, and 70 min. The crystallinity, hardness and friction coefficient of the coatings were studied. It was found that the composite coating had the best mechanical properties under the conditions of compaction pressure of 21 t, sintering temperature of 390 ℃ and crystallization time of 70 min.

Key words: PEEK; crystallinity; hardness; the coefficient of friction

0 引言

金属零件的磨损和腐蚀每年给我们国家带来了巨大的经济损失和资源浪费,同时也制约了我国工业发展的步伐,这一大问题亟待解决。目前,很多研究学者瞄准了通过将聚醚醚酮(Poly ether ether Ketone,简称 PEEK)制备复合涂层覆盖在金属表面这一研究方向,从而实现降低金属零件的磨损和腐蚀。由于聚醚醚酮对国防具有意义,国外限制对中国出口,使得国内对聚醚醚酮的研究远远落后于国外,因此,国家加快了对聚醚醚酮的研究和发展。祝世洋^[1]通过静电喷涂制备了聚醚醚酮和聚四氟乙烯的复合涂层,但聚醚醚酮复合涂层的制备工艺仍是空白。

本实验中,利用聚四氟乙烯(Poly tetra fluoro ethylene,简称 PTFE)和石墨来改性聚醚醚酮并制成三元复合涂层,其中依靠聚四氟乙烯极低的摩擦因数和石墨的自润滑性来提高复合涂层的耐磨性,以及聚四氟乙烯的不粘附性可以使复合涂层在一些特定环境工作。采用冷压烧结^[2]的方法将涂层覆盖在基底上,该方法与传统的热喷涂^[3]方法相比,避免了多次喷涂造成的涂层分层^[4]现象,并且利用冷压烧结的方法制备可以得到较厚的涂层。

在实验中,针对聚醚醚酮三元复合涂层的三大指标:结晶度、硬度和摩擦因数,实验过程中将采用单因素法,分别检测压制压力、烧结温度和结晶时间对复合涂层三大指标的影响。

1 实验部分

1.1 实验材料

实验材料、材料属性以及材料出厂公司如表 1 所示。

表 1 实验材料

| 序号 | 材料 | 粒径/ μm | 出厂公司 |
|----|-------------|-------------------|---------------|
| 1 | 聚醚醚酮(PEEK) | 10~15 | 英国威格斯公司 |
| 2 | 聚四氟乙烯(PTFE) | 10~30 | 沈阳市天宇样微粉材料厂 |
| 3 | 石墨 | 15~20 | 青岛华泰公司 |
| 4 | 无水乙醇 | | 天津市富宇精细化工有限公司 |

1.2 实验设备

实验设备、设备型号以及设备出厂公司如表 2 所示。

表 2 实验设备

| 序号 | 设备名称 | 型号 | 出厂公司 |
|----|--------------|-------------|--------------|
| 1 | 型行星式四头快速球磨机 | KQM-X4Z/B | 咸阳金宏通用机械有限公司 |
| 2 | 真空干燥箱 | DZF-6050 | 上海一恒科学仪器有限公司 |
| 3 | 液压式压力试验机 | YE-2000 | 济南试验机厂 |
| 4 | 箱式电阻炉 | SX2-5-12 | 上海华宴电炉厂 |
| 5 | 台式扫描电子显微镜 | S-4800 | 日立公司 |
| 6 | 显微硬度仪 | HX-1000TM | 上海光学仪器厂 |
| 7 | X 射线衍射(XRD)仪 | D/max2200PC | 日本理学公司 |
| 8 | 超声波清洗机 | HT-200BQ | 青岛仪器有限公司 |
| 9 | 摩擦磨损试验机 | MMW-1 | 济南竟成测试技术有限公司 |

1.3 复合涂层制备工艺

1.3.1 复合涂层配比

选择质量分数分别为:聚醚醚酮 86%,聚四氟乙烯 6%,石墨 8%。将量取的原料混合,在球磨机中与铅珠进行研磨 3 h。将磨好的涂层粉末置入干燥箱中,在 120 ℃下干燥 12 h 后,密封保存,待后续实验使用。

1.3.2 底材的选用及处理

为了得到能与聚醚醚酮复合涂层粘附性较好的底材,本实验中使用 $\Phi 44\text{ mm}\times 5\text{ mm}$ 奥氏体不锈钢基底。在冷压烧结前,对基底进行处理。

(1)喷钛处理

对奥氏体不锈钢基底表面进行喷钛处理。使用的氮化钛^[5]粒径 15~45 μm 。喷钛的作用是去除基材表面的氧化层,并使表面粗糙度增大,这有利于增加涂层对基材的附着力。

(2)清洁处理

把基底置入数控超声波清洗机中用无水乙醇清洗其表面,并烘干后待用。这样既可以去除基材表面的污染,预防因污染引起的缩孔等缺陷,也避免了外在因素对涂层性能的影响。

1.3.3 冷压烧结

称取多组均匀混合的粉末 4.5 g,利用自制模具将粉末均匀地平铺在基底上,移至液压式压力机,分别在不同压力下(9 t、15 t、21 t、27 t)对基底进行分级压制(分级压制指每加载压力 5 t 时,对正在压制的基底保压 2 min,当压力达到所需压力时,保压 10 min,以便得到压缩充分的复合涂层);然后将基底放在箱式电阻炉中进行烧结,在不同烧结温度下(360 ℃、370 ℃、380 ℃、390 ℃),烧结时间 30 min;烧结完成后,进行淬火处理,将复合涂

层浸入冰水混合物 2 min,随后对基底进行不同时间下(10 min、30 min、50 min、70 min)的结晶;结晶完成后,随炉冷却.最终得到多个在不同因素影响下的聚醚醚酮复合涂层基底.

1.3.4 复合涂层机械性能的测量

(1)复合涂层结晶度测量

使用 X 射线衍射仪^[6]来测量聚醚醚酮复合涂层的结晶度,以 Cu、K α 为辐射源,2 θ 的范围为 5°~60°,扫描速率为 5°/min,得到 PEEK/PTFE/石墨的 XRD 图谱,观察图谱可看出 PEEK/PTFE/石墨的结晶峰^[7].采用 jade 软件分析复合涂层的结晶度.

(2)复合涂层硬度测量

聚醚醚酮复合涂层的硬度指抵抗硬物挤压变形的能力,或者指抵抗局部塑性变形的能力^[3].实验中使用显微硬度仪来测量复合涂层基底的维氏硬度,测试力为 25 N,保持时间 15 s.每个样品分别测定 5 个不同位置求取平均值.

(3)复合涂层摩擦因数测量

实验中使用摩擦磨损试验机,测试条件为在载荷 20 N、滑动速率 0.66 m/s、滑动时间 1 800 s 的条件下,得到聚醚醚酮复合涂层的摩擦因数随时间变化的关系图,分析数据,得出结论.

2 结果与讨论

2.1 压制压力对聚醚醚酮复合涂层性能的影响

取 4 个奥氏体不锈基底,编号为 F₁、F₂、F₃、F₄,称取 4 组 4.5 g 均匀混合的粉末,小心地均匀平铺在基底上,将涂层粉末在不同压力下(9 t、15 t、21 t、27 t)与基底进行分级压制,控制烧结温度 390 °C 和结晶时间 70 min,整理得表 3.

表 3 不同压制压力下的复合涂层试样

| 编号 | 压力/t | 烧结温度/°C | 结晶时间/min |
|----------------|------|---------|----------|
| F ₁ | 9 | 390 | 70 |
| F ₂ | 15 | 390 | 70 |
| F ₃ | 21 | 390 | 70 |
| F ₄ | 27 | 390 | 70 |

2.1.1 不同压力下聚醚醚酮复合涂层的结晶情况

不同压力下制备的复合涂层的 XRD 图谱如图 1(a)、(b)、(c)、(d)所示,分别对应 F₁(9 t)、F₂(15 t)、F₃(21 t)、F₄(27 t).由图 1 可以观察到 PEEK/PTFE/石墨的结晶峰,说明涂层存在着结晶结构^[8].当压力由 9 t 增加到 15 t 时,PTFE 和石墨的结晶峰强度逐渐增大,说明 PTFE 和石墨以及聚醚醚酮融合越好,是因为 PTFE 和石墨的表面能较小^[1];当压力由 15 t 增加到 27 t 时,PTFE 和石墨的结晶峰强度逐渐降低,这可能是因为

压力过大使得复合涂层组织密集导致.

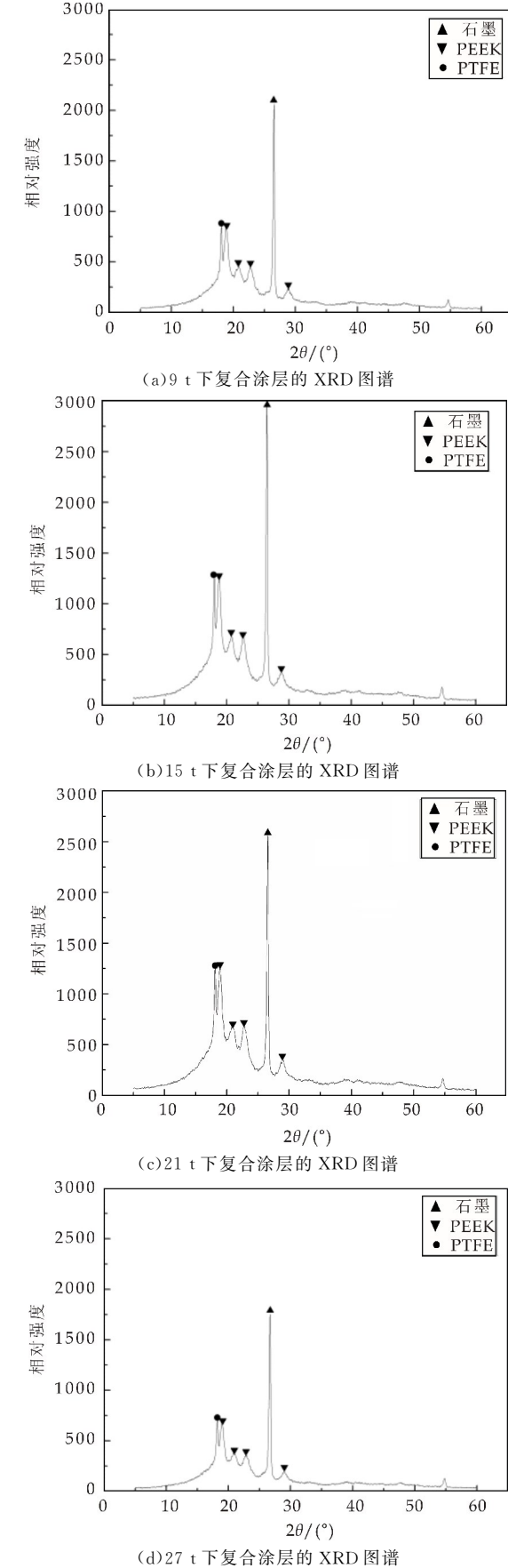


图 1 不同压力下复合涂层的 XRD 图谱

制备聚醚醚酮复合涂层过程中,随着压制压力的增加,复合涂层的结晶度变化情况如图 2 所示.

从图 2 可以清晰地看到,随着压力增加,聚醚醚酮复合涂层的结晶度先增大后降低,15 t 时结晶度最大. 据此得出结论,压力对聚醚醚酮复合涂层的结晶度是有着巨大的影响. 当压力小于临界压力(15~16 t)时,结晶度随着压力的增加而增大,当压力大于临界压力时,结晶度随着压力的增加而逐渐降低. 原因是随着压力的增大,一方面是涂层结构密实,分子链不能够有序排列,难以移动;另一方面是涂层表面的 PTFE 和石墨的含量增加,石墨是刚性颗粒,流动性差,分子在排列的过程中阻力大,增大了结晶难度^[9].

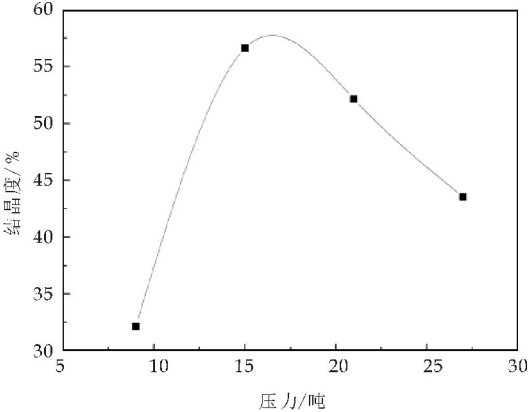


图 2 压力与复合涂层结晶度的关系

2.1.2 不同压力下聚醚醚酮复合涂层的硬度情况

聚醚醚酮复合涂层在不同压力下的维氏硬度如图 3 所示. 由图 3 可知,在压制过程中,当压力由 9 t 上升至 21 t 时,对应的涂层硬度从 18.77 HV 持续增加到 20.45 HV;压力等于 21 t 时,硬度达到最大. 分析结果得到,这是由于压力的增加,造成涂层组织之间的物理空间变得更加密集,孔隙率降低等因素所引起;当压力由 21 t 增加到 27 t 时,维氏硬度的数值迅速下降,这是由于压力变大后,涂层的组织结构发生变形甚至被破坏,造成其机械性能下降. 这个结果和杨立军等^[9]在同等条件下的研究结果基本一致.

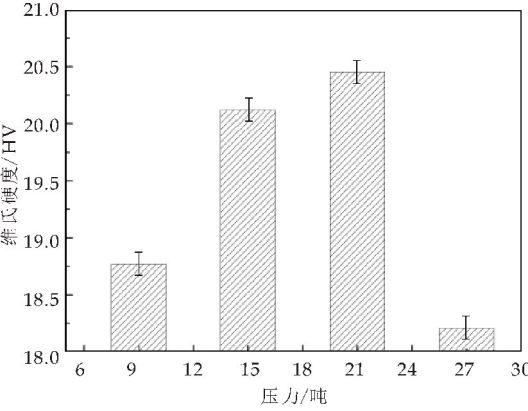
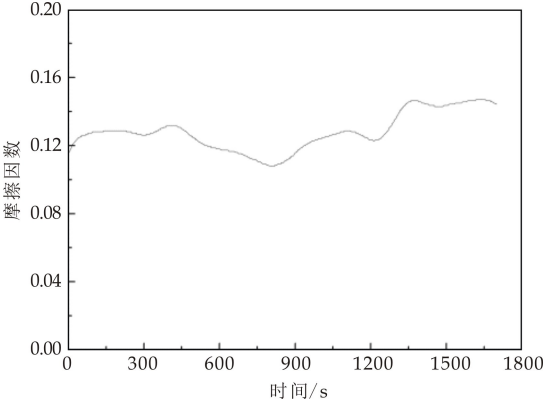


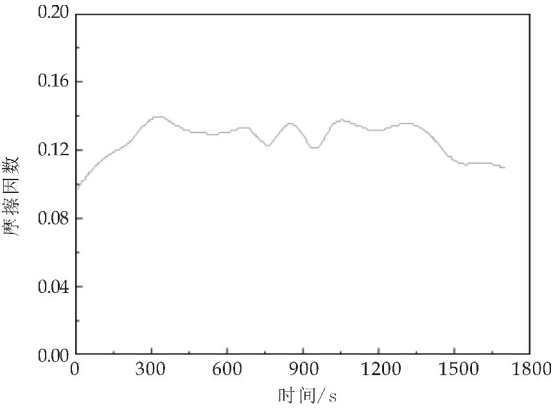
图 3 不同压力下复合涂层的维氏硬度

2.1.3 不同压力下聚醚醚酮复合涂层的摩擦因数情况

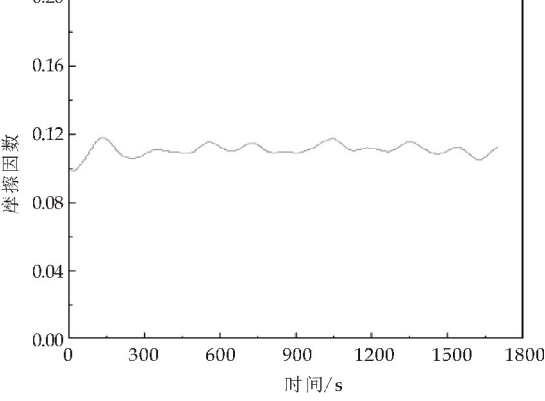
不同压力下制备的复合涂层的摩擦因数分别为图 4 中(a)、(b)、(c)、(d)所示. 由图 4 可知,复合涂层摩擦因数先在很短的时间内急剧上升,然后逐渐趋于稳定(本研究中将稳定阶段的平均值视为摩擦因数). 复合涂层的摩擦因数由 0.120 9 降到 0.099 3,表明在一定范围内,复合涂层的摩擦因数随着压力增大而变小. 这是由于压力的增大导致复合涂层表面的 PTFE 和石墨含量增加,表面变得更加光滑,引起摩擦因数降低. 随着压力的继续增大,摩擦系数由 0.099 3 上升到 0.101 7,这可能是由于在高压作用下,涂层组织遭到破坏,致使机械性能变差.



(a)9 t 下复合涂层的摩擦因数



(b)15 t 下复合涂层的摩擦因数



(c)21 t 下复合涂层的摩擦因数

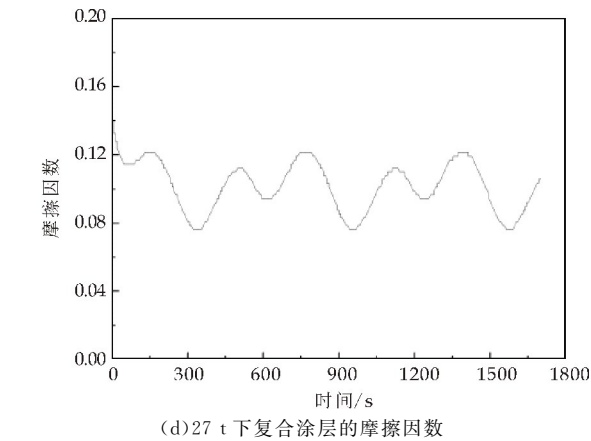


图 4 不同压力下复合涂层的摩擦因数

2.2 烧结温度对聚醚醚酮复合涂层性能的影响

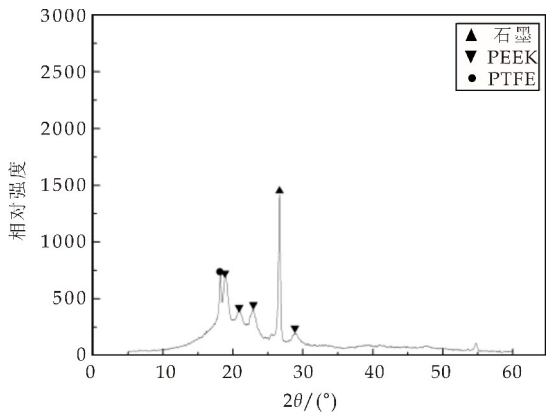
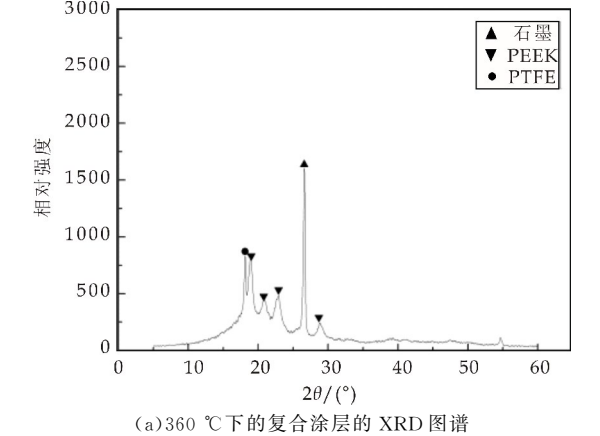
取 4 个奥氏体不锈钢基底, 编号为 T_1 、 T_2 、 T_3 、 T_4 , 称取 4 组 4.5 g 均匀混合的粉末, 小心地均匀铺在基底上, 控制压制压力为 21 t, 将涂层粉末与基底进行分级压制, 在不同的温度下 (360 $^{\circ}\text{C}$ 、370 $^{\circ}\text{C}$ 、380 $^{\circ}\text{C}$ 、390 $^{\circ}\text{C}$) 进行烧结, 结晶时间为 70 min, 整理得表 4。

表 4 不同烧结温度下的复合涂层试样

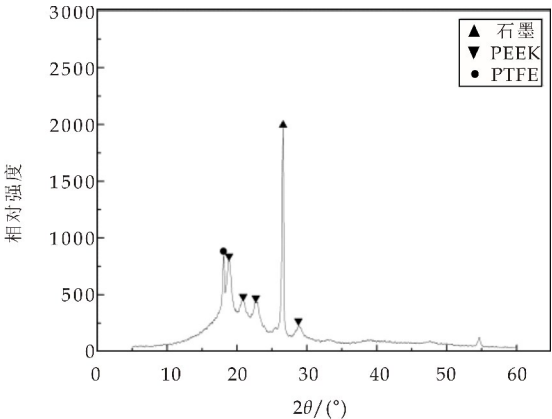
| 编号 | 烧结温度/ $^{\circ}\text{C}$ | 压力/t | 结晶时间/min |
|-------|--------------------------|------|----------|
| T_1 | 360 | 21 | 70 |
| T_2 | 370 | 21 | 70 |
| T_3 | 380 | 21 | 70 |
| T_4 | 390 | 21 | 70 |

2.2.1 不同烧结温度下聚醚醚酮复合涂层的结晶情况

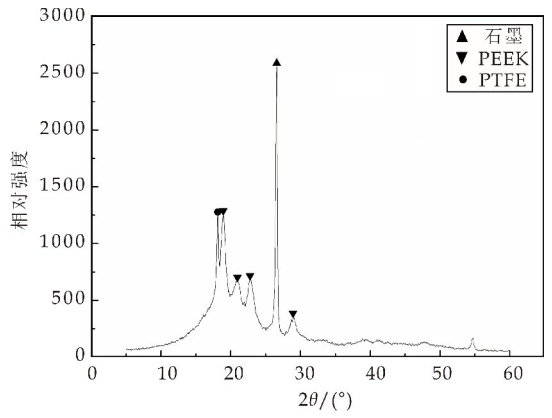
不同烧结温度下制备的复合涂层的 XRD 图谱如图 5(a)、(b)、(c)、(d) 所示, 分别对应 T_1 (360 $^{\circ}\text{C}$)、 T_2 (370 $^{\circ}\text{C}$)、 T_3 (380 $^{\circ}\text{C}$)、 T_4 (390 $^{\circ}\text{C}$), 展示了 PTFE 和石墨的结晶峰相对强度。由图 5 可以观察到 PEEK/PTFE/石墨的结晶峰, 这说明涂层之间产生结晶结构。根据图 5 可得到, 当烧结温度由 360 $^{\circ}\text{C}$ 增加到 370 $^{\circ}\text{C}$ 时, PTFE 和石墨的结晶峰相对强度相对平稳, 表明复合涂层表面的 PTFE 和石墨的含量没有明显变化; 当烧结温度由 370 $^{\circ}\text{C}$ 增加到 390 $^{\circ}\text{C}$ 时, 结晶峰相对强度逐渐增大, 表明 PTFE 和石墨与聚醚醚酮融合较好。



(b)370 $^{\circ}\text{C}$ 下的复合涂层的 XRD 图谱



(c)380 $^{\circ}\text{C}$ 下的复合涂层的 XRD 图谱



(d)390 $^{\circ}\text{C}$ 下的复合涂层的 XRD 图谱

图 5 不同烧结温度下复合涂层的 XRD 图谱

烧结温度对聚醚醚酮复合涂层结晶度的影响如图 6 所示, 当温度由 360 $^{\circ}\text{C}$ 上升至 370 $^{\circ}\text{C}$, 复合涂层的结晶度降低; 当温度由 370 $^{\circ}\text{C}$ 上升至 390 $^{\circ}\text{C}$ 时, 结晶度持续增大, 温度等于 390 $^{\circ}\text{C}$ 时结晶度达到最大, 原因是烧结温度的增大改善了涂料的熔体粘度, 有利于涂料的流动, 使更多的 PTFE 和石墨流向表面, 当烧结温度到达 390 $^{\circ}\text{C}$ 时, 复合涂层将达到一个优异的结晶度。

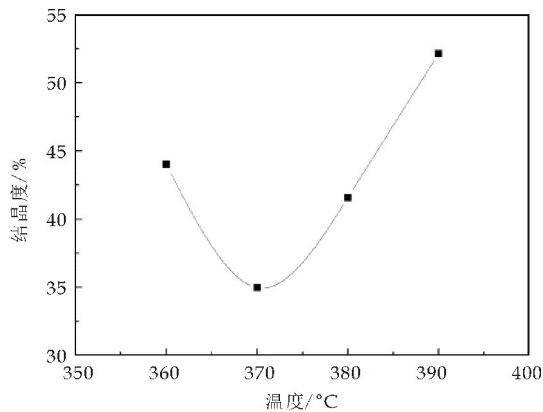


图 6 烧结温度对复合涂层结晶度的影响

2.2.2 不同烧结温度下聚醚醚酮复合涂层的硬度情况

烧结温度对聚醚醚酮复合涂层硬度的影响如图 7 所示。由图 7 可知，当温度在 360 °C~370 °C 内，硬度几乎不变化；在 370 °C~380 °C 内，硬度随着温度的升高而增大；在 380 °C~390 °C 内，硬度上升非常缓慢，甚至在 390 °C 后，硬度出现下降现象。根据测量的硬度数值，发现当温度在 360 °C~390 °C 内，硬度均在 19.5~20.5 HV 内，由此可知，从总体来看烧结温度对复合涂层硬度的影响不大。

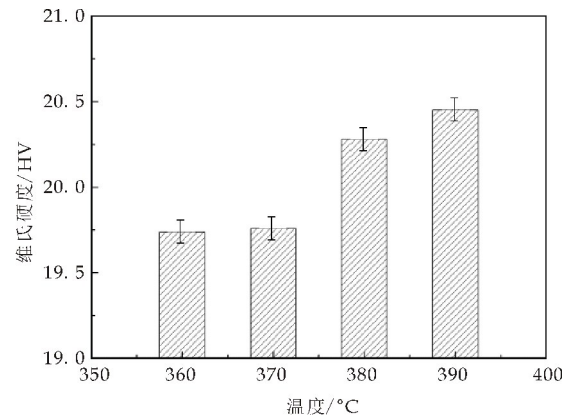


图 7 不同烧结温度下复合涂层的维氏硬度

2.2.3 不同烧结温度下聚醚醚酮复合涂层的摩擦因数情况

不同烧结温度下，复合涂层的摩擦因数随时间变化如图 8 中(a)、(b)、(c)、(d)所示。由图 8 可以观察得到，摩擦因数先在极短的时间内急剧上升，然后逐渐趋于稳定，本研究中将稳定阶段的平均值视为摩擦因数。聚醚醚酮复合涂层的摩擦因数从 0.104 1 降低到 0.084。说明随着烧结温度的升高，使复合涂层的熔融状态变好，涂层表面粉末更均匀，所以涂层的表面摩擦性能得到显著的提高。

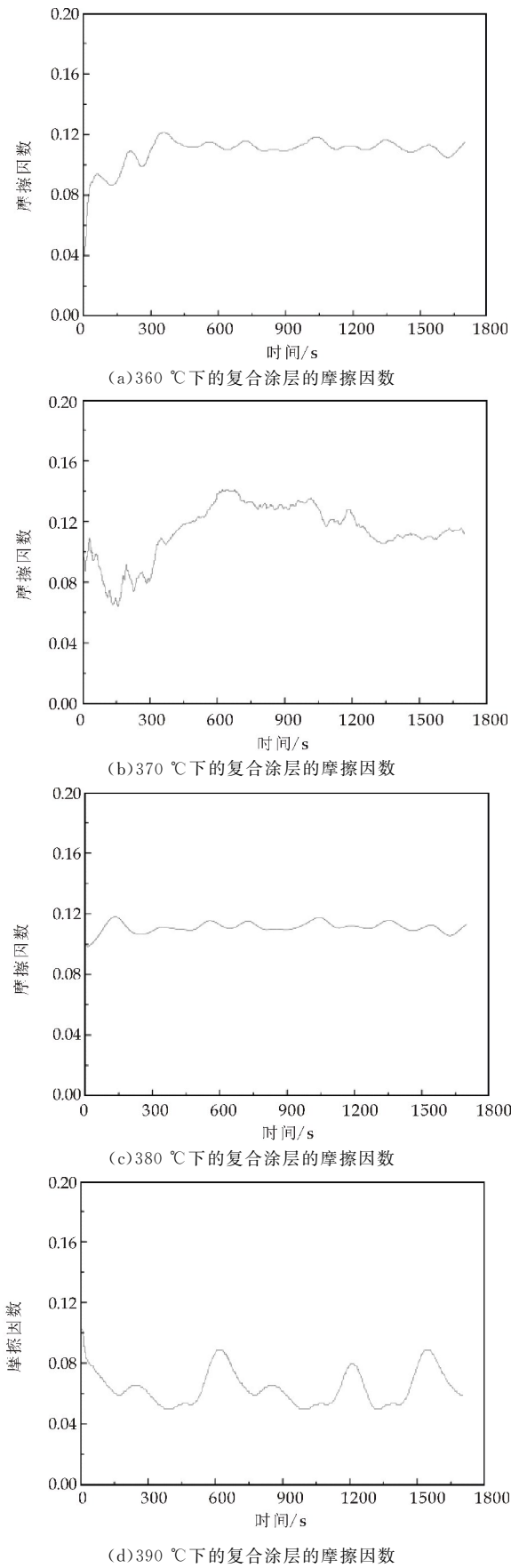


图 8 不同烧结温度下复合涂层的摩擦因数

2.3 结晶时间对聚醚醚酮复合涂层性能的影响

取 4 个奥氏体不锈钢基底,编号为 t_1 、 t_2 、 t_3 、 t_4 ,称取 4 组 4.5 g 均匀混合的粉末,小心地均匀铺在基底上,控制压力为 21 t,将涂层粉末与基底进行分级压制,烧结温度为 390 ℃,在不同的时间下(10 min、30 min、50 min、70 min)进行结晶,之后随炉冷却,整理如表 5 所示.

表 5 不同结晶时间下的复合涂层试样

| 编号 | 结晶时间/min | 烧结温度/℃ | 压力/t |
|-------|----------|--------|------|
| t_1 | 10 | 390 | 21 |
| t_2 | 30 | 390 | 21 |
| t_3 | 50 | 390 | 21 |
| t_4 | 70 | 390 | 21 |

2.3.1 不同结晶时间下聚醚醚酮复合涂层结晶情况

不同结晶时间下的复合涂层的 XRD 图谱如图 9(a)、(b)、(c)、(d)所示,分别对应 t_1 (10 min)、 t_2 (30 min)、 t_3 (50 min)、 t_4 (70 min).由图 9 可以观察到 PEEK/PTFE/石墨的结晶峰,这说明涂层存在着结晶结构.由图 9 可知,随着结晶时间的增加,PTFE 和石墨的结晶峰强度增大.可得结论当结晶时间越长,流向复合涂层表面的 PTFE 和石墨越多,从而改善结晶强度.

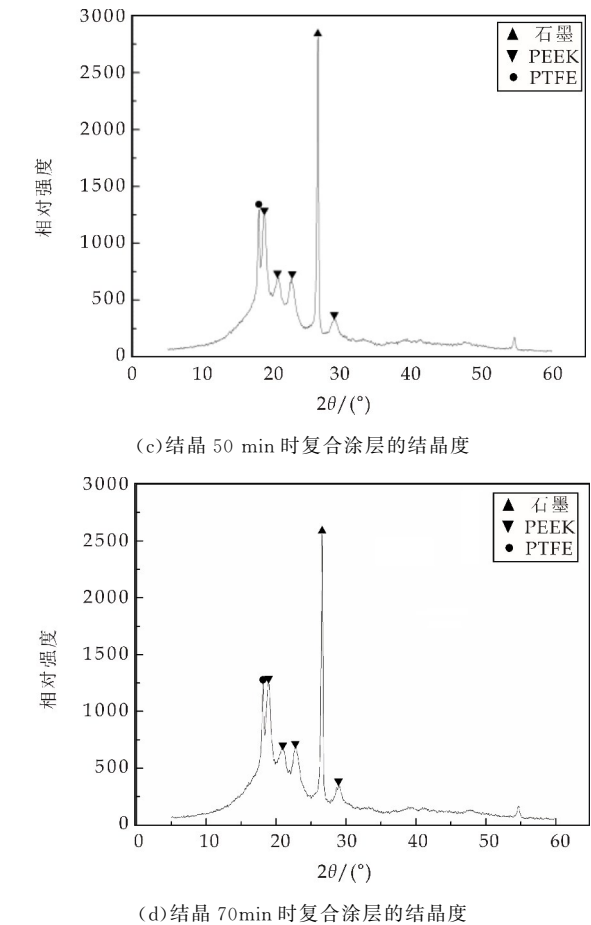
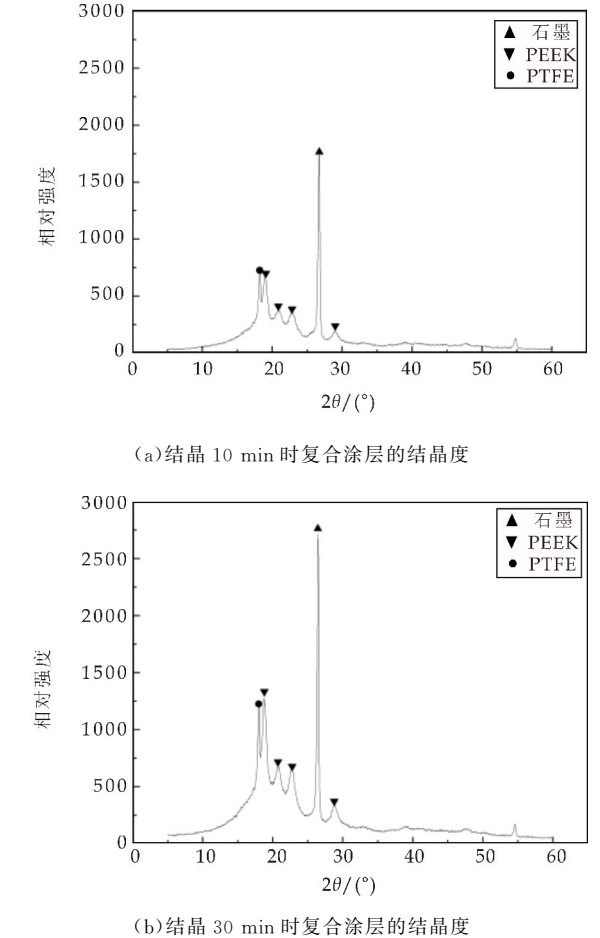


图 9 不同结晶时间下复合涂层的 XRD 图

结晶时间对复合涂层结晶度影响如图 10 所示.由图 10 可知,在一定范围内,结晶时间越长,复合涂层的结晶度越大.当结晶时间为 70 min 时,复合涂层结晶度最大.

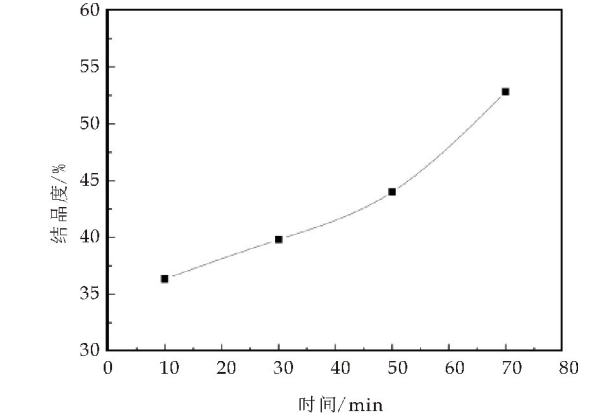


图 10 结晶时间对复合涂层结晶度的影响

2.3.2 不同结晶时间下聚醚醚酮复合涂层硬度情况

结晶时间对聚醚醚酮复合热涂层硬度的影响如图 11 所示.由图 11 可以看到,随着结晶时间的增加,复合涂层的硬度逐渐增大,结晶时间从 10 min 增加到 70 min,硬度从 19.45 HV 上升到 24.46 HV.可见,结晶时间对复合涂层硬度影响明显,结晶时间越长,涂层硬度越大.

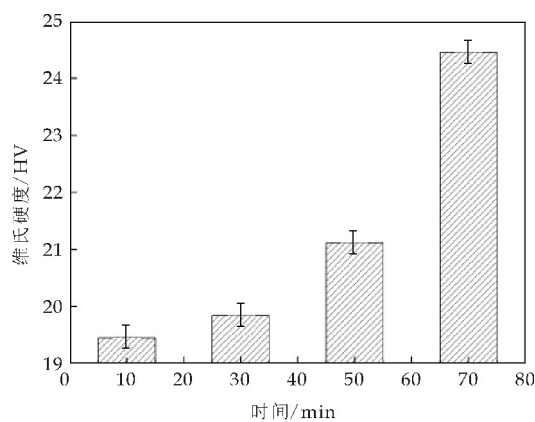
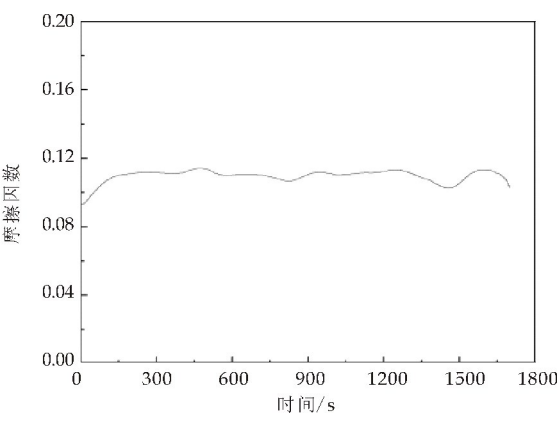


图 11 不同结晶时间下复合涂层的维氏硬度

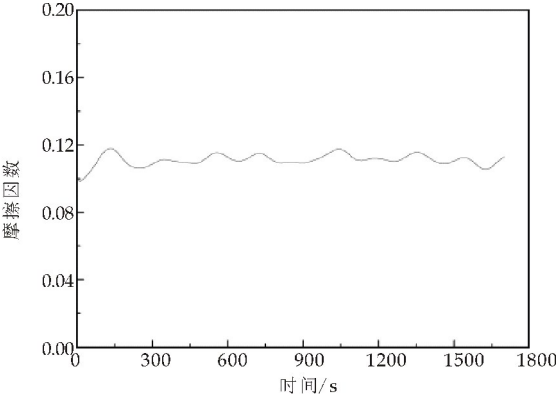
2.3.3 不同结晶时间下聚醚醚酮复合涂层的摩擦因素情况

不同结晶时间下,复合涂层的摩擦因数随时间变化如图 12 中(a)、(b)、(c)、(d)所示.由图 12 可以观察到,摩擦因数先在短时间内急剧上升,然后逐渐趋于稳定,本研究中将稳定阶段的平均值视为摩擦因数.聚醚醚酮复合涂层的摩擦因数从 0.121 7降低到 0.092 7,然后逐渐趋于稳定.

结晶时间的增加使 PTFE 和石墨更多地存在于涂层表面,这降低了摩擦因数.也就是说,随着结晶时间的增加,聚醚醚酮复合涂层的耐磨损性能在逐步提高,当结晶时间在 70 min 时,复合涂层的耐磨损性能最好.



(c)结晶 50 min 时复合涂层的摩擦因数



(d)结晶 70 min 时复合涂层的摩擦因数

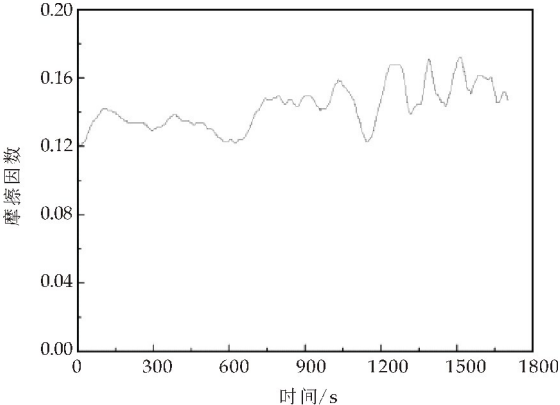
图 12 不同结晶时间下复合涂层的摩擦因数

3 结论

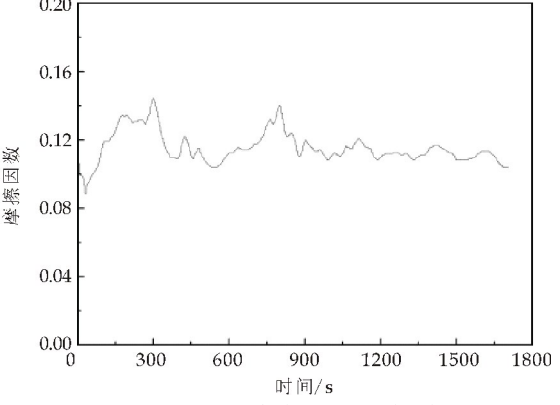
(1)控制烧结温度和结晶时间一定时,压制压力由 9 t 增加到 27 t,聚醚醚酮复合涂层结晶度先增加后降低,这是由于随着压力的增加,涂层过于密实,涂层中的分子链难以运动导致.压制压力由 9 t 增加到 21 t,维氏硬度持续增加,这是随着压力的增大,涂层变得密致,孔隙率减小,当压力继续增大时,维氏硬度降低,这是因为压力继续增大,使得涂层表面的 PTFE 的含量增加,PTFE 自身的硬度较小,并且压力变大后使得其良好的涂层和机械性能产生破坏.压制压力由 9 t 增加到 21 t,摩擦因数降低,是因为压力将涂层表面的 PTFE 和石墨的成分增大,使其的摩擦性能变好,压力由 21 t 到 27 t,摩擦因数增大,是因为涂层过于致密,导致其分子结构破坏,机械性能变差.

(2)控制压制压力和结晶时间一定时,烧结温度由 370 ℃上升到 390 ℃,聚醚醚酮复合涂层结晶度先减小后增大,是因为烧结温度的增加改善了涂料的熔体粘度,有利于涂料的流动,更多的 PTFE 和石墨流向表面;维氏硬度变化不大;摩擦因数随

(下转第 146 页)



(a)结晶 10 min 时复合涂层的摩擦因数



(b)结晶 30 min 时复合涂层的摩擦因数

* 文章编号:2096-398X(2018)04-0135-06

平直翅片流道流动传热的数值模拟和结构优化

张 勇, 侯雨田

(陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:采用 CFD 的方法建立了平直翅片数值模型,将数值计算所得结果和相关文献中的实验数据进行了对比,验证计算模型具有一定的准确性.提出了翅片内部加装交叉扰流柱和扰流片的新型结构,交叉结构能够增强流体内部的扰动,强化流体内部的热量传递,并周期性的阻碍边界层的稳定生成,流体中心区域的温度明显上升,换热效果得到了明显加强.与平直翅片相比,新结构翅片具有较高的 j 因子和 f 因子,但同时也产生了较高的压降.根据实验数据拟合得到 j 因子和 f 因子与雷诺数 Re 之间的关系式,该关系式在低雷诺数范围内对新结构的传热性能预测具有一定的准确性.

关键词:板翅式换热器; 数值模拟; 强化传热

中图分类号:TK172;TK124 **文献标志码:** A

Numerical simulation and structural optimization of flow and heat transfer in plane fin

ZHANG Yong, HOU Yu-tian

(College of Mechanical and Electrical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract:In this paper, the CFD method is used to establish the numerical model of plain fins, and the calculated results are compared with the relevant experimental data to verify the accuracy of the model. A new structure of cross-spoiler and cross-pins was presented. The new structure enhances the disturbance of the fluid in the flow channel and periodically hinders the development of the boundary layer, so that the temperature in the center of the fluid increases obviously, the heat transfer was enhanced. Compared with plain fins, the new structural fins have higher j -factor and f -factor, but also higher pressure drop. The relationship between the j, f factor and reynolds number is obtained by fitting the experimental data. The correlation has a certain accuracy in predicting the heat transfer performance of the new structure in the low Reynolds number range.

Key words:plate-fin heat exchanger; numerical simulation; heat transfer enhancement

* 收稿日期:2018-03-16

作者简介:张 勇(1966—),男,陕西西安人,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

0 引言

板翅式换热器是一种结构紧凑、质量轻巧的高效换热器,其在制冷、石油化工、空气分离、航空航天、动力机械和超导等领域得到了广泛的应用,被公认是高效新型换热器之一^[1].对于板翅换热器已有很多学者从理论角度进行了研究^[2-4].在结构方面,翅片是板翅式换热器最基本的元件,翅片结构除了为换热设备提供支撑作用外也作为传热的“二次表面”直接决定换热设备的性能,换热性能的优劣会对工业生产过程带来极大的影响.

Kays 和 London^[5]在上世纪 40 年代开始就针对 56 种翅片结构进行了广泛和深入的实验研究,并得到了 56 种翅片的传热和阻力曲线图. Aliabadi 等^[6]以水为工质对多种翅片通道的传热性能进行了实验研究,并分析比较了不同的翅片评价标准.文键等^[7]利用数值模拟研究了平直翅片的结构参数和入口雷诺数 Re 对表面传热与流动阻力特性的影响,发现翅片高度增加则传热因子 j 和摩擦因子 f 均增加,因为翅高上升会增加二次传热面积,但同时增大了流固摩擦面积,而翅片厚度对换热性能提升则存在一个最优值.董其伍等^[8]采用数值模拟的方法得出了在七种不同高度、厚度和间距的翅片流道内流体的平均努塞尔数和压降随雷诺数的变化曲线.董军启等^[9]也针对平直翅片的传热和流动阻力特性进行了实验研究,并根据所得数据拟合了 j 、 f 因子的实验关联式.

边界层的产生会降低传热效果,通过破坏翅片流道内边界层,可以达到强化传热的目的,因此除了对传统翅片结构的传热特性进行研究探讨之外,如何设计出更加高效的新型翅片结构也是国内外学者在强化传热研究方面关注的重点之一.孔松涛等^[10]提出一种混沌流翅片,可以使流体在层流状态出现类似湍流的传热效果.刘景成等^[11]基于鲨腮形状提出了一种新型仿生翅片,能够增大流体流动的湍流效应,可以使流体在不同流道内相互穿梭.李娟等^[12,13]提出一种新型横排多孔三角形翅片,并利用数值模拟和实验相结合的方法分析了其热力学性能.杨凤叶等^[14]提出了一种新型变角度百叶窗翅片,并利用数值模拟将其与匀角度百叶窗翅片进行了对比研究. Buyruk 等^[15]利用数值模拟研究了翅片角度为 30° 、 60° 和 90° 时矩形翅片对板翅式换热器传热强化的影响.

本文提出一种带有交叉扰流柱和前端削薄的

交叉扰流片的翅片结构,主要利用数值模拟的方法研究新结构对传热和压降的影响,为平直翅片的优化设计提供参考.

1 模型的建立

1.1 物理模型及求解方法

板翅式换热器的换热芯体由隔板、翅片及封条钎焊组成,由于其内部结构复杂,仅选取其中一段流道作为研究单元,如图 1 和图 2 所示.选取文献[5]中编号为 11.1 的平直翅片结构作为研究单元(翅片高度 $H=6.2\text{ mm}$,翅间距 $b=2.2\text{ mm}$,水力直径 $D_h=3.08\text{ mm}$,隔板厚度 $\delta=0.15\text{ mm}$,所选研究单元长度 $L=200\text{ mm}$),并对其结构进行改进,在其内部加装交叉排列的扰流柱和前端削薄的扰流片结构,如图 3 所示.其中扰流柱直径为 1 mm ,相互间隔 20 mm ;扰流片长 10 mm ,相互间隔 10 mm .采用 CAD 软件进行三维建模,对于平直翅片和加装扰流柱、扰流片的翅片结构均采用非结构化网格划分,并对边界层处网格加密,最终网格数均在 400 万以上.

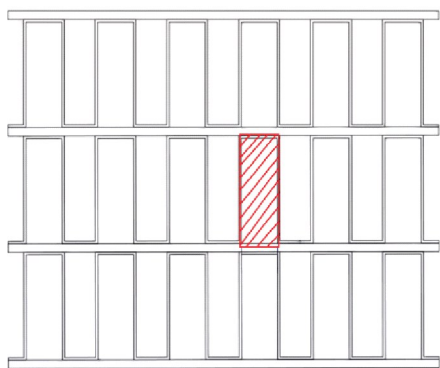


图 1 所选翅片研究单元

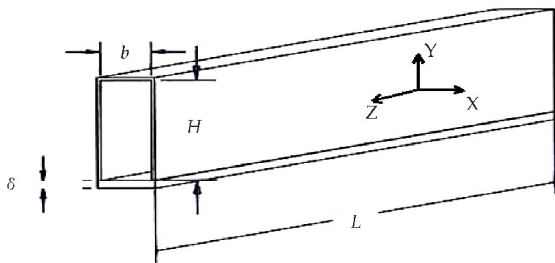
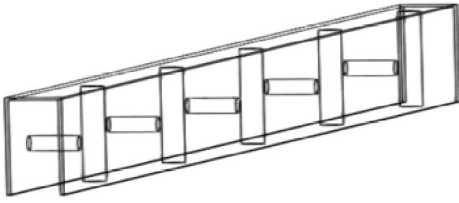


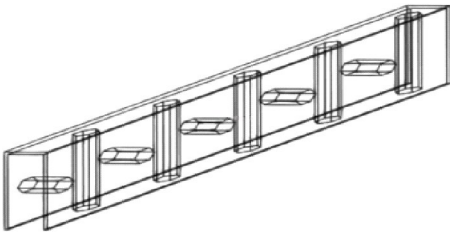
图 2 计算模型结构

在计算中,流体沿 z 轴负方向流入, Kays 和 London 的实验中换热器主要材料为铝,导热系数为 $237\text{ W/m}\cdot\text{K}$,热蒸气作为热流体,空气作为被加热流体,因此计算流体设为空气,其动力粘度为 $1.84\times 10^{-5}\text{ pa}\cdot\text{s}$,密度为 $1.177\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$,定压比

热容为 $1\,005\text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$,干空气的导热系数按 $0.024\,2\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 计算。进口边界条件设为速度入口,速度分别设为 2.03 m/s 、 3.05 m/s 、 4.06 m/s 、 5.08 m/s 、 6.09 m/s 、 7.11 m/s ,温度恒定 300 K ,出口为压力出口,壁面无滑移,上下壁面设为 373 K 恒温壁面,两侧为对称面可以减小计算量,流固接触面为耦合壁面。对于不可压缩流体,矩形通道内流体流动应满足以下控制方程^[16]:



(a)交叉扰流柱结构



(b)交叉扰流片结构

图 3 新型翅片结构单元

(1)连续性方程:

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0 \quad (1)$$

(2)动量守恒方程:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho u_x)}{\partial t} + \text{div}(\rho u_x U) &= -\frac{\partial P}{\partial x} + \text{div}(\mu \text{grad} u_x) + S_{u_x} \\ \frac{\partial(\rho u_y)}{\partial t} + \text{div}(\rho u_y U) &= -\frac{\partial P}{\partial y} + \text{div}(\mu \text{grad} u_y) + S_{u_y} \\ \frac{\partial(\rho u_z)}{\partial t} + \text{div}(\rho u_z U) &= -\frac{\partial P}{\partial z} + \text{div}(\mu \text{grad} u_z) + S_{u_z} \end{aligned} \quad (2)$$

(3)能量守恒方程:

$$\frac{\partial(\rho T)}{\partial t} + \text{div}(\rho U T) = \text{div}\left(\frac{K}{C_p} \text{grad} T\right) + S_T \quad (3)$$

式(1)、(2)、(3)中: u_x 、 u_y 、 u_z 为流体沿 x 、 y 、 z 方向的速度分量; U 为速度矢量; μ 为流体的动力粘度; T 为温度; S 代表动量方程的源项; K 为流体导热系数; S_T 为粘性耗散项; C_p 为比热容。

平直翅片内流体流动可以近似看作平板间流动,本文所研究的雷诺数范围均在 $1\,400$ 以下,利用 FLUENT 15.0 对翅片流道内的流动和传热进

行数值模拟。采用低雷诺数 $k-\epsilon$ 模型进行计算,压力与速度耦合采取 SIMPLE 算法,为保证计算精确度,空间离散相采用二阶迎风格式,当能量方程残差值小于 10^{-6} ,其他残差值小于 10^{-4} 时,或当连续性方程和动量方程、能量方程的变量残差值不随迭代次数增加而明显变化时可认为计算收敛。

1.2 数据计算

板翅式换热器研究中,传热因子 j 和阻力因子 f 的定义方程为:

$$j = St Pr^{2/3} \quad (4)$$

$$f = \frac{\Delta p D_h}{2L \rho u^2} \quad (5)$$

式(4)中: Pr 为普朗特数, St 为斯坦顿数。

式(5)中: Δp 为压降, u 为流速, L 为流道长度, ρ 为流体密度, u 为流速。

$$Pr = \frac{\mu C_p}{K} \quad (6)$$

$$St = \frac{q_w}{C_p G (T_m - T_w)} \quad (7)$$

努塞尔数 Nu :

$$Nu = \frac{h D_h}{K} \quad (8)$$

式(6)、(7)、(8)中: μ 为流体动力粘度, C_p 为流体比热, K 为流体导热系数, q_w 为热流密度, G 为质量流速, T_m 为平均温度, T_w 为壁面温度, h 为对流传热系数。

2 网格无关性及模型验证

为验证计算模型的准确性和可靠性,首先基于文献[5]建立 11.1 平直翅片数值模型,网格数量分别采用 1205044、1723293、2367574、2914648、3651526、4195549、4964233 和 5010693 在雷诺数为 1400 时进行无关性验证,如图 4 所示。得出当网格数量高于 3651526 时,所得结果已经趋于平稳,因此选用更精细的 4195549 数量网格进行计算,而对于扰流柱和扰流片结构,其计算网格已分别达到 7092431 和 5920412,满足计算精度的要求。经过计算后与其实验数据进行对比,如图 5 所示。传热因子模拟结果均高于实验结果,阻力因子模拟结果均低于实验结果,推测偏差是由简化计算及恒定壁温的理想化条件导致。其中传热因子的平均误差为 6.6% ,阻力因子的平均误差为 -10.2% ,表明该数值模型具有一定的准确性,为新结构传热性能的研究和预测提供了依据。

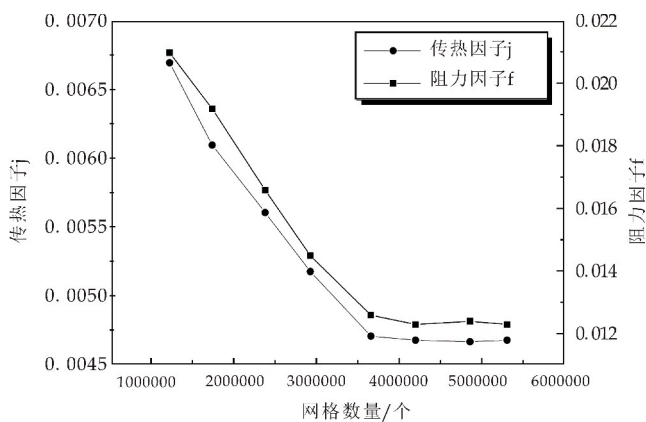


图 4 网格无关性验证曲线

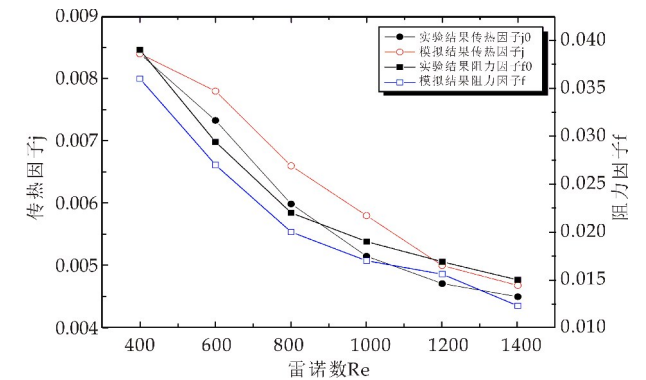


图 5 平直翅片数值结果与实验结果对比

3 计算结果及分析

3.1 温度场的分析

图 6、图 7、图 8 分别给出平直翅片、加扰流柱和扰流片结构的翅片流道在 $x=2\text{ mm}$ 处截面温度云图,可以看出在平直翅片中,靠近壁面处的流体温度远高于通道中心区域流体的温度,这是因为翅片上下壁面产生了边界层,阻碍了流体的进一步传热,而在加装扰流柱和扰流片结构的流道内,流体内部换热效果得到增强,流体中心区域温度明显上升,高于平直翅片内的温度,扰流结构能够增强对流体的扰动,使流体产生适量涡流,并周期性的阻碍边界层的稳定生成,因而强化了传热效果。

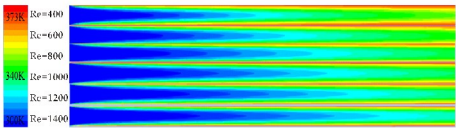


图 6 平直翅片流道温度分布图

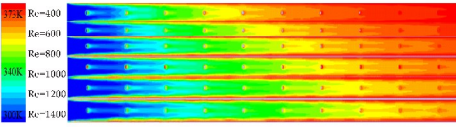


图 7 加扰流柱翅片流道温度分布图

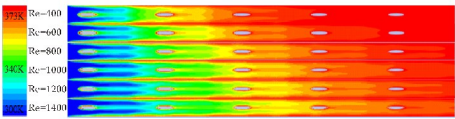


图 8 加扰流片翅片流道温度分布图

3.2 流场速度的分析

图 9 和图 10 为分别在 $x=1.9\text{ mm}$ 和 $y=4\text{ mm}$ 截面处雷诺数为 400 时的速度分布图,图 11 为速度矢量图.由图 9 和图 10 可以看出在流通截面减小时流体流速明显上升,在扰流结构与边界层接触部位,边界层的发展受到阻碍并变薄,因此边界层处的流动速度得到提升.当流通面积收缩和放大时,流体动能与压力能之间发生转换,通常这种变化是可逆的,但当流体经过收缩断面产生边界层分离,下游速度分布发生变化,动量速率变化从而引起相应的压力变化,而这也是换热器芯体压降产生的主要原因之一.图 11 显示了流体绕圆柱和扰流片的流动方向变化,可以看出在圆柱后部有少量流动脱离和漩涡产生,扰流片尾部则较为稳定。

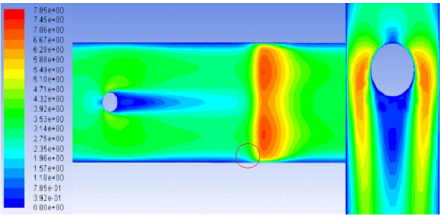


图 9 扰流柱结构流道速度分布图

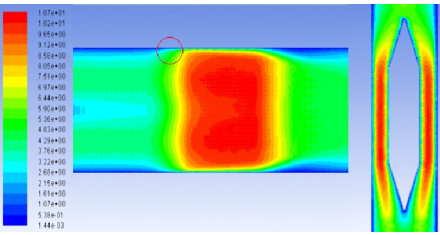


图 10 扰流片结构流道速度分布图

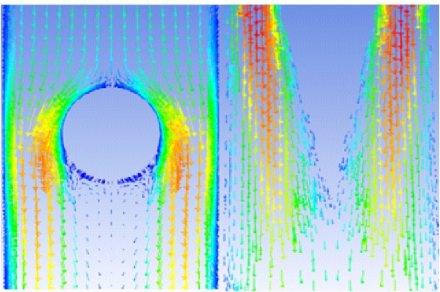


图 11 扰流结构速度分布图

3.3 翅片特性参数的分析

将模拟计算的结果进一步处理,可以得到三种翅片结构下的传热因子 j 和阻力因子 f 随雷诺数

变化的曲线,如图 12、图 13 所示. 三种结构产生的压降 Δp 随雷诺数的变化曲线如图 14 所示. 努塞尔数随雷诺数的变化曲线如图 15 所示.

由图 12 可以看出,新型翅片结构的传热因子均高于传统平直翅片,而当 Re 小于 900 时,扰流柱结构的传热因子大于扰流片结构,当 Re 大于 900 之后,扰流柱结构的传热因子小于扰流片结构. 三种翅片结构的传热因子都随着雷诺数的增大而降低. 由图 13 可以看出,阻力因子也都随着雷诺数的增大而降低,两种新型结构翅片的阻力因子也均高于传统平直翅片,其中扰流片结构的阻力因子最高.

对于压降而言,流体流入换热器芯体时,流通面积变化会导致压力能与动能的可逆转换,但边界层分离影响了下游速度的分布,从而导致动量速率和压力的变化. 该压力变化与流体与传热表面之间的粘性摩擦损失共同引起了压降的产生. 将板翅式换热器芯体进口压力损失 $\Delta p'$ 及芯体内压力损失 Δp_{cf} 加起来再减去出口压力回升 $\Delta p''$ 即可得换热器芯体的压降^[17]:

$$\Delta p_{core} = \Delta p' + \Delta p_{cf} - \Delta p'' \tag{9}$$

由图 14 可以看出,三种结构产生的压降均随着雷诺数增大而上升,扰流片结构产生压降最高,扰流柱结构次之,推测是由于二次传热表面积增加从而摩擦损失增加所致. 而平直翅片产生的压降整体较小,因此对于翅片的设计和选用需要考虑其传热性能和对压降带来的影响,根据不同的工况综合考虑.

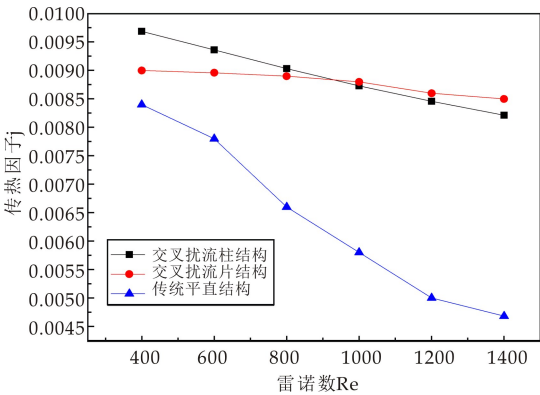


图 12 三种翅片传热因子随雷诺数变化曲线

图 15 表示三种结构下平均努塞尔数随雷诺数变化的曲线,努塞尔数均随雷诺数的增大而增大,两种新结构下的努塞尔数曲线很接近,表明这两种结构下对流换热强度基本相当,都高于传统平直翅片.

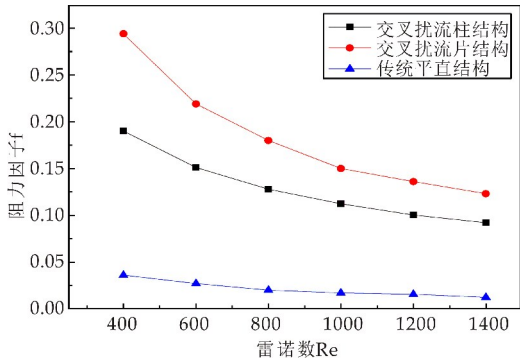


图 13 三种翅片阻力因子随雷诺数变化曲线

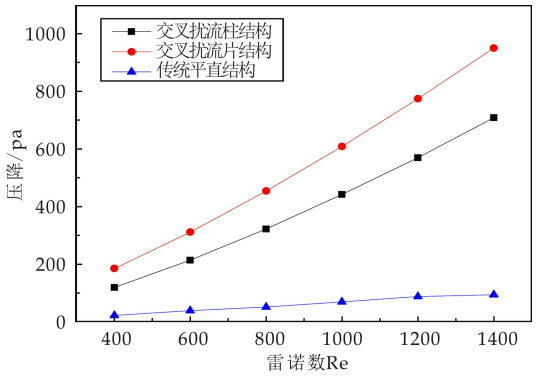


图 14 三种翅片压降随雷诺数变化曲线

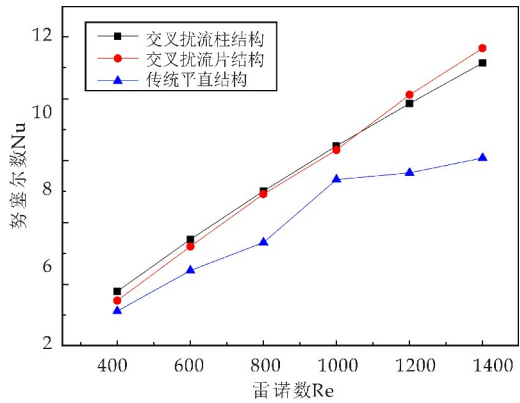


图 15 三种翅片努塞尔数随雷诺数变化曲线

3.4 新翅片结构 j 、 f 与 Re 关联式

根据新结构翅片在本文所研究雷诺数的范围内 j 因子和 f 因子的值,利用 Origin9.0 软件拟合出 j 因子和 f 因子与雷诺数 Re 的关联式.

对于添加扰流柱结构翅片:

$$j = 0.021\ 39Re^{-0.130\ 5} \tag{10}$$

$$f = 6.114\ 21Re^{-0.578\ 94} \tag{11}$$

对于添加扰流片结构翅片:

$$j = 0.01\ 188Re^{-0.044\ 86} \tag{12}$$

$$f = 20.319\ 22Re^{-0.707\ 43} \tag{13}$$

拟合式(10)、(11)、(12)、(13)的拟合度分别为 0.97、0.99、0.79、0.99,在低雷诺数范围内能够较准确的预测新结构翅片的性能.

4 结论

本实验采用数值模拟的方法建立了 11.1 平直翅片的计算模型,经过验证,该模型计算所得 j 因子和 f 因子平均误差为 6.6% 和 -10.2%,说明该模型在研究和预测改进翅片结构的传热性能上具有一定的准确性.并根据实验数据拟合了两种新结构翅片的 j 、 f 因子与雷诺数 Re 的关联式,在实验采用的雷诺数范围内能够准确完成对新结构的性能预测.

通过在平直翅片内部加装交叉扰流柱和扰流片结构可以对流体流动达到周期性的扰动,并且在一定程度上阻碍壁面边界层的稳定生成,边界层厚度减薄,扰流结构与壁面连接处的边界层速度得到提升,加剧了对流体的扰动使流体中心区域温度得到了上升,强化了传热效果.

三种结构的 j 因子和 f 因子均随着雷诺数的上升而下降.当雷诺数小于 900 时,扰流柱结构 j 因子高于扰流片结构;雷诺数大于 900 时,扰流片结构 j 因子高于扰流柱结构.阻力因子方面,扰流片结构的 f 因子大于扰流柱结构,传统平直翅片 f 因子最低.压降均随着雷诺数的增加而上升,扰流片结构的压降要高于扰流柱结构,在对不同结构翅片选用时,除了关注其传热效果之外,压降也是化工过程需要考虑的一个重要因素.

参考文献

- [1] 董其伍,张 垚. 换热器[M]. 北京:化学工业出版社,2009.
- [2] J. E Hesselgreaves. Rationalisation of second law analysis of heat exchangers[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer,2000,43(22):4 189-4 204.
- [3] Doohan R S,Kush P K,Maheshwari G. Exergy based optimization and experimental evaluation of plate fin heat ex-

changer[J]. Applied Thermal Engineering,2016,102:80-90.

- [4] 柳雄斌,过增元. 换热器性能分析新方法[J]. 物理学报,2009,58(7):4 766-4 771.
- [5] W. M. Kays,A. L. Lodon. 紧凑式热交换器[M]. 北京:科学出版社,1997.
- [6] M. Khoshvaght Aliabadi,F. Hormozi,A. Zamzamian. Role of channel shape on performance of plate-fin heat exchangers: Experimental assessment [J]. International Journal of Thermal Sciences,2014,79(5):183-193.
- [7] 文 键,李亚梅,王斯民,等. 板翅式换热器平直翅片表面流动及传热特性[J]. 化学工程,2012,40(10):25-28.
- [8] 董其伍,王 丹,刘敏珊,等. 板翅式换热器数值模拟研究[J]. 化工设备与管道,2008,45(2):25-27,34.
- [9] 董军启,陈江平,袁庆丰,等. 板翅换热器平直翅片的传热与阻力性能试验[J]. 农业机械学报,2007,38(8):53-56.
- [10] 孔松涛,董其伍,刘敏珊. 混沌流翅片的传热研究[J]. 化学工程,2007,35(9):17-20,28.
- [11] 刘景成,张树有,周智勇. 一种新型仿生翅片及其对流体流动与传热影响[J]. 机械工程学报,2015,51(12):161-169.
- [12] Juan Li,Xiang Ling,Hao Peng. Experimental study of boiling heat transfer and flow characteristics in fin channels with variable cross section[J]. Experimental Thermal and Fluid Science,2017,84:279-285.
- [13] 李 娟,凌 祥,彭 浩. 新型三角孔翅片的对流传热及压降特性[J]. 南京工业大学学报(自然科学版),2012,34(4):27-32.
- [14] 杨凤叶,赵鹏飞,周光辉. 新型变角度百叶窗翅片换热器的性能研究[J]. 低温与超导,2015,43(6):84-88.
- [15] Buyruk E,Karabulut K,Ömer Onur Karabulut. Three-dimensional numerical investigation of heat transfer for plate fin heat exchangers[J]. Heat & Mass Transfer,2013,49(6):817-826.
- [16] 陶文铨. 数值传热学[M]. 西安:西安交通大学出版社,2001.
- [17] 余建祖. 换热器原理与设计[M]. 北京:北京航空航天大学出版社,2006.

【责任编辑:陈 佳】

* 文章编号:2096-398X(2018)04-0141-06

纯电动教练车混合动力电源控制系统设计

孟彦京, 胡海斌, 李肖南

(陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:纯电动教练车采用蓄电池作为单一动力电源时,在动力性能、续航里程等方面存在着不足,很难满足高功率密度和高能量密度的要求,而蓄电池与超级电容在性能上具有很强的互补性.将能量密度高的蓄电池与功率密度高的超级电容通过 DC/DC 变换器连接到直流母线上构成电动教练车的混合动力电源系统,不仅使蓄电池能够避免大电流放电的冲击,延长蓄电池的使用寿命,而且使电动教练车供电系统能满足高能量密度的需求.仿真与实验结果表明,混合能源系统能够有效地增加电动教练车的续驶里程.

关键词:纯电动教练车; 超级电容; 混合电源; DC/DC 变换器

中图分类号:TM614 **文献标志码:**A

Design of hybrid power control system for pure learner-driver vehicle

MENG Yan-jing, HU Hai-bin, LI Xiao-nan

(College of Electrical and Information Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi' an 710021, China)

Abstract:Pure learn-driver vehicle battery as a single power supply,the dynamic performance,mileage and other aspects of the existing shortcomings,It is difficult to meet the requirements of high power density and high energy density,and the battery and super capacitor have strong complementary performance. The high energy density of the battery and high power density of the super capacitor is connected to the DC bus to form a composite energy system through DC/DC converter,which can avoid the high rate of current impact and extend the battery life,and can meet the demand of high energy density. The simulation and experimental results show that the hybrid energy system can effectively increase the driving range of the learner-driver vehicle.

Key words:pure learn-driver vehicle; super capacitor; hybrid power; DC/DC converter

0 引言

纯电动教练车是将传统燃油教练车的发动机更换为电动机,并保持其他结构不变,采用蓄电池

为其提供能源的一种节能型电动教练车.作为电动教练车的车载能源需要符合如下要求:(1)较高的比能量和比功率;(2)较长的使用寿命和低廉的成本^[1,2].

* 收稿日期:2018-01-19

基金项目:陕西省科技厅重点研发计划项目(2017GY-047)

作者简介:孟彦京(1956—),男,河北宁晋人,教授,博士生导师,研究方向:电力电子与电力传动、电机软启动与新能源技术

目前,纯电动教练车采用的是价格低廉的铅酸蓄电池,然而若只采用铅酸蓄电池来承担全部功率负荷,则对电池的寿命、电动教练车的性能以及续航里程等都有着很大的影响,同时可能因电池电量不足而导致电动教练车无法正常行驶,造成能源的浪费^[3].

针对上述问题,在满足车载能源的要求下,本文拟采用能量密度高的铅酸电池和功率密度高的超级电容两者并联使用作为纯电动教练车的储能单元^[4,5]. 由于蓄电池受电化学反应速率的限制,功率密度较小,当负载突变时,不能快速的吸收或释放目标功率,较难满足系统的动态要求;超级电容放电时内部发生的是物理变化,可以短时间提供较大功率,为其他设备提供缓存^[6-8]. 因此,利用超级电容与蓄电池性能上的互补性,充分发挥两者的优点,用适当的控制策略,能够有效的延长蓄电池的使用寿命,增加教练车的续航里程.

1 混合动力电源供电系统结构

混合动力电源系统结构如图 1 所示. 超级电容经过 DC/DC 变换器与蓄电池并联为电动教练车电机控制器提供动力. DC/DC 变换器是双向的,其拓扑结构采用升压斩波器和降压斩波器的反并联^[9],可控制超级电容处于充电模式或放电模式. 当电动车加速时,负载电流加大而超过某一值时,由超级电容经过 DC/DC 变换器提供瞬时功率,以便将蓄电池输出电流限制在某一范围内,避免蓄电池大电流放电;正常行驶时,负载电流较小,这时可完全由蓄电池提供负载全部电流;当电动教练车制动减速时,电机主要向超级电容回馈制动能量^[10].

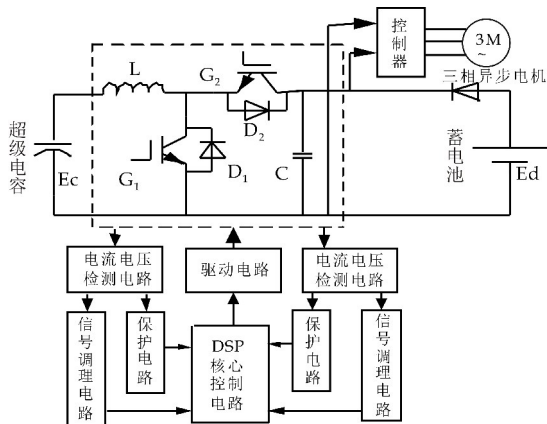


图 1 混合动力电源供电系统结构

在图 1 中, E_c 为超级电容, E_d 为蓄电池, 当电动教练车加速或者上坡时, 需要超级电容进行辅助提供能量, 这时双向 DC/DC 处于 BOOST 状态,

电流由低压侧流向高压侧, 开关管 G_1 为主功率元件, 采用 PWM 方式工作, G_2 保持截止, 利用体二极管 D_2 续流, G_1 与 G_2 开关互补, 实现同步整流, 以减小导通损耗; 当电动教练车制动减速时, 需要超级电容吸收制动能量, 双向 DC/DC 处于 BUCK 状态, G_2 为主功率元件, 采用 PWM 模式, G_1 处于关断状态, 同样与 G_2 处于互补工作方式.

图 1, 电流、电压检测电路检测超级电容、蓄电池及直流母线的电压和电流, 经过信号调理电路送往 DSP 转化为数字信号, DSP 驱动开关管 G_1 、 G_2 使双向 DC/DC 处于升压或降压状态. 系统在升降压过程中, 如果直流母线出现过压或过流情况, 将会使得电机无法正常工作, 并且会损坏系统硬件, 为了保护系统硬件不受到破坏, 需要对系统硬件做出保护.

2 混合动力电源工作模式

电动教练车混合动力电源系统有以下 3 种工作模式:

(1) 蓄电池单独驱动模式. 当电动教练车运行在怠速状态下时, 所需功率较小, 电动教练车大部分时间处于这种状态下, 由于蓄电池的能量密度高, 可完全能够承担长时间的负载需求. 同时, 蓄电池可在超级电容电压较低的情况下为超级电容充电.

(2) 蓄电池和超级电容混合驱动模式. 当电动教练车工作在起步、加速、上坡过程中, 需要满足电机短时间的大功率需求. 如果由蓄电池单独为电机提供功率需求, 过大的放电电流会对蓄电池寿命造成不可逆的影响, 同时也会降低蓄电池的放电效率^[11,12], 此时应由蓄电池和超级电容共同工作为电动教练车提供功率需求, 根据超级电容适合短时间大电流放电的特点, 可让超级电容提供部分电流, 从而减轻蓄电池的放电压力.

(3) 再生制动模式. 当电动教练车减速或下坡行驶时, 电动教练车处于再生制动模式, 电机处于发电状态, 当超级电容 SOC 低于设定 SOC 下限时, 让超级电容回收制动能量.

3 混合动力电源控制策略

本文中的混合动力电源控制系统是基于电流约束条件下的控制策略. 由于电动教练车加速、减速、爬坡等情况下, 负载电流变化较大^[13]. 当负载电流超过蓄电池最佳放电电流时, 为避免蓄电池电流过放影响蓄电池寿命, 由超级电容辅助提供部分

放电电流,来降低蓄电池的工作电流,起到保护蓄电池的作用^[14].

控制策略流程图如图 2 所示.图 2 中 P_{req} 为电动教练车的需求功率, $P_{req}>0$ 表示负载吸收能量, $P_{req}<0$ 表示负载回馈能量, P_{bat} 和 P_{uc} 分别表示蓄电池和超级电容输出功率, P_{bat_set} 表示蓄电池最佳放电电流情况下的输出功率, SOC_{uc} 和 SOC_{bat} 分别

表示超级电容和蓄电池荷电状态;如果回馈的能量不超过超级电容的饱和状态 SOC_{uc_max} ,则回馈的能量由超级电容回收;如果电动教练车负载需求功率 $P_{req}<P_{bat_set}$,则在蓄电池 SOC 不低于 SOC_{bat_min} 的情况下,所需功率完全由蓄电池提供;当需求功率高于 P_{bat_set} 时,所需功率由蓄电池和超级电容共同提供,蓄电池提供额定功率.

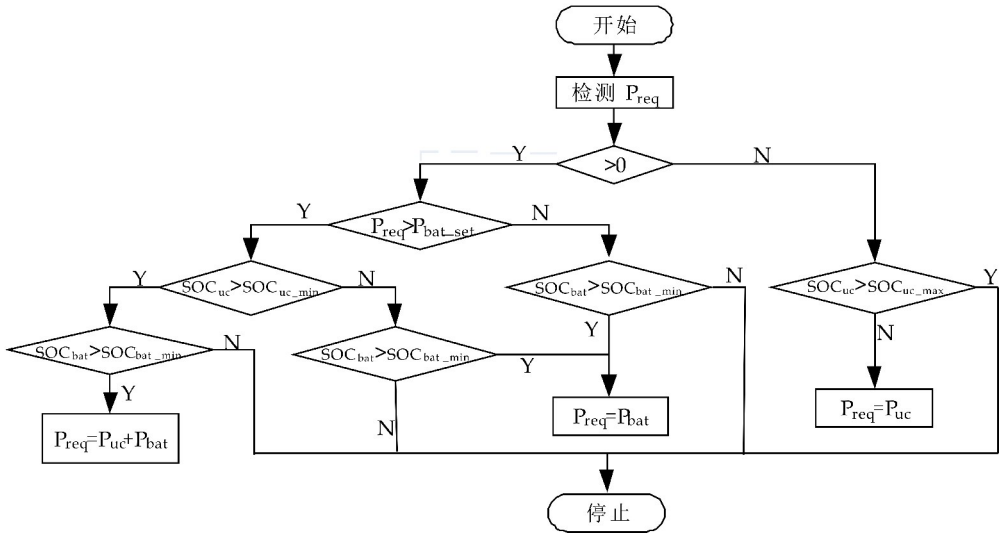


图 2 控制策略流程图

4 系统设计及仿真

4.1 电源参数计算

(1) 蓄电池选型

为了降低电动教练车的使用成本,选择价格便宜的铅酸动力电池作为电动教练车的主要能量来源,要满足电机平均功率 7.5 kW 的要求.根据选择的电机驱动器的电压要求,选择 6 个额定电压为 12 V 动力蓄电池串联,组成 72 V 电压,根据蓄电池特性,蓄电池平均放电电流为 0~2 C 范围内^[15],按平均放电电流 1 C,通过计算得到蓄电池容量应满足:

$$1C \times 72 \geq 7\,500 \quad (1)$$

可以得到蓄电池的容量约为 105AH.

(2) 超级电容选型

超级电容用来配合蓄电池在短时间内所需要的大功率需求.根据表 1 实际测得的电动车电流数据可知,在爬坡和换挡加速行驶时直流母线电流可达 36 A 左右,假设超级电容提供大电流的时间为 10 s,根据铅酸动力电池相关参数标准规定,蓄电池的最佳放电电流为 0.1~0.2 C^[16],即最佳放电电流为 10.5~21 A,选择蓄电池的最佳放电电流为 15 A,则蓄电池的额定功率大约为 1 100 W.本

设计采用 12 V 超级电容作为基本单元,单节超级电容的放电区间设为 6~12 V,由此可得超级电容能量计算式:

$$\frac{1}{2} N_c C_c (V_{\max}^2 - V_{\min}^2) \geq (P_{\max} - P_{bat}) \times t \quad (2)$$

式(2)中: N_c 为超级电容节数; C_c 为超级电容容量; V_{\max} 为超级电容单节最大电压,取 12 V; V_{\min} 为超级电容单节最小电压,取 6 V; P_{\max} 为负载峰值功率.

选择 12 V 超级电容模块为单体, N_c 为 4,计算可得超级电容的容量要在 69 F 以上.

表 1 电动车运行电流参数表

| 状态 | 1 档前进 怠速 | 1 档前进 半离合 | 1 档前进 半离合 拐弯 | 1 档倒车 半离合 拐弯 | 1 档上坡 | 2 档前进 怠速 | 2 档加速 前进 | 3 档加速 前进 |
|------|-------------|--------------|--------------------|--------------------|-------|-------------|-------------|-------------|
| 电流/A | 8~10 | 10~12 | 10~17 | 17~22 | 30~36 | 20~23 | 27~30 | 32~36 |

4.2 系统仿真

在 Matlab/Simulink 中建立混合电源控制系统模型,仿真参数如下:

蓄电池额定电压 72 V,内阻 0.06 Ω,额定容量 105 Ah,超级电容电压 24~48 V,额定容量 90 F,DC/DC 变换器中储能电感 100×10^{-6} H,开关频率 20 KHz.系统仿真如图 3 所示.

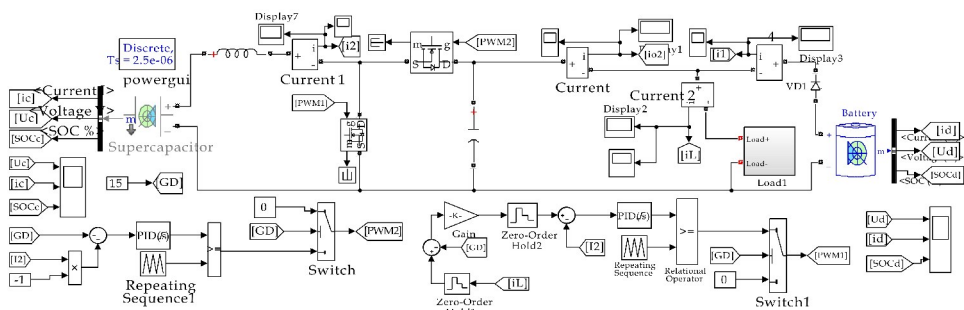


图 3 系统仿真

(1) 超级电容预充电模式

当电动教练车电机工作在小功率状态下,且超级电容 SOC 较低时,这时蓄电池对超级电容充电,假设超级电容初始电压为 24 V,蓄电池初始电压为 72 V,初始 SOC 为 80%。蓄电池最佳放电电流为 0.1~0.2 C 之间,则放电电流为 10.5~21 A,取蓄电池额定放电电流为 15 A,电动教练车 1 档行驶的平均电流为 12 A,根据功率守恒可得超级电容的充电电流为 9 A,对系统进行仿真可得超级电容的充电电流、电压和 SOC 波形,如图 4 所示。

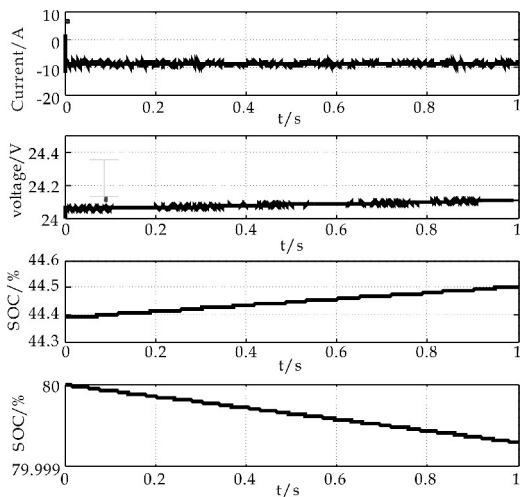


图 4 超级电容预充电波形图

由图 4 可以看出,当超级电容电压过低时,蓄电池超级电容充电时,充电电流为 9 A,超级电容电压 U_c 从初始的 24 V 逐渐增大, SOC_c 也从开始的 44.4% 逐渐变大,而蓄电池 SOC_d 从初始的 80% 逐渐降低。

(2) 混合电源供电模式

电动教练车行驶工况复杂,负载电流变化范围较大,将电机及电控制器等效成负载。仿真图 3 中 i_L 为负载电流, i_1 为蓄电池提供的电流, i_2 为超级电容输入 DC/DC 变换器的电流, i_{o2} 为 DC/DC 变换器输出的电流。根据表 1 可知,电动教练车在 1 档怠速运行时,负载电流最大为 10 A,2 档加速行

驶时最大为 30 A,上坡及 3 档加速行驶时电流最大为 36 A,仿真中用断路器切电阻来模拟电动教练车负载电流变化情况。

系统中负载电流、超级电容和蓄电池电流变化波形如图 5 所示。由图 5 可知,负载电流 i_L 初始值为 10 A,0.5 s 时负载电流变化为 30 A,1 s 时负载电流变化为 36 A;在 0.5 s 之前,负载电流小于设定 15 A,蓄电池 i_1 提供负载全部电流,超级电容不提供电流;0.5 s 后负载电流大于设定值 15 A,蓄电池电流 i_1 随负载电流变大也突然变大,后经过 0.5 s 逐渐降低稳定为设定 15 A 大小,剩余电流由超级电容电流 i_{o2} 提供,而超级电容提供电流 i_{o2} 也逐渐升高;1 s 后负载电流再次变化为 36 A,此时蓄电池仍然能够稳定提供 15 A 电流,超级电容提供剩余 21 A 电流。可见,仿真系统验证了上述控制策略的可行性。

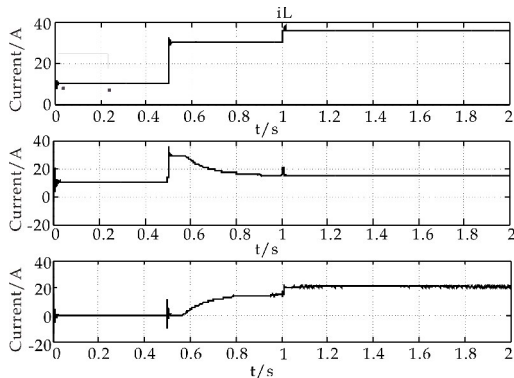


图 5 复合能源电流波形图

(3) 制动模式

理论上,当电动教练车刹车时,电机有回馈能量,此时电动教练车工作在制动模式,将超级电容侧给定的电流反向,就得到制动模式仿真,实际上,制动时,电机回馈的能量微弱,几乎可以忽略不计。

5 充电与放电实验

在仿真实验的基础设计系统硬件电路,系统硬

件主要部分是 DC/DC 变换器,包括主电路、开关管驱动电路、继电器驱动电路、系统过压过流保护电路、电压电流采集及调理电路,实物图如图 6 所示。

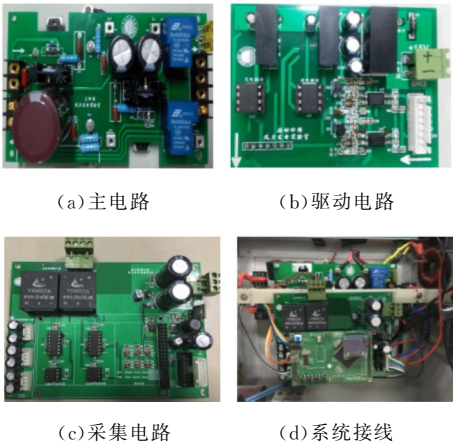
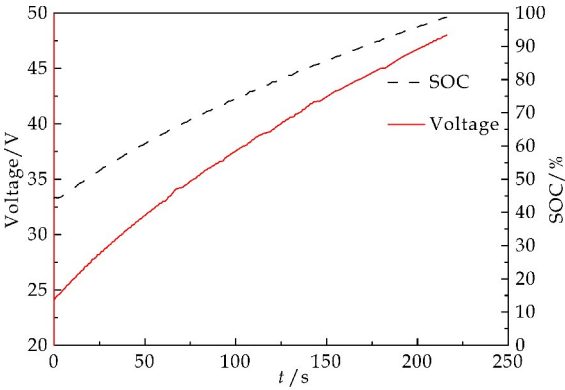
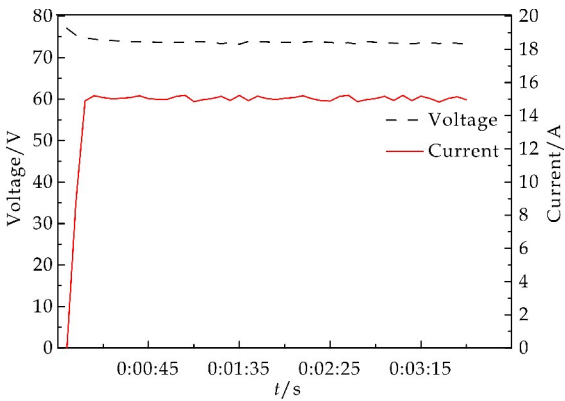


图 6 系统硬件图

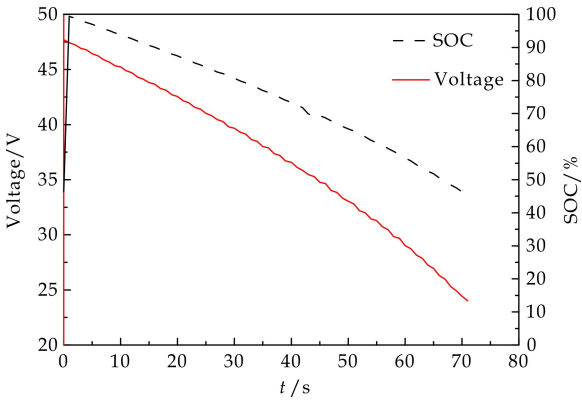
将采集到的超级电容和蓄电池的电压、电量、充放电电流等数据通过 RS-485 通讯模块传送到 PC 机,得到预充电模式下的超级电容电压、SOC 变化曲线和蓄电池放电电流和电压变化曲线分别如图 7(a)、图 7(b)所示,混合供电模式下超级电容的电压和 SOC 变化曲线如图 7(c)所示。



(a) 超级电容充电变化曲线



(b) 蓄电池放电变化曲线



(c) 超级电容放电变化曲线

图 7 超级电容和蓄电池变化曲线

用电阻模拟电动教练车负载,对蓄电池单独供电情况下和与超级电容混合供电状况下的放电电流数据进行测试,单独供电情况下,蓄电池放电电流 31 A,混合状态下蓄电池放电电流为 15 A,分别得到蓄电池充满电情况下 15 A 和 31 A 放电状态下的放电时间和放电效率数据,如表 2 所示。

表 2 蓄电池充放电数据

| 编号 | 充入容量 /Ah | 放电电流 /A | 放出容量 /Ah | 放电时间 /h | 效率 /% |
|----|----------|---------|----------|---------|-------|
| 1 | 99.1 | 15 | 72.4 | 4.9 | 70.3 |
| 2 | 99.2 | 15 | 65.9 | 4.5 | 66.4 |
| 3 | 99.1 | 15 | 69 | 4.7 | 69.6 |
| 4 | 91.2 | 31 | 58 | 1.9 | 63.7 |
| 5 | 91.1 | 31 | 55.2 | 1.8 | 60.0 |
| 6 | 91.2 | 31 | 48.3 | 1.6 | 53.0 |

蓄电池单独供电时,放电电流大,采用超级电容-蓄电池混合供电时可减小蓄电池放电电流的输出;从表 2 可知,混合电源供电时蓄电池的放电时长和效率均高出蓄电池单独放电时的放电时长和效率,从而在一定程度上保护了蓄电池的使用寿命,增加电动教练车续驶里程。

6 结论

根据电动教练车的工作特性,分析电动教练采用蓄电池单一供电的不足以及应用超级电容的优点,将蓄电池和超级电容组合成电动教练车混合电源供电系统,使整个系统具有如下优点:

- (1) 整个系统具有高能量密度和高功率密度的特点;
- (2) 解决了电动教练车运行时间短的问题;
- (3) 超级电容的补充减轻了蓄电池持续大电流放电的压力,保证了蓄电池始终工作在最佳状态,可延长蓄电池的工作寿命。

参考文献

[1] 刘 博. 混合动力车用复合电源控制策略的研究[D]. 长春: 吉林大学, 2006.

[2] 张 靖. 超级电容蓄电池复合电源的研究与仿真[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2005.

[3] 盘朝奉, 何志刚, 张德望. 复合电源电动汽车动力系统建模与仿真[J]. 广西大学学报(自然科学版), 2012, 37(2): 284-290.

[4] Bian Y, Zhu L, Lan H, et al. Regenerative braking strategy for motor hoist by ultracapacitor[J]. Chinese Journal of Mechanical Engineering, 2012, 25(2): 377-384

[5] Amari Mansour, Bacha Faouzi, Ghouili Jamel. Design and analysis of a high frequency DC-DC converters for fuel cell and super-capacitor used in electrical vehicle[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(3): 1 580-1 592.

[6] 张纯江, 董 杰, 刘 君. 蓄电池与超级电容混合储能系统的控制策略[J]. 电工技术学报, 2014, 29(4): 334-340.

[7] Liu Jianye, Jiang Shanshan, Tian Changge. Study on hybrid energy storage system of super-capacitors and batteries[J]. Advanced Materials Research, 2013, 2 584(765): 2 435-2 438.

[8] 孙小龙. 电动汽车混合电源控制方法的研究[D]. 阜新: 辽宁工程技术大学, 2015.

[9] Kosenko R, Liivik L, Chub A, et al. Comparative analysis of semiconductor power losses of galvanically isolated quasi-z-source and full-bridge boost DC-DC converters[J]. Electrical, Control and Communication Engineering, 2015, 8(1): 5-12.

[10] 周美兰, 赵立萍. 电动汽车复合储能系统的能量控制策略与仿真[J]. 哈尔滨理工大学学报, 2016, 21(3): 8-12, 18.

[11] 白 冲. 充放电控制策略对蓄电池效率和寿命的影响研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2016.

[12] 郝晓红, 钦建峰, 王金都, 等. 新能源系统储能用铅酸电池使用寿命的影响因素分析[J]. 能源工程, 2012(4): 10-14.

[13] 余开江, 康龙云. 复合能源电动汽车双向 DC 变换器控制研究[J]. 电气传动, 2011, 41(2): 19-22.

[14] 徐剑鸣, 康龙云, 温懋勤. 电动汽车复合能源系统设计[J]. 电力系统自动化, 2012, 36(3): 60-64, 70.

[15] 董昊龙. 纯电动车复合电源系统及其管理策略研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2013.

[16] 郑茂俊. 通讯用铅酸蓄电池优化维护及修复方法研究[D]. 西安: 西安电子科技大学, 2014.

【责任编辑: 蒋亚儒】

(上接第 134 页)

着烧结温度的升高而降低, 是因为随着烧结温度的提高, 复合涂层粉末的熔融状态好, 有利于 PTFE 流向复合涂层表面, 所以涂层的表面摩擦性能好.

(3) 控制压制压力和烧结温度一定时, 结晶时间从 10 min 增加到 70 min, 聚醚醚酮复合涂层结晶度和维氏硬度持续增大, 原因是更多的 PTFE 和石墨流向表面; 维氏硬度变化不大; 摩擦因数随着烧结温度的升高而降低, 也是因为压力将涂层表面的 PTFE 和石墨的成分增大, 使其的摩擦性能变好, 摩擦因数降低.

参考文献

[1] 祝世洋. 聚醚醚酮基高性能涂料的制备及性能研究[D]. 长春: 吉林大学, 2014.

[2] 王 哲, 杨立军, 王 涛, 等. 聚醚醚酮基复合涂层的研究[J]. 塑料工业, 2017, 45(3): 161-164.

[3] 祝世洋, 张云鹤, 李庆伟, 等. 静电粉末喷涂法制备不同熔融指数聚醚醚酮涂层的机械和摩擦学性能[J]. 高等学校化学学报, 2014, 35(5): 1 075-1 079.

[4] 严敏航. 热障涂层分层断裂有限元分析[D]. 西安: 西安科技大学, 2015.

[5] 夏 铭, 王泽华, 周泽华, 等. 氮化钛/氧化钛复相陶瓷涂层的干滑动摩擦磨损性能[J]. 表面技术, 2015, 44(11): 52-58.

[6] 马礼敦. 几种 X 射线衍射仪及 X 射线荧光光谱仪[J]. 分析测试通报, 1986, 5(3): 29-34.

[7] 任 强, 武秀兰, 吴建鹏. XRD 在无机材料结晶度测定中的应用[J]. 陶瓷科学与艺术, 2003(3): 18-20.

[8] 闫鹏涛, 李文科, 王永鹏, 等. 聚醚醚酮复合材料表面生物活性涂层的制备与性能[J]. 高等学校化学学报, 2013, 34(7): 1 782-1 787.

[9] 杨立军, 王 哲, 王 涛. 聚醚醚酮改性及其涂层的研究与发展[J]. 塑料工业, 2017, 45(2): 15-20.

【责任编辑: 蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2018)04-0147-06

基于时-频分析方法的具有时变特性 电力系统谐波分析方法研究

周 强, 张瑞瑞, 陈 晗

(陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:针对传统傅里叶变换方法因不具有时间分辨率且抗噪能力弱,而无法实时有效的分析电网谐波成分的问题,本文利用小波变换、小波包变换和短时傅里叶变换等方法的强大时频分析能力,将含有噪声且具有时变性的电力谐波映射到“时间-频率-幅值”的三维空间进行分析,从这些方法的实时性、时分辨率、频分辨率和抗噪能力等几个方面展开研究,探索分析电力系统谐波的最佳方法.研究表明:短时傅里叶变换在分析电力系统谐波时具有优越性,可以成为实践中分析电力系统谐波的有效方法.

关键词:电力谐波分析; 时-频分析; 时变信号

中图分类号:TM935 **文献标志码:** A

Analyzing for power system harmonics with time-varying characteristics based on time-frequency analysis method

ZHOU Qiang, ZHANG Rui-rui, CHEN Han

(College of Electrical and Information Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi' an 710021, China)

Abstract:In view of the traditional Fourier transform method,the problem of the harmonic components of the power grid cannot be analyzed in real time because of the lack of time resolution and the weak ability to resist noise. The powerful time-frequency method of wavelet transform,wavelet packet transform and short-time Fourier transform analysis is exploited to map the power harmonic with noise and time varying to the three-dimensional space of "time frequency amplitude". And studies are conducted from the aspects of real-time,time resolution,frequency resolution and noise immunity to explore the best method to analyze harmonic analysis in power system. The research shows that the advantage of short time Fourier transform in analyzing harmonic of power system can be an effective method to analyze harmonic in power system.

Key words:power harmonic analysis; time-frequency analysis; time-varying signal

* 收稿日期:2018-01-03

基金项目:陕西省科技厅科技攻关计划项目(2016GY-005); 陕西省教育厅专项科研计划项目(16JK1105); 陕西省大学生创新创业训练计划项目(201610708016)

作者简介:周 强(1969—),男,重庆人,教授,博士,研究方向:非平稳随机信号分析、图像处理技术

0 引言

电力系统中谐波是影响电能质量的重要因素,谐波使得电网电能的有效含量降低,使电气设备过热、产生振动和噪声,缩短用电设备的使用寿命等^[1].因此,对谐波的研究以及治理已成为了一个具有重要意义的课题.

治理电力系统谐波的前提是实时、准确的分析出谐波中不同成分的种类和含量.由于电力系统谐波常常是一个时变信号,同时电网中含有大量的具有非平稳随机特性的噪声干扰,目前广泛使用的傅里叶变换不能准确地从噪声干扰中提取谐波信号,更重要的是傅里叶变换是将整个时间域上的信号投影到频率域,它不具有时间分辨率,无法及时地反映发生时变的谐波成分.

针对这一问题,本文利用小波变换、小波包变换和短时傅里叶变换分析等同时具有时间和频率分析能力的时-频分析方法,将含有噪声且具有时变性的电力谐波映射到“时间-频率-幅值”的三维空间进行分析,从这些分析方法的准确性、时-频分辨率、抗噪能力等几个方面展开研究对比,探索分析电力系统谐波的最佳方法.研究表明:短时傅里叶变换在分析电力系统谐波时具有优越性,可以成为实践中分析电力系统谐波的有效方法.

1 电网谐波及噪声成分

随着越来越多的非线性用电设备的使用,电网中谐波的种类和含量越来越多,对电力系统造成的危害也不断加大,其中电力系统中谐波主要包括整次谐波、间次谐波和分数谐波等,它们主要由发电设备、输配电设备和电力系统非线性负载三方面引起.由于发电机沿转子与定子之间气隙的磁通分布曲线不是完善的正弦波,导致发电机产生的电压波形不可能是完全不失真的正弦波,特别是转子与定子之间的气隙未能调整对称时,其输出的电压波形更会严重畸变^[2].输配电设备的谐波主要来源于电力变压器,其铁芯大多工作于非线性的饱和状态,使得工作时的磁化电流为尖顶波形,从而产生奇次谐波.除此以外,电力系统中以电力电子装置为代表的非线性负载的使用所产生的谐波也占有越来越大的比重^[3],如晶闸管整流设备的广泛使用在对电信号变换的同时给电网中留下大量的谐波分量^[4].此外变频装置因大多是靠相位控制,谐波成分比较复杂,除了整次谐波之外,还会产生一定含量的分数谐波,对电网谐波的影响也越来越大.

针对此问题,国家在国标《GB14549-93 电能质量 公用电网谐波》中规定了电网中 50 Hz 工频及其 2~25 次谐波以内的谐波电流允许值,并明确指出测量谐波含量时一般注重第 2 到第 19 次谐波含量,为电力系统谐波分析的着重点指明方向.

对于复杂周期信号,当其幅值变化 1%、频率变化 0.5 Hz 或相位改变 0.1 π % 时称该信号发生时变.电力系统中电力变压器和电力电子装置工作参数的时变性,会造成电力系统主要谐波成分的时变.此外在分析电网中谐波含量时由于电网中含有大量高频噪声干扰,高频噪声频率大多指在 200 KHz 以下叠加在电力系统的相线、中性线或信号线中的噪声,这些都增加了对电网谐波成分准确分析及谐波时频分辨的难度.

电力系统中噪声干扰主要由操作、耦合和地磁引起的干扰、直流和厂用电系统操作引起的干扰以及大规模集成电路工作室引起的干扰等造成.电力系统噪声不仅危害巨大,例如由浪涌电压和高频振荡电流产生的噪声幅值大,易对电子装置产生噪声干扰,而由触电通断变化瞬间产生的高频噪声,经导线分布电容和绝缘电阻等侵入数字逻辑系统,会导致用电设备系统逻辑紊乱,甚至产生误动作^[5],而且噪声的频率成分丰富且很不稳定.

因此,电力系统谐波分析困难,不只因为电力系统中含有各次时变的谐波信号,同时电网随机噪声也增加了电网谐波分析的难度,为此建立电力系统谐波信号为 $s(t)$ 数学模型

$$s(t) = N(t) + \omega(t) + n(t) \quad (1)$$

式(1)中: $N(t)$ 为电网基波信号, $\omega(t)$ 为谐波信号, $n(t)$ 为电网噪声信号. $N(t)$ 和 $\omega(t)$ 都是时变模型, $n(t)$ 是一个非平稳的随机信号.为了克服数学模型时变性和非平稳随机性造成的分析困难,本文使用时-频分析的各种方法对电力谐波进行实时分析.

2 电网谐波分析方法

时-频分析,是处理时变非平稳信号的有力工具.本文使用时-频分析工具将电力系统谐波信号投影到时间-频率-幅值的三维空间进行分析,以克服传统傅里叶变换的时-频局限性.

时-频分析主要包括短时傅里叶变换(STFT)、连续小波变换、小波包变换、希尔伯特黄金变换、Wigner-Ville 变换和 S 变换以及广义 S 变换等,本文主要通过时-频分析的小波变换、小波包变换和短时傅里叶变换三种方法对电力系统谐波进行分

析.

2.1 基于小波变换的分析方法

小波变换的本质是平稳信号的变化给其加上宽度可自行调节的窗口^[6],再进行变换处理.小波函数的确切定义为:设 $\psi(t) \in L^2(R)$, $L^2(R)$ 是一个平方可积空间,若其傅里叶变换 $\psi(\omega)$ 满足小波函数的可容许条件:

$$C_\psi = \int_R \frac{|\psi(\omega)|^2}{|\omega|} d\omega < \infty \quad (2)$$

则称 $\psi(t)$ 为一个基本小波或者小波母函数^[7].

将小波母函数 $\psi(t)$ 进行伸缩和平移,就可以得到函数 $\psi_{\alpha,\tau}(t)$:

$$\psi_{\alpha,\tau}(t) = \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \psi\left(\frac{t-\tau}{\alpha}\right) \quad \alpha, \tau \in R; \alpha > 0 \quad (3)$$

式(3)中: α 为伸缩因子, τ 为平移因子, $\psi_{\alpha,\tau}(t)$ 为依赖于参数 α, τ 的小波基函数^[8].

本文利用公式(3)中的母小波,对公式(1)的电力系统模型进行连续小波变换(CWT),如式(4)所示.

$$WT_s(\alpha, \tau) = \langle s(t), \psi_{\alpha,\tau}(t) \rangle =$$

$$\frac{1}{\sqrt{\alpha}} \int_R s(t) \psi^* \left(\frac{t-\tau}{\alpha} \right) dt =$$

$$\frac{1}{\sqrt{\alpha}} \int_R [N(t) + \omega(t) + n(t)] \psi^* \left(\frac{t-\tau}{\alpha} \right) dt =$$

$$\frac{1}{\sqrt{\alpha}} \int_R N(t) \psi^* \left(\frac{t-\tau}{\alpha} \right) dt +$$

$$\frac{1}{\sqrt{\alpha}} \int_R \omega(t) \psi^* \left(\frac{t-\tau}{\alpha} \right) dt +$$

$$\frac{1}{\sqrt{\alpha}} \int_R n(t) \psi^* \left(\frac{t-\tau}{\alpha} \right) dt =$$

$$WT_{s_N}(\alpha, \tau) + WT_{s_\omega}(\alpha, \tau) + WT_{s_n}(\alpha, \tau) \quad (4)$$

由公式(2)、(3)可往往见,连续小波变换与传统傅里叶变换相比,小波基有两个参变量:频率域中的伸缩因子 $\alpha(=1/f)$ 和时间域中的平移因子 τ ,电力谐波函数中的各种成分(基波、谐波和噪声)在经过小波变换时其原来的时间函数分别投射成了小波变换中的时间、尺度函数,而 α 和 τ 的伸缩平移性保证了该分析过程的时间分辨率和频率分辨率,所以对时变信号进行连续小波变换能很好地分析其在时间和频率上的变化^[9].但是,由于公式(3)中的母小波可能不具有正交性, $\omega(t)$ 的小波谱 $WT_{s_\omega}(\alpha, \tau)$ 会受到 $n(t)$ 的小波谱 $WT_{s_n}(\alpha, \tau)$ 干扰,即该方法的抗干扰性略显不足.

2.2 基于小波包变换的分析方法

连续小波变换具有频率分辨率不均匀的特点

(低频分辨率高,高频分辨率低)^[10].小波分析的方法一般是把低频系数分解成两部分:近似系数和细节系数,之后再将近似系数进一步分解成两部分,但对细节系数不再进行处理,而小波包变换如图 1 的小波包二叉树所示.会同时对细节系数进行细分处理^[11],因此使用小波包变换在处理一维信号时能产生完整的二叉树,大大提高了信号时频的分辨率^[12,13].

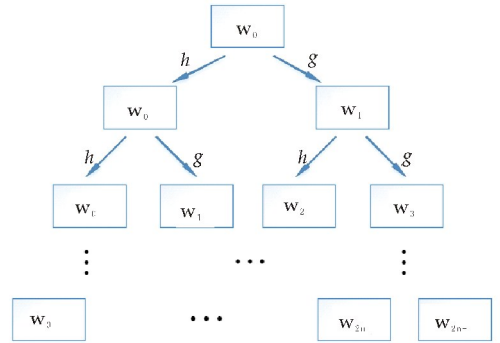


图 1 小波包变换二叉树

给出小波包变换的定义:由已知的正交尺度函数 $\phi(t)$ 和小波函数 $\psi(t)$ 有

$$\phi(t) = \sqrt{2} \sum_k h_k \phi(2t - k) \quad (5)$$

$$\psi(t) = \sqrt{2} \sum_k g_k \phi(2t - k) \quad (6)$$

以及图 1 小波包二叉树所示,小波包变换的分解关系为:

$$\omega_{2n}(t) = \sqrt{2} \sum_{k \in Z} h_k \omega_n(2t - k) \quad (7)$$

$$\omega_{2n+1}(t) = \sqrt{2} \sum_{k \in Z} g_k \omega_n(2t - k) \quad (8)$$

式(7)中: h_k 为正交尺度函数的滤波器系数.

式(8)中: g_k 是小波函数的滤波器系数^[14], n, k 为整数, Z 为整数集.

当 $n=0$ 时, $\omega_0(t) = \phi(t)$, $\omega_1(t) = \psi(t)$. 以上定义的函数集合 $\{\omega_n(t)\}_{n \in Z}$ 为由正交尺度变换 $\omega_0(t) = \phi(t)$ 所确定的小波包,即

$$\{\omega_n(t)\} = \{\omega_0(t), \omega_1(t), \dots, \omega_{2^n}(t)\} = \{\phi(t), \psi(t), \dots, \phi(2^n t), \psi(2^n t)\} \quad (9)$$

因此小波包 $\{\omega_n(t)\}_{n \in Z}$ 是包含尺度函数 $\omega_0(t)$ 和小波母函数 $\omega_1(t)$ 在内的具有一定联系的函数的集合^[15].本文使用小波包变换分析电力系统谐波信号,如式(10)所示.

$$WPT_{\{\omega_n\}}(\alpha, \tau) = \langle s(t), \{\omega_n(t)\} \rangle =$$

$$\frac{1}{\sqrt{\alpha}} \int_R s(t) \{\omega_n(\alpha, \tau, t)\} dt =$$

$$\frac{1}{\sqrt{\alpha}} \int_R [N(t) + \omega(t) + n(t)] \{\omega_n(\alpha, \tau, t)\} dt =$$

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \int_R N(t) \{\omega_n(\alpha, \tau, t)\} dt + \\ & \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \int_R \omega(t) \{\omega_n(\alpha, \tau, t)\} dt + \\ & \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \int_R n(t) \{\omega_n(\alpha, \tau, t)\} dt = \\ & WPT_{\{\omega_n\}_{-N}}(\alpha, \tau) + WPT_{\{\omega_n\}_{-\omega}}(\alpha, \tau) + \\ & WPT_{\{\omega_n\}_{-n}}(\alpha, \tau) \end{aligned} \quad (10)$$

与小波变换相比,小波包变换具有相同的时间分辨率和更强的频率分辨率(其高频分辨率显著强于前者),能有效地分析具有时变性的电力系统谐波信号的时-频特性.但是由于构造的正交尺度函数的复杂性,使得该方法的运算量巨大.

2.3 短时傅里叶变换的分析方法

短时傅里叶变换是非平稳信号分析中使用的最广泛的方法之一.由于传统傅里叶变换分析信号时只能假设原始信号是周期变化的,所以传统傅里叶变换不能用于对非周期信号或者非平稳信号的分析,短时傅里叶变换的思想是对非平稳信号进行加窗,把信号分解成很多小的时间间隔近似成若干段平稳信号的叠加,再分别对每一段近似的平稳信号进行傅里叶分解^[16],短时傅里叶变换既解决了传统傅里叶变换没有时间分辨率的问题,也解决了小波变换在频域上的混叠问题.

对给定的电力系统谐波信号 $s(t)$,通过窗函数 $h(t)$ 定义新的信号 $s_i(\tau)$:

$$\begin{aligned} s_i(\tau) &= s(\tau)h(\tau - t) = \\ [N(\tau) + \omega(\tau) + n(\tau)]h(\tau - t) \end{aligned} \quad (11)$$

它是以 t 为参数的时段 τ 的函数,是原信号在 t 时刻附近 τ 时段的成分.对新信号做傅里叶变换,结果称为原信号的短时傅里叶变换,即

$$\begin{aligned} S_i(\omega) &= STFT[s(t)] = S_i(s_i(\tau)) = \\ \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int s(\tau)h(\tau - t)e^{-j\omega\tau} d\tau &= \\ \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int N(\tau)h(\tau - t)e^{-j\omega\tau} d\tau + \\ \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int \omega(\tau)h(\tau - t)e^{-j\omega\tau} d\tau + \\ \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int n(\tau)h(\tau - t)e^{-j\omega\tau} d\tau &= \\ STFT[N(t)] + STFT[\omega(t)] + STFT[n(t)] \end{aligned} \quad (12)$$

式(12)中:脚标 τ 表示傅里叶算子 F 对应的积分变量.由于新信号 $s_i(\tau)$ 突出了原信号 $s(t)$ 在 t 时刻附近一个时段的特性,所以新信号的傅里叶变换反映了原信号在该时段的频率分布状况^[17,18].

由公式(12)可知,短时傅里叶变换同样能够完成电力系统谐波信号的时频分析过程,与前两种时频分析方法相比,短时傅里叶变换的抗噪能力较为突出,频率分辨率因其母函数(正弦函数)与被分析谐波的一致性而较前两种方法好,只是由于其尺度伸缩性不够灵活,其时间分辨率略显不足.本文将通过以下仿真验证这些结论.

3 仿真分析

3.1 电网信号模拟

在实际的电网中,电流成分主要包括包含基波(50 Hz)在内的奇次谐波和叠加一些频率随时间变化的非平稳信号构成,同时由于线路传输,供电设备不平衡等造成电网中时刻叠加着大量的高频噪声信号.

根据实际的电力系统,模拟仿真信号选用基波为 50 Hz 的正弦波,叠加 3、5、7、9、11、15 次稳态谐波,在此基础上增加三个频率突变时间点,用于检验三种分析方法的时间分辨效果,依次为:350 Hz 到 450 Hz 随时间变化生成的频率渐变的谐波信号,时间点为 0.333 s 和 0.667 s,与 750 Hz 突变为随时间增加能量指数增加的 850 Hz 谐波信号,突变时间点设置在 0.500 s 处,同时叠加基波信号的 1/30 幅值的白噪声信号作为高频噪声信号.因此,模拟电网信号表达式为:

$$s(t) = s_1(t) + 80s_2(t) + 80s_3(t) + 10s_4(t) \quad (13)$$

其中:

$$\begin{aligned} s_1(t) &= 300\sin(50 * 2\pi t + 0.1\pi) + \\ & 150\sin(150 * 2\pi t + 0.2\pi) + \\ & 100\sin(250 * 2\pi t + 0.3\pi) + \\ & \sin(550 * 2\pi t + 0.1\pi) + \end{aligned} \quad (14)$$

$$s_2(t) = \begin{cases} \sin(350 * 2\pi t), (0s \leq t \leq \frac{1}{3}s) \\ 5 * y(t), (\frac{1}{3}s < t \leq \frac{2}{3}s) \\ \sin(450 * 2\pi t), (\frac{2}{3}s < t \leq 1s) \end{cases} \quad (15)$$

式(15)中: $y(t)$ 在时间 $(\frac{1}{3}s < t \leq \frac{2}{3}s)$ 内频率从 350 Hz 到 450 Hz 连续变化的函数.

$$s_3(t) = \begin{cases} \sin(750 * 2\pi t + 0.6\pi), (0s \leq t \leq \frac{1}{2}s) \\ \sin(850 * 2\pi t) * (e^t - 1), (\frac{1}{2}s < t \leq 1s) \end{cases} \quad (16)$$

$s_4(t)$ 是一幅值为 10 的高频噪声信号.

上述模拟电力系统谐波信号时域的波形图如

图 2 所示.

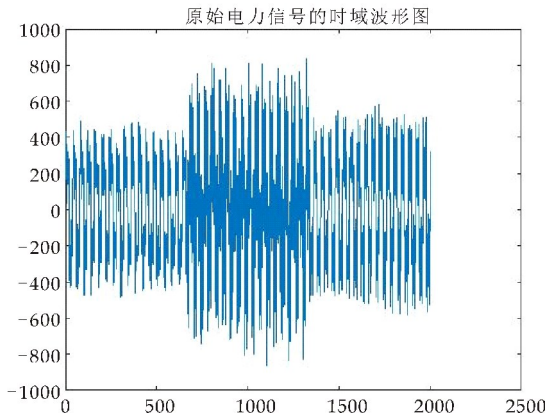
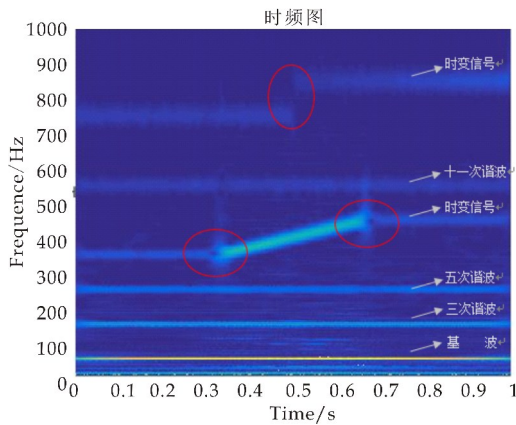


图 2 原始电力信号的时域波形图

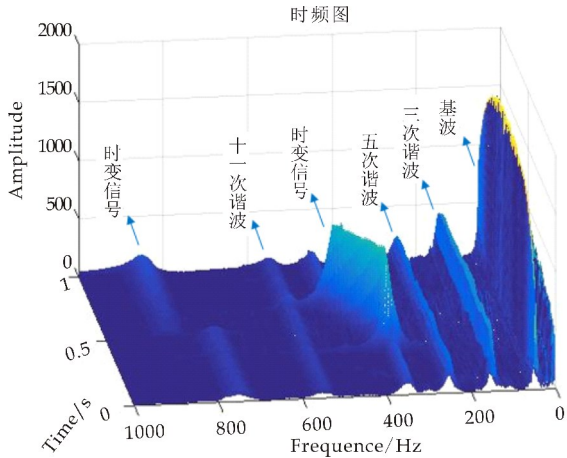
3.2 小波变换对电网谐波分析

进行以上分析时,在采样频率 $f_s=2\,000\text{ Hz}$, 时间为 $(0\text{ s}<t\leq 1\text{ s})$ 时间内,选用带宽参数和中心频率均为 4 的复 morlet 小波“cmor4-4”的小波基函数,对信号 $s(t)$ 进行小波变换.

由图 3 可知,经小波变换后, $s(t)$ 的时频特性基本被反映出来.



(a) $s(t)$ 经小波变换的时频二维图



(b) $s(t)$ 经小波变换的时频三维图

图 3 电力谐波信号 $s(t)$ 小波变换效果图

(1)时间分辨率:图 3(a)中圈出的频率突变时间点,经查证,三个时间点分别是 $0.334\,5\text{ s}$ 、 $0.668\,5\text{ s}$ 和 $0.500\,5\text{ s}$,与原信号频率突变点对比可知小波变换分析电网谐波时基本没有延迟现象.

(2)频率分辨率:小波变换是将信号频率分段划分,所以不能完全准确的分析出特定频率点的信号,小波分析出来的是多个频率段的信号分量,信号在频率轴上不能集中在具体的频率点.

(3)抗噪能力:小波变换不能完全去除噪声的干扰,如图 3(a)、(b)中所示时频图存在多条杂波信号的叠加,且小波变换难以解决混叠效应,若小波基函数选取不当,则还会产生原始信号中不存在的虚假分量.

3.3 小波包变换对电网谐波分析

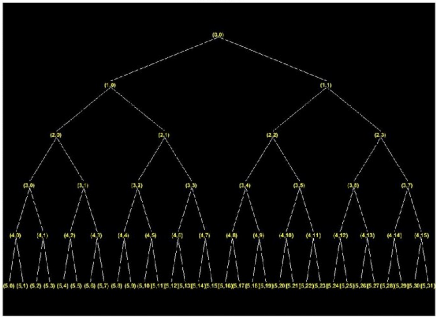
类似,对电力系统模拟信号 $s(t)$ 进行小波包变换,同样选取采样频率 $f_s=2\,000\text{ Hz}$ 、分解层数 $\text{level}=5$ 、小波包用“db”小波函数系列的消失矩为 45 的小波函数进行小波变换分析.

由图 4 可知,经小波包变换后, $s(t)$ 的时频特性更明显地反映出来.

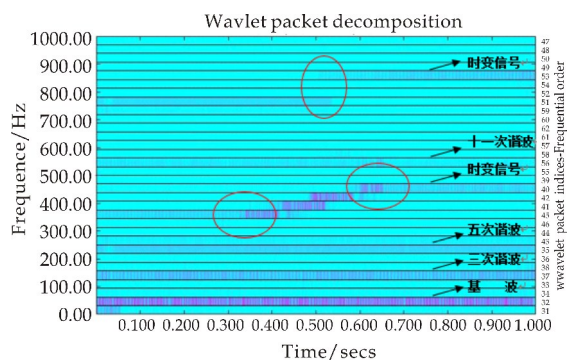
(1)时间分辨率:和小波变换一样,图 4(b)中圈出频率突变时间点依次为 $0.338\,4\text{ s}$ 、 $0.653\,5\text{ s}$ 和 $0.506\,5\text{ s}$,经对比原频率突变点,同样表明了小波包变换也具有很高的时间分辨率.

(2)频率分辨率:采样频率为 $f_s=2\,000\text{ Hz}$, $s(t)$ 经小波包变换五层分解之后,每个小波包的范围是 31.25 Hz ,足够分解所有包括 50 Hz 及其以上的非平稳信号的频率,但也反面说明了小波包变换分解出来的电网谐波信号只是划分到正确的频率范围内,并无法实现具体频率点的分解.

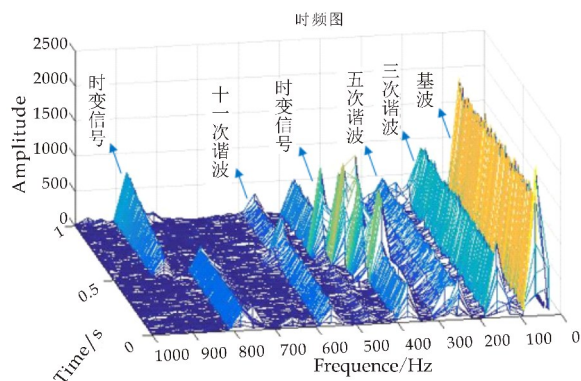
(3)抗噪能力: $s(t)$ 经小波包变换之后仍叠加了大量的噪声信号含量,不具备明显的抗噪滤波的能力,且小波包函数的混叠现象并没有明显的改善.



(a) $s(t)$ 小波包二叉树分解示意图



(b) $s(t)$ 经小波包变换的时频二维图



(c) $s(t)$ 经小波变换的时频三维图

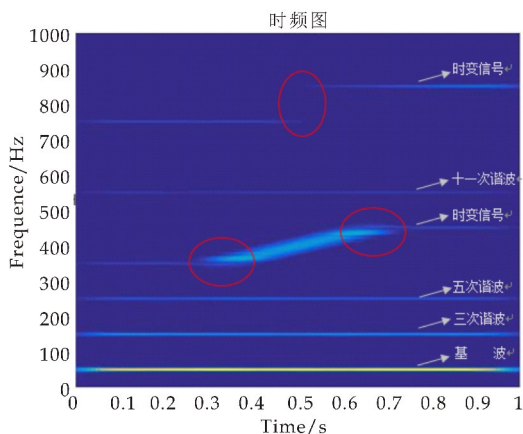
图 4 电力谐波信号 $s(t)$ 小波包变换效果图

3.4 短时傅里叶变换对电网谐波分析

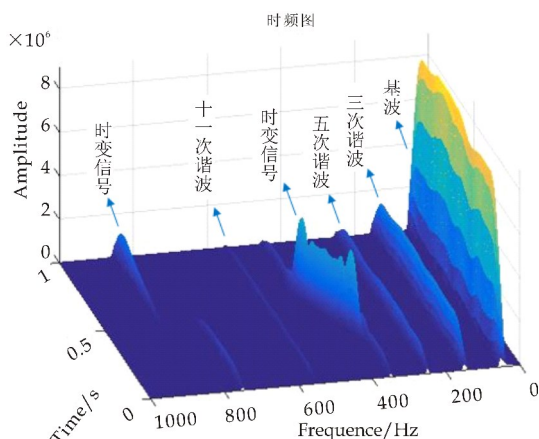
同样的当采用短时傅里叶变换对原始信号 $s(t)$ 进行分析时,选择采样频率 $f_s=2\ 000\ \text{Hz}$,在时间 $(0 \leq t \leq 1\ \text{s})$ 内,采用 hamming 窗作为短时傅里叶变换的窗函数,对信号进行分析。

由图 5 可知,经 STFT 变换后, $s(t)$ 的时频特性准确反映了出来。

(1)时间分辨率:图 5(a)中圈出部分在查证后得出的频率突变时间点依次为 $0.372\ 5\ \text{s}$ 、 $0.516\ \text{s}$ 和 $0.701\ 5\ \text{s}$,经与原始频率突变点对比可看出 STFT 对信号频率的突变不敏感,其时间分辨率不够,对信号的响应速度较低。



(a) $s(t)$ 经 STFT 的时频二维图



(b) $s(t)$ 经 STFT 的时频三维图

图 5 电力谐波信号 $s(t)$ STFT 效果图

(2)频率分辨率:通过图 5(b)得出,短时傅里叶变换分析出的时频波形完全集中在设定的频率点附近,相比小波变换和小波包变化有很高的频率分辨率,能准确的分析出电力系统中的谐波成分。

(3)抗噪能力:通过图 5(a)、(b)可以看出,STFT 对信号的滤波特性很好,抗噪能力很强,变换后几乎不会突出其他噪声信号时频。

3.5 仿真结果分析

仿真表明,小波变换、小波包变换和短时傅里叶变换在分析时变信号时都具有时间和频率分辨率能力。在分析时变信号的时间特性时,经对比三种分析方法的频率突变点的响应时间可知,小波变换在分析突变信号时的响应时间在 $0.001\ \text{s}$ 内,对于小波包变换的响应时间最大为 $0.015\ \text{s}$,而短时傅里叶变换的响应时间最长则达到 $0.392\ \text{s}$,由此可见,小波变换和小波包变换都具有较高的时间分辨率,对电网谐波分析的实时性较高,而短时傅里叶变换由于其窗函数不具有尺度变换能力,其时间分辨率稍有不足。

在分析时变信号的频率特性时,小波变换对时变信号的高频分辨能力差,小波包变换具有更好的高频分辨率,但小波变换和小波包变换只能将时变信号识别到一定的范围之内,不能准确的分析出时变信号的具体频率成分,而短时傅里叶变换具有最强的频率分辨率,能精确的分辨时变信号的频率信息。

对于抗噪能力,由于小波基函数和小波包基函数不是正弦函数,其函数难以做到正交,而短时傅里叶变换在对原始信号加窗后,使用正弦基作为母函数对信号进行傅里叶变换,而正弦函数是标准正交函数,所以短时傅里叶变换在分析电力系统谐波信号时,其抗干扰性能明显优于小波变换和小波包变换。

(下转第 164 页)

* 文章编号:2096-398X(2018)04-0153-05

基于 U-net 网络的航拍绝缘子检测

陈景文, 周鑫, 张蓉, 张东

(陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要:为保证输电线路安全稳定运行,需要定期进行线路巡检.作为输电线路中的核心部件,绝缘子检测在输电线路故障巡检中占有重要地位.对于无人机所获得的大量背景复杂且分辨率低的航拍绝缘子图像,传统人为特征提取的检测方法和经典卷积神经网络的识别方法,易丢失位置等细节信息,定位精度较低,难以准确识别出复杂背景中的绝缘子图像.因此,提出一种基于深度学习 U-net 网络的航拍绝缘子检测方法,自动分层特征提取,通过叠加的方法将浅层特征与高维特征相融合,其中浅层的高分辨率特征图用来进行像素定位,深层高维特征图进行像素分类,避免了目标位置等细节信息的丢失,提高了定位精度,能够有效检测出复杂背景下的绝缘子,准确率达到 88.9%,是一种有效的绝缘子检测方法.

关键词:U-net 网络; 航拍图像; 绝缘子; 检测

中图分类号:TM464 **文献标志码:**A

Aerial insulator detection based on U-net network

CHEN Jing-wen, ZHOU Xin, ZHANG Rong, ZHANG Dong

(College of Electrical and Information Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi' an 710021, China)

Abstract: To make sure that the transmission circuits work safely and stably, it is necessary to inspect the circuits on a regular basis. As the core component of transmission line, the insulator detection plays an important role in the inspection of transmission line fault in power grid. For unmanned aerial vehicles with a large number of complex background and low resolution images of aerial insulators, the traditional manual feature extraction method and classical convolutional neural network identification method are easy to lose location and details, and the location accuracy is relatively low. It is difficult to accurately identify the insulator images in complex background. Therefore, an aerial photo insulator detection method based on deep learning U-net network is proposed, automatic extraction of hierarchical feature, through the overlapping method combining the characteristics of shallow and high dimensional features, the high resolution feature map of the shallow layer is used for pixel location, and the deep high dimensional feature graph is used to classify the pixels. It avoids the loss of detailed information such as the location of the target, improves the positioning accuracy, and

* 收稿日期:2018-03-17
基金项目:西安市科技局技计划项目(2017068CG/RC031(SXKD001))
作者简介:陈景文(1978—),男,内蒙古赤峰人,副教授,硕士生导师,研究方向:微电网技术及应用

effectively detects the insulator under complicated background. The accuracy rate reaches 88.9%, which is an effective insulator detection method.

Key words: U-net network; aerial images; insulator; detect

0 引言

绝缘子作为电力线路中的重要部件,长期暴露在外受自然界外力的侵蚀,极易发生破损、掉片和老化等故障;一旦故障,将会引起整条输电线路供电中断,甚至导致大面积停电,给人民生活造成巨大的经济损失.为了保证整条输电线路的安全可靠运行,必须及时有效的对输电线路绝缘子进行巡检并发现排除故障^[1-3].随着智能电网技术的发展,无人机巡检技术在输电线路巡检中的应用较为成熟,相比于传统人工巡检,无人机巡检可以深入到人工难以接近的高电压工作区域进行自动巡检,很大程度上减小了工作量,缩短了巡线周期、降低了误检率.与此同时航拍绝缘子的图像识别成为判断输电线路运行状态的重要依据^[4-6].

对于绝缘子检测方法已有相关研究,目前常用的检测方法主要有基于骨架提取的绝缘子检测方法^[7];基于绝缘子串特征提取的绝缘子检测方法^[8];基于阈值分割的绝缘子检测法等^[9];这些方法需要人为进行特征提取,工作量大,识别率低,容易因主观性信息丢失导致绝缘子误检或漏检.难以准确识别出无人机所获得的数量庞大、背景复杂的绝缘子图像.对此学者们提出了基于深度学习的图像分割方法^[10-12],例如基于卷积神经网络(CNN)的绝缘子检测方法;相比传统检测方法能够自动分层进行特征提取,综合考虑整体和局部信息,减小了工作量的同时,提高了绝缘子检测准确率.但由于 CNN 在对绝缘子图像进行像素分类时,每个像素点都需要取一个图像分类块,对于复杂背景的绝缘子图像,相邻两个像素点的图像的分类块相似度很高,存在非常多的冗余,容易导致网络训练慢^[13];因此又提出了目前较为先进的基于全卷积网络(FCN)的图像分割方法,能在不含有全连接层的情况下能进行密集预测,可以生成任意大小的图像分割图谱,提高了处理速度.但由于 FCN 网络中池化层感受视野扩大,聚合语境导致目标位置等细节信息的丢失,对于复杂背景的绝缘子图像,难以准确定位,导致检测准确率的降低^[14].

针对这一问题文章提出基于 U-net 网络的航拍绝缘子检测方法,利用叠加方法将浅层特征与高

维特征相融合,其中较浅的高分辨率特征图用来解决像素定位的问题,较深的高维特征图用来解决像素分类的问题,避免了目标位置等细节信息的丢失,提高复杂背景下绝缘子图像的定位精度,可以获得更为精确的绝缘子检测效果.

1 U-net 网络

U-net 网络是全卷积神经网络的改进和优化,与 FCN 不同的是 U-net 模型在全连接层后添加了上采样的过程,由于 FCN 在经过一系列卷积池化后,得到的高维特征图丢失了目标位置等浅层细节信息,导致定位精度降低;因此,U-net 网络提出通过叠加的方法将浅层特征与深层高维特征融合后再进行上采样,得到最终的像素分类结果;其中浅层的高分辨率绝缘子图像特征图一般为目标位置、边缘等细节信息,用来解决像素目标定位的问题,深层的高维特征送入 softmax 分类层,用来进行最终的像素分类,避免了位置信息的丢失^[15].同时在处理具有更大感受野的目标时,U-net 可以根据数据集自由加深网络结构精细化分割结果,提高检测精度.

2 U-net 网络结构

U-net 网络结构形似“U”型,由一个收缩路径组成,将图像折叠成一组高级特征,随后是使用特征信息构建像素分割掩码的扩展路径. U-net 独特的地方就是它的“复制和合并”这些连接能够将信息从早期特征图传递到构建分割掩码网络的后续部分,允许网络同时并入高级特征和像素方面的细节.详细的 U-net 网络架构如图 1 所示.

由图 1 可知,U-net 网络结构包含一个左侧的收缩路径(a)和一个右侧的扩张路径(b).左侧的收缩路径用于捕捉内容,右侧的扩张路径用于精准定位,两个网络路径为对称关系,形成一个 U 型结构.其中,收缩路径包含两次 3×3 的卷积,每一个均跟着一个修正线性单元(ReLU)和一个步幅为 2 的最大池化层.

在每一步下采样中加倍了特征通道的数量.在扩张路径中的每一步都包含着一个特征谱的上采样,一个将通道数量减半的 2×2 卷积,以及一个

来自相应收缩路径的图谱的连接,和两次 3×3 的卷积,且每一次均跟随着一个修正线性单元 RE-LU. 为避免卷积中的边界像素的缺失,需要进行裁剪. 最后一层用一个 1×1 的卷积将每一个 64 组的特征向量映射到需要的类的数量.

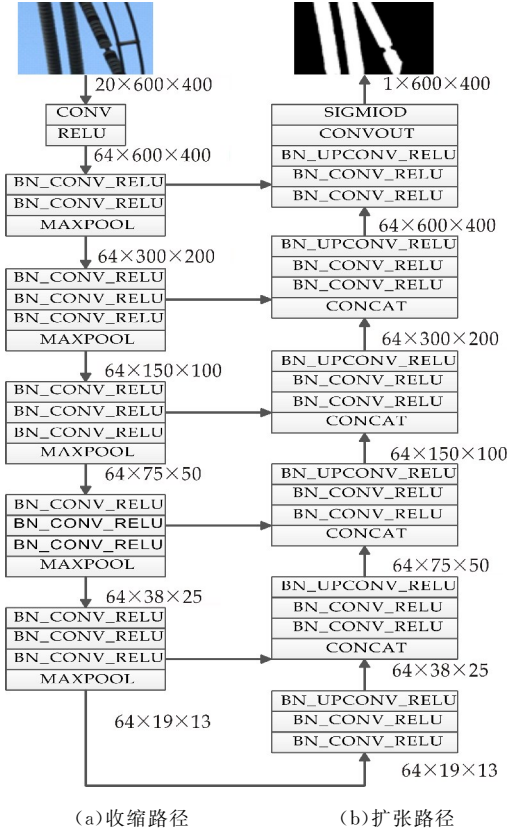


图 1 U-net 网络结构

U-net 所需训练样本较少,速度快,比滑动卷积网络效果更好. 使用绝缘子图像和对应的分割图谱来训练网络,网络使用能量函数计算每个像素点的 softmax 值,softmax 的定义如下:

$$p_k(x) = \frac{\exp(a_k(x))}{\sum_{i=1}^T \exp(a_i(x))} \quad (1)$$

式(1)中: $a_k(x)$ 表示像素位置 x 处的特征通道 k 的激活值, k 表示的是类别的数量,其他输出图像中像素 x 处的值,当 $p_k(x) \approx 1$ 时, $a_k(x)$ 取得极大值,像素 x 的分类结果最好. $p_k(x)$ 是近似的最大函数.

利用二进制交叉熵作为目标来训练网络模型,并使用高斯分布初始化卷积核,采用随机梯度下降法来训练损失函数,使其收敛到极小值. 具体公式如下:

$$\theta_j = \theta_j - \alpha \frac{\partial}{\partial \theta_j} J(\theta) \quad (2)$$

$$E = \sum_{j \in \Omega} \theta_j \log(p_k(x)) \quad (3)$$

式(2)~(3)中: α 为学习率设为 0.002, θ_j 为每一类的权值,通过调节 θ_j 可以调节整体分类的趋向性; Ω 为所有像素的和.

3 实验结果与分析

文章实验图像来源于无人机 750 kV 线路巡检绝缘子图像,实验环境为 IW4206-2Q 深度学习工作站,Ubuntu 16.04 64 位操作系统,62.8 GB 内存, NVIDIA GeForce GTX1080 * 2 显卡, CPU E5-1602V4, 最终在 keras 深度学习框架下实现 U-net 网络模型的搭建.

为了说明基于 U-net 网络的绝缘子检测方法的有效性,本文将其与 FCN 绝缘子分割结果进行比较分析;并分别对简单背景和复杂背景的绝缘子图像分割结果进行比较分析,详细结果如下.

3.1 简单背景下的绝缘子图像检测结果

简单背景的绝缘子图像检测结果如图 2 所示. 其中,图 2(a)和图 2(d)分别为原图和标签,图 2(b)和图 2(c)分别为 FCN 和 U-net 的检测结果. 对于简单背景的绝缘子 FCN 检测方法也能达到一定检测效果,但由于池化层扩大感受野、聚合语境导致了位置信息的丢失,部分相近的背景被误检为绝缘子,如图 2(b)所示的检测结果;相比于 FCN 检测方法,基于 U-net 网络的绝缘子检测方法可以有效的排除相近背景的干扰,如图 2(c)检测结果所示,有效分割出绝缘子,检测结果良好.

3.2 复杂背景下的绝缘子图像分割结果

复杂背景的绝缘子检测结果如图 3 所示. 其中,图 3(a)和图 3(d)分别为原图和标签,图 3(b)和图 3(c)分别为 FCN 和 U-net 的检测结果. 对于复杂背景的绝缘子图像,FCN 检测方法由于池化层感受视野的扩大,导致定位信息的丢失,容易将绝缘子周围部件部分误检为绝缘子,难以排除复杂相近的背景影响,干扰较大;并且对于遮挡物容易被误识别为绝缘子,误检率较高,如图 3(b)中检测结果所示. 相比于 FCN 检测方法,基于 U-net 网络的绝缘子检测方法,利用叠加方法将浅层特征与深层高维特征相融合,其中浅层的高分辨率特征图用来进行像素定位,较深层用来解决像素分类的问题,避免了位置信息的丢失;能够排除复杂背景和遮挡物的干扰,有效分割出绝缘子图像,如图 3(c)中检测结果所示,检测效果良好.

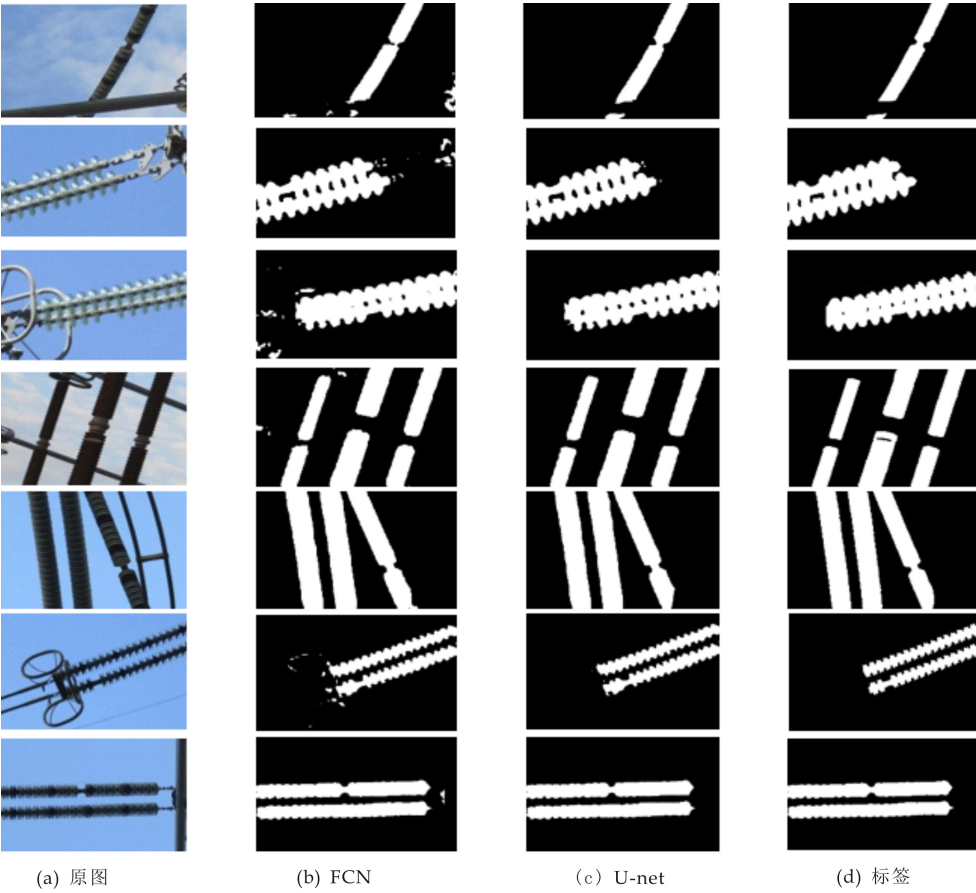


图 2 简单背景绝缘子检测结果

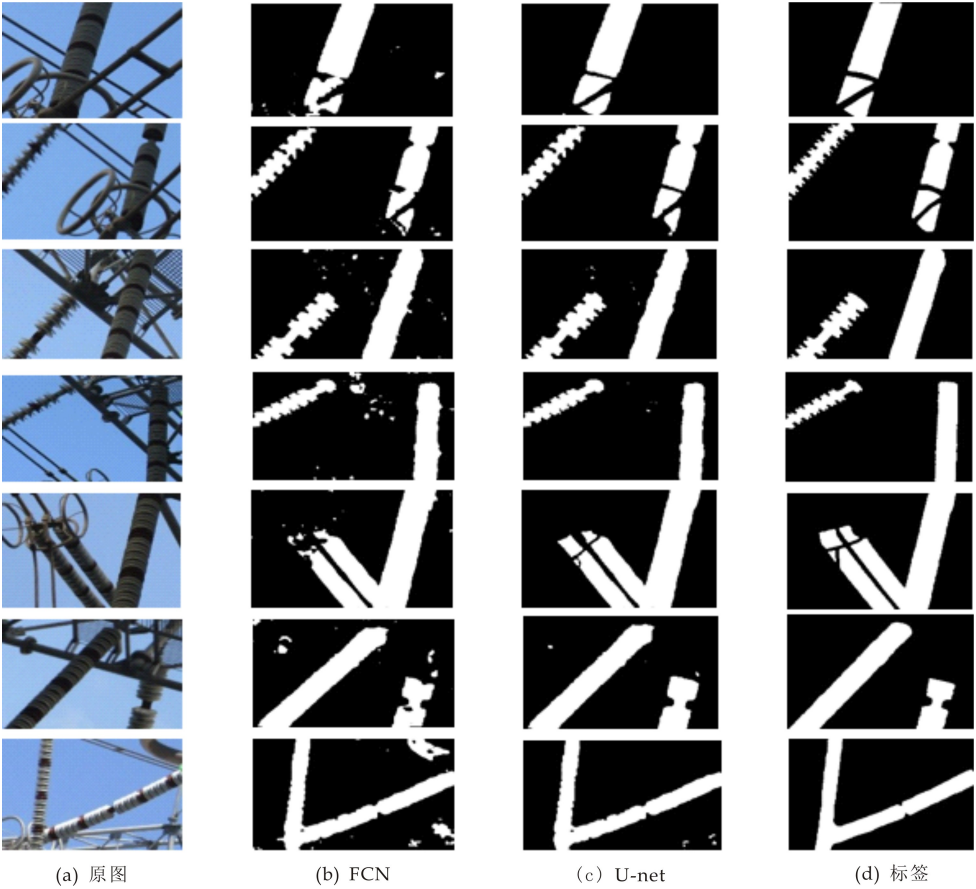


图 3 复杂背景的绝缘子检测

4 验证

为了进一步说明基于 U-net 网络的绝缘子检测方法的有效性,本文分别选取 205 张背景简单和背景复杂的绝缘子图像进行测试,分别对检测结果中存在的漏检和误检现象进行统计分析.对于简单背景的绝缘子图像 FCN 检测法存在漏检现象 12 张,误检现象 5 张;基于 U-net 网络的绝缘子检测法存在漏检现象 10 张,误检现象 4 张.对于复杂背景的绝缘子 FCN 检测法存在漏检现象 20 张,误检现象 9 张;基于 U-net 网络的绝缘子检测法存在漏检现象 16 张,误检现象 7 张.详细漏检率、误检率和准确率如表 1 所示.

表 1 绝缘子测试图像检测效果对比

| 方法 | | 简单背景 | 复杂背景 |
|-------|-------|------|------|
| FCN | 漏检率/% | 6.0 | 9.8 |
| | 误检率/% | 2.5 | 4.4 |
| | 准确率/% | 91.5 | 85.8 |
| U-net | 漏检率/% | 4.9 | 7.7 |
| | 误检率/% | 2.0 | 3.4 |
| | 准确率/% | 93.1 | 88.9 |

从表 1 可以发现,基于深度学习 U-net 网络的航拍绝缘子检测方法,相比于 FCN 检测法,简单背景的绝缘子图像漏检率降低 1.1%,误检率降低 0.5%,检测准确率达到 93.1%;复杂背景的绝缘子图像漏检率降低 2.1%,误检率降低 1%;检测准确率达到 88.9%.经比较分析发现,两种背景下的绝缘子图像漏检率和误检率均有所降低;但相比于简单背景,复杂背景下的绝缘子图像漏检率和误检率降低幅度增大,为简单背景下降低幅度的两倍,检测效果明显.

5 结论

文章针对复杂背景下航拍绝缘子图像检测中存在的目标位置等细节信息丢失的问题,提出一种基于深度学习 U-net 网络的航拍绝缘子检测方法,自动分层进行绝缘子特征提取,通过叠加的方法将浅层特征与深层高维特征相融合,其中浅层的高分辨率特征图用来进行像素定位,深层的高维特征图进行像素分类,避免了目标位置等细节信息的丢失,提高了定位精度;对于复杂背景的绝缘子图像,能够排除背景以及遮挡物影响,较大幅度的降低漏检率和误检率,准确率达到 88.9%;能够有效检测

出复杂背景下的绝缘子图像,检测效果明显.

参考文献

[1] 廖圣龙,安居白.输电线路对绝缘子破损航拍图像检测仿真[J].系统仿真学报,2016,33(4):176-179.

[2] 程海燕,韩璞,王迪,等.一种电网巡检航拍图像中绝缘子定位方法[J].系统仿真学报,2017,34(6):1327-1336.

[3] 张焯,冯玲,穆靖宇,等.输电线路绝缘子覆冰厚度图像识别算法[J].电力系统自动化,2016,40(21):195-202.

[4] Zhang X Y, An J B, Chen F M. A method of insulator fault detection from airborne images[C]//Intelligent Systems. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2010:200-203.

[5] Zhang X Y, An J B, Wu Q G. Method for recognizing insulator from airborne image[C]//Intelligent Computation Technology and Automation. Hunan: Institutes of Technology of Changsha, 2012:604-607.

[6] Li B F, Wu D L, Cong Y, et al. A method of insulator detection from video sequence[C]//Information Science and Engineering. Shanghai: Shanghai Electronics Society, 2012:386-389.

[7] 翟永杰,王迪,伍洋,等.基于骨架提取的航拍绝缘子图像分步识别方法[J].华北电力大学学报,2015,42(3):105-110.

[8] 姚建刚,付鹏,李唐兵,等.基于红外图像的绝缘子串自动提取和状态识别[J].湖南大学学报,2015,42(2):74-80.

[9] 郝艳捧,蒋晓蓝,阳林,等.基于图像分割评估运行绝缘子自然覆冰程度[J].高电压技术,2017,43(1):285-292.

[10] Silver D, Huang A, Maddison C J, et al. Mastering the game of go with deep neural networks and tree search[J].Nature,2016,529(7587):484-489.

[11] 李倩,高强.基于深度信念网络的图像识别及其应用研究[D].北京:华北电力大学,2016.

[12] Murthy V S, Gupta S, Mohanta D K. Digital image processing approach using combined wavelet hidden markov model for well-being analysis of insulators[J]. IET Image Processing, 2011, 5(2):171-183.

[13] 陈庆,闫斌.航拍绝缘子卷积神经网络检测及自爆识别研究[J].电子测量与仪器学报,2017,31(6):942-953.

[14] 翁健,张伟.基于全卷积神经网络的全向场景分割研究与算法实现[D].北京:华北电力大学,2016.

[15] 袁甜,程红阳,陈云虹,等.基于 U-net 网络的肺部 CT 图像分割算法[J].自动化与仪器仪表,2017,37(6):59-62.

【责任编辑:蒋亚儒】



* 文章编号:2096-398X(2018)04-0158-07

干扰受限的机会中继选择协作通信

王明伟^{1,2}, 张会生¹, 刘 勃³

(1. 西北工业大学 电子信息学院, 陕西 西安 710072; 2. 陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021; 3. 西安邮电大学 研究生院, 陕西 西安 710061)

摘 要:研究了全网总功率约束条件下机会中继选择协作通信在 Nakagami/I. I. D. Nakagami 干扰受限环境下的通信性能. 实际中的无线信号除了会受到噪声、阴影和衰落的影响外, 还存在传输的期望信号受到来自于相同频带内的其它用户信号的干扰, 称之为共道干扰. 当用户数不断增加时, 大量的同频干扰将取代噪声, 成为无线通信质量的主要约束因素, 这时的无线通信环境将由噪声受限环境变为干扰受限. 理论分析和仿真结果表明, 在干扰受限环境下的机会中继选择协作通信通过节点间相互协作, 实现分集增益和减小共道干扰的影响, 通过合理的功率分配可以进一步提升协作通信性能.

关键词:机会中继选择; 解码转发; 共道干扰; 干扰受限

中图分类号:TN925

文献标志码: A

Opportunistic relay selection cooperative communication with interference limited

WANG Ming-wei^{1,2}, ZHANG Hui-sheng¹, LIU Bo³

(1. School of Electronic Information, Northwest Polytechnical University, Xi'an 710072, China; 2. College of Electrical and Information Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 3. Graduate School, Xi'an University of Posts & Telecommunications, Xi'an 710061, China)

Abstract: The communication performance of opportunistic relay selection cooperative communication under the condition of Nakagami/I. I. D. Nakagami interference limited and total network power constraint is studied. In addition to the influence of noise, shadow and fading, there is also the existence that the transmitted desired signal is interfered by other user signals from the same frequency band which is called co-channel interference (CCI). When the number of users is increasing, a large number of co-frequency interference will replace noise and become the main constraint factor of wireless communication quality. In this case, the wireless communication environment will change from noise-limited environment to interference limited. Theoretical analysis and simulation results show that, the opportunistic relay selection cooperative communication in the interference limited environment can achieve diversity gain and resist the influence of co-channel interference through the cooperation be-

* 收稿日期:2018-04-20

基金项目:陕西省科技厅工业科技攻关计划项目(2015XT-57);咸阳市科技计划项目(2015K03-17)

作者简介:王明伟(1976—),男,陕西咸阳人,副教授,博士,研究方向:无线协作通信

tween nodes. The communication performance can be further improved by reasonable power allocation.

Key words: opportunistic relay selection; decoding and forwarding; co-channel interference; interference limitation

0 引言

在无线通信中的多天线 MIMO (Multiple-Input and Multiple-Output) 技术能够有效抵抗多径衰落,提升信道容量。但是移动终端由于体积的限制,不可能配置多个天线,极大的限制了 MIMO 通信系统的应用。协作通信技术则充分利用了无线信道的广播特性,通过各节点相互辅助,实现“虚拟 MIMO”,有效克服了传统 MIMO 技术的限制并且能够最大程度保留其优点,是未来无线通信领域提高频谱利用率的关键技术之一^[1]。对于多中继协作通信,常见方式是利用分布式空时码 (Distributed Space Time Codes, DSTC) 来实现协作传输。但是在实际应用中, DSTC 的实现存在诸多困难,如各节点要求精确同步和获知全网路径瞬时状态信息 (Channel State Information, CSI), 否则严重降低系统性能。机会中继选择 (Opportunistic Relay Selection, ORS) 协作通信能够有效克服上述困难,尤其在全网功率约束条件下,不但具有和 DSTC 相同的协作分集增益,还无需理想同步,无需所有中继节点参与协作,极大简化了网络物理层设计^[2,3]。近年来,对机会中继选择协作通信的研究仍旧是无线协作通信领域的热点之一^[4,5]。

现阶段 ORS 协作通信的研究大多限定于无线信号在经历 (阴影) 衰落叠加高斯白噪声的情形,称为噪声受限。但是无线通信信号除了会受上述因素的影响外,还存在其他不利因素的影响,最为常见的不利因素就是传输的期望信号受到来自于相同频带内的其它用户信号的干扰,称之为共道干扰 (Co-Channel Interference, CCI)。因为现代通信多采用频率复用方式以提高频率利用率和通信的容量, CCI 在现代通信中极为常见。高复用率会增加 CCI 干扰程度,当用户数不断增加时,大量的同频干扰将取代噪声,成为无线通信质量的主要约束因素,这时的无线通信环境将由噪声受限环境变为干扰受限。如果 CCI 超过了一定值,就会导致无线通信的性能降低,使得误码率或中断概率增加。

CCI 对无线通信影响不亚于噪声、阴影和衰落的影响。CCI 在移动通信中的影响已经得到了较为充分的研究,但 CCI 在协作通信和机会中继选择

协作通信中的研究近些年逐渐才引起学者的重视。Salhab A M 等^[6]研究了三节点固定增益放大转发且中继满足噪声受限、目的节点满足干扰受限,且期望信号经历 Nakagami 和干扰信号经历 Rician 信道衰落下的中断概率和误码率。Ehsan S N 等^[7]研究了双向放大转发多中继选择合并并在 Nakagami 信道衰落中存在共道干扰的中断概率。Suraweera N 等^[8]研究了在 Nakagami 信道衰落中存在共道干扰,比较了 MRC 和理想合并方式下的多中继解调转发中断概率。Ikki S S 等^[9]研究了源节点到目的节点存在直连链路的放大转发型机会中继协作通信系统期望信号和 CCI 均满足 Rayleigh 衰落的误码率。Wu N, Kim J B 和司江勃等^[10-12]研究了解码转发机会中继协作通信系统在中继节点和目的节点受到 CCI, 信号和干扰均为 Rayleigh 衰落,目的节点采用 MRC, SC 合并的中断概率近似表达式。Suraweera N 等^[13,14]研究了多中继协作通信在 Rayleigh 衰落环境下且存在共道干扰时对频谱效率的影响。Afana A 等^[15]研究了 Rayleigh 衰落环境,干扰受限且采用理想合并方式的协作网络中断概率。

本文在前人研究的基础上,研究 DF-ORS 协作通信策略在 Nakagami 信道衰落且干扰受限约束条件下的通信性能以及功率分配方案。所得结论更加契合实际,具有广泛的适用性。

1 系统模型

在城市环境中的无线通信在较为常见的情形是由于建筑物、树木等障碍物的阻挡或经历强烈的信号衰减,源节点到目的节点不存在直接通信的直连链路。建立半双工两跳通信模式下 DF-ORS 通信模型如图 1 所示,并引入全网总功率约束条件。设置这一约束条件的原因是网络中总功率是网络有限的资源,影响着网络的寿命和覆盖范围,全网功率约束要求整个机会中继选择协作网络消耗的功率必须被限制以满足整个网络的能耗要求,尽可能延长网络寿命,同时也为了减小对其他网络节点的共道干扰。其次,为保证公平起见,每个码元传输功率要求均衡,传输一个码元从源节点到目的节点不能因为转发阶段多而消耗更多的功率。最后,提

出全网功率约束条件,有利于对源节点和中继节点进行功率分配和优化。

图 1 中除了源节点和目的节点外,还存在 K 个中继节点。采用 DF-ORS 协作策略时,要求在协作通信的第一阶段,所有中继接收源节点发送的信息并进行解码,解码成功的信息才有可能在第二阶段转发给目的节点。协作通信过程中源节点广播信号,中继接收到的信号除了经历信道衰落、附加背景白噪声还叠加 CCI。同理,目的节点接收到来自中继的转发信号不但经历信道衰落、叠加背景白噪声还同时受到 CCI 的影响。

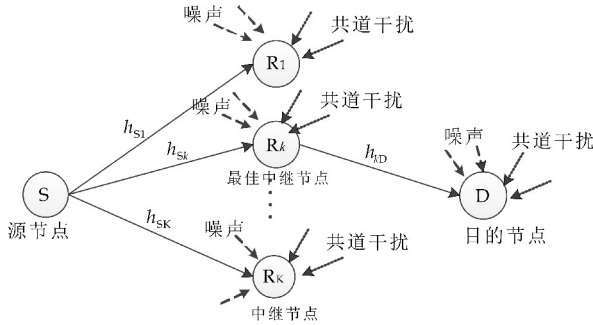


图 1 共道干扰下的机会中继选择协作通信

2 理论推导

本文从理论上推导出解码转发 DF-ORS 协作通信策略在 Nakagami/I. I. D. Nakagami 干扰受限条件下通信性能中断概率表达式。工作环境的信道衰落为 Nakagami, 即传输的期望信号和 CCI 均遭受 Nakagami 衰落的影响。CCI 满足独立同分布 (Independent Identically Distributed, I. I. D), 记为 I. I. D. Nakagami。因此将期望信号和 CCI 表示为 Nakagami/I. I. D. Nakagami, 前一项对应期望信号, 后一项对应 CCI。考虑到 Nakagami 的信道衰落是其具有广泛的适用性, 当取 $m=1$ 得到 Rayleigh/I. I. D. Rayleigh 以及 Rayleigh/I. I. D. Nakagami 信道衰落和共道干扰的情形。

按照 CCI 的定义, 如果在点到点无线通信链路中, 需要的信号瞬时功率为 S_D 。如果存在相互独立的 CCI, 而且可以不相干的叠加起来, 这是无线通信系统比较接近实际情况的假设。因此, N 个干扰瞬时总功率为 $S_I = \sum_{k=1}^N S_{Ik}$ 。如果期望的信号功率低于干扰信号总功率, 则会出现中断, 即无线通信链路发生中断的条件是 $SIR = S_D/S_I$ 低于设定的门限 λ_{th} , 定义为信干比 (Signal-to-Interference Ratio, SIR)。典型的 λ_{th} 值可能的取值范围为 10~15 dB, 取决于期望信号和 CCI 的分离程

度^[16]。

但是在无线通信中, 期望信号以及 CCI 均和噪声伴随在一起而存在, 因此论文在此 CCI 导致通信中断的公式重新定义, 要求中断概率是以瞬时信噪比为参量的函数, 且期望信号和 CCI 信号遭受同样功率值的附加高斯白噪声的影响, 将 CCI 导致中断的中断概率重新定义为

$$P_{out} = \Pr\{\gamma_D/\gamma_I \leq \lambda_{th} \text{ 或 } \gamma_D \leq \lambda_{th}\gamma_I\} \quad (1)$$

式(1)中: 期望的信号瞬时信噪比为 γ_D , 多个独立 CCI 总的瞬时信噪比, $\gamma_I = \sum_{k=1}^N \gamma_{Ik}$ 。

全网总功率约束条件下 DF-ORS 协作通信若采用被动型方式进行协作, 其协作过程分为两个阶段。定义 γ_{Sk} , $k=1 \cdots K$ 分别为中继节点接收信噪比, γ_{kD} , $k=1 \cdots K$ 为目的节点接收信噪比。若全网总功率为 P_{total} , N_0 为高斯白噪声平均功率。定义总信噪比 $SNR = P_{total}/N_0$, 则 $\bar{\gamma}_{Sk} = \Omega_{Sk} \zeta SNR$ 和 $\bar{\gamma}_{kD} = \Omega_{kD} (1-\zeta) SNR$, ζ 为分配给源节点的功率分配系数, $\zeta \in (0, 1]$ 。全网总功率约束条件下 DF-ORS 协作通信中断概率指标分析如下:

第一个阶段源节点广播信号到中继节点, 能够正确解码的中继集合为 K 个中继的子集, 表示为 $D_l \subseteq S_{relay}$, l 表示正确解码的中继个数, 也就是说 $|D_l| \leq l$, 满足

$$\Pr\{D_l\} = \prod_{i \in D_l} \Pr\{\gamma_{Si} \geq \lambda_{th}\gamma_I\} \prod_{j \notin D_l} \Pr\{\gamma_{Sj} \leq \lambda_{th}\gamma_I\} \quad (2)$$

在传输的第二阶段, 需要从 D_l 选择最佳中继 b_{OR-DF}^* 使得链路 $k \rightarrow D$, for all $k \in D_l$ 信号最强, 即

$$b_{DF-ORS}^*(k \rightarrow D) = \arg \max_{k \in D_l} \gamma_{kD} \quad (3)$$

在第二阶段, 若最佳中继到目的节点的链路发生中断, 也就意味着所有中继到目的节点的链路发生中断, 即

$$\Pr\{\text{ortage} | D_l\} = \Pr\{b_{DF-ORS}^* < \lambda_{th}\gamma_I\} = \prod_{i \in D_l} \Pr\{\gamma_{iD} < \lambda_{th}\gamma_I\} \quad (4)$$

全网总功率约束条件下 DF-ORS 协作通信中断发生的概率为

$$P_{DF-ORS}(\text{outage}) = \sum_{l=0}^K \sum_{D_l} \Pr\{\text{outage} | D_l\} \Pr\{D_l\} = \sum_{l=0}^K \sum_{D_l} \left\{ \prod_{i \in D_l} \Pr(\gamma_{Si} \geq \lambda_{th}\gamma_I) \Pr(\gamma_{iD} < \lambda_{th}\gamma_I) \prod_{j \notin D_l} \Pr(\gamma_{Sj} \leq \lambda_{th}\gamma_I) \right\} = \prod_{k=1}^K \{[1 - \Pr(\gamma_{Sk} \leq \lambda_{th}\gamma_I)] \Pr(\gamma_{kD} < \lambda_{th}\gamma_I) + \Pr(\gamma_{Sk} \leq \lambda_{th}\gamma_I)\} \quad (5)$$

对一个存在 CCI 的 Nakagami/I. I. D. Nakagami 直连链路,在一个信号周期内的信号功率为 1,信道复衰落系数为 h ,接收信号的幅度为 $a=|h|$. Nakagami 分布的信号幅度值的 PDF 为

$$p(a) = 2 \left(\frac{m}{\Omega} \right)^m \frac{a^{2m-1}}{\Gamma(m)} \exp \left(-\frac{m}{\Omega} a^2 \right);$$

$$a \geq 0, m \geq \frac{1}{2} \quad (6)$$

式(6)中: $\Gamma(\cdot)$ 是 Gamma 函数, $\Omega=E[a^2]$ 是平均功率, m 是衰落参数.期望信号瞬时信噪比为 $\gamma=a^2\bar{\gamma}/\Omega$,则满足 Gamma 分布,其 PDF 为

$$p_D(\gamma) = \frac{1}{\Gamma(m)} G_{1,1}^{1,1} \left(\frac{m\gamma}{\gamma} \middle| \begin{matrix} 1 \\ m,0 \end{matrix} \right); \gamma \geq 0, m \geq \frac{1}{2} \quad (7)$$

式(7)中: $G(\cdot)$ 为 MeijerG 函数,参数 $m=E^2[\gamma]/E[(\gamma-\bar{\gamma})^2]$,数学期望 $E[\gamma]=\bar{\gamma}$,方差 $Var[\gamma]=\bar{\gamma}^2/m$.

若期望信号的幅度 a_s 满足 Nakagami 分布,且被 N 个满足 Nakagami 分布的共道信号所干扰,干扰信号的幅度 $a_{11}, a_{12}, \dots, a_{1N}$,其功率满足 Gamma 分布.由概率论的知识可知, N 个独立 Gamma 随机变量的和仍旧满足 Gamma 分布,因此 N 个满足 Gamma 分布的 CCI 的瞬时信噪比的和 $\gamma_I = \gamma_{I1} + \gamma_{I2} + \dots + \gamma_{IN}$ 也满足 Gamma 分布,且参数为^[17]

$$\bar{\gamma}_I = \sum_{i=1}^N \bar{\gamma}_{Ii}, m_I = \left(\sum_{i=1}^N \bar{\gamma}_{Ii} \right)^2 / \sum_{i=1}^N \frac{\bar{\gamma}_{Ii}^2}{m_{Ii}} \quad (8)$$

如果 N 个独立 Gamma 随机变量满足 I. I. D. 独立同分布,那么满足参数 Nm 和 $N\bar{\gamma}$ 的 Gamma 分布.

论文在这里将信干比重新定义, $SIR = \bar{\gamma}_D / \bar{\gamma}_I$ $= \bar{\gamma}_D / \sum_{i=1}^N \bar{\gamma}_{Ii}$,并对中断概率公式重新进行理论推导.以 $\gamma = \bar{\gamma}_D / \bar{\gamma}_I$ 为参数的中断概率密度函数 PDF 为

$$p_\gamma(\gamma) = \int_0^\infty \gamma_I p_I(\gamma_I) p_D(\gamma\gamma_I) d\gamma_I =$$

$$\frac{1}{\Gamma(m_I)\Gamma(m_D)} \int_0^\infty G_{1,1}^{1,1} \left(\frac{m\gamma_I}{\gamma} \middle| \begin{matrix} 1 \\ m,0 \end{matrix} \right) G_{1,1}^{1,1} \left(\frac{m\gamma\gamma_I}{\gamma} \middle| \begin{matrix} 1 \\ m,0 \end{matrix} \right)$$

$$\gamma_I d\gamma_I = \frac{1}{\Gamma(m_D)\Gamma(m_I)} \left(\frac{m_D}{\gamma_D} \right)^{m_D} \left(\frac{m_I}{\gamma_I} \right)^{m_I} \gamma^{m_D-1}$$

$$\left(\frac{m_I}{\gamma_I} + \frac{m_D}{\gamma_D} \gamma \right)^{-(m_D+m_I)}; \gamma \geq 0 \quad (9)$$

式(9)中:信干比 γ 的均值和方差为

$$E[\gamma] = \frac{\bar{\gamma}_D}{\bar{\gamma}_I} \frac{m_I}{m_I - 1},$$

$$Var[\gamma] = \left(\frac{\bar{\gamma}_D}{\bar{\gamma}_I} \right)^2 \frac{m_I^2 (m_I + m_D - 1)}{(m_I - 1)^2 (m_I - 2)} \quad (10)$$

则在干扰受限条件下发生中断的概率为

$$\Pr(\gamma_D \leq \lambda_{th} \gamma_I) = \frac{1}{\Gamma(m_D)\Gamma(m_I)} \left(\frac{m_D}{\gamma_D} \right)^{m_D} \left(\frac{m_I}{\gamma_I} \right)^{m_I}$$

$$\times \int_0^{\lambda_{th}} \gamma^{m_D-1} \left(\frac{m_I}{\gamma_I} + \frac{m_D}{\gamma_D} \gamma \right)^{-(m_D+m_I)} d\gamma \quad (11)$$

利用文献[18]中的 Eq. 3.197.3 和 Eq. 8.38.1 的 ${}_2F_1(\cdot, \cdot; \cdot; \cdot)$ 为高斯超几何函数 (Gaussian Hypergeometric Function) 以及 Beta 函数的积分形式化简上式,改写为信噪比的形式

$$\Pr(\gamma_D \leq \lambda_{th} \gamma_I) = \frac{\Gamma(m_D + m_I)}{m_D \Gamma(m_D) \Gamma(m_I)} \left(\frac{m_D}{m_I} \right)^{m_D}$$

$$\left(\frac{\lambda_{th} \bar{\gamma}_I}{\gamma_D} \right)^{m_D} \times {}_2F_1 \left[m_D + m_I, m_D, m_D + 1; - \right.$$

$$\left. \frac{m_D}{m_I} \left(\frac{\lambda_{th} \bar{\gamma}_I}{\gamma_D} \right) \right] \quad (12)$$

式(12)中:所涉及的参数为

$$m_I = \left(\sum_{i=1}^N \bar{\gamma}_{Ii} \right)^2 / \sum_{i=1}^N (\bar{\gamma}_{Ii}^2 / m_{Ii}), \bar{\gamma}_I =$$

$$\sum_{i=1}^N \bar{\gamma}_{Ii}.$$

将公式(12)带入全网总功率约束条件下 DF-ORS 中断概率公式(5),同时引入功率分配系数 ξ ,可以得到

$$\Pr(\gamma_{Sk} \leq \lambda_{th} \gamma_{I,Sk}) =$$

$$\frac{\Gamma(m_{D,Sk} + m_{I,Sk})}{m_{D,Sk} \Gamma(m_{D,Sk}) \Gamma(m_{I,Sk})} \left(\frac{m_{D,Sk}}{m_{I,Sk}} \right)^{m_{D,Sk}} \left(\frac{\lambda_{th} \bar{\gamma}_{I,Sk}}{\xi \gamma_{D,SNR}} \right)^{m_{D,Sk}}$$

$$\times {}_2F_1 \left[m_{D,Sk} + m_{I,Sk}, m_{D,Sk}, m_{D,Sk} + 1; - \right.$$

$$\left. \frac{m_{D,Sk}}{m_{I,Sk}} \left(\frac{\lambda_{th} \bar{\gamma}_{I,Sk}}{\xi \gamma_{D,SNR}} \right) \right]; k = 1, 2, \dots, K \quad (13)$$

式(13)中: $\bar{\gamma}_{I,Sk} = \sum_{i=1}^N \bar{\gamma}_{Ii,Sk}$ 和 $m_{I,Sk} =$ $\left(\sum_{i=1}^N \bar{\gamma}_{Ii,Sk} \right)^2 / \sum_{i=1}^N (\bar{\gamma}_{Ii,Sk}^2 / m_{Ii,Sk})$. 同理可得

$$\Pr(\gamma_{kD} < \lambda_{th} \gamma_I) =$$

$$\frac{\Gamma(m_{D,kD} + m_{I,kD})}{m_{D,kD} \Gamma(m_{D,kD}) \Gamma(m_{I,kD})} \left(\frac{m_{D,kD}}{m_{I,kD}} \right)^{m_{D,kD}} \left(\frac{\lambda_{th} \bar{\gamma}_{I,kD}}{\gamma_{D,kD}} \right)^{m_{D,kD}}$$

$$\times {}_2F_1 \left[m_{D,kD} + m_{I,kD}, m_{D,kD}, m_{D,kD} + 1; - \right.$$

$$\left. \frac{m_{D,kD}}{m_{I,kD}} \left(\frac{\lambda_{th} \bar{\gamma}_{I,kD}}{\gamma_{D,kD}} \right) \right]; k = 1, 2, \dots, K \quad (14)$$

其中, $\bar{\gamma}_{I,kD} = \sum_{i=1}^N \bar{\gamma}_{Ii,kD}$ 以及

$$m_{I,kD} = \left(\sum_{i=1}^N \bar{\gamma}_{Ii,kD} \right)^2 / \sum_{i=1}^N (\bar{\gamma}_{Ii,kD}^2 / m_{Ii,kD}).$$

推论:若存在 N 个 CCI 是同参数 I. I. D. 独立同分布,则公式(13)和(14)简化为

$$\Pr(\gamma_{Sk} \leq \lambda_{th} \gamma_{I,Sk}) =$$

$$\frac{\Gamma(m_{D,Sk} + N_S m_{I,Sk})}{m_{D,Sk} \Gamma(m_{D,Sk}) \Gamma(N_S m_{I,Sk})} \left(\frac{m_{D,Sk}}{m_{I,Sk} \xi \Omega_S SIR_{no}} \right)^{m_{D,Sk}}$$

$$\times {}_2F_1 \left[m_{D,Sk} + N_S m_{I,Sk}, m_{D,Sk}, m_{D,Sk} + 1; - \right.$$

$$\frac{m_{D,S_k}}{m_{I_i,S_k}\xi\Omega_{S_k}SIR_{no}}\Big];k=1,2,\cdots,K\tag{15}$$

$$\Pr(\gamma_{kD}\leq\lambda_{th}\gamma_I)=\frac{\Gamma(m_{D,S_k}+N_{kD}m_{I_i,kD})}{m_{D,kD}\Gamma(m_{D,kD})\Gamma(N_{kD}m_{I_i,kD})}\times_2F_1\Big[\frac{m_{D,kD}}{m_{I_i,kD}(1-\xi)\Omega_{kD}SIR_{no}}\Big]^{m_D}\times_2F_1\Big[m_{D,kD}+\frac{m_{D,kD}}{m_{I_i,kD}(1-\xi)\Omega_{kD}SIR_{no}}\Big];N_{kD}m_{I_i,kD},m_{D,kD};m_{D,kD}+1;-\frac{m_{D,kD}}{m_{I_i,kD}(1-\xi)\Omega_{kD}SIR_{no}}\Big];k=1,2,\cdots,K\tag{16}$$

上式中的参数定义和表达式同公式(13)和公式(14).

3 仿真分析

本节的仿真图显示了满足干扰受限条件的 CCI 对全网总功率约束条件下 DF-ORS 协作通信性能影响的仿真结果. 图中显示了中断概率和归一化信干比 SIR_{on} 、CCI 的个数 N 、中继节点数以及功率分配系数 ξ 之间的关系. 按照准确且不失一般性的原则设置仿真参数, 设源节点到中继节点和中继节点到目的节点的信道衰落满足 I. I. D. Nakagami 衰落, 每个接收节点均受到 CCI 的个数为 N 且满足 I. I. D. 条件, $m_I = Nm_{I_i}$ 和 $\Omega_{kD} = \Omega_{S_k} = 1$; 源节点和目的节点等功率分配 $\xi = 0.5$. 其他特殊参数见图中所标示.

图 2 显示存在 CCI 干扰受限时全网总功率约束条件下 DF-ORS 协作通信中断概率和归一化信干比之间的关系. 设置仿真参数中继节点数 $K = 3$, 且中继节点和目的节点在近乎相同的环境下工作, 受到平均 $N = 3$ 的 CCI 共道干扰, 信道 Nakagami 参数在图中标示. 图 2 中显示全网总功率约束条件下 DF-ORS 协作通信中断概率随着归一化信干比的增加而持续下降, 说明采用增大信干比的方式是提升系统性能的方式之一. 增大信干比的手段要么是持续增加发射功率但也会增加对其他用户共道干扰的程度, 要么减小 CCI 方式, 那就需要合理的规划频段来减少同频 CCI. 图 2 中也显示期望信号或者 CCI 经历的 Nakagami 信道衰落, 其参数也是不可忽视的影响因素, 对通信性能有着重要的影响. 在其他条件不变的情况下, 更多的仿真结果表明期望信号经历的 Nakagami 衰落参数对全网总功率约束条件下 DF-ORS 协作通信性能的影响起主导作用, 而 CCI 经历的信道 Nakagami 衰落参数对通信性能的影响不大, 这是因为 CCI 对协作通信的影响主要取决于其功率. 图 2 中也同时显示蒙特卡罗 (Monte Carlo, MC) 仿真结论, 仿真次

数为 10^6 , MC 仿真和理论曲线显示极好的拟合程度, 验证了理论分析和模型结论的一致.

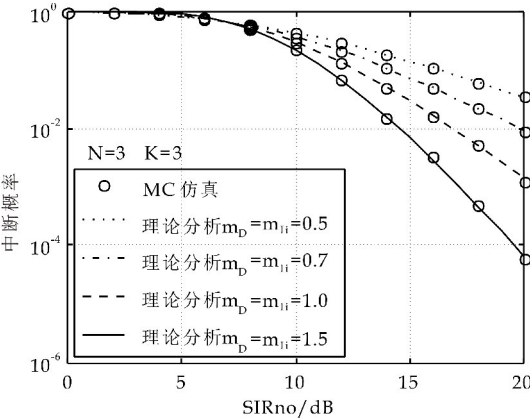


图 2 中断概率和归一化信干比的关系

图 3 显示存在干扰受限 CCI 时全网总功率约束条件下 DF-ORS 协作通信中断概率和 CCI 个数之间的关系. 设置仿真参数为参与协作的中继节点数 $K = 3$, 期望信号和 CCI 经历的 Nakagami 信道衰落参数 m_D 和 m_{I_i} 如图中标示. 图 3 中显示随着共道干扰数的增加, 全网总功率约束条件下 DF-ORS 协作通信的中断概率随之升高, 也就是说在干扰受限情况下, 共道干扰数目的多少对全网总功率约束条件下 DF-ORS 协作通信的性能有着较大影响, 这就要求我们在无线协作通信时要求合理规划频段和设计频率复用方案, 以减小 CCI 的发生和降低干扰程度.

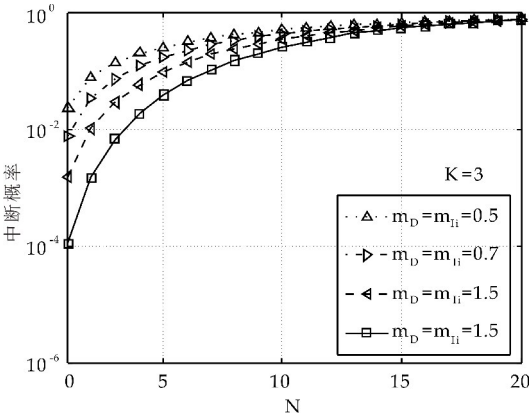


图 3 中断概率和 CCI 个数之间的关系

图 4 显示存在干扰受限 CCI 时全网总功率约束条件下 DF-ORS 协作通信的中断概率和参与协作的中继节点数之间的关系. 设置仿真参数 CCI 的个数为 $N = 1, 2, 3, 4$, $m_D = m_I$ 是较为恶劣的信道衰落环境, 归一化信噪比为 15 dB. 图 4 中显示随着参与协作的中继节点个数的增加, 全网总功率约束条件下 DF-ORS 协作通信的中断概率随之下降, 有效实现协作分集. 这就要求在实际协作通信

时,希望有更多的中继节点参与协作,给源节点到目的节点的通信提供更多可能的中继链路.图 4 中曲线同时显示,在其他参数相同的情况下,共道干扰个数的增加导致协作通信性能的降低,这和我们的预料是一致的.

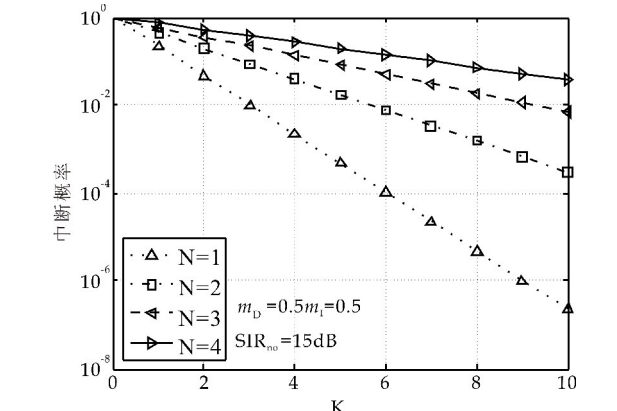


图 4 中断概率和中继节点个数之间的关系

图 5 显示存在干扰受限 CCI 时全网总功率约束条件下 DF-IORS 协作通信中断概率和功率分配系数之间的关系.在图 5 中所示的仿真参数设置条件(对称信道) $m_D=1.5, m_I=0.5, N=1, 2, 3, 4$,归一化信干比为 20 dB.仿真结果显示在源节点和目的节点之间的等功率分配不是最优的.干扰受限条件使得当干扰数增大时需要给最佳中继分配更多地功率以保证中继节点到目的节点的可靠通信.总之,在源节点和目的节点进行合理的功率分配可以有效提升通信性能,降低中断概率.功率分配系数除了和信道衰落有关,还和中继节点、目的节点遭受的 CCI 个数有关.

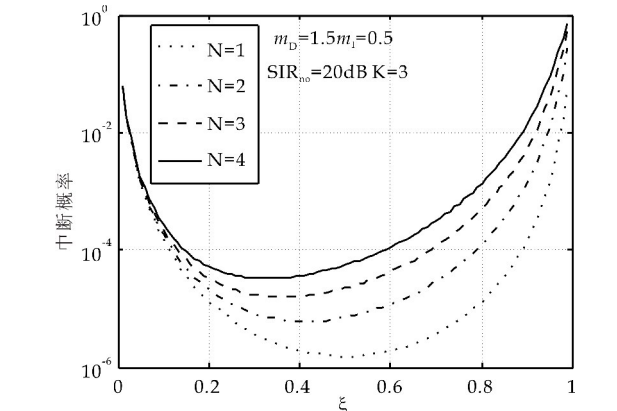


图 5 中断概率和功率分配系数之间的关系

4 结论

由于现代无线通信多采用频率复用技术来提升频率利用率和通信容量,所产生的共道干扰对无线通信的影响不亚于噪声、信道衰落.本文研究了

全网总功率约束条件下 OF-ORS 协作通信工作在 Nakagami/I. I. D. Nakagami 信道衰落干扰环境且存在干扰受限 CCI 时的协作通信性能.理论与仿真结果表明,在全网总功率约束条件下的 DF-ORS 能够有效抵抗 CCI 和信道衰落,实现协作分集增益.为了进一步提升协作通信性能,需要通过合理的频率分配减小 CCI 以及尽可能的引入更多中继节点参与协作;另外通过对源节点和目的节点进行合理的功率分配可以进一步改善协作通信性能.论文所得结论更为契合实际情况,具有广泛的适用性.

参考文献

- [1] Katiyar H, Rastogi A, Agarwal R. Cooperative communication: A review[J]. IETE Technical Review, 2014, 28(5): 409-417.
- [2] Marye Y W, Zhao H A. Space time coding with estimate and forward strategy in cooperative wireless communication systems[C]//IEEE International Conference on Signal Processing, Communications and Computing. Guilin, China: IEEE Press, 2014: 106-109.
- [3] Bletsas A, Shin H, Win M Z. Cooperative communications with outage-optimal opportunistic relaying [J]. IEEE Transactions on Wireless Communications, 2007, 6(9): 3 450-3 460.
- [4] 王明伟, 张会生, 李立欣, 等. 基于极化天线的机会中继选择协作通信[J]. 陕西科技大学学报, 2017, 35(4): 173-178.
- [5] 王明伟, 李立欣, 张会生, 等. 基于定向天线和最佳中继选择 AF 策略的协作通信系统[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2016, 44(9): 87-93.
- [6] Salhab A M, Al Qahtani F, Zummo S A, et al. Performance analysis of dual-hop AF relay systems with interference-limited destination in Nakagami-m/Rician fading channels[C]//International Conference on Information Science, Signal Processing and Their Applications. Montreal, Canada: IEEE Press, 2012: 141-145.
- [7] Ehsan S N, Matthaiou M, Karagiannidis G K. Two-way interference-limited AF relaying with selection-combining [C]// IEEE International Conference on Acoustics, Speech and Signal Processing. Vancouver, Canada: IEEE Press, 2013: 4 992-4 996.
- [8] Suraweera N, Beaulieu N C. Outage probability of decode-and-forward relaying with optimum combining in the presence of co-channel interference and Nakagami fading [J]. IEEE Wireless Communications Letters, 2013, 2(5): 495-498.
- [9] Ikki S S, Ubaidulla P, Aissa S. Performance study and optimization of cooperative diversity networks with co-channel interference[J]. IEEE Transactions on Wireless Com-

munications,2014,13(1):14-23.

[10] Wu N,Li H. Performance analysis of SNR-based decode-and-forward opportunistic relaying in the presence of co-channel interference[J]. IEEE Transactions on Vehicular Technology,2016,65(9):7 244-7 257.

[11] Kim J B,Kim D. Exact and closed-form outage probability of opportunistic decode-and-forward relaying with unequal-power interferers[J]. IEEE Transactions on Wireless Communications,2010,9(12):3 601-3 606.

[12] 司江勃,李 赞,刘增基,等. 存在多个干扰时的机会中继性能分析[J]. 西安电子科技大学学报(自然科学版),2010,37(6):993-998.

[13] Suraweera N,Beaulieu N C. Optimum combining in dual-hop af relaying for maximum spectral efficiency in the presence of co-channel interference[J]. IEEE Transactions on Communications,2015,63(6):2 071-2 080.

[14] Suraweera N,Beaulieu N C. The impact of imperfect channel estimations on the performance of optimum combining in decode-and-forward relaying in the pres-

ence of co-channel interference[J]. IEEE Wireless Communications Letters,2014,3(1):18-21.

[15] Afana A,Ikki S,Ngatched T M N,et al. Performance analysis of cooperative networks with optimum combining and co-channel interference [C]//IEEE International Conference on Communication Workshop. London, Uk: IEEE Press,2015:949-954.

[16] Shankar P M. An overview of shadowed fading wireless channels in terms of a cascaded approach[J]. Physical Communication,2015,15(C):59-65.

[17] Nakagami M. The m-distribution, a general formula of intensity distribution of rapid fading [J]. Statistical Methods in Radio Wave Propagation,1960(1):3-6.

[18] Gradshteyn I S,Ryzhik I M. Table of integrals, series, and products (seventh edition) [M]. USA: Academic Press,2007.

【责任编辑:陈 佳】

(上接第 152 页)

4 结论

本研究通过三种时-频分析方法对电力系统谐波的分析表明:小波变换、小波包变换和短时傅里叶变换都具有不错的时-频分析能力,小波变换和小波包变换虽然具有很高的时间分辨率但频率分辨率性能不强,且抗噪滤波性能一般. 对比短时傅里叶变换虽然具有相对稍差的时间分辨率,但其频率分辨率性能和抗噪性能都是最强的. 综合分析得出:短时傅里叶变换是电力系统谐波分析中最优秀的方法.

参考文献

[1] 上官同英,杨际峰. 基于小波包变换的电力系统谐波分析的研究[J]. 河南科学,2012,30(8):1 050-1 053.

[2] 俸 靖. 公用电网谐波污染的来源、危害及治理措施[J]. 继电器,2003,31(1):39-41.

[3] 刘 俊,戴本祁,王之悦. 基于小波和短时傅里叶变换的电网谐波分析[J]. 继电器,2007,35(23):55-59.

[4] 孙常栋. 电力系统中谐波/间谐波检测算法的研究[D]. 秦皇岛:燕山大学,2012.

[5] 史登祥. 电力系统中的噪声干扰及抑制方法[J]. 农村电气化,2008(8):22-23.

[6] 陈长升,黄险峰. 基于小波变换抗混叠谐波检测的一种新方法[J]. 电力系统保护与控制,2008,36(23):23-26,31.

[7] 张 严,吕伟杰. 基于小波变换的电力系统间谐波分析与检测[J]. 电气开关,2009,47(2):46-47,71.

[8] 陈国志. 电力谐波和间谐波参数估计算法研究[D]. 杭州:浙江大学,2010.

[9] Ye K,Huang C,Zhang X,et al. The design of power harmonic measurement system based on ARM and wavelet packet transform[J]. Journal of Information & Computational Science,2012,9(15):4 647-4 654.

[10] 葛哲学. 小波分析理论与 MATLAB R2007 实现[M]. 北京:电子工业出版社,2007.

[11] 吴仕宏,王 宏,初国力,等. 基于小波包变换的电力系统谐波检测[J]. 沈阳农业大学学报,2010,41(3):372-374.

[12] 闫慧芳. 基于小波包变换的电网谐波分析研究[J]. 煤矿机械,2013,34(12):65-67.

[13] 刘蓉晖. 基于小波包变换的电力系统谐波检测[J]. 上海电力学院学报,2011,27(4):337-340.

[14] Diego R I,Barros J. Global method for time-frequency analysis of harmonic distortion in power systems using the wavelet packet transform [J]. Electric Power Systems Research,2009,79(8):1 226-1 239.

[15] Li Zhenmei,Shen Jin,Li Tianze,et al. Harmonic analysis system of power network based on wavelet transform [C]//International Conference on Electronic Measurement and Instruments. Xi'an:IEEE,2007:3 536-3 539.

[16] 郭 辉,傅成华,何春芳. 基于短时傅里叶变换的电压间谐波分析[J]. 电力系统通信,2008,29(4):66-68.

[17] 刘本永. 非平稳信号分析导论[M]. 北京:国防工业出版社,2006.

[18] Ingale R. Harmonic analysis using FFT and STFT[J]. International Journal of Signal Processing Image Processing & Pattern Recognition,2014,7:345-362.

【责任编辑:蒋亚儒】



* 文章编号:2096-398X(2018)04-0165-06

基于等时球模型处理时间序列的矢量差分方法

王振齐

(中国政法大学 商学院, 北京 100088)

摘要:ARIMA 过程在对非平稳时间序列进行直接差分,固定相邻两期样本间的一阶自相关系数为 1,但是实际中二者的相关程度是不确定且小于 1 的.直接差分法存在过度差分的缺陷,会损失有效信息.本文以经典力学中的矢量分析法为依托,对时间序列数据进行矢量化处理.用矢量的减法法则处理不平稳数据.结合质点沿球中弦下滑的等时性,创建基于等时球矢量弦的差分方法,进而构建矢量差分的 ARMA 模型.用差分时自相关系数自适应性论证了矢量差分法可以较好地保留时间序列的信息.对 CPI 数据进行实证研究的结果表明本方法与直接差分法相比预测误差更低,绝对误差降低了 5%左右,相对误差降低了 10%以上,说明矢量差分法更好地刻画了非平稳序列的演变规律.

关键词:时间序列分析;等时球;矢量差分

中图分类号:F224; O123

文献标志码:A

A new phasor difference method in an isochronal sphere in time series analysis

WANG Zhen-qi

(School of Business, China University of Political Science and Law, Beijing 100088, China)

Abstract:ARIMA procedure in non-stationary time series direct difference, fixed adjacent first order autocorrelation coefficient between two of the sample is 1, but the correlation of two sample is often not identified, and less than 1. There is a direct difference method difference over the defect, it will bring loss of information. In this paper, the classical mechanics vector analysis as the basis of economic indicators vector processing, data processing is not smooth vector subtraction rule. Combined with particle along the string ball fell isochronous, created based on the finite difference method and other string when the ball vector construct vector difference ARMA model. When using differential autocorrelation coefficient inorganic adaptive vector difference can demonstrate better retention time series information. The results of the empirical research data show that: the prediction accuracy greatly improved, and the absolute error is about 5% lower, and the relative error is lower by more than 10%, indicating the vector difference method to better characterize the evolution of non-stationary sequence.

Key words:time series analysis; isochronal sphere; phasor difference

0 引言

描述时间序列的一类随机模型是 Walker^[1] 提出的自回归移动平均过程 (ARMA). 假设序列的概率统计特性不随时间改变, 即变化都在固定的均值水平, 变动具有相同的方差, ARMA 模型较好地刻画了平稳时间序列自相关的演变规律. 在很多领域得到了广泛的应用. 然而, 在工业、商业等领域时间序列不具备固定的均值水平. 比如在经济领域, 指标由于受到多种非线性因素的作用, 呈现波动的不平稳特性. Holt^[2] 和 Winters^[3] 分别针对存在一定增长趋势的非平稳时间序列、季节性非平稳序列建立指数加权移动模型 (EVMA), 较好地刻画了这两类特殊时间序列的变化规律. 更一般的是易丹辉的著作中 Box 和 Jenkins^[4] 提出的齐次非平稳模型 (ARIMA), 采用直接差分的方法将时间序列平稳化, 差分后的序列满足了 ARMA 过程的建模要求.

随着研究的不断深入, 文献[5]中的 Granger 及 Hosking, Waxman, Tsay 和 Ooms 等^[6-9] 在不同领域的研究发现 ARIMA 过程采用的直接差分容易造成过度差分. 最具代表性的是文献[5]中的 Granger 和 Hosking^[6], 分别独立提出的分数阶差分模型 (ARFIMA), 对非平稳时间序列进行处理得到了较好的效果. 应用研究的经典之作是 Ooms 等^[9] 对美国、英国通货膨胀序列进行建模并预测, 预测精度相当满意. 林雨等^[10] 基于 ARFIMA 模型对黄金收益序列进行预测, 实证结果较好. Reisen 等^[11] 通过蒙特卡洛模拟证明 5 步之内 ARFIMA 模型的预测能力优于 ARMA 模型. 伍德里奇^[12] 总结以往的 ARFIMA 研究, 发现大多数统计学家认为, 一阶自相关系数大于 0.9, 就需要进行分数阶差分处理. 和直接差分相比, 分数阶差分的特点是适当的调整了差分的幅度.

近年来, 不少国内学者在差分优化上做了一些尝试. 吴亮红等^[13] 构建了一种自适应权重的差分进化算法. 李牧东等^[14] 提出了基于最优高斯随机游走和个体筛选策略的差分进化算法. 戈剑武等^[15] 提出了一种改进的自适应差分进化算法. 李亚楠等^[16] 建立了一种基于模拟退火的参数自适应差分演化算法. 本文借鉴张昂等^[17] 提出的矢量差分的方法. 一方面改善矢量差分的加法结构以提高差分幅度从而获得更高的预测精度, 另一方面用三维空间等时球为框架以解读时间序列的随机特性和自回归特性.

首先以经典力学中的矢量分析法为依托, 用不同大小和方向的作用力对应经济指标受到的多因

素. 对经济指标进行矢量化处理, 在空间直角坐标系中进行正交化分解, 用矢量的减法法则处理不平稳数据^[18]. 结合质点沿球中弦下滑的等时性, 创建基于等时球中矢量弦的差分方法, 并与 ARMA 过程相结合, 建立 ARPMA 模型. 用统计学理论论证了矢量差分法既能较好地刻画相邻两个时点样本的相关程度, 又避免了过度差分. 最后, 将该方法应用于 CPI 的预测研究, 结果表明有着自适应能力的矢量差分法与直接差分法相比, 预测精度更高, 证明了矢量差分法对非平稳时间序列处理的有效性.

1 基于等时球中矢量弦的差分法原理

1.1 经济指标的矢量特性

多种非线性因素综合作用于经济系统造成了经济指标的不平稳特性, 用经典力学理论来阐述经济系统受到的多因素: 一个方向上的力对应一种作用因素, 一个经济学指标的实现受到了多种大小和不同方向力的作用^[18]. 这是对经济系统非线性根源、经济指标序列非平稳性波动的力学解读. 经济指标在这些因素的作用下, 其实现路径是曲折的、不规范路径. 物理上, 有时质点的运动过程也是不规则的, 运动轨迹是曲线形式的. 在研究质点运动位移时只要知道质点的初始位置. 经典力学理论指出位移的大小和方向只和初始位置有关, 和其运动路径、运动过程无关, 这就是位移的矢量特性, 如图 1 所示.

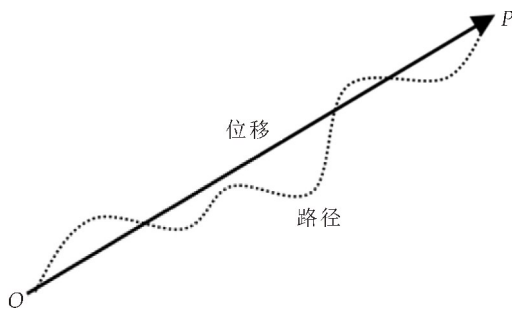


图 1 曲折的路径和规则的位移

在研究经济指标大小变动时, 可以借鉴位移的矢量分析特点. 把各期经济指标从同一点出发以其大小为长度, 按照一定规则画在矢量空间中. 此时经济指标有大小和方向两个要素, 在矢量空间中有三个维度, 这样能更好地反映经济指标大小的不确定性和方向的复杂性^[18]. 物理学中, 力的分解、合成运算是按照矢量法则进行的. 那么受多种因素作用的经济指标也应该用矢量法则进行分析. 下面先介绍非平稳经济指标的矢量差分法则. 然后探究经济指标等间隔采集特性的力学机制, 用质点沿球中弦下滑的等时性对其进行刻画, 进而用解析几何的方法对球中矢量弦进行差分处理.

1.2 矢量化经济指标的差分法则

对矢量进行加法和减法运算的原理是三角形法则. 如图 2 所示, 在矢量三角形中, 矢量 $\overrightarrow{OP_2}$ 可以分解为 $\overrightarrow{OP_1}$ 方向、 $\overrightarrow{P_1P_2}$ 方向的两个分量, 其中 $\overrightarrow{P_1P_2}$ 是矢量 $\overrightarrow{OP_2}$ 和矢量 $\overrightarrow{OP_1}$ 的差, 称之为矢量差分.

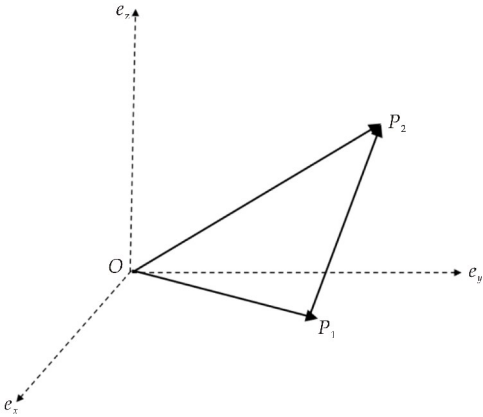


图 2 矢量差分法则

经济指标直接差分的定义是: 本期指标大小减去前期指标大小, 表达式为 $|OP_2| - |OP_1|$, 其几何意义是三角形两边之差, 这是一个标量, 只有大小, 没有方向, 没有动力学意义. 经济指标矢量差分的定义是: 本期指标 $\overrightarrow{OP_2}$ 可以看作前期指标 $\overrightarrow{OP_1}$ 和本期内增长 $\overrightarrow{P_1P_2}$ 的矢量和, 其中 $\overrightarrow{P_1P_2}$ 反映的是 $\overrightarrow{OP_2}$ 和 $\overrightarrow{OP_1}$ 两期指标的矢量波动, 表达式为 $\overrightarrow{OP_2} - \overrightarrow{OP_1}$, 即 $\overrightarrow{P_1P_2}$, 其几何意义是三角形第三边, 这是一个矢量, 有大小和方向. 注意到三角形第三边总是大于另外两边之差, 即矢量差分数值上大于直接差分.

1.3 质点沿球中弦下滑的等时性和经济指标等间隔采集特性的对应

如图 3 所示, 质点从球面上任意一点 P 沿直线下滑到球的最低点 O 所用的时间相等. 此即质点沿球中弦下滑的等时性. 运用牛顿运动定律和运动学位移公式很容易给出证明.

由于选取的经济指标都是等周期间隔数据, 时间跨度相同, 即单个经济指标是纵向等时的. 把每一期经济指标对应于三维空间中一个矢量. 我们研究经济指标的大小, 即研究其矢量的大小和方向两个要素. 由于矢量的大小和方向只和初始位置有关, 每一条弦的两个端点代表两个位置, 把每一期经济指标以其大小都从最低点出发画在球里面, 就得到了矢量化经济指标序列 $\{\overrightarrow{OP_i}\}$. 下面在等时球中对指标做矢量差分计算. 需要指出的是每一期指标 $\overrightarrow{OP_i}$ 如果只考虑大小可以画出无数个终点 P_i , P_i 的集合构成一个平行于水平面的圆. 而实际中与一期指标对应的点应该是唯一的, 在后面我们会给出

使终点位置唯一的办法.

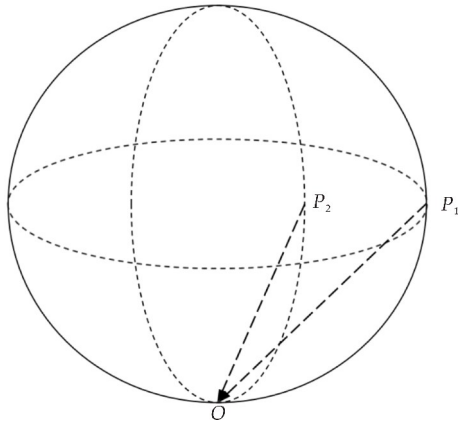


图 3 质点沿球中弦下滑的等时性

2 矢量差分的数值计算及其统计特性

为了坐标系中计算方便, 也为了消除指标数量级以便进行三角函数计算, 在不改变数据规律的前提下, 采用

$$P = \lambda \mid OP \mid / \mid OP \mid_{\max} \tag{1}$$

式(1)中: $0 < \lambda < 1$.

把原始指标数据映射到 $[0, \lambda]$ 区间内. 在等时球模型中 λ 的值即为指标数据中的最大值. 下面从动力学最降速原理给出指标数据中最大值的产生条件.

2.1 数据最大值在动力学最降速特性下产生

对经过球心的竖直方向圆截面 OPO' 上弦的动力学特性做分析, 矢量化经济指标 $\overrightarrow{OP_i}$ 同时从最低点出发, 终点落在圆上, 如图 4 所示. 延长所有弦使得其终点 P'_i 落在圆的竖直切线上. 质点从垂直投影相同并且光滑的斜槽顶端 P'_i 自由下滑. 在不同的倾角的斜槽中, 质点沿 45° 倾角斜槽到达最低点所用时间最短. 下面给出证明, 说明此特性下指标数据最大值产生条件.

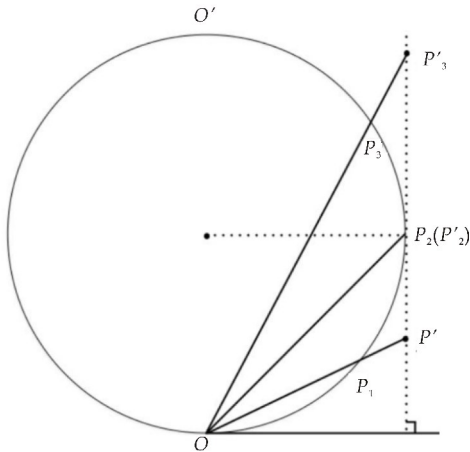


图 4 45° 倾角斜槽的最降速特性

在不同倾角的斜槽中,只有在点 P_2 处割线 OP'_2 与弦线段 OP_2 重合.从时间方面看,质点下落的时间 $t(P'_iO) \geq t(P_iO)$,当且仅当 $i=2$ 时等号成立,此时斜面的倾角为 45° .而各个 $t(P_iO)$ 都相等,则 $t(P'_iO) \geq t(P_2O)$,即沿 45° 倾角斜槽的质点到达最低点所用时间最短.从位移方面看,弦 P_2O 上的质点等时间内水平位移数值最大.位置之差是位移,位移最大对应着矢量经济指标的数值最大.因此序列中的最大值应该映射为 $\sqrt{2}d/2$.此时,对应的数据标准化公式为:

$$p = |OP| / \sqrt{2} |OP|_{\max} \tag{2}$$

把原始指标数据标准化后用解析几何理论对其做差分计算.

2.2 对球上弦进行矢量差分计算的解析几何方法

物理上,对矢量做数值计算的方法是解析几何法.取球的直径为 1,矢量指标的仰角(与水平面的夹角)为 θ ,矢量指标 OP 在水平面投影的方向角(逆时针,与 x 轴正方向的夹角)为 ω ,如图 5 所示.

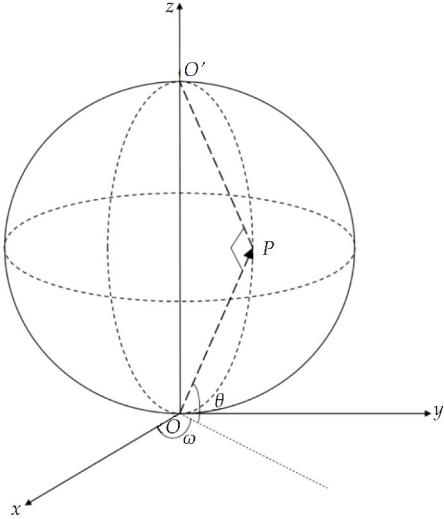


图 5 对矢量进行数值计算的解析几何法

对经过 P 点和最低点 O 的大圆 OPO' 做分析.根据弦切角定理易得出圆周角 $\angle OPO'$ 等于弦切角 θ .在直角三角形 $OO'P$,易得 $|OP|$ 为 $\sin\theta$.基于 P 点的任意性,得出在直径为 1 的圆中任意圆周角 θ 对应的弦长为 $\sin\theta$.此时 OP 在 z 轴方向的正投影为 $\sin\theta\sin\theta$, OP 在 x 轴方向的分量为 $\sin\theta\cos\theta\cos\omega$, y 轴方向的分量为 $\sin\theta\cos\theta\sin\omega$.观察 x 轴分量和 y 轴分量的数值发现,无论 ω 为何值,二者矢量和的大小总是为 $\sin\theta\cos\theta$ 这表明作用于 x, y 的不同大小的因素可以组合为数值相等的水平面指标分量 xoy ,我们称之为矢量指标的随机分量,称 z 轴分量为趋势分量.若取 $\omega=\theta$,求得 x 轴分量 $\sin2\theta\cos\theta/2$, y 轴分量 $\sin2\theta\sin\theta/2$.

对 x, y, z 三个分量分别进行差分,得到序列

$\{dx_n\}, \{dy_n\}, \{dz_n\}$,进行预测分析,然后还原得到 $\{xf_n\}, \{yf_n\}, \{zf_n\}$,进而根据

$$p_n = \sqrt{(x_n)^2 + (y_n)^2 + (z_n)^2} \tag{3}$$

得到预测值序列 $\{pf_n\}$.

2.3 矢量差分的统计特性

分数阶差分能够避免直接差分过度的缺陷,差分特点为 $(p_n - p_{n-1})^d$,一般地 $0.5 < d < 1$,直接差分特点为 $p_n - p_{n-1}$.比较两种差分方法发现,分数差分的数据本质是相邻两期指标的差分数值适度变大.既得到了平稳的序列,也防止了过度差分.矢量差分同样满足 $vp_{(n-1)n} \geq \sin(\theta_n - \theta_{n-1}) > \sin\theta_n - \sin\theta_{n-1} = p_n - p_{n-1}$,也能两期指标差分数值放大,同样防止了过度差分^[17].另一方面,矢量差分时一阶自相关系数 ρ_1 得到了自适应性调整.以 AR(1) 模型为例, $\rho_1 = \text{Corr}(p_n, p_{n-1})$. ρ_1 大于 0.9 就需要进行差分处理^[12].一般地,由于 ρ_1 很接近 1,常常将其简单地认为是 1.然而实际中两期指标的相关比例很大程度上是不确定的,下面证明矢量差分具有自适应性的特点.

由 $p_n - \rho p_{n-1} = |\overrightarrow{p_{n-1}p_n}|$, 则 $\rho = [\sin\theta_n - \sin(\Delta\theta_n)] / \sin\theta_{n-1}$, 取 θ_{n-1} 为 $10^\circ, 15^\circ, 30^\circ$, 用 matlab2017a 进行仿真模拟, ρ 随 $\Delta\theta$ 的变化图像相似.注意到 θ_n 最大取 45° , $\theta_{n-1}=10^\circ$ 时函数定义域为 $(0^\circ, 35^\circ)$, 如图 6 所示.

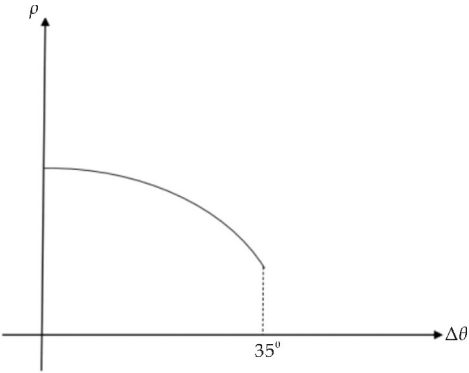


图 6 自相关系数的自适应调整

观察图 6 发现,当 $\Delta\theta$ 较大时 ρ 就较小.这与连续两期样本点相关性较差时数值相差较大是一致的.因此,矢量差算法的相关系数更符合现实情况.下面选取 CPI 数据进行实证研究.

3 实证研究

为了证明矢量差分在刻画时间序列非平稳时间序列的有效性,本文选取 CPI 数据(2000 年 1 月至 2018 年 1 月)做分析,共 217 个数据,选用前 205 个样本作为训练集,后 12 个月份样本作为验证集,数据来源于国家统计局.

3.1 CPI 序列平稳性检验

首先按照矢量差分的数值计算及其统计特性中的计算方法,对数据进行标准化处理,使用 ADF、DFGLS 检验对标准化后的序列 $\{P_n\}$ 进行平稳性检验,检验结果如表 1 所示.

表 1 归一化后序列的平稳性检验

| 检验方法 | 统计量 | 10% 临界值 | P 值 |
|----------|----------|----------|---------|
| ADF 检验 | -2.111 3 | -2.581 1 | 0.240 7 |
| DFGLS 检验 | -1.002 2 | -1.614 9 | 0.318 4 |

从表 1 可以看出,CPI 序列未通过 ADF、DF-GLS 检验,此时应当接受序列不平稳的假设,认为序列是非平稳的.

3.2 直接差分处理后建模

直接差分后的序列 $\{dP_n\}$ 通过 ADF 检验,可以认为时间序列已经平稳.观察序列自相关函数图像和偏自相关函数图像,选择 ARMA(1,2)模型.模型相应输出参数如表 2 所示.

表 2 直接差分建模参数输出

| 变量 | 系数 | 标准差 | t 统计量 | P 值 |
|-------|----------|---------|----------|---------|
| AR(1) | 0.500 7 | 0.146 4 | 3.419 8 | 0.000 9 |
| MA(1) | -0.609 2 | 0.139 6 | -4.361 3 | 0.000 0 |
| MA(2) | 0.456 6 | 0.083 3 | 5.476 2 | 0.000 0 |

参数估计后,对拟合模型的适应性进行 LM 检验,发现残差不存在自相关性.对残差序列进行 ARCH 效应检验,结果表明残差序列不存在波动率聚集现象.因此,该 ARMA 模型合理.

3.3 矢量差分处理后建模

对标准化后的序列 $\{P_n\}$ 在等时球内进行矢量化处理,根据第二部分提出的计算方案,对三个分

量序列分别建模处理.矢量差分后的三个分量序列 $\{dx_n\},\{dy_n\},\{dz_n\}$ 均通过 ADF 检验,认为时间序列已经平稳.

序列 $\{dx_n\}$ 选择 ARMA (2,3)模型.模型相应输出参数如表 3 所示.

表 3 序列 $\{dx_n\}$ 建模参数输出

| 变量 | 系数 | 标准差 | t 统计量 | P 值 |
|-------|---------|---------|---------|---------|
| AR(2) | 0.355 8 | 0.087 4 | 4.070 3 | 0.000 1 |
| MA(3) | 0.194 5 | 0.092 4 | 2.105 8 | 0.037 4 |

序列 $\{dy_n\}$ 选择 ARMA (3,3)模型.模型相应输出参数如表 4 所示.

表 4 序列 $\{dy_n\}$ 建模参数输出

| 变量 | 系数 | 标准差 | t 统计量 | P 值 |
|-------|----------|---------|----------|---------|
| AR(2) | 0.237 5 | 0.079 4 | 2.990 0 | 0.003 4 |
| AR(3) | -0.439 5 | 0.083 5 | -5.259 6 | 0.000 0 |
| MA(3) | 0.967 7 | 0.022 4 | 43.141 6 | 0.000 0 |

序列 $\{dz_n\}$ 选 择 ARMA(3,3)模型.模型相应输出参数如表 5 所示.

表 5 序列 $\{dz_n\}$ 建模参数输出

| 变量 | 系数 | 标准差 | t 统计量 | P 值 |
|-------|----------|---------|----------|---------|
| AR(2) | 0.241 3 | 0.078 5 | 3.074 0 | 0.002 6 |
| AR(3) | -0.432 9 | 0.084 8 | -5.102 8 | 0.000 0 |
| MA(3) | 0.967 7 | 0.022 8 | 42.428 2 | 0.000 0 |

对上述三个拟合模型进行 LM 检验、ARCH 效应检验,结果表明模型合理.

3.4 预测和评价

对三个分量序列 $\{dx_n\},\{dy_n\},\{dz_n\}$ 用静态预测法做检验集的 12 个月份数据预测,进而还原 CPI 序列,结果如表 6 所示.

表 6 矢量差分法和直接差分法预测结果

| | 实际 CPI | 直接差分预测 | 百分比误差 | 均方误差 | 矢量差分预测 | 百分比误差 | 均方误差 |
|-------------|--------|-----------|---------|---------|-----------|---------|---------|
| 2017 年 2 月 | 100.8 | 102.382 9 | 1.570 4 | 2.505 6 | 102.358 3 | 1.545 9 | 2.428 3 |
| 2017 年 3 月 | 100.9 | 101.000 7 | 0.099 8 | 0.010 1 | 100.845 7 | 0.053 8 | 0.002 9 |
| 2017 年 4 月 | 101.2 | 100.288 5 | 0.900 6 | 0.830 8 | 100.480 0 | 0.711 4 | 0.518 4 |
| 2017 年 5 月 | 101.5 | 100.749 0 | 0.739 9 | 0.564 0 | 100.896 5 | 0.594 6 | 0.364 3 |
| 2017 年 6 月 | 101.5 | 101.608 9 | 0.107 3 | 0.011 9 | 101.618 9 | 0.117 2 | 0.014 1 |
| 2017 年 7 月 | 101.4 | 101.909 3 | 0.502 3 | 0.259 4 | 101.736 7 | 0.332 0 | 0.113 4 |
| 2017 年 8 月 | 101.8 | 101.610 5 | 0.186 2 | 0.035 9 | 101.629 3 | 0.167 7 | 0.029 1 |
| 2017 年 9 月 | 101.6 | 101.652 3 | 0.051 4 | 0.002 7 | 101.726 3 | 0.124 4 | 0.016 0 |
| 2017 年 10 月 | 101.9 | 101.618 2 | 0.276 5 | 0.079 4 | 101.650 9 | 0.244 4 | 0.062 0 |
| 2017 年 11 月 | 101.7 | 101.854 7 | 0.152 1 | 0.023 9 | 101.800 1 | 0.098 5 | 0.010 0 |
| 2017 年 12 月 | 101.8 | 101.822 8 | 0.022 4 | 0.000 5 | 101.780 2 | 0.019 5 | 0.000 4 |
| 2018 年 1 月 | 101.5 | 101.793 3 | 0.289 0 | 0.086 0 | 101.809 4 | 0.304 8 | 0.095 7 |

为了更直观地比较矢量差分法、直接差分法的预测效果,采用绝对百分比误差 MAPE、均方误差 MSE 对预测结果进行评价,结果如表 7 所示.

表 7 矢量差分法和直接差分法误差比较

| | 百分比误差 | 均方误差 |
|----------|---------|---------|
| 直接差分预测 | 0.408 1 | 0.367 5 |
| 矢量差分预测 | 0.359 5 | 0.304 5 |
| 绝对误差降低幅度 | 0.048 6 | 0.062 9 |
| 相对误差降低幅度 | 0.119 1 | 0.171 3 |

显然,由表 7 可以看出,矢量差分法与直接差分法相比,在对 CPI 序列做预测(2017 年 2 月至 2018 年 1 月)时,预测误差更低,绝对误差降低了 5%左右,相对误差降低了 10%以上,充分显示了矢量差分法在对非平稳数据差分时,因其自相关系数的适应性,避免了过度差分,较好地刻画了序列演变规律.

4 结论

本文采用经典物理学中矢量的分析法为依托,解读时间序列的非平稳性.首先,分别介绍了力学矢量分析的合成、分解原理,矢量数值计算的三角形法则,用矢量减法做差分以处理非平稳序列.接着基于经济指标采集的等间隔特性,将经济指标在等时球中做矢量化处理.用力学理论给出了最大值和球中矢量弦的对应条件,给出数据标准化公式.进而在空间直角坐标系中对经济指标正交化分解得到三个正交分量序列,对三个序列做差分处理得到平稳时间序列,然后合成矢量差分.考察矢量差分的数值特征发现,矢量差分一方面避免了过度差分,一方面在差分处理时可以做到自适应调整.对 CPI 序列和三个矢量形式的分序列构建 ARMA 模型基本一致,进行 12 个月份的静态预测,发现预测误差更低,绝对误差降低了 5%左右,相对误差降低了 10%以上,充分论证了矢量差分法在诠释经济数据非平稳特征时的有效性.

参考文献

[1] Walker G. On periodicity in series of related terms[J]. Proceedings of the Royal Society of London, 1931, 131 (818):518-532.

[2] Holt C C. Forecasting seasonals and trends by exponentially weighted moving averages[J]. International Journal

of Forecasting,2004,20(1):5-10.

[3] Winters P R. Forecasting sales by exponentially weighted moving averages[J]. Management Science, 1960, 6 (3): 324-342.

[4] 易丹辉. 时间序列分析:预测与控制[M]. 4 版. 北京:机械工业出版社,2011.

[5] 黄红梅. 应用时间序列分析[M]. 北京:清华大学出版社, 2016.

[6] Hosking J R M. Fractional differencing[J]. Biometrika, 1981,68(1):165-176.

[7] Waxman L, Clemons S, Banning J, et al. Statistical methods for data with long-range dependence[J]. Statistical Science,1992,7(4):404-416.

[8] Tsay W J, Hardle W K. A generalized ARFIMA process with markov-switching fractional differencing parameter [J]. Journal of Statistical Computation & Simulation, 2009,79(5):731-745.

[9] Ooms M, Doornik J. Inference and forecasting for fractional autoregressive[J]. Econometric Institute Research Papers, 1999,37(2):221-228.

[10] 林雨,孔刘柳,刘培. 基于 ARFIMA 模型的黄金价格预测[J]. 南华大学学报(社会科学版),2010,11(1):36-38.

[11] Reisen V A, Lopes S. Some simulations and applications of forecasting long-memory time-series models[J]. Journal of Statistical Planning & Inference, 1999, 80 (12): 269-287.

[12] 伍德里奇. 计量经济学现代观点[M]. 4 版. 北京:清华大学出版社,2009.

[13] 吴亮红,王耀南,袁小芳,等. 基于快速自适应差分进化算法的电力系统经济负荷分配[J]. 控制与决策,2013,28 (4):557-562.

[14] 李牧东,赵辉,翁兴伟,等. 基于最优高斯随机游走和个体筛选策略的差分进化算法[J]. 控制与决策,2016,31 (8):1 379-1 386.

[15] 戈剑武,祁荣宾,钱锋,等. 一种改进的自适应差分进化算法[J]. 华东理工大学学报(自然科学版),2009,35(4): 600-605.

[16] 李亚楠,郭海湘,黎金玲,等. 一种基于模拟退火的参数自适应差分演化算法及其应用[J]. 系统管理学报,2016,25 (4):652-662.

[17] 张 昂,郭 琨. 基于等时圆矢量差分的 ARVMA 组合模型及其实证研究[J]. 系统科学与数学,2015,35(2): 193-205.

[18] 张 昂. 基于力学矢量加法的二维 PAR 过程及其实证研究[J]. 重庆理工大学学报(自然科学版),2015,29(6): 144-150.

【责任编辑:蒋亚儒】