

\* 文章编号:2096-398X(2019)04-0001-05

# 十二醇用量对植物纤维基泡沫材料结构的影响

修慧娟, 杨 雪, 李金宝, 崔雨馨, 董慧玲, 赵 欣

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

**摘 要:**植物纤维基泡沫材料在取代泡沫塑料方面具有广阔的前景,研究泡沫体系的稳定性及泡沫材料的结构,对开发植物纤维基泡沫材料具有重要意义.本课题以植物纤维为原料,十二醇为泡沫稳定剂,制得植物纤维基泡沫材料,重点研究了十二醇用量对湿泡沫稳定性及泡沫材料结构的影响.结果表明,通过改变十二醇用量,可以实现对泡沫稳定性的调控,进而实现对植物纤维基泡沫材料结构的调控;当十二醇添加量为 3.5% 时,湿泡沫稳定性较好,泡沫材料的结构表现较优.

**关键词:**十二醇; 泡沫材料; 植物纤维; 泡孔结构

**中图分类号:**TS76      **文献标志码:**A

## Effect of content of dodecanol on structure of plant fiber based foam material

XIU Hui-juan, YANG Xue, LI Jin-bao, CUI Yu-xin, DONG Hui-ling, ZHAO Xin

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

**Abstract:**Plant fibers based foam material is very promising in replacing the foam plastic. It is of great significance to study the stability of the foam and the structure of the foam material for the development of plant fibers based foam material. In this study, plant fiber was used as the raw material and dodecanol was used as foam stabilizer to obtain plant fibers based foam material, and the effect of content of dodecanol on wet foam stability and foam structure was studied. The results show that the regulation of foam stability can be achieved by regulating the content of dodecanol, and then the regulation of structure of plant fibers based foam can be realized. The stability of wet foam was better and the structure of the foam material was superior when the content of dodecanol was 3.5%.

**Key words:**dodecanol; foam materials; plant fiber; pore structure

\* 收稿日期:2019-03-19  
基金项目:国家“十三五”重点研发计划项目(2017YFB0307901); 陕西省科技厅重点研发计划项目(2017ZDXM-SF-090); 陕西省教育厅重点实验室科研计划项目(17JS015)  
作者简介:修慧娟(1977—),女,山东海阳人,讲师,博士,研究方向:生物质材料及废弃物资源化利用

## 0 引言

泡沫塑料因其具有质轻、比强度高、能量吸收性好等优点而应用广泛,但是塑料制品造成的污染非常严重<sup>[1]</sup>.因此,急需寻找一种新型的可生物降解泡沫材料来替代传统泡沫塑料.

新型泡沫材料必须具有可自然降解或可回收利用、原料可持续再生等优势.目前,国内外学者在可降解泡沫材料方面的研究成果显著,如淀粉基及淀粉/纤维复合泡沫材料<sup>[2-6]</sup>,纤维基泡沫材料<sup>[7-11]</sup>.以上工作对于泡沫材料孔结构和各种应用性能做了大量研究,但是对于泡沫稳定性以及泡沫稳定性引起的泡沫材料结构的变化并未广泛关注.植物纤维基泡沫材料是一种前景广阔的可完全降解泡沫材料<sup>[12]</sup>,它同样存在泡沫的稳定性问题,即湿泡沫在干燥初期极不稳定,气泡较易破裂,在没有气泡支撑的情况下,样品较易沿重力方向坍塌,这对于植物纤维基泡沫材料的结构来说是极为不利的.

本课题组在前期研究的基础上,将十二醇作为泡沫稳定剂加入植物纤维泡沫体系制得植物纤维基泡沫材料.通过测定湿泡沫的粘度和半衰期来研究十二醇用量对泡沫稳定性的影响,通过分析表征泡沫材料的微观形貌、泡孔参数、结构参数等来研究十二醇用量对泡沫材料结构的影响,从而得到结构较佳的植物纤维基泡沫材料.

## 1 实验部分

### 1.1 原料及药品

漂白硫酸盐阔叶木浆板,购于国内某造纸厂;十二烷基硫酸钠(SDS)作为发泡剂,购于天津市福晨化学试剂厂;十二醇,分析纯,购于天津市大茂化学试剂厂;去离子水.

### 1.2 泡沫材料的制备

分别向纤维悬浮液中加入不同含量的十二醇,得到 2 wt% 固含量的纤维悬浮液,十二醇用量分别为 1.5%、2.0%、2.5%、3.0%、3.5%、4.0%;再向以上混合悬浮液中加入 SDS,以 3 000 r/min 的速度在分散磨砂机中进行机械处理 15 min,得到具有一定空气含量的湿泡沫体系;接着将湿泡沫置于一个特制圆柱形容器中进行注模;最后采用热风干燥方式对其进行干燥固化 12 h 制得植物纤维基泡沫材料.

### 1.3 泡沫材料的表征

#### 1.3.1 粘度

采用粘度仪在室温下测定植物纤维泡沫体系的粘度<sup>[13]</sup>.

#### 1.3.2 半衰期

泡沫的半衰期定义为泡沫由于排水而损失其初始液体一半所需的时间<sup>[14]</sup>.

#### 1.3.3 微观形貌

采用 Vega 3 SBH 场发射电子扫描显微镜(SEM)观察植物纤维基泡沫材料的微观形貌.泡孔参数(平均孔径、平均孔面积、各向异性比、孔密度)采用图片分析软件 ImageJ 进行分析得出.

#### 1.3.4 表观密度

表观密度通过其质量-体积比来确定<sup>[15]</sup>.对样品的高度进行测量,计算求得其体积,其表观密度  $\rho$  可由公式(1)计算求得:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (1)$$

式(1)中: $m$ —泡沫样品的质量(kg); $V$ —泡沫样品的体积( $\text{m}^3$ ).

#### 1.3.5 孔隙率

孔隙率  $Q$  用公式(2)计算:

$$Q = \left( 1 - \frac{\rho}{\rho'} \times 100\% \right) \quad (2)$$

式(2)中: $\rho'$ —泡沫样品的理论密度( $\text{kg}/\text{m}^3$ ).样品的理论密度  $\rho'$  可以用公式(3)<sup>[16]</sup>计算:

$$\rho' = \frac{1}{\sum_{i=1}^n (w_i / \rho_i)} \quad (3)$$

式(3)中: $w_i$ —泡沫体系中各组分的质量分数(%); $\rho_i$ —泡沫体系中各组分的密度( $\text{g}/\text{cm}^3$ ),其中,阔叶木纤维密度<sup>[17]</sup>为  $1.50 \text{ g}/\text{cm}^3$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 十二醇用量对泡沫体系粘度的影响

泡沫的稳定性在一定程度上取决于泡沫体系的粘度.图 1 为不同十二醇用量下泡沫体系的粘度.

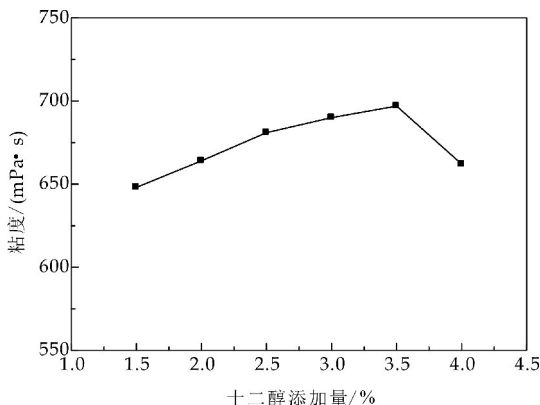


图 1 不同十二醇用量下泡沫体系的粘度

由图 1 可知,随十二醇用量的增大,泡沫体系的粘度先增大后减小.当十二醇用量增加时,泡沫体系粘度也随之增大,这是由于十二醇增加了 SDS 泡沫的空气-水单层的表面粘度,从而减缓泡沫膜的排水<sup>[18]</sup>,这直接导致排液速度降低,因而泡沫稳定性也就随之增强.当十二醇用量超过 3.5% 时,

体系粘度有明显的下降趋势,这可能是过量的十二醇增加了泡沫体系表面的分子堆积程度,导致 SDS 分子堆积程度减小(如图 2 所示),破坏了泡沫的稳定<sup>[13]</sup>,因此体系粘度减小.上述分析表明加入适量的十二醇能起到有效稳定泡沫的作用,表征泡沫稳定性的另一个更重要的参数为析液半衰期,因此进一步研究了泡沫的半衰期.

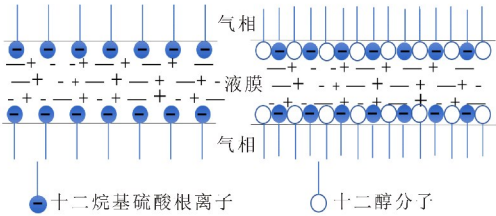


图 2 十二醇分子与 SDS 分子混合前后对比示意图

2.2 十二醇用量对泡沫体系半衰期的影响

泡沫的稳定性通常用泡沫的析液半衰期来表征<sup>[14]</sup>,半衰期越长,泡沫稳定性越好<sup>[19]</sup>.图 3 所示为不同十二醇用量下泡沫的析液半衰期.由图 3 可知,加入十二醇后,泡沫的半衰期显著增加,即泡沫稳定性显著提高,这是因为 SDS 分子亲水基之间的电荷斥力因十二醇的加入而逐渐减弱,十二醇与 SDS 分子之间的排列逐渐紧密,这导致疏水碳链的分子更加致密(如图 2 所示),液膜强度提高,此时泡沫体系排出液体的过程稳定且缓慢,表面粘度增加,半衰期也增加.

另有研究表明,液体表面相邻分子之间的氢键增强了泡沫稳定性,表面活性剂头基之间形成氢键引起短程吸引相互作用,这可能限制表面活性剂的移动,同时提供了更有弹性的表面活性剂层<sup>[20]</sup>,使体系粘度增加,泡沫半衰期增加,这说明 SDS 和十二醇之间也可能形成了氢键.由于任何界面的面积都是有限的,当过量的十二醇与 SDS 分子在界面上竞争排列时会产生破泡力,破坏泡沫体系原有的稳定,此时泡沫数量下降趋势明显,体系粘度降低,从而泡沫半衰期显著降低.这进一步表明十二醇对于泡沫的稳定性具有很大影响.

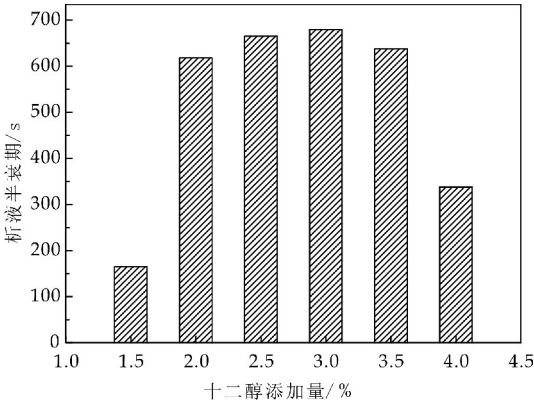


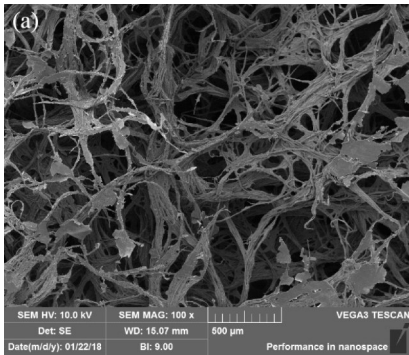
图 3 不同十二醇用量下泡沫体系的半衰期

2.3 十二醇用量对泡沫材料微观结构的影响

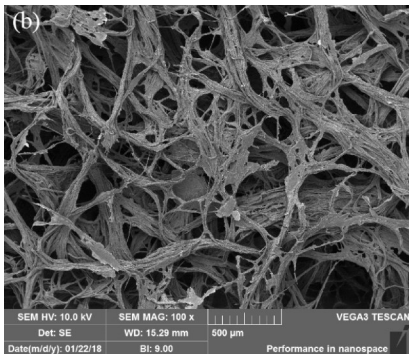
图 4 为不同十二醇用量下泡沫材料的微观形貌.表 1 为不同十二醇用量下泡沫材料的泡孔结构参数.通过观察图 4 和表 1,可以明显得出泡沫材料的泡孔结构随十二醇用量变化的情况.

随着十二醇用量的增大,泡沫材料的孔密度呈先增大后减小的趋势,而平均孔径、孔面积及各向异性比整体上都呈现先减小而后略微增大的趋势.当十二醇用量在一定范围内增大(1.5%~3.5%)时,泡沫材料的结构中纤维分散的更加均匀,孔径减小,且没有明显坍塌或过大的孔洞产生.在该过程中,液膜强度较高,泡孔结构不易破裂.十二醇用量增加,泡孔尺寸变小且分布均匀使得气泡较少聚合,这时泡沫体系拥有更长和更曲折的排水路径<sup>[14]</sup>,排水速率减慢会导致泡沫体系半衰期增大,即泡沫体系的稳定性变好,这也验证了小节 2.2 的结论.

当十二醇用量继续增大到 4.0% 时,由于十二醇用量过大,粘度降低,较低的粘度导致湿泡沫的排水和粗化,因而泡孔壁破裂,平均孔径略微增加<sup>[15]</sup>,故干燥后泡孔分布不均匀,孔径尺寸整体较小,孔密度也减小到  $3.21 \times 10^3$  个/cm<sup>3</sup>.由此可知,泡沫材料结构的调控可以通过改变十二醇用量实现.为进一步证明此结论,下一节将讨论十二醇用量对泡沫材料孔隙率和表观密度的影响.

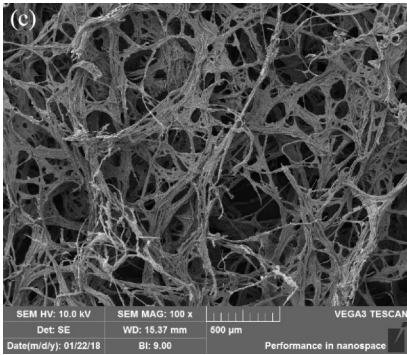


(a) 1.5% 十二醇

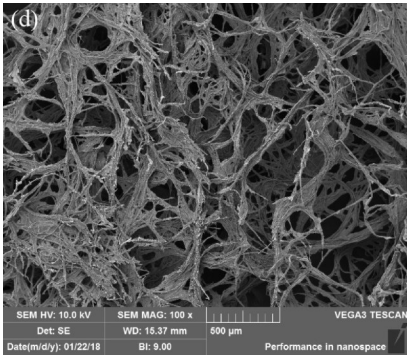


(b) 2.0% 十二醇

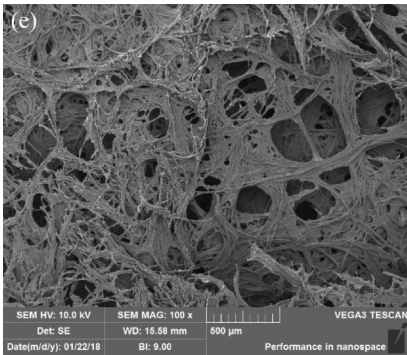




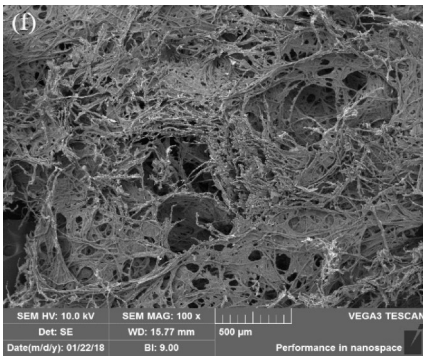
(c)2.5%十二醇



(d)3.0%十二醇



(e)3.5%十二醇



(f)4.0%十二醇

图 4 不同十二醇用量下泡沫材料的微观形貌图

表 1 不同十二醇用量下泡沫材料的  
泡孔结构参数

| 十二醇<br>添加量<br>/% | 平均孔径<br>$D_1$<br>/ $\mu\text{m}$ | 平均孔径<br>$D_2$<br>/ $\mu\text{m}$ | 平均孔<br>面积<br>/ $\mu\text{m}^2$ | 各向异性比<br>$R=D_1/D_2$ | 孔密度<br>/(个/ $\text{cm}^3$ ) |
|------------------|----------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|----------------------|-----------------------------|
| 1.5              | 121.16                           | 79.71                            | 10 391.08                      | 1.62                 | $1.08\times 10^5$           |
| 2.0              | 113.21                           | 79.17                            | 9 361.83                       | 1.43                 | $1.25\times 10^5$           |
| 2.5              | 80.21                            | 60.77                            | 4 351.77                       | 1.32                 | $1.53\times 10^5$           |
| 3.0              | 97.36                            | 70.55                            | 6 306.16                       | 1.38                 | $1.50\times 10^5$           |
| 3.5              | 98.45                            | 69.82                            | 7 295.37                       | 1.41                 | $1.49\times 10^5$           |
| 4.0              | 99.07                            | 66.05                            | 7 301.56                       | 1.50                 | $3.21\times 10^3$           |

2.4 十二醇用量对泡沫材料结构参数的影响

图 5 是不同十二醇用量下泡沫材料的表观密度和孔隙率. 表观密度是表征泡沫材料结构的重要参数之一, 而孔隙率又在一定程度上反映了表观密度. 随十二醇用量的增加, 发泡材料的表观密度增大, 而孔隙率减小. 当十二醇用量在一定范围内逐渐增大(1.5%~3.5%)时, 由于泡沫体系粘度增加, 液膜强度增加, 泡沫稳定性增强, 泡沫在干燥前及干燥初期不会因气泡的破裂及聚合造成塌陷, 并能维持丰富的孔结构, 因而孔隙率降低较小, 表观密度增加较小. 但十二醇用量继续增大到 4.0% 时, 湿泡沫体系的稳定性较差导致了泡孔的破裂, 这使得泡沫材料的结构变得致密, 因而泡沫材料的表观密度过大, 孔隙率大幅度减小.

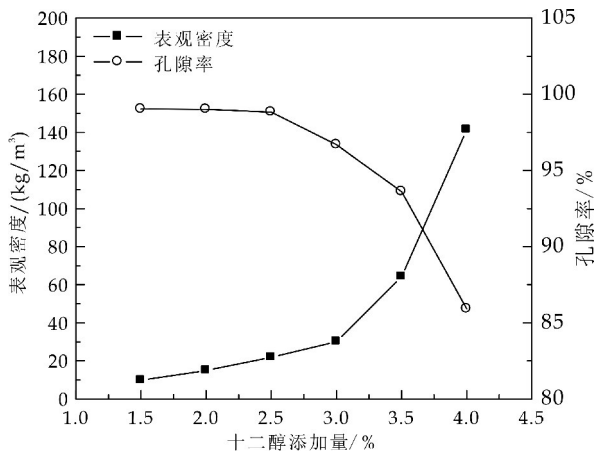


图 5 不同十二醇用量下泡沫材料的结构参数

综上所述, 当十二醇用量为 3.5% 时, 湿泡沫的稳定性及泡沫材料的泡孔结构表现较优.

3 结论

(1) 加入适量的十二醇可显著提高泡沫的稳定性. 十二醇能够提高 SDS 泡沫体系的粘度, 提高泡沫半衰期, 增强泡沫的稳定性; 十二醇用量为 3.5% 时, 泡沫稳定性较好.

(2) 可以通过调节十二醇用量来优化植物纤维基泡沫材料的结构. 当十二醇用量为 3.5% 时, 泡



沫材料的泡孔分布变得均匀,平均孔径较小,表观密度和孔隙率适中;而当含量超过 3.5%时,泡孔结构变得致密,泡孔数量减少,表观密度过大,孔隙率过小。

参考文献

[1] 董慧玲. 植物纤维基泡沫材料孔结构调控技术的研究[D]. 西安:陕西科技大学,2018.

[2] Qi Xie, Fangyi Li, Jianfeng Li, et al. A new biodegradable sisal fiber-starch packing composite with nest structure[J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 189: 56-64.

[3] Chuanwei Zhang, Fangyi Li, Jianfeng Li, et al. A new biodegradable composite with open cell by combining modified starch and plant fibers[J]. Materials & Design, 2017, 120: 222-229.

[4] Nattakan Soykeabkaew, Chuleeporn Thanomsilp, Orawan Suwantong. A review: Starch-based composite foams[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2015, 78: 246-263.

[5] J P Cruz Tiradoa, Raúl Sichea, Arnold Cabanillasa, et al. Properties of baked foams from oca (Oxalis tuberosa) starch reinforced with sugarcane bagasse and asparagus peel fiber[J]. Procedia Engineering, 2017, 200: 178-185.

[6] A Lopez Gila, F Silva Belluccib, D Velascoa, et al. Cellular structure and mechanical properties of starch-based foamed blocks reinforced with natural fibers and produced by microwave heating[J]. Industrial Crops and Products, 2015, 66: 194-205.

[7] Pääkkönen E, Pöhler T, Petri J, et al. New light weight foam formed products[C]//5th International Symposium on Emerging Technologies of Pulp and Papermaking, A Special Issue of the Journal of Bioresources and Bioproducts. Guangzhou: VTT Publications, 2016: 116-116.

[8] Ketoja J, Ahmad A Q, Tuomo H, et al. Aqueous foam as the carrier medium for producing tailored fiber materials[C]//25th American Chemical Society National Meeting. The Digital Open Access Repository of VTT. San Diego: VTT Publications, 2016: 1-15.

[9] Pohler T, Jetsu P, Isomoisio H. Benchmarking new wood fiber-based sound absorbing material made with a foam-

forming technique[J]. Building Acoustics, 2016, 23(3): 1-13.

[10] 罗瑜莹, 肖生苓, 李琛, 等. 纤维多孔缓冲包装材料泡孔参数与其力学性能的关系[J]. 林业科学, 2017, 53(5): 116-124.

[11] 刘强. 纳米纤维素基泡沫材料孔结构调控技术的研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2017.

[12] 李金宝, 董慧玲, 杨雪, 等. SDS 用量对植物纤维基泡沫材料结构与性能的影响[J]. 中国造纸, 2018, 37(7): 1-5.

[13] Yamanoi M, Maia J, Kwak T S. Analysis of rheological properties of fibre suspensions in a newtonian fluid by direct fibre simulation. part 2: Flexible fibre suspensions[J]. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2010, 165(19-20): 1 064-1 071.

[14] Yuanli Wua, Michael A Mooneya, Minsu Cha. An experimental examination of foam stability under pressure for EPB TBM tunneling[J]. Tunnelling and Underground Space Technology, 2018, 77: 80-93.

[15] Jin Zhao, Chi Yang, Shunzo Shimai, et al. The effect of wet foam stability on the microstructure and strength of porous ceramics[J]. Ceramics International, 2018, 44: 269-274.

[16] Madani A, Zeinoddini S, Varahmi S, et al. Ultra-light-weight paper foams: Processing and properties[J]. Cellulose, 2014, 21(3): 2 023-2 031.

[17] Chistyakov B E. Theory and practical application aspects of surfactants[J]. Studies in Interface Science, 2001, 13: 511-618.

[18] Alexander Patist, Teri Axelberd, Dinesh O Shah. Effect of long chain alcohols on micellar relaxation time and foaming properties of sodium dodecyl sulfate solutions[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1998, 208: 259-265.

[19] Pawelec M K, Sosnowski T R, Matyja O. Determination of dilational viscosity of surfactant monolayer at surface of liquid in langmuir-willhelmy film balance[J]. Inzynieria Chemiczna I Procesowa, 2004, 25(3): 1 449-1 454.

[20] Cosima Stubenrauch, Martin Hamann, Natalie Preisig, et al. On how hydrogen bonds affect foam stability[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2017, 247: 435-443.

【责任编辑:蒋亚儒】



\* 文章编号:2096-398X(2019)04-0006-05

# 羧甲基壳聚糖对聚氨酯泡沫的改性 及其对亚甲基蓝的吸附研究

任龙芳, 杜瑾瑶, 郝盼毅, 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, 陕西 西安 710021)

**摘要:**以羧甲基壳聚糖(CMCTS)和端异氰酸酯基聚氨酯预聚体(PPU)为原料,合成了羧甲基壳聚糖改性聚氨酯泡沫(CMCTS-PUF).分别采用 FTIR 和 SEM 对 CMCTS-PUF 的结构和形貌进行了表征和观察.通过单因素实验考察了 CMCTS 含量、吸附剂用量、吸附时间等因素对水体中亚甲基蓝(MB)染料吸附效果的影响.结果表明:当 MB 溶液体积为 50 mL、MB 初始质量浓度为 100 mg/L、CMCTS 含量为 5%、吸附剂用量为 0.2 g、吸附时间为 2 h 时,吸附容量和去除率分别达到 24.2 mg/g 和 97.1%,与空白样相比分别提高了 673%和 413%.

**关键词:**羧甲基壳聚糖;聚氨酯泡沫;吸附;亚甲基蓝

中图分类号:X791

文献标志码:A

## Study on carboxymethyl chitosan modified polyurethane foam as an adsorbent of methylene blue

REN Long-fang, DU Jin-yao, XI Pan-yi, QIANG Tao-tao

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

**Abstract:** Carboxymethyl chitosan modified polyurethane foam (CMCTS-PUF) was synthesized from carboxymethyl chitosan (CMCTS) and isocyanate-functional polyurethane prepolymer (PPU). The structure and morphology of CMCTS-PUF were characterized and observed by FTIR and SEM, respectively. The effects of different CMCTS contents, dosage of adsorbent and adsorption time on the adsorption of methylene blue (MB) dye in water were investigated by single factor experiments. The optimum conditions were that the volume of MB was 50 mL, the initial mass concentration of MB was 100 mg/L, the content of CMCTS was 5%, the dosage of adsorbent was 0.2 g and the adsorption time was 2 h. Under the conditions the adsorption capacity and the removal rate of MB reached to 24.2 mg/g and 97.1% respectively, which significantly increased by 673% and 413% compared to that of the blank sample.

**Key words:** carboxymethyl chitosan; polyurethane foam; adsorption; methylene blue

\* 收稿日期:2019-04-03

基金项目:陕西省科技厅科技计划项目(2018JM5164)

作者简介:任龙芳(1981—),女,山东聊城人,教授,博士,研究方向:环保型功能高分子材料

## 0 引言

合成染料广泛应用于纺织品<sup>[1]</sup>、纸张、皮革鞣制<sup>[2]</sup>、塑料、化妆品、橡胶、印染制造等行业<sup>[3,4]</sup>。大量染料被排放到环境中,这对人类及水生生物产生极大的危害<sup>[5]</sup>。最常见的染料去除方法有化学氧化法,吸附法和生物处理法。生物吸附法具有高效率、易操作、可重复利用、低成本等优点,是染料脱色的最佳选择<sup>[6]</sup>。很多生物材料被用于开发具有高结合能力和高选择性的生物吸附剂<sup>[7]</sup>。

壳聚糖及其衍生物资源丰富、可再生,聚合物链上羟基、氨基、乙酰基等官能团的存在使其易于化学改性,是性能优良的生物吸附剂<sup>[8,9]</sup>。羧甲基壳聚糖是壳聚糖经羧甲基化反应后得到的一类衍生物,羧基的引入使其结合活性染料的能力大大提高<sup>[10-12]</sup>。但是,羧甲基壳聚糖在水处理上的应用仍存在易聚集、分离难等缺陷,解决这些问题的方法就是将羧甲基壳聚糖嵌入聚合物基质中,使得吸附剂能够与活性染料自由的相互作用且易于与污水分离。这种聚合物基质应具有高比表面积的多孔结构及在不同环境条件下的高机械强度和稳定性,聚氨酯泡沫作为固定各种吸附剂的基质材料可以满足这些要求,因此被用作固定活性炭<sup>[13]</sup>、生物质<sup>[14]</sup>、粘土<sup>[15]</sup>等各种吸附剂的基质材料。然而将羧甲基壳聚糖嵌入聚氨酯泡沫中以除去水溶液中的亚甲基蓝的应用非常少<sup>[16]</sup>。

本文以羧甲基壳聚糖(CMCTS)和端异氰酸酯基聚氨酯预聚体(PPU)为原料,根据逐步加成聚合原理制备了一种新型羧甲基壳聚糖改性聚氨酯泡沫(CMCTS-PUF),其表面含有大量的羧甲基,对阳离子染料具有较强的吸附作用,并且通过调节 pH 实现 CMCTS-PUF 的再生。通过单因素实验优化出了 CMCTS-PUF 的最佳合成条件,同时研究了其对亚甲基蓝(MB)的吸附性能。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

#### 1.1.1 主要试剂

羧甲基壳聚糖(CMCTS),取代度:≥80%,上海麦克林生化科技有限公司;端异氰酸酯基的聚氨酯预聚物(PPU),工业品,陶氏化学公司;亚甲基蓝(MB),AR,天津市天力化学试剂有限公司;氢氧化钠(NaOH),AR,天津市河东区红岩试剂厂;浓盐

酸(HCl);AR,陕西泾阳县崇文化工厂。

#### 1.1.2 主要仪器

UV 9100 型紫外可见分光光度计,莱伯泰科有限公司;SHA-C 型恒温振荡器(数显),常州国华电器有限公司;TDL-50B 低速台式离心机,上海安亭科学仪器厂;Vertex70 型傅里叶变换红外光谱仪,德国布鲁克公司;Vega 3 SBH 扫描电子显微镜,捷克 TESCAN 公司。

### 1.2 制备方法

#### 1.2.1 聚氨酯泡沫(PUF)的制备

将 10 g PPU 和 30 g 去离子水按质量比 1:3 加入反应釜中,在室温下剧烈搅拌混合 60 s,得到混合溶液。然后将上述混合溶液迅速倒入托盘中,由于预聚物中异氰酸酯基(—NCO)与水反应释放出 CO<sub>2</sub> 气体,使得聚氨酯泡沫形成了多孔结构。在室温下干燥 10 min 后得到 PUF。

#### 1.2.2 羧甲基壳聚糖改性的聚氨酯泡沫(CMCTS-PUF)的制备

将 10 g PPU 加入反应釜中,然后称取 1%、2%、3%、4% 和 5% 的 CMCTS(以 PPU 的质量为基准),分别溶于 30 g 去离子水中,再分别加入到上述反应釜中,在室温下剧烈搅拌混合 60 s,得到混合溶液。然后将上述混合溶液迅速倒入托盘中,在室温下干燥 10 min 后得到不同 CMCTS 含量的 CMCTS-PUF (CMCTS-PUF-1、CMCTS-PUF-2、CMCTS-PUF-3、CMCTS-PUF-4、CMCTS-PUF-5)。

将托盘中的 CMCTS-PUF 用去离子水洗涤 3 次,于 60 °C 下烘 8 h。烘干后将其切成约 0.2 g 的矩形块状用于吸附实验。

### 1.3 标准曲线的绘制

先将吸附后的 MB 染料用紫外分光光度计对其吸收峰值进行扫描,扫描范围为 200~800 nm,在最大吸收峰处根据峰面积估算待测样浓度范围在 1~10 mg/L。

将浓度分别为 1 mg/L、2 mg/L、4 mg/L、6 mg/L、8 mg/L、10 mg/L 的亚甲基蓝染料倒入比色皿中,用紫外分光光度计对其吸收峰值进行扫描,扫描范围为 200~800 nm,范围内出现的最大吸收峰对应的波长即为亚甲基蓝的最大吸收波长。配制浓度分别为 1 mg/L、2 mg/L、3 mg/L、4 mg/L、5 mg/L、6 mg/L、7 mg/L、8 mg/L、9 mg/L、10 mg/L 的 MB 溶液,以蒸馏水为参比,在最大吸收波长的



条件下对染料溶液进行吸光度测试,得出亚甲基蓝溶液浓度与吸光度的关系,绘制亚甲基蓝溶液标准曲线。

#### 1.4 吸附实验

称取不同 CMCTS 含量的矩形 CMCTS-PUF 样品各 0.2 g 置于不同的 250 mL 锥形瓶中,量取浓度为 100 mg/L 的 MB 溶液 50 mL 于装有吸附剂的锥形瓶中,在 25 °C 下恒温震荡至达到吸附平衡。取吸附后的溶液置于 15 mL 离心管中进行离心分离,用分光光度计于 664 nm 处测其上清液的吸光度值,利用 MB 标准曲线计算溶液中剩余 MB 的浓度。根据公式(1)和(2)分别计算出 MB 去除率与吸附容量。

$$q_e = (C_0 - C) \cdot V/m \quad (1)$$

$$R = (C_0 - C)/C_0 \times 100 \quad (2)$$

式(1)、(2)中: $q_e$  为 MB 的平衡吸附量,mg/g; $C_0$  和  $C$  分别为吸附前后 MB 溶液的质量浓度,mg/L; $V$  为 MB 溶液的体积,L; $m$  为 CMCTS-PUF 的质量,g; $R$  为去除率,%。

#### 1.5 测试与表征

##### 1.5.1 FTIR

采用薄膜法制样,取相同厚度样品,在 60 °C 烘 24 h 后进行测试以排除样品质量、含水量对测试的影响,扫描波长范围 400~4 000  $\text{cm}^{-1}$ ,扫描次数 32 次。

##### 1.5.2 SEM

在复合泡沫干燥前,取小块横截面,在真空冷冻干燥机中干燥 12 h。通过扫描电子显微镜观察复合材料的表面形态和孔道结构,放大倍数为 100 倍。

## 2 结果与讨论

#### 2.1 FTIR 分析

图 1 为 PUF 和 CMCTS-PUF 的红外光谱图。由 PUF 的红外谱图可以看出,3 310  $\text{cm}^{-1}$ 、1 652  $\text{cm}^{-1}$  和 1 537  $\text{cm}^{-1}$  处分别为 N—H、CO—NH 和 NH<sub>2</sub> 的振动吸收峰,说明 PUF 中存在氨基甲酸酯基。1 610  $\text{cm}^{-1}$  和 830  $\text{cm}^{-1}$  处为苯环的骨架振动和面外弯曲振动。2 860  $\text{cm}^{-1}$ 、1 710  $\text{cm}^{-1}$  和 1 222  $\text{cm}^{-1}$  分别对应于 CMCTS-PUF 中羧基的 O—H 伸缩振动、C=O 伸缩振动和 C—O 伸缩振动。虽然 PUF 和 CMCNS-PUF 的大多数吸收峰相同,但是 CMCTS-PUF 由于受到分子间氢键的强烈影

响,3 300  $\text{cm}^{-1}$  处 N—H 的伸缩振动吸收峰强度高于 PUF 的吸收峰。

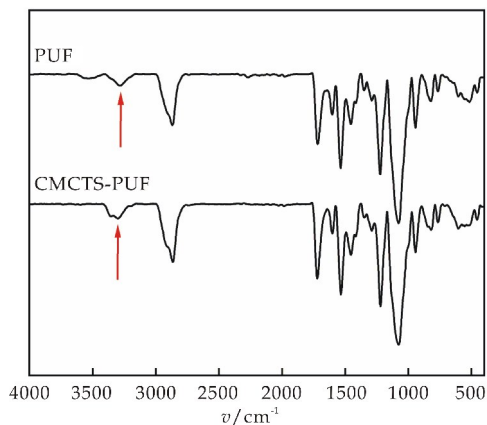
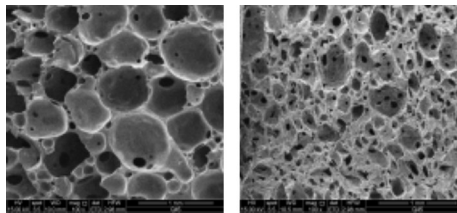


图 1 PUF 和 CMCTS-PUF 的红外光谱图

#### 2.2 SEM 分析

图 2 是 PUF 与 CMCTS-PUF 的截面 SEM 图。从图 2 可以看出,所制备的泡沫均具有良好的通孔结构,这些通孔结构为复合泡沫吸附溶液中的 MB 染料提供了更快的交换通道,使得 MB 染料被更快吸附。图 2(a) 中 PUF 的泡孔大小较为均匀,孔表面光滑致密。而图 2(b) 中 CMCTS-PUF 的泡孔大小不均,表面有明显褶皱,因为有少量 CMCTS 聚集粘结在 PUF 表面,出现褶皱可以降低物质表面能而使其处于稳定状态。与 PUF 相比,CMCTS-PUF 的孔径较小,数量较多,这说明 CMCTS-PUF 具有更大的表面积及更多的离子通道。这可能是因为 CMCNF 的加入增加了泡孔形成过程的成核位点数。无法看到 CMCTS 团聚体,表明 CMCTS 很好地融入 PUF 基质中。



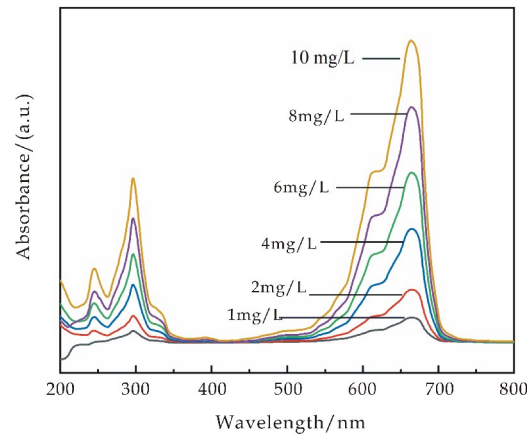
(a)PUF

(b)CMCTS-PUF

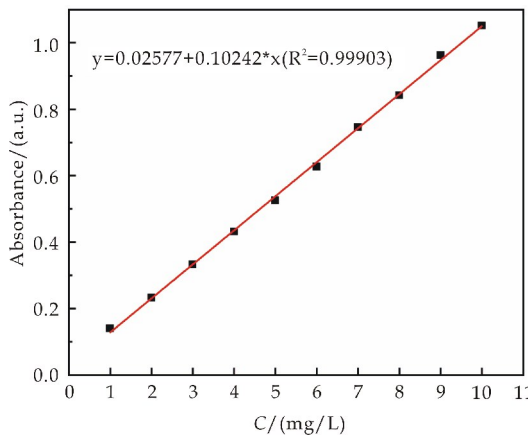
图 2 PUF 与 CMCTS-PUF 的 SEM 图

#### 2.3 标准曲线

图 3 为 MB 染料的全波长扫描图与标准曲线图。由图 3 可以得出,MB 的最大吸收波长为 664 nm,MB 染料浓度与吸光度的关系为:  $y = 0.02577 + 0.10242 \times x$  ( $R^2 = 0.99903$ )。由此说明该曲线的拟合效果较好,后续可根据此标准曲线计算 MB 的去除率与吸附容量。



(a) 全波长扫描图



(b) 标准曲线图

图 3 MB 的全波长扫描图与标准曲线图

2.4 单因素实验

2.4.1 吸附时间

分别选取吸附时间为 10 min、20 min、30 min、40 min、50 min、1 h、1.5 h、2 h、3 h、5 h 进行实验, 计算 MB 去除率, 其结果如图 4 所示。

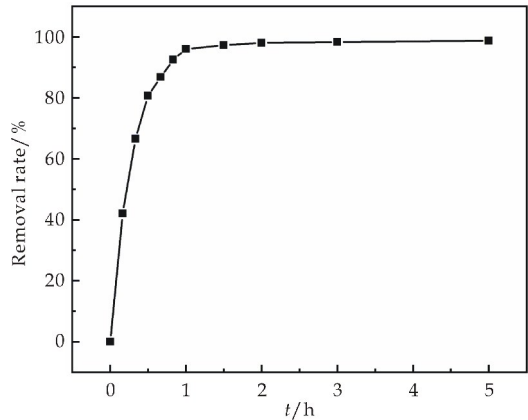


图 4 时间对吸附效果的影响

从图 4 可以看出, 当吸附时间少于 30 min 时, CMCTS-PUF 对 MB 染料去除率明显增大, 去除率达到 80.6%。随着吸附时间的延长, 去除率增加缓慢, 吸附效率降低, 在 2 h 时基本达到吸附平

衡, 去除率达到了 97.1%。继续延长吸附时间至 5 h 后发现去除率仅增加到 98.7%。整个吸附过程类似于典型的生物吸附过程, 前期 MB 染料通过物理及化学作用快速结合到吸附剂的表面, 之后, 缓慢转移到吸附剂的隐蔽位置, 最终由于泡沫中起吸附作用的活性位点的稳定而达到平衡<sup>[17]</sup>。综合考虑, 设定最佳吸附时间为 2 h。

2.4.2 吸附剂用量

分别称取 0.1 g、0.2 g、0.3 g、0.4 g、0.5 g CMCTS-PUF 用于吸附体积为 50 mL、质量浓度为 100 mg/L 的 MB 溶液, 在恒温水浴振荡仪中 25 ℃ 恒温振荡 2 h 后, 取样、离心、测吸光度, 计算去除率, 其结果如图 5 所示。

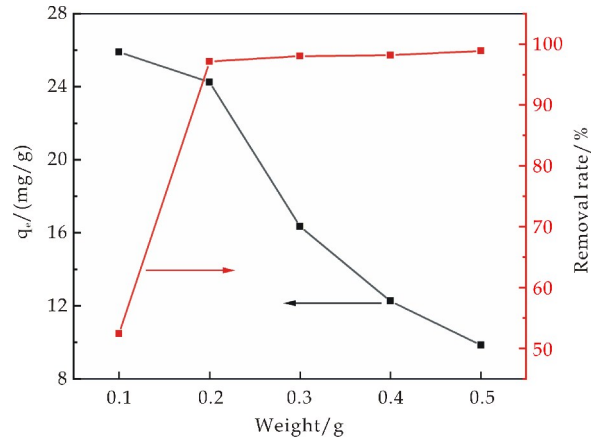


图 5 CMCTS-PUF 用量对 MB 吸附效果的影响

吸附剂用量是确定吸附剂在一定吸附容量下评价吸附能力的一个重要工艺参数<sup>[18]</sup>。由图 5 可知, CMCTS-PUF 对 MB 优异的吸附性能, 当吸附剂用量为 0.2 g 时, 吸附容量为 24.2 mg/g, 去除率为 97.1%, 此时再增加吸附剂用量, 吸附容量便大幅度降低, 而去除率增加缓慢, 到吸附剂用量为 0.5 g 时, 去除率达到 98.9%, 而吸附容量仅为 9.9 mg/g。原因是吸附剂表面上吸附位点的量随着吸附剂的量而增加, 使更多的 MB 染料被吸附在吸附点上, 因而去除率提高。而当 MB 的质量浓度不变时, 随吸附剂用量增加, 单位质量吸附剂所吸附的 MB 量必然降低, 所以吸附容量快速下降。综合考虑吸附容量与去除率, 选择吸附剂的最佳用量为 0.2 g。

2.4.3 CMCTS 含量

复合泡沫中 CMCTS 含量是影响溶液中 MB 染料去除率最重要的因素之一。图 6 为 PUF 及不同 CMCTS 含量 CMCTS-PUF 对 MB 的吸附效果。由图 6 可知, 随着 CMCTS 含量的增加, CMCTS-PUF 对 MB 的去除率逐渐升高。PUF 对 MB 的去除率很低, 仅为 18.9%, 这表明 PUF 中的氨

基不能作为吸附 MB 的活性位点<sup>[19]</sup>；当 CMCTS 含量增加至 2% 时，样品对 MB 的去除率达到 96.5%；继续增加 CMCTS 含量至 5% 时，去除率达到 97.1%，这是因为具有较高 CMCTS 含量的复合材料为 MB 染料提供了更多的吸附位点，使样品获得最大吸收效率。

在吸附相同浓度、体积的亚甲基蓝溶液时，CMCTS-PUF-5 比 CMCTS-PUF-2 能更快达到吸附平衡。且在吸附更高浓度的亚甲基蓝溶液时，CMCTS-PUF-5 的吸附容量与去除率均优于 CMCTS-PUF-2。因此，综合考虑，选择 CMCTS 含量为 5% 的吸附剂。

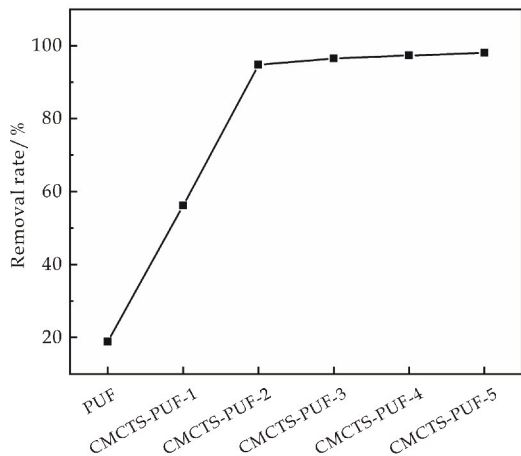


图 6 CMCTS 含量对吸附效果的影响

#### 2.4.4 pH 值

染料溶液的 pH 值对吸附过程起着重要的作用，pH 值不仅影响吸附剂的表面电荷，溶液中染料电离度和吸附剂活性位点上官能团的解离，还影响溶液中染料的化学性质<sup>[20]</sup>。图 7 为不同 pH 条件下，CMCTS-PUF 对染料的去除率。

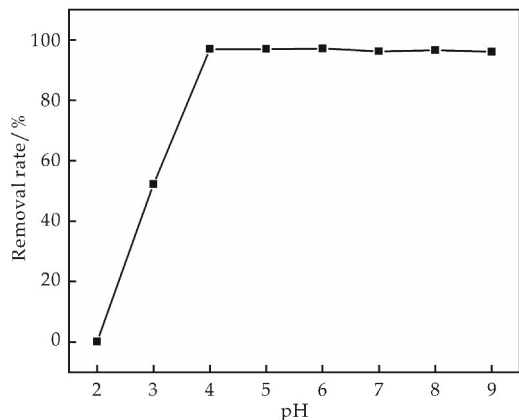


图 7 pH 值对吸附效果的影响

从图 7 可以看出，复合泡沫对 pH 较为敏感，当  $pH < 4$  时，CMCTS-PUF 对 MB 的去除率随 pH 的增大而逐渐升高；pH 为 4~9 时对 MB 的去

除率均在 97% 左右波动，说明合成的泡沫材料能在较宽的 pH 范围内去除 MB 染料。在  $pH = 2$  时对染料吸附微弱归因于  $H^+$  与阳离子 MB 分子对羧酸盐活性位点的竞争性吸附；随着 pH 值的增加，染料溶液的电荷密度降低，从而导致带正电的染料分子与表面带负电的吸附剂之间的电子引力增大，使吸附效果增加。

### 3 结论

(1) 以羧甲基壳聚糖 (CMCTS) 和端异氰酸酯基聚氨酯预聚体 (PPU) 为原料，成功制备了一种表面含有大量羧甲基的新型羧甲基壳聚糖改性聚氨酯泡沫 (CMCTS-PUF)。

(2) 本文研究结果证实，CMCTS 对阳离子染料 MB 有很好的吸附效果。在 25 °C、不调节溶液 pH 的条件下，100 mg/L、50 mL MB 染液的最佳吸附剂用量为 0.2 g，当吸附平衡时间 2 h，CMCTS 含量为 5% 时，对 MB 去除率可达 97.1%。

### 参考文献

- [1] Sokolowska Gajda J. Synthetic dyes based on environmental considerations[J]. Textile Research Journal, 1994, 64 (7): 388-396.
- [2] Kabdaşlı I, Tünay O, Orhon D. Wastewater control and management in a leather tanning district[J]. Water Science and Technology, 1999, 40(1): 261-267.
- [3] Dawood S, Sen T, Phan C. Synthesis and characterization of novel-activated carbon from waste biomass pine cone and its application in the removal of congo red dye from aqueous solution by adsorption[J]. Water, Air & Soil Pollution, 2014, 225(1): 1 818.
- [4] Vandevivere P C. Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: Review of emerging technologies[J]. J. Chem. Technol. Biotechnol, 1998, 72 (43): 289-302.
- [5] Ahmad A, Mohdsetapar S H, Chuong C S, et al. Recent advances in new generation dye removal technologies: Novel search for approaches to reprocess wastewater[J]. ChemInform, 2015, 39(5): 30 801-30 818.
- [6] Ali I, Asim M, Khan T A. Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater[J]. Journal of Environmental Management, 2012, 113: 170-183.
- [7] Srinivasan A, Viraraghavan T. Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: A review[J]. Journal of Environmental Management, 2010, 91(10): 1 915-1 929.
- [8] Vakili M, Rafatullah M, Salamatinia B, et al. Application of chitosan and its derivatives as adsorbents for dye removal from water and wastewater: A review[J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 113: 115-130.



\* 文章编号:2096-398X(2019)04-0011-06

# 三聚氰胺及其金属络合物对活性污泥 功能菌活性的影响

裴立影, 姬少斌, 王霞霞, 雷鑫乐, 郭昌梓

(陕西科技大学 环境科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘要:**采用批式试验分别考察了三聚氰胺(MA)、铜离子( $\text{Cu}^{2+}$ )及三聚氰胺的铜络合物( $\text{MA-Cu}^{2+}$ )对市政污水处理厂活性污泥功能菌——硝化菌和聚磷菌活性的影响. 结果表明:  $\text{Cu}^{2+}$  对活性污泥中的硝化菌的活性表现出明显的“低促高抑”的现象; MA 对功能菌的活性存在明显的抑制作用, 当 MA 浓度为 47.2 mg/L 时, 氨氧化速率和亚硝酸盐氧化速率分别下降了 26.4% 和 16.9%, 即 MA 对氨氧化菌的抑制程度比亚硝酸盐氧化菌大. 同样浓度下, 聚磷菌厌氧释磷速率和好氧吸磷速率分别下降了 39.5% 和 79.7%. 当  $\text{MA-Cu}^{2+}$  的络合比为 1:2 (对应的 MA 和  $\text{Cu}^{2+}$  浓度分别为 11.8 mg/L 和 6 mg/L) 时, 氨氧化菌和亚硝酸盐氧化菌活性分别下降了 60.2% 和 5.8%,  $\text{MA-Cu}^{2+}$  络合物对氨氧化菌的抑制程度较单一  $\text{Cu}^{2+}$  和 MA 大, 对亚硝酸盐氧化菌的抑制程度较单一 MA 小. 而  $\text{MA-Cu}^{2+}$  络合物对聚磷菌活性的抑制比单一 MA 大.

**关键词:**三聚氰胺; 三聚氰胺-铜络合物; 氨氧化菌; 亚硝酸盐氧化菌; 聚磷菌  
**中图分类号:**X703      **文献标志码:**A

## Effects of melamine-copper complex on functional microorganisms in activated sludge

PEI Li-ying, JI Shao-bin, WANG Xia-xia, LEI Xin-le, GUO Chang-zi

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

**Abstract:** The effects of copper ions, melamine (MA) and melamine-copper complexes ( $\text{MA-Cu}^{2+}$ ) on the metabolic activity of nitrifiers and phosphorus accumulating organisms (PAO) in activated sludge was investigated. The results showed that the activity of ammonia oxidizing bacteria (AOB) increased when the concentration of  $\text{Cu}^{2+}$  is low, while decreased when the concentration of  $\text{Cu}^{2+}$  is high. The activity of the functional bacteria was inhibited when MA entered the sludge, and the ammonia and nitrite utilizing rate decreased by 26.4% and 16.9% respectively when the MA concentration was 47.2 mg/L, that is, MA was more toxic to AOB than to nitrite oxidizing bacteria (NOB). The anaerobic phosphorus release and aerobic phosphorus uptake rate of PAO decreased by 39.5% and 79.7% respectively. When com-

plex-ratio of MA-Cu<sup>2+</sup> is 1 : 2 (the corresponding concentration of MA and Cu<sup>2+</sup> is 11.8 mg/L and 6 mg/L), the activity of AOB and NOB decreased by 60.2% and 5.8% respectively. The inhibition degree of MA-Cu<sup>2+</sup> complexes to AOB is larger than that of Cu<sup>2+</sup> and MA, and the inhibition degree of NOB is smaller than that of single MA system, which indicates that the formation of complexes can reduce the inhibitory effect of MA on NOB. Compared with single MA system, MA-Cu<sup>2+</sup> complexes have greater inhibitory effect on the activity of PAO.

**Key words:** melamine; MA-Cu<sup>2+</sup> complex; ammonia oxidizing bacteria; nitrite oxidizing bacteria; phosphorus accumulating organism

## 0 引言

随着我国城市化进程的加快,生活污水的排放量空前增长,市政污水中含有大量的氮磷等营养元素,如不利用有效的方法对其进行去除会导致受纳水体的富营养化,造成水体生态恶化.统计结果表明,生活污水中源氮占我国废水总氮排放量的 59.7%,工业废水中氮源占 9.73%<sup>[1]</sup>.虽然生活污水中的氨氮含量较高,但生活污水处理技术相对成熟.相比之下,工业废水由于含有大量难降解的含氮污染物,如多环芳烃、卤代烃、杂环类化合物、有机染料等,这些有机物不仅会增加污水处理厂进水中总氮的负荷,而且可能会对污水生物处理的主体——活性污泥产生毒害作用.

三聚氰胺(MA)是一种应用广泛的化工原料,是重要的尿素后加工产品,还可用作阻燃剂、减水剂、甲醛清洁剂等<sup>[2-4]</sup>.MA 的大量使用为 MA 进入环境尤其是水环境打开了缺口.研究表明,在河流和灌溉用水中都有 MA 的存在<sup>[5]</sup>.Y. C. Qin 等的研究发现在农田中经常会检测到 MA,在生产 MA 的工厂附近的污水里 MA 的浓度则会更高<sup>[5]</sup>.一直以来人们普遍认为只有在大量口服或者注射时,MA 才表现出毒性<sup>[6]</sup>.但大量的研究表明,食用被 MA 污染的食物会使得动物因急性肾衰竭而死亡<sup>[7-9]</sup>,2008 年,轰动全国的三鹿奶粉事件,同样证明了 MA 对人体的毒性<sup>[10]</sup>.由此可见,MA 是一种广泛存在的对人和动物体具有一定毒性的物质.

城市污水处理厂是污染物进入水体的最后一道屏障,MA 通过排水系统进入污水处理厂,其本身及其与金属离子的络合物皆可能对活性污泥系统的生化过程带来影响. Shengnan Xu 等<sup>[11]</sup>对三聚氰胺对活性污泥的长期影响进行了研究,结果显示,活性污泥很难诱导出可以降解三聚氰胺的酶,

因此也很难将其降解. Hongxue An 等<sup>[12]</sup>认为三聚氰胺在活性污泥中的去除主要是由吸附而非生物降解引起的.迄今为止,MA 及其络合物对活性污泥系统短期影响方面的报道仍然鲜见.本研究的目的是探究 MA 及其络合物对硝化菌和聚磷菌活性造成的影响.研究结果为 MA 的最终处理提供基本理论和方法.

## 1 实验部分

本研究主要通过批式试验的方法考察 MA-Cu<sup>2+</sup> 络合物对活性污泥中功能菌的影响,首先考察了 Cu<sup>2+</sup> 对氨氧化菌活性的影响,并确定络合物中适宜的 Cu<sup>2+</sup> 浓度,并以此浓度为基准,按照 MA:Cu<sup>2+</sup> (摩尔比)为 1 : 1 和 2 : 1 确定其中 MA 的浓度分别为 23.6 mg/L 和 47.2 mg/L,分别测定对应 MA 浓度下的硝化菌活性(硝化速率)和聚磷菌活性(聚磷菌厌氧释磷好氧吸磷速率),最后按照摩尔比为 1 : 1、2 : 1 和 1 : 2 的络合比配制不同的 MA-Cu<sup>2+</sup>,并确定其对硝化菌和聚磷菌活性的影响.

### 1.1 分析项目和方法

本试验中的常规项目如氨氮、亚硝氮、硝氮、磷酸盐等分析方法,参考《水和废水监测分析方法》<sup>[13]</sup>.

### 1.2 活性污泥硝化速率的测定

活性污泥硝化速率的测定包括比氨氧化速率(specific ammonia utilizing rate, SAUR)和亚硝酸盐氧化速率(specific nitrite utilizing rate, SNUR)的测定.试验用活性污泥取自西安市第五污水处理厂生物反应池末端,取得的活性污泥在 2 h 内沉淀后倒去上清液,自来水淘洗一次,纯水淘洗一次后将活性污泥浓缩或稀释到适宜浓度(3 000~4 000 mg/L),通过水浴将活性污泥混合液温度调整至

20±1 ℃,通过添加 NaHCO<sub>3</sub> 将 pH 控制在 7~8, DO 控制在 3 mg/L 以上,通过测定 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 和 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 的消耗确定 SAUR 和 SNUR,起始基质 (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 和 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N) 浓度分别为 30 mg/L 和 20 mg/L,取样时间间隔为 10 min,SAUR 和 SNUR 的线性回归系数 R<sup>2</sup>>0.97.

1.3 活性污泥释磷吸磷速率的测定

聚磷菌活性的测定包括厌氧释磷速率、好氧吸磷速率. 批式试验开始前向活性污泥混合液中加入磷酸盐,使得混合液中磷酸盐浓度为 10 mg/L,曝气 1 h 使活性污泥充分吸磷,同时适应试验环境,然后用自来水淘洗两次后加入蒸馏水,使活性污泥混合液达到一定浓度(3 000~4 000 mg/L)后进行后续试验,试验温度控制在 20±1 ℃,pH 控制在 7.0±0.5. 具体测定步骤如下:

厌氧释磷速率:厌氧试验过程中冲入氮气以保证厌氧环境,磁力搅拌,以乙酸钠作为碳源,起始浓度为 50 mg COD/gVSS,厌氧释磷试验时间为 2 h,前 1 h 取样间隔时间为 10 min,后 1 h 取样间隔时间为 20 min,样品经过滤后测定磷酸盐的浓度. 厌氧试验结束后,进行好氧吸磷试验.

好氧吸磷速率:向进行好氧吸磷试验的装置中通入氧气,按照厌氧释磷的取样时长和取样间隔时间进行取样测定磷酸盐浓度.

2 结果与讨论

2.1 铜离子对活性污泥氨氧化菌活性的影响分析

不同 Cu<sup>2+</sup> 浓度对氨氧化速率的影响如图 1 所示. 由图 1 可知,随着 Cu<sup>2+</sup> 浓度的增加,氨氧化速率先增加后减小.

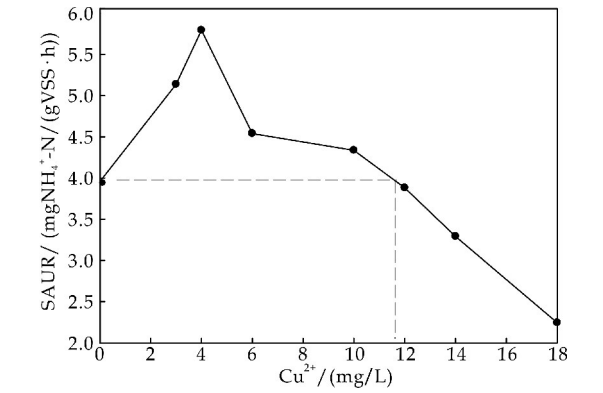


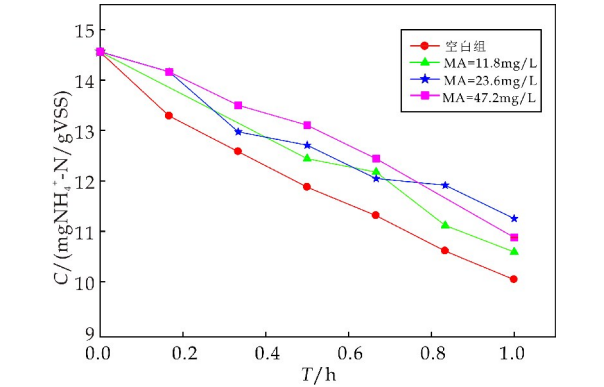
图 1 不同浓度 Cu<sup>2+</sup> 对氨氧化速率的影响

当 Cu<sup>2+</sup> 浓度从 0 mg/L 增加到 4 mg/L 时, SAUR 从 3.9 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N/(gVSS · h) 增加到 5.75 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N/(gVSS · h),提高了 32.1%,

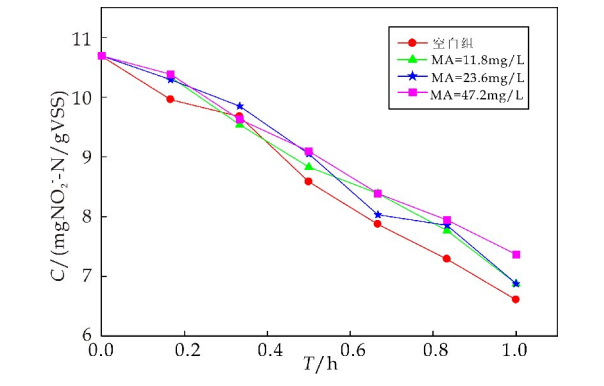
并达到最大值. 当 Cu<sup>2+</sup> 浓度继续增加时,氨氧化菌活性持续下降,当 Cu<sup>2+</sup> 浓度达到 18 mg/L 时, SAUR 下降到 2.19 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N/(gVSS · h),较之对照,SAUR 下降了 43.9%. 即 Cu<sup>2+</sup> 对氨氧化菌的活性存在明显的“低促高抑”现象,这与 Brown C A 等<sup>[7]</sup> 和 Dobson R L M 等<sup>[8]</sup> 的研究结果相似. 另外,从图中还可直观地看出,Cu<sup>2+</sup> 浓度接近 12 mg/L 时,硝化菌活性接近空白组,因此本试验选定的最适 Cu<sup>2+</sup> 浓度为 12 mg/L.

2.2 三聚氰胺对活性污泥硝化菌活性的影响

传统的硝化过程分为两步,第一步是氨氮在氨氧化菌的作用下氧化为亚硝氮,第二步是亚硝氮在亚硝酸盐氧化菌的作用下氧化为硝氮. 分别创造适宜两类功能菌,即氨氧化菌和亚硝酸盐氧化菌氧化底物的条件,并测定底物随时间降解的速率即可得到两类微生物的活性,即 SAUR 和 SNUR,统称为硝化速率. 图 2 为不同浓度 MA 条件下的氨氮和亚硝氮浓度随时间变化曲线.



(a) 不用浓度 MA 条件下氨氮随时间变化曲线



(b) 不用浓度 MA 条件下亚硝氮随时间变化曲线

图 2 不同浓度 MA 条件下的氨氮和亚硝氮浓度随时间变化曲线

图 2(a) 为不同浓度 MA 条件下的氨氮浓度随时间变化曲线. 由图 2(a) 可知,随着 MA 浓度的增加,SAUR 逐渐降低,较之对照,分别下降了



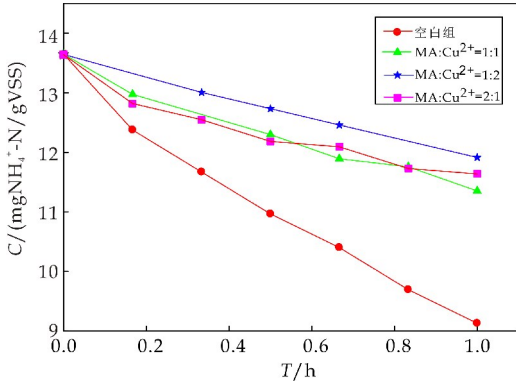
8.1%、23.8%、26.4%，因此，MA 对氨氧化菌的活性有一定的抑制作用。

图 2(b)为不同浓度 MA 条件下亚硝氮浓度随时间变化的曲线。由图 2(b)可知，随着 MA 浓度的增加，SNUR 有所下降，较之对照，分别下降了 4.8%、6.3%和 16.9%。由此可见，MA 对亚硝酸盐氧化菌的活性的影响较氨氧化菌小。因此，MA 对硝化菌活性的抑制主要体现在对氨氧化菌的影响上。Shangnan Xu 等<sup>[11]</sup>认为长时间的适应并不能诱导活性污泥微生物产生具有降解 MA 功能的酶。Hongxue An 等<sup>[12]</sup>的研究结果与本研究相似，即高浓度的 MA 对活性污泥微生物有毒害作用。

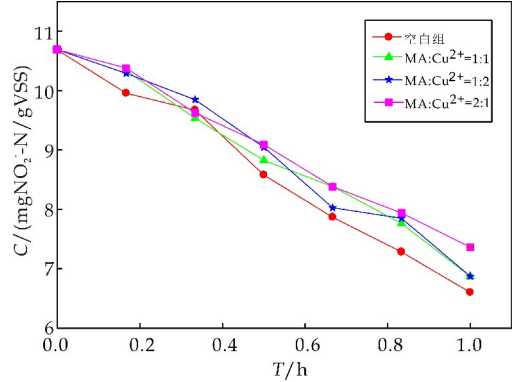
2.3 不同浓度三聚氰胺和铜络合物对硝化菌活性的影响

如上所述，在  $\text{Cu}^{2+}$  浓度一定的条件下，本实验分别测定了  $\text{MA}:\text{Cu}^{2+}$  为 1:1、1:2 和 2:1 三个不同摩尔比下的氨氮和亚硝氮浓度随时间变化的曲线，其结果具体如下：

图 3 为  $\text{MA}-\text{Cu}^{2+}$  不同络合比条件下的氨氮浓度随时间变化曲线。由图 3 可知，较之对照，随着  $\text{MA}-\text{Cu}^{2+}$  络合物的加入，SAUR 和 SNUR 均有所下降。



(a)  $\text{MA}-\text{Cu}^{2+}$  不同络合比条件下氨氮随时间变化曲线

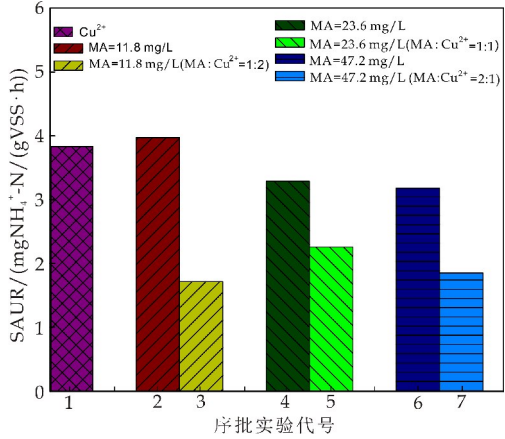


(b)  $\text{MA}-\text{Cu}^{2+}$  不同络合比条件下亚硝氮随时间变化曲线

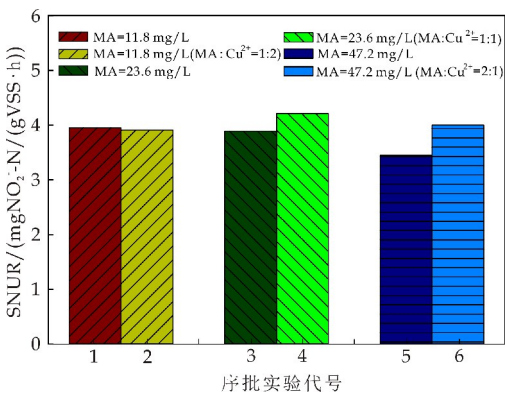
图 3  $\text{MA}-\text{Cu}^{2+}$  不同络合比条件下氨氮和亚硝氮浓度随时间变化曲线

图 3(a)为  $\text{MA}-\text{Cu}^{2+}$  不同络合比条件下氨氮浓度随时间变化曲线。由图 3(a)可知， $\text{MA}-\text{Cu}^{2+}$  络合物对 SAUR 的总体趋势有较大的影响，这说明络合物对氨氧化菌的活性有明显的抑制作用，其中络合比为 1:2 时的抑制作用最大，可使得 SAUR 下降 60.2%。较之对照， $\text{MA}-\text{Cu}^{2+}$  络合物对 SNUR 的影响较小，如图 3(b)所示，络合物的加入使得 SNUR 最大下降比例为 5.8%。

为进一步分析  $\text{Cu}^{2+}$ 、MA 和  $\text{MA}-\text{Cu}^{2+}$  对硝化菌活性的影响，将不同批次实验的数据进行对比，如图 4 所示。



(a)  $\text{Cu}^{2+}$ 、MA 和  $\text{MA}-\text{Cu}^{2+}$  对氨氧化菌活性的影响



(b)  $\text{Cu}^{2+}$ 、MA 和  $\text{MA}-\text{Cu}^{2+}$  对亚硝酸盐氧化菌活性的影响

图 4  $\text{Cu}^{2+}$ 、MA 和  $\text{MA}-\text{Cu}^{2+}$  对硝化菌活性的影响

由图 4(a)中  $\text{Cu}^{2+}$ 、MA 和  $\text{MA}-\text{Cu}^{2+}$  对氨氧化菌活性的影响可知，12 mg/L 的  $\text{Cu}^{2+}$  暴露下，SAUR 为 3.9  $\text{mg NH}_4^+-\text{N}/(\text{gVSS} \cdot \text{h})$ ， $\text{Cu}^{2+}$  浓度不变，络合不同比例的 MA(1:1 和 2:1)后，SAUR 分别为 2.26  $\text{mg NH}_4^+-\text{N}/(\text{gVSS} \cdot \text{h})$  和 1.85  $\text{mg NH}_4^+-\text{N}/(\text{gVSS} \cdot \text{h})$ ，即络合物对氨氧化菌活性的抑制效应较单一  $\text{Cu}^{2+}$  的强。同样，由相同浓度的 MA 与对应的络合物对氨氧化菌活性的影响可知，络合物对氨氧化菌活性的抑制效应较单

一 MA 强. 因此, MA 和  $\text{Cu}^{2+}$  的络合使得其对氨氧化菌的毒性增加, 表现出毒性协同效应.

图 4(b) 为 MA 和 MA- $\text{Cu}^{2+}$  络合物的对亚硝酸盐氧化菌活性的影响. 由图 4(b) 可知, 向活性污泥体系中加入不同浓度的 MA (即 11.8 mg/L, 23.6 mg/L 和 47.2 mg/L), 对应的亚硝酸盐氧化速率分别为 3.95  $\text{mg NO}_2^- - \text{N}/(\text{gVSS} \cdot \text{h})$ 、3.89  $\text{mg NO}_2^- - \text{N}/(\text{gVSS} \cdot \text{h})$  和 3.45  $\text{mg NO}_2^- - \text{N}/(\text{gVSS} \cdot \text{h})$ , 对应 MA 浓度下向活性污泥体系中加入 MA- $\text{Cu}^{2+}$  络合物 (络合比 1:1、1:2 和 2:1), 对应的亚硝酸盐氧化速率分别为 3.91  $\text{mg NO}_2^- - \text{N}/(\text{gVSS} \cdot \text{h})$ 、4.21  $\text{mg NO}_2^- - \text{N}/(\text{gVSS} \cdot \text{h})$  和 4.0  $\text{mg NO}_2^- - \text{N}/(\text{gVSS} \cdot \text{h})$ , 即络合物对亚硝酸盐氧化菌活性的抑制作用较小, 甚至还有促进作用, 因此, MA 和  $\text{Cu}^{2+}$  的络合使得其对亚硝酸盐氧化菌  $\text{Cu}^{2+}$  暴露有一定的解毒作用.

2.4 三聚氰胺及三聚氰胺和铜络合物对聚磷菌活性的影响

2.4.1 不同浓度三聚氰胺对聚磷菌活性的影响

图 5 为不同浓度 MA 对聚磷菌活性的影响. 由图 5 可知, 空白组的厌氧释磷和好氧吸磷速率分别为 1.85  $\text{mg PO}_4^{3-} - \text{P}/(\text{gVSS} \cdot \text{h})$  和 1.33  $\text{mg PO}_4^{3-} - \text{P}/(\text{gVSS} \cdot \text{h})$ , 向活性污泥体系中加入不同浓度的 MA (即 11.8 mg/L、23.6 mg/L 和 47.2 mg/L), 对应的厌氧释磷速率和好氧吸磷速率分别为 1.72  $\text{mg PO}_4^{3-} - \text{P}/(\text{gVSS} \cdot \text{h})$  和 0.86  $\text{mg PO}_4^{3-} - \text{P}/(\text{gVSS} \cdot \text{h})$ , 1.6  $\text{mg PO}_4^{3-} - \text{P}/(\text{gVSS} \cdot \text{h})$  和 0.44  $\text{mg PO}_4^{3-} - \text{P}/(\text{gVSS} \cdot \text{h})$ , 1.09  $\text{mg PO}_4^{3-} - \text{P}/(\text{gVSS} \cdot \text{h})$  和 0.27  $\text{mg PO}_4^{3-} - \text{P}/(\text{gVSS} \cdot \text{h})$ . 即随着 MA 浓度的增加, 其厌氧释磷速率逐渐下降, 较之对照, 分别下降了 5.4%、11.9% 和 39.5%, 好氧吸磷速率分别下降了 35.3%、66.9%、79.7%. 可见, MA 对好氧吸磷的影响大于对厌氧释磷过程的影响. 梁洁的研究结果表明 MA 会对聚磷菌厌氧释磷好氧吸磷过程产生抑制作用, 抑制的原因在于 MA 对除磷过程关键酶活性的抑制<sup>[14]</sup>. 对揭示本研究的实验现象有一定的借鉴.

此外, 随着活性污泥体系中 MA 浓度的增加, 在厌氧一小时后观察到聚磷菌吸磷的现象, 厌氧段的最大释磷量也出现了大幅度降低的现象, 具体原因, 有待于进一步研究.

2.4.2 不同比例三聚氰胺和铜络合物对聚磷菌活性的影响

图 6 是 MA- $\text{Cu}^{2+}$  不同络合比条件下对聚磷菌活性的影响. 由图 6 可知, 络合物对聚磷菌厌氧释磷和好氧吸磷过程均有不利影响.

将单一 MA 和 MA- $\text{Cu}^{2+}$  络合体系对应数据进行对比分析可知, MA- $\text{Cu}^{2+}$  络合物对聚磷菌厌氧释磷和好氧吸磷的抑制作用均大于单纯的 MA 体系, 络合体系对好氧吸磷过程的影响会随着 MA 浓度的增加逐渐减弱.

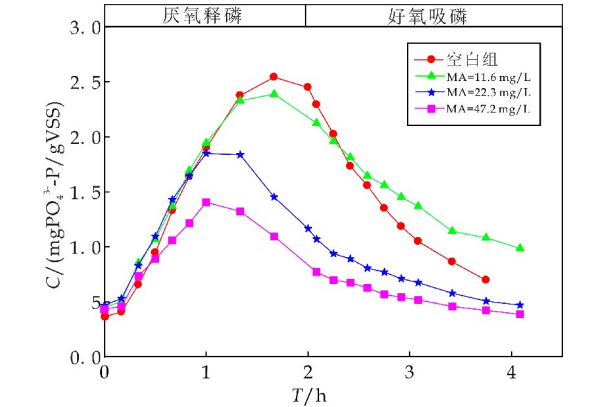


图 5 不同浓度 MA 条件下磷酸盐浓度随时间变化曲线

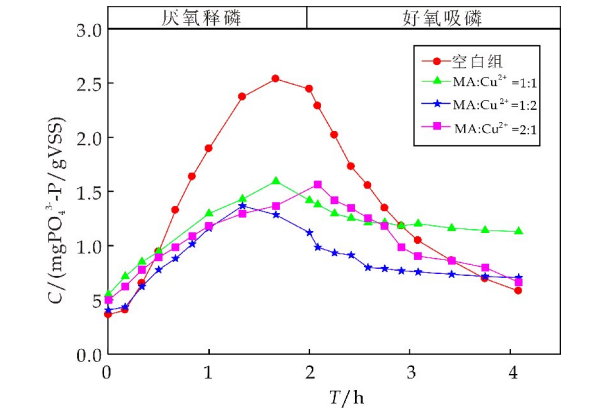


图 6 不同络比条件下磷酸盐浓度随时间变化曲线

3 结论

(1)  $\text{Cu}^{2+}$  对活性污泥中氨氧化菌的活性表现出明显的“低促高抑”现象, 当溶液中  $\text{Cu}^{2+}$  浓度为 4 mg/L 时, 氨氧化菌活性可以提高 30% 以上.

(2) MA 对硝化菌活性具有明显的抑制作用, 相同浓度条件下, MA 对氨氧化菌活性的抑制作用较亚硝酸盐氧化菌强.

(3) MA- $\text{Cu}^{2+}$  络合物对硝化菌活性的影响主要表现在对氨氧化菌活性的抑制上. 同时, 络合物的形成较单一  $\text{Cu}^{2+}$  和 MA 体系对氨氧化菌抑制作用更强, 对亚硝酸盐氧化菌的影响较单一 MA 体系弱.

(4) MA 对聚磷菌厌氧释磷和好氧吸磷均表现

出明显的抑制,其中 MA 对好氧吸磷的抑制作用较厌氧释磷强. MA-Cu<sup>2+</sup>络合物对聚磷菌活性的抑制作用较单独 MA 体系强.

参考文献

[1] 中华人民共和国环境保护部. 中国环境状况公报[EB/OL]. Http://www. mee. gov. cn/gkml/sthjbgw/qt/201506/t20150604\_302942. htm, 2015-06-04.

[2] Wang H, Geng C, Li J, et al. Characterization of a novel melamine degrading bacterium isolated from a melamine-manufacturing factory in China[J]. Appl Microbiol Biotechnol, 2014, 98 (7): 3 287-3 293.

[3] T. Saplinova, C. Lehnert, U. Bohme, et al, Melem and melamine derived iminophosphoranes [J]. New Journal of Chemistry, 2010, 9: 1 893-1 908.

[4] K. Bretterbauer, C. Schwarzingier. Melamine derivatives-a review on synthesis and application [J]. Curr. Org. Synth., 2012, 9(15): 342-356.

[5] Y. C. Qin, X. W. Lv, J. Li, et al, Assessment of melamine contamination in crop, soil and water in China and risks of melamine accumulation in animal tissues and products [J]. Environ. Int, 2010, 36(5): 446-452.

[6] Lipschitz W L, Stoeke E. The mode of action of three diuretics: Melamine, adenine and formoguanamine[J]. Pharmacol Exp Ther, 1945, 83(4): 235-249.

[7] Brown C A, Jeong K S, Poppenga R H, et al. Outbreaks of

renal failure associated with melamine and cyanuric acid in dogs and cats in 2004 and 2007 [J]. Vet Diagn Invest, 2007, 19: 525-531.

[8] Dobson R L M, Motlagh S, Quijano M, et al. Identification and characterization of toxicity of contaminants in pet food leading to an outbreak of renal toxicity in cats and dogs [J]. Toxicol Sci, 2008, 106(1): 251-262.

[9] Suchy P, Straková E, Herzig I, et al. Toxicological risk of melamine and cyanuric acid in food and feed[J]. Interdiscip Toxicol, 2009, 2(2): 55-59.

[10] Sun Q, Shen Y, Sun N, et al. Diagnosis, treatment and follow-up of 25 patients with melamine-induced kidney stones complicated by acute obstructive renal failure in Beijing children's hospital [J]. Eur Pediatr, 2010, 169 (4): 483-489.

[11] Shengnan Xu, Yanyan Zhang, Atreyee Sims, et al, Fate and toxicity of melamine in activated sludge treatment systems after a long-term sludge adaptation[J]. Water Res., 2013, 47: 2 307-2 314.

[12] Hongxue An, Xiaoming Li, Qi Yang, et al. The behavior of melamine in biological wastewater treatment system [J]. J. of Hazard Mater, 2017, 322: 445-453.

[13] 国家环保总局. 水和废水监测分析方法[M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.

[14] 梁 洁. 三聚氰胺暴露对污水生物除磷的毒性评估[J]. 环境污染与防治, 2018, 40(12): 1 404-1 407.

【责任编辑: 陈 佳】

(上接第 10 页)

[9] Annadurai G. Design of optimum response surface experiments for adsorption of direct dye on chitosan[J]. Bioprocess Engineering, 2000, 23(5): 451-455.

[10] Dai H, Huang Y, Huang H. Eco-friendly polyvinyl alcohol/carboxymethyl cellulose hydrogels reinforced with graphene oxide and bentonite for enhanced adsorption of methylene blue[J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 185: 1-11.

[11] Yang Z, Yang H, Jiang Z, et al. Flocculation of both anionic and cationic dyes in aqueous solutions by the amphoteric grafting flocculant carboxymethyl chitosan-graft-polyacrylamide[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 254: 36-45.

[12] Yang R, Li H, Huang M, et al. A review on chitosan-based flocculants and their applications in water treatment[J]. Water Research, 2016, 95: 59-89.

[13] Li W, Liu S. Preparation and characterization of polyurethane foam/activated carbon composite adsorbents[J]. Journal of Porous Materials, 2012, 19(5): 567-572.

[14] Won S W, Mao J, Sankar G, et al. Adsorptive characteristics of the polyurethane-immobilized corynebacterium glutamicum biosorbent for removal of reactive yellow 2 from aqueous solution [J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2016, 33(3): 945-951.

[15] Dong K, Qiu F, Guo X, et al. Polyurethane-attapulgit

porous material: Preparation, characterization, and application for dye adsorption[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 129(4): 1 697-1 706.

[16] Kyzas G, Bikiaris D. Recent modifications of chitosan for adsorption applications: A critical and systematic review [J]. Marine Drugs, 2015, 13(1): 312-337.

[17] Ghosal A, Shah J, Kotnala R K, et al. Facile green synthesis of nickel nanostructures using natural polyol and morphology dependent dye adsorption properties[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 41(1): 12 868.

[18] Yagub M T, Sen T K, Afroze S, et al. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2014, 209: 172-184.

[19] Lee H C, Jeong Y G, Min B G, et al. Preparation and acid dye adsorption behavior of polyurethane/chitosan composite foams[J]. Fibers & Polymers, 2009, 10(5): 636-642.

[20] Grégorio Crini, Badot P M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature[J]. Progress in Polymer Science, 2008, 33(4): 399-447.

【责任编辑: 蒋亚儒】



\* 文章编号:2096-398X(2019)04-0017-06

# 预处理对麦秆厌氧发酵产气特性的影响

丁绍兰<sup>1</sup>, 蒋术林<sup>1</sup>, 董凌霄<sup>1</sup>, 马 瑜<sup>1</sup>, 龚贵金<sup>2</sup>

(1. 陕西科技大学 环境科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 江西正合环保集团, 江西 南昌 330000)

**摘 要:**研究了不同丙酮添加量、不同浓度氢氧化钙、不同微波时长预处理麦秆对其与污泥混合厌氧发酵产气量的影响. 结果表明:相比于未预处理组厌氧发酵的最高日产气量和累积产气量,3%丙酮预处理后分别提高了 222.4%和 306.1%;7%Ca(OH)<sub>2</sub> 预处理后分别提高了 761.8%和 740.0%;使用微波方法预处理 5 min 后分别提高了 209.2%和 171.9%. 综上所述,在麦秆厌氧发酵产沼气的过程中,使用预处理技术能有效提高其产气量和产气率;选用 7%Ca(OH)<sub>2</sub>作为麦秆预处理剂时获得最大的日产气量和累积产气量.

**关键词:**小麦秸秆; 预处理; 厌氧发酵

**中图分类号:**X712                      **文献标志码:** A

## Effect of pretreatment on gas production characteristics of wheat straw anaerobic fermentation

DING Shao-lan<sup>1</sup>, JIANG Shu-lin<sup>1</sup>, DONG Ling-xiao<sup>1</sup>, MA Yu<sup>1</sup>, GONG Gui-jin<sup>2</sup>

(1. School of Environmental Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Jiangxi Zhenghe Environmental Group, Nanchang 330000, China)

**Abstract:** The effects of different acetone dosage, different concentration of calcium hydroxide and different microwave duration on the gas production of mixed anaerobic fermentation of wheat straw with sludge were studied. The results showed that compared with the maximum daily gas production and cumulative gas production of anaerobic fermentation without pretreatment, the pretreatment with 3% acetone increased 222.4% and 306.1% respectively. The pretreatment with 7%Ca(OH)<sub>2</sub> increased 761.8% and 740.0% respectively. Microwave pretreatment for 5 min increased 209.2% and 171.9% respectively. To sum up, in the process of anaerobic fermentation of wheat straw to produce biogas, the pretreatment technology can effectively improve its gas yield and gas rate; 7%Ca(OH)<sub>2</sub> was selected as pretreatment agent to obtain the maximum daily gas yield and cumulative gas yield.

**Key words:** wheat straw; pretreatment; anaerobic fermentation

0 引言

我国是传统农业大国,秸秆资源数量大、种类多、分布广. 据资料统计,我国农作物秸秆的年产量为  $8.4 \times 10^8 \text{ t}^{[1]}$ ,但焚烧、遗弃等简单粗暴地秸秆处理方式,不仅造成了资源浪费,还引发了雾霾、森林火灾等致生态环境恶化的问题<sup>[2]</sup>. 现今,广泛的研究表明,厌氧发酵技术是实现秸秆资源化利用的一种有效途径,通过厌氧发酵可以将秸秆中的生物质转化为氢气、乙醇、沼气等清洁能源<sup>[3-6]</sup>. 通过此

\* 收稿日期:2019-02-22  
基金项目:国家“十三五”科技支撑计划项目(2014BAC04B02)  
作者简介:丁绍兰(1963—),女,山西襄汾人,教授,博士,研究方向:环境监测、清洁生产

手段,不仅能够缓解传统能源资源紧张的压力,而且还能降低不当处理秸秆带来的环境风险。

在厌氧发酵过程中,秸秆中纤维素、半纤维素易被厌氧微生物分解利用,而木质素难被降解,且木质素在细胞壁中与纤维素及半纤维素相互交联,使得纤维素及其它可发酵组分难以被厌氧微生物或酶降解利用,从而影响秸秆厌氧发酵的产气率<sup>[7]</sup>。预处理通常导致原料多孔性增加、纤维素结晶度降低,还可以降低原料中木质素和半纤维素的含量从而提高秸秆的可生化性<sup>[8]</sup>。

Araque 等<sup>[9]</sup>研究了有机溶剂丙酮和水以体积比 1 : 1 对松藁进行预处理,得到最大乙醇产量为理论产量的 99.5%。Sun 等<sup>[10]</sup>用 70% (w/w) 甘油预处理小麦秸秆,在温度 220 °C 条件下反应 3 h,然后可使纤维素的酶解率达到 90%。Jackowiak 等<sup>[11]</sup>对柳枝稷进行微波预处理,并用响应曲面法分析了微波温度和时间对柳枝稷物质溶解性的影响,结果表明,在 90 °C~180 °C 范围内,有机物溶解程度随温度升高而增加,而时间影响不显著。Salehian 等<sup>[12]</sup>用 8.0% (w/w) 的 NaOH 溶液处理松木,结果表明,在 100 °C,NaOH 预处理 10 min 后,松木的纤维素结晶度下降,累计甲烷产量比未预处理松木提高 181.2%。但是,有研究表明,过高浓度的 Na<sup>+</sup> (>3.0 g · L<sup>-1</sup>) 可能会导致甲烷菌中毒,从而抑制厌氧发酵过程<sup>[13]</sup>。马茹霞等<sup>[14]</sup>在探究玉米秸秆厌氧发酵过程中的氮源优化时发现,外加氮素能显著提高纤维素和半纤维素的降解率,从而最终提高产气率。

本论文以小麦秸秆为研究对象,采用有机溶剂、石灰和微波预处理技术,将预处理过的小麦秸秆与城市污水处理厂二沉池污泥混合再进行厌氧发酵,研究不同的预处理技术对小麦秸秆的理化性质及其厌氧发酵产气速率和产气量的影响,以期小麦秸秆资源化利用提供参考。

1 实验部分

1.1 实验材料

小麦秸秆取自陕西省宝鸡市某农田,收集的秸秆经清水洗净,自然风干后,用粉碎机粉碎过 30 目筛,置于 55 °C 烘箱中烘干备用;污泥取自西安市某污水处理厂二沉池。纤维素采用将 NREL 法与蒽酮比色法的综合方法测量,总固体(TS)和挥发性固体(VS)采用烘干法测定。污泥、秸秆理化性质见表 1 所示。

表 1 秸秆、污泥基本理化性质(单位: %)

| 项目 | 总固体(TS) | 挥发性固体(VS) | 纤维素   |
|----|---------|-----------|-------|
| 秸秆 | 93.07   | 6.92      | 69.28 |
| 污泥 | 0.92    | 0.32      | /     |

1.2 实验方法

1.2.1 小麦秸秆的预处理实验

取 12 个 500 mL 三角瓶中加入等量 20 g 秸秆粉末,第一组三个三角瓶中分别加入 120 mL 7%、8%、9%Ca(OH)<sub>2</sub> 溶液;第二组分别加入 120 mL 3%、4%、5%丙酮溶液;第三组分别加入 120 mL 蒸馏水,在微波炉中分别加热 3 min、4 min、5 min;第四组加入等量 120 mL 蒸馏水作为空白对照。在橡胶塞处用保鲜膜密封,置于同等室温条件下预处理 7 d。预处理结束后测定 pH,喷金后采用 FEI Q45+EDAX 扫描电镜观察麦秆表观变化。

1.2.2 厌氧发酵实验

分别取经预处理和未预处理的小麦秸秆取 10 g 放入发酵瓶中,再按秸秆和沼液以 2 : 1 的比例(以 VS 计)将污泥添加进发酵瓶中,混匀,在 35 °C 温度条件下进行发酵。每日产气量采用排水集气法测定。实验装置示意图如图 1 所示。

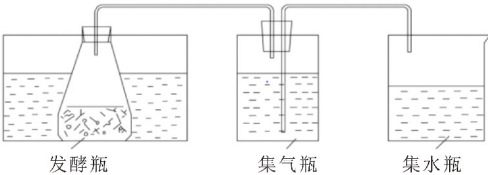


图 1 实验装置图

2 结果与讨论

2.1 预处理对发酵体系 pH 的影响

反应器内发酵前后的 pH 变化情况见图 2 所示。厌氧发酵最适合的 pH 在 6.8~7.2 之间,当 pH 低于 6.8 或高于 7.2 时,产甲烷菌活性会受到影响。当反应器内的 pH 高于 8.5 时,对产甲烷过程会产生明显的抑制作用。

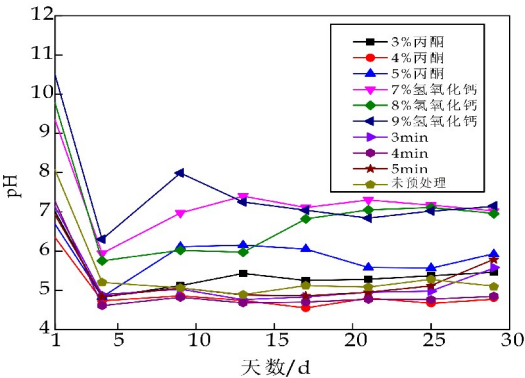


图 2 不同预处理技术对小麦秸秆发酵体系 pH 的影响

由图 2 可知,反应初期产酸阶段 pH 下降,产

甲烷阶段 pH 上升. 当反应结束时, 大部分实验组的 pH 维持在正常范围内, 微波预处理的 pH 低于正常值, 这恰好解释了微波预处理产期效果差的原因, 而 9%Ca(OH)<sub>2</sub> 预处理的 pH 高于正常值, 这也是该组产气量低于未预处理的原因.

2.2 预处理对日产气量的影响

2.2.1 丙酮预处理

质量浓度 3%、4%、5% 丙酮预处理小麦秸秆后的日产气量见图 3 所示. 有机溶剂预处理可以脱除木质素和半纤维素, 增加秸秆的孔隙率及纤维素与纤维素酶的接触面积, 从而提高纤维素的酶解性能<sup>[15]</sup>. 由图 3 可知, 使用丙酮预处理的秸秆, 其发酵产气的特征大致相同, 但产气量明显高于未预处理的秸秆, 这与黎雪等<sup>[16]</sup>研究不同有机溶剂(丙酮和甲醇)预处理麦秆对厌氧发酵产气的影响得到的结果相似. 在整个发酵产气过程中, 形成了两个主要的产气高峰, 第一个产气峰的快速出现揭示了底物的易被降解的特性; 而第二个产气峰的出现则显示了底物的可持续降解的能力. 其中 3% 丙酮预处理秸秆发酵产气最高峰值为 49.0 mL. 在 17 日后, 所有实验组的产气量均呈下降趋势, 表明厌氧发酵逐渐停止.

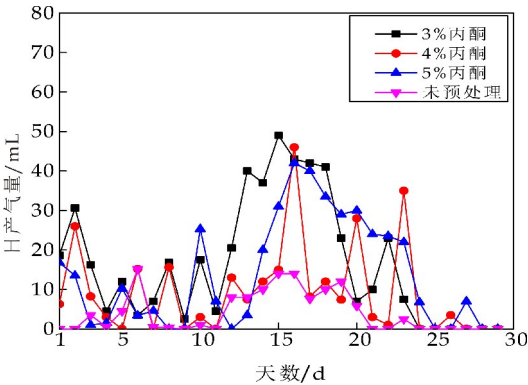


图 3 不同浓度丙酮预处理对小麦秸秆日产气量的影响

2.2.2 Ca(OH)<sub>2</sub> 预处理

质量浓度 7%、8%、9%Ca(OH)<sub>2</sub> 预处理小麦秸秆后的日产气量见图 4 所示. 由于 Ca(OH)<sub>2</sub> 对秸秆中的甲酸、乙酸有明显的脱除作用<sup>[17]</sup>, 而在厌氧发酵过程中, 过高浓度的甲酸、乙酸制造的酸性环境则会抑制有机物的继续分解. 宋籽霖等<sup>[18]</sup>在研究发酵沼液及 Ca(OH)<sub>2</sub> 对稻秆厌氧发酵产气量影响的实验中发现 Ca(OH)<sub>2</sub> 预处理得到更优的结果.

从图 4 可以看出, 7%Ca(OH)<sub>2</sub> 预处理改变了小麦秸秆厌氧发酵的产气趋势, 与未处理的秸秆发

酵相比, 启动快、产气量高、持续产气时间长. 分析认为 Ca(OH)<sub>2</sub> 预处理秸秆能有效地破坏秸秆原有的结构, 提高微生物分解效率. 但是随着 Ca(OH)<sub>2</sub> 浓度的增加, 厌氧发酵日产气量明显降低, 这说明过高浓度的 Ca(OH)<sub>2</sub> 预处理小麦秸秆对其后续厌氧发酵过程起到了抑制作用.

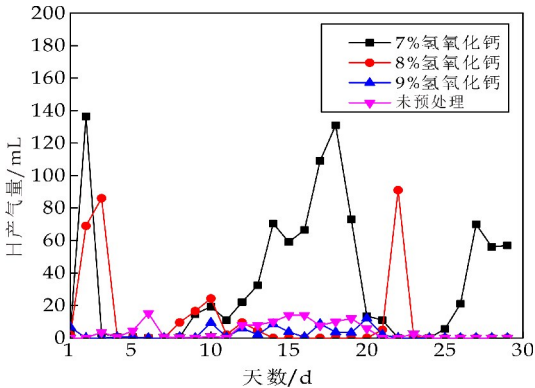


图 4 不同浓度 Ca(OH)<sub>2</sub> 预处理对小麦秸秆日产气量的影响

2.2.3 微波预处理

微波预处理小麦秸秆后的日产气量见图 5 所示. 吴春会等<sup>[19]</sup>在微波预处理对木质纤维素产沼气效能的研究中发现, 微波预处理后, 小麦秸秆木质素含量增加, 半纤维素含量降低. 当温度达到 300 ℃ 时, 纤维素含量也会下降, 并且高温会产生酚酸等有害物质, 从而降低厌氧发酵产气率. 从图 5 可以看出, 不同微波时长预处理秸秆的厌氧发酵产气趋势相似, 且微波预处理都提高了小麦秸秆厌氧发酵的最大产气量. 这与 Jackowiak 等<sup>[11]</sup>在探究微波预处理对麦秆产气量影响的实验结果一致. 但微波预处理方法的缺陷也显而易见, 使用该预处理技术处理小麦秸秆后与污泥混合厌氧发酵日产气量极不稳定, 忽高忽低, 峰值产气量高, 持续产气时间短, 总产气量相比其他预处理技术低.

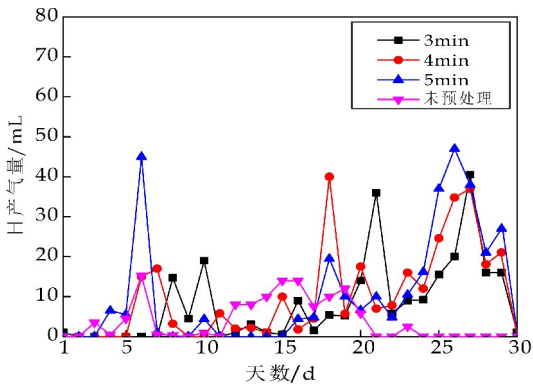


图 5 不同时间的微波预处理对小麦秸秆日产气量的影响

## 2.2.4 预处理方法日产气量对比

对比  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、丙酮及微波预处理日产气量,选取三种预处理效果最好的方法,即 7% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、3%丙酮、5min 微波预处理.从图 6 可以看出,7% $\text{Ca}(\text{OH})_2$  预处理产气峰值远高于其他两种,而微波预处理与未预处理产气量差异极小.

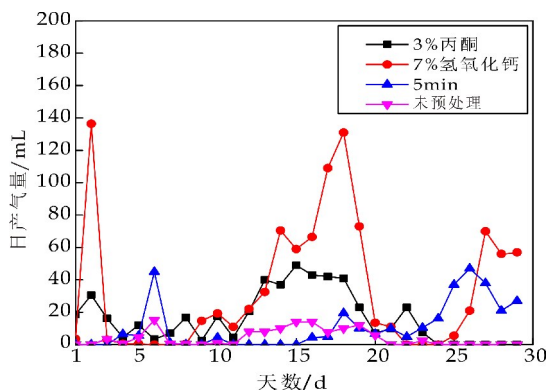


图 6 不同预处理技术对小麦秸秆日产气量影响的对比

## 2.3 预处理对累积产气量的影响

### 2.3.1 丙酮预处理

丙酮预处理后秸秆的累积沼气产量见图 7 所示.由图 7 可知,经 3%、4%、5% 预处理的小麦秸秆,其厌氧发酵累积产气量明显高于未经预处理的秸秆.虽然经过丙酮预处理的小麦秸秆发酵初始阶段各组累积产气量差异不大,但是在 10 天以后,差异开始变得明显.此外,累积产气量:3%丙酮>4%丙酮>5%丙酮预处理的小麦秸秆.

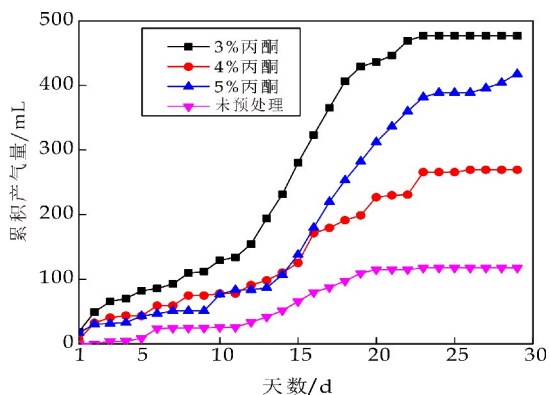


图 7 不同浓度丙酮预处理对小麦秸秆累积产气量的影响

### 2.3.2 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 预处理

$\text{Ca}(\text{OH})_2$  预处理后麦秆的累积产气量见图 8 所示.碱处理能使小麦秸秆中的纤维素的形态结构发生变化,破坏其纤维素中的氢键和去除部分酯键.此外,碱处理能大大提高纤维素的润胀性.这些

变化都可以增加纤维素的可及度和反应性.

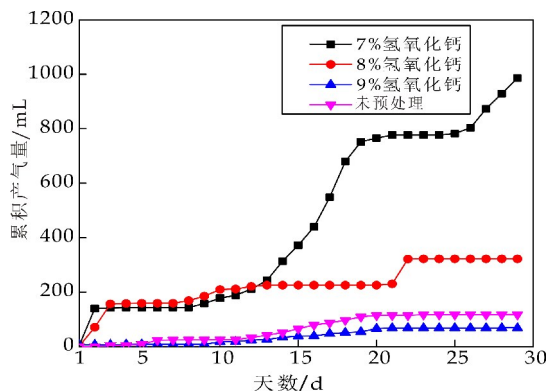


图 8 不同浓度  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  预处理对小麦秸秆累积产气量的影响

从图 8 可以看出, $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的浓度对整个厌氧发酵产气过程的影响.经 7% $\text{Ca}(\text{OH})_2$  预处理的小麦秸秆,其累积产气量明显高于未经预处理和经过 8% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、9% $\text{Ca}(\text{OH})_2$  预处理的小麦秸秆.这说明适宜浓度的  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  预处理小麦秸秆,能有效提高其与污泥混合厌氧发酵的效率,但是过高浓度的  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  则会抑制厌氧发酵过程,这是由于高浓度的  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  增加了发酵体系的碱度,从而抑制了厌氧发酵产酸阶段的酸性产物积累而影响厌氧发酵后续反应导致的.

### 2.3.3 微波预处理

微波预处理后秸秆的累积沼气产量见图 9 所示.由图 9 可知,微波预处理与未预处理小麦秸秆与污泥混合厌氧发酵的累积产气量无明显差异,仅在发酵 20 天之后高于未预处理秸秆产气量,这与前面微波预处理对小麦秸秆日产气量的影响分析一致.其原因就是超过一定温度,微波预处理会降低小麦秸秆的纤维素含量,并且会产生酚酸等有害物质,这对小麦秸秆后续厌氧发酵是不利的.

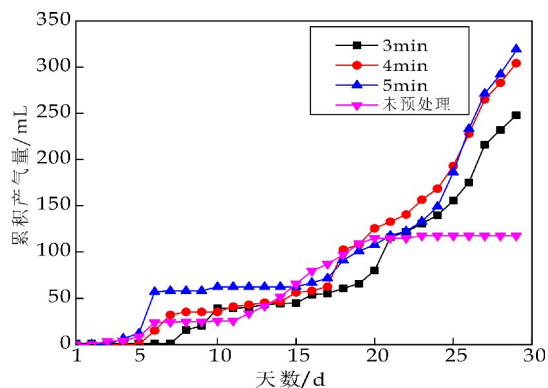


图 9 不同时间的微波预处理对小麦秸秆累积产气量的影响



2.3.4 预处理技术对累积产气量影响的对比

从图 10 可以看出,对比  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、丙酮及微波预处理累积产气量,选取三种预处理效果最好的方法即 7%  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、3% 丙酮、5 min 微波预处理,累计产气量:7%  $\text{Ca}(\text{OH})_2 > 3\%$  丙酮  $> 5\text{ min}$  微波。

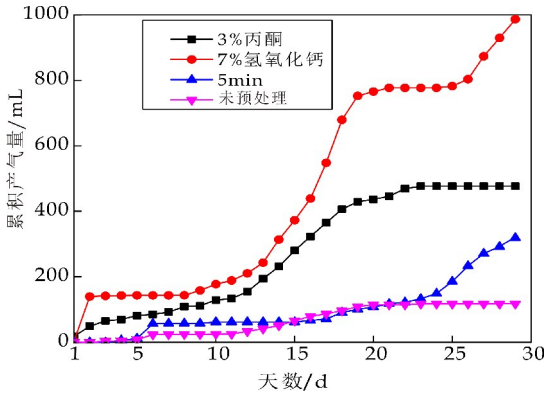


图 10 预处理技术对累积产气量影响的对比

分析表明  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  预处理是一种有效的木质纤维素预处理手段。和酸预处理不同,碱预处理主要针对原料中的木质素,解除木质素对纤维素的物理屏蔽以及对纤维素酶的无效吸附<sup>[20]</sup>。在使用  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  预处理的过程中,物料会发生膨胀,这不仅会增加物料的表面积,还会降低纤维素的聚合度和结晶度,从而将纤维素和木质素分离开<sup>[21]</sup>。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  作为预处理药剂具有操作更安全、原材料便宜、易于回收再生等优点。使用丙酮可以有效脱除小麦秸秆中的木质素,增加原料孔隙率,提高纤维素的可及度。丙酮预处理与其它预处理方式最显著的差别在于可以回收纯木质素,被回收的木质素可以作为能源材料或化工原料<sup>[22]</sup>。虽然丙酮预处理能有效改变木质纤维素底物的生化性能,但是其缺点也很明显。一方面,残留的丙酮会抑制微生物的活性,因此预处理结束后需要对底物进行清洗;另一方面,丙酮使用成本较高。

2.4 预处理对小麦秸秆表观外貌的影响

在秸秆厌氧发酵过程中,物料的孔隙度、表面性质对发酵效果的影响很大。采用扫描电镜对预处理前后小麦秸秆样品进行了表征。结果见图 11 所示。

从图 11(a)可以看出,未经预处理的小麦秸秆,由于物理机械破碎的作用,小麦秸秆的表面发生了较为明显的变化,边缘部分内部结构已经暴露了出来。这样的变化对于后续厌氧发酵是有利的,比表面积的增大和少部分秸秆内部组分的暴露增

加了纤维素与各种酶和微生物接触的几率。然而,简单的物理机械处理并未能深度改变小麦秸秆的性质,比如:秸秆表面依旧包裹着蜡质层。这对后续的污泥-小麦秸秆混合厌氧发酵是不利的。

从图 11(b)可以看出,微波 5 min 预处理的小麦秸秆表面平整光滑,其表面的蜡质层完整,与未预处理的秸秆表面没有表现出明显的差异,这与后面的微波预处理秸秆厌氧发酵产气量实验结果一致。

从图 11(c)可以看出,7%  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  预处理过的秸秆表面孔隙率和粗糙度大幅度增加,其表面的蜡质层遭到破坏,内部的骨架部分暴露。所有这些改变都增加了小麦秸秆的可降解度,从而促进后续厌氧发酵产气的反应过程,并且这与后续厌氧发酵日产气量与累积产气量实验结果是一致的。

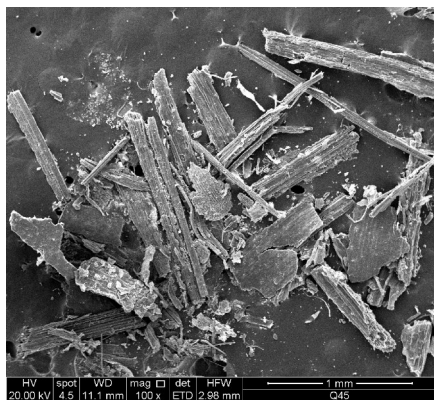
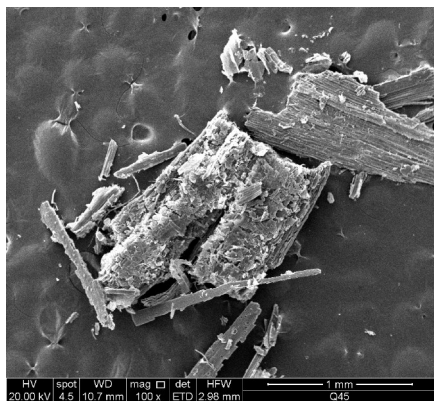
从图 11(d)可以看出,3% 丙酮预处理对小麦秸秆表面结构的改变,小麦秸秆表面结构被完全破坏,出现了大量的小孔,并且整个内部骨架呈现崩坏趋势。相比于  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  小麦秸秆,丙酮预处理效果总体更好,但是在现实生产中  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  具有廉价的优点。



(a)未预处理麦秆



(b)5 min 微波预处理麦秆

(c) 7%  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  预处理麦秆

(d) 3% 丙酮预处理麦秆

图 11 秸秆表面 100 倍扫描电镜图

### 3 结论

在讨论使用不同浓度丙酮、不同浓度  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、不同时长微波预处理麦秆后厌氧发酵产气效果实验中,结果表明:预处理技术能有效提高麦秆厌氧发酵的产气量和产气率。此外,相比于其他两种与处理技术,使用 7%  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  预处理麦秆后厌氧发酵获得最高日产气量和累积产气量,分别为 131.0 mL 和 986.2 mL 相比于未预处理组分别提高了 761.8% 和 740.0%。

### 参考文献

- [1] 崔蜜蜜,蒋琳莉,颜廷武,等. 基于资源密度的作物秸秆资源化利用潜力测算与市场评估[J]. 中国农业大学学报, 2016, 21(6): 117-131.
- [2] Wang X, Yang L, Steinberger Y, et al. Field crop residue estimate and availability for biofuel production in China [J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2013, 27(6): 864-875.
- [3] 李琳. 两种碱复合预处理对玉米秸秆厌氧消化产气性能的影响研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2016.
- [4] 潘晶, 于龙, 王楠, 等. 玉米秸秆发酵产气研究[J]. 沈阳师范大学学报(自然科学版), 2012, 30(4): 538-541.

- [5] 邵丽杰,董晓莹,王晓明,等. 玉米秸秆产乙醇两种工艺路径的对比研究[J]. 可再生能源, 2017, 35(2): 179-184.
- [6] 夏江华,付龙云,杨光,等. 秸秆厌氧发酵产沼气技术研究进展[J]. 山东农业科学, 2015, 47(12): 115-119.
- [7] 丁清华. 稻秸好氧厌氧两相发酵工艺设计及产气特性研究[D]. 哈尔滨: 东北农业大学, 2016.
- [8] Kumar R, Wyman C E. Cellulase adsorption and relationship to features of corn stover solids produced by leading pretreatments[J]. Biotechnology and Bioengineering, 2009, 103(2): 252-267.
- [9] Araque E, Parra C, Freer J, et al. Evaluation of organosolv pretreatment for the conversion of Pinus radiata D. Don to ethanol[J]. Enzyme and Microbial Technology, 2008, 43(2): 214-219.
- [10] Sun F B, Chen H Z. Enhanced enzymatic hydrolysis of wheat raw by aqueous glycerol pretreatment[J]. Biore-source Technology, 2008, 99: 6156-6161.
- [11] Jackowiak D, Bassard D, Pauss A, et al. Optimisation of a microwave pretreatment of wheat straw for methane production[J]. Bioresource Technology, 2011, 102(12): 6750-6756.
- [12] Salehian P, Karimi K, Zilouei H, et al. Improvement of biogas production from pine wood by alkali pretreatment[J]. Fuel, 2013, 106(2): 484-489.
- [13] Antonopoulou G, Lybemos G. Effect of pretreatment of sweet sorghum biomass on methane generation[J]. Waste Biomass Valor., 2012, 4(3): 583-591.
- [14] 马茹霞,赵一全,李家威,等. 玉米秸秆厌氧发酵过程中的氮源优化[J]. 可再生能源, 2018, 36(11): 1593-1599.
- [15] Wildschut J, Smit A T, Reith J H, et al. Ethanol-based organosolv fractionation of wheat straw for the production of lignin and enzymatically digestible cellulose[J]. Bioresource Technology, 2013, 135: 58-66.
- [16] 黎雪,周莎,王晓娇,等. 有机溶剂预处理对麦秆厌氧发酵产气的影响[J]. 农机化研究, 2016(2): 228-234.
- [17] 张勇,郭栋豪,王克勤,等.  $\gamma$ 射线辐照预处理玉米秸秆发酵产乙醇的研究[J]. 中国酿造, 2018, 37(9): 64-67.
- [18] 宋籽霖,杨改河,张彤,等.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  预处理对水稻秸秆沼气产量的影响[J]. 农业工程技术(新能源产业), 2012, 28(10): 207-213.
- [19] 吴春会,杨富裕,高凤芹,等. 微波预处理对木质纤维素产沼气效能研究进展[J]. 草业与畜牧, 2015(2): 1-4.
- [20] 何士成,彭太兵,孙曼钰,等. 碱处理中温度对不同底物特性木质纤维素结构及酶解的影响[J]. 江苏农业科学, 2017, 45(21): 292-296.
- [21] 杨茜,韦良焕,候其东,等.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  固态温和预处理对玉米秸秆厌氧消化的影响[J]. 安徽农学通报, 2018, 24(6): 69-75.
- [22] 康鹏,覃吴,郑宗明,等. 磷酸丙酮预处理中木质素的产生机理研究[J]. 华北电力大学学报(自然科学版), 2013, 40(4): 96-101.

【责任编辑:蒋亚儒】

\* 文章编号:2096-398X(2019)04-0023-06

# 嗜热微生物促进剩余污泥减量降解工艺优化

李成涛<sup>1,2</sup>, 崔倩<sup>1</sup>, 陈娜<sup>1</sup>, 潘国军<sup>1</sup>, 赵蔚柠<sup>1</sup>

(1. 陕西科技大学 环境科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西农产品加工技术研究院, 陕西 西安 710021)

**摘要:**以剩余污泥减量为目标,以淀粉酶和蛋白酶的活性为指标,考察了不同温度、转速及接种量下嗜热脂肪地芽孢杆菌的产酶特性. 同时在最适条件下,将嗜热脂肪地芽孢杆菌接种入剩余污泥中进行降解减量,测定剩余污泥 TSS、VSS、SCOD、氨氮、蛋白质的含量变化. 结果表明,在 55 ℃、120 rpm、接种量 12% 的培养条件下,蛋白酶和淀粉酶活性最高,为 5.64 U/mL 和 0.051 U/mL. 在此培养条件下,接种嗜热脂肪地芽孢杆菌的剩余污泥的 TSS 溶解率达到了 65.71%,较之对照的 TSS 溶解率高 15.86%,而 VSS 的溶解率达到了 58.18%,较对照要高 16.51%;接种嗜热脂肪地芽孢杆菌处理的剩余污泥的 SCOD 的含量达到了 3 073 mg/L,利于后续的厌氧生化处理;接种后污泥蛋白质含量变化呈现动态平衡,氨氮含量呈先升高后降低趋势,以上这些表明嗜热脂肪地芽孢杆菌的加入可促进剩余污泥的降解.

**关键词:**嗜热脂肪地芽孢杆菌; 酶活性; 剩余污泥; 降解; 污泥减量

中图分类号:X172                      文献标志码: A

## Thermophilic microorganisms promote process optimization of residue sludge reduction

LI Cheng-tao<sup>1,2</sup>, CUI Qian<sup>1</sup>, CHEN Na<sup>1</sup>, PAN Guo-jun<sup>1</sup>, ZHAO Wei-ning<sup>1</sup>

(1. School of Environmental Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Shaanxi Institute of Agricultural Products Processing Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:**Based on the reduction of residual sludge and the activity of amylase and protease, the enzyme production characteristics of *Bacillus stearo-thermo-philus* under different temperatures, rotation speeds and inoculum quantities were studied. At the same time, under the optimum conditions, *Bacillus stearo-thermo-philus* was inoculated into the residual sludge and degraded to measure the change of TSS, VSS, SCOD, ammonia nitrogen and protein content in the residual sludge. The results showed that the protease and amylase activities were the highest at 55 ℃, 120 rpm and 12% inoculum quantity, which was 5.64 U/mL and 0.051 U/mL. Under this culture condition, the TSS solubility rate of sludge inoculated with *Bacillus stearo thermo philus* reached 65.71%, which was 15.86% higher than the control, and the solubility rate of VSS reached 58.18%, 16.51% higher than the control; The content of

\* 收稿日期:2019-04-23  
基金项目:国家“十三五”重点研发计划项目(2017YFB0308500-3-1);陕西省西安市未央区科技计划项目(201710);陕西省大学生创新创业训练计划项目(2017-1312)  
作者简介:李成涛(1981—),男,安徽阜阳人,副教授,研究方向:环境生物技术



SCOD in the sludge inoculated with *Bacillus stearo thermo philus* reached 3 073 mg/L, which was beneficial to subsequent anaerobic biochemical treatment; The change of protein content in sludge after inoculation showed dynamic equilibrium, and the content of ammonia nitrogen increased first and then decreased, which indicated that the addition of *Bacillus stearo thermo philus* could promote the degradation of residual sludge.

**Key words:** *Bacillus stearo-thermo-philus*; enzyme activity; excess sludge; degradation; sludge reduction

0 引言

随着工业的快速发展,中国市政污泥产量越来越大. 据统计,截至 2016 年 3 月,中国已建成 3 910 多座城镇污水处理厂,污水处理能力已达到  $1.67 \times 10^8 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ ,预计到 2020 年,中国市政污泥年产量将达到 6 000~9 000 万吨<sup>[1,2]</sup>. 污泥作为污水处理过程中产生的废弃物,其自身成分比较复杂,并且携带大量的微生物、病原菌、重金属以及有机污染物等,处理处置不当容易产生二次污染,不仅会影响污水处理系统的处理能力,也会对生态环境和人类活动造成严重威胁<sup>[3]</sup>.

目前,中国城市污泥处置方式主要有土地填埋、弃置、焚烧、资源化等<sup>[1,4,5]</sup>,但每种方式都可能对环境造成二次污染,对人体健康造成危害<sup>[6-8]</sup>. 为了减少大量的剩余污泥对环境的污染压力,剩余污泥减量化技术已越来越受到重视,包括采用超声波处理、碱热处理、微波照射、电解和化学药剂处理等<sup>[9-13]</sup>. 尽管这些技术具有较高的减少污泥中有机物的潜力,但操作成本高,能耗高,操作复杂,实际应用受到限制<sup>[14]</sup>. 剩余污泥生物减量技术是一种基于污泥中微生物隐性生长(微生物依靠自身细胞的溶解来维持生长的方式)的污泥降解技术,其利用嗜热脂肪地芽孢杆菌在高温下分泌具有许多生物活性的胞外酶<sup>[15]</sup>,通过胞外酶催化反应破坏胞外聚合物,深入裂解菌胶团将难以降解的大分子有机物降解为小分子可溶性物质并释放,然后通过后续反应实现对剩余污泥的短时高效降解<sup>[16-18]</sup>,具有安全高效、操作方便、经济性好、易于管理控制、有良好应用前景的优点<sup>[19]</sup>.

本研究以嗜热脂肪地芽孢杆菌为研究对象,研究其产酶特性并优化产酶条件,以此为基础,考察其对剩余污泥减量降解效果,以实现利用微生物技术达到剩余污泥减量的目标.

1 实验部分

1.1 实验材料

1.1.1 菌种

嗜热脂肪地芽孢杆菌购自中国工业微生物菌种保藏中心(菌种编号:CICC 22976),剩余污泥取自陕西省西安市第五污水处理厂.

1.1.2 减量降解培养基

新鲜剩余污泥 5 g(含水量 95%~97%)、氯化铵 10 g、氯化钠 5 g、水 1 000 mL、pH 7.4~7.6.

1.1.3 主要仪器

pH 计(PHSJ-3F,上海精密科学仪器有限公司),COD 消解器(HACH-45b,上海舜宇恒平科学仪器有限公司),紫外分光光度计(SP-UV1100,上海舜宇恒平科学仪器有限公司),马弗炉(KSL-1200X,合肥科晶材料技术有限公司).

1.2 实验方法

1.2.1 嗜热脂肪地芽孢杆菌的产酶单因素实验

在不同温度(50 ℃、55 ℃、60 ℃)、不同转速(80 rpm、120 rpm、160rpm)、不同接种量(1%、5%、10%)条件下,将活化后的嗜热脂肪地芽孢杆菌接种至减量降解培养基中培养 48 h,每 8 h 取样,测定嗜热脂肪地芽孢杆菌的蛋白酶活性和淀粉酶活性,考察温度、转速、接种量等因素对嗜热脂肪地芽孢杆菌产酶活性的影响.

1.2.2 嗜热脂肪地芽孢杆菌的产酶正交试验

以单因素实验结果为处理条件,将嗜热脂肪地芽孢杆菌接种至减量降解培养基中,考察嗜热脂肪地芽孢杆菌产酶最佳培养条件.

1.2.3 嗜热脂肪地芽孢杆菌降解剩余污泥

在最适培养条件下,将嗜热脂肪地芽孢杆菌接入剩余污泥中进行减量降解实验,定时取样测定其溶解性 COD(SCOD)、氨氮、蛋白质含量、总悬浮物(TSS)、挥发性悬浮物(VSS)的含量变化.

1.3 测定方法

不同培养条件下嗜热脂肪地芽孢杆菌淀粉酶和蛋白酶活性测定<sup>[20]</sup>,接种嗜热脂肪地芽孢杆菌



处理及对照的 SCOD 含量测定<sup>[21,22]</sup>,接种嗜热脂肪地芽孢杆菌处理及对照的 TSS 和 VSS 含量测定<sup>[21,22]</sup>,接种嗜热脂肪地芽孢杆菌处理及对照的氨氮含量测定<sup>[23]</sup>,接种嗜热脂肪地芽孢杆菌处理及对照的蛋白质含量测定<sup>[24]</sup>.

2 结果与讨论

2.1 单因素实验

2.1.1 温度对嗜热脂肪地芽孢杆菌产酶活性的影响

温度对嗜热脂肪地芽孢杆菌产蛋白酶和淀粉酶活性影响结果如图 1 和图 2 所示.由图可知,随着培养时间的延长,3 个温度下蛋白酶含量均整体呈上升趋势,40 h 时均达到最高值,55 °C 下的蛋白酶活性为 4.429 U/mL;而淀粉酶含量呈先上升后下降的趋势,24 h 时均达到最高值,55 °C 下的淀粉酶活性为 0.046 U/mL.微生物的培养温度对细胞生长、产物合成、培养液的物理性质和生物合成方向有着比较明显的影响,因此,培养温度变化会直接影响嗜热脂肪地芽孢杆菌产蛋白酶和脂肪酶的活性.

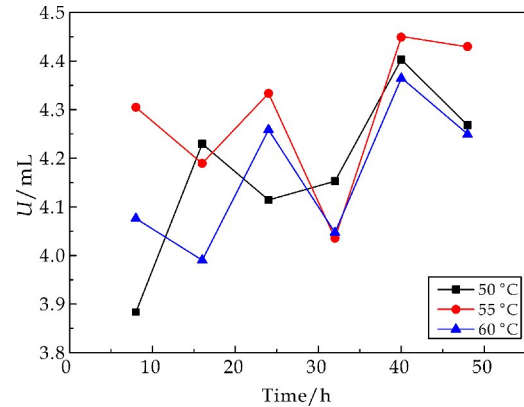


图 1 温度对嗜热脂肪地芽孢杆菌产蛋白酶活性影响

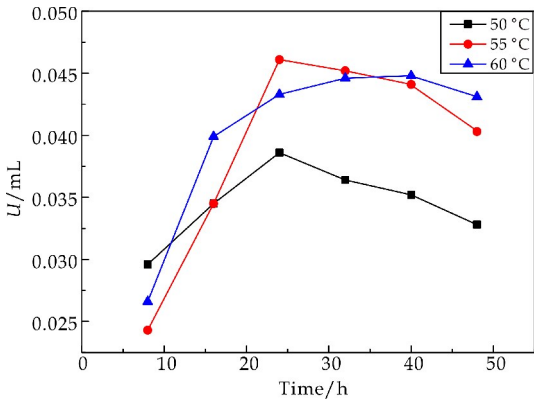


图 2 温度对嗜热脂肪地芽孢杆菌产淀粉酶活性影响

2.1.2 转速对嗜热脂肪地芽孢杆菌产酶活性的影响

转速对嗜热脂肪地芽孢杆菌产蛋白酶和淀粉酶活性影响结果如图 3 和图 4 所示.由图可知,三种转速下蛋白酶活性呈现升高趋势,且蛋白酶活性的最高值均出现在 48 h,在 120 rpm 下蛋白酶活性达到最高为 4.14 U/mL;而三种不同转速下淀粉酶活性均是先升高后降低,在 120 rpm 时出现最高值 0.04 U/mL.

转速的变化会直接引起嗜热脂肪地芽孢杆菌氧环境的变化,氧含量的变化会影响嗜热脂肪地芽孢杆菌的内源呼吸,适当的溶解氧会加快菌体的蛋白质和有机物的水解,但是较低(80 rpm 时)或者较高(160 rpm 时)的溶解氧反而会抑制嗜热脂肪地芽孢杆菌胞外酶的水解,使酶活性降低.

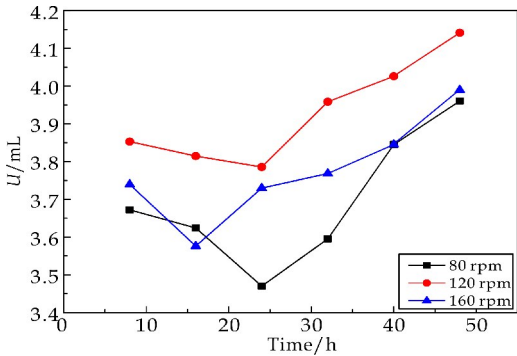


图 3 不同转速下蛋白酶活性变化曲线

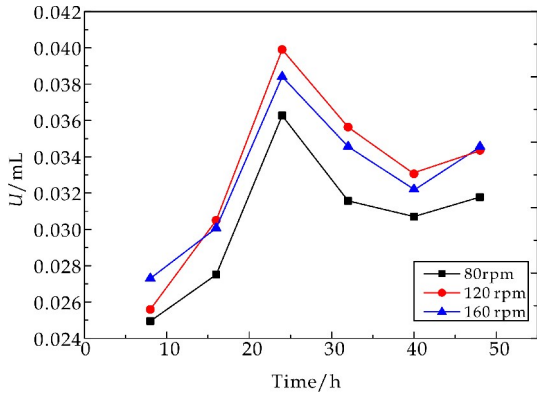


图 4 不同转速下淀粉酶活性变化曲线

2.1.3 不同接种量对嗜热脂肪地芽孢杆菌产酶活性的影响

接种量对嗜热脂肪地芽孢杆菌产蛋白酶和淀粉酶活性影响结果如图 5 和图 6 所示.由图可知,三种接种量下蛋白酶活性的变化趋势基本为先降低后升高,且接种量为 10% 的蛋白酶活性变化曲线要高于接种量为 1% 和 5% 的酶活性,最高蛋白酶活性为 5.31 U/mL;而淀粉酶活性的变化趋势

均为先升高后降低,且接种量为 10% 的淀粉酶活性变化曲线要比接种量为 1% 和 5% 的酶活性高,最高淀粉酶活性为 0.042 U/mL.

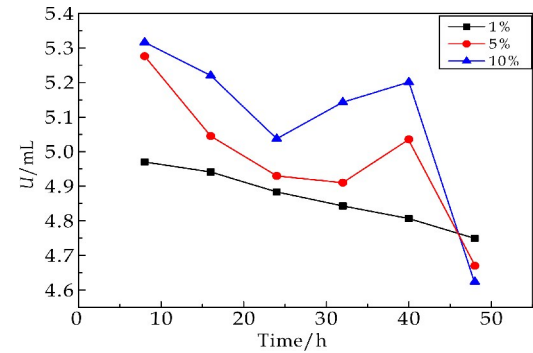


图 5 不同接种量下蛋白酶活性变化曲线

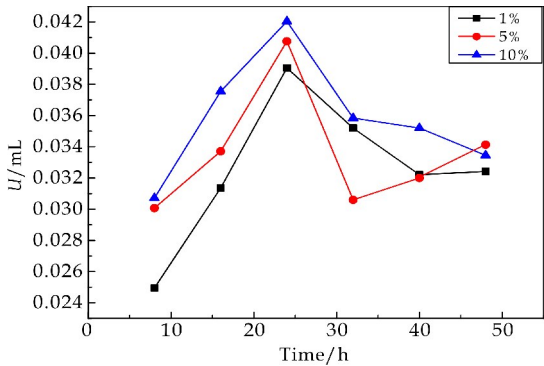


图 6 不同接种量下淀粉酶活性变化曲线

2.2 正交试验

根据单因素实验结果,设计嗜热脂肪地芽孢杆菌产蛋白酶和淀粉酶的正交试验,如表 1 所示.

表 1 嗜热脂肪地芽孢杆菌产蛋白酶和淀粉酶正交试验

| 实验号 | A(温度/℃) | B(转速/rpm) | C(接种量/%) |
|-----|---------|-----------|----------|
| 1   | 1(53)   | 1(110)    | 1(8)     |
| 2   | 1(53)   | 2(120)    | 2(10)    |
| 3   | 1(53)   | 3(130)    | 3(12)    |
| 4   | 2(55)   | 1(110)    | 2(10)    |
| 5   | 2(55)   | 2(120)    | 3(12)    |
| 6   | 2(55)   | 3(130)    | 1(8)     |
| 7   | 3(57)   | 1(110)    | 3(12)    |
| 8   | 3(57)   | 2(120)    | 1(8)     |
| 9   | 3(57)   | 3(130)    | 2(10)    |

结合正交试验,在九种不同的培养条件下,嗜热脂肪地芽孢杆菌产蛋白酶和淀粉酶的活性变化曲线如图 7 和图 8 所示.

由图 7 可知,九组不同培养条件下的蛋白酶的活性变化有很大不同.实验号 7、8、9 号的蛋白酶活性明显低于其他六组的酶活性,而酶活性近似的 2、3、5 号的蛋白酶活性较高.由图 8 可知,淀粉酶活性的变化趋势基本为先升高后降低,且各个实验组之间最高淀粉酶活性的出现时间点是不尽相同

的,其中淀粉酶活性较好的实验组为 4、5 号.

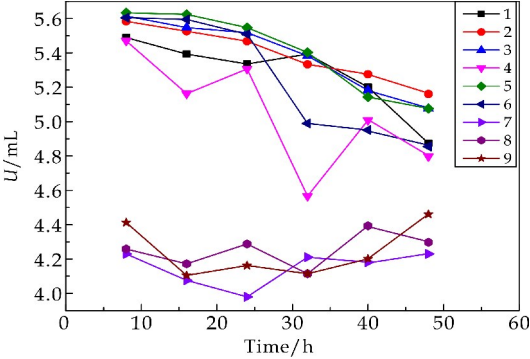


图 7 不同培养条件下蛋白酶活性变化曲线

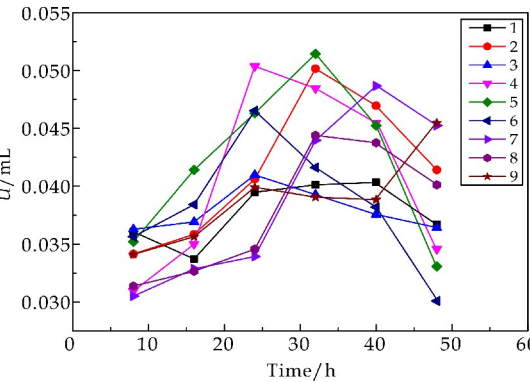


图 8 不同培养条件下淀粉酶活性变化曲线

综合以上试验结果,选定实验组 5 号(55℃、120 rpm、接种量 12%)为嗜热脂肪地芽孢杆菌产蛋白酶和淀粉酶最适培养条件.

2.3 嗜热脂肪地芽孢杆菌降解剩余污泥

2.3.1 TSS 和 VSS 的变化

TSS 和 VSS 是评价污泥减量降解程度的代表性参数.在 108 h 的反应过程中,剩余污泥的 TSS 和 VSS 的溶解率变化曲线见图 9 和图 10 所示.

从图 9 和图 10 可以看出,TSS 和 VSS 的溶解率均在 108 h 时达到最大值,但接种嗜热脂肪地芽孢杆菌剩余污泥的溶解率变化趋势明显比未接种嗜热脂肪地芽孢杆菌的显著.在 108 h 时,接种嗜热脂肪地芽孢杆菌的 TSS 溶解率达到 65.71%,未接种嗜热脂肪地芽孢杆菌的 TSS 溶解率仅达到 49.85%,比接种嗜热脂肪地芽孢杆菌的 TSS 溶解率低 15.86%;而接种嗜热脂肪地芽孢杆菌的 VSS 溶解率达到 58.18%,未接种嗜热脂肪地芽孢杆菌的 VSS 溶解率为 41.67%,比接种嗜热脂肪地芽孢杆菌的 VSS 溶解率低 16.51%.由此可看出嗜热脂肪地芽孢杆菌的接入对于剩余污泥的降解具有明显的促进作用.

在降解过程中,嗜热脂肪地芽孢杆菌一方面以污泥中的有机物作为碳源进行微生物的合成和生

长;另一方面不断释放胞外酶(蛋白酶和淀粉酶),这些酶不断溶解污泥中微生物的细胞壁和细胞质,使得污泥中的悬浮固体溶解,TSS 和 VSS 的溶解率不断升高.在反应后期,TSS 和 VSS 的溶解率增长率有所减慢,可能是由于污泥溶解后产生的高浓度氨氮、高 pH 值影响嗜热脂肪地芽孢杆菌活性,并可能影响其所分泌的胞外酶的活性.

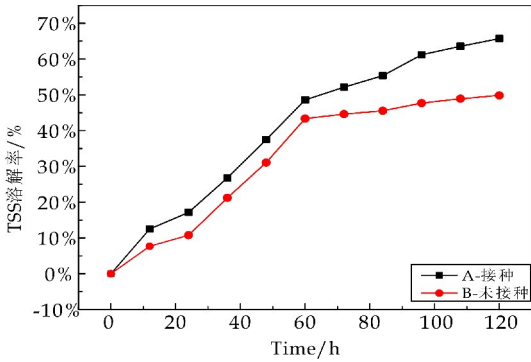


图 9 TSS 溶解率变化曲线

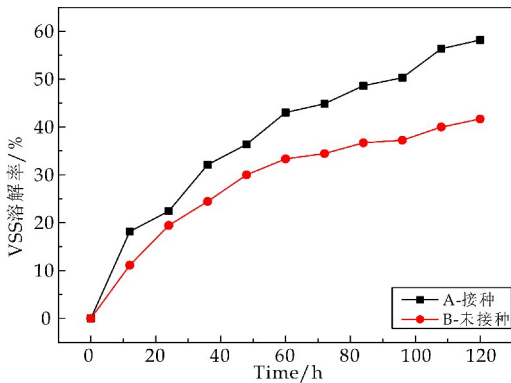


图 10 VSS 溶解率变化曲线

### 2.3.2 氨氮和蛋白质含量的变化

剩余污泥中蛋白质的水解程度影响着后续厌氧消化性能以及甲烷的产量.在嗜热脂肪地芽孢杆菌的剩余污泥降解过程中蛋白质和氨氮的变化见图 11 和图 12 所示.

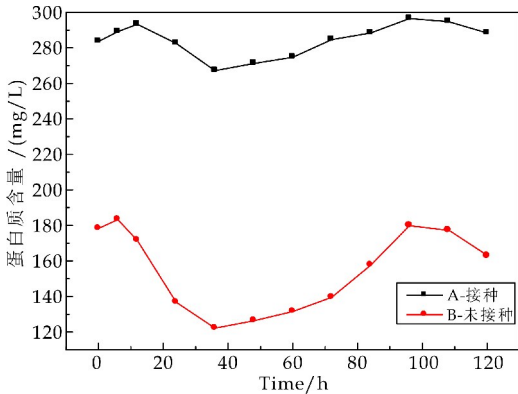


图 11 蛋白质变化曲线

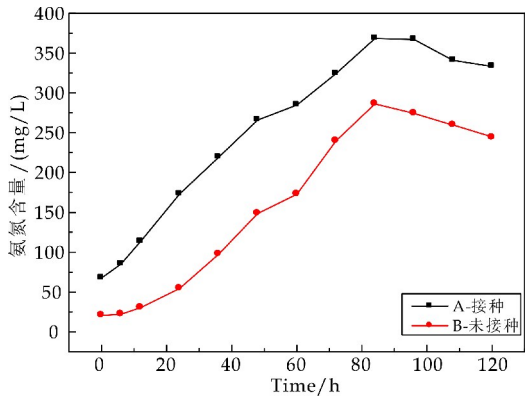


图 12 氨氮变化曲线

从图 11 可看出,实验过程中蛋白质的含量变化呈动态变化趋势,接种与未接种嗜热脂肪地芽孢杆菌的剩余污泥中的蛋白质含量均为先升高再降低之后再继续升高,且接种嗜热脂肪地芽孢杆菌的剩余污泥的蛋白质含量比未接种的高.

从图 12 可看出,氨氮的含量变化呈先升高后稍降低的趋势,接种与未接种嗜热脂肪地芽孢杆菌的剩余污泥中的氨氮均在 84 h 时达到最大值,分别为 368 mg/L 和 286 mg/L,接种的要比不接种的氨氮含量高 22.2%.由此可以看出嗜热脂肪地芽孢杆菌的加入对于剩余污泥的降解具有明显的促进作用.

在嗜热脂肪地芽孢杆菌降解剩余污泥过程中,嗜热脂肪地芽孢杆菌分泌的胞外酶会降解污泥菌胶团,使污泥中的有机物解聚溶出,因此液相中的蛋白质含量不断增加.蛋白质不断从菌胶团中释放的同时,也在不断水解,生成多肽、二肽、氨基酸,而氨基酸又进一步水解为低分子有机酸、氨及二氧化碳<sup>[25]</sup>,此种情况下,致使氨氮浓度快速增加;到反应后期,氨氮浓度下降,一方面是由于氨氮含量达到最大值后蛋白质和氨基酸水解反应活性造成;另一方面是此部分实验是在嗜热脂肪地芽孢杆菌产酶最适培养条件 55 ℃下进行的,高温使部分氨氮转变为氨气,氨气由于温度和连续曝气而挥发<sup>[25]</sup>,同时嗜热脂肪地芽孢杆菌利用氨氮进行自身细胞合成,这使得液相中氨氮浓度下降.

### 2.3.3 SCOD 的变化

COD 表示污水中有机污染物所消耗的氧化剂的含量,可以反映有机物被微生物分解的程度. SCOD 表示的是污泥中上清液的 COD.在嗜热脂肪地芽孢杆菌对剩余污泥的降解过程中 SCOD 的变化曲线见图 13 所示.

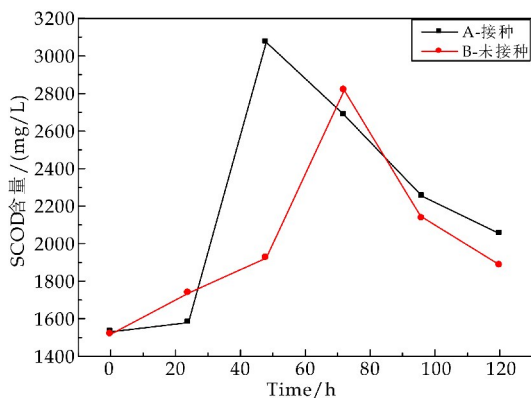


图 13 SCOD 的变化曲线

从图 13 可看出,SCOD 含量的变化趋势为先增加后逐渐降低,接种嗜热脂肪地芽孢杆菌的剩余污泥的 SCOD 比未接种的上升趋势快,且接种嗜热脂肪地芽孢杆菌的剩余污泥的 SCOD 最高达到 3 073 mg/L,对照最高达到 2 817 mg/L. 综合以上表明,嗜热脂肪地芽孢杆菌的加入对于剩余污泥的降解是有促进作用的.

反应前期,接种嗜热脂肪地芽孢杆菌的剩余污泥中的胞外酶具有高生物活性,能破坏菌胶团使之解聚,然后溶解微生物细胞的细胞壁和细胞膜,使胞内物质外流,有机物质从固相进入液相<sup>[25]</sup>,这些大分子物质被相应降解菌降解或吸收,转化为溶解性的小分子物质和无机物质<sup>[19]</sup>,使得污泥中的 TCOD 转变为 SCOD,上清液中的 SCOD 增加;而未接种的剩余污泥在高温热水解作用下,有机物降解溶出,故 SCOD 也增加<sup>[25]</sup>. 在反应后期,SCOD 的含量不断下降,这可能是因为少量挥发性有机物和胞外酶降解有机物生成的二氧化碳、水及氨气以气体的形式转移至气相. 同时,嗜热脂肪地芽孢杆菌在降解过程中也会吸收利用这些有机物进行自身的生长繁殖<sup>[25]</sup>,使部分含碳物质返回固相.

### 3 结论

(1)嗜热脂肪地芽孢杆菌的蛋白酶、淀粉酶的酶活最适培养条件为 55 ℃、120 rpm、接种量 12%.

(2)通过嗜热脂肪地芽孢杆菌降解剩余污泥实验可知,在 108 h 时,接种嗜热脂肪地芽孢杆菌的污泥 TSS 和 VSS 溶解率分别达到 65.71%、58.18%,分别比对照高 15.86%、16.51%;接种嗜热脂肪地芽孢杆菌的 SCOD 最高达到 3 073 mg/L,而对照最高达到 2 817 mg/L. 以上实验结果表明:嗜热脂肪地芽孢杆菌的加入对剩余污泥的降解

有很好的促进作用.

### 参考文献

- [1] 史亚平,于海洋,宋开付,等. 施用城市污泥堆肥对稻田温室气体气体排放及重金属含量的影响[J]. 生态环境学报, 2018,27(12):2 352-2 359.
- [2] 梅立永,王 磊,王胜凡,等. 我国城市污水处理厂污泥处理方法及展望[J]. 广东化工,2017,44(18):137-138.
- [3] 冯 智. 剩余污泥资源化利用新工艺研究进展与应用前景[J]. 广东化工,2018,45(22):79-80.
- [4] Bipiro R D,George N,Madhumita B R. Technoeconomic evaluation of ultrasound and thermal pretreatments for enhanced anaerobic digestion of municipal waste activated sludge[J]. Waste Management,2012,32(3):542-549.
- [5] 李 欢,金宜英,聂永丰. 污水污泥中腐殖酸的提取和利用[J]. 清华大学学报(自然科学版),2009,49(12):1 980-1 983.
- [6] 李 娟,肖恩荣,吴振斌. 剩余污泥资源化利用新工艺研究进展[J]. 水生生物学报,2017,41(5):1 149-1 156.
- [7] 李 辉,吴晓英,蒋龙波,等. 城市污泥焚烧工艺研究进展[J]. 环境工程,2014,22(6):88-92.
- [8] 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.
- [9] Feng X,Deng J,Lei H,et al. Dewater ability of waste activated sludge with ultrasound conditioning[J]. Bioresource Technology,2009,100(3):1 074-1 081.
- [10] Li H,Jin Y,Nie Y F. Application of alkaline treatment for sludge decrement and humic acid recovery[J]. Biore-source Technology,2009,100(24):6 278-6 283.
- [11] Yu Q,Lei H,Yu G,et al. Influence of microwave irradiation on sludge dewaterability[J]. Chemical Engineering Journal,2009,155(1):88-93.
- [12] Yuan H,Zhu N,Song F. Dewaterability characteristics of sludge conditioned with surfactants pretreatment by electrolysis [J]. Bioresource Technology,2011,102(3):2 308-2 315.
- [13] Zhen G,Yan X,Zhou H. Effects of calcined aluminum salts on the advanced dewatering and solidification/stabilization of sewage sludge[J]. Journal of Environmental Sciences,2011,23(7):1 225-1 232.
- [14] Kurade M B,Murugesan K,Selvam A,et al. Sludge conditioning using biogenic flocculant produced by Acidithiobacillus ferrooxidans for enhancement in dewaterability [J]. Bioresource Technology,2016(217):179-185.
- [15] 党 俐,徐岳阳,曹 雯,等. 生物法实现污泥减量技术综述[J]. 广州化工,2011,39(5):31-33.
- [16] 汪顺丽,查君茹,张宏才,等. 污泥减量菌剂及其水解污泥条件优化[J]. 环境化学,2016,35(4):817-825.



\* 文章编号:2096-398X(2019)04-0029-06

# 微生物还原法合成纳米硒益生菌的筛选 及其培养条件优化

王丽红<sup>1</sup>, 杨 辉<sup>1</sup>, 毛建丽<sup>1</sup>, 耿懿璠<sup>1</sup>, 苏 文<sup>1</sup>, 贺 博<sup>2</sup>

(1. 陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 安康市富硒产品研发中心 农业农村部富硒产品开发与质量控制重点实验室, 陕西 安康 725000 )

**摘 要:**微生物合成的纳米硒具有低毒、稳定、高效的生物活性,本研究通过实验室保藏的 10 种益生菌中,筛选能耐受高浓度亚硒酸钠并还原生成纳米硒的益生菌,最终获得一株嗜酸乳杆菌 LA5,采用 SEM 和 XRD 对纳米硒进行表征,发现嗜酸乳杆菌转化的红色纳米硒颗粒呈无定形态,颗粒均匀,粒径 80~150 nm 之间.对嗜酸乳杆菌 LA5 菌株还原亚硒酸钠的条件进行优化,得到最适条件:亚硒酸钠浓度 6 g/L、培养时间 48 h、温度 37 ℃、pH6.5.在此条件下亚硒酸钠还原率达到 89.8%.

**关键词:**纳米硒; 益生菌; 筛选; 还原作用  
**中图分类号:**TQ920.1      **文献标志码:**A

## Screening of probiotics strain for nano-selenium synthesis by microbial reduction and optimization of the culture conditions

WANG Li-hong<sup>1</sup>, YANG Hui<sup>1</sup>, MAO Jian-li<sup>1</sup>, GENG Yi-fan<sup>1</sup>,  
SU Wen<sup>1</sup>, HE Bo<sup>2</sup>

(1. School of Food and Biological Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Key Laboratory of Se-enriched Products Development and Quality Control of Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Ankang Rich Selenium Product R&D Center, Ankang 725000, China)

**Abstract:**Nano-selenium synthesized by microorganisms has low toxicity, stability and higher biological activity. *Lactobacillus acidophilus* LA5 was obtained from 10 probiotics preserved in the laboratory, which could tolerate high concentration of selenite and reduce selenite to nano-selenium. The red selenium nanoparticles was characterized by SEM and XRD which were amorphous, uniform and with a diameter of 80~150 nm. The factors affecting the reduction of selenite by *Lactobacillus acidophilus* LA5 were investigated and the synthetic conditions were optimized. The optimum conditions were: the selenite concentration of 6 g/L, the culture time of 48 h, the temperature of 37 ℃ and the pH of 6.5. Under these conditions, the reduction rate of selenite reached 89.8%.

**Key words:**nano-selenium; probiotics; strain screening; reduction

\* 收稿日期:2019-02-01  
基金项目:陕西省科技厅技术创新引导专项基金项目(2017CG-003); 中国富硒产业研究院富硒专项科技计划项目(2018FXZX04-08)  
作者简介:王丽红(1978—),女,陕西西安人,讲师,研究方向:微生物应用

## 0 引言

硒(Se)是一种对生物系统有广泛影响的重要微量元素,包括抗氧化、抗癌、抗病毒和促进生长繁殖等生物学效应<sup>[1]</sup>. 缺硒可导致心血管疾病、癌症、大骨节病、病毒感染性疾病的发生<sup>[2-4]</sup>. 目前人体补硒的形式主要为传统的无机硒、有机硒. 无机硒一般安全性低,每日服用超过 800  $\mu\text{g}$  就会引起中毒,生物利用率低. 有机硒是目前主要的补硒形式,有机硒比无机硒有较高的生物活性,但价格高,资源匮乏. 急性毒性实验研究<sup>[5]</sup>发现  $\text{LD}_{50}$  值对无机硒(亚硒酸盐)为 15.72 mg/kg body weight,而纳米硒则为 112.98 mg/kg body weight,说明纳米硒具有低毒高效的活性优势,作为一种高活性、高安全的补硒产品将成为替代其他形式硒营养制剂或药剂的最佳选择. 纳米硒的合成有化学法与生物转化法,生物法转化合成的纳米硒呈规则的球状,且稳定性好,不易转化成褐色或黑色的单质硒,因而性能优于化学合成的纳米硒<sup>[6]</sup>. 目前发现许多微生物如蜡样芽胞杆菌(*Bacillus Cereus*)<sup>[7]</sup>、假单胞菌(*Pseudomonas alcaliphila*)<sup>[8,9]</sup>、地衣芽孢杆菌(*Bacillus Licheniformis*)<sup>[10]</sup>、干酪乳杆菌(*Lactobacillus casei*)<sup>[11]</sup>、枝状动胶菌(*Zooglea ramigera*)<sup>[12]</sup>、沼泽红假单胞菌(*Rhodopseudomonas palustris*)<sup>[9]</sup>、大肠杆菌(*Escherichia coli*)<sup>[13]</sup>等能将亚硒酸或硒酸盐还原成红色纳米单质硒.

益生菌是一类能够通过促进肠道菌群平衡,对宿主发挥有益作用的活的微生物. 近年来的研究发现,越来越多的疾病与肠道菌群失调相关. 调节肠道菌群平衡对许多疾病的治疗有重要意义,从而使益生菌在胃肠道疾病、肥胖与代谢紊乱相关疾病、抑郁症的防治等许多方面得到广泛应用<sup>[14]</sup>. 刘红芳等<sup>[15]</sup>筛选出中 1 株乳酸菌,亚硒酸钠还原效率为 46.79%,并应用于小鼠生长繁殖及抗氧化研究. 本实验拟从实验室保存的 10 株益生菌中筛选能将亚硒酸钠还原为纳米硒的高转化率菌株,10 株益生菌种类包括鼠李糖乳杆菌、双歧杆菌、嗜热链球菌、嗜酸乳杆菌、保加利亚乳杆菌、植物乳杆菌,均为人体肠道中的重要菌群,具有重要的生理功能. 采用益生菌转化合成纳米硒将益生菌的保健功效和纳米的补硒相结合,后期可制备成高活性纳米硒益生菌复合发酵菌粉,应用于富硒益生菌发酵产品的开发.

## 1 材料和方法

### 1.1 菌种

陕西科技大学实验室分离保藏的 10 种益生

菌,包括 1<sup>#</sup>-鼠李糖乳杆菌(*Rhamnose lactobacillus*)、2<sup>#</sup>-双歧杆菌(*Bifidobacterium*)、3<sup>#</sup>-嗜热链球菌 S2(*Thermophilic streptococcus*)、4<sup>#</sup>-嗜酸乳杆菌 LA5(*Lactobacillus acidophilus*)、5<sup>#</sup>-保加利亚乳杆菌 L9(*Bulgarian lactobacillus*)、6<sup>#</sup>-植物乳杆菌 L6(*Plant lactobacillus*)、7<sup>#</sup>-保加利亚乳杆菌 L13、8<sup>#</sup>-嗜酸乳杆菌 LA3、9<sup>#</sup>-嗜热链球菌 S13、10<sup>#</sup>-植物乳杆菌 L3.

### 1.2 培养基和试剂

MRS 肉汤和 MRS 培养基购于北京奥博星生物技术有限公司,亚硒酸钠山东西亚试剂有限公司,溴化氢、3,3-二氨基联苯胺、甲苯、甲酸、乙二胺四乙酸二钠均为分析纯.

### 1.3 实验仪器

恒温培养箱(重庆试验仪器设备厂),紫外-分光光度计(上海光谱仪器有限公司),高速冷冻离心机(湖南湘仪离心机仪器有限公司),冷冻干燥机(上海比朗仪器制造有限公司),高分辨场发射扫描电镜(美国 FEI),X 光衍射仪(德国布鲁克公司).

### 1.4 实验方法

#### 1.4.1 菌株筛选

将保藏菌种接种 MRS 肉汤培养基连续活化 3 次后,以 1% 的接种量,接种于亚硒酸钠终浓度为 1 g/L 的 MRS 液体培养基,37  $^{\circ}\text{C}$  厌氧培养 72 h. 以亚硒酸钠还原率及发酵醪液红色纳米硒的颜色为指标,筛选亚硒酸钠还原率高、发酵液红色物质生成量多的益生菌. 将 MRS 中亚硒酸钠终浓度调整为 3 g/L,重复以上操作,筛选耐受亚硒酸钠能力强、还原率高的菌株. 然后将还原率较高的益生菌在含 3 g/L 亚酸钠的固体 MRS 平板上再划线培养,挑取红色单菌落,重复液体发酵、固体平板纯化 3 次以保证获得纯化的菌株.

#### 1.4.2 X 光衍射仪(XRD)和场发射高分辨扫描电镜(SEM)纳米硒表征

将嗜酸乳杆菌 LA5 接种于亚硒酸钠终浓度为 3 g/L 的 MRS 液体培养基中,37  $^{\circ}\text{C}$  厌氧培养 72 h 得到纳米硒益生菌发酵醪液,高速冷冻离心机离心 10 min(10 000 r/min, 4  $^{\circ}\text{C}$ ),弃上清液收取沉淀,再用无菌水洗涤三次离心得湿菌粉,在 -20  $^{\circ}\text{C}$  下预冻 2 h 后冻干 24 h,进行 XRD 测定和 SEM 观察.

#### 1.4.3 亚硒酸钠浓度对菌体生长和亚硒酸钠还原率的影响

将嗜酸乳杆菌 LA5 以 1% 接种量接种于含有不同浓度亚硒酸钠(4 g/L、6 g/L、8 g/L、10 g/L、

12 g/L)的 MRS 液体培养基中,37 ℃ 厌氧培养 72 h,每个处理三个重复.观察菌体生长情况、亚硒酸钠还原率及发酵液颜色.

1.4.4 发酵时间对纳米硒形成及亚硒酸钠还原率的影响

将嗜酸乳杆菌 LA5 以 1%接种量接种于亚硒酸钠浓度为 6 g/L 的 MRS 液体培养基中,37 ℃ 厌氧培养,观察菌体在不同培养时间(12 h、24 h、36 h、48 h、60 h、72 h)亚硒酸钠还原率及发酵液颜色变化.

1.4.5 培养温度对纳米硒形成及亚硒酸钠还原率的影响

将嗜酸乳杆菌以 1%接种量接种于亚硒酸钠浓度为 6 g/L 的 MRS 液体培养基中,不同的温度下(28 ℃、31 ℃、34 ℃、37 ℃、40 ℃)厌氧培养 48 h,观察菌体生长、亚硒酸钠还原率及发酵液颜色变化.

1.4.6 pH 对纳米硒形成及亚硒酸钠还原率的影响

将嗜酸乳杆菌以 1%接种量接种于亚硒酸钠浓度为 6 g/L 的 MRS 液体培养基中,37 ℃ 厌氧培养 48 h,研究不同在 pH(4.5、5.0、5.5、6.0、6.5、

7.0)的培养基中,菌体生长、亚硒酸钠还原率及发酵液颜色变化,确定最适合 pH.

1.4.7 数据测定与处理

硒酸钠含量测定采用分光光度法测定<sup>[16]</sup>.

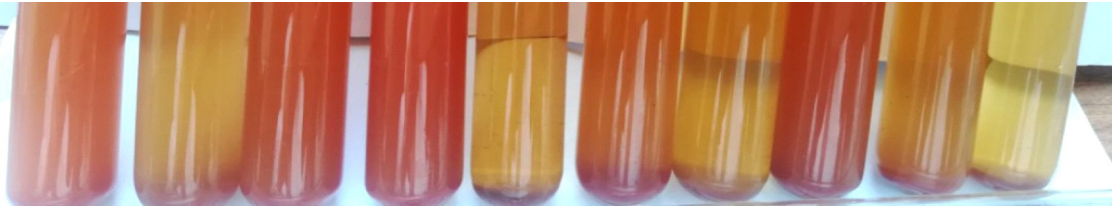
采用 LSD 法对各处理间的差异进行多重比较.

2 结果与讨论

2.1 菌株筛选

在微生物生长繁殖过程中中加入亚硒酸钠,低浓度可为菌体提供所需的硒元素,满足菌体生长,高浓度的硒盐会影响到培养液的电极电位、细胞膜的通透性和渗透压,从而对菌体的生长产生负面的影响.自然界中不同菌种对亚硒酸钠的耐受和转化形成纳米硒的能力不同,采用微生物培养转化合成纳米硒需对菌体的亚硒酸钠耐受性进行考察,或者对菌株进行亚硒酸盐的耐受性驯化,从而筛选出高活力菌株.本研究将实验室保存的 10 种益生菌接种于亚硒酸钠终浓度为1 g/LMRS发酵 72 h 后,观察发酵醪液颜色和亚硒酸钠还原率结果如表 1 所示.

表 1 1 g/L 亚硒酸钠浓度下益生菌发酵醪液颜色及亚硒酸钠的还原率

| 菌种编号      | 1#   | 2#              | 3#               | 4#               | 5#              | 6#              | 7#              | 8#               | 9#              | 10#             |
|-----------|--|-----------------|------------------|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|-----------------|-----------------|
|           | 颜色呈浅红色,底部有少量红色沉淀   | 颜色淡黄色,底部有少量红色沉淀 | 颜色呈深红色,底部有少量红色沉淀 | 颜色呈深红色,底部有大量红色沉淀 | 颜色淡黄色,底部有少量红色沉淀 | 颜色淡红色,底部有少量红色沉淀 | 颜色淡黄色,底部有少量红色沉淀 | 颜色呈深红色,底部有大量红色沉淀 | 颜色淡黄色,底部有少量红色沉淀 | 颜色淡黄色,底部有少量红色沉淀 |
| 发酵液特征     |  |                 |                  |                  |                 |                 |                 |                  |                 |                 |
| 亚硒酸钠还原率/% | 82.2   | 57.2            | 88.9             | 96.8             | 42.3            | 83.0            | 38.6            | 90.5             | 54.6            | 32.3            |

从表 1 可以看出,在亚硒酸钠浓度较低时,益生菌普遍能够转化亚硒酸钠形成红色的纳米硒颗粒,但不同菌种还原能力有较大差异,其中嗜热链球菌 S2(3#)、嗜酸乳杆菌 LA5(4#)、嗜酸乳杆菌 LA3(8#)对亚硒酸钠的还原能力较强,红色纳米硒形成较多.说明嗜酸乳杆菌有较强转化能力,可能跟菌体内所含的亚硒酸钠还原酶活力较高相关.

进一步将这三种菌接种于亚硒酸钠终浓度为 3 g/LMRS 液体发酵 72 h 后,结果如表 2 所示.

许多益生菌能耐受低浓度的亚硒酸钠并还原亚硒酸盐形成纳米硒,但随着亚硒酸钠浓度的升高,硒对菌体的毒性增强,最终抑制菌体生长,影响纳米硒的转化率.当提高亚硒酸钠到 3 g/L 后,嗜酸乳杆菌转化能力仍然较强,形成的红色纳米颗粒较多.其中嗜酸乳杆菌 LA5 菌体的亚硒酸钠还原率最高 94.2%,形成的红色纳米硒最多.发酵液放置 4 ℃ 冰箱温下 2 周后,醪液依然呈红色,表明嗜酸乳杆菌 LA5 转化的纳米硒非常稳定,不容易转变成其他硒形式.



表 2 3 g/L 亚硒酸钠浓度下益生菌发酵  
醪液颜色及亚硒酸钠的还原率

| 菌株        | 嗜热链球菌<br>S2      | 嗜酸乳杆菌<br>LA5     | 嗜酸乳杆菌<br>LA3     |
|-----------|------------------|------------------|------------------|
| 发酵液特征     | 颜色呈淡红色,底部有少量红色沉淀 | 颜色呈深红色,底部有大量红色沉淀 | 颜色呈深红色,底部有少量红色沉淀 |
| 亚硒酸钠还原率/% | 87.7             | 94.2             | 91.6             |

2.2 X 光衍射仪(XRD)测试结果

将嗜酸乳杆菌 LA5 纳米硒冻干后制备的纳米硒粉末进行 XRD 光谱分析,结果如图 1 所示.由图 1 可知,嗜酸乳杆菌转化形成的纳米硒为无定形态,无明显的结晶衍射峰,无定形态纳米硒反应活性高于晶体形态,有利于后期产品的开发.

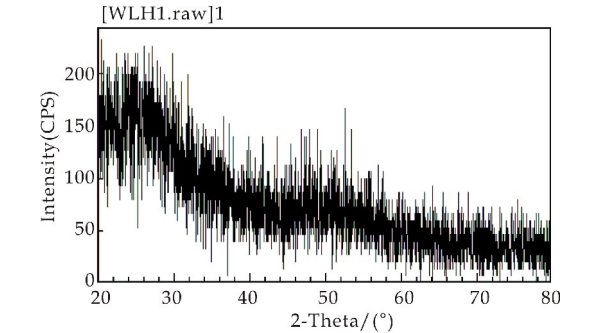


图 1 纳米硒冻干粉 XRD 图谱

2.3 高分辨场发射扫描电镜(SEM)

将嗜酸乳杆菌 LA5 纳米硒冻干后制备的纳米硒粉末进行 SEM 光谱分析,结果如图 2 和图 3 所示.

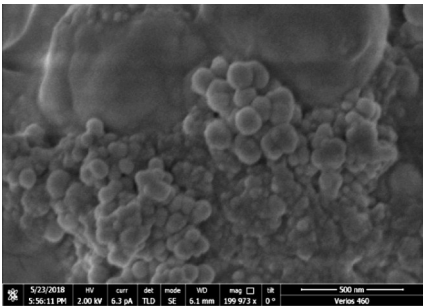


图 2 嗜酸乳杆菌 LA5 制备纳米硒冻干粉的 SEM 图(200 000×)

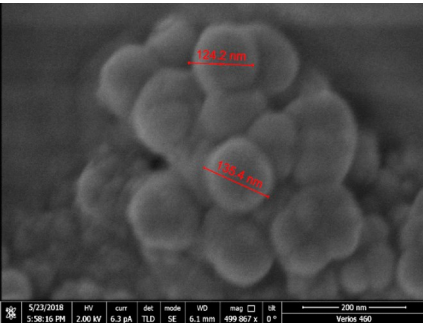


图 3 嗜酸乳杆菌 LA5 制备的纳米高倍 SEM 图(500 000×)

从图 2 可以看出,在菌体周围分散着大量纳米硒颗粒,颗粒呈规则的球形.图 3 中对较大的纳米颗粒测定直径,可见嗜酸乳杆菌 LA5 转化形成的纳米硒直径约 80~150 nm,王华丽<sup>[17]</sup>研究发现,纳米硒粒径在 200 nm 以内才具有生物学效应.本实验转化的嗜酸乳杆菌 LA5 纳米硒颗粒更小,为后续研究纳米硒益生菌在体内生物活性奠定基础.

2.4 亚硒酸钠浓度对菌体生长和亚硒酸钠还原率的影响

正如 2.1 中的分析,亚硒酸钠加入培养基中,将会对菌株生长产生正负两方面的作用,因此,需要在不影响菌体生长的情况确定合成纳米硒适宜亚硒酸钠浓度.将嗜酸乳杆菌 LA5 接种于不同浓度亚硒酸钠浓度的培养基中,37 ℃ 厌氧培养 72 h,观察菌体的生长情况,亚硒酸浓度对其还原率的影响如图 4 所示.

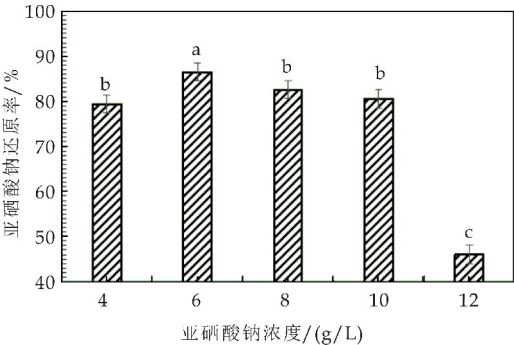


图 4 亚硒酸钠浓度对其还原率的影响

实验结果表明,亚硒酸钠浓度对嗜酸乳杆菌 LA5 有较大影响.随着浓度增加发酵液中形成的红色纳米硒颗粒逐渐增多,6 g/L、8 g/L 时,红色物质最多,但当超过 10 g/L,菌体生长缓慢,红色物质减少,亚硒酸钠浓度为 12 g/L 时,发酵液较澄清,说明菌体生长受到明显抑制,形成红色纳米硒很少.综合考虑亚硒酸钠的利用率与嗜酸乳杆菌 LA5 菌体活力,10 g/L 亚硒酸钠浓度转化的纳米硒最多,但是当浓度提高到 8 g/L 时,亚硒酸钠还原率开始下降,说明此时菌体生长受到了抑制,为了利于后期纳米硒益生菌发酵菌粉制备时菌体有较高的活力,确定 6 g/L 亚硒酸钠浓度为最佳浓度,本研究后续的合成条件优化发现,在最适宜条件下亚硒酸钠还原率在此浓度下也能达到 90% 左右.

2.5 发酵时间对纳米硒形成及亚硒酸钠还原率的影响

在微生物法合成纳米硒的过程中,微生物中酶或酶的还原性代谢产物起着重要作用,从而将亚硒



酸钠还原形成纳米硒,还原性酶可在菌体生长过程中形成,也可以在进入稳定期后产生,研究不同发酵时间纳米硒的形成变化将有助于确定菌体生长和还原性酶的合成关系.将嗜酸乳杆菌 LA5 接种于亚硒酸钠浓度为 6 g/L 的 MRS 液体培养基中,37 ℃ 厌氧培养,观察菌体在不同培养时期发酵液颜色变化及亚硒酸钠还原率,菌体发酵时间对亚硒酸钠还原率的影响如图 5 所示.

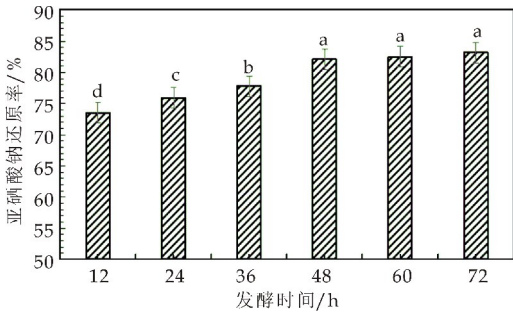


图 5 发酵时间对亚硒酸钠还原率的影响

实验结果发现嗜酸乳杆菌 LA5 生长和纳米硒合成相偶联,随着菌体生长纳米硒合成,说明菌体在生长繁殖过程可能产生的某种酶将亚硒酸钠转化成纳米硒颗粒,当菌体进入稳定期后,红色纳米硒增加缓慢.发酵 48 h 时发酵液中红色纳米硒增加最多,还原率较高 82.1%,发酵 48 h 后,还原率的增加较慢,菌体生长进入了稳定期,因此确定 48 h 是菌体生长和还原亚硒酸钠的最适发酵周期.

2.6 培养温度对纳米硒形成及亚硒酸钠还原率的影响

温度是影响一切化学反应的重要因素,温度不仅影响菌体的生长,更对代谢产物的形成产生较大影响,因此,通过考察温度对纳米硒合成的影响确定最佳温度.将嗜酸乳杆菌 LA5 接种于亚硒酸钠浓度为 6 g/L 的 MRS 液体培养基中,不同的温度下厌氧培养 48 h.图 6 给出了温度对亚硒酸钠还原率的影响.

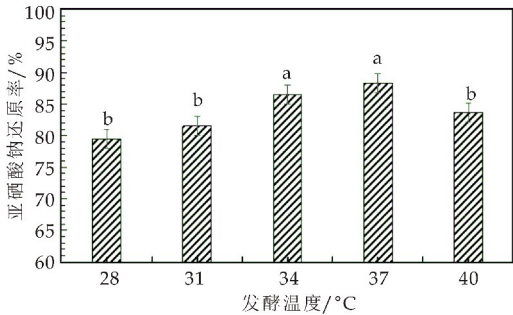


图 6 培养温度对亚硒酸还原率的影响

结果表明,温度对菌体生长和亚硒酸钠的还原率有一定影响,随着温度升高,转化率升高,当温度

为 37 ℃ 时还原率最高,此时菌体生长速度最快,发酵液红色纳米硒积累较多,进一步说明菌体最适的生长温度和亚硒酸钠的转化温度基本一致.因此确定为适温度为 37 ℃.

2.7 pH 对纳米硒形成及亚硒酸钠还原率的影响

pH 影响菌体细胞膜的带电状况和通透性,在亚硒酸根还原为单质硒的反应中,氢离子参与了反应过程,因此 pH 对菌体生长和亚硒酸等氧化电位产生明显的影响,进一步影响亚硒酸钠被还原速度和还原率,因而需要考察 pH 对还原率的影响.将嗜酸乳杆菌 LA5 接种于亚硒酸钠浓度为 6 g/L 的 MRS 液体培养基中,37 ℃ 厌氧培养 48 h,在不同 pH 下观察菌体生长、发酵液颜色变化,图 7 显示了 pH 对亚硒酸钠还原率的影响.

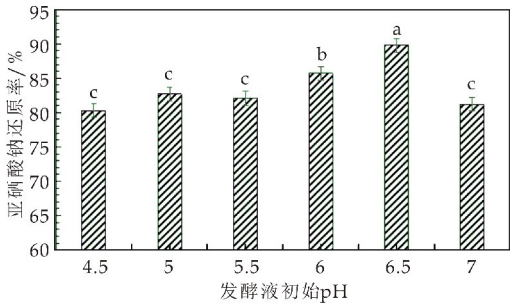


图 7 pH 对亚硒酸还原率的影响

结果发现,当 pH 在酸性范围 4.5~7 之间时,菌体均能进行正常生长,并能还原亚硒酸钠形成纳米硒.当 pH 为 6.5 时,菌体生长良好,产生的红色物质最多,亚硒酸钠还原率达到 89.8%.该结果说明,嗜酸乳杆菌 LA5 在 pH 为 6.5 生长良好,并能对亚硒酸钠进行快速还原,因此,6.5 确定为最佳 pH.

3 结论

(1) 益生菌普遍能耐受一定亚硒酸钠,并能将亚硒酸钠还原成红色纳米硒.在供试的实验室 10 株益生菌中嗜酸乳杆菌 LA5 还原亚硒酸钠的能力最强.XRD 和 SEM 分析表明所形成的纳米硒为无定形态,呈规则的球形,直径约 80~150 nm.

(2) 亚硒酸钠浓度、培养时间、培养温度、pH 是影响纳米硒形成的重要因素,通过对嗜酸乳杆菌 LA5 转化纳米硒条件进行优化,确定亚硒酸钠加量 6 g/L,培养时间为 48 h,温度为 37 ℃,pH 为 6.5 为形成纳米硒的适宜条件,在此条件下亚硒酸钠还原率可达到 89.8%.

采用嗜酸乳杆菌 LA5 转化合成纳米硒,发酵周期短,纳米硒转化率高,所形成的纳米硒益生菌

同时具有益生菌保健功效和纳米硒的最佳补硒形式,并可制备成高活性纳米硒益生菌复合发酵菌粉,应用于富硒益生菌产品的开发. 这类产品不仅富含易于人体肠道的益生菌、矿物质、维生素、膳食纤维,更增添了纳米硒双重营养保健功能,并将为人类健康水平的提高做出贡献.

参考文献

[1] 李景岩,张爱君. 硒的生物学作用[J]. 中国地方病防治杂志,2013,28(2):96-98.

[2] Margaret P Rayman. Selenium in cancer prevention:A review of the evidence and mechanism of action[J]. Proceedings of the Nutrition Society,2005,64(4):527-542.

[3] Rayman. The importance of selenium to human health [J]. Lancet,2000,356(9 225): 233-241.

[4] Carina Benstoem. Selenium and its supplementation in cardiovascular disease-what do we know [J]. Nutrients, 2015,7(5):3 094-3 118.

[5] 高学云,张劲松,张立德. 纳米红色元素硒的急性毒性和生物利用性[J]. 卫生研究,2000,29(1): 57-58.

[6] Oremland R S,Herbel M J,Blum J S,et al. Structural and spectral features of selenium nanosp heres produced by se-respiring bacteria[J]. Applied and Environmental Microbiology,2004,70(1): 52-60.

[7] Dhanjal S,Cameotra S S. Aerobic biogenesis of selenium nanospheres by bacillus cereus isolated from coalmine soil [J]. Microbial Cell Factories,2010,9:52.

[8] 蒋华东,何晓红,张礼霞,等. 一株假单胞菌( *Pseudomonas*

*alcaliphila* MBR) 好氧还原亚硒酸钠为红色单质硒[J]. 微生物学报,2010,50(10):1 347-1 352.

[9] 李子超,肖 娜,李昀锴,等. 沼泽红假单胞菌对亚硒酸盐还原脱毒的研究[J]. 微生物学通报,2011,38(5):660-667.

[10] Sonkuser P,Cameotra S S. Biogenic selenium nanoparticles inhibit staphylococcus aureus adherence on different surfaces[J]. Colloids and Surfaces B-Biointerfaces,2015, 136:1 051-1 057.

[11] Eszenyi P,Sztrik A,Babka B,et al. Production of lactobacillus (R) and nanosize (100~500 Nm) selenium spheres by probiotic lactic acid bacteria[J]. Food Engineering and Biotechnology,2011,237:97-101.

[12] Srivastava N,Mukhopadhyay M. Biosynthesis and structural characterization of selenium nanoparticles mediated by zooglea ramigera[J]. Powder Technology ,2013,244: 26-29.

[13] Roux M,Sarret G,Pignot Paintrandl,et al. Mobilization of selenite by ralstonla meidurans CH34[J]. Applied and Environmental Microbiology,2001,67(2):69-73.

[14] 施昕琦,杨 颢. 益生菌临床应用的研究进展[J]. 实用药物与临床,2017,20(3):349-352.

[15] 刘红芳,邓泽元,徐 靛,等. 乳酸菌 LA4 还原亚硒酸钠形成红色单质硒[J]. 食品与发酵工业 2013,39(7):69-73.

[16] 贺立东. 分光光度法测定富硒酵母中有机硒的含量[J]. 食品工业科技,2000,21(5):67-68.

[17] 王华丽. 纳米硒的生物利用和毒性研究[D]. 合肥:中国科学技术大学,2007.

【责任编辑:蒋亚儒】

(上接第 28 页)

[17] Kavitha S,Kumar S A,Yogalakshmi K N,et al. Effect of enzyme secreting bacterial pretreatment on enhancement of aerobic digestion potential of waste activated sludge interceded through EDTA[J]. Bioresource Technology, 2013,104(3):210-219.

[18] Song Y D,Hu H Y,Zhou Y X. Lysis of stationary-phase bacterial cells by synergistic action of lytic peptidase and glycosidase from thermophiles[J]. Biochemical Engineering Journal,2010,52(1):44-49.

[19] 杨 悦,王云龙,杨尚源,等. 嗜热微生物及其降解剩余污泥的机理[J]. 应用生态学报,2012,23(7):2 026-2 030.

[20] 游 龙,韩 茵,张 凯,等. 芽孢杆菌产胞外酶的活性分析及其对凡纳滨对虾的作用[J]. 中国海洋大学学报(自然科学版),2018,48(3):80-87.

[21] Wang Dongbo,Zeng Guangming,Chen Yinguang,et al. Effect of polyhydroxyalkanoates on dark fermentative hydrogen production from waste activated sludge[J]. Water Research,2015,73(3):311-322.

[22] 毕 培,宋秀兰,刘美琴,等. 过硫酸钾对剩余污泥厌氧发酵过程的影响[J]. 工业水处理,2018,38(10):58-62.

[23] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 4 版. 北京:中国环境科学出版社,2002.

[24] 张永芳,原 媛. 微波萃取-考马斯亮蓝法提取大豆蛋白的工艺研究[J]. 食品工业,2018,39(9):44-48.

[25] 杨 悦. 污泥消化优势嗜热菌筛选及其作用效果研究 [D]. 杭州:浙江大学,2012.

【责任编辑:蒋亚儒】

\* 文章编号:2096-398X(2019)04-0035-05

# 果酒残渣废液发酵生化黄腐酸的菌种筛选

杨 辉,董腾达,黄莎莎,苏 文,王丽红,赵 敏,王婷婷

(陕西科技大学 食品与生物工程学院,陕西 西安 710021)

**摘 要:**为了高附加值利用果酒生产中的残渣废液,以残渣废液为原料制备生化黄腐酸(BFA),采用液-固混合发酵,以发酵液中 BFA 的含量为考量指标,从七种菌株中筛选优良菌并对其进行复配组合,然后对优势菌种组合配比进行了优化.探究单菌和混合菌发酵对 BFA 产率的影响.结果表明,单菌发酵时,绿色木霉的发酵力最强,其发酵液中 BFA 含量高达 23.68%;混菌发酵时,当菌种组合中同时含有酿酒酵母和克勒克酵母时,BFA 发酵受到明显的抑制,造成 BFA 产量降低;黑曲霉、绿色木霉和克勒克酵母是混菌发酵的适宜组合,并且当三者的比例为 1:1:2 时,发酵液的 BFA 含量最高达 30.21%,相比原醪液的 BFA 含量提高了 11.37%.

**关键词:**残渣废液;生化黄腐酸;混合发酵;筛选  
**中图分类号:**Q815      **文献标志码:**A

## Strains screening for biochemical fulvic acid fermentation using the residual wastes from fruit wine production

YANG Hui, DONG Teng-da, HUANG Sha-sha, SU Wen,  
WANG Li-hong, ZHAO Min, WANG Ting-ting

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

**Abstract:** This paper used residue wastes in producing fruit wine to make biochemical fulvic acid(BFA) in a method of liquid-solid fermentation, which increased the utilization rate of these wastes. This paper recorded the BFA contents in single-screening test and selected several excellent strains from seven test strains. Then the author investigated how to mix these excellent strains to make them a superior mixed flora. According to the research, during the single-screening test, the fermenting power of *Trichoderma viride* was the best among those seven test strains, with the BFA content up to 23.68%. During the mixed fermentation, it was found that if a mixed strain contained *Saccharomyces cerevisiae* and *Kloeckera apiculata* at the same time, the BFA fermentation would be greatly inhibited, resulting in a decrease in BFA production. When a mixed strain contained *Aspergillus niger*, *Trichoderma viride* and

*Klebsiella* with a ratio of 1 : 1 : 2, it would become the expected superior flora, with the highest BFA content 30.21% which was 11.37% more than the original fermentation broth.

**Key words:** residue waste liquid; biochemical fulvic acid (BFA); mixed fermentation; screening

## 0 引言

黄腐酸(Fulvic Acid),又叫富里酸,作为腐殖酸的组分之一,由于其具有分子量小,活性基团含量高,官能团种类丰富的特点,使得黄腐酸具有生理活性大、抗絮凝能力强、离子交换能力强、易溶于水等特性<sup>[1,2]</sup>.黄腐酸在农业上的应用广泛,随着科研不断深入,黄腐酸在林业、工业、畜牧业、医药等其他领域也有诸多应用<sup>[3]</sup>.早期的黄腐酸分离提取基于煤炭,产物称为矿源黄腐酸(MFA).后来,研究人员发现以农副产物为原料,人为控制发酵条件,通过微生物的腐殖转化作用,生产出的黄腐酸比矿源黄腐酸具有更强的生理活性、水溶性、抗絮凝能力<sup>[4]</sup>,称为生化黄腐酸(BFA).

发酵制备 BFA 多以固态发酵和液态发酵为主,固态发酵具有原料易得、投资较低、工艺简单等特点<sup>[5]</sup>,液态发酵制备 BFA 的研究比较少,具有时间短、高转化率、机械化程度高等特点,但是其成本较高.本试验采用液-固混合的发酵方式,优势在于发酵结束后对发酵物进行固液分离,固体作为有机肥料,液体既能当作液肥直接使用,又可浓缩为黄腐酸<sup>[6]</sup>,能使果酒发酵废弃物得到高值化的充分利用.

蒸馏醪液和果渣均为工业生产中的下脚料,每年在我国排放量大,目前综合利用不足,造成环境污染和资源浪费.果渣中含有丰富的纤维素、蛋白质、糖类营养物质.蒸馏醪液中含有大量氨基酸、无机盐、糖类有机质,营养价值丰富,是转化腐殖酸的重要营养物质,并且蒸馏醪液含有酵母发酵产物,其中不乏 BFA 成分,但还有大量有机质未被转化成 BFA<sup>[7]</sup>.

腐殖酸形成的微生物学说表明,多种微生物联合作用是腐殖酸形成的前提<sup>[8,9]</sup>.因此,本试验以海红果酒生产废弃物为主原料,采用液-固混合发酵方式,对 BFA 发酵的关键即微生物的筛选进行了探究,企图筛选高产 BFA 的菌种,增加 BFA 的产量,旨在为实现果渣和海红果白兰地蒸馏醪液的高价值利用提供新途径,同时为其他果酒产生的废弃物的综合利用提供参考.

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

#### 1.1.1 材料与试剂

海红果渣、海红果白兰地蒸馏醪液(可溶性固形物含量为 28%,BFA 含量为 18.84%),府谷县聚金邦农产品开发公司;苹果渣,陕西蓝海果业有限公司;葡萄糖、蛋白胨、酵母浸粉、琼脂粉,北京奥博星生物技术有限公司;氯化钠、重铬酸钾、1,10-菲啰啉、硫酸亚铁铵,天津市科密欧化学试剂有限公司.

#### 1.1.2 仪器与设备

PHS-3C 型 pH 计,上海仪电科学仪器股份有限公司;WMK-08 恒温培养箱,山东潍坊医疗器械厂;HWY-100B 恒温培养摇床,上海智城分析仪器制造有限公司.

#### 1.1.3 实验菌种

克勒克酵母(*Kloeckera apiculata*)、保拉迪酵母(*Saccharomyces boulardi*)、东方伊萨酵母(*Issatchenkia orientalis*)、酿酒酵母(*Saccharomyces cerevisiae*)、黑曲霉(*Aspergillus niger*)、绿色木霉(*Trichoderma viride*)、短短芽孢杆菌(*Brevibacillus brevis*),均为本实验室提供.

#### 1.1.4 培养基

(1)斜面培养基:细菌培养基(牛肉膏蛋白胨培养基)、霉菌培养基(PDA 培养基)、酵母培养基(YPD 培养基).

(2)摇瓶培养基:斜面培养基去掉琼脂部分.

(3)发酵培养基:将海红果蒸馏醪液用氨水调整 pH 至 6.0,取 50 mL 加入 250 mL 锥形瓶中,然后加入海红果渣(40 g/L)和苹果渣(20 g/L).

### 1.2 方法

#### 1.2.1 菌种活化和培养

将 1.1.3 菌种分别在平板培养基上划线培养,控制酵母生长温度 28℃,培养 48±2 h;细菌生长温度 32℃,培养 48±2 h.然后取一环活化后的酵母和细菌分别接种于摇瓶培养基中进行扩大培养,酵母在 28℃培养 24~28 h,转速为 150 r/min;细菌在 32℃培养 25~30 h,转速 150 r/min.控制孢



子浓度达到  $1\times 10^8$  个/mL.

控制霉菌生长温度 30 ℃, 平板培养  $72\pm 2$  h 后, 用 10 mL 无菌水将孢子洗下, 充分震荡分散孢子, 然后加入摇瓶培养基中培养 10~15 h, 控制其孢子浓度为  $1\times 10^8$  个/mL<sup>[10,11]</sup>. 各菌液镜检无杂菌污染后即可作为本试验的发酵菌剂.

1.2.2 单菌发酵试验

将 1.2.1 扩大培养好的七个菌种以 4% 的比例接种到发酵培养基中, 在温度 30 ℃, pH 6.0, 转速 150 r/min 的条件下发酵 4 d 后, 分别测定 BFA 含量, 与原醪液中 BFA 含量形成对照, 筛选出高产 BFA 的菌种. 各处理重复三次, 结果取平均值.

1.2.3 混菌发酵试验

将 1.2.2 筛选出的优势菌种混合, 以 4% 的总接种量进行双菌、三菌和四菌混合发酵(各菌种等比例接种), 发酵条件: 温度 30 ℃, pH 6.0, 转速 150 r/min, 发酵 4 d 后, 分别测定各组混合发酵液的 BFA 含量, 与原醪液中 BFA 含量进行对照, 筛选出高产 BFA 的菌种组合. 各处理重复三次, 结果取平均值.

1.2.4 菌种配比的确定

将 1.2.3 筛选出的高产 BFA 的适宜组合, 按表 1 设计菌种配比进行发酵试验, 各组以 4% 的总接种量接种到发酵培养基中, 在 pH 6.0, 转速 150 r/min, 温度 30 ℃ 条件下发酵, 每天测定各组发酵液的 BFA 含量和 pH, 确定菌种最优配比. 各处理重复三次, 结果取平均值.

表 1 微生物接种方案

| 处理号 | 黑曲霉 | 绿色木霉 | 克勒克酵母 |
|-----|-----|------|-------|
| 1   | 1   | 1    | 1     |
| 2   | 2   | 1    | 1     |
| 3   | 1   | 2    | 1     |
| 4   | 1   | 1    | 2     |
| CK  | 0   | 0    | 0     |

1.2.5 测定方法

- (1)黄腐酸测定用重铬酸钾容量法<sup>[12]</sup>.
- (2)温度测定用温度计进行测定.
- (3)发酵物 pH 值使用 pH 计测定.

1.3 数据处理与分析

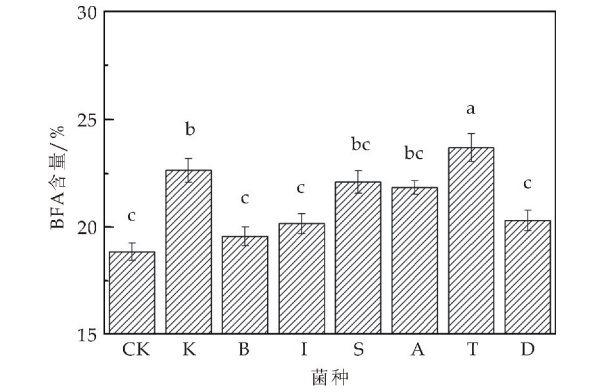
采用 SPSS 22.0 和 Origin8.0 软件对数据进行分析. 采用 LSD 法对各处理间的差异进行多重比较.

2 结果与讨论

2.1 BFA 单菌发酵试验

根据腐殖酸形成的微生物学说, 将实验室保存

的七种菌株经液体活化培养后, 以 4% 的量接种到发酵培养基中按设计条件发酵, 各菌种发酵液中 BFA 含量如图 1 所示.



不同小写字母表示在 0.05 水平上差异显著; 不同大写字母表示菌种; K, 克勒克酵母; B, 保拉迪酵母; I, 东方伊萨酵母; S, 酿酒酵母; A, 黑曲霉; T, 绿色木霉; D, 短短芽孢杆菌; CK 表示原醪液.

图 1 菌种对发酵液 BFA 含量的影响

结果表明: 绿色木霉(T)的发酵力最强, 其发酵液中 BFA 含量高达 23.68%, 相比原醪液 BFA 含量提高 4.84%, 且显著高于其他菌株的 BFA 含量( $p<0.05$ ). 接种克勒克酵母(K)的发酵液中, BFA 含量为 22.62%, 相比原醪液 BFA 含量提高 3.78%. 接种东方伊萨酵母(I)、短短芽孢杆菌(D)和保拉迪酵母(B)的发酵液中 BFA 含量较低, 比原醪液 BFA 含量的增加量均小于 2%.

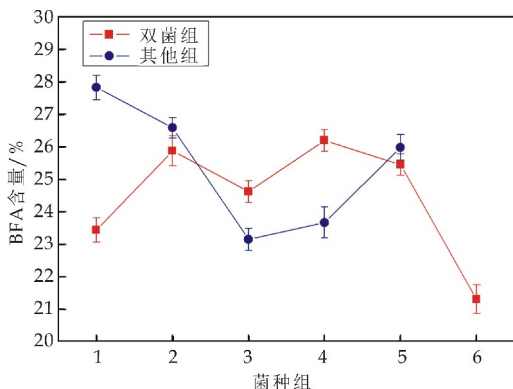
出现上述结果的原因在于绿色木霉环境适应能力强, 营养需求简单, 它与黑曲霉都可以分泌多种纤维素胞外酶, 具有较强的纤维素降解能力<sup>[13]</sup>. 克勒克酵母相比酿酒酵母可以产生更多种类的胞外酶, 其中就包括  $\beta$ -葡聚糖酶( $\beta$ -glucanase)、 $\beta$ -葡萄糖苷酶( $\beta$ -glucosidase)等纤维素酶, 这些胞外酶促进克勒克酵母对多种有机物代谢利用, 比酿酒酵母产生更多的代谢产物<sup>[14]</sup>. 本试验中, 具有纤维素降解能力的微生物将醪液中的有机质代谢成为黄腐酸类物质的同时, 分泌胞外酶将果渣中的纤维素、糖类等其他有机质转化成为黄腐酸类物质, 使得发酵液中的 BFA 含量升高.

综上所述, 选择绿色木霉(T)、黑曲霉(A)、克勒克酵母(K)、酿酒酵母(S)为 BFA 发酵的良好菌种, 以此进行下一步试验.

2.2 混菌发酵产 BFA 试验

根据单菌发酵的试验结果, 将优势菌种黑曲霉(A)、绿色木霉(T)、克勒克酵母(K)和酿酒酵母(S)经液体活化培养后, 等比例接种到发酵培养基中进行混菌发酵试验, 发酵条件如 1.2.3 所示, 各

组合发酵液中 BFA 含量测定结果如图 2 所示。



横坐标数字分别表示不同的菌株组合。双菌组：1-AT, 2-AS, 3-AK, 4-TS, 5-TK, 6-SK; 其他组：1-ATK, 2-ATS, 3-ASK, 4-TSK, 5-ATSK。

图 2 菌株组合对 BFA 含量的影响

结果表明：三菌组合发酵液中的 BFA 含量并不都高于双菌组合，且四菌组合（ATSK）BFA 含量低于部分三菌组合，这与刘陶<sup>[15]</sup>的研究结果不一致，原因可能是本试验中所选菌株的差异而造成的。在腐殖酸形成过程中，当一种微生物的代谢物成为另一种微生物的营养物质的时候，或者说前者可以通过代谢作用消除环境对后者的抑制作用，这说明多种微生物在体系中和谐共生，通过复杂的代谢作用从而提高了生产效率。

本实验中，三菌组合（ATK 和 ATS）发酵液中 BFA 含量明显高于双菌组合，这说明这两个组合的菌株协同生长，使得微生物代谢力增强，进而提高 BFA 的产率，其中三菌组合（ATK）即接种黑曲霉、绿色木霉和克勒克酵母的发酵液中的 BFA 含量最高，达到 27.82%，较原醪液中 BFA 含量提高了 8.98%。双菌组合（SK）即接种克勒克酵母和酿酒酵母的发酵液中的 BFA 含量最低，只有 21.31%，仅比原醪液中 BFA 含量提高 2.47%。同时，本试验发现 BFA 含量异常的菌株组合都同时含有酿酒酵母和克勒克酵母，这可能是酿酒酵母和克勒克酵母之间存在抑制作用，阻碍了菌株生长代谢，造成 BFA 产量降低，其具体原因有待进一步研究。

因此，选择黑曲霉、绿色木霉和克勒克酵母进行菌株配比优化试验。

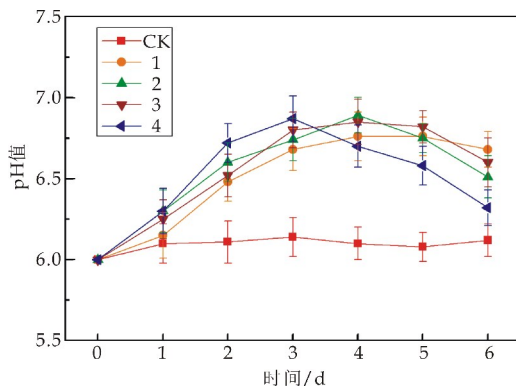
### 2.3 菌株配比的确定

对上述试验筛选出的黑曲霉、绿色木霉和克勒克酵母按照 1.2.4 中试验所设计的方案进行发酵，每天测定 pH 值和 BFA 含量，确定菌株最优配比。

#### 2.3.1 菌株对比对 pH 的影响

pH 值（即发酵液酸度）是影响发酵过程和最终产率的关键因素之一。pH 值的变化会通过影响菌种细胞膜上电荷的变化来影响菌种的新陈代谢能力。酵母和霉菌适宜在中性或者偏酸性的环境中生长代谢，pH 过高或过低，都会影响最终 BFA 的产量。

图 3 给出了不同菌株对比对发酵液 pH 含量的影响，结果显示发酵初期，各菌株在营养充足的条件下快速繁殖，两种霉菌充分利用醪液和果渣中的有机物质，产生糖、氨类等代谢物使得发酵液 pH 上升，随着发酵的进行，酵母代谢产生多种有机酸等其他产物使得发酵液的 pH 下降。从图 3 中可以看出各组合的 pH 变化都呈先上升后下降的趋势。组合 4 的克勒克酵母接种比例增大，使得其在发酵液中生长代谢能力增强，pH 值下降时间早于其他组合。研究人员发现，由固态发酵产 BFA 的 pH 值变化量较大<sup>[16]</sup>，由于本试验的发酵基质主要是液体，各菌株组合 pH 值的变化量最大仅为 0.9。而对照组由于无任何菌株接入，在整个发酵过程中 pH 无明显变化。



CK 表示对照组，下同

图 3 菌株对比对发酵液 pH 的影响

#### 2.3.2 菌株对比对 BFA 产量的影响

目前，关于固态发酵产 BFA 的工艺已比较成熟，根据温度变化大致分为升温、高温、降温和腐熟四个阶段<sup>[17]</sup>。可见，研究发酵过程中温度的变化对分析微生物发酵 BFA 产量的影响非常重要。本试验发酵基质主要为液体，经测量发现，各组合温度变化不明显，这可能是受 30℃ 恒温环境影响而造成的，之后试验中应进一步探讨温度的变化趋势。

菌株对比对发酵液 BFA 含量的影响如图 4 所示，对照组在整个发酵过程中 BFA 含量无明显变化。各试验组都呈现先上升后平稳的趋势。发酵前三天，各菌株在营养充足的条件下迅速繁殖代谢，这一阶段霉菌的生长占优势，通过消耗大量有机质

使得发酵液的 pH 上升的同时,BFA 含量持续上升.发酵第三天到第四天,组合 4 的 BFA 含量继续快速增长,其它组合 BFA 含量增速放缓,这可能与组合 4 中克勒克酵母接种比例增大有关.克勒克酵母除了代谢产生脂类、酸类等物质外,还具有很强的分泌胞外酶的能力,其中分泌  $\beta$ -葡萄糖苷酶的能力较强<sup>[18]</sup>.混菌发酵可以提高纤维素酶活,也可以改变酶系组分的配比,从而使得纤维素酶的酶解能力提高<sup>[19]</sup>.当克勒克酵母、绿色木霉和黑曲霉混合发酵,可能是通过优化三类纤维素酶的配比,提高酶活,进而促进对发酵基质的分解利用,使得发酵液中 BFA 含量提高.发酵四天后,各菌种组合的 BFA 含量变化不显著,原因可能是发酵液中生化黄腐酸的转化已基本结束,这时候发酵培养基中只剩下木质素、水不溶纤维等难以分解的物质.最后各种物质转化过程达到平衡,各组的 BFA 含量恒定且高于对照组,其中组合 4 的 BFA 含量高达 30.21%,显著高于其他菌种组合( $p<0.05$ ).

因此,选择组合 4 为最优菌种配比,即黑曲霉、绿色木霉和克勒克酵母的接种比例为 1:1:2,此时发酵液 BFA 含量为 30.21%.

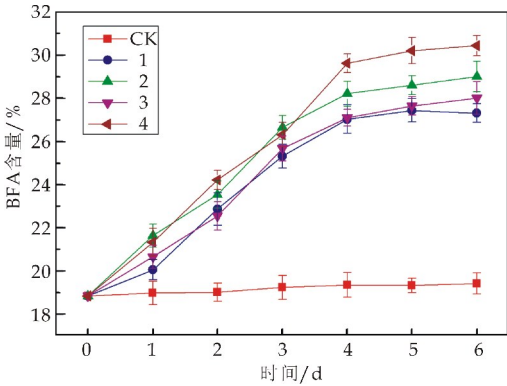


图 4 菌种比对 BFA 含量的影响

3 结论

- (1)采用液-固混合发酵方式对高产 BFA 的菌种进行了筛选配比.结果表明,单一菌种发酵时绿色木霉的发酵力最强,其发酵液中 BFA 含量高达 23.68%,相比原醪液 BFA 含量提高 4.84%;
- (2)当混合菌种中同时含有酿酒酵母和克勒克酵母时,会出现抑制作用,使得发酵液中 BFA 产量降低;
- (3)增加克勒克酵母的接种比例即黑曲霉:绿色木霉:克勒克酵母为 1:1:2 时,发酵液的 BFA 含量高达 30.21%,相比原醪液 BFA 含量提高了 11.37%.本研究充分说明多菌种的适当混合发酵

可以显著增加 BFA 的产量.

不同的菌种其生长、发酵适宜条件不同,混合菌种发酵时应注意不同菌种发酵条件之间的协调平衡才能取得更高的发酵效率,对此后续将进行详细研究.

参考文献

[1] 王国文.生化黄腐酸菌剂生产及应用效果研究[D]. 郑州:河南农业大学,2016.

[2] 杨晓玲,朱京涛,张建文.生化黄腐酸的提取及其理化性质的研究[J].吉林农业大学学报,2003,25(1):18-20,23.

[3] 王思同.生物腐殖酸的制备及其应用[D].泰安:山东农业大学,2017.

[4] 王秀飞,张维东,魏秀英,等.秸秆发酵生产生化黄腐酸的特点及应用[J].现代农业科技,2013(19):261-262.

[5] 李 瑜.微生物发酵生产黄腐酸复配制备玉米种衣剂及包衣应用研究[D].西安:西北大学,2009.

[6] 边文骅,边志立,边志敏,等.利用发酵工艺生产黄腐酸的方法[P].中国专利:CN1087121,1994-05-25.

[7] 焦如珍,董玉红,丁之铨,等.糖蜜发酵酒精废液生产生化黄腐酸的高产工艺参数优化[J].林业科学,2016,52(10):89-95.

[8] 边文骅.腐植酸形成的微生物学机理研究概况[J].腐植酸,2001(2):1-5.

[9] 诺沃格鲁茨基.土壤腐殖质及其形成的微生物学因素[M].北京:人民教育出版社,1960.

[10] 朱运平,褚文丹,黎 芳,等.黑曲霉 1504 产葡萄糖氧化酶的 ARTP 诱变、产酶条件优化及改良面粉品质研究[J].中国食品学报,2019,19(2):90-97.

[11] 徐灵芝,黄 亮,王 平,等.绿色木霉发酵制备雷竹笋渣膳食纤维的工艺研究[J].中国酿造,2014,33(9):58-62.

[12] 杨献红,乔桂芳,段健康.容量滴定法测定黄腐酸含量[J].河南化工,2006,23(8):42-43.

[13] 姜伯玲,王曙阳,李文建,等.绿色木霉与黑曲霉混合发酵产纤维素酶的研究[J].中国酿造,2015,34(7):28-31.

[14] Johnson E A. Biotechnology of non-saccharomyces yeasts: The ascomycetes [J]. Appl Microbiol Biot, 2013,97:503-517.

[15] 刘 陶.利用甜高粱秸秆汁发酵生化黄腐酸复合生物液肥及其应用的研究[D].西安:西北大学,2005.

[16] 惠有为,赵亚玲,赵 健,等.果渣固体发酵生产黄腐酸[J].西北大学学报(自然科学版),2005,35(6):746-750.

[17] 沈玉龙.利用生物发酵法生产黄腐酸类物质[J].化工科技市场,2002(3):29-30.

[18] 荆 雄,杨 辉,苏 文,等.非酿酒酵母与酿酒酵母混合发酵柿子酒特性的研究[J].中国酿造,2018,37(12):52-56.

[19] 杨君芳.液态混菌发酵产纤维素酶的实验研究[D].郑州:郑州大学,2011.

【责任编辑:陈 佳】

\* 文章编号:2096-398X(2019)04-0040-06

# gata3 基因表达与人乳腺肿瘤病理特征的相关性分析

钱卫东<sup>1</sup>, 沈兰芳<sup>1</sup>, 王 婷<sup>1\*</sup>, 刘翌超<sup>1</sup>, 石 丽<sup>1</sup>, 李永东<sup>2</sup>

(1. 陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 宁波疾病预防控制中心, 浙江 宁波 315000)

**摘 要:**为了检测 gata3 基因在不同乳腺肿瘤组织中的相对表达情况,分析 gata3 基因表达与乳腺肿瘤不同临床特征的相关性.自主设计了 gata3 基因的引物和探针,建立检测 gata3 基因 mRNA 表达的一步法 qRT-PCR 检测方法,进而用建立的方法对 130 例临床乳腺肿瘤冰冻组织样本中 gata3 基因的 mRNA 表达进行检测,并分析 gata3 基因表达与乳腺肿瘤患者临床病理特征的关系.结果表明:gata3 基因 mRNA 的相对表达量在瘤旁组织中显著高于肿瘤组织( $9.1392\text{E-}02$  Vs  $5.0548\text{E-}02$ ,  $p=0.007\ 1$ ),在良性纤维腺瘤中显著高于恶性肿瘤( $6.87\text{E-}02$  Vs  $3.42\text{E-}02$ ,  $p=0.002$ );在乳腺浸润性导管癌中,gata3 基因的表达与 ER 表型和 Luminal 分子亚型显著正相关( $r_{\text{ER表型}}=0.512^{***}$ ;  $r_{\text{分型}}=0.459^{***}$ );而在 Luminal 亚型乳腺癌样本中,gata3 基因的表达与肿瘤 TNM 高、分化级别高显著负相关( $r_{\text{TNM分期}}=-0.111^{*}$ ,  $r_{\text{分化}}=-0.147^{*}$ ).gata3 基因异常低表达可能促进乳腺癌的发生、发展和转移,而 gata3 基因高表达的乳腺癌组织多伴随 ER 分子高表达,对内分泌药物相对敏感、预后较好.研究建立的 gata3 基因 mRNA 表达的一步法 qRT-PCR 检测方法可以为乳腺癌诊断和预后评估提供新的参考方法.

**关键词:**gata3 基因; qRT-PCR; 乳腺肿瘤; 病理特征; 临床诊断

**中图分类号:**R737.9      **文献标志码:**A

## The correlation analysis between gata3 gene expression and human breast tumor disease characteristics

QIAN Wei-dong<sup>1</sup>, SHEN Lan-fang<sup>1</sup>, WANG Ting<sup>1\*</sup>, LIU Yi-chao<sup>1</sup>,  
SHI Li<sup>1</sup>, LI Yong-dong<sup>2</sup>

(1. School of Food and Biological Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Ningbo Center for Disease Control and Prevention, Ningbo 315000, China)

**Abstract:**To analyze the mRNA expression of gata3 gene in breast tumor tissues with different pathological parameters,and explore the significance of gata3 gene expression in the diag-

\* 收稿日期:2019-03-27

基金项目:国家自然科学基金项目(11575149);陕西省教育厅服务地方专项计划项目(18JC006);陕西省科技厅重点研发计划项目(2019NY-004,2017TSCXL-NY-02-04);陕西省西安市未央区科技计划项目(201707);中国富硒产业研究院富硒专项科技计划项目(2018FXZX03-15)

作者简介:钱卫东(1980—),男,安徽芜湖人,副教授,博士,研究方向:分子微生物学

通讯作者:王 婷(1981—),女,陕西西安人,讲师,博士,研究方向:分子微生物学, wangtingsp@sust.edu.cn



nosis and treatment of breast cancer,NCBI platform was used to query and analyze the gata3 gene,and primers and probes of the gata3 gene were designed. Then a qRT-PCR detection method was established to analyze gata3 gene expression. The expression levels of gata3 gene in 130 samples of breast cancer frozen tissue were detected using our established methods to further analyze the relationship between gata3 gene expression and the clinic-pathological features of breast cancer patients. The results showed the relative expression of gata3 mRNA in the paraneoplastic tissues was higher than that in tumor tissues ( $9.1392\text{E-}02$  Vs  $5.0548\text{E-}02$ , $p=0.0071$ ),and benign fibroadenomas were higher than malignant tumors ( $6.87\text{E-}02$  Vs  $3.42\text{E-}02$ , $p=0.002$ ); in breast invasive ductal carcinoma,the expression of gata3 gene was significantly positively correlated with ER phenotype and Luminal molecular subtype ( $r_{\text{ER}}=0.512^{***}$ ;  $r\text{-type}=0.459^{***}$ ); In the Luminal subtype breast cancer samples, the expression of the gata3 gene was significantly negatively correlated with the high TNM and high differentiation levels ( $r_{\text{TNM}}=-0.111^{*}$ , $r_{\text{differentiation}}=-0.147^{*}$ ). The abnormal low expression of gata3 gene might be implataion in the occurrence,development and metastasis of breast cancer,while breast cancer tissues with high gata3 gene expression are highly expressed with ER molecules,relatively sensitive to endocrine drugs,and have a good prognosis.

**Key words:**gata3 gene; qRT-PCR; breast neoplasms; pathological features; clinical diagnosis

0 引言

根据美国癌症学会的《2018 年全球肿瘤统计数据报告》,2018 年全球新发乳腺癌病例 208.88 万人,死亡 62.67 万人.在中国,女性乳腺癌的乳腺癌发病率、死亡率逐年上升,且逐年趋于年轻化.乳腺癌正成为危害女性健康,影响女性生活质量的最大威胁<sup>[1,2]</sup>.

GATA 连接蛋白 3(GATA binding protein 3,GATA3),属于 GATA 转录因子家族,可以作为雌激素受体  $\alpha$ (Estrogen receptor  $\alpha$ ,ER $\alpha$ )调控靶基因的转录必需共调节因子(Co-activator 和 Co-repressor)调控细胞的 PR、*pS2*、*c-fos*、*C-Mye*、*cathepsin D*、*cyclin-D1* 和 *bcl-2* 等基因的表达,进而调控细胞的增殖和凋亡,调节乳腺导管上皮细胞的遗传分化方向,GATA3 的缺失可能与 ER-乳腺癌的发生有关,其基因组的多态性及表达的改变会影响乳腺癌的发生发展以及预后<sup>[3,4]</sup>.

Jacquemier J 等<sup>[5]</sup>分析了 240 例接受激素治疗的 ER+乳腺癌患者中 GATA3、Ki67、P53 表达与预后效果之间的关联性,结果发现 GATA3、Ki67 和 P53 表达水平与接受激素治疗的 ER 阳性乳腺癌患者的预后显著相关.Mehta R J 等<sup>[6]</sup>发现,GATA3 高表达的 Luminal 型乳腺癌,预后良好,GATA3 低表达的浸润性癌预后不良.说明 GATA3 可以作为备选的肿瘤标志辅助判断乳腺癌的发展及预后.但是 GATA3 表达与中国女性乳腺癌患者病理特征和预后关系尚不明确,并且传统的免疫组织化学染色方法检测 GATA3 表达,操作繁琐、周期漫长且易出现假阳性结果,亟需建立快速准确地 GATA3 临床检测方法,辅助乳腺癌的精准诊断和预后评估.

因此,本研究运用灵敏度高、特异性好及高通量的 Taqman 探针一步法实时荧光定量反转录聚合酶链反应(qRT-PCR)检测乳腺肿瘤组织中 gata3 基因的表达情况,分析其 GATA3 表达与乳腺癌分子分型及临床病理特征的相关性,为乳腺癌患者的诊断及预后评估提供参考.

1 材料与方法

1.1 材料

人乳腺癌细胞系 MDA-MB-231 和 MCF7 购自中国科学院上海细胞工程中心;小鼠抗人 GATA3 抗体、小鼠抗人  $\beta$ -actin 抗体和 HRP 标记的山羊抗小鼠抗体均购自北京中杉金桥公司;乳腺冰冻组织样采集自于西安交通大学第一附属医院.

1.2 试剂

一步法实时荧光定量反转录 PCR 试剂盒(Takara)、TRIzol 试剂(Invitrogen)、DMEM 培养基(HyClone)和胰蛋白酶(HyClone)、其他试剂均为国产分析纯.

1.3 仪器

二氧化碳培养箱(美国 Heraeus)、实时荧光定量 PCR 仪(ABI PRISM  $\text{\textcircled{R}}$  7500)、Nano Drop 2000C 超

微量分光光度计(美国 Thermo)等。

1.4 方法

1.4.1 细胞系培养及其总 RNA 的提取

将人乳腺癌细胞系 MDA-MB-231 和 MCF7 分别置于含 10% 胎牛血清、1% 青霉素 - 链霉素的高糖 DMEM 培养液中,在 37 ℃、5% CO<sub>2</sub> 饱和湿度的 CO<sub>2</sub> 培养箱中培养至对数生长期,用预冷的 PBS 洗涤 3 次,按照 Trizol 试剂说明书提取细胞总 RNA,并用 Nano Drop2000C 超微量分光光度计检测总 RNA 浓度和纯度,−80 ℃ 冻存。

1.4.2 gata3 基因和内参 actb 基因引物和探针的设计与合成

选用肌动蛋白( $\beta$ -actin, actb)为内参基因,从 Genebank 中下载人源 gata3 基因和 actb 基因的 mRNA 序列,利用 Primer Express 3.0 设计引物和探针,设计的备选引物及探针序列用 NCBI(National Center for Biotechnology Information)数据库中的 Primer Blast 进行特异性的检查,送上海生工有限公司合成。具体序列如表 1 所示。

表 1 gata3 基因的引物和探针序列

| 基因    | 序列(5'-3')                          | 扩增长度  |
|-------|------------------------------------|-------|
| gata3 | F:TTAGAGCCCTGCTCGATGCT             | 86 bp |
|       | R:CATGATACTGCTCCTGCAAAATG          |       |
|       | P:FAM-CCCAGCGAGAGTCCCTGCAGTCC-BHQ1 |       |
| actb  | F:CAGCAGATGTGGATCAGCAAG            | 66 bp |
|       | R:GCATTTGCGGTGGACGAT               |       |
|       | P:FAM-AGGAGTATGACGAGTCCGCCCC-BHQ1  |       |

1.4.3 gata3 基因和内参 actb 基因标准曲线的制作

将细胞系总 RNA 稀释至 100  $\mu\text{g}/\mu\text{L}$ ,进行 10 倍比梯度稀释,使终浓度依次为 100  $\mu\text{g}/\mu\text{L}$ 、10  $\mu\text{g}/\mu\text{L}$ 、1  $\mu\text{g}/\mu\text{L}$ 、 $10^{-1}$   $\mu\text{g}/\mu\text{L}$  和  $10^{-2}$   $\mu\text{g}/\mu\text{L}$ 。按照一步法 RT-PCR 试剂盒(Takara)的说明书,冰盒上配制 PCR 反应的体系:10  $\mu\text{L}$  2 $\times$ RT-PCR 缓冲液,0.4  $\mu\text{L}$  反转录酶,0.4  $\mu\text{L}$  Ex Taq HS 酶(5 U/ $\mu\text{L}$ ),0.4  $\mu\text{L}$  PCR 上游引物(10  $\mu\text{M}$ ),0.4  $\mu\text{L}$  PCR 下游引物(10  $\mu\text{M}$ ),0.3  $\mu\text{L}$  TaqMan 探针(10  $\mu\text{M}$ ),1  $\mu\text{L}$  模板 RNA,补充无 RNA 酶水至 20  $\mu\text{L}$ 。反应体系置于 ABI PRISM  $\text{\textcircled{R}}$  7500 上运行,程序为 42 ℃ 5 min,95 ℃ 10 s,反转录-95 ℃ 5 s,60 ℃ 35 s,40 个循环的扩增反应。扩增结束后用 Real Time PCR 软件对扩增结果进行分析,利用 $(1+E)^{-\Delta\text{Ct}}$ 法( $\Delta\text{Ct} = \text{Ct}_{\text{gata3}} - \text{Ct}_{\text{actb}}$ )计算样本中 gata3 基因 mRNA 的相对表达量。若 gata3 基因与 actb 基因引物的扩增效率均接近 100%,则直接用 $2^{-\Delta\text{Ct}}$ 计算样本 gata3 基因相对表达量。

1.4.4 乳腺癌细胞系 GATA3 表达的 Western blot 检测

参照 Voduc 等的方法<sup>[7,8]</sup>提取 MDA-MB-231、MCF7 细胞的蛋白,并用 Nano Drop2000C 检测蛋白浓度;稀释蛋白质至约 50  $\mu\text{g}$ ,取 20  $\mu\text{L}$  样品加入 5  $\mu\text{L}$  5 $\times$ SDS 上样缓冲液,100 ℃ 变性 5 min;离心取上清,以 4% 的浓缩胶,10% 分离胶进行 SDS-PAGE 电泳(100 V,恒压电泳 2~3 h);冰浴内 100 V 恒压转 PVDF 膜 1 h;5% 脱脂奶粉室温封闭;加入小鼠抗人 GATA3 的特异性一抗室温 2 h,1 $\times$ TBST 洗膜 3 次;再加入 HRP 标记的羊抗小鼠 IgG,室温 1 h,洗膜 3 次;用 ECL 发光液均匀覆盖转印的 PVDF 膜上,将膜置于分光成像仪中成像,用凝胶图象处理系统记录分析目标条带的表达。

1.4.5 gata3 基因在临床乳腺肿瘤样本中 mRNA 表达检测

收集 2013~2014 年西安交通大学第一附属医院乳腺肿瘤冰冻组织样本 100 例,良性乳腺病变组织 30 例(15 例乳腺增生、15 例乳腺纤维腺瘤),以及癌旁瘤旁组织 45 例。其中 87 例浸润性导管癌患者均按照 2011 年 St. Gallen 国际乳腺癌大会乳腺癌分子分型标准分型,由两位资深病理医师复核切片,明确诊断,并通过查阅电子病历统计整理病人信息。冰冻的乳腺组织样本,采取约 5 mm<sup>3</sup>,用一次性手术刀快速切碎,移入预冷的研钵中,加液氮研磨组织至粉状,参考 1.4.1 方法提取样本总 RNA,按照 1.4.3 方法检测肿瘤组织样本中 gata3 基因的表达情况。

1.4.6 数据分析

利用 SPSS 19.0 对乳腺肿瘤组织中 gata3 基因表达进行非参数 Mann-Whitney 检验(双变量)或 Kruskal-Wallis 检验(多变量),以  $p < 0.05$  计为差异有统计学意义,分析 gata3 基因表达水平与乳腺肿瘤病理参数的相关性。

2 结果与讨论

2.1 引物探针检测准确性及特异性

分别配制 gata3、actb 基因的扩增体系,对 MDA-MB-231、MCF7 细胞系总 RNA 进行检测,结果显示,ER+ 的 MCF7 细胞 gata3 基因 mRNA 的相对表达量显著高于 ER- 的 MDA-MB-231 细胞(1.41E-01 Vs 1.66E-04),而空白对照(NTC)未出现非特异曲线,如图 1(a)所示。Western blot 结果如图 1(b)所示,MCF-7 细胞中的 GATA3 在相应的位置(56KDa)出现了明显的条带,而 MDA-MB-231 细胞中无可见条带。qRT-PCR 的检测结果显示与 GATA3 蛋白的表达量相符合,证实设计的引物和探针检测准确性及特异性良好。

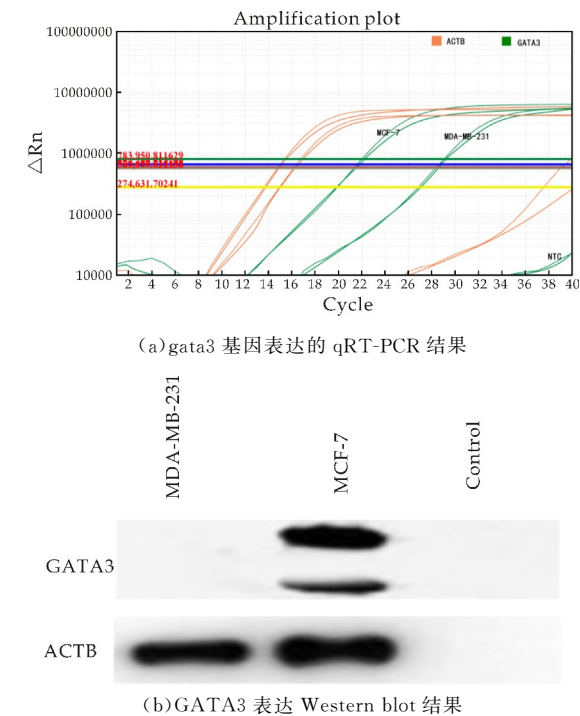


图 1 人乳腺癌细胞系中 gata3 基因的表达

2.2 gata3 基因 qRT-PCR 的标准曲线

以 10 倍比梯度稀释的 MDA-MB-231、MCF7 细胞株总 RNA 为模板进行 qRT-PCR,结果如图 2 (a)所示,gata3 基因标准曲线呈现良好的线性梯度,扩增斜率(Slope)为-3.335 相关系数( $R_2$ )为 0.998,扩增效率(Eff%)为 99.449 %,可用  $2^{-\Delta Ct}$  相对定量法分析目的基因 mRNA 的相对表达水平,并进一步证实了设计的引物及探针具有良好的特异性.

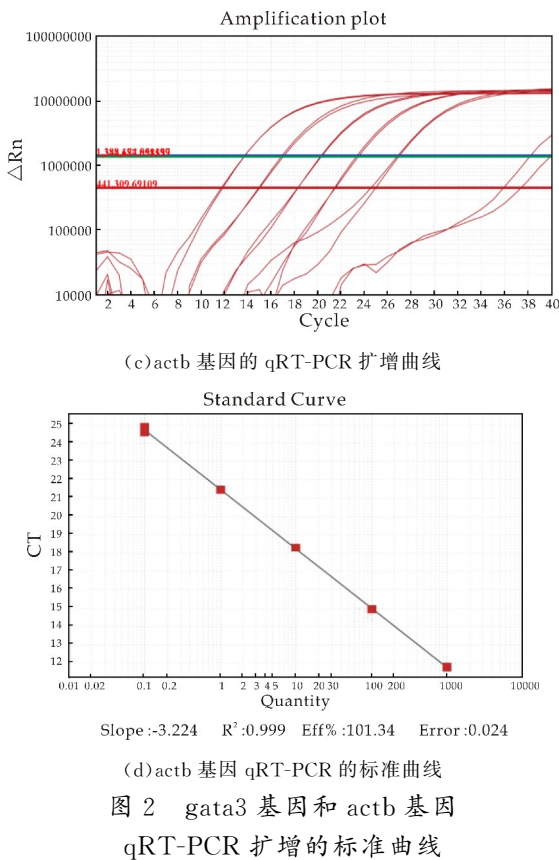
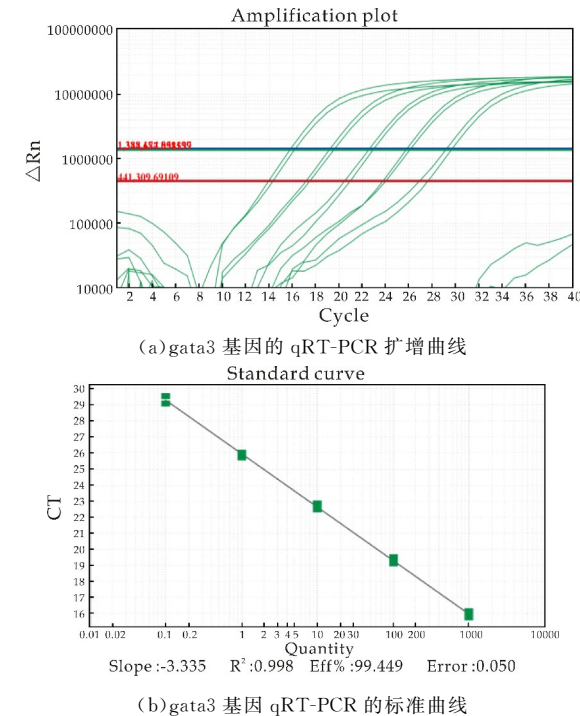


图 2 gata3 基因和 actb 基因 qRT-PCR 扩增的标准曲线

2.3 gata3 基因 mRNA 异常低表达与乳腺肿瘤的发生、转移及不良预后正相关

2.3.1 gata3 基因 mRNA 异常低表达与乳腺肿瘤的发生正相关

以 2.2 建立的 qRT-PCR 方法对收集到的 100 例乳腺肿瘤冰冻组织样本进行检测,结果表明 gata3 基因 mRNA 在瘤旁组织中的表达率高于肿瘤组织( $9.1392E-02$  Vs  $5.0548E-02$ ,  $p=0.0071$ ),如图 3(a)所示;gata3 基因 mRNA 在恶性肿瘤浸润性导管癌、浸润性小叶癌、髓样癌相对表达量分别为  $4.73E-02$ 、 $2.52E-03$ 、 $2.41E-02$ ,在良性纤维腺瘤中表达量为  $6.87E-02$ ,显著高于恶性瘤组织 ( $p=0.002$ ,如图 3(b)所示). 提示 gata3 基因 mRNA 异常低表达可能促进乳腺肿瘤的发生.

2.3.2 gata3 基因 mRNA 异常低表达与 ER+乳腺癌的发展转移正相关

实验对 87 例乳腺浸润性导管癌样本进行了分析,发现 gata3 基因在不同 TNM 分期,不同分化等级组织中 mRNA 表达无显著差异(如表 2 所示). 然而在 66 例 ER+的乳腺浸润性导管癌样本中,gata3 基因 mRNA 的表达在肿瘤体积较大 ( $5.74E-02$ ),发生淋巴结转移( $5.10E-02$ )、TNM 分期较高( $5.03E-02$ )、分化级别高( $5.26E-02$ )的癌组织中显著低于肿瘤体积小( $7.86E-02$ ),无淋巴结转移( $8.13E-02$ )、TNM 分期低( $6.80E-02$ )、分化



级别低(6.80E-02)的癌组织( $p_{\text{肿瘤大小}}=0.032$ ; $p_{\text{淋巴结转移}}=0.000\ 2$ ; $p_{\text{TNM分期}}=0.021\ 5$ ; $p_{\text{分化}}=0.028\ 7$ )(如图 3(c)、(d)和表 3 所示).表明,gata3 基因 mRNA 异常低表达可能促进 ER+的乳腺浸润性导管癌进一步发展、转移.

2.3.3 gata3 基因 mRNA 表达与乳腺浸润性导管癌 Luminal 分型正相关

在 87 例乳腺浸润性导管癌组织分析中,gata3 基因在 ER+的 Luminal A、Luminal B(HER2+）、Luminal B(HER2-)亚型中 mRNA 的相对表达量分别为 6.53E-02、5.74E-02、5.51E-02,显著高于 ER-的 HER2 过表达型(8.47E-03)和三阴型(4.83E-03)乳腺癌( $p=0.000\ 1$ ).Cakir A 等<sup>[9]</sup>认为 GATA3 是乳腺中 Luminal 细胞分化所必需转

录因子,GATA3 表达与乳腺癌雌激素受体(ER)表达呈正相关,并且与患者的预后相关,而 ER 是临床乳腺癌诊断和治疗的重要生化标志,大约 65%的乳腺癌呈 ER+,ER+的乳腺癌患者其组织分化程度高,侵袭性不强,内分泌治疗能够有效的抑制 E2 诱导的增殖,预后较好.与之相反,GA-TA3-,ER-乳腺癌通常是低分化的,内分泌治疗耐受,侵袭性更强,预后较差,尤其三阴型乳腺癌对常规化疗药物不敏感,没有特异性靶向药物,疾病进展快,死亡率较高<sup>[10-12]</sup>,gata3 基因 mRNA 的表达与 ER 的表达和乳腺癌 Luminal 亚型显著正相关( $r_{\text{ER表型}}=0.512\ast\ast\ast$ , $r_{\text{分型}}=0.459\ast\ast\ast$ ,如图 3(e)、(f)所示).

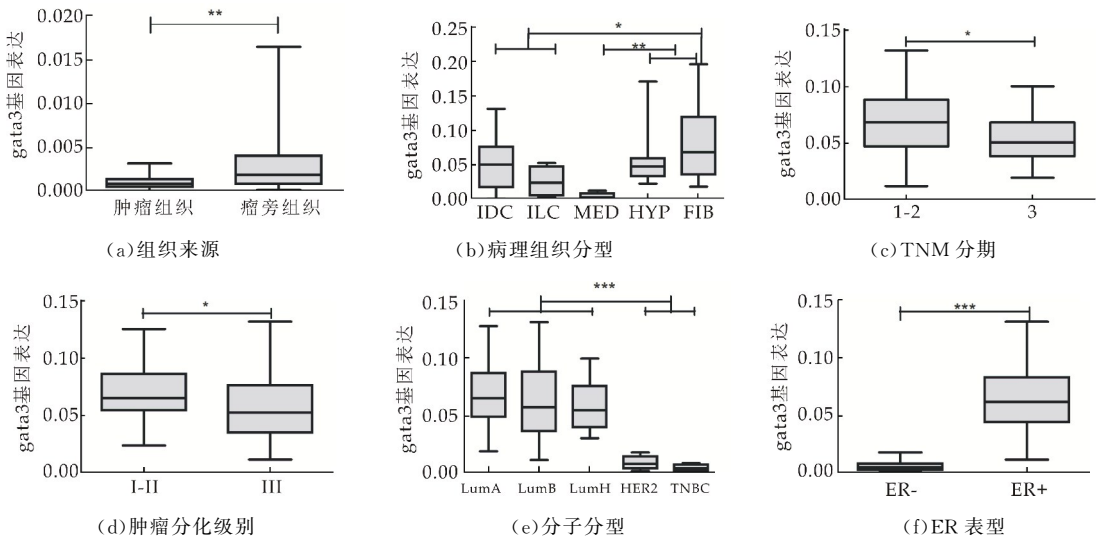
表 2 gata3 基因 mRNA 的表达与乳腺肿瘤临床病理特征相关性

|         | 临床病理特征           | 人数比例           | gata3 表达 | R      | P       |
|---------|------------------|----------------|----------|--------|---------|
| 年龄      | <50              | 53.60%(67/125) | 5.10E-02 | -0.127 | 0.659   |
|         | ≥50              | 46.40%(58/125) | 4.73E-02 |        |         |
| 组织病理类型  | 乳腺增生             | 12.00%(15/125) | 5.03E-02 | -0.475 | 0.002   |
|         | 纤维腺瘤             | 11.20%(14/125) | 6.87E-02 |        |         |
|         | 髓样癌              | 4.00%(5/125)   | 2.41E-02 |        |         |
|         | 浸润性小叶癌           | 3.20%(4/125)   | 2.52E-03 |        |         |
|         | 浸润性导管癌           | 69.60%(87/125) | 4.73E-02 |        |         |
| 肿瘤大小    | <2 cm            | 20.69%(18/87)  | 6.35E-02 | -0.016 | 0.557   |
|         | ≥2 cm            | 79.31%(69/87)  | 4.95E-02 |        |         |
| 淋巴转移    | 无转移              | 51.72%(45/87)  | 6.24E-02 | -0.217 | 0.223   |
|         | 淋巴结转移            | 48.28%(42/87)  | 4.86E-02 |        |         |
| TNM 分期  | I~II             | 16.09%(64/87)  | 5.26E-02 | -0.093 | 0.768   |
|         | III              | 26.44%(23/87)  | 4.95E-02 |        |         |
| 肿瘤分化    | I~II             | 41.38%(36/87)  | 6.20E-02 | -0.133 | 0.298   |
|         | III              | 58.62%(51/87)  | 4.25E-02 |        |         |
| ER 表型   | ER-              | 26.44%(23/87)  | 5.45E-03 | 0.512  | 0.000 1 |
|         | ER+              | 73.56%(64/87)  | 6.19E-02 |        |         |
| PR 表型   | PR-              | 49.43%(43/87)  | 1.82E-02 | 0.425  | 0.000 1 |
|         | PR+              | 50.57%(44/87)  | 6.02E-02 |        |         |
| HER2 表型 | HER2-            | 64.29%(54/87)  | 5.79E-02 | -0.045 | 0.089 9 |
|         | HER2+            | 39.29%(33/87)  | 4.07E-02 |        |         |
| Tp53 突变 | 野生型              | 44.05%(37/87)  | 6.20E-02 | -0.142 | 0.004 8 |
|         | 突变型              | 59.52%(50/87)  | 4.11E-02 |        |         |
| 分子病理分型  | HER2 过表达         | 13.10%(11/87)  | 8.47E-03 | 0.495  | 0.000 1 |
|         | Luminal A        | 26.19%(22/87)  | 6.53E-02 |        |         |
|         | Luminal B(HER2+) | 26.19%(22/87)  | 5.74E-02 |        |         |
|         | Luminal B(HER2-) | 26.19%(22/87)  | 5.51E-02 |        |         |
|         | 三阴型              | 11.90%(10/87)  | 4.83E-03 |        |         |

表 3 gata3 基因 mRNA 的表达与 ER+乳腺癌的分期分级相关性

|        | 临床病理特征 | 人数比例          | gata3 表达 | R      | P       |
|--------|--------|---------------|----------|--------|---------|
| 肿瘤大小   | <2 cm  | 18.18%(12/66) | 7.86E-02 | -0.065 | 0.032   |
|        | ≥2 cm  | 81.82%(54/66) | 5.74E-02 |        |         |
| 淋巴转移   | 无转移    | 45.45%(30/66) | 8.13E-02 | -0.302 | 0.000 2 |
|        | 淋巴结转移  | 54.55%(36/66) | 5.10E-02 |        |         |
| TNM 分期 | I~II   | 68.18%(45/66) | 6.80E-02 | -0.111 | 0.021 5 |
|        | III    | 31.82%(21/66) | 5.03E-02 |        |         |
| 肿瘤分化   | I-II   | 40.91%(27/66) | 6.80E-02 | -0.147 | 0.028 7 |
|        | III    | 59.09%(39/66) | 5.26E-02 |        |         |





IDC: 浸润性导管癌; FIB: 纤维腺瘤; MED: 髓样癌; ILC: 浸润性小叶癌; HYP: 乳腺增生

图 3 gata3 基因 mRNA 的表达与乳腺肿瘤临床病理特征相关性

3 结论

GATA3 属于 GATA 转录因子家族, 在多种组织中均有表达, 在 CD4+T 细胞分化发育过程中发挥重要作用。同时, GATA3 是雌激素受体 α (ERα) 复合体中的关键分子, 可协助实现 ER 活化, 参与激活下游 Ras-Raf-MEK-MAPK、Src-PI3K-Akt-eNOS 信号通路, 进而调控细胞的增殖和凋亡, 调节乳腺导管上皮细胞的遗传分化方向。

目前, 发达国家对 GATA3 与乳腺癌的临床检测研究相对比较详尽。Ordez N G<sup>[13]</sup> 与 Clark B Z 等<sup>[14]</sup> 研究发现 GATA3 不仅与乳腺癌的预后有关, 还可能作为乳腺肿瘤的鉴别诊断标记。因此可选择 GATA3 来鉴别乳腺癌, 尤其是在三阴性乳腺癌的 ER 的丰度及活性、药物敏感性的鉴定<sup>[15]</sup>。

研究结果表明 gata3 基因异常低表达可能促进乳腺肿瘤的发生。并可能促进 ER+ 的乳腺浸润性导管癌进一步发展、转移。该结果与 Asselin Labat M L 等<sup>[16]</sup> 的实验结果相符合, 证明本研究运用自主设计的引物和探针可用于临床乳腺癌样本 gata3 基因相对表达量快速检测, 对临床浸润性导管癌的诊断、用药治疗和预后判断具有一定参考价值。

参考文献

[1] Freddie Bray, Jacques Ferlay, Isabelle Soerjomataram, et al. Global cancer statistics 2018; Globocan estimates of incidence and mortality worldwide for 36 cancers in 185 countries[J]. Ca Cancer J Clin, 2018, 68(6): 394-424.

[2] Chen W, Sun K, Zheng R, et al. Cancer incidence and mor-

ality in China[J]. Chinese Journal of Cancer Research, 2017, 29(5): 11-20.

[3] Hosoda M, Yamamoto M, Nakano K, et al. Differential expression of progesterone receptor, FOXA1, GATA3, and p53 between pre-and postmenopausal women with estrogen receptor-positive breast cancer[J]. Breast Cancer Research and Treatment, 2014, 144(2): 249-261.

[4] Abba M C, Nunez M I, Colussi A G, et al. GATA3 protein as a MUC1 transcriptional regulator in breast cancer cells [J]. Breast Cancer Research, 2006, 8(6): R64.

[5] Jacquemier J, Charafe Jauffret E, Monville F, et al. Association of GATA3, P53, Ki67 status and vascular peritumoral invasion are strongly prognostic in luminal breast cancer[J]. Breast Cancer Research, 2009, 11(2): R23.

[6] Mehta R J, Jain R K, Leung S, et al. FOXA1 is an independent prognostic marker for ER-positive breast cancer [J]. Breast Cancer Research and Treatment, 2012, 131(3): 881-890.

[7] Voduc D, Cheang M, Nielsen T. GATA3 expression in breast cancer has a strong association with estrogen receptor but lacks independent prognostic value[J]. Cancer Epidemiology, Biomarkers & Prevention, 2008, 17(2): 365-373.

[8] 王 婷. ESR1、GATA3、GSTP1 基因甲基化与人乳腺癌临床病理特征及细胞耐药关联分析[D]. 西安: 西北大学, 2017.

[9] Cakir A, Isik Gonul I, Ekinci O, et al. GATA3 expression and its relationship with clinicopathological parameters in invasive breast carcinomas[J]. Pathol Res Pract, 2017, 213(3): 227-234.

[10] Theodorou V, Stark R, Menon S, et al. GATA 3 acts upstream of FOXA1 in mediating ESR 1 binding by shaping enhancer accessibility[J]. Genome Res, 2013, 23(1): 12-22.



\* 文章编号:2096-398X(2019)04-0046-06

# 棉酚肉桂酸酯的合成及抗白血病活性研究

毛跟年<sup>1</sup>, 丁顺军<sup>1</sup>, 夏 娟<sup>2</sup>, 祁旭平<sup>1</sup>, 梁毅廷<sup>1</sup>, 梁承远<sup>1\*</sup>

(1. 陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 广东医科大学附属医院 血液病科, 广东 湛江 524023)

**摘 要:**棉酚 8,8'-CHO 是棉酚主要的毒性基团,棉酚醛基互变异构后,双醇酮式可与肉桂酸成酯,生成新的化合物细胞毒性作用减小,同时获得新的棉酚母核先导化合物.以棉酚与肉桂酸为原料,合成了未见报道的棉酚肉桂酸酯.通过<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR 对合成的化合物进行了结构表征,并应用 HL-60、Jurkat 和 K562 这 3 种人类白血病细胞系,采用 CCK-8 法评价棉酚肉桂酸的体外抗白血病活性.CCK-8 实验结果显示,棉酚肉桂酸酯对 Jurkat 细胞具有较强的抑制活性.棉酚双醇酮式能与肉桂酸反应生成新化合物棉酚肉桂酸酯,新化合物的细胞毒性作用减小,同时抗白血病活性较强,为进一步的药物设计与临床前研究提供了相应的理论和实验依据,为棉酚结构衍生化提供了新思路和新途径.

**关键词:**棉酚;肉桂酸;抗白血病活性

**中图分类号:**R914.5

**文献标志码:**A

## Study on synthesis and anti-leukemia activity of gossypol cinnamate

MAO Gen-nian<sup>1</sup>, DING Shun-jun<sup>1</sup>, XIA Juan<sup>2</sup>, QI Xu-ping<sup>1</sup>,  
LIANG Yi-ting<sup>1</sup>, LIANG Cheng-yuan<sup>1\*</sup>

(1. School of Food and Biological Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Department of Hematology, Affiliated Hospital of Guangdong Medical University, Zhanjiang 524023, China)

**Abstract:**Gossypol 8,8'-CHO is the main toxic group of gossypol. After the esterification of gossypol and cinnamic acid, the aldehyde group of gossypol is replaced by a newly formed ester group, and the cytotoxicity of the new compound is reduced. A new compound with better activity is obtained. An unreported gossypol cinnamate was synthesized from gossypol and cinnamic acid. The synthesized compounds were characterized by <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR and MS, and the human antitumor activities of gossypol cinnamic acid were evaluated by CCK8 method using three human leukemia cell lines, HL-60, Jurkat and K562. A new compound of gossypol cinnamate was obtained by synthetic experiments. Gossypol cinnamate has significant inhibitory activity against Jurkat. The new compound, gossypol cinnamate, which is a reaction of gossypol diol ketone with cinnamic acid, provides a new way of thinking and new ways to derivatize gossypol structure. The cytotoxicity of the new compounds is reduced,

\* 收稿日期:2019-03-11

**基金项目:**国家自然科学基金项目(81602967);中国博士后科研基金项目(2016M592898XB);陕西省科技厅自然科学基金项目(2014JQ4154);陕西省教育厅基础 research 计划项目(15JK1076);陕西省人力资源和社会保障厅博士后科研基金资助项目(2015);国家级大学生创新创业训练计划项目(201510708172,201610708019)

**作者简介:**毛跟年(1965—),男,陕西泾阳人,教授,硕士生导师,研究方向:天然药物药理与毒理

**通讯作者:**梁承远(1985—),男,陕西宝鸡人,副教授,博士,研究方向:药物化学,liangchengyuan@sust.edu.cn

while increasing its biological activity,providing a basis for further drug design and preclinical research.

**Key words:**gossypol; cinnamic acid; anti-leukemia activity

# 0 引言

棉酚(如图 1 所示)又名棉毒素或棉籽醇,是一种多酚双萜醛类化合物,存在于锦葵科植物棉花的根、茎和种子中<sup>[1]</sup>. 1886 年由 Longmore 和 Marchlewski 首次发现,1889 年第一次从棉籽中提取棉酚,1938 年阐明其化学结构,棉酚分子质量为 518.194 1,分子式为(C<sub>30</sub>H<sub>30</sub>O<sub>8</sub>)<sup>[2,3]</sup>. 上世纪 80 年代科学家发现棉酚具有抗生育作用,逐渐被人们熟知<sup>[4]</sup>,后又临床用于治疗女性激素依赖性疾

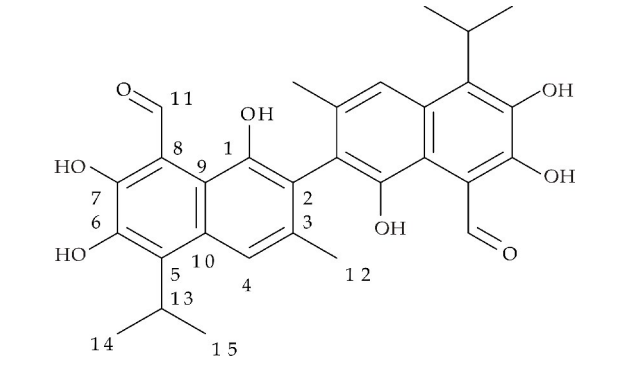


图 1 棉酚的结构

病,包括子宫内膜异位症、子宫肌瘤、功能失调性子宫出血和痛经等. 通过对棉酚的深入研究发现,棉酚具有多种生物活性,如抗炎、抗疟、抗病毒及抗氧化等,尤其是具有明显的诱导肿瘤细胞凋亡的能力<sup>[5,6]</sup>.

棉酚是手性化合物,存在两种对映异构体:棉酚(+)和棉酚(-)对映体<sup>[7]</sup>,棉酚光学稳定性差,在光照下,单一构型的棉酚在外消旋作用下,很快转化为 1:1 比例的非对映异构体混合物<sup>[7]</sup>. 棉酚结构中 6-OH、8-CHO 和 1-OH 能发生互变异构,存在三种互变异构体<sup>[8]</sup>(如图 2 所示),棉酚固态条件下主要是双醛式对映体,当其溶于氯仿、苯、丙酮等溶剂时,氢谱结果显示只有醛式对映体存在;棉酚在高氢键接受质子的溶剂(DMSO)中主要以双醇酮式和双内醚式存在<sup>[9,10]</sup>;三种互变异构体的相互转化是棉酚化学反应较为复杂的主要原因,也为棉酚结构修饰提供化学基础.

棉酚 8,8' 位的醛基与细胞毒性有关<sup>[11]</sup>,本研究希望棉酚在高氢键接受质子的溶剂转化为双醇酮式互变异构体<sup>[9,10]</sup>,其结构中醇羟基与酸进一步

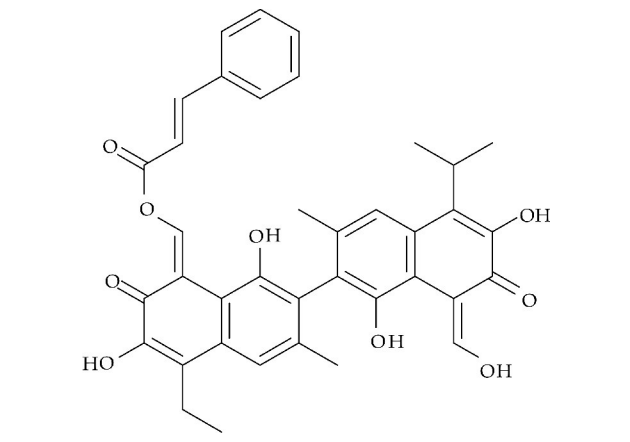


图 2 棉酚肉桂酸酯的结构

酯化,通过结构修饰增强棉酚的光学与化学稳定性,减少互变异构,进而降低棉酚的细胞毒性. 肉桂酸是常见的化学合成砌块,本身具有抗氧化、自由基清除和抗肿瘤作用<sup>[12]</sup>与棉酚通过酯化反应结合后不仅可以作用于细胞色素 P450 酶系,降低棉酚细胞毒性,还可以保留较强的棉酚生物活性,也为棉酚结构衍生化提供了新思路和新途径.

在合成棉酚肉桂酸酯过程中,利用薄层色谱法(TLC)对新化合物做定性鉴别,并通过核磁共振解析技术对其结构作进一步的确证. 生物实验中以伊马替尼(如图 3 所示)为阳性对照,使用 CCK-8 法初步筛选新合成的棉酚衍生物对 3 种人类白血病细胞株(HL-60、Jurkat 和 K562)的抗白血病活性,为进一步探讨其抗白血病作用机制提供生物基础. 具体的棉酚肉桂酸酯合成过程如图 4 所示.

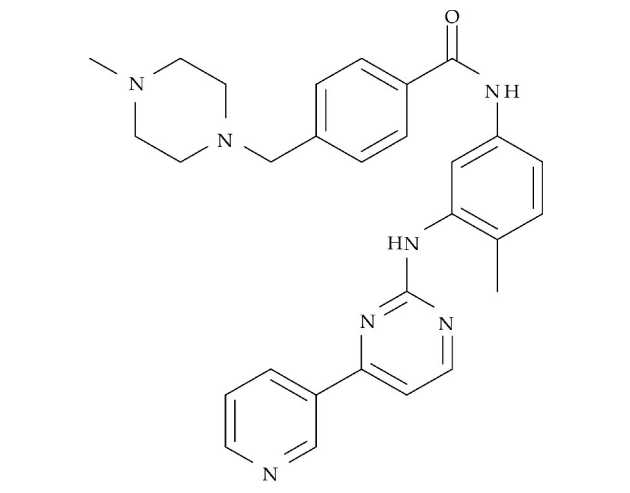


图 3 伊马替尼的结构

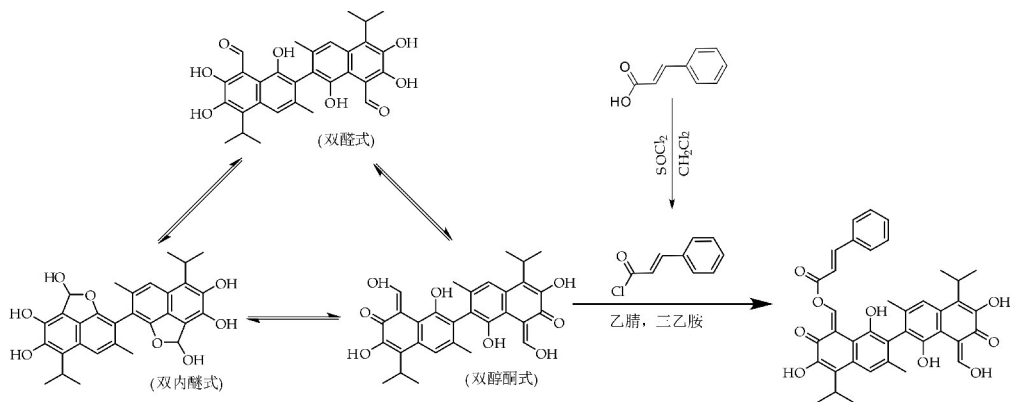


图 4 棉酚肉桂酸酯合成

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料与仪器

#### 1.1.1 试剂

棉酚(南京康满林化工实业有限公司),肉桂酸(武汉远成共创科技有限公司),二氯亚砷(分析纯),乙酸乙酯(分析纯),石油醚(分析纯),甲醇(分析纯),三乙胺(分析纯),氘代 DMSO(Sigma-Aldrich),CCK-8 试剂盒(Med Chemexpress LLC),HL-60(人原髓细胞白血病细胞)、Jurkat(急性 T 细胞白血病细胞)、K562(慢性粒细胞白血病细胞)(细胞系均由广东医科大学附属医院提供),胎牛血清(上海麦克林生化科技有限公司),二甲基亚砷(DMSO)(美国 HBC Chem, Inc 东方科技公司) SDS(Sigma-Aldrich),RPMI1640 培养基(Sigma-Aldrich)。

#### 1.1.2 仪器

磁力搅拌器(上海志威电器有限公司),加热套(江苏近湖教学仪器厂),旋转蒸发器(RE52CS-1,上海亚荣生化仪器厂),循环水多用真空泵(SHB-3A,南京大卫仪器设备有限公司),流式细胞仪(德国 Sysmex Partec, Dickinson and Company),CO<sub>2</sub> 培养箱(上海力申科学仪器有限公司),96 孔培养板(青岛金典生化器材有限公司),超净工作台(上海沪净医疗器械有限公司厂)。

### 1.2 棉酚肉桂酸酯合成

#### 1.2.1 肉桂酰氯合成

称取肉桂酸 35 mg,二氯甲烷(除水)溶解,加入 1 mL 二氯亚砷(新制),室温搅拌反应,TLC 检测监测反应终点,反应完全,减压浓缩,除去溶剂和过量的二氯亚砷,得肉桂酰氯 36.2 mg,收率为

91.4%。

#### 1.2.2 棉酚肉桂酸酯合成

称取棉酚 102.3 mg,加入三口烧瓶中,搅拌并逐滴加入 10 mL 乙腈、三乙胺(10 : 0.1)混合溶液,在氮气保护下常温搅拌反应 0.5~1 h,加入新制肉桂酰氯 36.2 mg,补加 10 mL 乙腈,升温至 70 °C 搅拌反应约 8 h,TLC 追踪至反应终点. 停止搅拌撤去加热装置,静置析晶,抽滤,乙腈洗涤滤饼三次,干燥即得棉酚肉桂酸酯精品(黄色固体)105.8 mg,收率为 92.2%。

### 1.3 衍生物活性测试

#### 1.3.1 CCK-8

CCK-8 可以用于细胞增殖和毒性分析. 其基本原理为该试剂中含有 WST-8,它在电子载体(1-Methoxy PMS)的作用下被细胞线粒体中的脱氢酶还原为具有高度水溶性的黄色甲瓚染料,生成甲瓚物的数量与活细胞的数量成正比,因此可以用这一特性直接进行细胞增殖和毒性分析。

#### 1.3.2 溶液配制

1% w/v SDS 溶液配制:组份浓度,10% (W/V)SDS,配制量:100 mL. 具体配制方法如下:

(1)称量 10 g 高纯度的 SDS 置于 100~200 mL 烧杯中,加入约 80 mL 的去离子水,68 °C 加入溶解;

(2)滴加浓盐酸调节 pH 值至 7.2;

(3)将溶液定容至 100 mL 后,室温保存。

#### 1.3.3 对照药物和待测药物配制方法

用生理盐水配制伊马替尼溶液和棉酚肉桂酸酯溶液,使药物最终浓度均为 3.125、6.25、12.5、25、50、100 μmol/L 六种浓度。

#### 1.3.4 细胞株类型和培养方法



(1)细胞株类型:HL-60(人骨髓细胞白血病细胞)、Jurkat(急性 T 细胞白血病细胞)、K562(慢性粒细胞白血病细胞)。

(2)培养方法:细胞用含有 10% 胎牛血清的 RPMI1640 培养基培养于 37 ℃ 细胞培养箱内,培养箱内湿度饱和,CO<sub>2</sub> 浓度为 5%。悬浮细胞每 3 天处理一次,保证细胞正常的悬浮生长状态。

1.3.5 细胞增殖试验

(1)接种细胞悬液 100 μL 于 96 孔板,预先置于 37 ℃,CO<sub>2</sub>(5%)饱和湿度的培养箱内培养;

(2)在每孔内加入 10 μL 的 CCK-8 试剂;

(3)把培养板放培养箱内 1~6 h(根据细胞类型与测试时间有所不同);

(4)在 450 nm 波长处测定吸光值,参比波长为 600 nm 或以上波长。

1.3.6 测试方法

细胞培养至对数生长期时进行实验。具体方法如下:

将处于对数生长期的细胞制备成约为 5×10<sup>4</sup> 个/L 的细胞悬液,每孔加入 100 μL 细胞悬液接种于 96 孔板中,24 h 后分别加入 100 μL 含不同浓度棉酚肉桂酸酯的培养液。分为对照组(常规培养)、实验组(0.1 g·L<sup>-1</sup>、0.2 g·L<sup>-1</sup>、0.3 g·L<sup>-1</sup> 和 0.4 g·L<sup>-1</sup>)、GPS 处理组(每组设 5 个复孔)。在 72 h 时进行 CCK-8 比色实验。处理结束前 4 h,每孔加 CCK-8 溶液 10 μL,继续培养 4 h 后,在 450 nm 处进行吸光度 A 测定。根据式(1)计算各实验组抑制率,进一步对实验结果进行分析。此实验重复 3 次。

抑制率(%) = (1 -  $\frac{A_{\text{实验组}}}{A_{\text{对照组}}}$ ) × 100% (1)

2 结果与讨论

2.1 结构鉴别

棉酚肉桂酸酯核磁数据(图 5)如下:<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz,DMSO-*d*<sub>6</sub>)δ:10.05(2H,s,C<sub>6,6'</sub>-OH),8.86(1H,s,C<sub>11</sub>-OH),8.50(1H,S,C<sub>11'</sub>-OH),7.49(4H,d,C<sub>20,21,23,24</sub>-H),7.33(2H,d,C<sub>17,18</sub>-H),7.23(2H,s,C<sub>4,4'</sub>-H),6.98(1H,s,C<sub>22</sub>-H),6.89(1H,S,C<sub>11'</sub>-H),3.75(2H,s,C<sub>1,1'</sub>-OH),2.20(2H,d,C<sub>13,13'</sub>-H),2.09(6H,s,C<sub>3,3'</sub>-CH<sub>3</sub>),1.45(12H,s,C<sub>13,13'</sub>-CH<sub>3</sub>);<sup>13</sup>C-NMR(100 MHz,DMSO-*d*<sub>6</sub>)δ:

178.6(C<sub>7,7'</sub>),174.7(C<sub>11'</sub>),170.3(C<sub>6,6'</sub>),157.9(C<sub>1,1'</sub>),157.2(C<sub>16</sub>),147.9(C<sub>18</sub>),1415.2(C<sub>11</sub>),137.8(C<sub>3,3'</sub>),137.2(C<sub>10,10'</sub>),135.2(C<sub>19</sub>),133.7(C<sub>5,5'</sub>),128.6(C<sub>20,21,23,24</sub>),127.9(C<sub>22</sub>),125.5(C<sub>2,2'</sub>),124.8(C<sub>8</sub>),119.6(C<sub>4,4'</sub>),117.3(C<sub>9,9'</sub>),116.2(C<sub>8'</sub>),115.5(C<sub>17</sub>),26.8(C<sub>13,13'</sub>),22.5(C<sub>14,15,14,15'</sub>),19.4(C<sub>12,12'</sub>)。MS(ESI); found, 649.3.

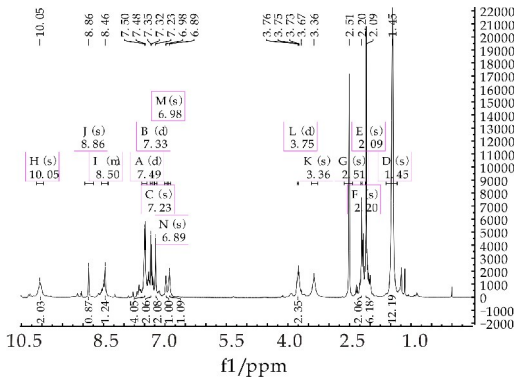


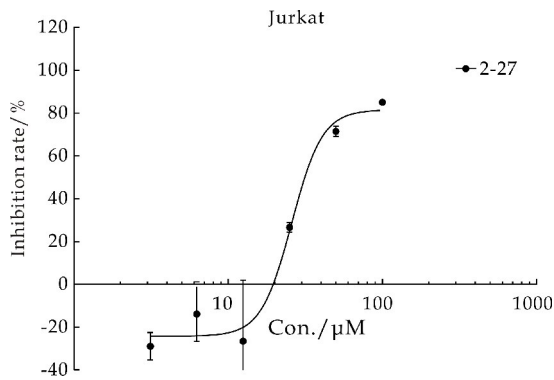
图 5 棉酚肉桂酸酯<sup>1</sup>H-NMR 图

2.2 棉酚肉桂酸酯抗白血病活性分析

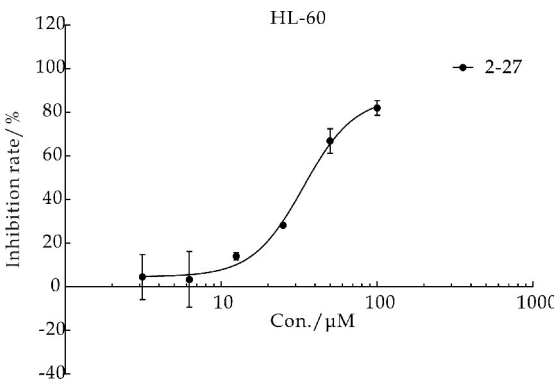
本实验对合成所得到的棉酚肉桂酸酯作用于 3 种人类白血病细胞株(HL-60、Jurkat 和 K562)的体外抗肿瘤活性进行研究,采用标准的 Cell Counting Kit-8(CCK-8 试剂盒)法,本实验阳性对照为已上市抗白血病药物伊马替尼(如图 3 所示)。

根据图 6 实验结果显示,棉酚肉桂酸酯对 Jurkat 细胞系体外增殖抑制活性,当化合物浓度低于 12.5 μM 时,棉酚肉桂酸酯对 Jurkat 细胞系体外增殖呈现低浓度促进作用,与对照组相比浓度为 3.125 μM 和 6.25 μM 细胞数明显增加(如图 7 所示);当化合物浓度高于 25 μM 时,对 Jurkat 细胞系体外增殖呈现抑制作用,且随化合物浓度增加抑制率逐渐增加,随药物浓度的增加细胞死亡数目明显增加(如图 7 所示);当化合物浓度为 100 μM 时,对 Jurkat 细胞系体外抑制率最高为 85.073%。棉酚肉桂酸酯对 HL-60 细胞系体外增殖抑制活性,当化合物浓度低于 12.5 μM 时,对 HL-60 细胞系体外增殖抑制作用没有明显增加,3.125 μM 和 6.25 μM 的药物浓度下,细胞数量没有明显减小(如图 7 所示);当化合物浓度高于 25 μM 时,随浓度增加对 HL-60 细胞系体外增殖抑制作用呈明显增加,细胞数量随药物浓度增加逐渐减少(如图 7 所示);当化合物浓度为 100 μM 时,对 HL-60 细

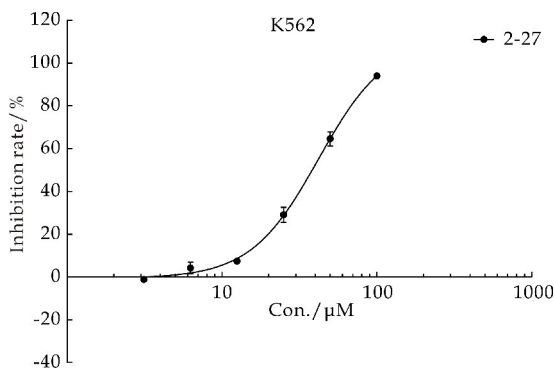
胞系体外抑制率最高为 82.005%。棉酚肉桂酸酯对 K562 细胞系体外增殖抑制活性,随浓度增加,棉酚肉桂酸酯对 K562 细胞系体外增殖抑制作用逐渐增强,当化合物浓度为 100  $\mu\text{M}$  时,对 K562 细胞系体外抑制率最高为 94.191%。当棉酚肉桂酸酯浓度达到 25  $\mu\text{M}$ ,棉酚肉桂酸酯对 3 种细胞的抑制作用效果相同;当浓度增加为 50  $\mu\text{M}$  时,棉酚肉桂酸酯对 Jurkat 细胞系的抑制作用强于对 HL-60 和 K562 的抑制作用;当浓度增加为 100  $\mu\text{M}$  时,棉酚肉桂酸酯对 K562 细胞系的抑制作用强于对 HL-60 和 Jurkat 的抑制作用。



(a) 棉酚肉桂酸酯对 Juekat 抑制率随浓度变化曲线



(b) 棉酚肉桂酸酯对 HL-60 抑制率随浓度变化曲线



(c) 棉酚肉桂酸酯对 K562 抑制率随浓度变化曲线

图 6 棉酚肉桂酸酯对 3 种白血病细胞系体外抑制率随浓度变化曲线

棉酚肉桂酸酯对 Jurkat、HL-60 和 K562 细胞系体外增殖抑制活性小于对照药物伊马替尼(如表 1 所示),当棉酚肉桂酸酯浓度分别为 41.71  $\mu\text{M}$  和 33.64  $\mu\text{M}$  时对 HL-60 和 K562 细胞增殖抑制率达到 50%;其对 Jurkat 细胞表现为抑制增殖作用,当棉酚肉桂酸酯浓度为 25.83  $\mu\text{M}$  时,对 Jurkat 细胞增殖抑制率达到 50%。综合实验结果分析表明棉酚肉桂酸酯对 3 种人类白血病细胞株(HL-60、Jurkat 和 K562)的抑制作用表现为浓度依赖型,相比与上市药物伊马替尼的作用弱。

表 1 棉酚肉桂酸酯对 3 种白血病细胞系的体外抗增殖活性

| 结构     | IC <sub>50</sub> ( $\mu\text{M}$ ) |         |         |
|--------|------------------------------------|---------|---------|
|        | Jurkat                             | HL-60   | K562    |
| 伊马替尼   | 2.802                              | 0.107 3 | 0.147 9 |
| 棉酚肉桂酸酯 | 25.83                              | 41.71   | 33.64   |

本实验对照药物伊马替尼(imatinib)是酪氨酸激酶抑制剂,能选择性地抑制 Bcr-Abl 蛋白的酪氨酸激酶活性,从而阻断多条信号传导途径,达到治疗白血病的目的<sup>[13,14]</sup>。此外,该药还能抑制 c-Kit、血小板源性生长因子受体(PDGFR)、ARG 等受体型酪氨酸激酶活性,从而起到抗癌作用<sup>[14-17]</sup>。而以往研究显示,棉酚能抑制 Bcl-2 蛋白的过度表达,引起细胞器功能丧失和增加凋亡因子的释放,促使细胞凋亡<sup>[18-20]</sup>。肉桂酸具有抗氧化和清除自由基作用,同时可作用于促分裂原活化蛋白激酶(MAPKs)、PI3Ks、NF- $\kappa$ B 多个靶点发挥抗肿瘤作用<sup>[12]</sup>。由此初步推测,棉酚肉桂酸酯可能是通过干预凋亡相关蛋白的表达来促进细胞凋亡,同通过作用于氧化应激防止白血病细胞增殖。鉴于在 Jurkat 细胞系中,棉酚肉桂酸酯与阳性药伊马替尼的活性最为接近,未来可通过对棉酚肉桂酸酯抗肿瘤机制进一步探究,有望成开发为温和治疗急性 T 细胞白血病的新型药物。

3 结论

本实验对棉酚进行结构改造,得到的新化合物棉酚肉桂酸酯,通过 CCK-8 法,对 3 种人类白血病细胞株(HL-60、Jurkat 和 K562)进行体外抗肿瘤活性研究。结果表明,棉酚肉桂酸酯对三种细胞都表现为浓度依赖型,对 HL-60 和 K562 细胞抑制作用比对照药物伊马替尼弱,对 Jurkat 细胞抑制作用较强,上述结果表明棉酚与肉桂酸酯化后具有较好的抗白血病效果,可作为先导化合物进一步研究

其作用机制,有望成为一种抑制不同白血病亚型的低毒候选药物. 另一方解决了棉酚互变异构的问题,具有更好的光学和化学稳定性,有利于成药.

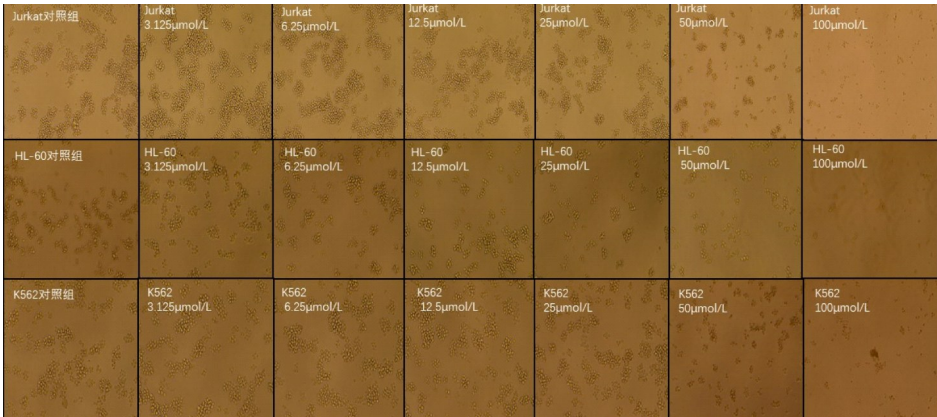


图 7 棉酚肉桂酸酯对 3 种白血病细胞系体外抑制

参考文献

[1] Kalliopi D, Anderson R J, Small D A P, et al. Investigations on gossypol: Past and present developments[J]. Expert Opin Investig Drugs, 2005, 14(11): 1 419-1 434.

[2] Liu J, Benedict C R, Stipanovic R D, et al. Purification and characterization of S-adenosyl-L-methionine: DesoxyhemI gossypol-6-O-methyltransferase from cotton plants an enzyme capable of methylating the defense terpenoids of cotton[J]. Plant Physiology, 1999, 121(3): 1 017-1 024.

[3] Marchlewski, L. Gossypol, ein Bestand-theil der baumwoll- samen[J]. Journal for Prak-tische Chemie, 1899, 60 (1): 84-90.

[4] Sonenberg M, Huang J T, Ren Y F, et al. Anti-fertility and other actions of gossypol analogues [J]. Contraception, 1988, 37(3): 247-255.

[5] Radloff R J, Deck L M, Royer R E, et al. Antiviral activities of gossypol and its derivatives against herpes simplex virus type II[J]. Pharmacol Res Commun, 1986, 18(11): 1 063-1 073.

[6] Lin T S, Schinazi R, Griffith B P, et al. Selective inhibition of human immunodeficiency virus type 1 replication by the (－) but not the (＋) enantiomer of gossypol[J]. Antimicrobial Agents & Chemotherapy, 1989, 33 (12): 2 149-2 151.

[7] Schwartz E W, Alsberg C L. Relation between toxicity of cotton-seed and its gossypol content[J]. Journal of the Franklin Institute, 1924, 198(5): 709-709.

[8] Royer R E, Deck L M, Vander Jagt T J, et al. Synthesis and anti-HIV activity of 1,1'-dideoxygossypol and related compounds[J]. Journal of Medicinal Chemistry, 1995, 38 (13): 2 427-2 432.

[9] Vander Jagt D, Deck L, Royer R. Gossypol prototype of inhibitors targeted to dinucleotide folds[J]. Current Medicinal Chemistry, 2000, 7(4): 479-498.

[10] Freedman T B, Cao X, Oliveira R V, et al. Determination of the absolute configuration and solution conformation of gossypol by vibrational circular dichroism[J]. Chirality, 2003, 15(2): 196-200.

[11] Yang J, Li L L, Li J R, et al. Synthesis and biological evaluation of water-soluble derivatives of chiral gossypol as HIV fusion inhibitors targeting gp41[J]. Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 2017, 28(1): 49-52.

[12] Chenjiang H, Ho C T. Antioxidant activities of caffeic acid and its related hydroxycinnamic acid compounds [J]. J. agric. food Chem, 1997, 45(7): 2 374-2 378.

[13] Manley P W, Cowan Jacob S W, Buchdunger E, et al. Imatinib: A selective tyrosine kinase inhibitor[J]. European Journal of Cancer, 2002, 38(supp-S5): 19-27.

[14] Dohse M, Scharenberg C, Shukla S, et al. Comparison of ATP-binding cassette transporter interactions with the tyrosine kinase inhibitors imatinib, nilotinib, and dasatinib[J]. Drug Metabolism and Disposition, 2010, 38(8): 1 371-1 380.

[15] Haberler C, Gelpi E, Marosi C, et al. Immunohistochemical analysis of platelet-derived growth factor receptor- $\alpha$ , - $\beta$ , c-kit, c-abl, and arg proteins in glioblastoma: Possible implications for patient selection for imatinib mesylate therapy[J]. Journal of Neuro-Oncology, 2006, 76 (2): 105-109.

[16] Mukherjee J, Kamnasaran D, Balasubramaniam A, et al. Human schwannomas express activated platelet-derived growth factor receptors and c-kit and are growth inhibited by gleevec (imatinib mesylate)[J]. Cancer Research, 2009, 69(12): 5 099-5 107.

[17] Moawad E Y. Predicting effectiveness of imatinib mesylate in tumors expressing platelet-derived growth factors (PDGF-AA, PDGF-BB), stem cell factor ligands and their respective receptors (PDGFR- $\alpha$ , PDGFR- $\beta$ , and c-kit)[J]. Journal of Gastrointestinal Cancer, 2015, 46(3): 272-283.

\* 文章编号:2096-398X(2019)04-0052-06

# 春雷霉素高产菌株选育及其工业生产应用

田 露<sup>1</sup>, 王 亮<sup>1,2</sup>, 闵建红<sup>1</sup>, 祁晨娟<sup>2</sup>, 张志敏<sup>3</sup>, 龚国利<sup>1\*</sup>

(1. 陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西麦可罗生物科技有限公司, 陕西 渭南 714000; 3. 陕西省微生物研究所, 陕西 西安 710043)

**摘 要:**为了获得适用于工业化生产的春雷霉素高产菌株,从陕西渭南某生物农药厂发酵生产车间不同发酵罐批中分离筛选到 5 株春雷霉素生产性能优良的小金色链霉菌,以这些菌株为出发菌株,利用递归原生质体融合法,获得了 3 株遗传稳定的高产春雷霉素重组菌株,其中 1 株重组菌株 K2018S F5-06 的春雷霉素产量达到了 19.6 g/L. 经 30 吨罐生产验证,平均发酵效价比原始出发菌株 K2010 S 17-182 春雷霉素产量提高了 37.1%. 采用自然分离筛选结合递归原生质体融合育种技术能有效提高目标代谢产物的产量,产生巨大经济效益.

**关键词:**春雷霉素; 递归原生质体融合; 小金色链霉菌; 工业发酵  
**中图分类号:**Q93-331      **文献标志码:** A

## Breeding and the application in industrial production of high-yield strain of Kasugamycin

TIAN Lu<sup>1</sup>, WANG Liang<sup>1,2</sup>, MIN Jian-hong<sup>1</sup>, QI Chen-juan<sup>2</sup>,  
ZHANG Zhi-min<sup>3</sup>, GONG Guo-li<sup>1\*</sup>

(1. School of Food and Biological Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Shaanxi Microbe Biotechnology Co., Ltd., Weinan 714000, China; 3. Shaanxi Institute of Microbiology, Xi'an 710043, China)

**Abstract:** In order to obtain the high-yield strain suitable for industrial production of Kasugamycin, five strains of *Streptomyces fuliginosa* with excellent performance for producing Kasugamycin were isolated from different fermenter batches in a fermentation company producing agricultural antibiotics in Shaanxi Province. Three genetically stable recombinant strains for high-yield of Kasugamycin were successfully selected by recursive protoplast fusion. The yield of one of the recombinant strains K2018S F5-06 reached 19.6 g/L. After 30 tons of pot production verification, the average fermentation potency increased by 37.1% compared with the original starting strain K2010 S 17-182. It indicates that the natural separation and screening combined with recursive protoplast fusion technology can effectively increase the yield of target metabolites and obtain huge economic benefits.

\* 收稿日期:2019-03-17  
基金项目:陕西省科技厅重点研发计划项目(2018NY-104,2016NY-116); 陕西省教育厅服务地方专项科研计划项目(18JC004); 陕西省科学院科研计划项目(2016K-16)  
作者简介:田 露(1989—),女,陕西榆林人,讲师,博士,研究方向:微生物代谢产物分离及鉴定  
通讯作者:龚国利(1976—),男,内蒙古丰镇人,教授,博士,研究方向:微生物代谢产物分离及鉴定, guoligong@sust.edu.cn

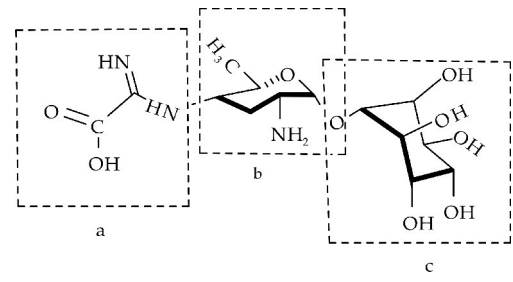


**Key words:** Kasugamycin; recursive protoplast fusion; *Streptomyces faecalis*; industrial fermentation

# 0 引言

春雷霉素(Kasugamycin)又名春日霉素、加收米、加瑞农等,是由春日链霉菌(*Streptomyces kasugaensis*)所产生的一种氨基糖苷类抗生素.春雷霉素作为农用杀菌剂,被广泛应用于农业生产,不仅具有较好的防治植物疾病的效果<sup>[1,2]</sup>,并且对人畜无毒害作用,无污染和无残留符合现代环保要求,是目前最具推广前景的绿色农药之一,也是当前农作物病虫害防治中具有广阔发展前景的农药之一.

春雷霉素的结构由春雷胺(Kasugamine)、D-肌醇(D-inositol)和二碳侧链(Two-carbon side chain)共三部分组成,如图 1 所示.



(a)二碳侧链 (b)春雷胺 (c)D-肌醇  
图 1 春雷霉素的化学结构

传统育种中,春雷霉素产生菌通常采用紫外线照射法进行诱变育种<sup>[3]</sup>.Genome shuffling 技术是利用基因洗牌技术在全基因组水平上的拓展,采用递归原生质体融合的方法来模拟基因组洗牌技术中的 PCR 热循环.可以对不同突变表型的若干个菌株的全基因组进行随机的重组,从而选育出具有良好生产性能、遗传特征具有较大改进的杂交菌株的方法.例如,Zhang 等<sup>[4]</sup>利用基因组洗牌育种的方法提高弗氏链霉菌的泰乐菌素的产量;龚国利等<sup>[5,6]</sup>通过基因组洗牌技术选育埃博霉素 B 高产菌株,使得纤维堆囊菌的埃博霉素 B 产量提高了 35.1 倍.

本文以从不同发酵罐批分离筛选到 5 株遗传多样性的春雷霉素生产菌株作为出发菌株,通过基因组洗牌技术选育出高产春雷霉素的重组菌株.

## 1 材料和方法

### 1.1 材料

#### 1.1.1 菌株

从不同发酵罐批分离筛选到 5 株春雷霉素产生菌 S 17-128,S 17-261,S 18-050,S 18-051,S 18-081,其春雷霉素的产量分别为 14 007,14 738,14 520,14 551 和 14 048 mg/L,这 5 个菌株作为 Genome shuffling 育种的出发菌株,工业生产菌 KB2010 S 17-182 由陕西麦可罗生物科技有限公司提供.菌株培养在小金色链霉菌固体平板上,菌体细胞悬浮在 40%甘油溶液中低温冰箱保存.

指示菌:灰梨孢菌 DLB2015 由陕西麦可罗生物科技有限公司提供.

#### 1.1.2 培养基

(1)斜面培养基及分离培养基:葡萄糖(AR) 1.0%、蛋白胨(BR) 0.3%、黄豆饼粉(IR) 1.0%、NaCl(AR) 0.5%、CaCO<sub>3</sub>(AR) 0.3%、琼脂 2%,蒸馏水配制,消前 pH7.2~7.4.

(2)摇瓶种子培养基:玉米油 2%、豆饼粉 5%、卵磷脂 0.2%、磷酸氢二钾 0.5%、硫酸镁 0.05%、氯化钠 0.2%,pH 自然.

(3)摇瓶发酵培养基:玉米油 2%、卵磷脂 0.5%、豆饼粉 5%、磷酸氢二钾 0.2%、硫酸镁 0.1%、氯化钠 0.3%,pH 自然.

(4)种子罐培养基:玉米油 2%、豆饼粉 5%、卵磷脂 0.2%、磷酸氢二钾 0.3%、硫酸镁 0.05%、氯化钠 0.2%,pH 自然.

(5)发酵罐培养基:豆油 2%、豆饼粉 6%、卵磷脂 0.5%、硫酸铵 0.01%、磷酸氢二钠 0.1%、磷酸二氢钾 0.3%、硫酸镁 0.01%、氯化钠 0.2%,pH 自然.

#### 1.1.3 溶液

(1)TPM 液:0.001 mol/L K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>-KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 0.008 mol/L 硫酸镁,0.01 mol/L Tris-HCl,pH7.6,灭菌备用.

(2)Tris 缓冲液:0.067 mol/L,pH8.0,灭菌备用.

(3)EDTA 溶液:称取 5 g EDTA 于 90 mL 水中溶解,调节 pH 至 8.0,然后定容至 100 mL,灭菌备用.

(4)MMM 缓冲液:0.02 mol/L 马来酸,0.3 mol/L 甘露醇,0.02 mol/L 氯化镁,pH6.5,灭菌备用.

#### 1.1.4 主要试剂

Lyticase(10 U/ $\mu$ L)溶菌酶,购自上海翊圣生物科技有限公司.

### 1.1.5 摇瓶,种子罐和发酵罐等的培养条件

(1)摇瓶培养条件:培养液 30 mL/300 mL 广口三角瓶,培养温度 28 ℃;转速 220 rpm;培养周期 30~36 h.

(2)种子罐培养条件:培养温度 28 ℃;通气量 1:1 VVM;搅拌转速 300 rpm;培养周期 24~28 h;接种量 1%.

(3)发酵罐培养条件:培养温度 28 ℃;通气量 1:0.7 VVM;搅拌转速 150 rpm;发酵周期 192~210 h;接种量 10%.

### 1.1.6 仪器

MQ D-0.4 型压力蒸汽灭菌器(邢台医疗器械厂),OLYMPUS CX31RTSF 显微镜(日本 Olympus 公司),YT-CZ-ZN 超净工作台(北京亚泰科隆有限公司),MBR-304DR 血液保存箱(深圳市凯铭杰仪器设备有限公司),HY-5 回旋多用振荡器(金坛市华峰仪器有限公司),HW·SY21-KP4 电子恒温水浴锅(北京市长风仪器仪表厂),LC-10Avp 液相色谱仪(岛津仪器(苏州)有限公司),LRH-1500F 生化培养箱(上海一恒科学仪器有限公司),无菌 96 孔板(赛默飞世尔科技(中国)有限公司).

## 1.2 方法

### 1.2.1 出发菌株的分离与纯化

无菌操作取不同发酵罐批发酵 190 h 的发酵液,在无菌室超净工作台内将无污染的发酵液划线在分离培养基上,28 ℃ 恒温恒湿培养 9~11 d 后取出平板,在无菌室超净工作台内挑取草帽型灰色菌落,转接后进行划线分离,直至挑取到单个菌落,其孢子生长丰满,呈灰白色至粉灰色,基内菌丝及分泌的可溶性色素为淡黄色.然后挑取单菌落作为种子菌进行液体培养 2~3 d,离心收集菌体.

### 1.2.2 原生质体的制备和再生

收集出发菌株,调整其浓度为  $1 \times 10^6$  cell/mL,MMM 缓冲液悬浮,加入 10 U/ $\mu$ L 的溶壁酶液,28 ℃,30 min 进行酶解,离心收集原生质体,MMM 缓冲液重悬离心后继续用 MMM 缓冲液悬浮备用.取酶解完全的原生质体悬液 0.5 mL,适量 MMM 缓冲液稀释后于斜面培养基,28 ℃ 培养直至观察到单菌落<sup>[5]</sup>.

### 1.2.3 原生质体的融合方法

本研究采用灭活原生质体融合,提高了基因组洗牌育种的效率.

紫外线灭活:在无菌室超净工作台内,把悬浮的原生质体转到  $\Phi 9$  cm 的无菌平皿内,于 30 W 的紫外灯下,分别照射 20 s、40 s、60 s、80 s 和 100 s

进行紫外灭活,经再生培养检查灭活效果.

加热灭活:把悬浮的原生质体转到无菌试管中分别置于不同温度水浴(40、50 和 60 ℃),热灭活处理 1 min、3 min、5 min 和 7 min,然后利用再生培养检查其灭活的效果.

取 1 mL 浓度为  $1 \times 10^8$  cell/mL 不同灭活的出发菌株悬液混合,离心收集,弃上清液后用 MMM 缓冲液悬浮.随后加入 2 mL 40% 的 PEG-MMM,28 ℃ 15 min.离心 MMM 洗涤,MMM 重悬,利用双层培养法再生,28 ℃ 培养 9~11 d.融合率通过融合子和灭活亲本的再生情况进行计算.

首先选取的 PEG 浓度为 10%、20%、30% 和 40%,反应时间为 10 min,得到最佳浓度后,设置 5 min、10 min、15 和 20 min 不同对反应时间进行实验.

融合率  $a = [(b - c) / d] \times 100\%$ ,式中  $a$  为原生质体融合率; $b$  为融合再生的菌落数目; $c$  为灭活亲本再生的菌落数目; $d$  为亲本再生的菌落数目.

### 1.2.4 基因组 shuffling

将灭活后的原生质体在合适条件下进行随机融合,通过双层平板培养法再生后,平板上的再生菌落为 F1 代的融合菌群<sup>[7]</sup>;然后将其作为出发菌株,灭活后再融合,再生,反复重复 5 轮融合再生后得到 F2 代融合菌群,然后反复 5 轮融合再生.获得的最终菌群对其筛选和检测,从而获得到高产春雷霉素菌株<sup>[8,9]</sup>.其中对照组为加入的溶菌酶用无菌水代替,其他实验步骤一致.

### 1.2.5 高产重组菌株的初筛

本实验通过高通量筛选法进行筛选,首先在 96 孔板中的孔中加入 200  $\mu$ L 灭菌的固体发酵培养基,平行接种诱变菌株于两块 96 孔板(a 板和 b 板).然后再 a 板的孔加入适量的灰梨孢菌,28 ℃ 培养 9~11 d,然后用微板光谱仪进行检测,选取透光度较大的菌株作为目标菌株.b 板于 20 ℃ 下培养 4 d 后,保藏于 4 ℃ 冰箱待用.等 a 板培养结束后,从 b 板上取出相应的菌株进行检测.

### 1.2.6 高效液相色谱的复筛

将初筛获得的高产重组子通过液体摇瓶扩大培养 40 h,然后按照 1:50 的接种量接种于发酵培养基.发酵体系:300 mL 三角瓶装发酵培养基 50 mL,28 ℃,220 r/min 培养 144 h.144 h 发酵液用草酸调 pH3.0,5 000 r/min 离心 10 min,收集上清液待用.然后上清液采用 HPLC(岛津高效液相色谱系统)进行定性和定量测定.

色谱柱:150  $\times$  3.9 mm(id) 不锈钢色谱柱,

ODS,粒径 5 μm;

流动相:4.0 g 十二烷基硫酸钠溶于纯水中,加 200 mL 乙腈,定容至 1 L,用磷酸调 pH2.55,过滤超声后备用.

流速:1.0 mL/min;

检测波长:紫外检测仪,波长为 210 nm;

柱温:25~35 ℃;

进样量:5 μL.

本实验的春雷霉素标准品购买于 sigma 公司.

1.2.7 重组菌株的遗传稳定性测定

获得的高产春雷霉素菌株进行传代培养 5 次后,进一步利用发酵筛选,筛选得到春雷霉素产量高并且遗传稳定性好的重组菌株,然后保藏菌种.

1.2.8 春雷霉素的效价测定方法

(1)标准溶液配制

称取标样 0.05 g(精确至 0.000 2 g)置于 50 mL 容量瓶中,用流动相溶解,稀释至刻度,摇匀.

(2)试样溶液的配制

称取约含春雷霉素 0.05 g 的试样(精确至 0.000 2 g)置于 50 mL 容量瓶中,用流动相溶解,稀释至刻度,摇匀,并用 0.45 μm 滤膜过滤,备用.

(3)测定

在上述条件下,待仪器稳定后,连续注入数针标准溶液,计算各针响应值的重复性,待相邻两针的响应值变化小于 1.5% 时,按照标样溶液、试样溶液、试样溶液、标样溶液的顺序进行测定.

(4)计算

将测得的两针试样溶液以及试样前后两针标样溶液中春雷霉素的峰面积分别进行平均,试样中春雷霉素的质量分数(%),按式(1)计算:

$$\omega_1 = \frac{A_2 \times m_1 \times \omega}{A_1 \times m_2} \times 100\%$$
 (1)

式(1)中:A<sub>1</sub>—标样溶液中,春雷霉素峰面积平均值;A<sub>2</sub>—试样溶液中,春雷霉素峰面积平均值;m<sub>1</sub>—春雷霉素标样的质量,g;m<sub>2</sub>—试样的质量,g;ω<sub>1</sub>—标样中春雷霉素的质量分数,%.

表 1 制备条件对原生质体制备率的影响情况

| 编号   | 1                      | 2                          | 3                      | 4                         | 5                         | 6                             |
|------|------------------------|----------------------------|------------------------|---------------------------|---------------------------|-------------------------------|
| 制备方法 | EDTA 40 min<br>溶菌酶 1 h | 溶菌酶 1 h<br>溶菌酶+EDTA 20 min | EDTA 10 min<br>溶菌酶 1 h | EDTA 10 min<br>溶菌酶 30 min | EDTA 10 min<br>溶菌酶 10 min | 溶菌酶 10 min<br>溶菌酶+EDTA 20 min |
| 制备率  | >99%                   | >99%                       | >99%                   | >99%                      | >30%                      | >60%                          |

2 结果与讨论

2.1 获得出发菌株

将不同批次的发酵罐中筛选到的具有遗传多样性的菌株作为出发菌株,利用小金色链霉菌(*S. microaureus*)分离平板筛选到了到 5 株遗传差异大的菌株,分别为 S 17-128,S 17-261,S 18-050,S 18-051,S 18-081,这 5 株菌株作为 Genome shuffling 的出发菌株.产量最高的菌株 S 17-261 的春雷霉素产量为 14 738 mg/L,见图 2 所示.

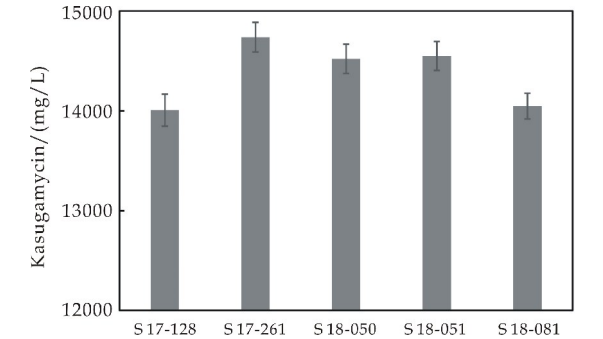


图 2 出发菌株春雷霉素产量

2.2 原生质体的制备与再生

基因组 shuffling 过程中的关键步骤在于原生质体制备与再生,本实验中首先确定了制备和再生

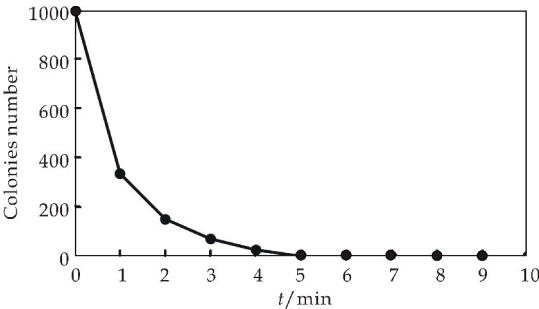
的培养基的种类、方法和渗透压稳定剂.另外酶解的温度、时间和酶解前预处理的因素见表 1 所示.结果表明,在制备原生质体时,EDTA 预处理细胞可以提高细胞壁酶解的效率.通过实验结果,本文最终选择的渗透压稳定剂为 0.3 mol/L 的甘露醇,EDTA 预处理 10 min,酶解时间 30 min,原生质体再生采用自然扩展法.

2.3 优化原生质体融合的条件

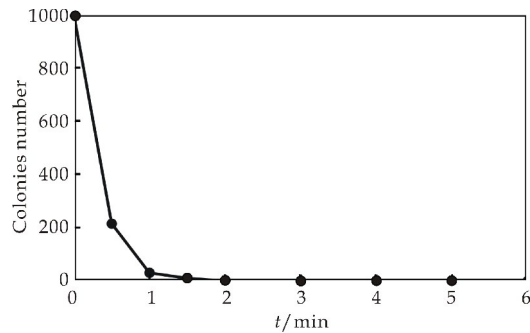
本研究通过加热和紫外照射两种灭活方法,来确定原生质体的双亲菌株的灭活条件.从图 3 可以看出,随着温度和紫外的灭活时间延长,原生质体存活的数量呈现降低趋势,当灭活率达到 99% 以上后,继续灭活所需要时间成倍增长.因此,本研究确定了灭活率达到 100% 的灭活条件,即加热灭活:50 ℃,10 min;紫外灭活:30 W,235.7 nm,30 cm,2 min.

原生质体融合时融合率受 PEG 的聚合度、浓度、反应时间以及温度影响见表 2 所示.实验结果表明,当 PEG6000 浓度为 40% 时,融合率随着反应时间增加而呈现递增,但当达到一定的值后,融合率不再随融合时间增加而提高;并且反应时间过长融合子的再生率也会受到影响.在融合过程中的

反应温度对融合率也会造成一定的影响,温度过低和过高都会降低融合率,本实验结果显示 26 ℃ 的反应温度融合率最高.



(a)温度灭活曲线



(b)紫外灭活曲线

图 3 温度和紫外灭活曲线

表 2 不同融合条件对融合率的影响

| PEG 聚合度 | 浓度 / (M/V%) | 反应时间 /min | 温度 /℃ | 融合率 /% |
|---------|-------------|-----------|-------|--------|
| 6000    | 20          | 20        | 26    | 80     |
| 6000    | 30          | 15        | 26    | 20     |
| 6000    | 40          | 5         | 26    | 10     |
| 6000    | 40          | 10        | 26    | 50     |
| 6000    | 40          | 15        | 26    | 80     |
| 6000    | 50          | 15        | 26    | 40     |
| 6000    | 40          | 15        | 20    | 60     |
| 6000    | 40          | 15        | 20    | 50     |
| 6000    | 40          | 15        | 30    | 40     |
| 4000    | 40          | 15        | 30    | 40     |
| 8000    | 40          | 15        | 30    | 60     |

2.4 基因组 shuffling 选育高产春雷霉素的菌株

为了获得高产春雷霉素菌株,在原生质体融合过程中,每次融合结束后选取 100 个再生单菌落测定其透光度,选取其中具有高透光度的 10 株菌株进一步发酵培养,然后定量检测. 在经过基因组 shuffling 后,本研究观察了 1580 株的诱变融合菌落的生长状况见表 3 所示,并且获得了透光度超过 19% 的 10 株融合菌,其余 1 570 株融合菌的平均透光度(光线波长 420 nm)为 13.2%,出发菌株的

平均透光度(光线波长 420 nm)为 8.7%. 获得的 10 株高透光度的融合菌株通过摇瓶发酵后,利用 HPLC 对其进行定性和定量分析检测. 最后,本研究筛选得到了 3 株春雷霉素高产菌株,产量分别为 17 320 mg/L、18 882 mg/L 和 19 823 mg/L 见表 4 所示. 而对照组春雷霉素的产量无明显变化,从而证实了基因组 shuffling 育种能有效筛选出春雷霉素高产的菌株.

表 3 亲本和诱变菌株在 96 孔板上的生长情况

| 菌株              | 亲本菌株 /% | 10 株高透光度的突变菌株融合/% | 剩余 1 570 菌株融合/% |
|-----------------|---------|-------------------|-----------------|
| 透光度 (波长 420 nm) | 8.7     | 19.0              | 13.2            |

表 4 高产春雷霉素菌株接种培养不同代数的产量情况

| Strain       | 春雷霉素/(mg·L <sup>-1</sup> ) |        |        |        |        | Mean±SD      |
|--------------|----------------------------|--------|--------|--------|--------|--------------|
|              | 1                          | 2      | 3      | 4      | 5      |              |
| K2018S F5-06 | 19 857                     | 19 780 | 19 877 | 19 767 | 19 834 | 19 823±42.80 |
| K2018S F5-58 | 18 564                     | 18 692 | 19 178 | 19 000 | 18 975 | 18 882±226.3 |
| K2018S F5-93 | 17 546                     | 17 639 | 16 982 | 17 132 | 17 300 | 17 320±246.1 |

2.5 重组菌株的遗传稳定性测定

把获得的 3 株高产春雷霉素的菌株进行连续传代培养 5 次,然后通过发酵培养基进行发酵培养,观察菌株的颜色、生长速度等特征,发现均没有明显变化. 进一步通过 HPLC 进行检测,发现菌株产生春雷霉素的产量没有明显变化,见表 4 所示. 实验结果说明筛选到的重组高产菌株的性状稳定.

2.6 生产罐上发酵结果

将筛选获得的高产菌株 K2018S F5-06 和工业生产菌 K2010 S 17-182 在 30 吨发酵罐上实验各 4 批,放罐后的发酵结果显示,新菌株平均效价为 19 608 mg/L,工业生产菌株平均放罐效价为 14 305 mg/L. 因此,新菌种效价提高 37.1% (5 303 mg/L),见表 5 所示. 对 8 批罐上的发酵液效价做趋势图对比,见图 4(a)所示.

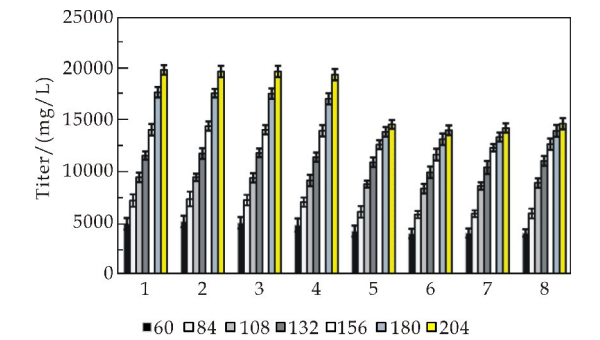
从罐上发酵动态趋势图对比,显然新菌株 K2018S F5-06 不论起步效价还是整个罐批发酵效价增加幅度及增长趋势均明显高于生产菌株 K2010 S 17-182. 显微镜观察菌株生长染色涂片可见,前期新菌株菌体均匀、粗壮、舒展不结团,着色能力强,表明菌体嗜碱性强,代谢旺盛. 43 h 菌丝体断裂均匀同步,菌体转入产春雷霉素旺盛期,至 211 h 才出现膨大的空泡,见图 4(b)所示. 新菌株 30 吨发酵罐上发酵总体表现出起步效价高,生产期效价增长快,菌体衰老晚的优势,正好满足工业



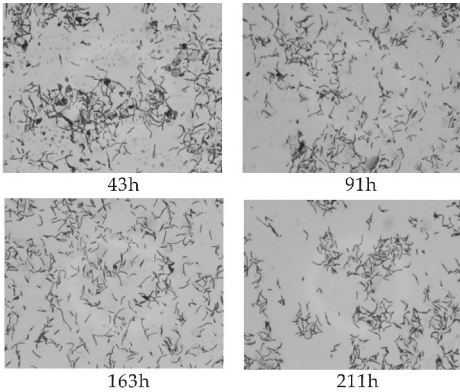
化生产需要.

表 5 在 30 吨发酵罐 K2018S F5-06 与 K2010 S 17-182 发酵结果

| Parameter    | Lot No. |         |         |         |          |          |          |          |
|--------------|---------|---------|---------|---------|----------|----------|----------|----------|
|              | 1       | 2       | 3       | 4       | 5        | 6        | 7        | 8        |
| Tank No.     | 309     | 305     | 310     | 306     | 301      | 302      | 307      | 308      |
| Strain No.   | S F5-06 | S F5-06 | S F5-06 | S F5-06 | S 17-182 | S 17-182 | S 17-182 | S 17-182 |
| Titer/(mg/L) | 19 802  | 19 638  | 19 652  | 19 341  | 14 520   | 13 951   | 14 165   | 14 582   |



(a)发酵罐中春雷霉素效价趋势变化图



(b)K2018S F5-06 发酵各阶段菌丝形态

图 4 发酵罐中春雷霉素效价趋势

3 结论

本研究利用基因组洗牌育种技术改良春雷霉素生产菌,成功选育出了 3 株产量较稳定的高产春雷霉素菌株. 春雷霉素的发酵效价提高到 19 608 mg/L,提高了 37.1%. 选育菌株在 30 吨发酵罐中发酵后,表现出起步效价高,生产期效价增幅快,而菌体的衰老晚等优势. 传统诱变育种往往只能是 1 至几个基因发生突变,生产菌株经过多年的诱变育种后往往产生疲劳效应,通过传统育种方法很难大

幅度提高产品的产量;而基因组洗牌育种技术是在若干个亲本菌株的全基因组水平上同时进行重组,可以将不同程度变异的遗传信息整合到 1 个细胞株中,从而实现菌株良好遗传信息的集中,使得菌株合成目标产物的产量提高,生产性能可以大幅度改良. 因此,基因组洗牌育种技术较传统诱变育种对菌株改良的速度更快,并且可以加速工业生产菌株向人们预期的方向的进化<sup>[10,11]</sup>.

参考文献

[1] 宋晓兵,彭埃天,陈霞,等. 25%春雷霉素叶枯唑 WP 对柑橘溃疡病的应用效果评价[J]. 农药,2014,53(8):603-604.

[2] 崔松华,刘丽萍. 2%春雷霉素 WP 防治白菜软腐病药效试验[J]. 农药,2007,46(6):416-417.

[3] 袁超,袁丹丹,赵建刚,等. 硫酸二乙酯与紫外线复合诱变选育糖化酶高产菌株的研究[J]. 食品与药品,2018,20(3):219-223.

[4] Zhang Y X ,Perry K ,Vinci V A ,et al. Genome shuffling leads to rapid phenotypic improvement in bacteria[J]. Nature,2002,415(6 872):644-646.

[5] 龚国利,陈松,李慧,等. 基因组重组技术选育埃博霉素 B 高产菌株[J]. 中国抗生素杂志,2013,38(2):106-110.

[6] 龚国利. 粘细菌的 Genome shuffling 育种技术及其埃博霉素的高产改良[D]. 济南:山东大学,2007.

[7] Kentaro I,Ryo I,Takahiro B,et al. Improvement of xylose fermentation ability under heat and acid co-stress in saccharomyces cerevisiae using genome shuffling technique[J]. Frontiers in Bioengineering and Biotechnology,2017,5:81.

[8] 公维亮,薛正莲,周扬,等. 原生质体诱变及融合选育那西肽高产菌株[J]. 中国抗生素杂志,2016,41(5):335-339.

[9] Huang Q G,Zeng B D,Liang L,et al. Genome shuffling and high-throughput screening of brevibacterium flavum MDV1 for enhanced l-valine production[J]. World Journal of Microbiology & Biotechnology,2018,34(8):121-124.

[10] 王敏,张若兰,崔志峰,等. 基因组重排技术在酵母菌育种中的应用[J]. 工业微生物,2018,48(1):63-68.

[11] Zeng W,Chen G,Wu H,et al. Improvement of bacillus subtilis for poly-γ-glutamic acid production by genome shuffling[J]. Microbial Biotechnology,2016,9(6):824-833.

【责任编辑:蒋亚儒】



\* 文章编号:2096-398X(2019)04-0058-06

## 2 型糖尿病大鼠各组织及体液中锌、镁、铜、铁、钙五种元素的变化规律

龚 频, 刘 萌, 李晓凡, 文 和

(陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**糖尿病主要由内分泌紊乱所引起的代谢性疾病,不仅可以导致机体糖代谢紊乱,还会引起体内元素水平的紊乱。已有研究表明,微量必需元素与 2 型糖尿病的发生、发展有着密切的关系。因此,一些重要元素的变化规律与糖尿病发生之间的关系受到了广泛关注。以高脂高糖饮食加链脲佐菌素诱导的 2 型糖尿病大鼠模型为研究对象,对正常大鼠、高脂高糖喂养、2 型糖尿病大鼠各组织及体液中的必需元素进行分析,比较正常大鼠、高脂高糖喂养和糖尿病大鼠各组织及体液的锌、镁、铜、铁、钙五种元素的变化规律。结果表明:糖尿病大鼠肝、肾、心、胰组织及血清中的锌、铁、镁、钙含量较正常大鼠为下降趋势(均  $P < 0.05$ ),铜元素呈上升趋势( $P < 0.05$ ),高脂高糖大鼠的水平介于两者之间。糖尿病大鼠尿液中的锌、铁、镁、钙、铜含量较正常大鼠均为上升趋势( $P < 0.05$ ),说明体内流失的必需元素主要通过尿液代谢,高脂高糖大鼠尿液中的水平介于两者之间。以上结果表明高脂高糖联合 STZ 能够加速体内必需元素的紊乱,促进 2 型糖尿病的发生。

**关键词:**糖尿病; 体液; 元素变化

**中图分类号:**R284.1; R917

**文献标志码:**A

### Changes of zinc, magnesium, copper, iron and calcium in tissues and body fluids of type II diabetic rats

GONG Pin, LIU Meng, LI Xiao-fan, WEN He

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

**Abstract:** Diabetes is a metabolic disease, mainly caused by endocrine disorders, not only can lead to disorders of glucose metabolism, but also cause the body essential elements of the level of disorder. Studies have shown that trace elements and type II diabetes are closely related to the occurrence and development. Therefore, the relationship between the changes of some important elements and the occurrence of diabetes has drawn much attention. In this study, high-fat and high-sugar diet plus streptozotocin induced type II diabetic rat model for the study of normal rats, high-fat and high-sugar diet, type II diabetes, organizations and body fluids essential elements. The changes of five elements of zinc, magnesium, copper, iron and calcium in body fluid of normal rats, high fat and sugar fed and diabetic rats were compared.

\* 收稿日期:2019-01-19

**基金项目:**国家自然科学基金项目(81803698)

**作者简介:**龚 频(1983—),女,湖南邵阳人,副教授,博士,研究方向:药理学、功能因子与健康、食品安全检测

The results showed that the levels of zinc, iron, magnesium and calcium in liver, kidney, heart, pancreatic tissue and serum of diabetic rats decreased compared with normal rats (all  $P<0.05$ ), the contents of copper increased ( $P<0.05$ ) between the two. The contents of zinc, iron, magnesium, calcium and copper in urine of diabetic rats were all increased compared with those of normal rats ( $P<0.05$ ), indicating that the essential elements of the loss in vivo were mainly through urine metabolism. The fluid level is in between. The above results show that high fat and high glucose combined with STZ can accelerate the disruption of essential elements in the body and promote the occurrence of type II diabetes.

**Key words:**diabetes; body fluid; elemental changes

0 引言

流行病学调查显示,我国大约有 1.14 亿糖尿病患者,糖尿病发病率已经达到 11.6%。2017 年国务院办公厅印发《中国防治慢性病中长期规划(2017~2025 年)》中指出糖尿病是我国慢性病中长期防治工作的重点领域。由于糖代谢障碍,2 型糖尿病病人常常伴有微量元素镁(Mg)、铁(Fe)、锌(Zn)、铜(Cu)、钙(Ca)的代谢紊乱,可能是由于这些元素在糖尿病及其并发症的发生发展中起着特定的作用<sup>[1-4]</sup>,这些必需元素的缺乏或过量可能造成病情的加重<sup>[5,6]</sup>。

本实验以高脂高糖和链脲佐菌素诱导的 2 型糖尿病大鼠模型为研究对象,对大鼠各组织及体液中的锌、铜、镁、钙、铁五种元素进行含量测定,通过比较正常组及高脂高糖组大鼠各组织及体液中的元素含量,观察其变化规律,阐明糖尿病必需元素变化的规律,从而为 2 型糖尿病的防治提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料及仪器

1.1.1 实验材料

清洁级 SD 大鼠 30 只,雄性(♂),体重约 190~220 g,于西安交通大学医学部实验动物中心购买。

生理盐水,购于西安双鹤制药有限公司;磷酸氢二钠、 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、磷酸二氢钠,购于成都金山化工试剂厂;浓硝酸、 $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,购于天津市河东区红岩试剂厂;硫酸铁铵、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,购于天津市天力化学试剂有限公司; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,购于天津市巴斯夫化工有限公司; $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,购于天津市科密欧化学试剂有限公司。

1.1.2 实验仪器

TDL-40B 型电子天平,上海精密科学仪器有限公司;PHS-3C 型精密 PH 计,上海雷磁仪器有限公司;Z-2000 型塞曼偏振光原子吸收光谱仪,日本

HITACHI 公司;SX-4-10 型马弗炉,北京科伟永兴仪器公司。

1.2 实验动物模型建立

30 只大鼠适应性喂养两周,自由进水进食,两周后将大鼠完全随机分为 3 组,每组 10 只(K、G、S)。K 组为空白组,普通饲料喂养;G 组为高脂高糖组,高脂高糖饲料喂养;S 组为损伤组,高脂高糖饲料喂养。高脂高糖饲料成分配比如表 1 所示。

| 表 1 高脂高糖饲料成分配比(%) |     |     |    |   |
|-------------------|-----|-----|----|---|
| 基础饲料              | 熟猪油 | 白砂糖 | 鸡蛋 | 盐 |
| 42                | 22  | 24  | 9  | 3 |

六周后,S 组大鼠一次性腹腔内注射 STZ 30 mg/kg(溶于 0.1 mmol/L 柠檬酸缓冲液 pH 4.4),K、G 组大鼠注射柠檬酸缓冲液 pH 4.4。两天后,每日清晨对大鼠称重,观察大鼠生长情况,并进行血糖样本采集。

一般在禁食 12 小时后,尾静脉取血,采用罗氏血糖仪测其空腹血糖值(FBG),验证模型搭建是否成功。

1.3 检测方法

1.3.1 组织中的元素含量检测

采用火焰法原子吸收光谱仪检测大鼠组织中各元素含量。

(1)组织中  $\text{Zn}^{2+}$  含量检测

①锌标准曲线的绘制

准确称取  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,用双蒸水溶解成含  $\text{Zn}^{2+}$  为 1 mg/L 的储备液,使用前逐级稀释为 0.8、0.6、0.4、0.2 mg/L 的标准液,于 -4℃ 冷冻保存。测量时,按照  $\text{Zn}^{2+}$  浓度从小到大的梯度依次进样,测定不同浓度下  $\text{Zn}^{2+}$  溶液的吸光值,绘制锌溶液标准曲线。

②待测样品制备

准确称取一组,3 份新鲜组织(包括空白组、高脂高糖组、损伤组),置于坩埚内,按顺序置于马弗炉中,500℃ 灰化 6 h 后,自然冷却,用 10 mL 混酸

分三次溶解样品残渣,过滤,最后将样品组织的混酸溶液转移集中,于 $-4^{\circ}\text{C}$ 冷冻保存。

③样品锌元素的测定按照硫酸锌标准液中 $\text{Zn}^{2+}$ 浓度从小到大的顺序依次进样,取得标准曲线。当 $R^2 > 0.99$ 时,开始进行样品测量。记录数据,实验重复3次,取平均值,绘制大鼠各组织 $\text{Zn}^{2+}$ 含量图。

## (2)组织中其余元素含量检测

均与锌元素相同。

### 1.3.2 血清中的元素含量检测

采用火焰法原子吸收光谱仪进行检测。采用65%  $\text{HNO}_3$  和30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  作为消解试剂,前处理方法为0.25 mL血清,加入0.8 mL 65%  $\text{HNO}_3$  和0.2 mL 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,水浴锅中 $90^{\circ}\text{C}$ 加热消解3 h后,用双蒸水稀释至10 mL,于 $-4^{\circ}\text{C}$ 冰箱冷冻保存待测。测量时依旧先绘制标准曲线,当 $R^2 > 0.99$ 时,开始进行样品测量。记录数据,实验重复3次,取平均值。

### 1.3.3 尿液中的元素含量检测

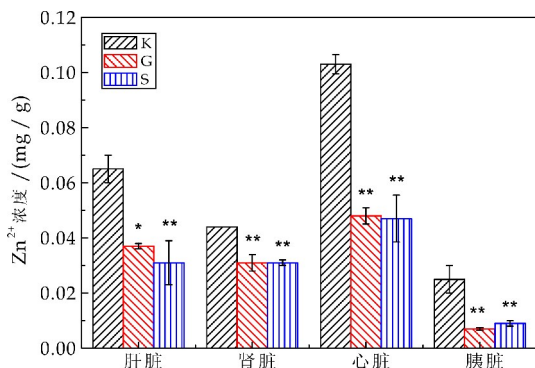
建立尿液中元素直接稀释的火焰法原子吸收光谱进行分析。将待测量尿样进行多次过滤,每个尿样取量2 mL于10 mL的离心管稀释至最高刻度,于 $-4^{\circ}\text{C}$ 冰箱冷冻保存待测。

测量时依旧先绘制标准曲线,当 $R^2 > 0.99$ 时,开始进行样品测量。记录数据,实验重复3次,取平均值<sup>[7]</sup>。

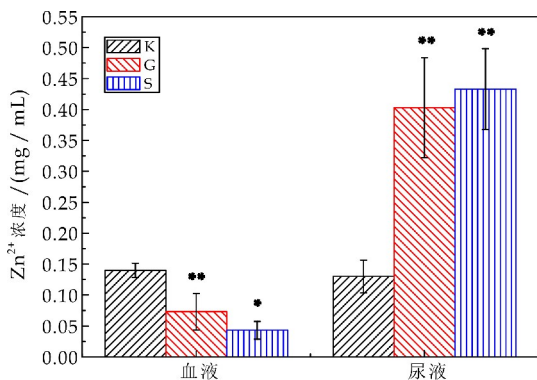
## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{Zn}$ 元素各组织及体液中的含量变化

如图1所示,高脂高糖组大鼠及损伤组大鼠肝、肾、心、胰组织及血液中 $\text{Zn}^{2+}$ 的含量较空白组明显降低,差异具有统计学意义( $p < 0.05$ ,  $p < 0.01$ )。高脂高糖组与损伤组大鼠尿液中 $\text{Zn}^{2+}$ 的含量较正常组显著升高( $p < 0.01$ )。



(a)  $\text{Zn}$ 元素在各组织中的含量



(b)  $\text{Zn}$ 元素在各体液中的含量

图1  $\text{Zn}$ 元素在不同组别各组织及体液中的含量

$\text{Zn}^{2+}$ 与糖尿病的联系十分紧密,其直接参与人体内胰岛素的生成、分泌、储备、降解以及机体对胰岛素的敏感性。 $\text{Zn}^{2+}$ 分布在 $\beta$ 细胞颗粒中,能促进胰岛素的结晶化,提高胰岛素的稳定性,并可调节胰岛素的降糖作用, $\text{Zn}^{2+}$ 同时也是糖代谢关键酶、3-磷酸甘油酸脱氢酶、乳酸脱氢酶、苹果酸脱氢酶等的辅酶因子<sup>[8,9]</sup>。葡萄糖诱导 $\text{Zn}^{2+}$ 细胞色素增加,这可能有利于胰岛素的加工和储存及其与 $\text{Zn}^{2+}$ 的共结晶,持续高血糖后 $\text{Zn}^{2+}$ 细胞因子的慢性增加可能导致某些形式的糖尿病中的 $\beta$ 细胞功能障碍和死亡。

因而2型糖尿病大鼠肝、肾、心、胰组织及血液中的锌含量减少可能与胰岛细胞受损及数量减少相关,同时,尿液中的 $\text{Zn}^{2+}$ 含量上升,表明体内流失的 $\text{Zn}^{2+}$ 主要通过尿液排泄,高脂高糖模型组 $\text{Zn}^{2+}$ 含量的变化介于正常组和损伤组之间,表明高脂高糖同样也能够引起体内 $\text{Zn}$ 元素的紊乱,最终诱导2型糖尿病的发生。

### 2.2 $\text{Cu}$ 元素在各组织及体液中的变化

如图2所示,高脂高糖组大鼠及损伤组大鼠肝、肾、心、胰组织及血、尿液中 $\text{Cu}^{2+}$ 的含量较空白组明显升高,差异具有统计学意义( $p < 0.05$ ,  $p < 0.01$ ,  $p < 0.001$ )。

铜是参与人体多种酶活性及代谢水平的微量元素,铜被吸收转运后,主要以结合铜蓝蛋白形成存在,可影响体内代谢水平。

本研究中糖尿病大鼠血清中铜元素明显高于正常组,与血浆铜蓝蛋白减少及其结合活性降低有关,从而导致血浆中游离的铜增加。铜引起糖尿病的发病机制尚不明确,可能是由于锌和铜在肠道吸收过程中竞争同一载体蛋白-金属硫蛋白。铜增多时则会影响锌的吸收,使得体内锌大量丢失,而锌



的减少会促使糖尿病的发生<sup>[10]</sup>. 通常糖尿病患者体内铜含量增高,铜、锌比值增大,机体出现高铜低锌的状态,铜的体内平衡代谢异常会加剧锌元素的平衡的改变. Kiza T G 等<sup>[11]</sup>观察到铜在糖尿病患者血清中含量较高. 这也与本研究结果一致.

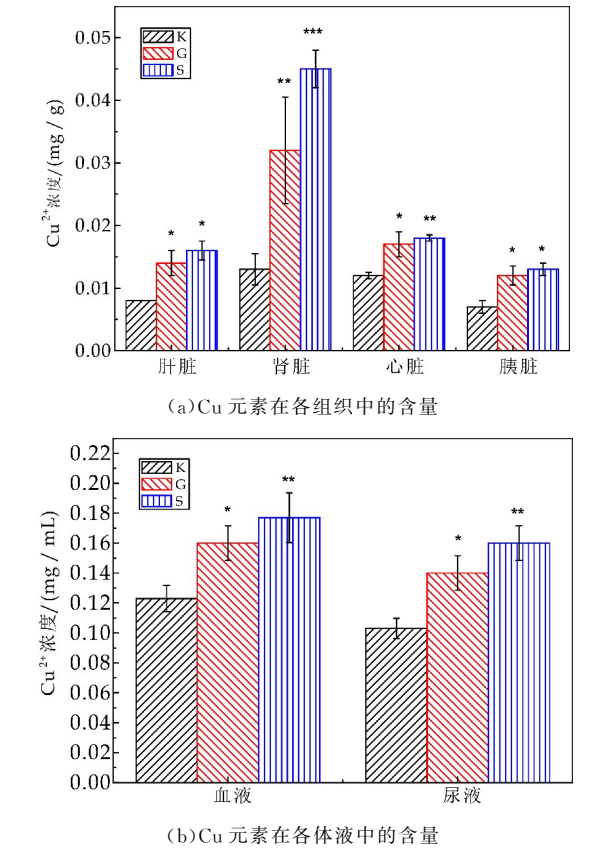
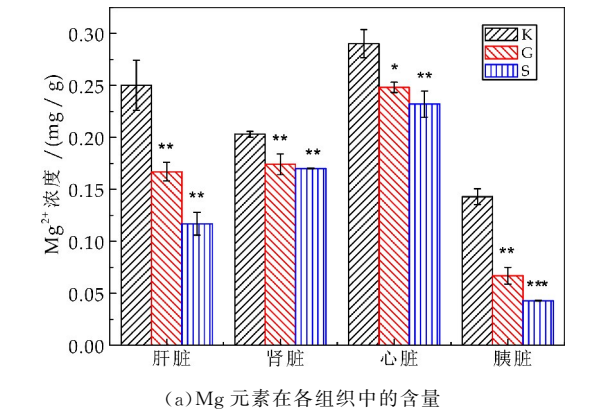


图 2  $\text{Cu}$  元素在不同组别各组织及体液中的含量

2.3  $\text{Mg}$  元素在各组织及体液中的变化

如图 3 所示,高脂高糖组大鼠及损伤组大鼠肝、肾、心、胰组织及血液中  $\text{Mg}^{2+}$  的含量较空白组明显降低,差异具有统计学意义 ( $p < 0.05$ ,  $p < 0.01$ ,  $p < 0.001$ ). 高脂高糖组与损伤组大鼠尿液中  $\text{Mg}^{2+}$  的含量较正常组明显升高,差异具有统计学意义 ( $p < 0.01$ ,  $p < 0.001$ ).



(a)  $\text{Mg}$  元素在各组织中的含量

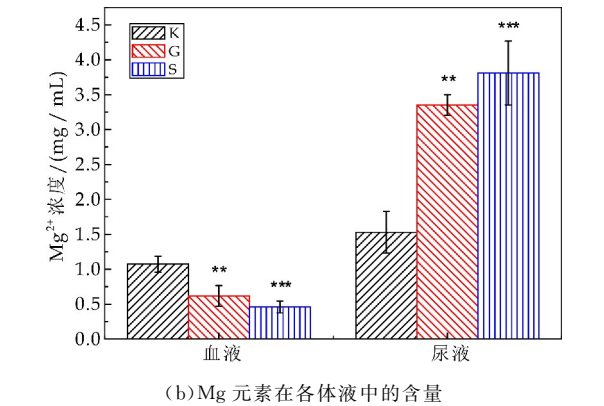


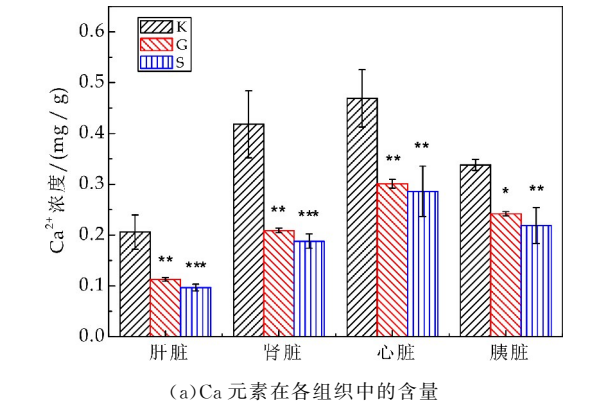
图 3  $\text{Mg}$  元素在不同组别各组织及体液中的含量

镁离子是  $\text{Na}^+ - \text{K}^+ - \text{ATP}$  酶的重要激活剂,与 ATP 能否发挥正常作用相关,因此镁离子会影响糖代谢过程中许多限速酶和其他重要酶类的生理活性. 其含量的变化会直接影响到肝糖原的合成,导致糖异生酶的活性增强,胰岛素对葡萄糖的反应受到抑制,同时低镁的状态还会使胰岛  $\alpha$  细胞释放更多的胰高血糖素,因此,糖尿病组大鼠组织与血清中镁元素含量减少.

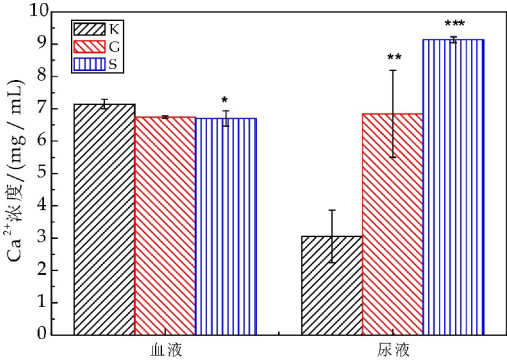
糖尿病患者肝、肾、心、胰组织及血清镁降低的机理可能为:(1)高血糖的渗透性利尿作用,造成镁持续性地从尿中大量丢失;(2)大量的葡萄糖滤入原尿与镁互相竞争,从而抑制了肾小管对镁的重吸收;(3)糖尿病患者肾小管分泌镁增多以及镁被转移到骨和细胞中;(4)外源性胰岛素的应用可使尿镁排泄增多及肌肉摄取镁增加;(5)维生素 D 的代谢障碍影响肠道对镁吸收.

2.4  $\text{Ca}$  元素在各组织及体液中的变化

如图 4 所示,高脂高糖组大鼠及损伤组大鼠肝、肾、心、胰组织及血液中  $\text{Ca}^{2+}$  的含量较空白组明显降低,差异具有统计学意义 ( $p < 0.05$ ,  $p < 0.01$ ,  $p < 0.001$ ). 高脂高糖组与损伤组大鼠尿液中  $\text{Ca}^{2+}$  的含量较正常组明显升高,差异具有统计学意义 ( $p < 0.01$ ,  $p < 0.001$ ).



(a)  $\text{Ca}$  元素在各组织中的含量



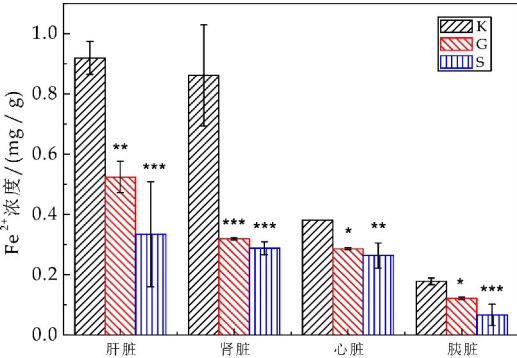
(b)Ca 元素在各体液中的含量

图 4 Ca 元素在不同组别各组织及体液中的含量

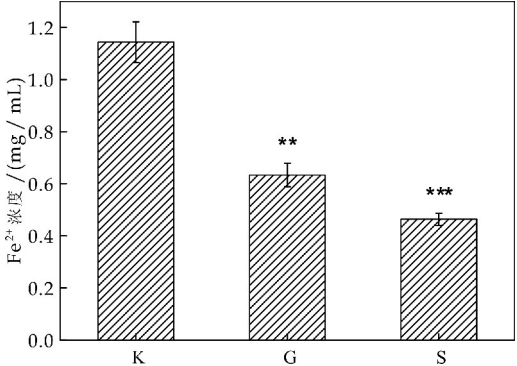
胰岛素分泌是由胰岛  $\beta$  细胞内钙离子的迅速升高直接触发的,钙代谢紊乱在糖尿病患者发病过程中也非常明显<sup>[12]</sup>.糖尿病大鼠胰岛素降糖功能下降,所以钙元素在组织与血液中的含量减少,但实验中大鼠血液中钙含量未出现明显下降,其原因与骨钙动员结果相关.如果血糖病情长期控制欠佳,即会导致钙流失,最终则引起骨质疏松.

2.5 Fe 元素在各组织及体液中的变化

如图 5 所示,高脂高糖组大鼠及损伤组大鼠肝、肾、心、胰组织中  $\text{Fe}^{2+}$  的含量较空白组明显降低,差异具有统计学意义 ( $p < 0.05$ ,  $p < 0.01$ ,  $p < 0.001$ ),而尿液中铁元素含量极低,无法得到有效数据,推测铁元素经由尿液排泄量极少,没有具有统计学意义的.



(a)Fe 元素在各组织中的含量



(b)Fe 元素在血液中的含量

图 5 Fe 元素在不同组别各组织及体液中的含量

铁元素在氧气运输和储存方面有着重要作用,体内铁元素缺乏所导致的氧气含量降低,使得有氧氧化进程受阻,影响 TCA 循环,糖异生及其他营养物质的代谢<sup>[13,14]</sup>;同时氧气含量低使胰岛素分泌合成受阻,影响血糖稳定.

3 结论

糖尿病是一种内分泌紊乱引起的疾病,其发病机理尚不明确,已有研究表明微量元素与糖尿病发生存在一定关系.本实验通过以高脂高糖饮食加链脲佐菌素诱导的 2 型糖尿病大鼠模型为研究对象,分析 2 型糖尿病大鼠模型肝、肾、心、胰组织及血、尿液中的必需元素含量,探讨其变化规律,发现糖尿病组大鼠肝、肾、心、胰组织及血清中  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  的含量显著减少,  $\text{Cu}^{2+}$  的含量显著增加.同样也发现糖尿病组大鼠尿液中  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  的含量显著增加.因此高脂高糖联合 STZ 能够加速体内五种元素的紊乱,促进 2 型糖尿病的发生.

研究表明体内铜增多导致大量锌元素丢失,锌元素不仅可以调节胰岛素的降糖作用,同时也可提高胰岛素的稳定性,锌的含量可直接影响胰岛素的合成与活性.当体内缺锌时,胰岛素原有的转化率降低,使体液中胰岛素水平降低,血糖浓度升高,两种元素的紊乱更进一步加重糖尿病的病情;钙通量的改变可能会影响  $\beta$  细胞分泌功能,使胰岛素释放异常,胞浆钙稳态变化将导致 2 型糖尿病的发生;镁含量低会影响胰岛  $\alpha$  细胞释放增高胰高血糖素,从而导致血糖升高;铁元素的缺乏会产生过多自由基,增强氧化应激,促进糖尿病的发生.

综上所述,糖尿病患者的必需元素代谢紊乱与糖尿病的发生与发展存在着一定的关系<sup>[15]</sup>,必需微量元素水平的慢性改变可能促进与长期糖尿病相关的继发并发症的发展.因此调节必需微量元素,有助于对糖尿病的预防和治疗.

参考文献

[1] 陈伟红,潘习龙.微量营养素与糖尿病[J].药品评价,2017,14(5):17-36.

[2] Badran M,Morsy R,Soliman H,et al. Assessment of trace elements levels in patients with type 2 diabetes using multivariate statistical analysis[J]. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology,2015,33:114-119.

[3] Fatani S H,Saleh S A K,Adly H M,et al. Trace element alterations in the hair of diabetic and obese women[J]. Biological Trace Element Research,2016,174(1):1-8.

[4] Khan F A,Al J N,Arjumand S,et al. Comparative study of serum copper,iron,magnesium,and zinc in type 2 diabetes-associated proteinuria[J]. Biological Trace Element

Research,2015,168(2):321-329.

[5] Basaki M,Saeb M,Nazifi S,et al. Zinc, copper, iron, and chromium concentrations in young patients with Type 2 diabetes mellitus[J]. Biological Trace Element Research, 2012,148(2):161-164.

[6] 李观强,洪雄新,覃云清,等. 妊娠糖尿病患者血中锌、镁、铜、铁、铅、锰含量分析[J]. 中国热带医学,2014,14(8): 981-983.

[7] 张素静. 血液和尿液中 34 种元素检测方法及其应用研究 [D]. 苏州:苏州大学,2013:1-4.

[8] Arija V,Fernándezca J C,Basora J,et al. Excess body iron and the risk of type 2 diabetes mellitus;A nested case-control in the PREDIMED (PREvention with MEDiterranean Diet) study. [J]. British Journal of Nutrition,2014, 112(11):1 896-1 904.

[9] Norouzi S,Adulcikas J,Sohal S S,et al. Zinc transporters and insulin resistance;Therapeutic implications for type 2 diabetes and metabolic disease[J]. Journal of Biomedical Science,2017,24(1):87.

[10] 景长英. 2 型糖尿病与微量元素锌和铜的关系研究[J]. 河北医药,2012,34(15):2 313-2 314.

[11] Kazi T G,Afridi H I,Kazi N,et al. Copper, chromium, manganese,iron,nickel,and zinc levels in biological samples of diabetes mellitus patients[J]. Biological Trace Element Research,2008,122(1):1-18.

[12] 王 俊,谢 尉,谭洪兴,等. 糖尿病患者尿液中 13 种微量元素含量及其与血糖的相关性[J]. 中国热带医学, 2015,15(2):193-196. .

[13] Ambachew S,Biadgo B. Hepcidin in iron homeostasis;Diagnostic and therapeutic implications in type 2 diabetes mellitus patients[J]. Acta Haematologica,2017,138(4): 183-193.

[14] Altamura S,Kopf S,Schmidt J,et al. Uncoupled iron homeostasis in type 2 diabetes mellitus[J]. Journal of Molecular Medicine-jmm,2017,95(12):1-12.

[15] 张 宇,刘 丽. 高危糖尿病患者血清微量元素和脂肪因子的异常变化与血糖水平的相关性分析[J]. 国际检验医学杂志,2018(1):79-81.

【责任编辑:陈 佳】

(上接第 45 页)

[11] Gulbahc H E,Sweeney C,Surowiecka M,et al. Significance of GATA- 3 expression in out comes of patients with breast cancer whoreceived systemic chemotherapy and/or hormonaltherapy and clini-copathologic features of GATA- 3- positive tumors[J]. Hum Pathol,2013,44 (11):2 427-2 431.

[12] Shaoxian T,Baohua Y,Xiaoli X,et al. Characterisation of GATA3 expression in invasive breast cancer;Differences in histological subtypes and immunohistochemically defined molecular subtypes[J]. Clin Pathol. 2017,70(11): 926-934.

[13] Ordoez N G. Value of GATA3 immunostaining in tumor diagnosis;A review[J]. Anat Pathol,2013,20(5):352-360.

[14] Clark B Z,Beriwal S,Dabbs D J,et al. Semiquantitative GATA-3 immunoreactivity in breast,bladder,gynecologic tract,and other cytokeratin 7- positive carcinomas[J]. Am J Clin Pathol,2014,142(1):64-71.

[15] Yang Y,Lu S, Zeng W,et al. GATA3 expression in clinically useful groups of breast carcinoma; A comparison with GCDFP15 and mammaglobin for identifying paired primary and metastatic tumors[J]. Ann Diagn Pathol, 2017,26:1-5.

[16] Asselin Labat M L,Sutherland K D,Barker H,et al. Gata-3 is an essential regulator of mammary-gland morphogenesis and luminal cell differentiation[J]. Nat Cell Biol, 2007,9(2):201-209.

【责任编辑:陈 佳】

(上接第 51 页)

[18] Oliver C L,Miranda M B,Shangary S,et al. (-)-Gossypol acts directly on the mitochondria to overcome Bcl-2- and Bcl-X(L)-mediated apoptosis resistance[J]. Molecular Cancer Therapeutics,2005,4(1):23-31.

[19] Soderquist R,Bates D J,Danilov A V,et al. Gossypol overcomes stroma-mediated resistance to the BCL<sub>2</sub> inhibitor ABT-737 in chronic lymphocytic leukemia cells ex vivo[J]. Leukemia,2013,27(11):2 262-2 264.

[20] Wong F Y,Liem N,Xie C,et al. Combination therapy with gossypol reveals synergism against gemcitabine resistance in cancer cells with High BCL-2 expression[J]. Plos One,2012,7(12):e50 786.

【责任编辑:陈 佳】



\* 文章编号:2096-398X(2019)04-0064-05

# 钯催化烯基苯胺与重氮化合物的 [3+2]环化反应

南 江<sup>1,2</sup>, 张佳雯<sup>1</sup>, 马养民<sup>1,2</sup>

(1. 陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021; 2. 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:**二氢呋喃骨架化合物作为一类重要的有机合成中间体及药物分子构筑单元,广泛应用于有机合成与药物化学等领域. 在醋酸钯催化作用下,以邻氨基苯乙烯为原料,重氮羰基化合物为 3 原子合成片段进行偶联转化,反应能够以 51%~69% 的产率合成七种含有季碳中心的新型二氢呋喃衍生物,并通过核磁共振氢谱、核磁共振碳谱、高分辨质谱、熔点等分析手段对产物进行了表征. 该方法简洁高效,具有良好的官能团兼容性,为二氢呋喃类杂环化合物的合成提供了一条新途径,也探索拓宽了重氮羰基化合物的 $[n+3]$ 环化反应.

**关键词:**过渡金属;  $[3+2]$ 环化; 季碳中心; 二氢呋喃衍生物; 重氮化合物

中图分类号:O626

文献标志码: A

## Palladium-catalyzed $[3+2]$ cyclization of alkenyl aniline with diazo compounds

NAN Jiang<sup>1,2</sup>, ZHANG Jia-wen<sup>1</sup>, MA Yang-min<sup>1,2</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Shaanxi Key Laboratory of Chemical Additives for Industry, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:** As a kind of important organic synthesis intermediates and drug molecular building blocks, dihydrofuran skeleton compounds are widely used in organic synthesis and pharmaceutical chemistry. In this paper, under the catalysis of palladium acetate, o-aminostyrene is used as raw material, and diazocarbonyl is a 3-atom synthesis fragment for coupling conversion. The reaction can synthesize seven novel dihydrofuran derivatives containing quaternary carbon centers in 51%~69% yields, and the corresponding desired products were characterized by  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR, HRMS, melting point and other analytical means. The method is simple and efficient and has good functional group compatibility, which provides a new way for the synthesis of dihydrofuran heterocyclic compounds. The  $[n+3]$  annulation reaction diazocarbonyl compounds that can participate in cyclization as a 3-atom synthesizer have also been developed.

**Key words:** transition metal;  $[3+2]$  cyclization; quaternary carbon center; dihydrofuran de-

\* 收稿日期:2019-02-17

基金项目:陕西省教育厅专项科研计划项目(18JK0110); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(2017BJ-37)

作者简介:南 江(1989—),男,陕西咸阳人,副教授,博士,研究方向:绿色合成化学、天然产物化学



rivative; diazo compound

## 0 引言

2,3-二氢呋喃化合物是一类具有重要合成价值的环烯醇醚,该结构单元广泛存在于具有生物活性的天然产物和药物分子中<sup>[1-3]</sup>,如图 1 所示.同时,二氢呋喃及其衍生物也是一类有机合成中的重要中间体,可通过环加成反应或环化反应构造更复杂的有机杂环化合物<sup>[4,5]</sup>.

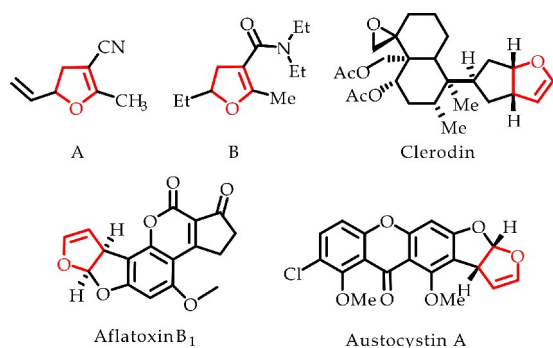


图 1 含有二氢呋喃骨架的生物活性化合物

近年来,以二氢呋喃为骨架的杂环化合物的合成取得了一定的进展. Aleman J 课题组开发了手性双功能酰胺类催化剂(10 mol%)催化溴代烯烃一锅法合成反式二氢呋喃衍生物<sup>[6]</sup>. Feng J H 课题组开发了多米诺迈克尔-烷基化反应合成不对称二氢呋喃衍生物<sup>[7]</sup>. Miao C B 课题组报道了在碱控制下,通过  $I_2$  介导环化选择性构建多取代的二氢呋喃及其衍生物<sup>[8]</sup>. 尽管目前该类转化已经取得突破性进展,但整体看来多数反应仍然存在原料合成复杂冗长、条件苛刻以及选择性差等问题. 因此,发展探寻更加绿色、经济、高效的二氢呋喃类化合物的合成方法就显得尤为重要.

在钨、铈、钼等过渡金属的催化下,重氮化合物能产生金属卡宾. 这种金属卡宾中间体含有空轨道,具有一定的亲电性,这使重氮化合物能够通过一些重键进行环化反应<sup>[9-12]</sup>. 在近年的研究中,重氮羰基化合物常作为 C1 合成子或 C2 合成子参与环化反应. 2017 年, Ding Q P 课题组开发了一种使用过渡金属铈催化氧化 2-乙烯基苯胺与重氮二羰基化合物发生[5+1]环化反应来构建喹啉-2-羧酸酯衍生物的方法<sup>[13]</sup>,如图 2(a)所示;2018 年, Mandal S 课题组开发了一种在铈催化下 2-芳基酞嗪-1,4-二酮与重氮二羰基化合物发生[4+2]环化反应合成酞嗪基稠合喹啉的方法<sup>[14]</sup>,如图 2(b)所示.

相比较而言,重氮化合物作为 3 原子合成子参与环化反应的报道甚少,且考虑到其具有合成杂环化合物的潜质以及原子经济性的优点<sup>[15-17]</sup>,本文报道了使用重氮羰基化合物作为 3 原子合成子在过渡金属钯催化下与烯基苯胺发生[3+2]环化反应. 在探索重氮羰基化合物新化学性质的同时,也合成了一系列具有手性季碳中心的 2,3-二氢呋喃骨架化合物,如图 2(c)所示.

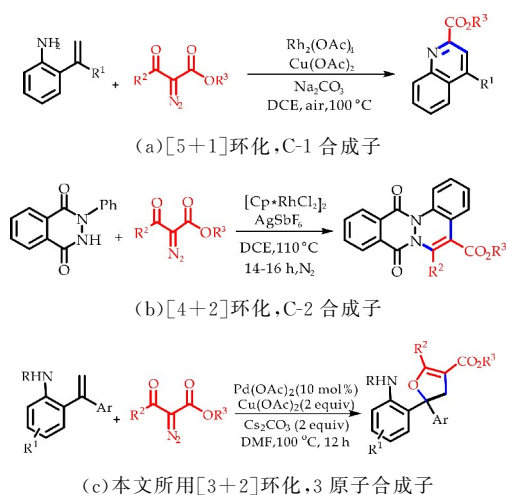


图 2 重氮羰基化合物作为合成子参与环化反应

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

(1) 主要试剂: 对溴苯胺; 苯乙炔; 蒙脱石(KSF); 二甲苯; 对甲苯磺酰氯; 2'-氨基苯乙酮; 对溴苯甲醚; 氰基硼氢化钠; 2-溴噻吩; 对甲苯磺酰叠氮; 4-氟苯乙酮; 对甲氧基苯乙酮;  $Cu(OAc)_2$  (醋酸铜);  $Cs_2CO_3$  (碳酸铯);  $Pd(OAc)_2$  (醋酸钯); 以上试剂均购买自上海萨恩化学技术有限公司; 200~300 目柱层析用硅胶, 青岛海洋化工厂.

(2) 主要仪器: XT5 型显微熔点仪, 北京市科仪电光仪器厂; AVANCE III 400 MHz 型核磁共振仪, 德国 Bruker 公司; Impact HD Q-TOF 型高分辨质谱仪, 德国 Bruker 公司; VECTOR II 型光谱仪, 德国 Bruker 公司; 旋转蒸发仪, 上海亚荣科技有限公司; DF-101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器, 郑州长城科工贸有限公司.

### 1.2 二氢呋喃系列衍生物的合成

向 5 mL 反应瓶中依次加入  $Pd(OAc)_2$  (4.4

mg, 0.02 mmol)、Cu(OAc)<sub>2</sub> (72.6 mg, 0.4 mmol)、Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (130.0 mg, 0.4 mmol)、2-乙烯基苯磺酰胺衍生物(0.2 mmol)以及重氮羰基化合物(0.2 mmol), 加入溶剂 DMF(1.6 mL), 在 Ar 保护下 100 °C 搅拌 12 h. 待反应结束后冷却至室温, 用饱和氯化铵水溶液与乙酸乙酯萃取三次, 得到的有机相用无水硫酸镁干燥, 真空旋干. 然后对样品进行硅胶柱色谱分离得到最终相应的二氢呋喃产物, 最后用核磁、质谱、红外、熔点仪对产物进行表征.

产品的表征数据如下:

4-(4-甲氧基苯基)-2-甲基-4-(2-((4-甲基苯基)磺酰氨基)苯基)-4,5-二氢呋喃-3-羧酸乙酯(**3a**), 白色固体(34.8 mg, 产率 69%). PE/EA=10:2,  $R_f$ =0.34. 熔点: 128.5 °C ~ 130.5 °C. <sup>1</sup>H NMR(400 MHz, Chloroform-d):  $\delta$  7.71(s, 1H), 7.65(d,  $J$ =8.2 Hz, 1H), 7.41(d,  $J$ =7.9 Hz, 1H), 7.30-7.22(m, 3H), 7.08(t,  $J$ =7.6 Hz, 1H), 7.04-6.96(m, 4H), 6.78-6.74(m, 2H), 4.16(q,  $J$ =7.1 Hz, 2H), 3.82(s, 3H), 3.60(d,  $J$ =14.9 Hz, 1H), 3.23(d,  $J$ =14.7 Hz, 1H), 2.38(s, 3H), 2.32(s, 3H), 1.27(t,  $J$ =7.1 Hz, 3H). <sup>13</sup>C NMR(100 MHz, Chloroform-d):  $\delta$  165.5, 164.9, 159.5, 143.6, 136.2, 135.6, 135.4, 131.4, 129.5, 129.4, 127.4, 127.1, 126.3, 123.5, 119.6, 114.3, 102.5, 92.0, 60.0, 55.4, 44.0, 21.6, 14.6, 14.2. IR: 3347, 3050, 2969, 2857, 1685, 1600, 1164. HRMS(ESI): calculated for C<sub>28</sub>H<sub>30</sub>NO<sub>6</sub>S[M+H]<sup>+</sup>: 508.1794, found 508.1790.

4-(5-溴-2-((4-甲基苯基)磺酰氨基)苯基)-2-甲基-4-苯基-4,5-二氢呋喃-3-羧酸乙酯(**3b**). 无色油状(33.2 mg, 产率 60%). PE/EA=10:2,  $R_f$ =0.4. <sup>1</sup>H NMR(400 MHz, Chloroform-d):  $\delta$  7.69(s, 1H), 7.56(d,  $J$ =2.3 Hz, 1H), 7.50(d,  $J$ =8.8 Hz, 1H), 7.37-7.28(m, 4H), 7.17(d,  $J$ =8.5 Hz, 2H), 7.11-7.07(m, 2H), 7.0(d,  $J$ =8.0 Hz, 2H), 4.16(q,  $J$ =7.1 Hz, 2H), 3.62(d,  $J$ =14.8 Hz, 1H), 3.23(d,  $J$ =14.8 Hz, 1H), 2.40(s, 3H), 2.32(s, 3H), 1.27(t,  $J$ =7.1 Hz, 3H). <sup>13</sup>C NMR(100 MHz, Chloroform-d):  $\delta$  165.2, 164.8, 143.9, 142.8, 134.8, 133.1, 132.4, 130.1, 129.6, 129.2, 128.4, 127.8, 127.4, 124.8, 121.0, 116.5, 102.5, 91.4, 60.2, 44.0, 21.7, 14.5, 14.1. IR: 3342, 3055, 2980, 2849, 1724, 1615, 1178, 697.

HRMS(ESI): calculated for C<sub>27</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>5</sub>SBr[M+H]<sup>+</sup>: 556.0793, found 556.0785.

2-甲基-4-(2-((4-甲基苯基)磺酰氨基)苯基)-4-乙基(噻吩-2-基)-4,5-二氢呋喃-3-羧酸甲酯(**3c**). 黄色固体(25.1 mg, 产率 52%). PE/EA=10:2,  $R_f$ =0.32. 熔点: 124 °C ~ 126 °C. <sup>1</sup>H NMR(400 MHz, Chloroform-d):  $\delta$  7.71(s, 1H), 7.66(d,  $J$ =8.2 Hz, 1H), 7.47(d, 2H), 7.37(d,  $J$ =7.9 Hz, 1H), 7.30-7.24(m, 2H), 7.14-7.05(m, 3H), 6.85-6.82(m, 1H), 6.59(d,  $J$ =3.6 Hz, 1H), 4.19(q,  $J$ =7.1 Hz, 2H), 3.54-3.43(m, 2H), 2.35(s, 6H), 1.30(t,  $J$ =7.1 Hz, 3H). <sup>13</sup>C NMR(100 MHz, Chloroform-d):  $\delta$  164.7, 164.1, 147.0, 143.2, 135.7, 134.6, 130.9, 129.0, 126.8, 126.3, 126.3, 125.9, 124.9, 123.2, 119.4, 102.1, 89.0, 59.5, 44.6, 29.2, 21.1, 13.9, 13.6. IR: 3361, 3047, 2934, 2862, 1726, 1612, 1167. HRMS(ESI): calculated for C<sub>25</sub>H<sub>26</sub>NO<sub>5</sub>S<sub>2</sub>[M+H]<sup>+</sup>: 484.1252, found 484.1247.

4-(4-甲氧基苯基)-2-甲基-4-(2-((4-甲基苯基)磺酰氨基)苯基)-4,5-二氢呋喃-3-羧酸甲酯(**3d**). 白色固体(32 mg, 产率 65%). PE/EA=10:2,  $R_f$ =0.28. 熔点: 110 °C ~ 112 °C. <sup>1</sup>H NMR(400 MHz, Chloroform-d):  $\delta$  7.65(d,  $J$ =8.2 Hz, 2H), 7.41(d,  $J$ =7.9 Hz, 1H), 7.30-7.23(m, 3H), 7.09(t,  $J$ =7.6 Hz, 1H), 7.04-6.95(m, 4H), 6.80-6.73(m, 2H), 3.82(s, 3H), 3.70(s, 3H), 3.56(d,  $J$ =14.8 Hz, 1H), 3.27-3.20(m, 1H), 2.37(s, 3H), 2.32(s, 3H). <sup>13</sup>C NMR(100 MHz, Chloroform-d):  $\delta$  165.8, 165.3, 159.5, 143.6, 136.2, 135.4, 135.2, 131.5, 129.5, 129.4, 127.3, 127.0, 126.3, 123.5, 119.7, 114.3, 102.2, 92.0, 55.4, 51.2, 43.9, 21.6, 14.2. IR: 3341, 3048, 2966, 1691, 1601, 1181. HRMS(ESI): calculated for C<sub>27</sub>H<sub>28</sub>NO<sub>6</sub>S[M+H]<sup>+</sup>: 494.1637, found 494.1629.

4-(4-甲氧基苯基)-4-(2-((4-甲基苯基)磺酰氨基)苯基)-2-苯基-4,5-二氢呋喃-3-羧酸乙酯(**3e**). 淡黄色固体(30.1 mg, 产率 53%). PE/EA=10:2,  $R_f$ =0.29. 熔点: 61 °C ~ 63 °C. <sup>1</sup>H NMR(400 MHz, Chloroform-d):  $\delta$  7.94-7.89(m, 2H), 7.84(s, 1H), 7.67(d,  $J$ =8.2 Hz, 1H), 7.52-7.45(m, 4H), 7.30-7.22(m, 3H), 7.13-7.07(m, 3H), 6.97(d,  $J$ =8.1 Hz, 2H), 6.81-6.76(m, 2H), 4.13(q,

$J = 7.1$  Hz, 2H), 3.91-3.84 (m, 1H), 3.82 (s, 3H), 3.47 (d,  $J = 15.3$  Hz, 1H), 2.31 (s, 3H), 1.22 (t,  $J = 7.1$  Hz, 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz, Chloroform- $d$ ):  $\delta$  164.7, 162.3, 159.5, 143.6, 136.0, 135.7, 135.3, 131.2, 131.1, 129.5, 129.4, 129.1, 128.2, 127.4, 127.2, 126.4, 123.4, 119.5, 114.3, 102.6, 91.3, 60.3, 55.4, 45.7, 21.6, 14.4. IR: 3352, 3059, 2924, 2838, 1697, 1603, 1163, 1091. HRMS (ESI): calculated for  $\text{C}_{33}\text{H}_{32}\text{NO}_6\text{S}$   $[\text{M} + \text{H}]^+$ : 570.1950, found 570.1956.

2,4-双(4-甲氧基苯基)-4-(2-((4-甲基苯基)磺酰氨基)苯基)-4,5-二氢呋喃-3-羧酸乙酯(**3f**). 白色固体(33.5 mg, 产率 56%). PE/EA = 10 : 2,  $R_f = 0.23$ . 熔点: 57  $^{\circ}\text{C}$  ~ 59  $^{\circ}\text{C}$ .  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, Chloroform- $d$ ):  $\delta$  8.00-7.95 (m, 2H), 7.93 (s, 1H), 7.66 (d,  $J = 8.2, 1.2$  Hz, 1H), 7.46 (d,  $J = 7.9, 1.5$  Hz, 1H), 7.30-7.22 (m, 3H), 7.12-7.05 (m, 3H), 7.02-6.95 (m, 4H), 6.80-6.74 (m, 2H), 4.14 (q,  $J = 7.1$  Hz, 2H), 3.88 (s, 3H), 3.83 (m, 4H), 3.44 (d,  $J = 15.2$  Hz, 1H), 2.31 (s, 3H), 1.24 (t,  $J = 7.1$  Hz, 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz, Chloroform- $d$ ):  $\delta$  164.9, 162.2, 161.8, 159.5, 143.5, 136.1, 135.7, 135.5, 131.3, 131.3, 129.4, 129.4, 127.4, 127.3, 126.4, 123.4, 121.3, 119.4, 114.3, 113.6, 101.1, 90.9, 60.2, 55.5, 55.4, 45.8, 21.6, 14.4. IR: 3361, 3056, 2939, 2829, 1711, 1597, 1160. HRMS (ESI): calculated for  $\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{NO}_7\text{S}$   $[\text{M} + \text{H}]^+$ : 600.2056, found 600.2048.

2-(4-氟苯基)-4-(4-甲氧基苯基)-4-(2-((4-甲基苯基)磺酰氨基)苯基)-4,5-二氢呋喃-3-羧酸乙酯(**3g**). 白色固体(29.9 mg, 产率 51%). PE/EA = 10 : 2,  $R_f = 0.3$ . 熔点: 62  $^{\circ}\text{C}$  ~ 64  $^{\circ}\text{C}$ .  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, Chloroform- $d$ ):  $\delta$  7.99-7.92 (m, 2H), 7.74 (s, 1H), 7.65 (d,  $J = 8.2, 1.3$  Hz, 1H), 7.46 (d,  $J = 7.9, 1.6$  Hz, 1H), 7.30-7.23 (m, 3H), 7.20-7.04 (m, 5H), 7.02-6.96 (m, 2H), 6.81-6.76 (m, 2H), 4.14 (q,  $J = 7.2$  Hz, 2H), 3.88-3.80 (m, 4H), 3.48 (d,  $J = 15.4$  Hz, 1H), 2.32 (s, 3H), 1.23 (t,  $J = 7.2$  Hz, 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz, Chloroform- $d$ ):  $\delta$  165.5, 164.6, 163.0, 161.2, 159.6, 143.6, 136.2, 135.6, 135.2, 131.9, 131.8, 131.2, 129.5, 129.5, 127.4, 127.2, 126.4, 125.3, 123.5, 119.6, 115.5, 115.3, 114.4, 102.6, 91.3, 60.4, 55.4, 45.5, 21.6, 14.4. IR: 3354, 3050,

2979, 2845, 1701, 1609, 1230, 1174. HRMS (ESI): calculated for  $\text{C}_{33}\text{H}_{31}\text{NO}_6\text{SF}$   $[\text{M} + \text{H}]^+$ : 588.1856, found 588.1858.

2 结果与讨论

2.1 条件优化

在前期对该类转化进行大量实验的基础上,本文重点拟尝试通过改变催化剂的类型和溶剂对反应进行简单的产率优化.

如表 1 所示,首先本文以 0.2 mmol 的 **1a** 与 0.2 mmol 的 **2a** 为标准底物,在  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  与 THF 组成的反应体系下分别对  $[\text{Cp} * \text{RhCl}_2]_2$ ,  $[\text{Ru}(\text{p-cymene})\text{Cl}_2]_2$  以及  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  催化剂进行考察.实验结果表明,三种催化剂均能得到目标化合物 **3a**(通过单晶衍射已确定结构,如图 3 所示),而  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  催化剂相对较优;随后在  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  催化剂的作用下,系统考察常用有机溶剂的作用效果,结果显示,当 DMF 作溶剂时,反应效果明显较好,能以 69% 的收率给出目标化合物;最后本文又在 DMF 溶剂下再次考察  $[\text{Cp} * \text{RhCl}_2]_2$  与  $[\text{Ru}(\text{p-cymene})\text{Cl}_2]_2$  催化剂的效果,其分别以 45% 和 52% 给出 **3a**.因此,根据初步的反应条件探索,本文确定了反应的较优条件为:  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (0.01 mmol),  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$  (0.2 mmol),  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (0.2 mmol), DMF (0.8 ml) 为溶剂在 100  $^{\circ}\text{C}$  下反应 12 h.

表 1 反应条件优化

| 序号 | 催化剂   | 溶剂          | 产率/% |
|----|---|-------------|------|
| 1  | $[\text{Cp} * \text{RhCl}_2]_2$             | THF         | 25   |
| 2  | $[\text{Ru}(\text{p-cymene})\text{Cl}_2]_2$ | THF         | 17   |
| 3  | $\text{Pd}(\text{OAc})_2$                   | THF         | 29   |
| 4  | $\text{Pd}(\text{OAc})_2$                   | 1,4-dioxane | 48   |
| 5  | $\text{Pd}(\text{OAc})_2$                   | Toluene     | 32   |
| 6  | $\text{Pd}(\text{OAc})_2$                   | DMF         | 69   |
| 7  | $\text{Pd}(\text{OAc})_2$                   | MeCN        | 40   |
| 8  | $[\text{Cp} * \text{RhCl}_2]_2$             | DMF         | 45   |
| 9  | $[\text{Ru}(\text{p-cymene})\text{Cl}_2]_2$ | DMF         | 52   |

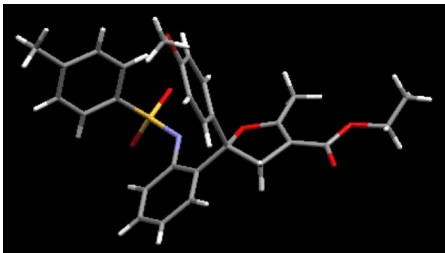


图 3 化合物 3a 的单晶衍射图

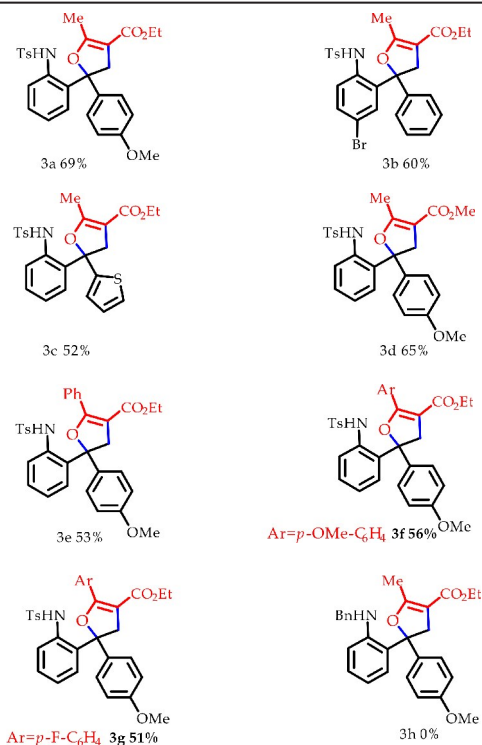
2.2 底物适用性考察

在上文探索的反应条件下,本文对底物的适用

性范围进行了考察. 首先以重氮化合物 **2a** 为标准底物, 对不同的底物 **1** 进行了考察.

如表 2 所示, 当  $-Ar$  为对甲氧基苯基时, 反应可以得到 69% 的收率. 将苯基替换为噻吩芳香杂环, 产率依然能达到 52%, 尽管噻吩的引入导致产率稍有下降. 接着本文继续对  $R^1$  所在的苯环进行不同取代基的尝试, 当引入吸电子取代基  $Br$  原子时, 仍然以 60% 的产率给出产物. 随后本文又以 2-乙烯基苯磺酰胺衍生物 **1a** 为标准底物, 对底物 **2** 进行了拓展. 将  $R^3$  由  $Et$  替换为  $Me$ , 反应仍能很好的发生, 产率为 65%. 本文还尝试了将  $R^2$  替换为  $C_6H_5$ 、 $p-OCH_3-C_6H_4$ 、 $p-F-C_6H_4$  这类电子效应不同的基团, 反应结果表明该类底物都能很好的兼容, 分别以 53%、56%、51% 的产率给出产物 **3e**、**3f** 和 **3g**, 说明电子效应对反应的效率影响不大. 最后, 本文将  $-NHTs$  替换为  $-NHBn$ , 实验结果表明并不能生成相应的产物 **3h**, 说明  $-NHTs$  可能是该类反应的必要导向基团.

表 2 Pd 催化 [3+2] 环化构建二氢呋喃衍生物



### 2.3 控制实验与可能性反应机理

为了探究该转化的反应机理, 本文依次选用结构相似的 2-(1-苯基乙烯基) 苯胺 **1i** 与 1,1-二苯乙烯 **1j** 作为底物和重氮羰基化合物 **2a** 在标准条件下进行反应. 如图 4 所示, 反应均未得到目标化合物 **3i** 与 **3j**. 该结果充分表明: 目标转化通过  $-NHTs$  作为导向基团, 进而实现目标转化.

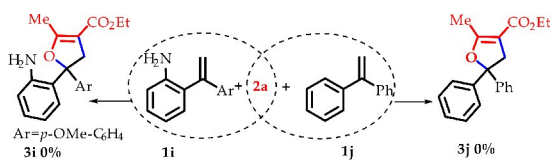


图 4 导向基团的必要性探究

结合上述实验结果与相关文献[13]的报道, 如图 5 所示, 本文推测该反应首先在  $Ts$  导向作用下,  $Pd^{II}$  活化烯基碳氢键生成中间体 **A**, 随后化合物 **2** 进行卡宾插入生成烷基钯物种 **B**, 烯醇互变与双键发生亲核加成获得五元杂环中间体 **C**, 最后该中间体通过醋酸分子进行质子化生成目标化合物 **3**.

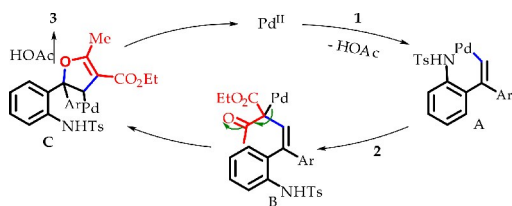


图 5 可能性的反应机理

### 3 结论

综上所述, 本文开发了一种重氮化合物在过渡金属  $Pd$  催化下作为 3 原子片段与 2-乙烯基苯磺酰胺衍生物发生 [3+2] 环化反应, 以 51%~69% 的产率得到七种含有季碳中心的二芳基取代二氢呋喃衍生物, 该方法具有较好的底物适用性, 不仅为二氢呋喃衍生物的合成提供新的思路, 同时也发展拓宽了重氮羰基化合物作为 3 原子偶联片段为数不多的方法研究, 为该类化合物的多样化转化提供了有效的依据.

### 参考文献

- [1] Barbi G, Dhruvajyoti G, Yumnam S, et al. Network pharmacology-based virtual screening of natural products from clerodendrum species for identification of novel anti-cancer therapeutics[J]. Molecular BioSystem, 2017, 13(2): 406-416.
- [2] Xu J J, Chen Q, Cai Z X, et al. A feasibility study of producing a peanut oil matrix candidate reference material and its application to support monitoring of aflatoxins statues for public health purposes[J]. Food Chemistry, 2018, 268: 395-401.
- [3] Elisabeth V, Thomas G, Franz B, et al. Development and validation of a (semi-) quantitative UHPLC-MS/MS method for the determination of 191 mycotoxins and other fungal metabolites in almonds, hazelnuts, peanuts and pistachios[J]. Anal Bioanal Chem, 2013, 405(15): 5 087-5 104.



\* 文章编号:2096-398X(2019)04-0069-05

# 不同碳基固体酸催化制备生物柴油的研究

杨金帆, 张素凤

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

**摘 要:**分别以葡萄糖、商用活性炭为前体制备两种磺化碳固体酸催化剂,通过 XRD、FTIR、元素分析等方法对二者进行表征,并对比研究其在油酸和甲醇酯化反应中的催化活性.结果表明,磺化葡萄糖炭的催化活性远高于磺化活性炭,这是由于其较小的无定型碳层容易修饰上更多的磺酸基团活性位.磺化葡萄糖炭最佳的催化条件为反应温度 353 K、催化剂用量 10 wt%、醇酸摩尔比 10 : 1、反应时间 5 h,此时油酸转化率达到 91.0%.

**关键词:**磺化炭; 生物柴油; 酯化反应

**中图分类号:**TQ225      **文献标志码:** A

## Comparative study of different carbonaceous solid acid catalysts in synthesizing biodiesel

YANG Jin-fan, ZHANG Su-feng

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

**Abstract:**Two different sulfonated carbons were prepared from glucose-derived amorphous carbon and commercial active carbon. They were contrastively characterized by a series of characterizations (XRD, FTIR, elemental analysis), and evaluated in the esterification of oleic acid and methanol to produce biodiesel. Glucose-derived catalyst was found to possesses much higher activity than active carbon-derived catalyst, which could be rationalized by its high density of sulfonic acid group. Up to 91.0% conversion of oleic acid could be reached on GC catalyst after 5 h at 353 K, when using methanol/ oleic acid molar ratio of 10 and catalyst loading of 10 wt%.

**Key words:**sulfonated carbon; biodiesel; esterification

0 引言

面对化石能源的日益枯竭和随之产生的环境问题,人们对可再生能源的关注日益增长<sup>[1-3]</sup>. 生物柴油是一种以生物质资源为原料加工而成的液体燃料,它与柴油相溶性极佳,并能够与国标柴油混

\* 收稿日期:2019-02-18  
基金项目:陕西省科技厅自然科学基金项目(2017JQ2015); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(2015BJ-27)  
作者简介:杨金帆(1988—),女,陕西咸阳人,副教授,博士,研究方向:生物质催化转化

合或单独用于汽车及机械,是清洁的可再生能源<sup>[4]</sup>.

生物柴油的主要成分是脂肪酸单酯,可由低元醇与动植物油脂(主要成分为甘油三酸酯)通过碱/酸催化酯交换反应获得<sup>[5]</sup>. 精炼植物油因为价格昂贵,在我国很难当作原料广泛使用,只能以高酸值废弃油脂(脂肪酸含量可接近 90 %)为原料来生产生物柴油,如餐饮废油和皂脚酸化油. 这些原料的高酸值不利于碱催化制备法,会发生皂化反应并使碱性催化剂失活<sup>[6]</sup>. 因此,通常是采用酸性催化剂,使甲醇与原料中的游离脂肪酸发生酯化反应,降低酸值. 传统工艺中使用的液体酸(如硫酸、对甲苯磺酸)会造成产物与反应体系分离困难、对设备腐蚀性大,废水污染环境等问题. 相反,固体酸催化剂具有易分离回收,方便产物纯化过程和连续操作、环境友好等优点<sup>[7,8]</sup>.

根据文献调查,无机氧化物固体酸如分子筛、氧化铈的酸量较小,在酯化反应中催化活性不佳<sup>[9,10]</sup>. 强酸性树脂如全氟磺酸树脂虽然具有丰富的磺酸基团,但其价格昂贵、不易广泛采用<sup>[10]</sup>. 近年来,由糖和生物质不完全炭化和磺化制备的碳基固体酸由于其低成本和高活性而引起众多研究人员的关注. M. Okamura 等<sup>[11]</sup>首次利用天然碳水化合物如糖类、淀粉或纤维素为原料通过不完全炭化制备一种具有三维  $sp^3$  键结构的多环芳烃碳层的碳材料. 通过磺化这种非晶态碳最终获得一种稳定的固体酸催化剂,该催化剂具有丰富的磺酸位,已被证实具有良好的催化酯化效果<sup>[12,13]</sup>.

本文在此基础上,以葡萄糖热解碳和商用活性炭为前体,分别制备了两种磺化碳固体酸催化剂,并以油酸和甲醇酯化反应为探针反应,对比研究了不同碳基催化剂结构和活性间的关系. 此外,对磺化葡萄糖炭催化的酯化反应的反应条件加以优化.

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

D-葡萄糖(分析纯,阿拉丁生化试剂公司);商用活性炭(椰壳炭, NORIT 公司);98%硫酸(分析纯,天津市天力化学试剂有限公司);油酸(分析纯,天津市天力化学试剂有限公司);甲醇(分析纯,天津市天力化学试剂有限公司).

### 1.2 催化剂制备

磺化葡萄糖碳(命名为 GC)的制备方法如下:

1 g 葡萄糖于管式炉中(OTF-1200X,合肥科晶材料技术有限公司),氮气流下 673 K 下加热 12 h,得到的黑色固体被研磨成粉末后,置于水热釜(西安莫吉娜仪器制造公司)中加入 10 mL 浓硫酸 423 K 加热 24 h,过滤后用热水彻底冲洗直到滤液中性. 最后将催化剂在干燥箱(202-00T,力辰仪器科技公司)中以 373 K 干燥. 磺化活性炭(命名为 AC)的制备方法相同.

### 1.3 催化剂表征

利用 X 射线衍射仪(PANalytical X'Pert-Pro, 荷兰帕纳科),扫描速度  $5^\circ/\text{min}$ ,射线源  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ ),在  $5^\circ \sim 70^\circ$  范围内对催化剂进行表征. 采用元素分析仪(Elementar vario EL cube,德国艾力蒙塔)测定催化剂的硫含量. 采用溴化钾压片法制备样品,利用红外光谱仪(VERTEX 70,德国 Bruker)检测  $500 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$  波长范围内的红外吸收谱.

酸碱滴定法操作如下:取 0.05 g 催化剂加入 20 mL  $8 \text{ mmol L}^{-1}$  NaOH 溶液中,超声 1 h,使 NaOH 充分中和催化剂表面羟基、羧基和磺酸基团,离心分离滤液,用  $1 \text{ mmol L}^{-1}$  邻苯二甲酸氢钾溶液滴定至终点,酚酞为指示剂. 根据邻苯二甲酸氢钾的消耗量计算催化剂表面总酸量.

### 1.4 催化剂活性评价

在密封间歇反应器(Parr5500,美国 Parr 公司)中加入 2.82 g 油酸(0.01 mol),3.2 g 甲醇(0.1 mol),0.28 g 催化剂(相对于油酸质量的 10 %),于 353 K 搅拌反应 5 h. 过滤分离产物,采用高效液相色谱(Agilent1100, ZORBAX SB-C18,安捷伦科技公司)进行分析. 为了探讨两种磺化碳活性差异的原因,分别以液体酸  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4$  和  $\text{CH}_3\text{COOH}$  为催化剂,进行了比较试验,反应条件同上.

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂表征

图 1 为两种磺化碳材料的 XRD 图谱. GC 在  $10^\circ \sim 30^\circ$  时具有一个弱而宽的 C(002)衍射峰,这归属于由芳香族碳片组成的无定型碳<sup>[11]</sup>,说明该样品非石墨化程度较高. 对于 AC 样品, C(002)衍射峰增强,同时位于  $26.1^\circ$  的尖锐衍射峰和  $40^\circ \sim 50^\circ$  的 C(101)衍射峰都表明活性炭中形成了石墨结构<sup>[14]</sup>. XRD 结果表明, GC 比 AC 的碳化程度

低,且碳片更小。

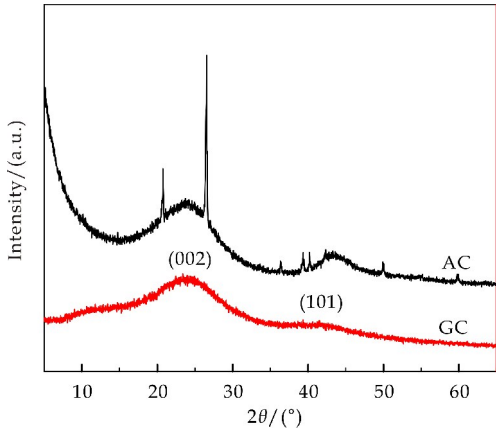


图 1 两种磺化碳的 XRD 谱图

两种磺化碳催化剂的红外光谱如图 2 所示. 对于 GC 催化剂,  $1\,034\text{ cm}^{-1}$  和  $1\,172\text{ cm}^{-1}$  的特征峰归属于 S=O 对称和非对称伸缩振动, 说明 GC 催化剂表面具有磺酸基团<sup>[15]</sup>.  $1\,400\text{ cm}^{-1}$  和  $1\,602\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰归属于芳香环中 C=C 伸缩振动, 说明 GC 的微观结构是由葡萄糖不完全碳化形成的芳香族碳环构成. 同时,  $1\,706\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰是由羧基团中 C=O 伸缩振动引起.  $3\,000\sim 3\,400\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰是由羧基和酚羟基中的 O—H 振动引起. 综上可知, GC 催化剂上同时具有磺酸基、羧基和大量羟基, 这与传统单官能团固体酸截然不同. 与 GC 相比, AC 催化剂上位于  $1\,172\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,706\text{ cm}^{-1}$  和  $3\,365\text{ cm}^{-1}$  的特征峰强度明显较弱, 证明该催化剂上磺酸基、羧基和羟基数量较少.

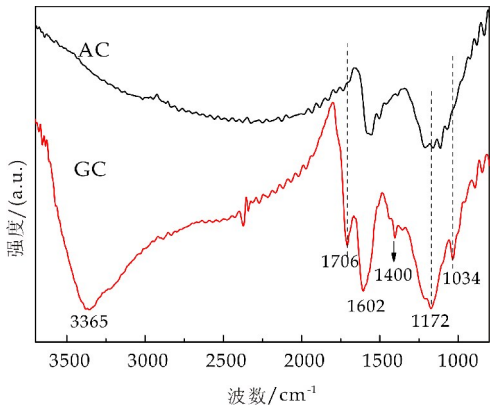


图 2 两种磺化碳的 FT-IR 谱图

根据元素分析结果, 如表 1 所示, GC 催化剂的硫含量远高于 AC 催化剂, 因为所有的硫原子都以  $\text{SO}_3\text{H}$  基团的形式存在, 通过硫含量除以硫相对原子质量, 可分别得到每克 GC 或 AC 催化剂中  $\text{SO}_3\text{H}$  数量为  $0.66\text{ mmol g}^{-1}$  或  $0.2\text{ mmol g}^{-1}$ .

GC 催化剂较高的  $\text{SO}_3\text{H}$  密度是因为在磺化过程中  $\text{SO}_3\text{H}$  基团只能连接在碳片边缘<sup>[11]</sup>, 所以较小尺寸的非石墨化碳片更有利于与  $\text{SO}_3\text{H}$  结合. 此外, 两种碳基催化剂的总酸量均高于  $\text{SO}_3\text{H}$  数量, 这归因于两种催化剂中均存在一定数量的  $\text{COOH}$  和  $\text{OH}$  基团, 这与 FT-IR 结果一致.

表 1 不同碳基材料的表面酸性

| 样品 | S 含量 <sup>a</sup> | $\text{SO}_3\text{H}/(\text{mmol g}^{-1})$ | 总酸量 <sup>b</sup> /( $\text{mmol g}^{-1}$ ) |
|----|-------------------|--|--|
| GC | 2.13              | 0.66                                       | 1.24                                       |
| AC | 0.65              | 0.20                                       | 0.45                                       |

注: a 表示基于元素分析结果; b 表示基于酸碱滴定结果.

2.2 两种碳基固体酸活性对比

将两种碳基固体酸用于催化油酸与甲醇酯化反应中. 油酸/甲醇摩尔比 1:10, 反应温度 353 K, 反应时间 6 h, 催化剂用量为 10 wt%. 在该反应中, 油酸的选择性为 100%. 如图 3 所示, 两种磺化碳都具有一定的催化酯化活性, GC 上的反应速率和油酸转化率明显大于 AC. 5 h 以内, 转化率随反应时间延长而增大, 之后由于平衡限制, 促进效果减弱, 最终 GC 催化剂可转化 91.0% 的油酸, AC 催化剂仅转化 19.2% 的油酸.

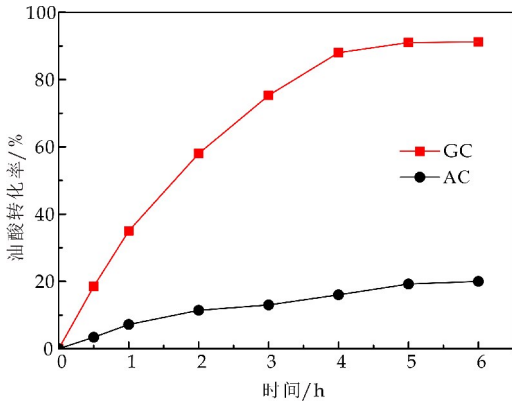


图 3 两种磺化碳上油酸转化率随时间的变化趋势 (反应条件: 2.82 g 油酸、3.2 g 甲醇、0.28 g 催化剂、353 K)

不同强度的液体酸对油酸酯化反应也表现出一定催化活性. 如表 2 所示, 油酸转化率顺序为  $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_3\text{PO}_4 > \text{CH}_3\text{COOH}$ , 符合酸强度大小顺序. 以上结果表明, 油酸和甲醇的酯化反应对催化剂的酸强度敏感, 强酸位是该反应的活性中心. 另外, 考察了不同浓度  $\text{H}_2\text{SO}_4$  对酯化反应的影响. 如表 2 所示, 随着  $\text{H}_2\text{SO}_4$  浓度从 1 wt% 增加到 20 wt%, 油酸转化率明显提高, 说明  $\text{SO}_3\text{H}$  浓度对酯化反应有正向影响. 因此, 结合之前的表征结果可知, GC 催化剂活性高的原因是其具有大量强酸性的  $\text{SO}_3\text{H}$  活性位.

表 2 不同液体酸的催化活性 a

| 样品                             | 浓度/wt% | 油酸转化率/% |
|--------------------------------|--------|---------|
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 20     | 95.0    |
| H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> | 20     | 68.2    |
| CH <sub>3</sub> COOH           | 20     | 25.6    |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 1      | 57.0    |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 10     | 82.3    |

注:a 反应条件:2.82 g 油酸、3.2 g 甲醇、0.28 g 催化剂、353 K.

2.3 磺化葡萄糖炭的酯化反应条件优化

因此选择 GC 催化剂为研究对象,对酯化反应条件加以优化.图 4 显示在醇酸摩尔比为 10,催化剂用量 10 wt%时,随着反应温度从 313 K 升高 353 K,GC 的催化活性呈上升趋势.这是因为酯化反应是可逆的吸热过程,温度升高有利于正向反应.进一步升温到 373 K,油酸转化率没有明显的增强,因此最佳反应温度为 353 K.

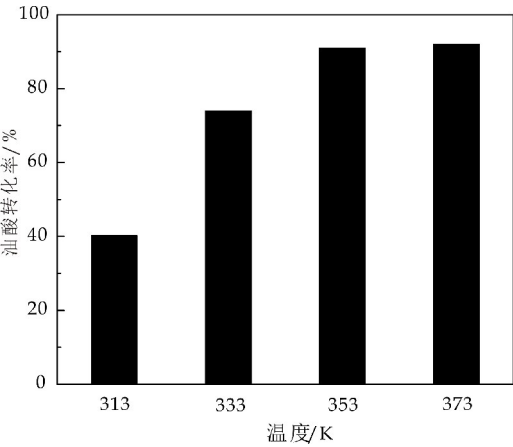


图 4 温度对 GC 活性的影响(反应条件:2.82 g 油酸、3.2 g 甲醇、0.28 g 催化剂、5 h)

图 5 显示在 353 K,催化剂用量 10 wt%时,调变甲醇与油酸的摩尔比从 1 到 10,油酸转化率从 30.2%增加到 91.0%.继续增大醇酸比并没有进一步提高转化率,甚至出现抑制作用,因此醇酸比为 10 是最佳底物比例.这种现象是由于酯化反应是可逆过程,提高醇类比例可促进反应的正向进行.然而,反应体系中过度稀释会降低反应物分子碰撞的频率,从而限制了转化率提高<sup>[16]</sup>.K C Ma-heria 等<sup>[17]</sup>在沸石催化的酯化反应中也观察到类似的现象.

图 6 显示在 353 K,醇酸摩尔比为 10 时,随着催化剂用量的增加,油酸转化率逐渐提高并趋于平稳,这是因为提高催化剂用量可以增加反应体系中活性位数量,但催化剂用量过大可能造成催化剂团聚或降低反应物间的接触机会.

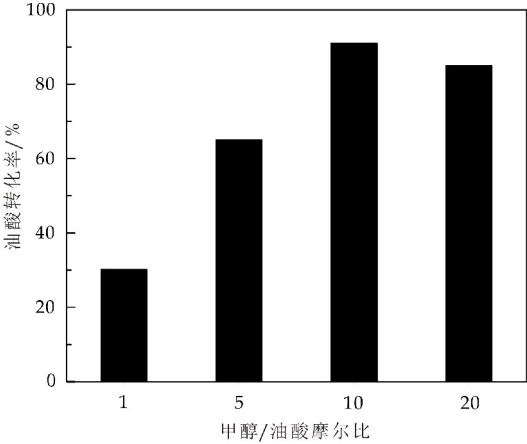


图 5 底物比例对 GC 活性的影响(反应条件:2.82 g 油酸、0.28 g 催化剂、353 K、5 h)

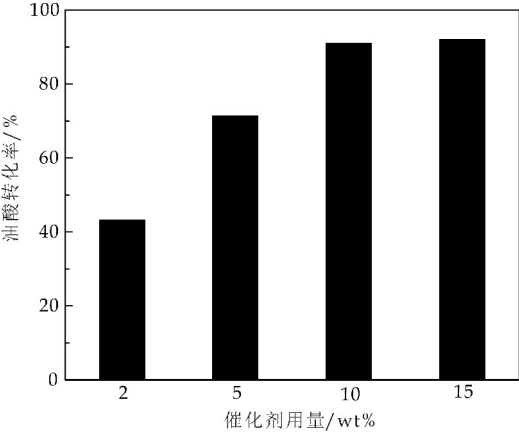


图 6 催化剂用量对 GC 活性的影响(反应条件:2.82 g 油酸、3.2 g 甲醇、353 K、5 h)

3 结论

磺化葡萄糖热解碳是一种表面富含磺酸基、羧基、羟基的无定形碳.与商用活性炭相比,葡萄糖热解碳是由尺寸更小的碳片组成,更容易通过磺化连接上 SO<sub>3</sub>H 官能团,因此具有更大的酸量,更高的酸强.在优化反应条件下(353 K、5 h、醇酸摩尔比为 10、催化剂用量为 10 wt%),磺化葡萄糖碳催化油酸和甲醇酯化反应,油酸转化率可达 91.0%.

参考文献

[1] 袁正求.木质纤维素催化转化制备能源平台化合物[J].化学进展,2016,28(1):103-110.  
[2] 朱晨杰.木质纤维素基平台化合物催化转化制备液体燃料及燃料添加剂[J].化工学报,2015,66(8):2 784-2 794.  
[3] M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra. Conversion of biomass platform molecules into fuel additives and liquid hydrocarbon fuels[J]. Green Chemistry, 2014, 16(2): 516-547.  
[4] 楼狄明.柴油机使用生物柴油的研究现状和展望[J].汽车安全与节能学报,2016,7(2):123-134.



- [5] I. M. Lokman, U. Rashid, Y. H. Taufiqyap, et al. Methyl ester production from palm fatty acid distillate using sulfonated glucose-derived acid catalyst[J]. *Renewable Energy*, 2015, 81:347-354.
- [6] Z. Gao, S. Tang, X. Cui, et al. Efficient mesoporous carbon-based solid catalyst for the esterification of oleic acid[J]. *Fuel*, 2015, 140:669-676.
- [7] 王 婷. 固体酸催化制备生物柴油研究进展[J]. *化工进展*, 2016, 9(6):118-122.
- [8] K. Saravanan, B. Tyagi, R. S. Shukla, et al. Solvent free synthesis of methyl palmitate over sulfated zirconia solid acid catalyst[J]. *Fuel*, 2016, 165:298-305.
- [9] K. Y. Nandiwale, P. S. Niphadkar, S. S. Deshpande, et al. Esterification of renewable levulinic acid to ethyl levulinate biodiesel catalyzed by highly active and reusable desilicated H-ZSM-5[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2014, 89(10):1 507-1 515.
- [10] A. Takagaki, M. Toda, M. Okamura, et al. Esterification of higher fatty acids by a novel strong solid acid[J]. *Catalysis Today*, 2006, 116(2):157-161.
- [11] M. Okamura, A. Takagaki, M. Toda, et al. Acid-catalyzed reactions on flexible polycyclic aromatic carbon in amorphous carbon[J]. *Chemistry Material*, 2016, 18(13):3 039-3 045.
- [12] G. Chen, B. Fang. Preparation of solid acid catalyst from glucose-starch mixture for biodiesel production[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(3):2 635-2 640.
- [13] W. Lou, M. Zong, Z. Duan. Efficient production of biodiesel from high free fatty acid-containing waste oils using various carbohydrate-derived solid acid catalysts[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(18):8 752-8 758.
- [14] A. Dandekar, R. T. K. Baker, M. A. Vannice. Characterization of activated carbon, graphitized carbon fibers and synthetic diamond powder using TPD and DRIFTS[J]. *Carbon*, 1998, 36(12):1 821-1 831.
- [15] F. A. Dawodu, O. Ayodele, J. Xin, et al. Effective conversion of non-edible oil with high free fatty acid into biodiesel by sulphonated carbon catalyst[J]. *Applied Energy*, 2014, 114:819-826.
- [16] Y. Zhou, S. Niu, J. Li. Activity of the carbon-based heterogeneous acid catalyst derived from bamboo in esterification of oleic acid with ethanol[J]. *Energy Conversion Management*, 2016, 114:188-196.
- [17] K. C. Maheria, J. Kozinski, A. Dalai. Esterification of levulinic acid to n-butyl levulinate over various acidic zeolites[J]. *Catalysis Letter*, 2013, 143(11):1 220-1 225.

【责任编辑:陈 佳】

(上接第 68 页)

- [4] 王海南,王菊平. Co-Cu/Kaolin 气-固相催化 1,4-丁二醇合成 2,3-二氢呋喃[J]. *黄冈师范学院学报*, 2018, 38(6):21-24.
- [5] 俞寿云,程远征. 烯烃和 2-溴-1,3-二羰基化合物光氧化还原法合成多取代二氢呋喃[J]. *中国科技论文*, 2016, 11(18):2 047-2 049.
- [6] Alemán J, Jarava B C, Esteban F, et al. Asymmetric synthesis of trans-dihydroarylfurans in a Friedel-Crafts/substitution domino reaction under squaramide catalysis[J]. *Chem. Commun*, 2013, 49:2 001-2 003.
- [7] Feng J H, Lin L L, Yu K R, et al. Cover picture: Rhodium nanoflowers stabilized by a nitrogen-rich PEG-Tagged substrate as recyclable catalyst for the stereoselective hydrosilylation of internal alkynes[J]. *Synth. Catal*, 2015, 357(1):1-7.
- [8] Miao C B, Liu R, Sun Y F, et al. Base-controlled selective construction of polysubstituted dihydrofuran and furan derivatives through an I2-mediated cyclization[J]. *Tetrahedron Letters*, 2017, 58(6):541-545.
- [9] 鲁 鸿,刘金宇,李红玉,等. 氮杂环卡宾与过渡金属共催化反应研究进展[J]. *化学学报*, 2018, 76(11):831-837.
- [10] 刘 睿. 过渡金属催化构建季碳中心和羰基化反应[D]. 苏州:苏州大学, 2017.
- [11] 罗高雅,周 青,施 攀. 铑催化的重氮化合物与吡啶的环加成反应[J]. *广东化工*, 2018, 45(10):24-25.
- [12] 卜秀斌. 重氮化合物参与过渡金属催化的异腈串联反应研究[D]. 长春:东北师范大学, 2018.
- [13] Ding Q P, Wang C, Zheng Q, et al. An efficient route to quinoline-2-carboxylates via a rhodium-catalyzed oxidative [5+1] annulation of 2-vinylanilines with  $\alpha$ -diazocarbonyl compounds[J]. *Tetrahedron*, 2018, 74:348-353.
- [14] Mandal S, Sakhuja R, Karishma P, et al. Additive-driven Rhodium-catalyzed [4+1]/[4+2] annulations of N-arylphthalazine-1, 4-dione with  $\alpha$ -diazo carbonyl compounds[J]. *J. Org. Chem*, 2018, 83:11 661-11 673.
- [15] Hu X P, Tong J, Li K, et al. Decarboxylation-promoted Pd-catalyzed asymmetric propargylic [3+2] annulation for the enantioselective construction of a quaternary stereocenter in 2,3-dihydrofurans[J]. *Org. Biomol. Chem*, 2018, 16(5):742-749.
- [16] Zhao F, Li N, Gong L Z, et al. Enantioselective Aza-Ene-type reactions of enamides with gold carbenes generated from  $\alpha$ -diazoesters[J]. *Angew. Chem. Int. Ed*, 2017, 129(12):3 295-3 299.
- [17] Zhang X L, Feng K X, Xia A B, et al. Asymmetric synthesis of 2,3-dihydrofurans via one-pot michael addition/I2-mediated cyclization[J]. *Eur. J. Org. Chem*, 2018, 23:2 918-2 925.

【责任编辑:陈 佳】



\* 文章编号:2096-398X(2019)04-0074-05

# 两个 Cd( II )金属有机配合物的温控 合成、结构和性质

曹丽慧, 王 梦, 刘 欣, 唐小涵, 徐小倩

(陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**利用芳香多羧酸配体(2-(2-羟基-丙酰胺基)-对苯二甲酸,  $H_2L$ )与金属镉离子在不同的温度条件控制下制备了两个层状的金属有机配位聚合物. 利用单晶 X-射线衍射分析、元素分析和红外光谱考察了配合物的晶体结构. 结构分析表明它们有相同的分子式和基本构筑单元, 金属离子和配体的连接模式也相同, 然而两个结构的二维层在空间上伸展方向不一样, 堆积模式上也不相同, 一个是等间距堆积, 另一个是不等间距堆积. 此外, 还对这两个配合物的粉末 X-射线衍射、热稳定性和固体荧光性能进行了测试.

**关键词:**芳香多羧酸配体; 金属有机配合物; 温控制备; 荧光性质

**中图分类号:** O614. 24<sup>+</sup>2

**文献标志码:** A

## Temperature-controlled synthesis, structure and properties of two Cd( II ) metal-organic coordination polymers

CAO Li-hui, WANG Meng, LIU Xin, TANG Xiao-han, XU Xiao-qian

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

**Abstract:** In this paper, two layered metal-organic coordination polymers were assembled by aromaticity carboxylic acid ligand ( $H_2L = 2-(2\text{-Hydroxy-propionylamino})\text{-terephthalic acid}$ ) and cadmium ions under different temperature conditions. The crystal structure of the compounds were investigated by single crystal X-ray diffraction, elemental analysis and Fourier-transform infrared spectroscopy. The two complexes have the same molecular formula, basic construction units, and the connection modes of metal ions and ligands. However, the layers of the two structures have different spatially extending directions and stacking patterns: One is equal-spaced stacking, the other is unequal-spaced stacking. In addition, the powder X-ray diffraction, thermal stability and solid fluorescence properties of these two compounds were also tested.

**Key words:** aromaticity carboxylic acid ligand; metal-organic coordination polymers; temperature-controlled preparation; fluorescence

\* 收稿日期: 2019-02-19

**基金项目:**国家自然科学基金项目(21701106); 陕西省科技厅自然科学基础研究计划项目(2018JQ2005); 陕西省教育厅专项科研计划项目(17JK0090); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(2016QNBj-11)

**作者简介:**曹丽慧(1987—), 女, 河南范县人, 副教授, 博士, 研究方向: 功能配位化学

## 0 引言

近二十年来,化学和材料科研工作者设计合成了大量结构多变和性能独特的由金属-配体配位键连接的金属有机配位聚合物(Metal-Organic Coordination Polymers),但具有特定功能和结构的材料可控合成与定向组装仍是晶体工程领域亟待解决的科学问题之一<sup>[1-6]</sup>. 在金属有机配合物材料的结构中,金属离子或金属簇通过有机配体以配位键连接形成有序骨架结构,具有高度晶态、比表面积大、结构稳定、孔隙率高、易于修饰调控等突出的优点. 它们在能源气体储存、小分子识别、选择性分离、催化、特殊光、电、磁效应<sup>[7-11]</sup>等方面已展现出丰富功能应用,并且一些新颖性质如智能响应、复合功能等还不断被发现<sup>[12]</sup>.

在自组装过程中,金属有机配合物的形成受到多种因素的影响,因此要得到具有预期结构和功能的配合物,对科研工作者们仍然是一个很大的挑战. 溶剂、反应温度、体系的 pH 值、金属离子与有机配体之间的比例在配合物自组装的过程中有着举足轻重的作用,比如:金属配体比可以有效的调节配位原子和金属中心的配位数大小;反应温度不仅能影响配体和金属离子的配位能力,而且也是影响最终结构的框架维数、相邻层之间的距离和孔腔的大小的因素.

芳香多羧酸配体是指芳环有机配体上含有两个或两个以上的羧基. 芳香多羧酸配体中的羧基不仅有较强的供电子能力,容易与金属离子配位,而且拥有多样的配位模式,这为不同条件下形成不同的晶体结构提供了可能<sup>[13-15]</sup>. 近年来成为化学和材料工作人员的研究热点之一. 非共价相互作用如氢键、 $\pi\cdots\pi$  堆积、疏溶剂效应、离子-偶极以及离子- $\pi$  键等在形成超分子配位聚合物的过程中扮演着十分重要的角色. 因此也吸引越来越多的化学工作者,这些非常规作用已经渗入到化学、材料、生物、环境等领域研究. 其中的氢键和  $\pi\cdots\pi$  堆积作用因为其作用机理相对简单,在配合物中的研究较为深入,如今已经形成了较为完备的理论体系<sup>[16,17]</sup>.

单纯的发光无机、有机化合物均可作为荧光材料,但是它们的化学本质如毒性、较差的化学和热稳定性等因素限制了在日常生活中的应用. 利用金属离子和有机配体通过配位作用得到的金属有机配合物荧光材料兼具上述两种材料的优点而成为能取代它们的热门选择<sup>[18,19]</sup>. 金属有机配合物中金属离子的配位构型、电子排布和配体的空间排列等因素决定了配合物的荧光发射光谱. 现在所报道的过渡金属配合物的荧光大多是以 Cd<sup>II</sup>、Zn<sup>II</sup> 和

Cu<sup>I</sup> 等金属为中心的,依靠着金属离子的核外电子排布和金属中心与有机配体轨道能量的作用,金属离子可以在较宽的光谱范围内对整体配合物的荧光发射有较大的影响<sup>[20]</sup>. 另外,有机配体通过天线效应大大增强本身发光较弱的镧系离子的荧光强度和量子效率目前也已经具有较为成熟的研究体系. 有趣的是,组成相同而结构稍有不同配位聚合物,它们的荧光光谱也会有很大的不同.

本文以 2-(2-羟基-丙酰胺基)-对苯二甲酸为有机连接体与硝酸镉在不同的温度条件下制备出两个层状的金属有机配合物,它们有相同的分子式和基本构筑单元,金属离子和配体的连接模式也完全相同. 然而两个结构的二维层在空间上的伸展方向和堆积模式不相同,一个是 *bc* 金属有机平面沿 *a* 轴方向上不等间距堆积,另一个是 *ab* 平面上的金属有机层在 *c* 轴方向上等间距堆积.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及试剂

(1) 主要试剂:2-(2-羟基-丙酰胺基)-对苯二甲酸根据文献<sup>[21]</sup>合成,二水合硝酸镉在国药集团化学试剂有限公司购买,以上试剂均为分析纯.

(2) 主要仪器:德国 Bruker Smart-APEX II CCD 单晶仪;美国 Thermo FLASH EA 1112 型元素分析仪;荷兰 PANalytical X'Pert PRO 粉末 X-射线衍射仪;德国 Bruker Tensor 27 红外光谱仪, KBr 压片法在 400~4 000 cm<sup>-1</sup> 区域内测试;法国 HORIBA Jobin Yvon 公司 FluoroMax-4 荧光光谱仪;德国耐驰公司 Netzsch STA 449C 热分析仪,以 10 °C/min 的升温速率,从室温开始测得配合物的 TG 曲线.

### 1.2 配合物[Cd(L)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (1) 的合成

配合物 **1** 是通过水热法合成的. 将 2-(2-羟基-丙酰胺基)-对苯二甲酸(15 mg, 0.05 mmol), Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O (30 mg, 0.10 mmol) 和 NaOH (4 mg, 0.1 mmol) 在 6 mL 蒸馏水中搅拌大约 10 min, 然后放入水热釜中在 120 °C 条件下反应三天后冷却到室温,得到无色透明的块状晶体. 过滤后依次用水和乙醇洗涤, 50 °C 干燥 24 h, 收集产物, 产率:69% (基于金属镉计算). 元素分析按 C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>CdNO<sub>8</sub> (398.62) 计算值为: C, 33.06; H, 3.28; N, 3.50%. 实验测定值为 C, 33.48; H, 2.89; N, 3.11%. IR/cm<sup>-1</sup> (KBr): 3 421(s), 1 622(vs), 1 555(vs), 1 513(s), 1 447(s), 1 416(s), 1 377(vs), 1 285(m), 1 236(m), 1 120(w), 1 062(m), 1 006(m), 971(w), 915(w), 842(m), 828(m), 766

(m), 679(w), 590(m), 524(m), 484(m).

1.3 配合物[Cd(L)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (2)的合成

配合物 2 的合成方法与 1 相似,只是反应温度升高到 160 ℃,得到无色透明的条状晶体. 过滤后依次用水和乙醇洗涤, 50 ℃干燥 24 h, 收集产物, 基于金属镉计算的产率为 54%. 元素分析按 C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>CdNO<sub>8</sub> (398. 62) 计算值为: C, 33. 06; H, 3. 28; N, 3. 50%. 实验测定值为: C, 33. 19; H, 2. 96; N, 3. 85%. IR/cm<sup>-1</sup> (KBr): 3 434(m), 1 626(s), 1 580(vs), 1 533(m), 1 409(s), 1 380(s), 1 299(m), 1 273(m), 1 230(m), 1 128(m), 1 082(w), 1 049(w), 1 019(w), 969(w), 928(w), 833(m), 778(m), 739(w), 690(w), 632(w), 609(w), 585(w), 543(w), 482(w).

1.4 配合物晶体结构测定

在室温条件下,将配合物 1 或 2 的晶体置于显微镜下,选取形状规则光亮尺寸合适的单晶,置于 X-射线单晶衍射仪上,经过石墨单色器单色纯化的 Mo-Kα 射线(λ=0. 710 73 nm)照射,通过 ω 扫描方式收集上述单晶的衍射数据,所收集的数据运用 SAINT 程序进行数据还原,然后用 SADABS 程序做吸收校正<sup>[22]</sup>. 单晶结构使用 SHELXS-97<sup>[23]</sup> 程序采用直接法进行初始结构解析,使用 SHELXL-97<sup>[24]</sup> 程序进行全矩阵最小二乘法精修,对骨架中所有的非氢原子进行各项异性精修. 骨架结构中的氢原子位置全部采用理论加氢的方式进行确定,所有的氢原子则采用各向同性精修. 配合物 1 和 2 的晶体学数据见表 1 所示.

表 1 配合物 1 和 2 晶体结构与精修参数

| compound                                       | 1   | 2   |
|--|---|---|
| Formula  | C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> CdNO <sub>8</sub> | C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> CdNO <sub>8</sub> |
| Fw   | 398. 62   | 398. 62   |
| Wavelength/Å                                   | 0. 710 73   | 0. 710 73   |
| Crystal system                                 | monoclinic  | orthorhombic                                      |
| Space group                                    | <i>P</i> <sub>2</sub> / <i>c</i>                  | <i>Pbcm</i>                                       |
| <i>a</i> /Å                                    | 11. 790 8(12)                                     | 9. 185 1(4)                                       |
| <i>b</i> /Å                                    | 9. 140 2(4)                                       | 18. 393 7(8)                                      |
| <i>c</i> /Å                                    | 18. 428 9(7)                                      | 8. 008 7(5)                                       |
| α/deg  | 90. 00  | 90. 00  |
| β/deg  | 95. 079(6)  | 90. 00  |
| γ/deg  | 90. 00  | 90. 00  |
| <i>V</i> /Å <sup>3</sup>                       | 1 978. 3(2)                                       | 1 353. 06(11)                                     |
| <i>Z</i>                                       | 4   | 4   |
| <i>D</i> <sub>c</sub> /(g · cm <sup>-3</sup> ) | 1. 338  | 1. 197  |
| μ/mm <sup>-1</sup>                             | 1. 131  | 1. 673  |

续表 1

| compound   | 1            | 2            |
|--|--------------|--------------|
| <i>F</i> (000)   | 788          | 880          |
| GOF on <i>F</i> <sup>2</sup>                                   | 1. 064       | 1. 055       |
| <i>R</i> <sub>1</sub> [ <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )] <sup>a</sup> | 0. 069 6     | 0. 047 1     |
| ω <i>R</i> <sub>2</sub> (all data) <sup>b</sup>                | 0. 188 7     | 0. 122 9     |
| max/min(e Å <sup>-3</sup> )                                    | 1. 01/-1. 06 | 0. 44/-0. 72 |

<sup>a</sup>*R*<sub>1</sub> = || *F*<sub>o</sub> | - | *F*<sub>c</sub> || / || *F*<sub>o</sub> |. <sup>b</sup>ω*R*<sub>2</sub> = [ω(*F*<sub>o</sub><sup>2</sup> - *F*<sub>c</sub><sup>2</sup>)/ω(*F*<sub>o</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup>]<sup>1/2</sup>.

2 结果与讨论

2.1 配合物 1 和 2 的晶体结构

单晶 X-射线衍射分析表明,配合物 1 结晶于单斜晶系,空间群为 *P2/c*. 如图 1 所示,在配合物 1 中,金属镉(Ⅱ)原子处于七配位的环境中,其中五个配位氧原子来自三个不同的 L<sup>2-</sup> 配体,另外两个氧原子来自配位水分子,整个配位环境可以描述成一个扭曲的五角双锥型. O1A, O2, O4, O5B 和 O6A 五个原子在五角双锥的赤道平面上, O1W 和 O2W 原子占据了两个锥顶. Cd—O 键的键长范围为 2. 278—2. 415 Å,均属于合理的键长范围<sup>[25]</sup>.

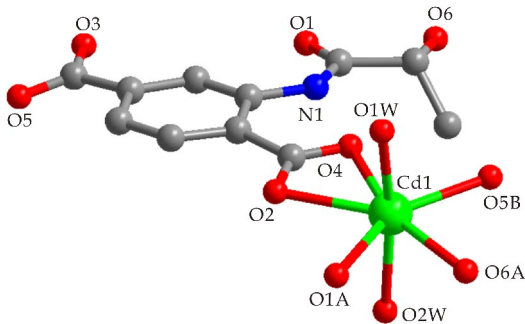
如图 2(a)所示,每个 L<sup>2-</sup> 配体通过 μ<sub>3</sub> 桥连的方式结合了三个金属离子,其中一个羧基采取双齿螯合配位,另一个羧基则为单齿配位模式,支链上的两个氧原子也是螯合配位. 如图 2(b)所示,单核金属镉离子通过与三个 L<sup>2-</sup> 配体配位连成沿 *ac* 平面的二维网格状结构,通过配位水分子和相邻层上的羧基氧原子之间的氢键(O1W-O2, 2. 745 Å)以及配位水分子之间的氢键(O2W-O2W, 3. 432 Å)弱相互作用堆积在一起,形成了最终的三维超分子结构.

在影响配合物结构的诸多因素中,反应温度的影响不可小觑,温度的升高或降低都可能有多钟多样结构模式的出现. 在本实验中,升高反应温度,与合成配合物 1 相同的反应物在高温下得到了不同形状的晶体 2,单晶 X 射线衍射分析表明配合物 2 结晶于正交晶系,空间群为 *Pbcm*. 有趣的是,配合物 2 和 1 具有相同的不对称单元,配体和金属离子的连接模式也是完全相同,然而结构内的不同之处在于:

- (1)配合物 1 中金属和配体通过配位作用形成 *bc* 平面,而在配合物 2 中金属有机面沿着 *ab* 方向;
- (2)配合物 2 中的层通过配位水分子和相邻层上的羧基氧原子之间的氢键(O1W-O2, 2. 793 Å; O2W-O1, 2. 881 Å)作用连接成三维超分子结构;
- (3)相邻层之间的距离不相同. 配合物 1 沿 *a* 轴方向堆

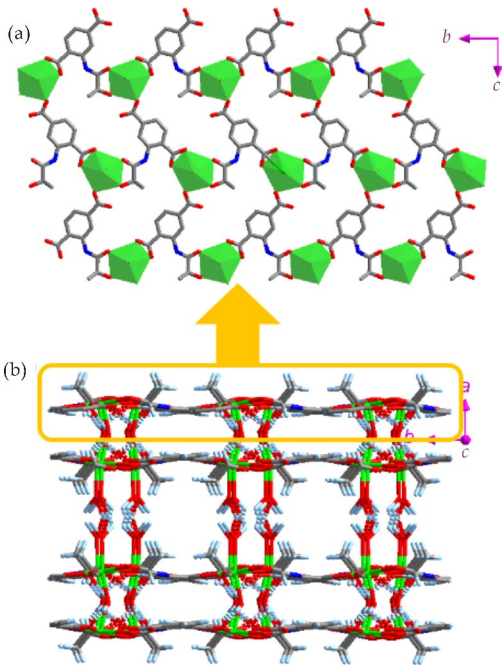


积,两个层间距分别为 4.70 Å 和 7.09 Å;而配合物 2 相邻的层互相交错,沿 *c* 轴方向形成 ABAB 模式的等间距堆积,层间距为 4.00 Å 如图 3 所示.



对称操作代码: $A = x, -1 + y, z; B = x, 2 - y, 1/2 + z$

图 1 配合物中的金属离子配位环境图



(a)金属离子与有机配体形成的 2D 金属有机层 (b)氢键连接的三维超分子结构

图 2 金属有机配合物 1 的结构

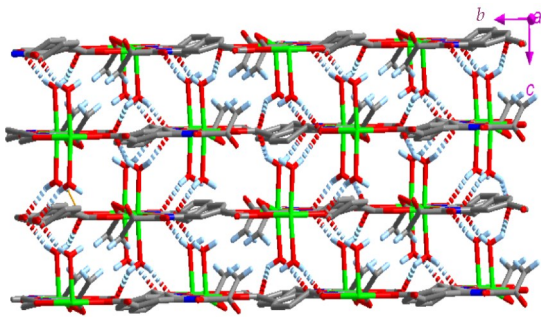


图 3 配合物 2 中通过氢键连接的三维超分子结构

## 2.2 配合物 1 的 X-射线粉末衍射分析(PXRD)

为了研究配合物 1 和 2 的晶体相纯度,本文做了它们的粉末 X-射线衍射(PXRD),其曲线如图 4 和图 5 所示.从图中可以看出,两个配合物的实验测得的数据和单晶模拟数据基本吻合,这说明了所制备的大量晶体具有很高的纯度.

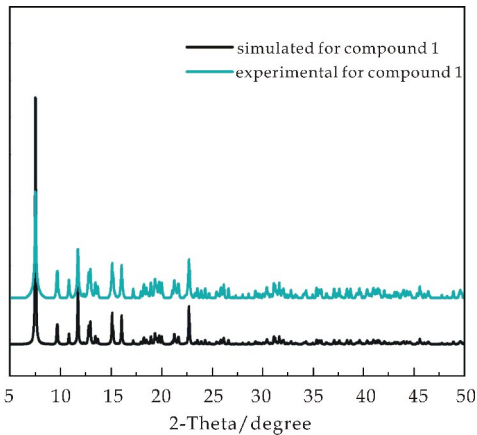


图 4 配合物 1 的 PXRD 图

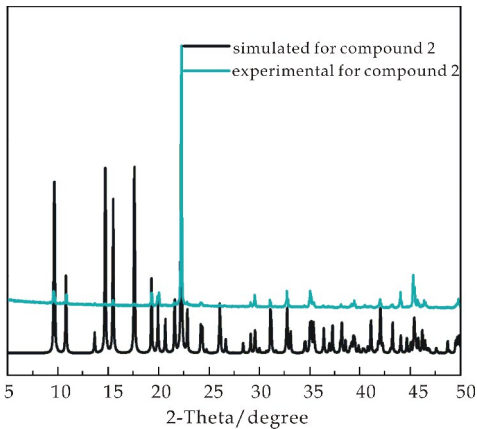


图 5 配合物 2 的 PXRD 图

## 2.3 配合物的热稳定性分析

为了探讨所制备配合物的热稳定性,我们对其做了热重分析(TG).配合物 1 和 2 的 TG 曲线如图 6 所示.从图 6 可以看到,两个配合物失去的配位水分子和最终的分解产物基本一致,80 °C~160 °C 失重过程对应于结构中配位水分子的失去(实际失重为 8.43%,理论失重为 9.00%).两个样品的测试失重数据比理论失重稍低,可能是由于样品在空气中失去了部分水分子导致的.不同的是配合物 1 在 220 °C 左右骨架结构开始缓慢分解,而配合物 2 骨架的热稳定温度稍高一些,从 260 °C 开始迅速分解.

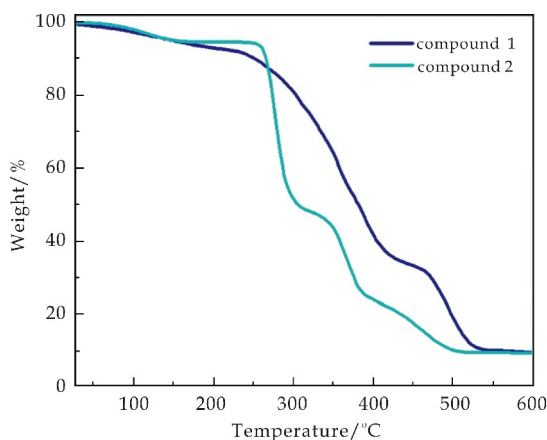


图 6 配合物 1 和配合物 2 的 TGA 曲线

#### 2.4 荧光性质

利用含  $d^{10}$  电子构型的过渡金属离子 ( $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{+}$  等) 和具有  $\pi$  共轭体系的有机配体构筑的金属有机配合物一般具有较强的荧光发射性能, 可以作为潜在的固态功能分子发光材料和光学器件, 受到了广大化学和材料学科工作者的广泛关注<sup>[26]</sup>. 在本文中, 配合物 1 和 2 中心金属镉具有  $d^{10}$  电子构型, 研究了它们在室温下的固态荧光发射行为. 如图 7 所示, 当激发光波长为 368 nm 时, 配合物 1 和 2 分别在 478 nm 及 465 nm 处有一个较宽的发射峰, 自由配体  $H_2L$  在相同实验条件下的发射峰最大值在 480 nm 处, 因此配合物 1 的荧光发射可归结为配体内部  $\pi-\pi^*$  的电荷转移, 配合物 2 的荧光最大发射峰位置与配体相比较有 15 nm 的蓝移, 这可能是归因于配体向金属离子的电荷转移 (LMCT). 与配体的发射相比, 配合物 1 和 2 的发射峰强度要比自由配体的强很多, 这可能是由于配体与金属离子的配位作用有效地增强了配体的刚性, 使得配体的非辐射跃迁引起的衰减能降低. 另外, 这两个配合物的发光区域均在蓝光区, 因此它们可以作为潜在的蓝色荧光材料.

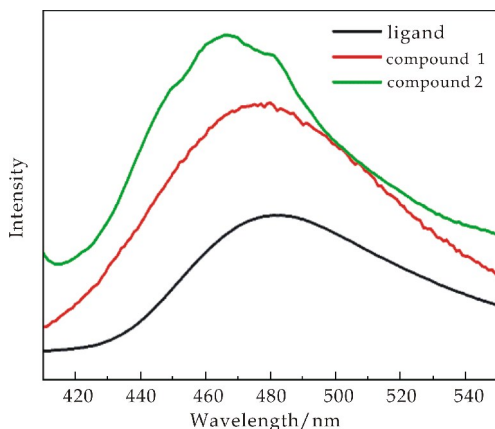


图 7 配体和配合物的荧光发射曲线

### 3 结论

本文以 2-(2-羟基-丙酰胺基)-对苯二甲酸为有机连接体与  $Cd(II)$  盐在不同的温度条件下制备出两个层状的金属有机配合物, 它们有相同的分子式和基本构筑单元, 金属离子和配体的连接模式也完全相同. 有趣的是, 这两个结构的二维层在空间上的伸展方向和堆积模式不相同, 一个是  $bc$  金属有机平面沿  $a$  轴方向上不等间距堆积, 另一个是  $ab$  平面上的金属有机层在  $c$  轴方向上等间距堆积. 荧光测试表明这两个配合物的荧光发射均在蓝光区, 可以作为潜在的蓝色荧光材料.

### 参考文献

- [1] Pang J, Yuan S, Qin J S, et al. Tuning the ionicity of stable metal-organic frameworks through ionic linker installation [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141 (7): 3 129-3 136.
- [2] Schoedel A, Li M, Li D, et al. Structures of metal-organic frameworks with rod secondary building units [J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(19): 12 466-12 535.
- [3] Huang N, Wang K, Drake H, et al. Tailor-made pyrazolide-based metal-organic frameworks for selective catalysis [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140 (20): 6 383-6 390.
- [4] Zhou H C, Long J R, Yaghi O M. Introduction to metal-organic frameworks [J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112(2): 673-674.
- [5] Zhou H C, Kitagawa S. Metal-organic frameworks (MOFs) [J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(16): 5 415-5 418.
- [6] Bernales V, Ortuno M A, Truhlar D G, et al. Computational design of functionalized metal-organic framework nodes for catalysis [J]. *ACS Central Science*, 2018, 4(1): 5-19.
- [7] Lu W, Wei Z, Gu Z Y, et al. Tuning the structure and function of metal-organic frameworks via linker design [J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(16): 5 561-5 593.
- [8] Li J, Wang X, Zhao G, et al. Metal-organic framework-based materials: Superior adsorbents for the capture of toxic and radioactive metal ions [J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47(7): 2 322-2 356.
- [9] Nenoff T M. Hydrogen purification: MOF membranes put to the test [J]. *Nature Chemistry*, 2015, 7(5): 377-378.
- [10] Lan G, Li Z, Veroneau S S, et al. Photosensitizing metal-organic layers for efficient sunlight-driven carbon dioxide reduction [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(39): 12 369-12 373.
- [11] Li Y, Yang Z, Wang Y, et al. A mesoporous cationic thorium-organic framework that rapidly traps anionic persistent organic pollutants [J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 1 354.

(下转第 83 页)

\* 文章编号:2096-398X(2019)04-0079-05

# 超结构聚苯乙烯膜在织物上的呈色性能

周焯民, 王莉丽\*, 李小鹏, 冯丽娜, 王秀峰

(陕西科技大学 材料科学与工程学院 陕西省无机材料绿色制备与功能化重点实验室, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**对纺织品采用结构色显色,可降低传统印染工艺对环境造成的污染.以无皂乳液聚合制备了尺寸为  $340\pm 10$  nm 的单分散聚苯乙烯微球,通过垂直沉积自组装机法在织物上制备出超结构聚苯乙烯膜,以及改变织物的基底颜色和基底致密度来研究超结构聚苯乙烯膜的自组装机和呈色效果.结果表明:当乳液浓度为 1 wt%,干燥温度 40 ℃,可以在织物表面自主装出具有明显蓝色的超结构聚苯乙烯膜.在致密度较高的织物基底中,纤维之间的孔隙较小,自组装机产生的超结构形貌良好,呈现较明亮的蓝色;白色织物作为基底时,会反射其它波长的入射光,超结构聚苯乙烯膜的呈色效果较弱;黑色织物基底可以吸收其它波长的杂散光,超结构聚苯乙烯膜在其表面呈现明显的蓝色.

**关键词:**超结构;聚苯乙烯;织物;呈色  
**中图分类号:**TQ325.2      **文献标志码:**A

## Color performance of superstructure polystyrene film on fabrics

ZHOU Ye-min, WANG Li-li\*, LI Xiao-peng, FENG Li-na, WANG Xiu-feng

(School of Materials Science and Engineering, Shaanxi key Laboratory of Green Preparation and Functionalization for Inorganic Materials, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:**Structural coloration of textiles could reduce environmental pollution caused by traditional printing and dyeing technology. Monodisperse polystyrene microspheres with the size of  $340\pm 10$  nm were prepared by soap-free emulsion polymerization. Superstructure polystyrene films were prepared on fabrics by vertical deposition self-assembly method, and the self-assembly and color rendering effect of the superstructure polystyrene films were studied by changing the color and the density of the substrate. The results showed that the superstructure polystyrene film with obvious blue color could be installed on the fabric surface independently when the emulsion concentration was 1wt% and the drying temperature was 40 ℃. On the fabric substrate with high density, because of the small pore between the fibers, the morphology of the superstructure film produced by self-assembly was good and the film showed bright blue. When the white fabric was used as substrate, the incident light of other wavelengths would be reflected, and the color effect of the superstructure polystyrene film was weaker. The black fabric substrate could absorb stray light of other wavelengths and

\* 收稿日期:2019-03-11  
基金项目:国家自然科学基金项目(51402179,51272149);陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ14-17)  
作者简介:周焯民(1995—),男,湖北十堰人,在读硕士研究生,研究方向:功能复合材料  
通讯作者:王莉丽(1974—),女,陕西咸阳人,副教授,博士,研究方向:生物医用材料、功能复合材料, mariawanglili@sust.edu.cn

blue color was observed on the surface of the superstructure polystyrene film.

**Key words:** superstructure; polystyrene; fabric; colour generation

## 0 引言

传统纺织染色行业中,存在着大量高能耗、高污染的染色方式,是我国重点整改行业之一。染料通常是有色的有机化合物,大多能溶于水或通过一定的化学试剂处理,转变成可溶于水的物质,它能与纤维材料发生物理、化学或物理化学的结合而染在纤维上,并使染色物具有一定的染色牢度,染料有粉状、颗粒状和液状<sup>[1]</sup>。颜料同样是有色物质,可分为无机物和有机物,不能溶于水,也无法与纤维直接结合,而需要借助于高分子粘合剂的粘合作用将其粘附在纺织物或服装表面而使其着色<sup>[2]</sup>。然而,由于颜料与棉纤维之间没有作用力,导致颜料染色上染率普遍偏低,并且,直接染色的主要缺点是染色牢度差<sup>[3]</sup>。由于这两种染色方式都为化学着色,在生产时消耗的能源较多且在生产后留下的废弃物极易污染环境。

国内外研究表明,自然界中有许多通过物理结构显现出不同鲜艳颜色的例子,如孔雀的羽毛<sup>[4]</sup>、蝴蝶的翅膀<sup>[5]</sup>等,都属于天然光子晶体结构生色。结构色的产生是由于超结构中光子带隙即禁带的存在,当带隙的范围落在可见光范围内,特定频率的可见光将不能透过该晶体,这些不能传播的光将被超结构反射,在具有周期性结构的晶体表面形成相干衍射,这些很窄波段的光被眼睛所感知,就产生了绚丽的结构色<sup>[6,7]</sup>。由于结构色是物理呈色,具有永不退色的特性<sup>[8,9]</sup>,在防伪和装饰领域有很广阔的前景。所以,发展新型的节能环保的显色技术,具有十分重要的意义<sup>[10]</sup>。

目前,普遍通过人工制备光子晶体的方法来获得结构色<sup>[11]</sup>,同时也可以改变制备工艺得到拥有不同光子禁带位置的光子晶体,从而获得显示出不同结构色彩的材料<sup>[12,13]</sup>。结构色的常见制备手段有重力沉积法<sup>[14]</sup>、垂直沉降法<sup>[15]</sup>、蒸发自组合法<sup>[16]</sup>等,将二氧化硅微球<sup>[17]</sup>或聚苯乙烯<sup>[18]</sup>微球自组装成光子晶体。由于织物的纤维上存在褶皱或空隙,制备所得纳米微球颗粒会先向这些地方沉积形成稳定结构。

本文采用无皂乳液聚合法制备粒径均一、形态整齐,粒径范围为  $340 \pm 10$  nm 的单分散聚苯乙烯微球,并以其为原料,采用垂直沉积法在织物上制备超结构聚苯乙烯膜,在获得呈色良好结构色的同时,探究不同织物结构和基底颜色对超结构聚苯乙

烯膜显色性能的影响规律。

## 1 实验部分

### 1.1 原料

苯乙烯( $C_8H_8$ , 纯度  $\geq 98.0\%$ , 天津市福晨化学试剂厂)、过硫酸钾( $K_2S_2O_8$ , 纯度  $\geq 99.5\%$ , 天津市天力化学试剂有限公司)、对苯乙烯磺酸钠( $C_8H_7NaO_3S$ , 纯度  $\geq 90.0\%$ , 上海笛柏化学品技术有限公司)、碳酸氢钾( $KHCO_3$ , 纯度  $\geq 99.5\%$ , 天津市科密欧化学试剂有限公司)、氢氧化钠( $NaOH$ , 纯度  $\geq 96.0\%$ , 天津市天力化学试剂有限公司)、无水乙醇( $C_2H_5OH$ , 纯度  $\geq 99.7\%$ , 天津市富宇精细化工有限公司)、致密度不同的黑色和白色布条等。

### 1.2 超结构聚苯乙烯薄膜的制备

以苯乙烯单体为原料,先用配制的  $0.1 \text{ mol/L}$  的氢氧化钠溶液和蒸馏水洗涤苯乙烯,以去除其中的阻聚剂等杂质。将洗涤后的苯乙烯与碳酸氢钾和对苯乙烯磺酸钠加入  $200 \text{ mL}$  蒸馏水中混合均匀,待加热到  $72^\circ\text{C}$  后再加入过硫酸钾,水浴保温匀速搅拌  $8 \text{ h}$ ,制备出平均粒径为  $340 \pm 10 \text{ nm}$  的单分散聚苯乙烯微球。配制聚苯乙烯微球浓度为  $0.1 \text{ wt}\%$  的乳液,放置在  $35 \text{ mm} \times 70 \text{ mm}$  的称量瓶中超声分散  $30 \text{ min}$ 。把实验所用的两种不同致密度的黑色织物与致密度相同的白色和黑色织物通过去离子水等洗净、烘干后制成长方形条状,分别垂直固定在已超声分散的装有聚苯乙烯乳液的称量瓶中,放入烘箱中缓慢烘干,控制烘干温度为  $40^\circ\text{C}$ 。

### 1.3 测试与表征

通过场发射扫描电子显微镜(SEM, S4800)观察聚苯乙烯微球及超结构聚苯乙烯膜的形貌。使用单反相机(5D·Mark·Ⅲ, 佳能公司)对其呈色性能进行表征,通过紫外可见近红外光谱仪(美国 Beckman 公司, 20092119)测定其反射光在紫外-可见光谱图中的反射强度和反射峰的位置。

## 2 结果与讨论

### 2.1 超结构聚苯乙烯膜在织物上的自组装形貌

图 1 为采用无皂乳液聚合法,制备出分散性良好、尺寸均一、平均粒径为  $340 \pm 10 \text{ nm}$  的单分散聚苯乙烯(PS)微球。



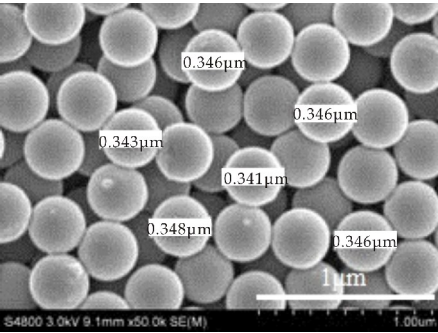
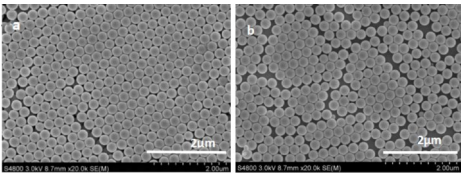


图 1 单分散 PS 微球的 SEM 图

由图 2 可知,当 PS 乳液浓度为 1 wt%,在真空烘箱中 40 ℃烘干 24 h,不同致密度的织物上所得的超结构 PS 膜的形貌,整体呈现密排六方结构.织物质地柔软、纤维之间存在许多空隙和间隙,以及纤维和织物的组分、质地与基本物理化学性质会影响超结构 PS 膜的自组装行为和它在织物上的呈色性能.

如图 2(a)所示,当基底为高致密度织物时,因为其表面相对比较光滑、平坦、细腻,PS 微球易自组装,垂直自组装效果良好,呈现密排六方结构,缺陷较少,只有少量的开裂与排列分散.如图 2(b)所示,PS 微球在低致密度织物表面进行垂直自组装相对分布比较散乱,缺陷结构较多,排列后呈现出较多裂缝等.



(a)高致密度织物 (b)低致密度织物

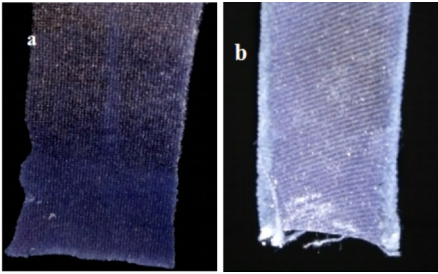
图 2 不同基底上 PS 膜的 SEM 图

2.2 超结构聚苯乙烯膜在不同致密度织物上的呈色效果

图 3 为超结构 PS 膜在不同致密度织物上的呈色图.由图 3(a)可知,当织物的致密度较低时,基底中的纤维之间存在许多空隙和间隙,超结构 PS 膜在其表面的自组装呈现形貌较差,呈色效果也较差.由图 3(b)可知,当织物的致密度较高时,织物基底中的纤维之间存在的孔隙和间隙较小,超结构 PS 膜在其表面自组装后的形貌良好,呈现出明亮的蓝色.

致密度低的纤维之间的间隙比致密度高的大.致密度高的纤维更紧凑细致,其表面比较平坦,当 PS 微球在基底致密度高的表面自组装时,产生的缺陷较少,排列所得形貌完整,而在基底致密度低的纤维上的排列更容易产生各种缺陷. PS 微球在自组装的过程中,易在紧凑、平坦的织物基底上自

组装形成排列整齐的超结构,呈现出良好的结构色,该颜色随入射光的改变呈现不同的颜色,具有一定的角度依赖性.



(a)致密度低 (b)致密度高

图 3 不同致密度的黑色织物上 PS 微球的呈色效果

由图 4 可知,在不同致密度基底上所得超结构 PS 膜的可见光谱呈现单一光子禁带峰,并且恰好在蓝色光波长范围内.在致密度较高的基底上自组装所得超结构膜的反射强度较高,反射峰突出.在致密度低的基底上由于自组装所得超结构膜存在较多缺陷,排列较差,导致反射强度较低.

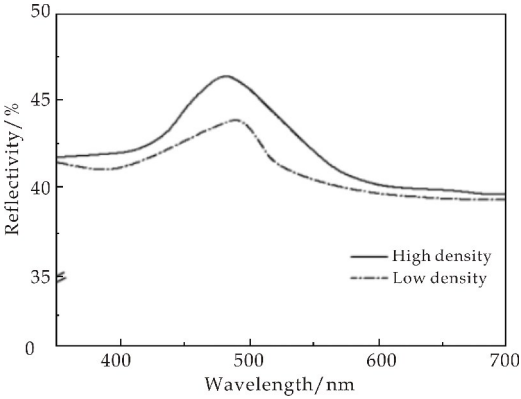


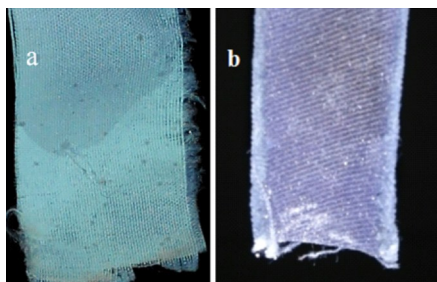
图 4 不同致密度基底所得超结构 PS 膜的紫外-可见光谱图

当织物基底具有紧凑且平坦的表面,部分 PS 微球首先填充纤维和纱线之间的间隙,构成平坦表面以形成有序的三维光子晶体结构,产生的缺陷较少.当织物基底是具有较大的间隙和波纹的表面,较多的 PS 微球排列在纤维和纱线的间隙中,难以形成平坦有序的结构,在微球自组装时会产生更多的缺陷,如裂缝、微球缺失、位错等,不利于 PS 微球的有序性排列,这些缺陷会降低其光子禁带对光的反射率,散射其它波长的光会与蓝色光混合,降低样品的呈色性能.

2.3 超结构聚苯乙烯膜在不同基底颜色的织物上的呈色情况

图 5 为 40 ℃时,0.1 wt% 的 PS 微球乳液在 35 mm×70 mm 的称量瓶中垂直沉积自组装后,不同颜色的织物上超结构 PS 膜的呈色性能照片.

如图 5(a)所示,在白色织物上不能凸显超结构 PS 膜禁带光的颜色,因为白色基底可以反射所有波长的入射光,而通过基底的反射光与禁带光混合,超结构 PS 膜呈色效果减弱.如图 5(b)所示,黑色基底会吸收不同波长的杂散光而突显结构色,在黑色织物上的超结构 PS 膜呈现出明显的蓝色.白色织物作为基底具有比黑色织物更强的反射率,黑色织物上相同的超结构膜具有比白色更高的色饱和度.



(a) 白色织物 (b) 黑色织物

图 5 超结构 PS 膜在不同颜色的织物上的呈色效果

由图 6 可知,在两种致密度相同但颜色不同的织物上所得超结构膜的可见光谱呈现单一光子禁带峰,并且恰好在蓝色光波长范围内.在白色基底上的反射强度总体较高,但是反射峰较宽且突出不尖锐.在黑色基底上的反射强度总体较低,但反射峰较为集中且突出明显.

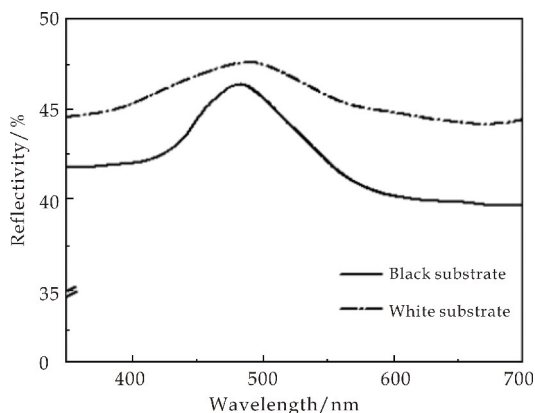


图 6 不同颜色的基底织物上超结构 PS 膜的紫外-可见光谱图

基底为白色织物时,在可见光的波长范围内具有稳定的反射率值,对于入射光的吸收值较小,当基底为黑色的织物时,入射光将基本被吸收.如果超结构的光子带隙在可见光的波长范围内,特定波长的光是不能在超结构中传播,就会被选择性反射.其中,在理想无缺陷的超结构中,光在超结构中有很强烈的选择性反射,其他波长的光由于超结构物理结构的原因,具有很强的透过性,因此,使特定

波长的反射光具有明亮的结构色.但是在实际中,由于制备的超结构存在缺陷,导致光子带隙的反射率降低,对不同波长的光的透过率也存在差异.当基底为黑色织物时,可以吸收透射光和一些散射光,从而显著提高超结构 PS 膜的色饱和度.反之,当基底为白色织物时,超结构中特定波长的透射光或一些散射光经过白色基底反射进入光子禁带,降低了经过超结构选择性反射而产生的结构色,呈色微弱.

### 3 结论

(1)超结构 PS 膜可以在织物表面呈现出结构色,同时呈色具有一定的角度依赖性;

(2)织物的致密度对超结构 PS 膜的自组装和呈色具有显著影响.致密度较高的织物基底中的纤维之间存在的孔隙和间隙较小,有利于超结构 PS 膜在其表面自组装,且形貌良好,呈色效果良好;

(3)织物的基底颜色对超结构 PS 膜的呈色具有显著影响.白色织物作为基底时具有比黑色织物更强的对光的反射率,超结构 PS 膜的呈色较弱.黑色织物基底可以吸收其它波长的杂散光,呈现明显的蓝色.

### 参考文献

- [1] 孙冬阳,徐秋燕,李 强,等.丝绸织物棉用活性染料染色工艺探讨[J].武汉纺织大学学报,2016,29(3):25-31.
- [2] 刘 杰,杜长森,张丽平,等.阳离子化棉织物的纳米乳胶荧光颜料染色[J].纺织学报,2016,37(10):56-61.
- [3] Wu H T, Huang K Y, Lee K T. Supercritical fluidassisted dispersion of CI pigment violet 23 in an organic medium [J]. Powder Technology, 2011, 206(3): 322-326.
- [4] 龚 葵,卢永凯,王红凤,等.孔雀羽毛的纳米结构生色机理及其仿生结构器件的应用初探[J].北京大学学报(自然科学版),2010,46(5):859-862.
- [5] 张 珂.蝶翅鳞片极化敏感结构色效应结构起源及光学机理探究[D].上海:上海交通大学,2015.
- [6] Azofeifa D E, Hernández Jiménez M, Libby E, et al. A quantitative assessment approach of feasible optical mechanisms contributing to structural color of golden-like *Chrysina aurigans*, scarab beetles[J]. Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, 2015, 160(4): 63-74.
- [7] 刘志福.基于光子晶体的结构色纤维制备及其显色性能研究[D].上海:东华大学,2013.
- [8] Zhang X, Wang F, Wang L, et al. Designing composite films of  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{PDMS}$  with long lasting invariable colors and enhanced mechanical robustness[J]. Dyes and Pigments, 2017, 138(10): 182-189.
- [9] Ahu G D, Thierry S. Recent advances in the biomimicry of structural colours[J]. Chemical Society Reviews, 2016, 45

- (24):6 698-6 724.
- [10] 张 骛,袁 伟. 结构生色及其染整应用(三)[J]. 印染, 2012,38(15):44-46.
- [11] Ge J P, Yin Y D. Responsive photonic crystals[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011,50(7):1 492-1 498.
- [12] Josephson D P, Miller M, Stein A. Inverse opal  $\text{SiO}_2$  photonic crystals as structurally-colored pigments with additive primary colors[J]. *Zeitschrift Fur Anorganische und Allgemeine Chemie*, 2014,640(3-4):655-662.
- [13] Lai C F, Wang Y C, Wu C L, et al. Preparation of colloidal photonic crystal containing CuO nanoparticles with tunable structural colors[J]. *Royal Society of Chemistry*, 2015,5(127):1 051-1 057.
- [14] Li S, Zheng J, Zhao Y, et al. Preparation of a three-dimensional ordered macroporous titanium dioxide material with polystyrene colloid crystal as a template[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 107(6):3 903-3 908.
- [15] 周之燕,王秀峰,师 杰,等. 自组合法制备聚苯乙烯光子晶体的研究进展[J]. 材料导报,2010,24(21):113-117.
- [16] 李晓菁,乔冠军,陈杰榕,等.  $\text{TiO}_2$  光子晶体的光子带隙及其应用[J]. 化学进展,2008,20(4):491-498.
- [17] 李义臣,刘国金,邵建中,等. 二氧化硅/聚甲基丙烯酸甲酯光子晶体在涤纶织物上的结构生色[J]. 纺织学报,2016,37(10):62-67.
- [18] 王莉丽,王秀峰,刘 派,等. 蓝色聚苯乙烯胶体晶体膜的制备及其呈色机理研究[J]. 人工晶体学报,2016,45(6):1 482-1 486.

【责任编辑:陈 佳】

(上接第 78 页)

- [12] Desai A V, Manna B, Karmakar A, et al. A water-stable cationic metal-organic framework as a dual adsorbent of oxoanion pollutants[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016,55(27):7 811-7 815.
- [13] Zhao X, Bu X, Zhai Q G, et al. Pore space partition by symmetry-matching regulated ligand insertion and dramatic tuning on carbon dioxide uptake[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015,137(4):1 396-1 399.
- [14] Furukawa H, Cordova K E, O'Keeffe M, et al. The chemistry and applications of metal-organic frameworks[J]. *Science*, 2013,341(6 149):1 230-1 444.
- [15] Zhao X, Mao C, Luong K T, et al. Framework cationization by preemptive coordination of open metal sites for anion-exchange encapsulation of nucleotides and coenzymes[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016,55(8):2 768-2 772.
- [16] Corradi E, Meille S V, Messina M T, et al. Halogen bonding versus hydrogen bonding in driving self-assembly processes[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2000,39:1 782-1 786.
- [17] Zang S Q, Liang R, Fan Y J, et al. Divalent zinc and cadmium coordination polymers of a new flexible tetracarboxylate ligand; Syntheses, crystal structures and properties[J]. *Dalton Transactions*, 2010,39(34):8 022-8 032.
- [18] Cui Y, Yue Y, Qian G, et al. Luminescent functional metal-organic frameworks[J]. *Chemical Reviews*, 2012,112(2):1 126-1 162.
- [19] Distefano G, Suzuki H, Tsujimoto M, et al. Highly ordered alignment of a vinyl polymer by host-guest cross-polymerization[J]. *Nature Chemistry*, 2013,5(4):335-341.
- [20] Lin R B, Liu S Y, Ye J W, et al. Photoluminescent metal-organic frameworks for gas sensing[J]. *Advanced Science*, 2016,3(7):1 500 434.
- [21] Cao L H, Shi F, Zhang W M, et al. Selective sensing of  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Al}^{3+}$  ions and detection of 2,4,6-trinitrophenol by a water-stable terbium-based metal organic framework[J]. *Chemistry A European Journal*, 2015,21(44):15 705-15 712.
- [22] Sheldrick G M. SADABS; Program for empirical absorption correction of area detector data[M]. Germany: University of Göttingen, 1996.
- [23] Sheldrick G M. SHELXS-97, program for solution of crystal structures[M]. Germany: University of Göttingen, 1997.
- [24] Sheldrick G M. SHELXL-97, program for crystal structures refinement[M]. Germany: University of Göttingen, 1997.
- [25] Cao L H, Wei Y L, Yang Y, et al. Crystal structures and properties of  $\text{Cd}(\text{II})$  coordination polymers supported by a new chiral aromatic polycarboxylate ligand[J]. *Crystal Growth & Design*, 2014,14(4):1 827-1 838.
- [26] Hu Z, Lustig W P, Zhang J, et al. Effective detection of mycotoxins by a highly luminescent metal-organic framework[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015,137(51):16 209-16 215.

【责任编辑:蒋亚儒】



\* 文章编号:2096-398X(2019)04-0084-06

# 铁氰化镍/普鲁士蓝复合膜传感器的 制备及性能研究

宋诗稳, 刘冉彤\*, 莫 驰, 王 激, 吴孟玉

(延安大学 石油工程与环境工程学院, 陕西 延安 716000)

**摘 要:**利用直接电沉积法制备了 Nano-NiHCF/PB 复合膜传感器. 电沉积过程中 EDTA 同时起到了减慢金属铁氰化物成核速率、加快沉积速率的作用,使金属铁氰化物由不均匀的小岛状结块转变为立方体状并均匀分散于复合陶瓷碳电极(CCE)表面. 结果表明,该复合膜并不是铁氰化镍和普鲁士蓝(PB)的简单混合,PB 立方晶体中的  $\text{Fe}^{\text{III}}$  被  $\text{Ni}^{2+}$  占据进而生成铁、镍共沉积的铁氰化物. 研究了复合膜的电化学性质及其对  $\text{H}_2\text{O}_2$  的电催化活性, $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度与其峰电流在  $7.9 \times 10^{-6} \sim 2.3 \times 10^{-2}$  mol/L 范围内呈良好的线性关系( $r=0.9987$ ),检出限为  $2.6 \times 10^{-6}$  mol/L,灵敏度为  $77.5 \mu\text{A}/\text{mmol/L}$ ,异相催化反应速率常数为  $1.6 \times 10^3$  L/mol/s. 该复合材料较高的循环稳定性受益于 nano-Ni/FeHCF 成核点在 CCE 溶胶-凝胶形成的三维网状碳基底中的均匀分布.

**关键词:**双金属铁氰化物;电沉积;膜修饰电极;过氧化氢

**中图分类号:**O657.1

**文献标志码:**A

## Study on the properties of nickel ferricyanide/prussian blue composite films electrochemical sensor

SONG Shi-wen, LIU Ran-tong\*, MO Chi, WANG Wei, WU Meng-yu

(College of Petroleum and Environmental Engineering, Yan'an University, Yan'an 716000, China)

**Abstract:** The mixed nickel/iron hexacyanoferrates thin film was prepared on the surface of composite ceramic electrode by electrodeposition technique. The electrochemical behavior and electrocatalytic activity of the modified electrode were carefully investigated. The results showed that the presence of EDTA in deposition solution controlled the size and deposition rate of NiHCF/PB nanoparticles. The mixed material did not seem to be a simple mixture of hexacyanoferrates of nickel and iron, which showed unique voltammetric behavior when compared with the respective single-metal exacyanoferrates. The calibration curve was over the range of  $7.9 \times 10^{-6}$  to  $2.3 \times 10^{-2}$  mol/L with a correlation coefficient of 0.9987, and a detection limit of  $2.6 \times 10^{-6}$  mol/L ( $S/N=3$ ) was obtained, the sensitivity was  $77.5 \mu\text{A}/\text{mmol/L}$  and the catalytic rate constant was  $1.6 \times 10^3$  L/mol/s. Which made it possible for the constructing of biosensors. The NiHCF/PB composites exhibited good cyclic stability, which can

\* 收稿日期:2019-04-10

**基金项目:**国家级大学生创新创业训练计划项目(201813033)

**作者简介:**宋诗稳(1984—),女,辽宁抚顺人,实验师,研究方向:电分析化学

**通讯作者:**刘冉彤(1990—),女,陕西延安人,实验师,研究方向:电分析化学,13571114513@136.com



be attributed to the uniform dispersion of MHCF in the sol-gel porous structure of CCE.

**Key words:** double mental hexacyanoferrate; electrodeposition; film modified electrode; hydrogen peroxide

## 0 引言

自 Neff 和 Itaya 研究了普鲁士蓝(Prussian Blue, PB)的电化学性质,并报道了 PB 对  $\text{H}_2\text{O}_2$  的电催化作用以来, PB 及其类似物在电分析、生物传感器、离子交换与电子转移等方面的应用引起了人们的广泛关注<sup>[1,2]</sup>,特别是对过渡金属铁氰化物的电化学和电催化性质进行了研究。

制备金属铁氰化物(MHCF)修饰电极通常使用的方法有机械固载法、将电子递质导入聚合物等体系中或封装在溶胶凝胶中以及共沉淀法<sup>[3-5]</sup>。利用电化学方法从同时含有目标金属离子和铁氰化钾混合溶液中电沉积 MHCF 薄膜因其步骤简单应用较广。李春香等<sup>[6]</sup>在氧化石墨烯(GO)表面吸附  $\text{Ni}^{2+}$ ,再利用循环伏安法将  $\text{GO}-\text{Ni}^{2+}$  修饰电极上的  $\text{Ni}^{2+}$  转化为铁氰化镍,此修饰电极不仅稳定性显著增加且对  $\text{NO}_2^-$  有明显的催化作用。赵鸿彩等<sup>[7]</sup>利用高分子支撑法制备出石墨烯平面电极,通过循环伏安法获得铁氰化钴修饰石墨烯电极,此电极对过氧化氢具有良好的传感作用。

限制电化学沉积法的主要问题是双组份法中金属离子的浓度过高会导致成核速率过快,而形成松散、疏松的薄膜,从而影响修饰电极的电催化活性与稳定性。混合金属铁氰化物为提高 PB 及其类似物膜的稳定性及电催化活性提出了新的解决方法。Kumar 等<sup>[8]</sup>将新制备的 NiHCF 膜修饰电极在含  $\text{ZnCl}_2$  的酸性溶液中循环扫描数圈,使  $\text{Zn}^{2+}$  通过共沉淀掺杂于 NiHCF 的晶格中形成更稳定的 Zn-NiHCF 膜,可显著提高修饰电极的稳定性及电催化活性。

基于此,本文以 EDTA 为络合剂降低金属离子有效浓度并避免胶体形成,在线电沉积 Nano-NiHCF/PB 复合膜,研究了该复合膜修饰电极的电化学性质及其对  $\text{H}_2\text{O}_2$  的电催化活性,为其在生物电化学传感器领域的应用提供了可能性。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂

甲基三甲氧基硅烷(MTMOS,杭州硅宝化工); $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、铁氰化钾、 $\text{H}_2\text{O}_2$ ,均为分析纯;水为二次蒸馏水。

### 1.2 实验仪器

CHI660D 型电化学工作站,上海辰华;TM3000 型扫描电子显微镜,日本日立;pHS-3C 型精密酸度计,上海雷磁。采用三电极系统电化学池,以修饰电极为工作电极,铂丝电极为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极。

### 1.3 实验方法

裸 CCE 电极的制作方法参考 Tsionsky 等<sup>[9]</sup>工作。

电沉积液的制备:在  $\text{pH}=1.0$  条件下将 EDTA 与  $\text{Fe}^{3+}$  按摩尔比 1:1 混合,在中性条件下将 EDTA 与  $\text{Ni}^{2+}$  按摩尔比 1:1 混合,加入  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  与 KCl。电解液组成为:1.0 mmol/L  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 1.0 \text{ mmol/L FeCl}_3 + 2.0 \text{ mmol/L EDTA} + 2.0 \text{ mmol/L K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + 0.10 \text{ mol/L KCl}$  ( $\text{pH}=2.00$ )。将处理好的 CCE 置于上述电沉积液中,控制电位范围为  $-0.2 \sim 1.0 \text{ V}$ ,以  $50 \text{ mV/s}$  的扫描速率连续扫描一定的圈数,记为 Nano-NiHCF/PB/CCE。同时制备相同条件下不含 EDTA 的 NiHCF/CCE 与 PB/CCE。

## 2 结果与讨论

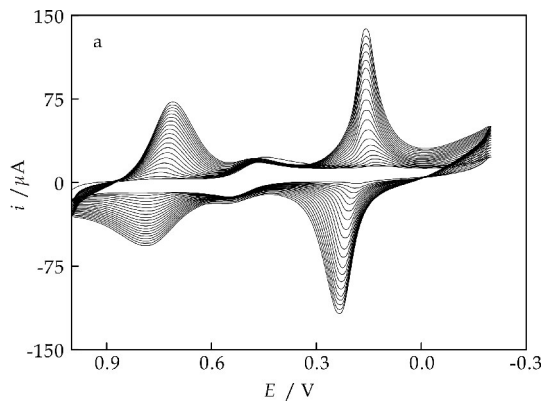
### 2.1 电化学沉积 Nano-NiHCF/PB

前期研究表明 MHCF 在 CCE 表面沉积速率优于 GCE, CPE 以及 AuE 电极<sup>[10]</sup>,可能源于 sol-gel 过程中形成的三维网状微孔为 MHCF 提供了成核点位。另一方面,包埋于 sol-gel 网络中的石墨颗粒增加了 CCE 表面粗糙度与电极有效面积,也为提高沉积速度提供了可能。本法选择 CCE 为基础电极。双组份法中金属离子浓度过高会导致成核速率太快而生成不致密且易团聚的 MHCF,影响电极的电催化活性与稳定性,因此本法向沉积液中加入 EDTA 以控制铁氰化物的成核速率。

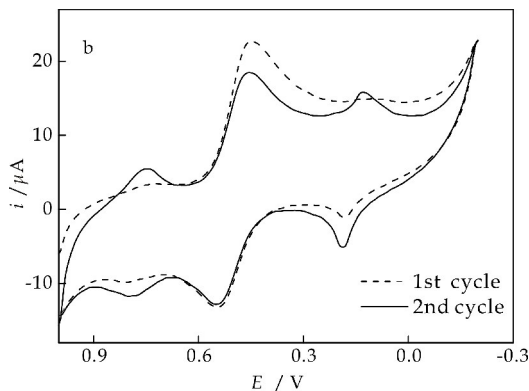
图 1 为电沉积 Nano-NiHCF/PB 的循环伏安图。在第一圈扫描过程中(图 1(b)),循环伏安图上出现了一个还原峰和三个氧化峰,其中  $0.20 \text{ V}$  处的氧化峰为 PB 的氧化峰;位于  $0.48 \text{ V}$  与  $0.53 \text{ V}$  处的氧化还原峰是  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  的氧化还原峰;位于  $0.78 \text{ V}$  处的氧化峰不同于 PB 高电位处的氧化峰,可能是铁、镍共沉积铁氰化物的氧

化峰.扫描第二圈时在相同电位处出现三对氧化还原峰证实铁和镍共沉积铁氰化物的存在.

由图 1(a)可知,随着电位扫描的进行,循环伏安图上 0.20 V 与 0.78 V 处的氧化还原峰电流均不断增加,说明在电位循环过程中铁、镍共沉积铁氰化物沉积于电极表面.



(a) 沉积图



(b) 沉积图的第一圈与第二圈

图 1 电化学沉积 Nano-NiHCF/PB 的循环伏安图

图 2 为 PB、NiHCF 以及本实验制得的 Nano-NiHCF/PB 修饰电极在 0.10 mol/L KCl 中以 20 mV/s 的扫速记录的循环伏安图.由图 2 可见, Nano-NiHCF/PB 循环伏安图上的两对氧化还原峰与单独的 PB、NiHCF 明显不同,说明在本实验条件下 PB 立方晶体中高自旋位置的  $\text{Fe}^{\text{III}}$  被  $\text{Ni}^{2+}$  占据,生成了铁、镍共沉积的多核 MHCF,面心立方晶格结点上交替出现的  $\text{Ni}^{\text{II}}$  和  $\text{Fe}^{\text{II}}$  间以  $\text{C}\equiv\text{N}$  基桥联形成三维网状聚合结构,电沉积液中阳离子  $\text{K}^+$  填充于晶胞间隙,使 NiHCF 的电子结构由  $\text{Fe}^{\text{III}}$  (低自旋)  $-\text{CN}-\text{Ni}^{\text{II}}$  (高自旋) 转变为  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (高自旋)  $-\text{CN}-\text{Co}^{\text{III}}$  (低自旋)<sup>[11]</sup>.

根据晶体生长理论,减慢溶液中金属离子的成核速率有利于形成形貌规则的晶体.无 EDTA 存在时,较快的成核速率导致胶体溶液的形成使电极

表面 MHCF 的沉积速率反而较慢<sup>[12,13]</sup>.反之,虽然 EDTA 的存在减慢了成核速率,但其避免了胶体溶液的形成反而加快了电极表面 MHCF 的沉积速率<sup>[10]</sup>,因此相同沉积条件下得到的 Nano-NiHCF/PB 的峰电流明显高于 PB、NiHCF.从图 3 可以看出, NiHCF/PB 纳米粒子均匀分布于电极表面,形成致密的复合膜,部分区域因分子间静电作用形成分子团聚造成分散不均.

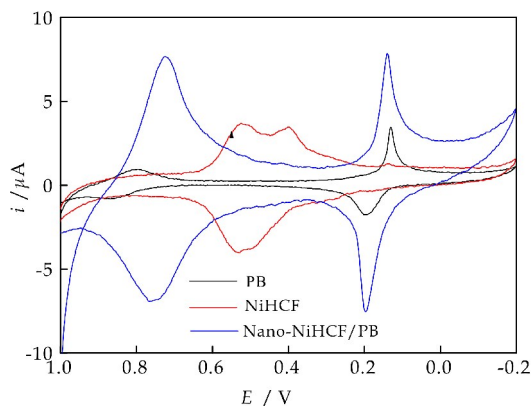


图 2 修饰电极的循环伏安图

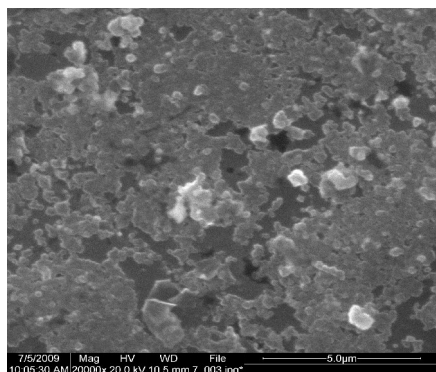


图 3 Nano-NiHCF/PB 电极的扫描电镜图

## 2.2 Nano-NiHCF/PB 制备条件的优化

通过比较电极表面 Nano-NiHCF/PB 表观浓度优化了制备复合膜的实验条件.包括溶液酸度、铁氰化钾浓度、EDTA 浓度和电位扫描范围等.电量值通过 0.10 mol/L KCl 中记录的循环伏安图 0.15 V 处还原峰下覆盖的面积进行积分求得,并扣除空白实验背景干扰.电沉积实验均在选定条件下沉积 20 圈.在优化的沉积条件下,所得电极在 KCl 中表现出最好的电化学响应(图 4(d)).

MHCF 沉积速度主要取决于其成核速度, EDTA 浓度过低则成核速率过快而生成疏松的 MHCF( $0.0$  或  $1.0 \times 10^{-3}$  mol/L). EDTA 浓度过高会减慢电沉积速率,使 MHCF 生成量降低( $3.0 \times 10^{-3}$  mol/L), EDTA 浓度为  $2.0 \times 10^{-3}$  mol/L 时表观浓度获最大值.

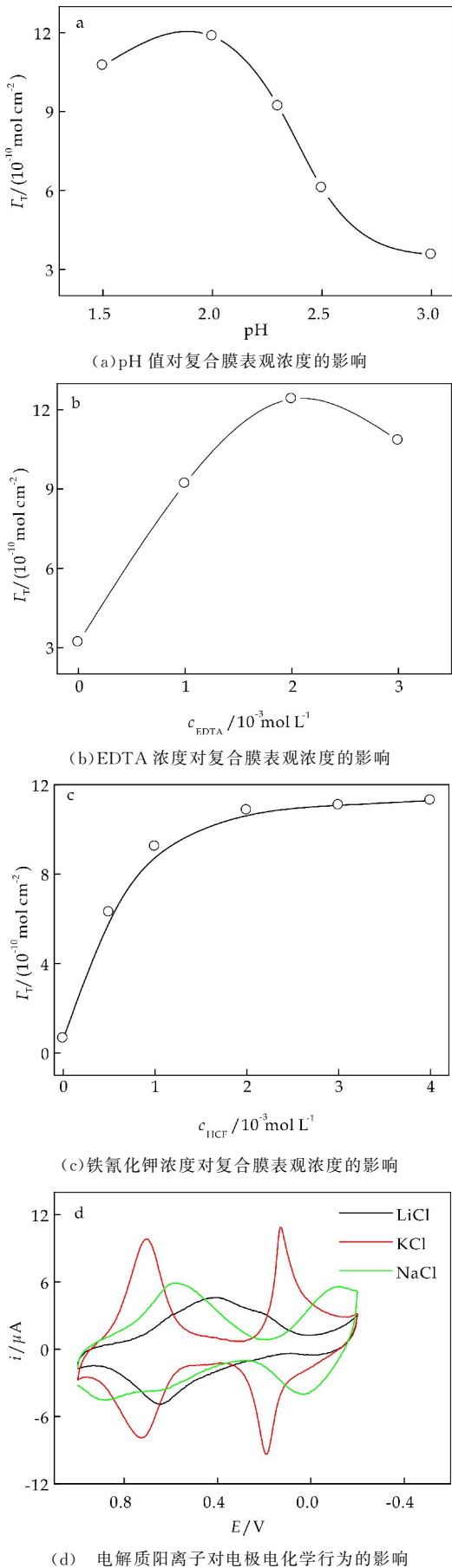


图 4 实验条件优化

2.3 Nano-NiHCF/PB/CCE 的电化学行为

图 5 为以 5 mV/s 的扫速记录的循环伏安图. 其中低电位( $P_1$ 、 $P_2$ )与高电位( $P_3$ 、 $P_4$ )处式量电位为 0.15 V 与 0.74 V, 阴、阳极峰电位分离为 38.0 mV 与 26.0 mV, 峰电流比值约为 1, 表明电极过程为可逆过程.

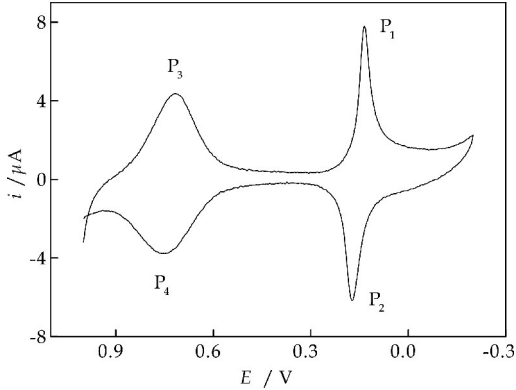
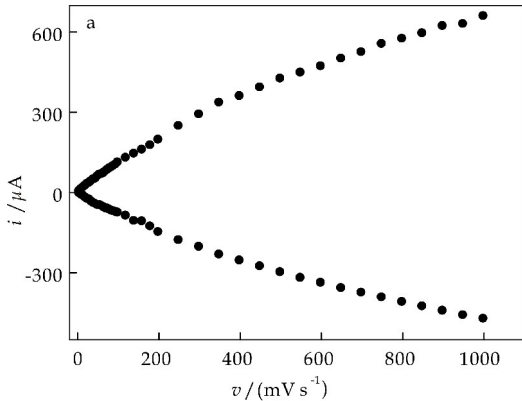


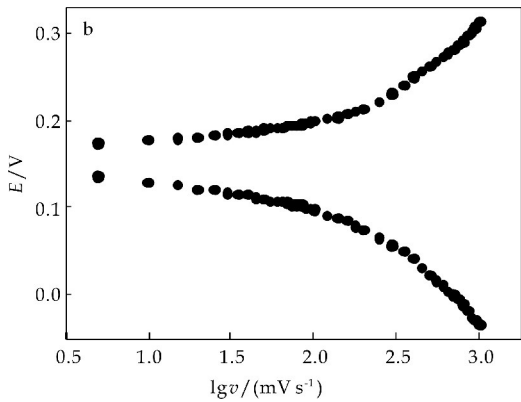
图 5 Nano-NiHCF/PB 修饰电极在 0.10 mol/L KCl 中的循环伏安图

图 6(a)考察了扫描速率与峰电流的关系, 图 6(b)以高电位处氧化还原峰为例研究了电极的动力学过程, 当  $v < 100$  mV/s 时阴、阳极峰电位分离  $\Delta E_p < 58$  mV (图 6(b)), 峰电流与扫描速率成正比 (图 6(c)), 表明此电极过程为一表面控制过程. 当扫描速率较高时, 峰电流与  $v^{1/2}$  成正比 (图 6(d)), 峰电位分离  $\Delta E_p > 200$  mV, 表明此时电极过程由对离子扩散控制. 根据 Laviron<sup>[14]</sup> 理论, 电子传递速率常数和电子转移系数分别为 0.48 与  $1.31 \text{ s}^{-1}$  ( $v$ : 450~800 mV/s).

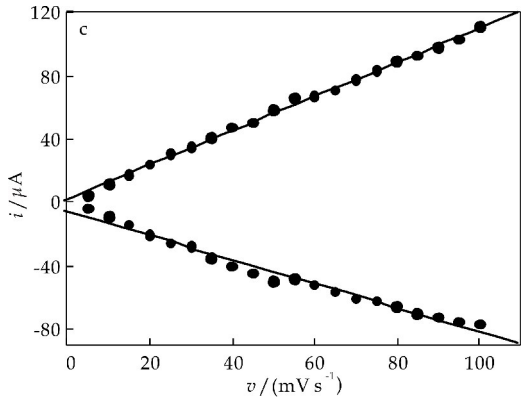
由支持电解质阳离子对电极电化学行为的影响发现, 在含有  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  的溶液中, Nano-NiHCF/PB 的式量电位按  $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$  的顺序朝正电位方向移动. 在含  $\text{K}^+$  溶液中峰电流最大, 峰形对称, 而在  $\text{Li}^+$  和  $\text{Na}^+$  溶液中, 电化学响应不明显, 氧化还原峰可逆性很差 (图 4(d)). 说明  $\text{Li}^+$  和  $\text{Na}^+$  水合半径较大 (2.37 Å 与 1.83 Å) 不易浸入 Nano-NiHCF/PB 的离子通道.



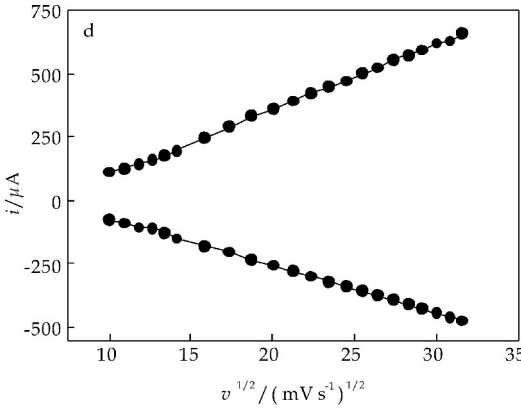
(a) 扫描速率与峰电流的关系



(b)扫描速率的对数与峰电位的关系



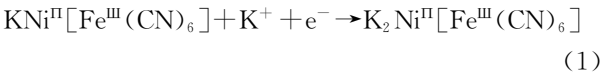
(c)扫描速率与峰电流的线性关系



(d)扫描速率的 1/2 次方与峰电流的线性关系

图 6 扫描速率对峰电流和峰电位的影响

$E^{0'}$  与  $\lg k$  线性斜率分别为 48.7 mV 与 54.7 mV,该值接近一电子、一质子的理论斜率 58.8 mV,说明 Nano-NiHCF/PB 的氧化还原过程中伴随着一个电子的传递和一个支持电解质阳离子的迁移,电极反应可表示为:



由计时安培实验求得扩散系数为  $2.45 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ (如图 7 所示),异相催化反应速率常数  $k_{\text{cat}}$  为  $1.6 \times 10^3 \text{ L/mol/s}$ (如图 8 所示).

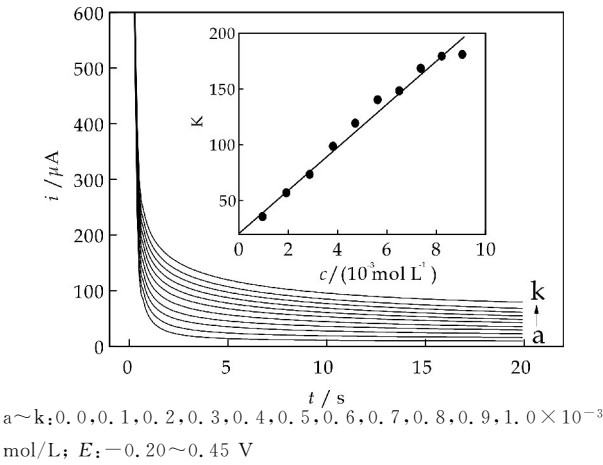


图 7 Nano-NiHCF/PB 的计时安培曲线 (插图为斜率与  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度的线性关系)

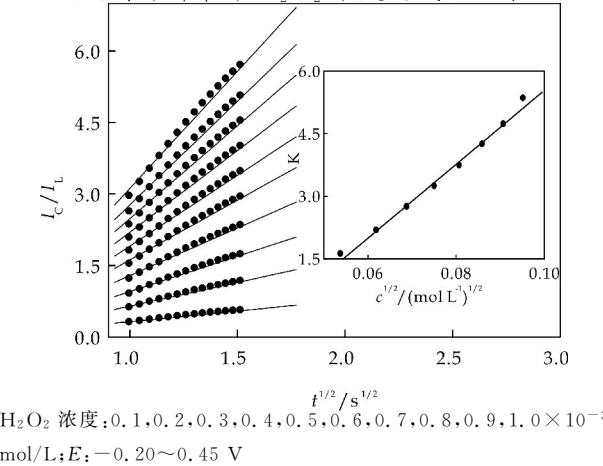


图 8 异相催化反应速率常数的测定 (插图为斜率与  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度 1/2 次方的线性关系)

#### 2.4 安培法检测 $\text{H}_2\text{O}_2$

采用循环伏安法(如图 9 所示)和动力学计时安培法(如图 10 所示)研究了修饰电极定量测定  $\text{H}_2\text{O}_2$  的分析性能. 图 10 为控制工作电位为  $-0.05 \text{ V}$ ,向不断搅拌的  $0.10 \text{ mol/L}$  PBS 中加入不同浓度  $\text{H}_2\text{O}_2$  的计时安培曲线. 结果表明,  $\text{H}_2\text{O}_2$  还原峰电流与其浓度在  $7.9 \times 10^{-6} \sim 2.3 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$  范围呈线性关系( $r=0.9987$ ),灵敏度为  $77.5 \mu\text{A}/\text{mmol/L}$ ,检出限为  $2.6 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$  ( $S/N=3$ ),响应时间小于 5 s. 将本法与文献结果<sup>[15-19]</sup>相比(如表 1 所示),Nano-NiHCF/PB/CCE 线性范围较宽且检出限较低.

表 1 修饰电极测定  $\text{H}_2\text{O}_2$  性能比较

| 电极种类               | 线性范围 / (mol/L)                               | 检出限 / (μmol/L) |
|--------------------|--|----------------|
| DPPA-rGO/AgNPs/GCE | $0.1 \times 10^{-3} \sim 4.1 \times 10^{-2}$ | 35             |
| DNA-Fe/CTS/GCE     | $1.0 \times 10^{-5} \sim 2.0 \times 10^{-3}$ | 3.0            |
| PNIPAN/GNPs        | $5.0 \times 10^{-7} \sim 2.0 \times 10^{-5}$ | 25             |
| AgNPs-CNF/GC       | $2.0 \times 10^{-5} \sim 1.4 \times 10^{-2}$ | 2.2            |
| GE-poly-CoTAPc     | $1.9 \times 10^{-5} \sim 1.9 \times 10^{-4}$ | 4.7            |
| Nano-NiHCF/PB      | $7.9 \times 10^{-6} \sim 2.3 \times 10^{-2}$ | 2.6            |



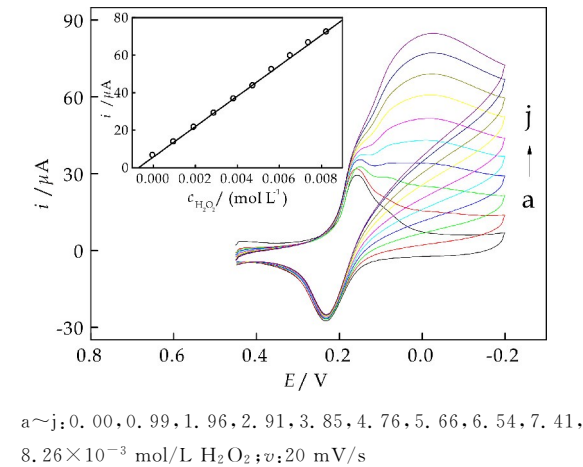


图 9 Nano-NiHCF/PB 加入  $\text{H}_2\text{O}_2$  前后的循环伏安响应(插图为峰电流与  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度的线性关系)

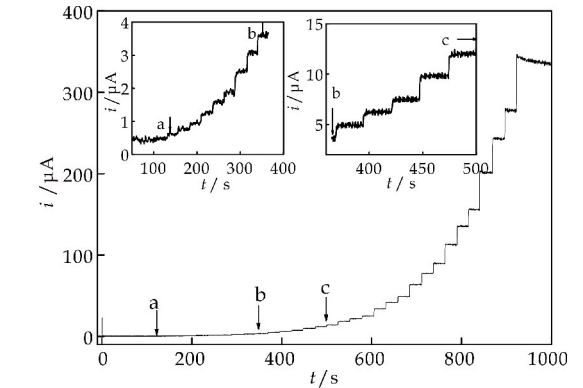


图 10 Nano-NiHCF/PB 的计时安培曲线  
(插图为 70~370 s 与 370~500 s)

2.5 样品分析

采用标准加入法对  $\text{H}_2\text{O}_2$  样品进行测定,结果如表 2 所示.本传感器对实际样品的相对标准偏差小于 3%,回收率在 97.4%~103.2%之间,说明此传感器可用于实际样品的测定.

| 表 2 $\text{H}_2\text{O}_2$ 消毒液中 $\text{H}_2\text{O}_2$ 的分析结果 |               |                               |                               |           |                 |
|--|---------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------|-----------------|
| 原始值<br>/( $\mu\text{mol/L}$ )                                | R. S. D<br>/% | 加标量<br>/( $\mu\text{mol/L}$ ) | 测得值<br>/( $\mu\text{mol/L}$ ) | 回收率<br>/% | R. S. D.<br>n=3 |
| 20.0   | 1.5           | 10.00                         | 30.34                         | 101.7     | 1.5             |
| 20.0   |               | 20.00                         | 39.48                         | 97.4      | 2.4             |
| 20.0   |               | 30.00                         | 50.37                         | 101.8     | 1.7             |
| 50.0   | 1.1           | 20.00                         | 71.62                         | 103.2     | 1.6             |
| 50.0   |               | 30.00                         | 79.28                         | 98.6      | 1.8             |
| 50.0   |               | 50.00                         | 99.76                         | 99.5      | 2.3             |

3 结论

在 EDTA 存在的条件下,采用电化学方法制备了均匀致密的 Nano-NiHCF/PB 复合膜,研究了该电极的电化学性质及电催化活性.实验表明,此传感器具有稳定性好、成本低且制备简单等优点,对  $\text{H}_2\text{O}_2$  表现出很好的电催化活性与测定稳定性,线性范围为  $7.9 \times 10^{-6} \sim 2.3 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ ,灵敏

度为  $77.5 \mu\text{A}/\text{mmol/L}$ ,检出限为  $2.6 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ ,响应时间小于 5 s,可用于实际样品中  $\text{H}_2\text{O}_2$  的快速测定.

参考文献

[1] 陈 静,熊惠之,喻湘华,等.聚吡咯/普鲁士蓝复合材料合成及其对  $\text{H}_2\text{O}_2$  的检测[J].武汉工程大学学报,2018,40(2):161-164.

[2] 李婷婷,何 帆,蒋丹枫,等.多金属普鲁士蓝类化合物亚铁氰化铜镍钴对铈离子的吸附[J].材料导报,2016,30(11):71-76.

[3] Wang H,Xu E Z,Yu S M,et al.Reduced graphene oxide-anchored manganese hexacyanoferrate with low interstitial  $\text{H}_2\text{O}$  for superior sodium-ion aatteries[J].Applied Materials and Interfaces,2018,40(10):34 222-34 229.

[4] 杨 辉,黎演明,黄 慨,等.钴锌双金属氰化物/戊二酸锌复合催化剂催化  $\text{CO}_2$  与环氧丙烷的共聚反应[J].高分子材料科学与工程,2014,30(6):25-28.

[5] Zhang M,Yang Y,Chen L B.Preparation of crown ether complexing highly active double metal cyanide catalysts and copolymerization of  $\text{CO}_2$  and propylene oxide[J].Chinese Journal of Catalysis,2015,36(8):1 304-1 311.

[6] 李春香,邱喜阳,周建红,等.电化学法制备电还原的氧化石墨烯-铁氰化镍修饰电极检测亚硝酸根[J].分析试验室,2014,33(11):1 241-1 244.

[7] 赵鸿彩,张 璞,李社红,等.铁氰化钴修饰石墨烯平面电极对过氧化氢的传感作用[J].分析化学,2017,45(6):830-836.

[8] Kumar A V N,Joseph J.New Zn-NiHCF hybrid electrochemically formed on glassy carbon: observation of thin layer diffusion during electro-oxidation of hydrazine[J].Journal of Physical Chemistry:C,2015,119(1):296-304.

[9] Tsionsky M,Gun J,Glezer V,et al.Sol-gel-derived ceramic-carbon composite electrodes: Introduction and scope of applications[J].Analytical Chemistry,1994,66(10):1 747-1 753.

[10] Yu H,Song S W,Lian Y Y,et al.Electrochemical preparation of copper hexacyanoferrate nanoparticles under the synergic action of EDTA and  $\text{HAuCl}_4$ [J].Journal of Electroanalytical Chemistry,2010,650(1):82-89.

[11] Day P,Herren F,Ludi A,et al.Valence delocalization in Prussian blue  $\text{FeIII}_4[\text{FeII}(\text{CN})_6]_3 \cdot \text{XD}_2\text{O}$ , by polarized neutron diffraction[J].Helvetica Chimica Acta,1980,63(1):148-153.

[12] 李琳娜,姜涛钦,杨慧中.基于聚苯胺/氧化钴的磷酸根修饰电极研究[J].传感器与微系统,2015,34(6):64-66.

[13] 汤伟伟,李 斯,龚俊波.有机晶体成核分子机理研究进展[J].化学工业与工程,2018,35(3):2-11.

\* 文章编号:2096-398X(2019)04-0090-06

# SnS<sub>2</sub> 纳米片的可控合成及电化学性能研究

殷立雄, 蔺 英, 宋佳琪, 李慧敏, 白培杰

(陕西科技大学 材料科学与工程学院 陕西省无机材料绿色制备与功能化重点实验室, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**以五水合四氯化锡( $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )和硫代乙酰胺( $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ )为原料,无水乙醇和去离子水作为溶剂,采用溶剂热法制备出  $\text{SnS}_2$  纳米片.采用 XRD、SEM、TEM、电化学性能测试等测试手段对产物的物相、形貌进行表征,研究了不同溶剂及其比例对  $\text{SnS}_2$  形貌及电化学性能的影响.结果表明,当以无水乙醇和去离子水作为混合溶剂(溶剂比例: $V_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}:V_{\text{H}_2\text{O}}=2:3$ )时,所制备的  $\text{SnS}_2$  结晶性明显增强,分散性较好,纳米片尺寸明显减小.将其用作锂离子电池负极材料,在  $100\text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  电流密度下测其循环性能,首次充放电容量可达到  $1\,504/875.9\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,100 圈循环后,容量稳定在  $370.04\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,表现出良好的电化学性能.

**关键词:**溶剂热;  $\text{SnS}_2$ ; 电化学性能; 锂离子电池

**中图分类号:**TB 43                      **文献标志码:**A

## Study on controllable synthesis and their electrochemical properties of $\text{SnS}_2$ nanosheets

YIN Li-xiong, LIN Ying, SONG Jia-qi, LI Hui-min, BAI Pei-jie

(School of Materials Science and Engineering, Shaanxi Key Laboratory of Green Preparation and Functionalization for Inorganic Materials, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:**In this study,  $\text{SnS}_2$  nanosheets were successfully synthesized by solvothermal method with  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , thioacetamide as main raw materials, distilled water and absolute ethanol as solvent. Structural and morphological of different samples were characterized by X-ray, scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The effect of different solvents and ratios on the morphology and electrochemical properties of  $\text{SnS}_2$  were investigated. The result shows that  $\text{SnS}_2$  nanosheets (solvent ratio:  $V_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}:V_{\text{H}_2\text{O}}=2:3$ ) has superior crystallinity and dispersibility, the size of nanosheets significantly reduced. When used as anode for lithium ion batteries,  $\text{SnS}_2$  nanosheets exhibit a very high initial discharge and charge capacity of  $1\,504$  and  $875.9\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , and can remain a reversible capacity of  $370.04\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  at  $100\text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  after 100 cycles, displaying a superior electrochemical properties.

**Key words:**solvothermal method;  $\text{SnS}_2$ ; electrochemical properties; lithium ion battery

\* 收稿日期:2019-02-24  
基金项目:国家自然科学基金项目(51772178); 陕西省教育厅服务地方专项科研计划项目(17JF004)  
作者简介:殷立雄(1974—),男,甘肃临洮人,教授,博士,研究方向,功能薄膜及纳米材料

## 0 引言

21 世纪,人类为了追求高速的发展和经济效益,不合理地开发利用自然资源,导致煤炭、石油、天然气等不可再生资源日渐枯竭,酿成了全球性的环境污染和生态破坏,对人类的生存和发展构成了影响深远的威胁<sup>[1,2]</sup>. 因此,发展高效便捷的储能技术和清洁能源以满足人类的能源需求、缓解能源危机和环境压力已成为社会发展的趋势. 锂离子电池由于具有高能量密度、功率密度、自放电小、无记忆效应、长循环稳定性、环境友好等优点被广泛应用于便携式电子设备、混合动力汽车、智能电网等领域<sup>[3]</sup>.

目前,商用锂离子电池负极材料为石墨材料,但是其较低的理论容量(372 mAh · g<sup>-1</sup>)难以满足人们对高容量电池的追求<sup>[4,5]</sup>,这就要求人们开发具有更高性能的电极材料. 近年来,过渡金属硫化物由于其独特的层状结构(SnS<sub>2</sub>、SnS、VS<sub>2</sub>、MoS<sub>2</sub>等)、较高的理论容量而迅速成为研究热点. 其中,SnS<sub>2</sub> 具有较高的理论容量(645 mAh · g<sup>-1</sup>)和较大的层间距(0.59 nm),有利于在充放电过程中的锂离子的脱嵌<sup>[4,6,7]</sup>. 而且,SnS<sub>2</sub> 具有 CdI<sub>2</sub> 型分层结构,每个层面由锡原子和硫原子组成 S-Sn-S 的三明治结构,其中锡夹在硫中间,硫在两侧,层与层之间由弱的范德华力连接<sup>[8]</sup>. SnS<sub>2</sub> 作为锂离子电池负极材料具有很大的研究潜力.

但不可避免的是,将 SnS<sub>2</sub> 作为负极材料应用于电池中,在充放电过程中较大的体积膨胀会导致 SnS<sub>2</sub> 的粉化,结构坍塌,甚至是从集流体上脱落,造成结构的不稳,从而导致其在循环过程中容量衰减过快,具有较差的循环稳定性<sup>[9,10]</sup>. 另一方面,其较差的导电性,使其具有较低的倍率性能<sup>[4,11]</sup>. 针对上述问题,研究者们使用了各种方法进行改性研究. 一方面,研究者们通过制备纳米材料、特殊形貌的调控,例如 SnS<sub>2</sub> 纳米片<sup>[12]</sup>,纳米花<sup>[13]</sup>等;另一方面,将其与碳材料复合来提升其电化学性能. Jiefu Yin 等<sup>[14]</sup>制备出的 SnS<sub>2</sub>/RGO 复合物,在 0.2 C 电流密度下循环 60 圈,其首次可逆容量可达到 1 032 mAh · g<sup>-1</sup>,循环后容量达到 564 mAh · g<sup>-1</sup>.

大多数合成中,在没有添加剂或表面活性剂的情况下,很难控制形貌<sup>[15]</sup>,而溶剂热法被认为是合成具有可控尺寸和形态的晶体的最有效途径之一<sup>[16]</sup>. 因此,本研究中,采用不同溶剂并研究了不同比例对 SnS<sub>2</sub> 微观形貌和电化学性能的影响. 研

究发现,当以无水乙醇和去离子水作为混合溶剂(溶剂比例:V<sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH</sub> : V<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 2 : 3),将其用作锂离子电池负极材料,在 100 mA · g<sup>-1</sup> 电流密度下测其循环性能,首次充放电容量可达到 1 504/875.9 mAh · g<sup>-1</sup>,100 圈循环后,容量稳定在 370.04 mAh · g<sup>-1</sup>,第二圈充放电以后,S-3 样品的库伦效率保持在 96.18% 以上,作为 LIBs 的负极材料表现出优异的电化学性能,具有极大的应用潜力.

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

实验中采用的原材料有:五水合氯化锡(分析纯)、硫代乙酰胺(分析纯)、乙醇(分析纯)、去离子水.

### 1.2 SnS<sub>2</sub> 的制备

首先将 2 mmol 的 TAA 加入到 50 mL 不同溶剂中:去离子水、无水乙醇以及去离子水和无水乙醇的混合溶液(溶剂比例:V<sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH</sub> : V<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 2 : 3)进行磁力搅拌使其完全溶解,得到溶液 A,随后按照摩尔比  $n(\text{TAA}) : n(\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 2 : 1$  加入锡源 SnCl<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O 至溶液 A 中然后磁力搅拌使其完全溶解得到溶液 B,将混合溶液 B 分别移至容积为 100 mL 的聚四氟乙烯微波水热内衬中,分别密封水热釜的内衬后置于微波萃取消解仪中,在 180 °C 的反应温度下反应 2 h,待反应结束,自然冷却到室温后取出反应釜,分别用无水乙醇和去离子水反复离心洗涤数次得到产物,并将产物在 60 °C、12 h 条件下真空干燥,收集产物,溶剂为去离子水、无水乙醇以及 V<sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH</sub> : V<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 2 : 3 所得样品分别命名为 S-1,S-2,S-3,进一步做表征测试.

### 1.3 电池组装与表征测试

#### 1.3.1 电池组装

将制备的电极片作为正极,锂片作为负极,在真空手套箱(水和氧气含量 < 0.5 ppm)中分别放置负极壳,弹片,垫片,锂片,滴加 0.15 mL LiPF<sub>6</sub> 电解液,待隔膜将电解液吸收后,再在隔膜上滴加同样体积的电解液,放置制备的电极片,正极壳,然后置于手动封装机上密封,得到 CR2032 纽扣电池.

#### 1.3.2 表征测试

采用日本 Rigaku 公司生产的 X 射线衍射仪(D/max2200PC 型 X-Ray Diffractometer,采用 Cu 靶,K $\alpha$  射线( $\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$ ),扫描的角度范围为

10~70)对样品的晶相组成和物相定性测定.采用场发射扫描电子显微镜 SEM(S-4800)观察样品的微观形貌.采用透射电子显微镜(TEM)观察形貌以及晶格条纹间距分析.

### 1.4 电化学性能测试

#### 1.4.1 恒流充放电测试

将制备好的 CR-2032 纽扣电池放置两天后进行电化学性能的测试.本论文采用深圳市新威新能源技术有限公司的型号为 BST-5V/50 mA 的高精度电池测试系统,对电池进行多次恒流充放电测试,电池的测试电压范围为 0.01~3 V,设置工部为:搁置 10 min,恒流放电至 0.01 V,恒流充电至 3 V,进行多次循环.

#### 1.4.2 循环伏安测试(CV)

循环伏安曲线可以用来研究电极材料在充放电过程中发生的氧化还原反应和可逆程度,进而可以对充放电程度进行评估.测试的电压范围为 0.01~3 V,扫描速度为 0.1 mV/S.

#### 1.4.3 电化学阻抗谱测试(EIS)

EIS 即通过测量阻抗随正弦波频率的变化,进而分析电化学反应过程中所产生的各类型的阻抗值,例如欧姆阻抗、电解液阻抗、SEI 膜阻抗、电荷转移阻抗等.测试的频率范围为 0.01~10<sup>5</sup> Hz,还可以通过拟合低频区的曲线计算离子扩散系数,了解更多电极反应动力学的信息.

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构与形貌表征

图 1 展示了不同溶剂及其两者不同比例( $V_{C_2H_5OH} : V_{H_2O} = 2 : 3$ )条件下制备的产物的 XRD 图谱.从图 1 可以看到,所有的衍射峰都能被索引到  $SnS_2$  的标准卡片(PDF. 23-0677),并且没有出现其他的杂峰.这证明了该制备方法可以成功的合成纯相的  $SnS_2$  负极材料.但是,S-1 和 S-2 样品相比于 S-3 样品,S-3 样品的衍射峰的强度变高,峰形越来越尖锐,说明所合成的样品结晶性越来越强.S-3 样品的所有衍射峰都呈现出更高的结晶性,说明了 S-3 样品的形貌结构相对于其他两个样品规整度高很多,可能也会导致其电化学性能有较高的提升.这证明了不同的溶剂及其比例对制备的产物  $SnS_2$  的结晶性有较大的影响.为了证明不同溶剂及不同比例对材料的结构形貌的影响,进一步进行了扫描电镜(SEM)的测试.

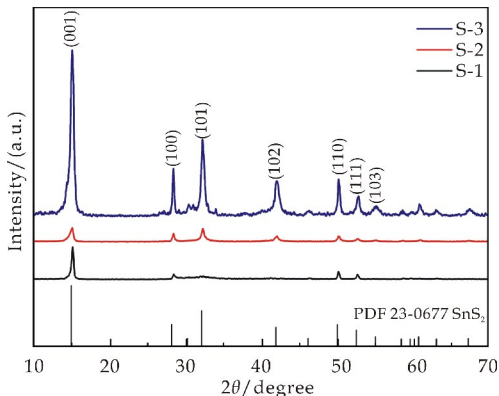


图 1 不同溶剂及其不同比例所制备的  $SnS_2$  负极材料的 XRD 图谱

图 2 是不同溶剂及不同比例所得产物的 SEM 图.从图 2(a)可以清楚地看出,以去离子水为溶剂时,可以观察到 S-1 样品的形貌为圆形纳米片,并且圆形纳米片的直径和厚度大约为 80 nm 和 40 nm,但是纳米片有一定程度团聚,不利于电子和离子的迁移.从图 2(b)可以看出,以无水乙醇为溶剂,S-2 样品微观形貌结构主要是由厚度大约为 100 nm 的纳米片自组装的多级纳米花球,而且多级纳米花球的分散性较好,花球的组装很规则很完整.从图 2(c)可以看出,当  $V_{C_2H_5OH} : V_{H_2O} = 2 : 3$  时,S-3 样品的形貌主要是由片状自组装形成的 3D 纳米花结构,其纳米片的尺寸大约为 20 nm,薄纳米片组装的 3D 纳米花具有较大的比表面积,能够为电子和离子的传输提供通道,并且与电解液能够有较大的接触面积,缩短了锂离子的扩散距离,有利于电化学反应的进行.所以样品形貌的差异将对其电化学性能产生显著影响.

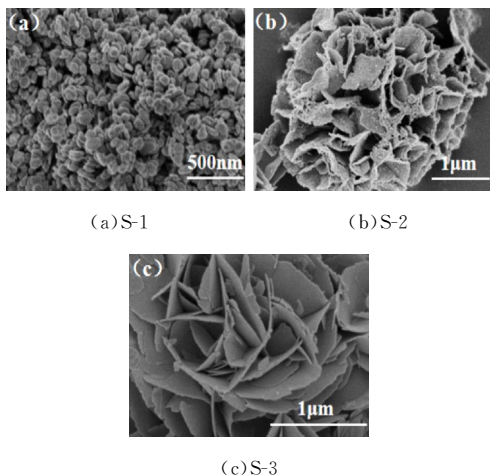


图 2 不同溶剂及不同比例所得产物的 SEM 图

图 3 是不同溶剂及不同比例所得产物的 TEM



和 HRTEM 图. 如图 3(a)所示,S-1 样品的 TEM 图证明了其形貌是圆形的纳米片,且纳米片的尺寸约为 80 nm,这与 SEM 图中的结果是相一致的. 图 3(b)是 S-1 样品的 HRTEM 图,从图中可以看到 S-1 样品的晶格条纹间距是 0.32 nm,对应于(100)晶面的晶面间距,这与 XRD 中测试结果也是一致的. 图 3(c)显示出 S-2 样品的微观结构形貌是多级纳米花,且单元的纳米片的厚度与 SEM 图中的尺寸也基本一样,通过 HRTEM 图(图 3(d))看到出现了两个不同的晶格间距,这两个晶格间距(0.28 nm 和 0.21 nm)分别对应于 XRD 中的(101)和(102)晶面.

图 3(e)显示出 S-3 样品形貌的基本单位为片状结构,结合 SEM 中的表征,可以准确的证明 S-3 样品的形貌为片状自组装的 3D 花状结构,通过 HRTEM 图 3(f)可以明显的看到其晶格条纹间距为 0.28 nm 和 0.32 nm,分别对应于 SnS<sub>2</sub> 物相的(101)和(100)晶面,进一步证明了其物相为 SnS<sub>2</sub>,且形貌通过不同的溶剂及其比例调控由圆形薄片改变为片状自组装的 3D 花状结构. 综上所述,TEM 与 HRTEM 的结果与 XRD 和 SEM 的结果是相互印证的,这说明了通过选用不同溶剂以及调控乙醇与水的比例,可以改变 SnS<sub>2</sub> 的微观结构形貌,从而对锂离子电池的电化学性能产生影响.

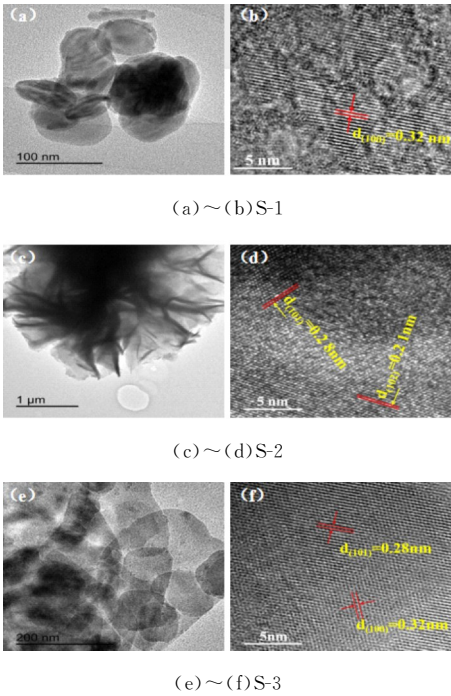


图 3 不同溶剂及不同比例所得产物 TEM 和 HRTEM 图

S-1,S-2,S-3 这三个样品的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附曲线如图 4 所示. 从图 4 可以看出,其是一种 H3 型滞后回线的 IV 曲线,S-1,S-2,S-3 的比表面积分别为 20.577 4 m<sup>2</sup>/g、21.907 9 m<sup>2</sup>/g 和 30.107 5 m<sup>2</sup>/g. 因此,与 S-1 和 S-2 相比,S-3 是由薄纳米片组装的 3D 纳米花具有大的比表面积,较大的比表面积和 3D 的结构使得电极材料与电解液能够有较大的接触面积,缩短了锂离子和电子的扩散路径,有利于电化学反应的进行. 因此,S-3 负极的电化学性能可能被进一步显著的提高.

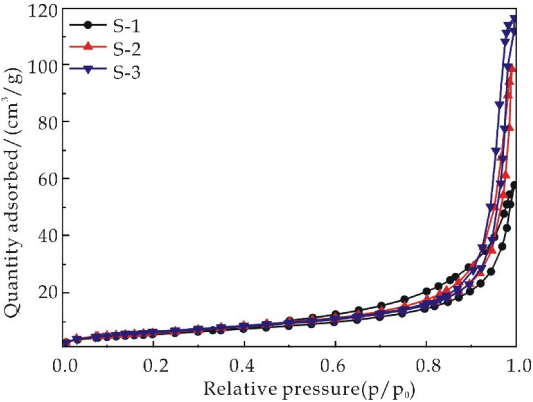


图 4 不同溶剂及不同比例所得产物的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温曲线

2.2 电化学性能测试

为了确定 S-1,S-2,S-3 这三个样品的储锂性能,分别将这三个样品在 100 mA · g<sup>-1</sup> 电流密度下测其循环性能. 如图 5 所示,在首次充放电的过程中,S-1、S-2 和 S-3 样品的首次放电容量分别为 817.5 mAh · g<sup>-1</sup>,1 208.7 mAh · g<sup>-1</sup> 和 1 504 mAh · g<sup>-1</sup>,三个样品的首次库伦效率分别为 71.9 %、56.3 % 和 58.2 %. 循环 100 圈后其可逆容量分别保持在 155 mAh · g<sup>-1</sup>,295 mAh · g<sup>-1</sup> 和 370 mAh · g<sup>-1</sup>,从第二圈充放电以后 S-3 样品的库伦效率保持在 96.18 % 以上. 从图中可以明显地看出,S-3 样品的可逆容量高于 S-2 和 S-1 样品,其循环的稳定性很好,这与它的多级纳米结构有直接的关系,薄纳米片组装的 3D 纳米花具有较大的比表面积,能够为电子和离子的传输提供通道,并且与电解液能够有较大的接触面积,缩短了锂离子的扩散距离,有利于电化学反应的进行<sup>[4]</sup>.

倍率性能是 LIBs 实际应用要考虑的另一个重要因素,因此将这三个样品分别在 50~1 000 mA · g<sup>-1</sup> 的电流密度下进行倍率性能测试,如图 6 所示. 很明显地可以看到,S-3 样品在大电流密度下能保持较高的可逆容量,S-3 样品在 500 mA · g<sup>-1</sup>、800 mA · g<sup>-1</sup> 和 1 000 mA · g<sup>-1</sup> 电流密度下可逆容量分别为 382.4 mAh · g<sup>-1</sup>,325.4 mAh · g<sup>-1</sup> 和 286.9 mAh · g<sup>-1</sup>,而 S-1 和 S-2 样品在 800 mA · g<sup>-1</sup> 和 1 000 mA · g<sup>-1</sup> 电

流密度下可逆容量分别仅为 209 mAh · g<sup>-1</sup> 和 167.9 mAh · g<sup>-1</sup>, 229.6 mAh · g<sup>-1</sup> 和 187.7 mAh · g<sup>-1</sup>. 这说明了 S-3 样品在大电流密度下具有较好的容量保持率以及结构稳定性, 主要是由于 3D 结构在一定程度上可以缓冲体积膨胀, 保证结构的稳定性, 同时有利于电子和离子迁移, 促使电化学反应动力学正常进行等.

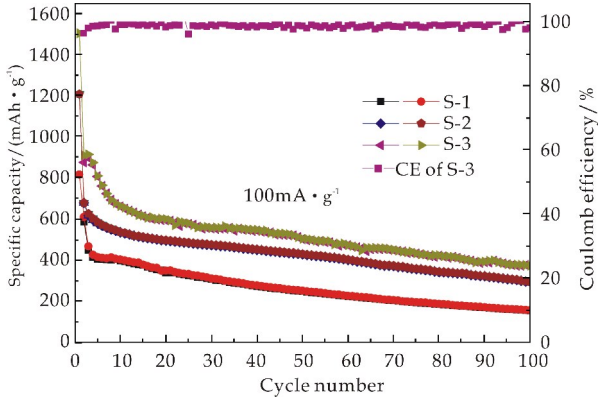


图 5 不同溶剂及不同比例所得产物的循环性能图

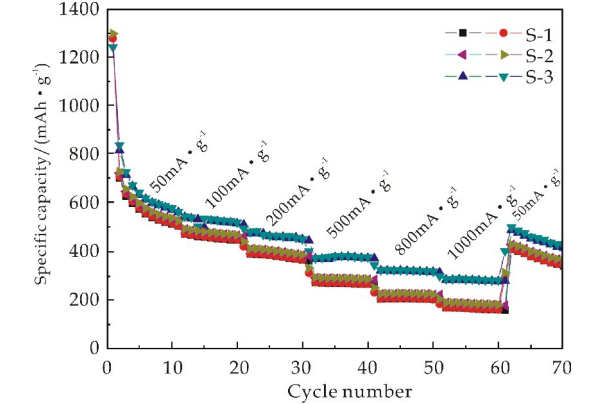


图 6 不同溶剂及不同比例所得产物的倍率性能图

图 7 是 S-3 样品循环前三圈的 CV 曲线. 从图 7 可以看到, 在第一圈的充放电过程中出现 3 个还原峰和 2 个氧化峰, 位于 ~1.97 V 的还原峰主要是 Li<sup>+</sup> 插入 SnS<sub>2</sub> 的层间发生的插层反应, 如反应 (1) 所示, 此反应过程没有物相改变, 在之后的循环过程中此峰消失<sup>[17]</sup>. 位于 ~0.98 V 的还原峰对应于转换反应, 主要生成金属 Sn 和 Li<sub>2</sub>S, 这个过程还伴随着 SEI 膜的生成和其他的副反应, 这步反应会产生较大的不可逆容量, 这也是可逆容量损失的主要原因. 而位于 ~0.1 V 的还原峰归因于金属 Sn 与 Li<sup>+</sup> 的合金化反应生成 Li<sub>x</sub>Sn 合金<sup>[18]</sup>. 两个氧化峰 0.54 V 和 1.60 V 主要对应于去合金化反应以及氧化反应生成产物 SnS<sub>2</sub>. 在随后的第 2、3 圈循环过程中, 转换反应和合金化反应的峰分别位于 1.33 V 和 0.25 V, 与第一圈相比, 峰位置移向高电位, 这主要是由于在第一圈放电过程中产生的 SEI 膜引起的<sup>[3,19]</sup>. 而且, 几乎所有的氧化还原峰

能很好的的重叠, 说明了 S-3 负极材料具有优异的电化学稳定性和结构稳定性.

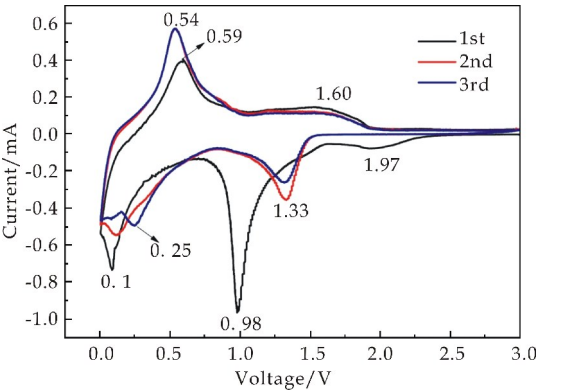
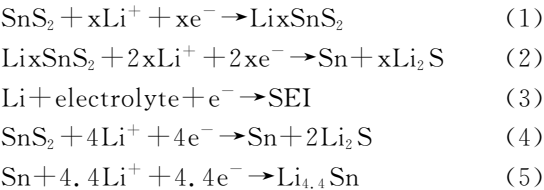


图 7 溶剂体积比为 V<sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH</sub> : V<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 2 : 3 条件下所得 S-3 的 CV 曲线

图 8 为溶剂体积比 V<sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH</sub> : V<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 2 : 3 条件下制备的 S-3 负极材料分别循环 3 圈和 100 圈后在频率范围为 100 KHZ~0.01 HZ 测试的奈奎斯特曲线阻抗数据, 主要是为了表征循环后的电池材料参与电化学反应后的阻抗数值. 从图 8 可以看出, EIS 曲线是由高频区的半圆和低频区的斜线组成的, 半圆对应 SEI 膜电阻和电荷转移电阻, 并且斜线与锂离子在活性材料中的扩散行为有关. 从图 8 可以看出, 与循环 3 圈后的半圆区直径相比, 循环 100 圈后的半圆直径明显增大, 这主要是由于 S-3 样品在充放电过程中本身产生的体积膨胀, 导致其结构受到一定程度的破坏, 锂离子和电子迁移受到了部分阻碍, 因此, 与第三圈相比, 循环 100 圈后的电荷转移阻抗增大.

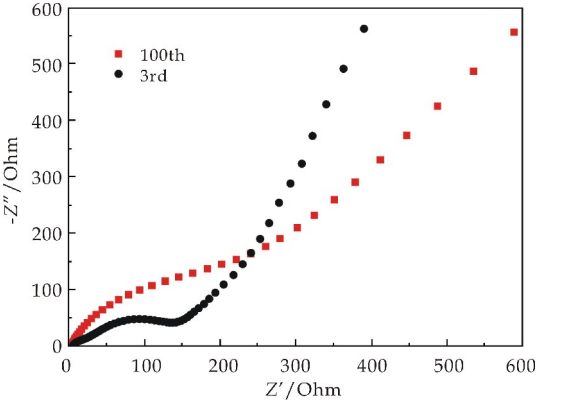


图 8 溶剂体积比为 V<sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH</sub> : V<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 2 : 3 条件下所得 S-3 的分别循环 3 圈和 100 圈后的 EIS 曲线

### 3 结论

本文采用溶剂热法制备了纯相的 SnS<sub>2</sub> 负极材料. 当无水乙醇和去离子水作为混合溶剂( $V_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} : V_{\text{H}_2\text{O}} = 2 : 3$ )时, SnS<sub>2</sub> 具有较好的结晶性以及超薄的片层厚度. 通过对比电化学性能发现, S-3 样品在  $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  电流密度下循环 100 圈后, 容量稳定在  $370.04 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 与 S-1 和 S-2 相比, 具有较好的可逆容量和容量保持率, 结构的稳定性较好. 由此说明, SnS<sub>2</sub> 作为电极材料, 将在电池领域具有非常可观的应用前景.

### 参考文献

- [1] 童忠良, 张淑谦, 杨京京. 新能源材料与应用[M]. 北京: 国防工业出版社, 2008: 18-25.
- [2] Kisuk Kang, Ying Shirley Meng, Julien Bréger, et al. Electrodes with high power and high capacity for rechargeable lithium batteries[J]. Science, 2006, 311(5 763): 977-980.
- [3] Che Ya Wu, Hao Yang, Cheng Yu Wu, et al. Flower-like structure of SnS with N-doped carbon via polymer additive for Lithium-ion battery and sodium-ion battery[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 750: 23-32.
- [4] Lixiong Yin, Ruliang Cheng, Qiang Song, et al. Construction of nanoflower SnS<sub>2</sub> anchored on g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets composite as highly efficient anode for lithium ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2019, 293: 408-418.
- [5] Caitian Gao, Lei Li, Abdul Rahman O Raji, et al. Tin disulfide nanoplates on graphene nanoribbons for full lithium ion batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 48(7): 26 549-26 556.
- [6] Peng Zhou, Xiao Wang, Wenhao Guan, et al. SnS<sub>2</sub> nanowall arrays toward high-performance sodium storage[J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(8): 6 979-6 987.
- [7] Tae Joon Kim, Chunjoong Kim, Dongyeon Son, et al. Novel SnS<sub>2</sub>-nanosheet anodes for lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2007, 167(2): 529-535.
- [8] J Johny, S Sepulveda Guzman, B Krishnan, et al. Facile and fast synthesis of SnS<sub>2</sub> nanoparticles by pulsed laser ablation in liquid[J]. Applied Surface Science, 2018, 435: 1 285-1 295.
- [9] Yang Liu, Yongzhen Yang, Xuzhen Wang, et al. Flexible paper-like free-standing electrodes by anchoring ultrafine SnS<sub>2</sub> nanocrystals on graphene nanoribbons for high-performance sodium ion batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 18(9): 15 484-15 491.

- [10] Yong Jiang, Min Wei, Jinkui Feng, et al. Enhancing the cycling stability of Na-ion batteries by bonding SnS<sub>2</sub> ultrafine nanocrystals on amino-functionalized graphene hybrid nanosheets[J]. Energy & Environmental Science, 2016, 9: 1 430-1 438.
- [11] Lixiong Yin, Simin Chai, Jianfeng Huang, et al. Preparation and enhanced lithium-ion storage performance of 3D network-like SnS<sub>2</sub> anode[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 727: 1 006-1 013.
- [12] Yong Jiang, Yazhi Feng, Baojuan Xi, et al. Ultrasmall SnS<sub>2</sub> nanoparticles anchored on well-distributed nitrogen-doped graphene sheets for Li-ion and Na-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 27(4): 10 719-10 726.
- [13] Peng Chen, Yun Su, Hong Liu, et al. Interconnected tin disulfide nanosheets grown on graphene for li-ion storage and photocatalytic applications[J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2013, 22(5): 12 073-12 082.
- [14] Jiefu Yin, Huaqiang Cao, Zhongfu Zhou, et al. SnS<sub>2</sub>@reduced graphene oxide nanocomposites as anode materials with high capacity for rechargeable lithium ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(45): 23 963-23 970.
- [15] Lixiong Yin, Simin Chai, Jianfeng Huang, et al. Influence of solvent on the structure and electrochemical performances of Sn-based anode for lithium-ion battery[J]. Ceramics International, 2017, 43(15): 12 667-12 674.
- [16] Jingjing Wang, Chao Luo, Jianfeng Mao, et al. Solid-state fabrication of SnS<sub>2</sub>/C nanospheres for high-performance sodium ion battery anode[J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2015, 21(7): 11 476-11 481.
- [17] Gang Wang, Jun Peng, Lili Zhang, et al. Two-dimensional SnS<sub>2</sub>@PANI nanoplates with high capacity and excellent stability for Lithium-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 7(3): 3 659-3 666.
- [18] Bin Luo, Yuxiang Hu, Xiaobo Zhu, et al. Controllable growth of SnS<sub>2</sub> nanostructures on nanocarbon surfaces for Lithium-ion and Sodium-ion storage with high rate capability[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 6(4): 1 462-1 472.
- [19] Xunhui Xiong, Chenghao Yang, Guanhua Wang, et al. SnS nanoparticles electrostatically anchored on three-dimensional n-doped Graphene as an active and durable anode for sodium Ion batteries[J]. Energy & Environmental Science, 2017, 10(8): 1 757-1763.

【责任编辑: 蒋亚儒】

\* 文章编号:2096-398X(2019)04-0096-05

# 合金成分对铝合金直接氧化生长过程的影响

张 佩,南小叶,刘 康,方 园,朱建锋

(陕西科技大学 材料科学与工程学院 陕西省无机材料绿色制备与功能化重点实验室,陕西 西安 710021)

**摘 要:**为了控制熔融铝合金直接氧化法制备  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  复合材料的氧化生长,本文通过热重分析实验,研究了高温下引入 Mg、Zn、Cu 等合金组分对 Al-Si 合金直接氧化生长过程的影响.结果表明,Zn、Mg 元素同时引入对氧化生长过程产生阻碍,造成生长孕育期延长,生长速率降低,5Zn-5Mg 合金的生长速率仅有 5Zn 合金的三分之一;而 Cu 的引入有助于改善金属和陶瓷相间的润湿特性,缩短铝合金氧化生长孕育期,促进复合材料的氧化生长,改善材料微观结构.  
**关键词:** $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  复合材料;直接氧化;热重分析;合金组分  
**中图分类号:**TB321 **文献标志码:**A

## Effect of alloy component on directed oxidation process of molten aluminum alloy

ZHANG Pei, NAN Xiao-ye, LIU Kang, FANG Yuan, ZHU Jian-feng

(School of Materials Science and Engineering, Shaanxi Key Laboratory of Green Preparation and Functionalization for Inorganic Materials, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:** The effect of Mg, Zn, Cu on Al-Si alloy directed oxidation at high temperature in air was studied by the TG experiments in order to control the oxidation growth of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  composite preparation. It is shown that it's an obstacle to introduce Mg and Zn at the same time, the incubation period of oxidation process is delayed and the velocity of growth declined, and the worst when 5 wt% Zn and 5 wt% Mg are introduced, only 1/3 velocity of the only 5 wt% Zn alloy. But Cu could improve the growth by promote interface character of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ . It is also able to change microstructures of the composites.  
**Key words:**  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  composites; directed oxidation; TG experiments; component of Zn, Mg, Cu

0 引言

熔融金属直接氧化法(directed melt oxidation process)是一种制备陶瓷基复合材料的工艺,利用铝合金熔体在高温下进行  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的持续氧化生

长,形成以  $\text{Al}_2\text{O}_3$  为基体骨架,三维分布的残余 Al 为增强相的  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  复合材料<sup>[1]</sup>. 由于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷相是由母体合金直接氧化形成,晶间纯净无杂质,材料的强度高于采用烧结、浸渗等其它工艺制得的同类材料. 同时,三维连通的金属相使材料具

\* 收稿日期:2019-01-04  
基金项目:陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划项目(2018JQ5071); 陕西省教育厅专项科研计划项目(18JK0118); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ16-14)  
作者简介:张 佩(1984—),男,重庆涪陵人,讲师,博士,研究方向:高性能复合材料、生物陶瓷玻璃



有良好的塑性,采用直接氧化工艺制备的  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  复合材料具有优良的综合机械性能<sup>[2]</sup>.

研究表明,在采用 Al 合金制备  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  复合材料的反应过程中,Al 合金中的杂质成分对于熔融金属直接氧化起着重要的作用<sup>[3]</sup>. 在铝合金中添加 Si 和 Mg 能加速氧化反应的进行, Si 和 Mg 同时添加比单独添加更有效<sup>[4,5]</sup>. Mg 在反应初期生成  $\text{MgO}$ ,对  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  材料的形成有诱发作用. Si 作为催化剂在铝液中承担传递氧的作用,使得氧化反应更容易进行. 近来的研究发现 Zn 也具有类似于 Mg 的作用,且氧化生长速率更高<sup>[6]</sup>. Cu 被认为在铝熔体中是一个表面活性元素,对改善金属相和陶瓷之间的润湿性有一定的作用<sup>[7]</sup>. 然而前人的研究多为论述合金元素的单一添加及其影响,少见有关于研究复杂合金组分报道. 本文通过在 Al-Si 合金中复合添加 Mg、Zn、Cu 合金组分,研究复杂合金组分对 Al-Si 合金直接氧化生长过程的影响,讨论各种合金元素的作用机制,提高复合材料的生长均匀性和组织致密度.

1 实验部分

实验采用 Al-10Si(10 wt% Si) 合金母材,添加金属 Mg、Zn、Cu,按照表 1 所示的合金成分,熔化制得一系列 Al-Si-Zn-Mg 和 Al-Si-Zn-Cu 圆柱状合金样品.

表 1 合金试样的成分

| 样品          | 成分                                      |
|-------------|---|
| 5Zn         | Al-10 wt% Si-5 wt% Zn                   |
| 5Zn-1Mg     | Al-10 wt% Si-5 wt% Zn-1 wt% Mg          |
| 5Zn-3Mg     | Al-10 wt% Si-5 wt% Zn-3 wt% Mg          |
| 5Zn-5Mg     | Al-10 wt% Si-5 wt% Zn-5 wt% Mg          |
| 5Mg-1Zn     | Al-10 wt% Si-5 wt% Mg-1 wt% Zn          |
| 5Mg-3Zn     | Al-10 wt% Si-5 wt% Mg-3 wt% Zn          |
| 5Zn-1Cu     | Al-10 wt% Si-5 wt% Zn-1 wt% Cu          |
| 5Zn-3Cu     | Al-10 wt% Si-5 wt% Zn-3 wt% Cu          |
| 5Zn-5Cu     | Al-10 wt% Si-5 wt% Zn-5 wt% Cu          |
| 5Zn-5Mg-5Cu | Al-10 wt% Si-5 wt% Zn-5 wt% Mg-5 wt% Cu |

热重分析实验装置及样品坩埚如图 1 所示. 将配好的合金切片,置于高纯刚玉坩埚中的阻生剂( $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉)中,将合金片表面的上表面完全暴露在空气中,加热至 750 °C,保温 30 min,去除合金表面氧化皮,均匀覆盖  $\text{SiO}_2$  粉末作为表面引发剂,继续升温至 1 100 °C 保温. 采用 TG628A 型分析天平监测合金氧化生长过程中的质量变化,直至重量不再增加为止,绘制合金样品氧化增重曲线.

用 Neuphot-I 型金相显微镜观察复合材料的断面形貌,用 XRD-7000S 型 X 射线衍射仪分析复

合材料的相组成.

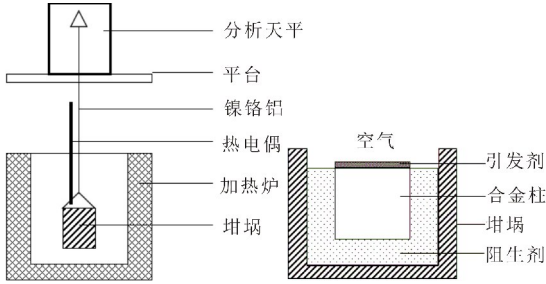


图 1 热重分析实验装置及样品坩埚示意图

2 结果与讨论

2.1 Zn、Mg 成分对 Al-Si 合金氧化生长的影响

在 1100 °C 对 Al-Si-Zn-Mg 系列合金试样进行热重分析,得到如图 2 所示的氧化增重曲线,图 2 中含 5 wt% Zn 的 5Zn 合金的生长曲线是一条典型的合金氧化生长曲线. 该曲线可分为三个阶段:生长孕育期(0~120 min)、快速生长期(120~200 min)和饱和生长期(200 min 以后),其中快速生长期生长速率为 60 mg/min.

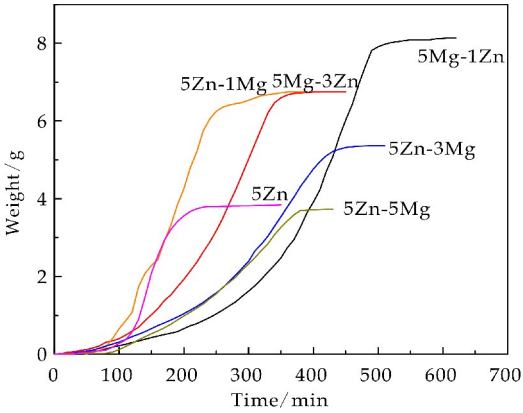
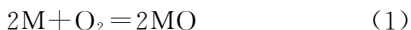


图 2 不同成分 Al-Zn-Mg 合金反应增重曲线

从图 2 可以看出,同时引入 Zn、Mg 元素后,合金生长曲线的孕育期和快速生长期的过渡趋于平缓,快速生长期的曲线斜率均低于 5Zn 合金曲线. 计算可得 5Mg-1Zn 合金平均生长速率仅 45 mg/min,低于 5Zn 的 60 mg/min. 5Mg-3Zn 合金生长前期速率较 5Mg-1Zn 为高,生长后期两者速率趋于一致. 5Zn-1Mg 合金曲线与 5Zn 合金差别很小,引入少量的 Mg 对 5Zn 合金几乎没有造成影响. 5Zn-3Mg 和 5Zn-5Mg 合金的生长速率下降明显,分别为 25 mg/min 和 16 mg/min. 说明在 Zn 含量较高情况下,大量引入 Mg 会显著阻碍铝合金的氧化生长.

在熔融 Al 液中添加合金组分对直接氧化过程起重要作用. 赵敬忠等<sup>[8]</sup>的实验结果表明,单独

引入 Mg 或 Zn 的铝合金的自由氧化反应有着类似的生长过程. 在高温下, Mg、Zn 的蒸气压较 Al 高, 先于 Al 蒸气扩散至合金表面, 生成 MgO 或 ZnO (式中 M 代表 Mg 或 Zn):



上述氧化物在高温环境中不稳定, 继续转变为  $MgAl_2O_4$  或  $ZnAl_2O_4$ :



生成的尖晶石比相应的氧化物有 10% 左右的体积收缩, 造成氧化物层开裂<sup>[9]</sup>. Al 蒸气通过裂隙扩散至尖晶石表面, 与尖晶石生成  $Al_2O_3$ :



还原出的金属 Mg、Zn 蒸气再次和  $O_2$  反应, 重复上述反应过程, 使  $Al_2O_3$  层缓慢增厚, 此即为  $Al_2O_3$  快速生长前的孕育期.  $Al_2O_3$  层增加至一定厚度, 裂隙产生足够的毛细管力将熔融 Al 液传输至氧化物层表面, 熔解尖晶石并大量生成  $Al_2O_3$ , 此时进入  $Al_2O_3$  层快速生长期, 上述反应持续进行, 最终消耗全部 Al 液, 形成大尺寸的固体材料<sup>[10]</sup>. Mg 和 Zn 在 Al 合金中, 均起到引发  $Al_2O_3$  层生长的作用. 但  $ZnAl_2O_4$  在高温下一直处于介稳状态, 易与铝发生反应, 而 Mg 活性较强, 与氧气的结合力更强, 生成的  $MgAl_2O_4$  在氧气充足的条件下相对稳定<sup>[11]</sup>, 只有氧气不足, 或者 Mg 含量减少 ( $<0.4\%$ ) 的条件下  $MgAl_2O_4$  才转变为介稳态, 与铝合金发生反应<sup>[12]</sup>, 其相对较高的稳定性使得引入 Mg 的 Al 合金生长孕育期较长, 生长速率更低, 如 5Mg-1Zn 的孕育期约为 5Zn 的 3 倍长. 因此, 在 Mg 含量较多时, 添加 Zn 可缩短孕育期 (5Mg-3Zn 和 5Mg-1Zn), 但由于 Zn 含量较少, 挥发完全后, 两种合金的反应速度趋于一致. 而在 Zn 含量较多时, 少量的 Mg 则对 Al 层生长没有明显作用 (5Zn 和 5Zn-1Mg). 但在 Mg 和 Zn 的含量均较多时, Al 层生长却受到明显抑制, 孕育期增长, 生长速率亦下降. 其中可能的原因是, Zn 在 907 °C 时就沸腾, 而 Mg 在 1100 °C 时刚接近沸点, 可以认为在合金表面, Zn 蒸气体积分数较大, ZnO 和  $ZnAl_2O_4$  优先形成<sup>[13]</sup>.

由 5Zn-5Mg 合金氧化生成的  $Al_2O_3$  材料表层的物相组成如图 3 所示, 材料中同时存在着  $MgAl_2O_4$  及  $ZnAl_2O_4$ . 可以认为, 同时在 Al 液中同时引入 Mg 和 Zn 后, 两种金属均按照上述反应过程生成了相应的尖晶石, 但后形成的  $MgAl_2O_4$  与  $ZnAl_2O_4$  晶体结构相似, 因此极有可能在锌尖晶石表面异质形核, 形成两种尖晶石混杂生长的状

态. 但由于两者的收缩情况不同, 可能导致混合尖晶石层中不易形成连续的裂隙, 从而使得 Al 液的传输变慢, 延长了生长的孕育期. 同时, 在反应最后  $ZnAl_2O_4$  会被 Al 液完全还原, 而  $MgAl_2O_4$  由于较稳定而往往有残留<sup>[14]</sup>, 而在 5Zn-5Mg 生成的材料表层却能检测到  $ZnAl_2O_4$ , 说明  $MgAl_2O_4$  可能阻挡了  $ZnAl_2O_4$  与 Al 液的接触, 使得  $Al_2O_3$  的生长速率下降.

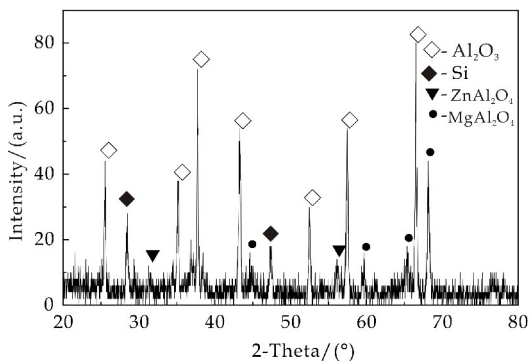


图 3 5Zn-5Mg 生长所得材料表层晶相组成

## 2.2 Zn、Cu 成分对 Al-Si 合金氧化生长的影响

对不同 Zn-Cu 成分合金进行热重分析, 得到如图 4 所示的合金氧化增重曲线.

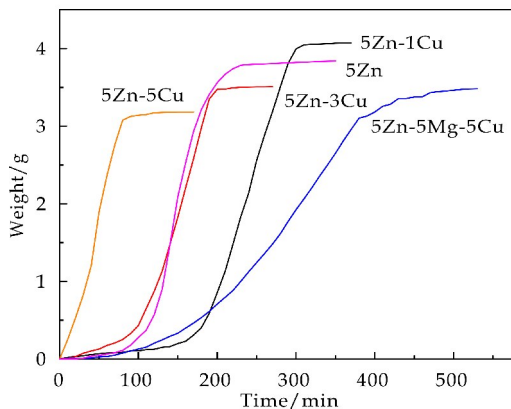
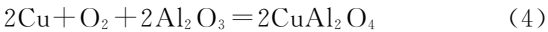


图 4 不同成分 Al-Zn-Cu 合金反应增重曲线

仍以 5Zn 合金的生长曲线作为参照, 可以看出 Cu 对材料氧化生长的速率影响较小. 少量的 Cu 会延长生长孕育期, 但随着 Cu 相对含量增加, 孕育期逐渐缩短, 含量 5Zn-5Cu 的合金几乎不经历孕育期就进入快速生长. 而 5Zn-5Mg-5Cu 合金的曲线孕育期长且生长速率较低.

Al 合金熔化后在表面氧化生成一层牢固致密的  $Al_2O_3$  膜, 该膜层阻止了 Al 的持续氧化. 当合金液温度达到 900 °C 时,  $Al_2O_3$  膜发生开裂和褶皱变形<sup>[15]</sup>, 高压 Zn 蒸气从开裂处溢出, 才能与空气

接触生成 ZnO 膜,并发生后续反应,促进 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层的持续生长.所以表面致密的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜阻碍了 Al 与 ZnO、O<sub>2</sub> 的接触,导致反应发生困难,孕育期较长.而 Cu 倾向于在 Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 界面沉积,从而影响力体系的润湿性<sup>[16]</sup>.而 Cu 含量较低时,在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上的富集使 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜更难破裂<sup>[16]</sup>,孕育期延长;而 Cu 含量增加,则发生下述反应:



该反应破坏 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜<sup>[17]</sup>,改善 ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 生成环境.因此 Cu 引入量达到 5 wt% 时,孕育期明显缩短,但 CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 并不与 Al 发生生成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,由图 5 的 5Zn-5Cu 表层 XRD 结果可以看出,CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 仍残留在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层中,因此 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层的生长仍以式(1)~(3)的 Zn 诱发生长为主导<sup>[18]</sup>,因此 Cu 未能起到促进 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层生长的作用,其引入量对生长速度的影响不大.

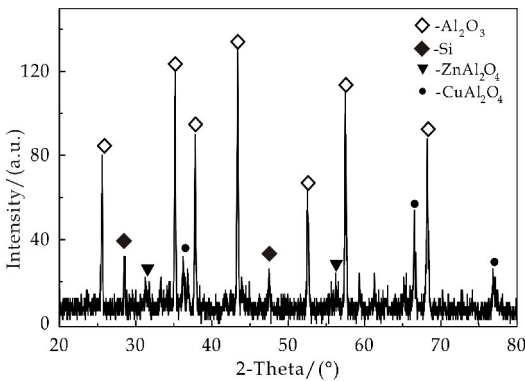


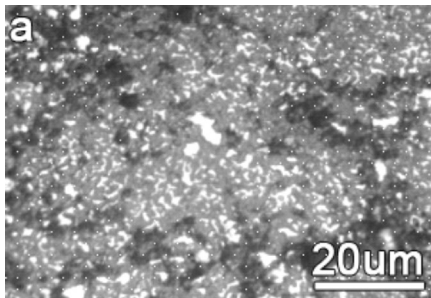
图 5 5Zn-5Cu 生长所得材料表层晶相组成

对于 5Zn-5Mg-5Cu 合金,由于 5Zn-5Mg 孕育期长并非 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜的阻碍作用,因此引入 Cu 未能起到减少孕育期的作用. Cu 同样也不影响 Zn、Mg 各自与 Al 的反应机制,因此生长速率同样较低,与 5Zn-5Mg 的生长曲线区别不大.

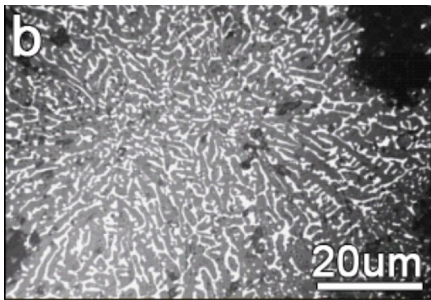
2.3 Cu 成分对材料微观形貌的影响

图 6 为 5Zn-5Mg 及 5Zn-5Cu 成分合金生长完成后得到的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al 复合材料的金相照片,取图方向垂直于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 生长方向.

图 6 中灰色连续相是 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基体,白色相是残余 Al 合金,黑色相是孔洞. Al 合金液通过 ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 层形成的微观通道向反应界面输送,当氧化反应结束后,部分 Al 合金液残留在微观通道中,呈三维网络状分布. 不引入 Cu 时,表面 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜通常从边缘处开始破裂<sup>[19]</sup>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 优势生长形成不规则胞状组织,再逐步向中部扩展生长,胞体



(a)5Zn-5Mg 显微组织



(b)5Zn-5Cu 显微组织

图 6 复合材料显微组织图,垂直生长方向

间交叉重叠,交叉处易留下孔洞,使材料出现较多微观气孔<sup>[20]</sup>. 添加 Cu 后,增加表面 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜开裂机会, Zn 蒸气能够从整个表面较为均匀的扩散,形成较连续的 ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 双层,即形成连续贯通的微观通道,因此残余 Al 合金的网状特征更加明显. 同时这也使减少胞状 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 组织,使其生长更加均匀,气孔减少.

3 结论

(1)Zn、Mg 共同引入对 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al 复合材料的生长有负面影响. 当 Mg 含量达 5% 时,会明显延长生长孕育期,降低生长速率.

(2)Cu 的引入可以改善 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al 间润湿性,缩短材料生长孕育期. 当 Cu 含量达到 5% 以上时效果较好.

(3)Cu 的引入可以改善复合材料微观形貌,使残留金属相更具三维网络特征,并减少气孔数量.

参考文献

[1] 李光强,张林楠,彭其春,等. 原位还原法制备 Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料的力学性质及反应动力学[J]. 材料与冶金学报, 2003,2(3):193-199.  
[2] 金胜利,李亚伟. 定向金属氧化法制备 Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷基复合材料研究现状[J]. 材料导报,2006,20(6):78-82.  
[3] 许长庆,姜延飞,徐立宏,等. 直接氧化法制备 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al 陶瓷基复合材料研究[J]. 河北工业大学学报,2000,29

(4):78-80.

[4] Venugopalan H, Tankala K, Debroy T. Kinetics of directed oxidation of Al-Mg alloys in the initial and final stages of synthesis of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  composites[J]. Materials Science and Engineering, 1996, 232: 64-75.

[5] Venugopalan H, Debroy T. Growth stage kinetics in the synthesis of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  composites by direct oxidation of Al-Mg and Al-Mg-Si alloys[J]. European Ceramic Society, 1996, 16: 1 351-1 363.

[6] 赵敬忠, 常金晶, 岳建设. Al-Si-Zn 合金直接氧化形成复合材料的结构演变[J]. 硅酸盐学报, 2007, 35(8): 1 007-1 012.

[7] 陈建, 潘复生. 合金元素影响铝/陶瓷界面润湿性的研究现状[J]. 兵器材料科学与工程, 1999, 22(4): 53-57.

[8] 赵敬忠, 金志浩. Lanxide 陶瓷基复合材料的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2002, 21(6): 46-52.

[9] Gu X, Hand R J, Argent B B. Thermodynamic modelling of directed melt oxidation processing for ceramic matrix composites[J]. Journal of the European Ceramic Society, 1999, 19(8): 1 641-1 649.

[10] Hanabe M, Jayaram C, Bhashkaranta. Growth of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  composites from Al-Zn alloys[J]. Acta Materialia, 1996, 44(2): 819-829.

[11] Chandrashekar A, Ajaykumar B S, Reddappa H N. Mechanical, structural and corrosion behaviour of  $\text{AlMg}_{1.5}/\text{nano Al}_2\text{O}_3$  metal matrix composites[J]. Materials Today Proceedings, 2018, 5(1): 2 811-2 817.

[12] Nagelberg A S, Antolin S, Urquhart A W. Formation of

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{metal}$  composites by the directed oxidation of molten Al-Mg-Si alloys: Part II, growth kinetics[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 75(2): 455-462.

[13] 赵敬忠, 高积强, 金志浩. Al-Si-Zn 合金的直接氧化生长[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(2): 38-44.

[14] Newkirk M S, Urquhart A W, Zwicker H R, et al. Formation of Lanxide<sup>TM</sup> ceramic composite materials[J]. Journal of Materials Research, 2011, 1(1): 81-89.

[15] 何树先, 袁森, 王俊. 直接金属氧化法制备  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  陶瓷基复合材料的生长方式[J]. 上海交通大学学报, 2001, 35(5): 676-679.

[16] 李戈杨, 戴嘉维. 铝液在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  上润湿性的改善[J]. 材料导报, 2000, 12(4): 11-15.

[17] 王险峰, 郑世达, 刘凤美. 活性 Cu-Ti 钎料对  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷润湿性的研究[J]. 热加工工艺, 2014, 43(5): 13-16.

[18] Zhao J, Chai H, Zhang F. Formation of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  composites by directed melt oxidation of Al-Si-Zn alloy[J]. Journal of Materials Engineering & Performance, 2010, 19(1): 46-51.

[19] Qin C, Lai M O, Shi B C S. Microstructure and growth mechanism of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  ceramic matrix composite made by directed oxidation of Al alloys[J]. Mrs Proceedings, 2011, 365(4): 133-139.

[20] 周曦亚, 高钦.  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  Lanxide 复合材料中气孔的形成机理及影响因素[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2004, 32(9): 46-49.

【责任编辑:蒋亚儒】

(上接第 89 页)

[14] Laviron E. General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1979, 101(1): 19-28.

[15] Zhong L J, Gan S Y, Fu X G, et al. Electrochemically controlled growth of silver nanocrystals on graphene thin film and applications for efficient nonenzymatic  $\text{H}_2\text{O}_2$  biosensor[J]. Electrochimica Acta, 2013, 89: 222-228.

[16] 南明君, 顾婷婷, 周洋, 等. DNA-Fe 配合物生物聚合离子膜修饰玻碳电极的制备及其用作过氧化氢电化学传感

器的研究[J]. 理化检验-化学分册, 2017, 53(7): 753-758.

[17] 蒋彩云, 刘家勋, 崔逸, 等. 基于 PNIPAM/Au 纳米复合材料的过氧化氢传感器[J]. 化学研究与应用, 2017, 29(6): 899-903.

[18] 王奕琛, 姜秀娥. 基于碳载小尺寸银纳米颗粒的过氧化氢电化学传感器[J]. 分析化学, 2014, 42(5): 689-694.

[19] 吴杰, 吕汪洋, 陈文兴. 钴酞菁修饰石墨电极检测微量过氧化氢的研究[J]. 浙江理工大学学报, 2013, 30(3): 293-297.

【责任编辑:蒋亚儒】



\* 文章编号:2096-398X(2019)04-0101-06

# Q235 表面 Al-Cr 梯度复合涂层的制备及性能

杨 璞, 魏森森, 赵雪妮\*, 王 瑶, 陈雪岩,  
张伟刚, 刘庆瑶, 郑佳梅, 桂珍珍

(陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**采用两步法在 Q235 钢表面制备 Al-Cr 梯度复合涂层. 首先通过电镀法在 Q235 钢表面制备 Cr 涂层, 再通过热浸镀法制备 Al 涂层. 研究助镀剂、热浸温度和热浸时间对涂层的影响, 采用 OM、SEM、EDS、XRD、显微硬度仪等测试手段, 分析了涂层的显微形貌、厚度、硬度及组成, 并通过全浸泡实验对涂层耐蚀性能进行了研究. 结果表明: 采用助镀剂 10% NH<sub>4</sub>Cl + 27% ZnCl<sub>2</sub> 制备的涂层表面平整均匀, 组织致密, 未出现剥落、漏镀等缺陷. 随着热浸温度升高和热浸时间的延长, 涂层的显微结构和厚度均发生改变. 涂层由“三层结构”(Al 层、Al-Cr 合金层、Al-Cr-Fe 合金层) 转变为“两层结构”(Al 层、Al-Cr-Fe 合金层). 涂层中 Al 层的厚度随热浸温度的升高而减小, 而合金层的厚度则呈现上升的趋势. 随着热浸时间的延长, Al 层和合金层的厚度均有所增加. Al-Cr 梯度复合涂层试样的耐蚀性优于未涂覆试样和热浸镀铝试样, 且腐蚀速率约为未涂覆试样的 1/5.

**关键词:**电镀法; 热浸镀法; Al-Cr 梯度复合涂层; 显微组织; 耐蚀性

**中图分类号:**TG174.4      **文献标志码:**A

## Preparation and properties of Q235 surface Al-Cr gradient composite coating

YANG Pu, WEI Sen-sen, ZHAO Xue-ni\*, WANG Yao, CHEN Xue-yan,  
ZHANG Wei-gang, LIU Qing-yao, ZHENG Jia-mei, GUI Zhen-zhen

(College of Mechanical and Electrical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi' an 710021, China)

**Abstract:** A two-step method was used to prepare an Al-Cr gradient composite coating on the surface of Q235 steel. First, Cr coating was prepared on the surface of Q235 steel by electroplating, and then Al coating was prepared by hot dip plating. The effects of plating auxiliary, hot dip temperature and time on the coating were studied. The microstructure, thickness, hardness and composition of the coating were analyzed by OM, SEM, EDS, XRD and micro-hardness test. The corrosion resistance of the coating was evaluated by a full immersion test. The results show that the surface of the coating prepared by 10% NH<sub>4</sub>Cl + 27% ZnCl<sub>2</sub> is

\* 收稿日期:2019-01-29

基金项目:国家自然科学基金项目(51772179,51072107); 陕西省科技厅重点研发计划项目(2018GY-168); 陕西省科技厅自然科学基金项目(2014JM6233); 凝固技术国家重点实验室开放课题(SKLS201823); 陕西省大学生创新创业训练计划项目(201810708022)

作者简介:杨 璞(1993—),男,陕西岐山人,在读硕士研究生,研究方向:金属板材表面防腐涂层、多层金属复合板制备及变形

通讯作者:赵雪妮(1974—),女,陕西礼泉人,教授,博士,研究方向:金属板材表面防腐涂层、生物复合材料及涂层, zhaoxueni@sust.edu.cn

flat and uniform. The structure is compact and no defects such as spalling and leakage plating appear. The microstructure and thickness of the coating change under different hot dip process. A three-layer structure (Al layer, Al-Cr alloy layer, Al-Cr-Fe alloy layer) of the coating is converted into a two-layer structure (Al layer, Al-Cr-Fe alloy layer) by. The thickness of the Al layer in the coating decreases with the increase of hot dip temperature, while the thickness of the alloy layer shows an increasing trend. As the hot dip time is extended, the thickness of both the Al layer and the alloy layer is increased. The Al-Cr gradient composite coating has better salt water corrosion resistance than the uncoated steel sheet and the hot-dip aluminum-plated steel sheet, and the corrosion rate is about 1/5 of that of the uncoated sample.

**Key words:** electroplating method; hot dip coating method; Al-Cr gradient composite coating; micro-structure; corrosion resistance

0 引言

Q235 钢价格低廉,具有较高的强度、良好的韧性和优异的焊接性能,被广泛应用于交通、机械、建筑、桥梁工程等领域<sup>[1]</sup>. 然而, Q235 钢耐蚀性能和耐高温氧化性能较差,使用中极易被高温氧化和腐蚀减薄,恶化钢材的力学性能,这样不仅会给社会造成严重的经济损失<sup>[2,3]</sup>,而且还会危及人民的生命及财产安全<sup>[4,5]</sup>. 因此,加强 Q235 钢的防腐蚀研究、延长其使用寿命,已成为提高经济效益的重要措施<sup>[6]</sup>.

铝具有优异的耐腐蚀性能和低廉的价格,使其成为金属表面主要的防护材料. 铝涂层在高温及腐蚀环境中,可在金属表面生成一层致密的  $Al_2O_3$  膜,使涂层钢板具有优异的耐腐蚀性能和抗高温氧化性能<sup>[7,8]</sup>. 目前,制备铝涂层的主要工艺有热浸镀法<sup>[9]</sup>、电镀法<sup>[10]</sup>、磁控溅射法<sup>[11]</sup>、热喷涂法<sup>[12]</sup>等,热浸镀法由于工序简单、生产效率高、成本低廉、与基体结合强度高且对环境无污染,符合当前工业发展要求而被广泛应用. 但是,在钢板表面热浸镀铝过程中,基体与涂层之间会形成具有脆性的 Fe-Al 金属间化合物. 由于脆性合金相的存在,使得铝涂层钢板耐蚀性能和成形性能降低,从而限制了铝涂层钢板的商业化生产和大规模应用<sup>[13]</sup>. 因此,控制合金层的厚度和改善其显微结构是提高铝涂层钢板成形性能的有效手段.

铬(Cr)是迄今为止发现能提高 Fe-Al 金属间化合物塑性和耐腐蚀性的合金元素之一. 当添加的 Cr 原子含量为 2%~6% 时, Fe-Al 金属间化合物的塑性可提高 160%~230%. 此外, Cr 的添加还可以产生"第三元素效应",显著降低生成连续  $Al_2O_3$  膜所需的临界 Al 含量<sup>[14,15]</sup>;同时, Cr 还可以促进 Al 的选择性氧化,提高涂层的自修复能力<sup>[16,17]</sup>. 目

前, Cr 元素改善铝涂层性能的研究主要集中于向铝液中加入 Cr 元素或在含有 Cr 元素的合金上进行热浸镀铝. Emami M 等<sup>[18]</sup>采用热浸镀铝工艺在 9Cr1Mo 钢表面制备铝涂层,合金层厚度减小至 55  $\mu m$ ,但仍不能显著改善涂层钢板的成形性能.

因此,本文采用两步法在 Q235 钢表面制备 Al-Cr 梯度复合涂层. 首先通过电镀法在 Q235 钢表面制备 Cr 涂层,再通过热浸镀法制备 Al 涂层. Cr 涂层既有添加元素的作用,又可以充当阻挡层阻碍 Al 元素向基体扩散,减小或避免 Fe-Al 合金层的产生,从而获得具有良好耐蚀性和成形性能的涂层. 电镀法复合热浸镀法制备 Al-Cr 梯度复合涂层钢板的研究为铝涂层钢板的工业化生产奠定了基础.

1 实验部分

1.1 实验材料

基体材料为 100 mm×100 mm×1 mm 的 Q235 方形钢,具体成分见表 1.

表 1 Q235 钢的化学成分(wt%)

| 元素  | C     | Si    | Mn    | P      |
|-----|-------|-------|-------|--------|
| wt% | ≤0.22 | ≤0.30 | ≤0.65 | ≤0.045 |

1.2 电镀锌工艺

实验流程:整平—打孔—砂纸打磨—酒精超声清洗—清水冲洗—碱洗除油—清水冲洗—酸洗活化—清水冲洗—电镀锌—清水冲洗—干燥—去氢,具体电镀工艺参数见表 2.

碱洗除油的工艺为:20%NaOH+5%Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>+10%Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,温度 80℃,时间 10~15 min;酸洗活化的工艺为:10%HCl 溶液,温度 25℃,时间 3~5 min;去氢处理的工艺为:200℃干燥箱保温 1 h. 最后将去氢处理的镀锌钢板采用线切割加工为 20 mm×10 mm×1 mm 的试样.

表 2 电镀实验参数

| CrO <sub>3</sub><br>/(g/L) | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>/(g/L) | 温度<br>/℃ | 电流密度<br>/(A/dm <sup>2</sup> ) | 时间<br>/min |
|----------------------------|--|----------|-------------------------------|------------|
| 240                        | 1.2~1.5                                  | 60       | 10                            | 10~15      |

1.3 热浸镀铝工艺

实验流程:打孔—酒精超声清洗—清水冲洗—助镀处理—热浸镀(覆盖剂)—酸洗—清水冲洗—干燥. 助镀液在试样表面形成的盐膜可以防止试样在浸镀前表面被氧化,对出现的一些氧化物有吸附作用,同时提高铝液对基体的浸润能力. 所以助镀剂的选择至关重要,助镀剂选择不当,会导致浸镀层出现漏镀、假镀或裂纹等缺陷<sup>[19,20]</sup>. 本文选择的助镀剂为 6% KF+2% ZnCl<sub>2</sub> (1#), 10% NH<sub>4</sub> Cl+27% ZnCl<sub>2</sub> (2#), 6% KF+4% NaCl (3#); 表面覆盖剂为 80% (56% KCl + 44% NaCl) + 20% (Na<sub>3</sub> AlF<sub>6</sub> : AlF<sub>3</sub> = 2 : 1) (wt%); 热浸温度为 700 ℃、720 ℃、750 ℃; 热浸时间为 60 s、120 s、180 s.

1.4 表征方法

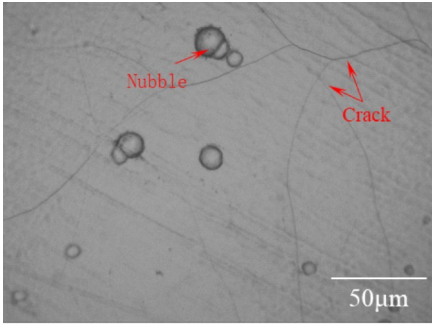
采用 MDS-400 型倒置金相显微镜(OM)和 JSM-6390A 型扫描电子显微镜(SEM)对涂层形貌及涂层厚度进行了测试; 采用 SEM 附带的能谱仪(EDS)对涂层进行成分分析; 通过 D/max-2200X 型 X 射线衍射仪(XRD)(Cu 靶, K $\alpha$  射线, 工作电压为 40 kV, 管电流为 50 mA, 扫描速率 4 °/min)检测涂层的物相; 采用 HX-1000TM/LCD 型数字显微硬度仪进行涂层硬度测试(载荷 50 g, 保压时间 15 s). 将未涂覆试样(Q235)、热浸镀铝试样(Al/Q235)、Al-Cr 梯度复合涂层试样(Al-Cr/Q235)分别浸入 4% NaCl 溶液中, 在室温下浸泡 7 天, 每隔 3 天取出用去离子水清洗并干燥. 采用 BSA 124S-CW 电子天平(精度: 10~4 g)称重, 计算试样的腐蚀失重.

2 结果与讨论

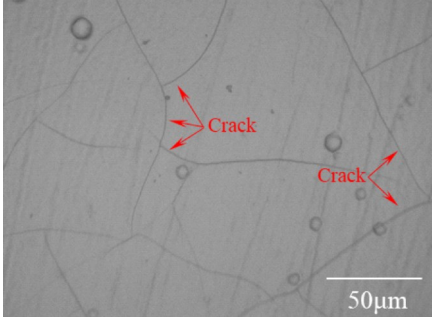
2.1 Cr 涂层的微观形貌

图 1 为电镀法制备的 Cr 涂层表面形貌和截面形貌. 由图 1(a)、(b)可知, Cr 涂层表面平整均匀, 未出现气泡、剥落和漏镀等缺陷, 只有少许瘤状物和网状微裂纹存在. 瘤状物的形成原因是镀液不均匀或基体表面个别区域未处理干净而存在杂质<sup>[21]</sup>; 网状微裂纹的产生是由于 Cr 涂层本身具有很高的内应力. 内应力的产生是由于亚稳态铬氢化物相变所引起的结构变化而导致的体积变化以及基体吸氢而产生的表面内应力共同作用下产生的表面内应力. 随着 Cr 涂层厚度的增加, Cr 涂层的晶粒扭曲变形, 表面内应力也随之变化, 当表面内应力大于涂层的抗拉强度时, 涂层发生开裂, 形成

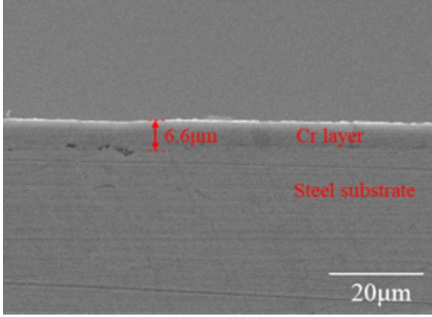
局部微裂纹<sup>[22]</sup>. 且裂纹数量也随之增多. 由 1(c)可知, Cr 涂层横截面上涂层与基体间结合紧密、厚度较均匀, 且 Cr 涂层厚度约为 6.6  $\mu$ m.



(a) 10 min Cr 涂层表面形貌



(b) 15 min Cr 涂层表面形貌



(c) 10 min Cr 涂层截面形貌

图 1 Cr 涂层的形貌

2.2 Al-Cr 梯度复合涂层的表面形貌

图 2(a)~(c)为采用不同助镀剂制备的 Al-Cr 梯度复合涂层表面形貌和硬度. 由图 2(a)可知, 采用 1# 助镀剂制备的涂层表面组织较为疏松, 且存在大量的“花束”状裂纹; 由图 2(b)可知, 采用 2# 助镀剂制备的涂层表面平整光滑、组织致密均匀, 涂层质量最好; 由图 2(c)可知, 采用 3# 助镀剂制备的涂层表面凹凸不平, 在部分层片之间具有较大的间隙且疏松.

图 2(d)为不同助镀剂制备的 Al-Cr 梯度复合涂层表面硬度. 由图可知, 2# 助镀剂制备的涂层表面硬度(44.12 HV)最大, 1# 助镀剂制备的涂层的表面硬度(42.61 HV)次之, 3# 助镀剂制备的涂层表面硬度(41.91 HV)最小. 此结果与上述 Al-Cr 梯度复合涂层表面微观形貌的结果一致. 从而可



知,采用 2#助镀剂制备的 Al-Cr 梯度复合涂层最致密且表面质量最优.

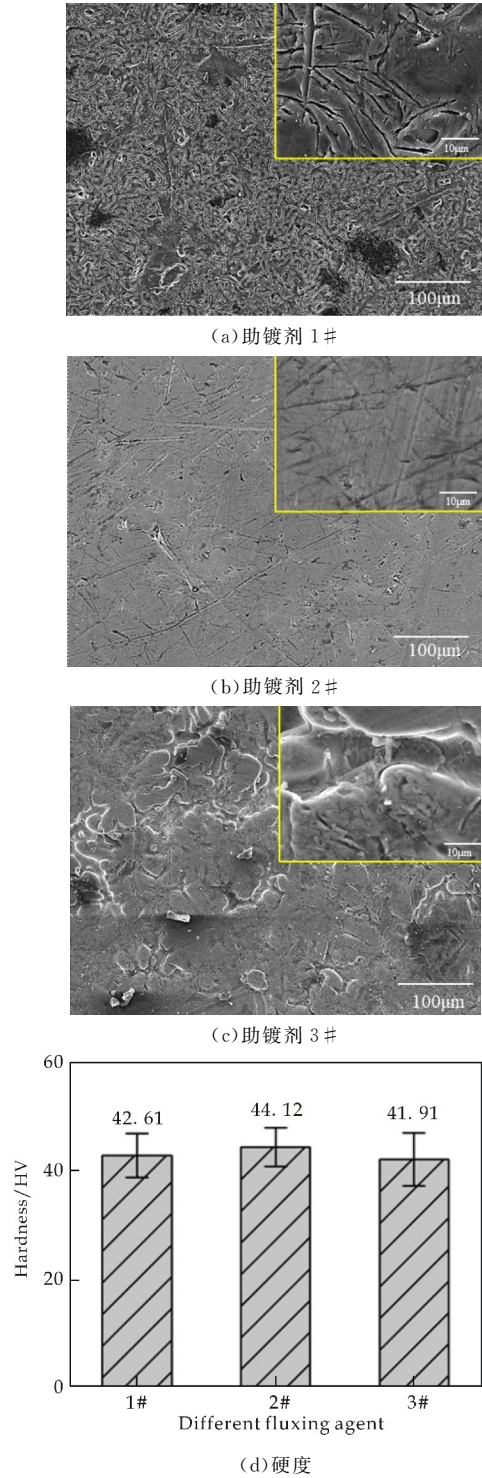


图 2 不同助镀剂的涂层表面形貌及硬度

2.3 Al-Cr 梯度复合涂层的截面形貌

图 3(a)~(c)为不同热浸温度 Al-Cr 梯度复合涂层的截面形貌. 由图可知,随着热浸温度的升高, Al-Cr 梯度复合涂层由“三层结构”转变为“两层结构”. 当热浸温度较低时, Al-Cr 梯度复合涂层呈现“三层结构”,层与层之间界限分明,每层都呈现出

规则的“条带”状分布;热浸温度为 720 ℃时, Al-Cr 梯度复合涂层仍然呈现“三层结构”. 外层与中间层的界面不再连续,出现“颗粒状”结构. 内层与基体界面处出现微量“深灰色”区域,这些区域可能是 Al 原子和 Fe 原子通过 Cr 层的裂纹相互扩散反应形成的. 热浸温度升高至 750 ℃时, Al-Cr 梯度复合涂层为“两层结构”. Al 层与合金层界面较平整,合金层与基体界面之间呈“锯齿状”结构. 热浸温度对 Al-Cr 梯度复合涂层结构的影响为:当温度较低时,固体中原子及分子的扩散系数较小, Al/Cr 之间的扩散比较缓慢, Cr 涂层可以充当阻挡层而有效阻碍 Al 原子的向内扩散,从而形成“三层结构”;随着温度的升高,扩散系数增大,使得 Al/Cr 之间的扩散加剧, Cr 原子逐渐向两边扩散被消耗而形成“两层结构”<sup>[23,24]</sup>.

图 3(d)~(f)为不同热浸时间的 Al-Cr 梯度复合涂层截面形貌. 由图可知,热浸时间对 Al-Cr 梯度复合涂层的影响与温度相似. 随着热浸时间的延长, Al-Cr 梯度复合涂层也由“三层结构”转变为“两层结构”. 在 60~120 s 时,涂层为“三层结构”;时间延长至 180 s 时,由于涂层内元素的相互扩散,涂层变为“两层结构”.

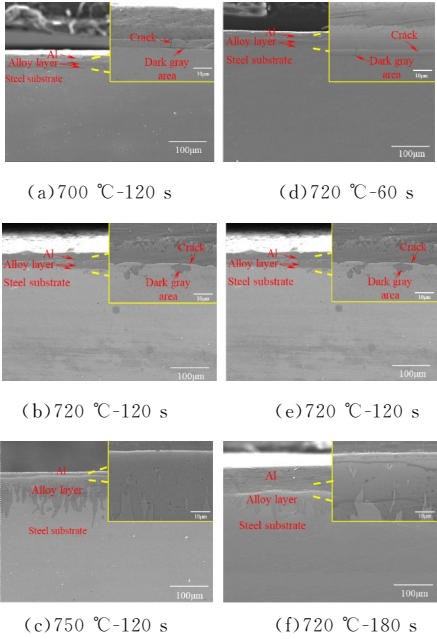


图 3 不同参数的 Al-Cr 梯度复合涂层形貌

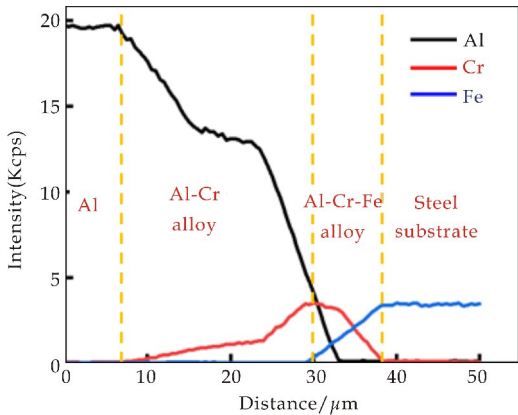
2.4 Al-Cr 梯度复合涂层的物相及元素组成

图 4(a)为“三层结构” Al-Cr 梯度复合涂层的 EDS 线扫图. 由图可知,从外层到基体存在很明显的 Al 层、中间 Al-Cr 合金层和内层 Al-Cr-Fe 合金层界限. 外层 Al 含量很高,几乎不存在 Cr、Fe 原子. 中间层 Al 含量逐渐降低, Cr 原子含量逐渐升高,此处的 Fe 含量很低,因此中间层主要为 Al-

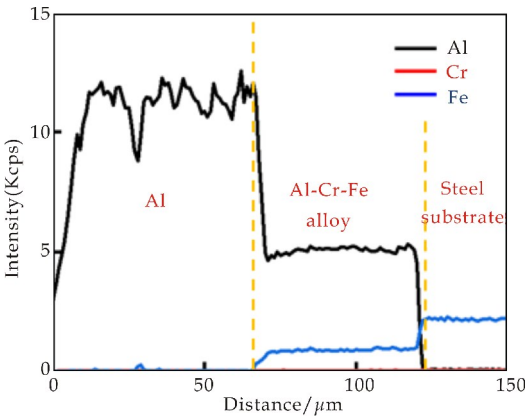


Cr 合金层. 内层主要为 Al-Cr-Fe 合金层.

图 4(b)为“两层结构”Al-Cr 梯度复合涂层的 EDS 线扫图. 由图可知,从外层到基体 Al 含量呈现出逐渐降低的趋势,Fe 含量则逐渐增加,Cr 在整个涂层中含量基本保持不变. 这是因为随着热浸温度和时间的延长,Al、Cr、Fe 原子之间发生相互扩散,且 Cr 原子扩散优于 Al 原子和 Fe 原子,最终形成了外层 Al 层和内层 Al-Cr-Fe 合金层的结构. 图 5 为“三层结构”Al-Cr 梯度复合涂层表层的 XRD 图. 由图可知,Al-Cr 梯度复合涂层主要由 Al、Fe、Al<sub>13</sub>Cr<sub>2</sub> 相组成,且 Al<sub>13</sub>Cr<sub>2</sub> 相的衍射峰相对较弱.



(a)“三层结构”EDS 线扫图



(b)“两层结构”EDS 线扫图

图 4 Al-Cr 梯度复合涂层的 EDS 线扫图  
2.5 Al-Cr 梯度复合涂层的厚度

图 6 为不同热浸工艺的 Al-Cr 梯度复合涂层的厚度(“三层结构”: $h_{\text{合金层}} = h_{\text{Al-Cr}} + h_{\text{Al-Cr-Fe}}$ ;“两层结构”: $h_{\text{合金层}} = h_{\text{Al-Cr-Fe}}$ ). 图 6(a)为热浸温度对涂层厚度的影响. 由图可知,随着温度的升高,外层 Al 层的厚度逐渐降低. 这是因为热浸温度对熔融铝液粘度的影响<sup>[25]</sup>. 温度较低时,铝液的粘度较大,流动性较差,导致 Al 层较厚;温度较高时,铝液的粘度变低,流动性增强,在提拉过程中铝液间的相互黏附性减弱,从而降低 Al 层厚度. 合金层的厚度随温度的升高呈现增加的趋势. 当涂层由“三层结构”转变为“两层结构”,合金层急剧增加至 98.84  $\mu\text{m}$ .

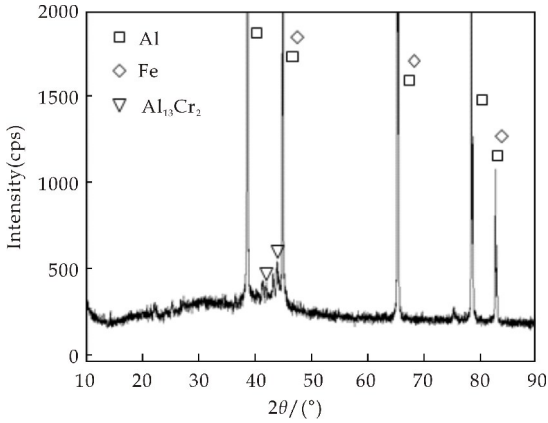
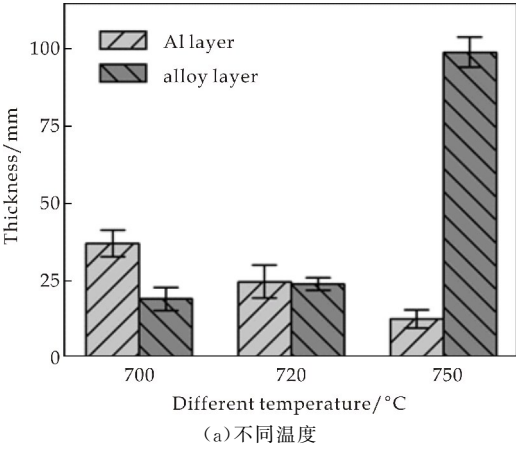
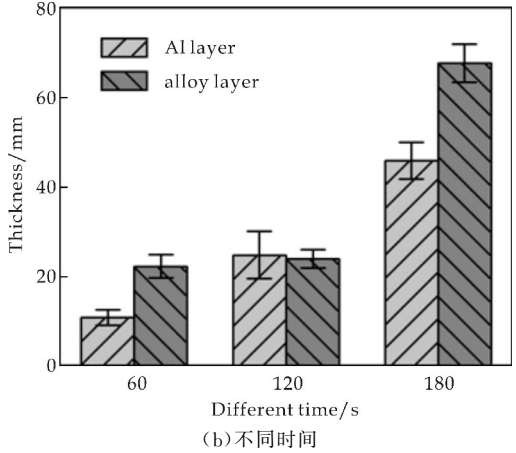


图 5 Al-Cr 梯度复合涂层的 XRD 图

图 6(b)为热浸时间对涂层厚度的影响. 由图可知,随着热浸时间的延长,外层 Al 层和合金层的厚度均逐渐增加. 当热浸工艺为 720  $^{\circ}\text{C}$ -120 s 时,Al-Cr 梯度复合涂层的合金层厚度为 23.98  $\mu\text{m}$ ,相比于热浸镀铝涂层的合金层厚度(约为 120  $\mu\text{m}$ )降低约 80%.



(a)不同温度



(b)不同时间

图 6 不同热浸工艺的 Al-Cr 梯度复合涂层厚度

2.6 Al-Cr 梯度复合涂层的耐蚀性

图 7 为 Q235、Al/Q235、Al-Cr/Q235 分别在 4%NaCl 溶液中浸泡 1、4、7 天的失重结果. 由图可知,各试样的腐蚀失重与腐蚀时间均呈线性关系.

Al/Q235、Al-Cr/Q235 的腐蚀失重均少于 Q235, 其中 Al-Cr/Q235 失重最小, 其次是 Al/Q235, Q235 失重最多, 且 Al-Cr/Q235 腐蚀速率约为 Q235 的 1/5. 可能原因是 Al、Cr 在腐蚀过程中能够形成致密的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  氧化膜, 可有效保护基体不被腐蚀. Cr 层的加入能够缓解  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的溶解速度, 有利于形成完整的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜<sup>[26]</sup>. 由此可知, 采用两步法制备的 Al-Cr 梯度复合涂层具有优异的耐腐蚀性能.

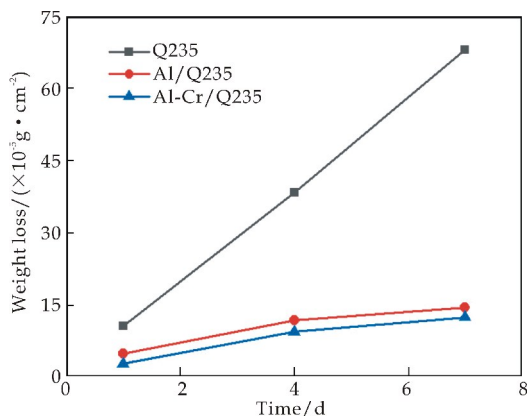


图 7 试样单位面积腐蚀失重与腐蚀时间的关系

### 3 结论

本文在采用两步法制备 Al-Cr 梯度复合涂层的过程中, 研究了助镀剂、热浸温度和热浸时间对 Al-Cr 梯度复合涂层的形貌、结构及组成的影响. 得出的主要结论如下:

(1) 10%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  + 27%  $\text{ZnCl}_2$  助镀剂制备的 Al-Cr 梯度复合涂层致密, 表面质量优异.

(2) 随着热浸温度的升高和热浸时间的延长, Al-Cr 梯度复合涂层由“三层结构”转变为“两层结构”. “三层结构”分别为外层 Al 层、中间 Al-Cr 合金层、内层 Al-Cr-Fe 合金层; “两层结构”分别为外层 Al 层和内层 Al-Cr-Fe 合金层.

(3) 随着热浸温度的升高, 外层 Al 层的厚度逐渐降低, 合金层厚度逐渐增加. 随着热浸时间的延长, Al 层和合金层的厚度均逐渐增加.

(4) 与热浸镀铝涂层相比, 采用两步法制备 Al-Cr 梯度复合涂层的合金层厚度降低约 80%.

(5) Al-Cr 梯度复合涂层试样的耐蚀性优于未涂覆试样和热浸镀铝试样, 且腐蚀速率约为未涂覆钢板的 1/5.

### 参考文献

- 皇岛: 燕山大学, 2001.
- [2] 李 宁. 浅谈金属材料的防腐能力改进措施[J]. 世界有色金属, 2016(24): 233-234.
- [3] 郭 璐. 金属腐蚀防护有机涂层的研究现状[J]. 广东化工, 2017, 44(6): 109-110.
- [4] 曾凡勇, 李养良, 张德勤, 等. 热镀锌法提高 B82MnQL 材料的抗拉强度研究[J]. 表面技术, 2016, 45(3): 96-102.
- [5] Yu H, Zhang Z. Metal corrosion for nanofabrication[J]. Small, 2012, 17(8): 2 621-2 635.
- [6] 肖莹莹, 肖 罡, 上官琪, 等. 钢板热浸镀铝锌合金工艺的确定[J]. 机械工程材料, 2008, 32(11): 28-30, 38.
- [7] Badaruddin M, Supriadi H. Improvement of the high temperature oxidation of 10Cr0. 25Mo steel at 850℃ by hot-dip Al coating[J]. Procedia Engineering, 2012, 50: 640-648.
- [8] 李新华, 李国喜, 吴 勇. 钢铁制件热浸镀与渗镀[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
- [9] Lemmens B, Springer H, Graeve I D, et al. Effect of silicon on the microstructure and growth kinetics of intermetallic phases formed during hot-dip aluminizing of ferritic steel[J]. Surface Coatings & Technology, 2017, 319: 104-109.
- [10] 胡 芳, 代明江, 侯惠君, 等. 30CrMnSiNi2A 钢紧固件磁控溅射铝膜的腐蚀和氢脆性能[J]. 中国表面工程, 2016, 29(5): 41-48.
- [11] Takahashi H, Matushima H. Al film electrodeposition from the  $\text{AlCl}_3$ -EMIC electrolyte under a magnetic field[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2017, 164(8): 5 165-5 168.
- [12] Li N, Li Wy, Yang Xw. Effect of powder size on the long-term corrosion performance of pure aluminium coatings on mild steel by cold spraying[J]. Materials and Corrosion, 2016, 68(5): 1-6.
- [13] Patel J, Huil Golp, Jamnapura N, et al. Hot dip aluminizing of 9Cr-1Mo steels and their heat treatment[J]. Materials Science Forum, 2015, 830-831: 143-146.
- [14] Xiang Z D, Rose S R, Datta P K, et al. Steam oxidation resistance and thermal stability of chromium aluminide/chromium hybrid coating on alloy steels formed at low temperatures[J]. Surface & Coatings Technology, 2009, 203(9): 1 225-1 230.
- [15] 吴多利, 姜肃猛, 范其香, 等. 镍基高温合金 Al-Cr 涂层的恒温氧化行为[J]. 金属学报, 2014, 50(10): 1 170-1 178.
- [16] 王德庆, 于金龙, 段旭东. 钢铁表面热浸镀铝技术回顾[J]. 大连交通大学学报, 2003, 24(3): 77-83.
- [17] 任蓓蕾, 梁文萍, 缪 强. Al-Cr 涂层对 TC21 合金抗氧化和热腐蚀性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(10): 2 128-2 135.
- [18] Emami M, Shahverdi H R, Hayashi S, et al. A combined hot dip aluminizing/laser alloying treatment to produce iron-rich aluminides on alloy steel[J]. Metallurgical & Materials Transactions A, 2013, 44(7): 3 176-3 184.
- [19] 黄元林, 孙晓峰. 20 钢热浸镀铝工艺及力学性能研究[J]. 装甲兵工程学院学报, 2016, 30(6): 117-120.

(下转第 113 页)

\* 文章编号:2096-398X(2019)04-0107-07

# 辣椒秸秆基活性炭电极材料的优化制备及表征

李红艳, 李海红\*, 殷亚豪

(西安工程大学 环境与化学工程学院, 陕西 西安 710048)

**摘要:**采用活化法制备出了辣椒秸秆基生物质活性炭(AC),研究了不同制备条件下 AC 的结构和理化性能,并确定了 AC 的最佳制备条件.结果表明,以草酸钾( $K_2C_2O_4$ )为活化剂制备的 AC 性能最佳,其最优工艺条件为:浸渍比 1.5 : 1、浸渍时间 18 h、活化温度 850 ℃、活化时间 120 min.在该条件下制得的 AC 的 BET 比表面积为 1637.79  $m^2/g$ 、炭得率为 20.97%、微孔比表面积为 956.21  $m^2/g$ 、总孔容为 1.06  $cm^3/g$ 、微孔孔容为 0.64  $cm^3/g$ 、平均孔径为 2.65 nm,且含有大量的大孔和微孔结构及 OH、C=O、C=C、-COOH 等亲水性官能团,AC 呈现出良好的吸附性能,这为废弃辣椒秸秆的资源化利用及电极吸附材料的制备提供了理论参考.

**关键词:**辣椒秸秆; 活性炭; 草酸钾; 孔结构; 表面官能团

**中图分类号:**TQ424.1      **文献标志码:**A

## Optimization preparation and characterization of capsicum-based activated carbon electrode materials

LI Hong-yan, LI Hai-hong\*, Yin Ya-hao

(College of Environmental and Chemical Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China)

**Abstract:** Biomass activated carbon (AC) of pepper straw was prepared by activation method. The structure and physicochemical properties of AC under different preparation conditions were studied, and the optimal preparation conditions of AC was determined. The results show that the performance of AC is best when the activator is potassium oxalate ( $K_2C_2O_4$ ). The optimum conditions for the preparation of AC by  $K_2C_2O_4$  activation method are impregnation ratio of 1.5 : 1, immersion time of 18 h, activation temperature of 850 ℃, activation time of 120 min. Under this condition, The BET specific surface area of AC is 1 637.79  $m^2/g$ , and the carbon yield is 20.97%. The specific pore surface area is 956.21  $m^2/g$ , the total pore volume is 1.06  $cm^3/g$ , the micropore volume is 0.64  $cm^3/g$ , and the average pore diameter is 2.65 nm. Containing a large number of macroporous and microporous structures and hydrophilic functional groups such as OH、C=O、C=C、-COOH. AC exhibits good adsorption performance, which provides a theoretical reference for the resource utilization of waste pepper straw and the preparation of electrode adsorption materials.

**Key words:** pepper stalk; activated carbon(AC); potassium oxalate; pore structure; surface functional groups

\* 收稿日期:2019-05-11

基金项目:陕西省科技厅工业领域一般项目(2017GY-151); 陕西省教育厅产业化培育计划项目(2013JC15)

作者简介:李红艳(1989—),女,陕西榆林人,助理工程师,研究方向:环保材料

通讯作者:李海红(1971—),女,陕西西安人,教授,研究方向:环境管理、环保材料,lihhen@163.com.

0 引言

电吸附技术不仅具有优良的除盐性能,且因其能耗低、出水率高、无二次污染、操作维护简单等优点,受到环保领域越来越多的关注<sup>[1,2]</sup>。而活性炭由于其良好的导电性能、巨大的比表面积以及稳定的化学性能成为目前备受青睐的电吸附电极材料<sup>[3]</sup>。

我国作为一个农业大国,农作物秸秆的产量丰富巨大,虽然近几年来秸秆资源化利用技术不断发展,但全国秸秆的焚烧量依然达到了 30%,这不仅造成了严重的环境污染,也是对资源的极大浪费,有文献报道,许多农业废弃物,例如玉米秸秆、稻草秸秆、小麦秸秆、茄秆等<sup>[4-9]</sup>都被尝试用于制备低成本的生物质炭材料,而秸秆经过炭化、活化后所制备的生物质活性炭,具有多孔结构和大的比表面积,吸附性能较好,突破了传统煤基活性炭的选取的限制性因素。

例如,焦其帅等<sup>[10]</sup>将棉花秸秆先炭化再用 KOH 浸渍后,得到最优活性炭的比表面积为 2 312 m<sup>2</sup>/g,碘吸附值和亚甲基蓝吸附值分别为 1 936 mg/g 和 392 mg/g;夏友付等<sup>[11]</sup>采用微波辐照磷酸活化法制备白芍秸秆活性炭,最佳工艺条件下制备出的白芍秸秆活性炭的 BET 表面积为 940.87 m<sup>2</sup>/g,活性炭收率为 58%,碘吸附值和亚甲基蓝吸附值分别为 1 265.1 mg/g 和 396.7 mg/g;史蕊等<sup>[12]</sup>采用 ZnCl<sub>2</sub> 活化法制备玉米秸秆活性炭,得到 1 055.69 m<sup>2</sup>/g 的较高比表面积,次甲基蓝染料废水的吸附量最大达到了 909.09 mg/g,其吸附动力学表明该过程主要为化学吸附。

据统计,我国的辣椒种植面积在蔬菜类中位居第二位,因其含碳量较高且灰分少,具有制备生物质活性炭的潜能<sup>[13]</sup>,而陕西作为全国 8 个辣椒种植面积超过 100 万亩的省份之一,每年产生大量的辣椒秸秆,故本文以西安郊区的废弃辣椒秸秆为原料,采用炭化、活化一步法制备活性炭。选取浸渍比、浸渍时间、活化温度、活化时间为正交实验的影响因子,以 BET 比表面积和活性炭得率为评价指标,确定活性炭的最优制备工艺,该研究为我国废弃辣椒秸秆的资源化利用及优质电极吸附材料的工业化制备提供了理论参考,也扩大了活性炭制备原料的选取范围。

1 实验部分

1.1 实验材料

实验原料:以废弃辣椒秸秆为实验原料,将其剪至 1 cm 左右,先用自来水冲洗、浸泡数次后,再经蒸馏水反复洗涤浸泡,以去除表面灰分及杂质,并于 110 ℃下烘干备用。

实验化学药品及试剂:碳酸钾(K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, A. R);氢氧化钾(KOH, A. R);草酸钾(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, A. R);磷酸二氢钾(KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, A. R);磷酸(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, A. R);草酸(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, A. R);盐酸(HCl, A. R)。

1.2 辣椒秸秆基活性炭材料(AC)的制备

首先把预处理过的辣椒秸秆与活化剂以一定浸渍比例均匀混合,于室温下浸泡一定时间,在恒温干燥箱 110 ℃下干燥至恒重;然后将浸渍样置于管式电阻炉中部,在 N<sub>2</sub> 保护下,以 5 ℃/min 的升温速率升温至一定的活化温度并保持一定的时间,待活化反应结束后,在 N<sub>2</sub> 保护下,冷却至室温取出并研磨;最后用(1+9)盐酸<sup>[14]</sup>将活性炭粉末浸泡 2 h,以去除样品中的残余活化剂,再用煮沸的去离子水反复清洗直至上清液为中性,于 110 ℃干燥 24 h,即得到粉末辣椒秸秆基活性炭材料(AC)。

1.3 活化剂的筛选

结合参考文献及同课题组成员的研究成果<sup>[15]</sup>,选用 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、KOH、K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 六种物质作为活化剂,活化剂与原料的浸渍比为 1:1,其余参数设定如表 1 所示。

表 1 不同活化剂制备活性炭的参数设计

| 组别 | 活化剂  | 浸渍时间/h | 活化温度/℃ | 活化时间/min |
|----|--|--------|--------|----------|
| A  | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>               | 12     | 800    | 60       |
| B  |  | 24     | 800    | 60       |
| C  |  | 30     | 800    | 60       |
| D  | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -2            | 12     | 800    | 60       |
| E  | KOH  | 12     | 800    | 60       |
| F  | K <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 12     | 800    | 60       |
| G  |  | 24     | 800    | 60       |
| H  | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>               | 12     | 450    | 60       |
| I  | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 12     | 450    | 60       |
| J  | KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>              | 12     | 450    | 60       |

注:K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-2 表示通过程序升温控制达到先炭化、后活化的方法。

1.4 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 活化法制备 AC

采用 L<sub>25</sub>(4<sup>5</sup>)正交设计试验确定 K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 活化法制备 AC 的最佳工艺条件,正交试验因素水平表如表 2 所示。



表 2 正交试验因素水平表

| 水平 | 因素       |              |              |                |
|----|----------|--------------|--------------|----------------|
|    | 浸渍比<br>A | 浸渍时间 B<br>/h | 活化温度 C<br>/℃ | 活化时间 D<br>/min |
| 1  | 1        | 6            | 700          | 30             |
| 2  | 1.5      | 12           | 750          | 60             |
| 3  | 2        | 18           | 800          | 90             |
| 4  | 2.5      | 24           | 850          | 120            |
| 5  | 3        | 30           | 900          | 150            |

1.5 分析表征方法

1.5.1 活性炭得率

得率是用来分析 AC 原材料在制备过程中的烧失损耗程度,为所制备样品的质量与原料质量的比值,计算公式如下:

$$Y=\frac{M_2}{M_1}\times 100\%$$
 (1)

式(1)中:Y 为活性炭得率,%;M<sub>1</sub> 为辣椒秸秆的质量,g;M<sub>2</sub> 为所制活性炭样品的质量,g.

1.5.2 比表面积及孔径分布分析

采用北京金埃谱科技有限公司生产的 V-Sorb 2800P 型比表面积及孔径分析仪,利用低温液氮吸附、BET(Brunauer-Emmett-Teller)多点法计算比表面积,由相对压力为 0.95 时的氮吸附总量换算成液氮体积确定总孔容积,由 SF (Saito-Foley)及 BJH(Barrett-Joyner-Halenda)理论分别测定微孔孔径分布和中孔孔径分布.

1.5.3 表面形貌分析

采用美国 FEI 公司的 Quanta-450-FEG 场发射扫描电镜电子显微镜(SEM),对 AC 样品采用真空喷金处理后,在 15~20 kV 下观察 AC 的表面显微结构;利用日本电子株式会社(JEOL)的 JEM-3010 型高分辨透射电子显微镜(TEM)观察其表面微观结构.

1.5.4 表面化学性质测定

采用溴化钾压片法,利用 Nicolet 公司的 5700 型傅立叶变换红外光谱仪(FTIR)在波长范围为 500~4 000 cm<sup>-1</sup>下对样品官能团及分子结构进行定性测试.

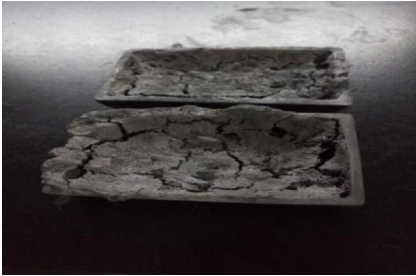
2 结果与讨论

2.1 活化剂的确定

对不同种类活化剂在不同条件下制备的活性炭进行 BET 比表面积测试及表面直观分析,结果如表 3 和图 1 所示.

表 3 不同活化剂制备活性炭的 BET 比表面积结果

| 组别                          | A        | B        | C        | D      | E        |
|-----------------------------|----------|----------|----------|--------|----------|
| BET<br>/(m <sup>2</sup> /g) | 0        | 1 248.71 | 1 537.72 | 981.20 | 1 128.50 |
| 组别                          | F        | G        | H        | I      | J        |
| BET<br>/(m <sup>2</sup> /g) | 1 536.58 | 1 486.01 | 1 109.79 | 6.83   | 9.56     |



(a)K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 活化制得的 AC



(b)K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 活化法制得的 AC

图 1 不同活化剂所制备的活性炭图

由表 3 可知,K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 活化法制备的 AC 的 BET 比表面积在浸渍时间为 30 h 时达到最大 1 537.72 m<sup>2</sup>/g,但同时 在 12 h 出现了 BET 值为 0 m<sup>2</sup>/g 的不稳定情况,所得 AC 如图 1(a)所示,样品散碎,并在炉膛内发现部分剩余炭,K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-2、KOH 的活化样品与 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 活化制得的 AC 形状类似;而由 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 活化制得的 AC 表面发黏,无法直接研磨成粉末状;C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 及 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 制备的活性炭比表面积值很低,使用价值不高.相比较而言,K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 活化法制得的 AC 如图 1(b)所示,颗粒分散、能研磨均匀且 BET 比表面积稳定在 1 500 m<sup>2</sup>/g 左右.故本文选择 K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 为活化剂.

2.2 正交试验结果及分析

由表 4~5 可知,以 BET 比表面积为评价指标时,极差顺序为:r<sub>C</sub>>r<sub>A</sub>>r<sub>B</sub>>r<sub>D</sub>,即 AC 制备过程中各因子的影响主次顺序为:活化温度>浸渍比>浸渍时间>活化时间,得到的最优组合为 A<sub>2</sub>B<sub>3</sub>C<sub>4</sub>D<sub>4</sub>.以炭得率为评价指标,极差顺序为:R<sub>C</sub>>R<sub>D</sub>>R<sub>A</sub>>R<sub>B</sub>,即各因子的影响主次顺序为:活化温度>活化时间>浸渍比>浸渍时间,得到的最优组合为 A<sub>3</sub>B<sub>1</sub>C<sub>1</sub>D<sub>1</sub>.两者相比,影响因子主次顺序不同、得到的最优组合也不尽相同.因此,需要综

合考虑在活化过程中其浸渍比、浸渍时间、活化温度及活化时间对 BET 比表面积和得率的影响,将所得到的各因素水平的平均值与因素水平对应起来作图,得到影响效应曲线,如图 2 所示.

表 4 正交试验结果

| 水平 | 因素       |             |             |               | BET<br>/(m <sup>2</sup> /g) | 得率<br>/% |
|----|----------|-------------|-------------|---------------|-----------------------------|----------|
|    | 浸渍比<br>A | 浸渍时间<br>B/h | 活化温度<br>C/℃ | 活化时间<br>D/min |                             |          |
| 1  | 1        | 6           | 700         | 30            | 662.11                      | 25.30    |
| 2  | 1        | 12          | 750         | 60            | 790.26                      | 22.81    |
| 3  | 1        | 18          | 800         | 90            | 1 080.81                    | 19.57    |
| 4  | 1        | 24          | 850         | 120           | 970.24                      | 18.56    |
| 5  | 1        | 30          | 900         | 150           | 917.29                      | 14.19    |
| 6  | 1.5      | 6           | 750         | 90            | 850.33                      | 21.34    |
| 7  | 1.5      | 12          | 800         | 120           | 1 109.79                    | 20.64    |
| 8  | 1.5      | 18          | 850         | 150           | 1 595.46                    | 14.88    |
| 9  | 1.5      | 24          | 900         | 30            | 1 270.17                    | 18.68    |
| 10 | 1.5      | 30          | 700         | 60            | 748.77                      | 22.24    |
| 11 | 2        | 6           | 800         | 150           | 1 046.14                    | 20.23    |
| 12 | 2        | 12          | 850         | 30            | 1 058.17                    | 21.97    |
| 13 | 2        | 18          | 900         | 60            | 1 449.20                    | 19.92    |
| 14 | 2        | 24          | 700         | 90            | 744.36                      | 23.94    |
| 15 | 2        | 30          | 750         | 120           | 951.35                      | 18.87    |
| 16 | 2.5      | 6           | 850         | 60            | 1 168.91                    | 19.18    |
| 17 | 2.5      | 12          | 900         | 90            | 1 479.84                    | 16.17    |
| 18 | 2.5      | 18          | 700         | 120           | 882.37                      | 18.82    |
| 19 | 2.5      | 24          | 750         | 150           | 571.59                      | 17.31    |
| 20 | 2.5      | 30          | 800         | 30            | 971.31                      | 19.80    |
| 21 | 3        | 6           | 900         | 120           | 1 197.66                    | 17.44    |
| 22 | 3        | 12          | 700         | 150           | 473.76                      | 20.59    |
| 23 | 3        | 18          | 750         | 30            | 742.89                      | 24.53    |
| 24 | 3        | 24          | 800         | 60            | 906.90                      | 20.36    |
| 25 | 3        | 30          | 850         | 90            | 1 148.71                    | 21.76    |

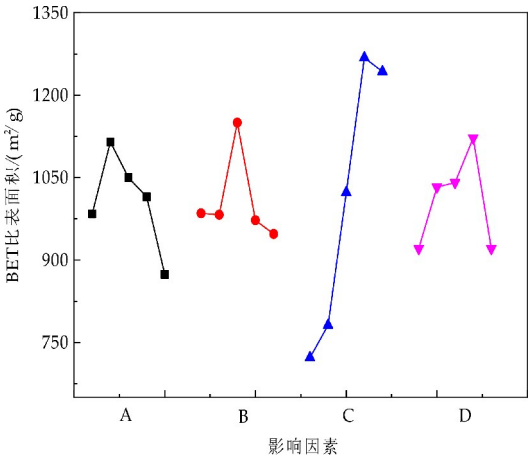
表 5 正交试验极差分析

| 测试项目                                | 水平                    | 因素                    |                       |                       |                       |
|-------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
|                                     |                       | 浸渍比<br>A              | 浸渍时间<br>B/h           | 活化温度<br>C/℃           | 活化时间<br>D/min         |
| BET<br>比表面积<br>/(m <sup>2</sup> /g) | <i>k</i> <sub>1</sub> | 983.95                | 985.03                | 722.27                | 920.93                |
|                                     | <i>k</i> <sub>2</sub> | 1 114.90              | 982.36                | 781.28                | 1 032.81              |
|                                     | <i>k</i> <sub>3</sub> | 1 049.84              | 1 150.15              | 1 022.99              | 1 040.81              |
|                                     | <i>k</i> <sub>4</sub> | 1 014.80              | 972.46                | 1 268.11              | 1 122.09              |
|                                     | <i>k</i> <sub>5</sub> | 873.99                | 947.49                | 1 242.83              | 920.85                |
|                                     | <i>r</i>              | 240.92                | 202.66                | 545.84                | 201.25                |
| 最优水平                                |                       | <i>A</i> <sub>2</sub> | <i>B</i> <sub>3</sub> | <i>C</i> <sub>4</sub> | <i>D</i> <sub>4</sub> |
| 主次因素                                |                       | CABD                  |                       |                       |                       |
| 炭得率/%                               | <i>K</i> <sub>1</sub> | 19.77                 | 20.70                 | 22.21                 | 22.06                 |
|                                     | <i>K</i> <sub>2</sub> | 19.56                 | 20.44                 | 20.97                 | 20.90                 |
|                                     | <i>K</i> <sub>3</sub> | 20.99                 | 19.54                 | 20.12                 | 20.56                 |
|                                     | <i>K</i> <sub>4</sub> | 18.26                 | 19.45                 | 18.95                 | 18.55                 |
|                                     | <i>K</i> <sub>5</sub> | 20.97                 | 19.37                 | 17.28                 | 17.44                 |
|                                     | <i>R</i>              | 2.73                  | 1.33                  | 4.93                  | 4.62                  |
| 最优水平                                |                       | <i>A</i> <sub>3</sub> | <i>B</i> <sub>1</sub> | <i>C</i> <sub>1</sub> | <i>D</i> <sub>1</sub> |
| 主次因素                                |                       | CABD                  |                       |                       |                       |

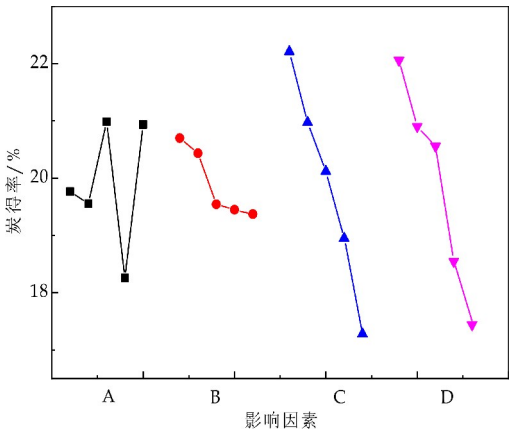
注:*k*、*K* 值均表示各水平 5 次实验结果的平均值;*r*、*R* 均表示极差,其值越大因素影响越大,反之则越小.

从图 2 的影响效应曲线可以看出,活化温度 *C* 对 BET 比表面积和得率的影响均为最大. 这是因为随着活化温度的升高,K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 开始分解并不断与辣椒秸秆表面的活性 C 原子发生反应,生成 CO、CO<sub>2</sub> 等挥发性气体物质,从而引发横纵向的造孔作用,导致 BET 比表面积不断增加,并在 850 ℃

时达到最大;而当温度继续升高,此时的反应局限在微孔内部发生,将导致微孔扩孔,从而使得比表面积有所下降,且这一系列的反应均是以不断消耗 C 原子为基础,因此 AC 得率不断减少. 为了同时得到高比表面积及活化得率相对较高的 AC,故选取 850 ℃ 为最佳活化温度.



(a)以 BET 为指标的影响效应曲线



(b)以炭得率为指标的影响效应曲线

图 2 影响效应曲线

活化时间 *D* 对炭得率的影响也相对较大,但对于 BET 比表面积的影响同浸渍比 *A*、浸渍时间 *B* 的相差不大,短的活化时间虽然会有效提高活性炭的收率,但也会使得热量无法深入的渗透到样品内部,造成造孔作用不明显,BET 比表面积低,所以为保证活化反应的充分进行,需延长活化时间,提高 AC 性能. 故选取 120 min 为最佳活化时间.

同理,浸渍比和浸渍时间的选取均以高 BET 比表面积为主,炭得率为辅. 在浸渍比为 1.5 : 1 和浸渍时间为 18 h 处,BET 比表面积为最大值,炭得率也相对较高,故选取 1.5 : 1 和 18 h 为最佳浸渍比和浸渍时间.

综上所述,选择 AC 制备的最佳活化条件为:浸渍比 1.5 : 1、浸渍时间 18 h、活化温度 850 ℃、

活化时间 120 min,这与 BET 比表面积为评价指标时得到的最优组合一致,在该条件下制得 AC 的 BET 比表面积为  $1\,637.79\text{ m}^2/\text{g}$ ,炭得率为  $20.97\%$ 。

2.3 比表面积及孔结构分析

对于最佳活化工工艺下制得的 AC 进行比表面积及孔径测试,结果如图 3 所示。

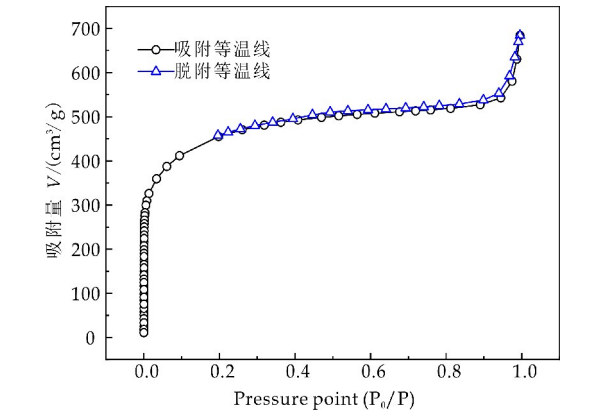


图 3 AC 的  $\text{N}_2$  吸脱附等温线

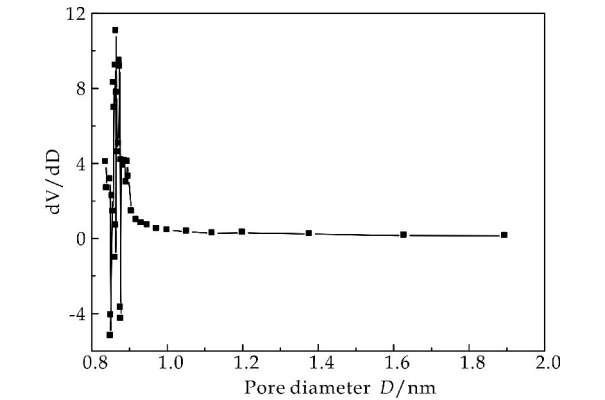
由图 3 可知,AC 的  $\text{N}_2$  吸附等温线在  $P/P_0$  为  $0.4\sim 1.0$  之间存在滞后环,根据 IUPAC 的分类,该等温线属于典型的 I 型和 IV 型吸附等温线的结合<sup>[15,16]</sup>。即在低压区( $0\sim 0.1$ )下,吸附量急剧上升,氮分子发生单分子吸附,说明 AC 中含有大量的微孔。在中压区( $0.1\sim 0.9$ )随着相对压力上升吸附量发生缓慢的增加,氮分子在中孔发生分子的多层吸附。在  $P/P_0$  接近 1 时,等温线快速上升,出现了明显陡峭向上的“拖尾”现象,发生毛细管的吸附凝聚,表明 AC 中存在较大的中孔和大孔。由此可得,AC 的孔径分布较宽,除了含有丰富的微孔结构,还存在一定数量的中大孔,具有很强的吸附性能,具体结果如表 6 所示。

| 表 6 辣椒秸秆基活性炭材料孔结构参数                                 |  |  |   |   |          |
|---|--|--|---|---|----------|
| $S_{\text{Langmuir}}$<br>/( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | $S_{\text{BET}}$<br>/( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | $S_{\text{mic}}$<br>/( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | $V_{\text{total}}$<br>/( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) | $V_{\text{mic}}$<br>/( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) | D<br>/nm |
| 2 232.83  | 1 637.79                                       | 956.21   | 1.06  | 0.64  | 2.65     |

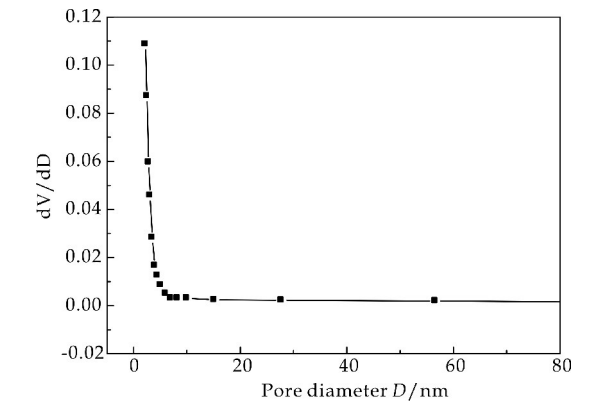
从表 6 可知,AC 的 BET 比表面积达到了  $1\,637.79\text{ m}^2/\text{g}$ ,Langmuir 比表面积最大为  $2\,232.83\text{ m}^2/\text{g}$ ,微孔比表面积及孔容分别占总表面积和总孔容的  $58.38\%$ 、 $60.21\%$ ,平均孔径为  $2.65\text{ nm}$ ,说明此活性炭材料是以微孔为主的高比表面积活性炭,且其内部也存在一定数量的中大孔,使得平均孔径略大于大微孔( $2\text{ nm}$ )。

从图 4 可以看出,其微孔孔径主要集中分布在  $0.8\sim 1\text{ nm}$  之间,中孔孔径在  $2\sim 10\text{ nm}$ ,以上结论

均与 AC 的  $\text{N}_2$  吸脱附等温线分析结果一致。综上所述, $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$  活化法可以制备孔隙丰富发达的高比表面积活性炭。



(a)AC 的 SF 微孔孔径分布

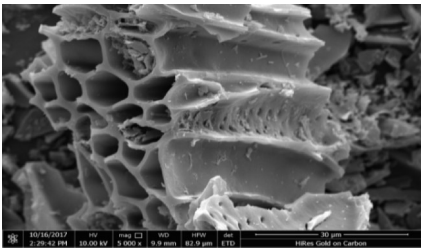


(b)AC 的 BJH 中孔孔径分布

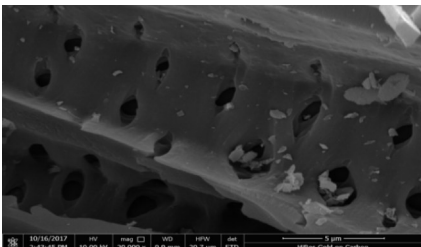
图 4 AC 的 SF 及 BJH 孔径分布图

2.4 表面形貌分析

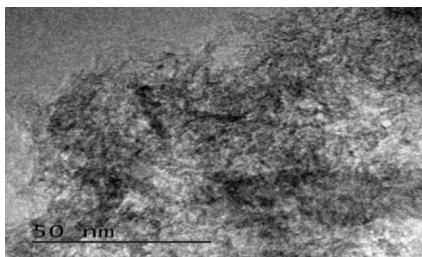
对最佳活化工工艺下制得的 AC 进行表面形貌的观察,结果如图 5 所示。



(a)AC 的 SEM 图( $\times 5\,000$ )



(b)AC 的 SEM 图( $\times 20\,000$ )



(c) AC 的 TEM 图

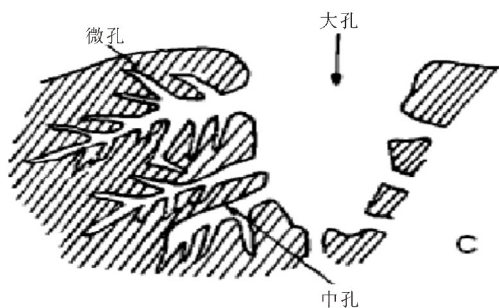
(d) 活性炭孔隙结构模型<sup>[17]</sup>

图 5 AC 的 SEM 和 TEM 微观形貌图

由图 5(a) 可知, 所得活性炭样品在微观上仍保持了辣椒秸秆原有的管束结构, 这种螺旋状的孔道结构有利于活化剂的渗入、附着, 从而与秸秆管壁上的活性位点不断发生反应, 形成丰富发达的孔隙结构。

从图 5(b) 可以看出, AC 表面存在着孔径分布不均、整齐排列的圆形孔状结构, 且孔洞不断向内延伸, 有效地提高了活性炭的比表面积及吸附性能, 材料表面及孔道存在少量白色杂质, 可能为部分活化残余物, 这将对材料的吸附过程造成阻碍, 因此, 活化后的 AC 需进行多次清洗, 以使活性炭材料吸附性能最大化。

从图 5(c) 可以明显看出, AC 为杂乱无定型结构, 且大量微孔和介孔存在于碳基体上, 这对于比表面积的增大具有重要作用。

图 5(d) 为活性炭孔隙结构模型, 本文 AC 的孔结构以及上述表面形貌的结果与该模型相符, 可见对辣椒秸秆进行炭化处理制备的生物质活性炭符合活性炭的特性, 含有丰富的孔结构, 且多级孔之间相互贯通、共同作用。

## 2.5 红外光谱(FTIR)分析

对辣椒秸秆原料及 AC 的表面性质进行扫描测试, 结果如图 6 所示。从图 6 可知, 辣椒秸秆原料中存在许多具有明显峰型的吸收峰, 而 AC 的有些区域吸收峰出现减弱甚至消失的情况, 这与活化反应中纤维内部官能团的改变密切相关。AC 与辣椒

秆在  $3\,420\text{ cm}^{-1}$  和  $3\,452\text{ cm}^{-1}$  处相对较强的吸收峰为氢键缔合的醇、酚羟基 O—H 的伸缩振动; 辣椒秆在  $2\,924\text{ cm}^{-1}$  和  $1\,120\text{ cm}^{-1}$  处分别对应饱和烃结构中  $-\text{CH}_3$  和  $-\text{CH}_2$  的伸缩振动及 C—O—C 的反对称振动的吸收峰, 都在 AC 中消失; 并且  $1\,706\text{ cm}^{-1}$  处半纤维素中酮、羰基中非共轭 C=O 伸缩振动峰、 $1\,512\text{ cm}^{-1}$  处木质素苯环骨架 C=C 的伸缩振动峰、 $1\,389\text{ cm}^{-1}$  处纤维素及半纤维素的特征峰(对应于 C—H 的变形振动和  $-\text{CH}_3$  对称变形振动)均有所减弱; 而  $1\,119$  和  $1\,062\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰都是由羧酸中 C—O 的伸缩振动引起。此外, 在  $600\sim 900\text{ cm}^{-1}$  范围内出现苯环的 C—H 面外弯曲振动峰, 说明有苯环取代反应的发生<sup>[18]</sup>, 即  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$  法制备的 AC 表面可能存在的官能团有:  $-\text{OH}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{C}$ 、 $-\text{COOH}$  或 C—H 等。正是因为有这些官能团的存在, 使 AC 表现出较强的亲水性, 从而提高其吸附性能。

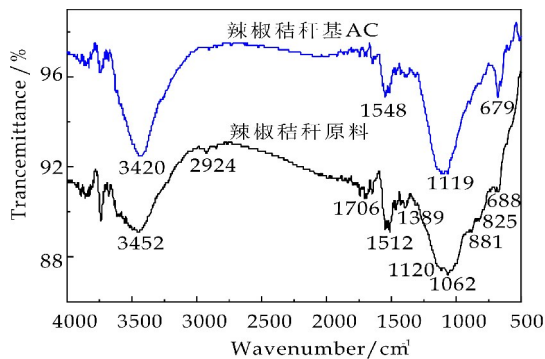


图 6 辣椒秸秆及 AC 的红外光谱谱图

## 3 结论

本章利用废弃辣椒秸秆为原料制备活性炭, 通过正交试验确定  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$  活化法制备活性炭的最佳工艺条件, 并对活性炭进行表征分析。

(1) 正交实验结果分析表明,  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$  活化法制备 AC 的最优工艺条件为: 浸渍比 1.5 : 1、浸渍时间 18 h、活化温度  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、活化时间 120 min。在该条件下制得的活性炭样品的 BET 比表面积为  $1\,637.79\text{ m}^2/\text{g}$ , 炭得率为 20.97%。

(2) AC 孔径分布较宽, 除了含有丰富的微孔结构, 还存在一定数量的中大孔, 其微孔比表面积为  $956.21\text{ m}^2/\text{g}$ , 总孔容  $1.06\text{ cm}^3/\text{g}$ , 微孔孔容  $0.64\text{ cm}^3/\text{g}$ , 平均孔径  $2.65\text{ nm}$ 。

(3) AC 的表面可能存在  $-\text{OH}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{C}$ 、 $-\text{COOH}$  或 C—H 等亲水性官能团, 使其表现出较强的吸附性能。



参考文献

[1] Anderson M A, Cudero A L, Palma J. Capacitive deionization as an electrochemical means of saving energy and delivering clean water. Comparison to present desalination practices; Will it compete? [J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(12): 3 845-3 856.

[2] 陈明燕, 蓝大蔚, 刘宇程. 高含盐废水脱盐处理技术研究进展[J]. *化工环保*, 2018, 38(1): 19-24.

[3] 许立军, 樊丽华, 侯彩霞, 等. 超级电容器活性炭电极材料改性技术研究进展[J]. *炭素技术*, 2018, 37(4): 1-5.

[4] 胡立鹏, 吴 峰, 彭善枝, 等. 生物质活性炭的制备及应用进展[J]. *化学通报*, 2016, 79(3): 205-211.

[5] 关连珠, 赵亚平, 张广才, 等. 玉米秸秆生物质炭对外源金霉素的吸持与解析[J]. *中国农业科学*, 2012, 45(24): 5 057-5 064.

[6] 韩 彬, 周关华, 荣 达. 稻草秸秆活性炭的制备及其表征[J]. *农业环境科学学报*, 2009, 28(4): 828-832.

[7] 卢辛成, 何 跃, 蒋剑春, 等. 小麦秸秆基活性炭的制备及其表征[J]. *安徽农业科学*, 2011, 39(7): 4 162-4 166.

[8] 马承恩, 熊慧珍, 宋新山.  $ZnCl_2$  活化茄子秸秆制备活性炭及表征[J]. *功能材料*, 2012, 43(3): 342-345.

[9] 程相乐, 陈志刚, 刘成宝, 等. 一步浸渍化学活化法制备膨胀石墨/活性炭复合材料[J]. *机械工程材料*, 2010, 34(2): 81-84.

[10] 焦其帅, 胡永琪, 陈瑞珍, 等. KOH 活化法制备棉花秸秆活性炭的研究[J]. *林产化学与工业*, 2012, 32(1): 89-92.

[11] 夏友付, 王增平, 李 涛, 等. 白芍秸秆制备活性炭的工艺及性能研究[J]. *西华师范大学学报(自然科学版)*, 2016, 37(3): 285-288.

[12] 史 蕊, 李依丽, 尹 晶, 等. 玉米秸秆活性炭的制备及其吸附动力学研究[J]. *环境工程学报*, 2014, 8(8): 3 428-3 432.

[13] Alberto Castro Muniz, Fabian Suarez Garcia, Amelia Martinez Alonso, et al. Activated carbon fibers with a high content of surface functional groups by phosphoric acid activation of PPTA[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 361(1): 307-315.

[14] T V Ojumu, O A Ogunkunle. Production of glucose from lignocellulosic under extremely low acid and high temperature in batch process, auto-hydrolysis approach[J]. *Journal of Applied Sciences*, 2005, 5(1): 15-17.

[15] 杨 可, 李海红, 夏禹周, 等. 辣椒秸秆生物活性炭的制备及其性能表征[J]. *材料科学与工程学报*, 2019, 37(1): 138-143.

[16] M Gineys, R Benoit, N Cohaut, et al. Behavior of activated carbon cloths used as electrode in electrochemical processes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 310: 1-12.

[17] 高尚恩. 活性炭的应用技术[M]. 南京: 东南大学出版社, 2002.

[18] 李 超. 活化棕榈碳纤维孔结构及其生成反应路径与性能[D]. 北京: 北京林业大学, 2016.

[19] 杜全强, 魏晓伟, 徐 娟. 15-5PH 型不锈钢热浸镀铝工艺研究[J]. *热加工工艺*, 2011, 40(6): 137-139.

[20] 王斐霏. 低碳钢表面电镀铬与氮化复合处理研究[D]. 大连: 大连交通大学, 2007.

[21] 詹瑞秋, 吴益文. 不同厚度电镀铬层的组织及性能[J]. *机械工程材料*, 2018, 42(3): 43-47.

[22] 郭丽娟, 张潇华, 徐继昌, 等. 35CrMo 钢热浸镀铝工艺研究[J]. *表面技术*, 2018, 47(1): 186-191.

[23] Zhang M, Chen C, Zhang G, et al. Preparation of Al-Cr-Fe coatings by heat treatment of electrodeposited Cr/Al composite coatings[J]. *Physics Procedia*, 2013, 50: 206-213.

[24] 夏 原, 董 延, 李东风. 热浸铝过程中表面层厚度动态控制模型[J]. *中国有色金属学报*, 2003, 13(5): 1 202-1 205.

[25] 鲁金涛, 朱圣龙, 王福会. Al-Cr 涂层的制备及抗热腐蚀性能研究[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2011, 23(5): 399-402.

【责任编辑: 蒋亚儒】

(上接第 106 页)

【责任编辑: 蒋亚儒】



\* 文章编号:2096-398X(2019)04-0114-04

# 轻质镁水泥隔墙板的工艺优化

肖俊华, 赖德明, 李衍春, 海凌超, 赵 斌

(广东产品质量监督检验研究院, 广东 顺德 528300)

**摘 要:**以镁水泥为胶凝材料,双氧水为发泡剂,硬脂酸钙为稳定剂,聚丙烯酰胺为增稠剂,采用化学发泡法制备了轻质镁水泥隔墙板。以水灰比、发泡剂添加量、稳定剂添加量和增稠剂添加量作为试验因素,体积密度、压缩强度和弯曲强度作为考核指标,优选出了制备轻质镁水泥隔墙板的最优工艺为:水灰比 1.35,发泡剂添加量 7‰,稳定剂添加量 7‰,增稠剂添加量 1.5‰。此时,体积密度为 0.60 g/cm<sup>3</sup>,压缩强度为 9.86 MPa,弯曲强度为 2.65 MPa。

**关键词:**镁水泥;化学发泡;轻质;隔墙板;工艺优化

**中图分类号:**TU55<sup>+</sup>1.3;TQ172.7

**文献标志码:**A

## Process optimization of lightweight magnesium cement partition board

XIAO Jun-hua, LAI De-ming, LI Yan-chun, HAI Ling-chao, ZHAO Bin

(Guangdong Testing Institute of Product Quality Supervision, Shunde 528300, China)

**Abstract:** Lightweight magnesium cement partition board was prepared by chemical foaming process, in which magnesium cement as cementing material, hydrogen peroxide as foaming agent, calcium stearate as stabilizer and polyacrylamide as thickener. The water-cement ratio, amount of hydrogen peroxide, amount of stabilizer and amount thickener were used as test factors. Bulk density, compressive strength and flexural strength were used as evaluation indicators. The optimal preparation process of the lightweight magnesium cement partition board was as follows: The water-cement ratio was 1.35, the amount of hydrogen peroxide was 7‰, the amount of stabilizer was 7‰, and amount thickener was 1.5‰. At this time, the bulk density was 0.60 g/cm<sup>3</sup>, the compressive strength was 9.86 MPa, and the bending strength was 2.65 MPa.

**Key words:** magnesium cement; chemical foaming; lightweight; partition board; process optimization

## 0 引言

在我国能源消耗结构中,建筑能耗约占全社会能源总消耗比例的 30%<sup>[1]</sup>,建筑节能已迫在眉睫。

中国建筑材料联合会在《建材工业“十三五”发展指导意见》中就曾指出:重点发展应用于复合夹芯墙板的超轻质泡沫混凝土,加快发展轻质高强保温的建筑用各种板材,引导发展利废节能的轻质内隔墙

\* 收稿日期:2019-04-11

基金项目:国家林业局科技发展中心林业专利产业化引导项目(林业专利 2016-11);湖南省科技厅自然科学基金面上项目(2019JJ40540)

作者简介:肖俊华(1993—),男,湖南湘潭人,硕士,研究方向:无机轻质材料、家具建材及标准化检测

板<sup>[2]</sup>. 通过发泡法制备的镁水泥隔墙板, 由于内部含有大量密闭气孔, 使得隔墙板具有较高的保温性能, 研究表明, 每一吨保温材料的使用可每年节约煤炭约 3~7 吨<sup>[3]</sup>. 多孔的轻质镁水泥隔墙板还能使建筑物的自重降低约 25%<sup>[4]</sup>, 从而提高构件的承载能力. 建筑物自重降低的同时, 结构和基础费用也随之减少, 具有显著的经济效益和广阔的市场前景.

Wang F 等<sup>[5]</sup>用骨蛋白水解物作为发泡剂通过物理发泡法制备了轻质镁水泥泡沫板, 发现镁水泥泡沫板具有优异的保温隔热性能, 但是力学强度较低, 无法将其用作墙体材料使用, 而且需要使用发泡机械预先制备气泡, 气泡的稳定性和均匀性较差. 轻质镁水泥隔墙板的力学强度主要取决于胶凝材料的组成、发泡剂的类型和添加量等<sup>[6,7]</sup>. 通过控制水灰比和发泡剂添加量, 可以控制镁水泥的强度和凝固时间. 稳定剂的主要功能则是稳定气泡, 以免气泡破灭或者逸出. 增稠剂可显著提高浆料的稠度, 提高材料的稳定性和强度, 并减小孔径. 这些添加剂可以使制备出的轻质镁水泥隔墙板性能更加优异.

本研究采用化学发泡法, 通过改变水灰比、发泡剂添加量、稳定剂添加量、增稠剂添加量来调节轻质镁水泥隔墙板的体积密度和力学强度, 从而获得简单制备高强轻质镁水泥隔墙板的最佳工艺, 为化学发泡轻质镁水泥隔墙板的工业化生产及应用提供技术指导和理论支持.

## 1 试验部分

### 1.1 试验材料

轻烧氧化镁(MgO), 工业级, 辽宁省发达矿业有限公司; 六水氯化镁(MgCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O)和七水硫酸镁(MgSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O), 工业级, 山东裕丰化工有限公司; 双氧水, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 二氧化锰, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 硬脂酸钙, 化学纯, 温州市化学用料厂; 聚丙烯酰胺, 阴离子型, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司.

### 1.2 试验仪器

数显直流无级调速搅拌机, SXJQ-1, 郑州长城科工贸有限公司; 精密推台锯, MJ-90, 沈阳新宇木工机械厂; 恒温鼓风干燥箱, DZF-300, 北京恒丰场伟科技有限公司; 电子天平, DJ-3002 型, 福州华志科学仪器有限公司; 微机控制万能力学试验机, MWW-100, 济南耐而试验机有限公司.

### 1.3 轻质镁水泥隔墙板的制备

以水灰比(拌和时盐水用量与氧化镁粉质量之比)、发泡剂(双氧水)添加量、稳定剂(硬脂酸钙)和增稠剂(聚丙烯酰胺)的添加量作为试验因素, 设计四因素三水平的 L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>) 正交试验, 如表 1 所示. 将六水氯化镁、七水硫酸镁和水按照 1 : 0.5 : 1.3 的质量比配成盐水备用, 氧化镁粉与硬脂酸钙混合均匀后加入盐水并搅拌均匀, 再加入二氧化锰和聚丙烯酰胺搅拌 5 min 后, 迅速加入双氧水发泡剂, 高速搅拌 10 s 即制得发泡胶料; 将制得的发泡胶料倒入模具中, 并将模具置于恒温恒湿箱中(温度 25 ℃, 相对湿度大于 60%)进行静停发泡, 24 h 后脱模取出, 再在室温下养护 7 天即制得轻质镁水泥隔墙板. 然后在 85 ℃ 左右干燥箱中干燥至恒重再进行性能测试. 以体积密度、压缩强度和弯曲强度作为考核指标, 优选出制备轻质镁水泥隔墙板的较佳制备工艺. 其中所有涉及的百分比均是相对于镁水泥胶料的质量百分比.

表 1 正交试验因素水平

| 水平 | A<br>(水灰比) | B(发泡剂<br>添加量/%) | C(稳定剂<br>添加量/%) | D(增稠剂<br>添加量/%) |
|----|------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 1  | 1.35       | 7               | 6               | 1.3             |
| 2  | 1.40       | 8               | 7               | 1.4             |
| 3  | 1.45       | 9               | 8               | 1.5             |

### 1.4 性能测试或表征

(1) 体积密度: 制备 40 mm×40 mm×40 mm 试件, 按照 GB/T 11969-2008 标准中的试验方法进行, 每组试样测试 5 个, 取平均值.

(2) 压缩强度: 制备尺寸为 40 mm×40 mm×40 mm 的试件, 按照 GB/T 5486-2008 标准中的试验方法进行, 每组试样测试 5 个, 取平均值.

(3) 弯曲强度: 制备尺寸为 160 mm×40 mm×40 mm 的试件, 按照 GB/T 5486-2008 标准中的试验方法进行, 每组试样测试 5 个, 取平均值.

## 2 结果与讨论

检测了各组轻质镁水泥隔墙板的体积密度、压缩强度和弯曲强度, 具体试验结果如表 2 所示.

表 2 正交试验设计与结果

| 序号 | 因素组合  | 体积密度                     | 体积密度 | 压缩强度 | 压缩强度 | 弯曲强度 | 弯曲强度 |
|----|---|--------------------------|------|------|------|------|------|
|    |   | /(g · cm <sup>-3</sup> ) | 标准差  | /MPa | 标准差  | /MPa | 标准差  |
| 1  | A <sub>1</sub> B <sub>1</sub> C <sub>1</sub> D <sub>1</sub> | 0.63                     | 0.01 | 9.77 | 0.54 | 2.54 | 0.16 |
| 2  | A <sub>1</sub> B <sub>2</sub> C <sub>2</sub> D <sub>2</sub> | 0.53                     | 0.02 | 7.62 | 0.37 | 1.96 | 0.17 |
| 3  | A <sub>1</sub> B <sub>3</sub> C <sub>3</sub> D <sub>3</sub> | 0.49                     | 0.03 | 6.25 | 0.23 | 1.46 | 0.06 |
| 4  | A <sub>2</sub> B <sub>1</sub> C <sub>2</sub> D <sub>3</sub> | 0.57                     | 0.01 | 8.89 | 0.42 | 2.37 | 0.10 |
| 5  | A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> C <sub>3</sub> D <sub>1</sub> | 0.52                     | 0.02 | 6.51 | 0.51 | 1.73 | 0.14 |
| 6  | A <sub>2</sub> B <sub>3</sub> C <sub>1</sub> D <sub>2</sub> | 0.48                     | 0.04 | 4.98 | 0.28 | 1.15 | 0.18 |
| 7  | A <sub>3</sub> B <sub>1</sub> C <sub>3</sub> D <sub>2</sub> | 0.55                     | 0.02 | 7.55 | 0.53 | 2.20 | 0.19 |
| 8  | A <sub>3</sub> B <sub>2</sub> C <sub>1</sub> D <sub>3</sub> | 0.50                     | 0.03 | 6.23 | 0.56 | 1.66 | 0.10 |
| 9  | A <sub>3</sub> B <sub>3</sub> C <sub>2</sub> D <sub>1</sub> | 0.47                     | 0.02 | 4.69 | 0.39 | 1.07 | 0.19 |

2.1 轻质镁水泥隔墙板的体积密度

体积密度是轻质镁水泥隔墙板的重要物性指标, 体积密度的大小直接影响到隔墙板的物理力学性能. 为研究各因素对轻质镁水泥隔墙板体积密度的影响程度, 根据表 2 的试验结果, 对其进行显著性分析, 结果如表 3 所示.

表 3 各因素对体积密度影响的显著性分析

| 因素 | 偏差平方和 | 自由度 | F 比   | F 临界值            | 显著性 |
|----|-------|-----|-------|------------------|-----|
| A  | 0.003 | 2   | 0.600 | $F_{0.05}=4.460$ |     |
| B  | 0.016 | 2   | 3.200 |                  |     |
| C  | 0.000 | 2   | 0.000 |                  |     |
| D  | 0.001 | 2   | 0.200 |                  |     |
| 误差 | 0.02  | 8   |       |                  |     |

由表 3 可知, 各因素的  $F$  比均小于  $F_{0.05}$ , 说明各因素对轻质镁水泥隔墙板的体积密度影响均不显著, 其中四个因素中按影响程度由大到小依次为: 发泡剂添加量、水灰比、增稠剂添加量、稳定剂添加量, 即  $BADC$ . 因此, 可以通过控制发泡剂添加量的大小控制轻质镁水泥隔墙板的体积密度.

图 1 是各因素水平对轻质镁水泥隔墙板体积密度影响的效应曲线. 从图 1 可以看出, 水灰比从 1.35 增大到 1.45 时, 体积密度逐渐下降, 主要是因为水灰比增大, 胶凝材料的粘稠度降低, 对发泡产生的气泡阻力变小<sup>[8]</sup>, 导致气泡变大而体积密度增大. 发泡剂添加量从 7‰增大到 9‰, 体积密度显著降低, 是因为发泡剂添加量会影响气泡的内动力大小, 发泡剂添加量的增加, 使气泡核增加, 导致分解产生的气泡增多, 从而气泡所产生的内动力就逐渐增大<sup>[9]</sup>, 宏观上表现为镁水泥的气孔增大, 体积密度降低. 稳定剂可降低气泡表面的表面张力, 有效提高气泡的稳定性<sup>[10,11]</sup>, 而增稠剂对体积密度的作用与稳定剂类似, 增大了浆体稠度, 使气泡不易破灭或者从浆体溢出, 添加量的增大也会造成轻质镁水泥隔墙板的体积密度减小. 体积密度的降低减少了相同体积保温板中的基体物质, 必然会影响其力学强度, 因此, 为强度考虑, 本研究选择体积密度较大的配比组合:  $B_1A_1D_1C_1$ .

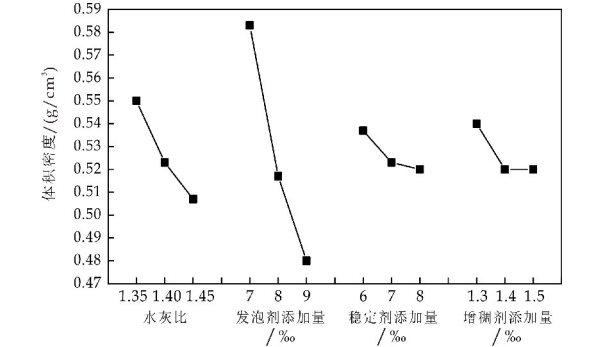


图 1 各因素对体积密度影响的效应曲线

2.2 轻质镁水泥隔墙板的压缩强度

轻质镁水泥隔墙板作为潜在的保温墙体, 在应用时承压性能是最重要的一项考究指标, 表 4 为各因素对轻质镁水泥隔墙板压缩强度影响的显著性分析.

表 4 各因素对压缩强度影响的显著性分析

| 因素 | 偏差平方和  | 自由度 | F 比   | F 临界值            | 显著性 |
|----|--------|-----|-------|------------------|-----|
| A  | 4.556  | 2   | 0.802 | $F_{0.05}=4.460$ |     |
| B  | 17.758 | 2   | 3.127 |                  |     |
| C  | 0.143  | 2   | 0.025 |                  |     |
| D  | 0.258  | 2   | 0.045 |                  |     |
| 误差 | 22.71  | 8   |       |                  |     |

由表 4 可知, 各因素的  $F$  比均小于  $F_{0.05}$ , 说明各因素对轻质镁水泥隔墙板的压缩强度影响均不显著, 其中  $F_B > F_A > F_D > F_C$ , 说明发泡剂添加量对压缩强度的影响最为明显, 而且影响因素由大到小排序依次为: 发泡剂添加量、水灰比、稳定剂添加量、增稠剂添加量, 即  $BADC$ .

图 2 是各因素水平对轻质镁水泥隔墙板压缩强度影响的效应曲线. 从图 2 可以看出, 随着水灰比和发泡剂添加量增大, 轻质镁水泥隔墙板的压缩强度下降, 其中发泡剂添加量变化对压缩强度的降低明显要高于水灰比. 水灰比增大时, 浆体流动度增加, 对气泡长大的阻力下降, 气泡孔径会随之变大. 发泡剂添加量增加同样会导致保温板的气孔直径增大, 研究表明无机发泡材料的孔径每增大 1 mm, 则强度减小 25%~30%<sup>[12]</sup>. 硬脂酸钙稳定剂具有稳定气泡的能力, 可以减少内部气泡的不均匀分布、不规则和并泡等缺陷<sup>[13]</sup>, 从而提高机械强度. 然而, 硬脂酸钙也会在浆料中形成疏水膜, 过量添加硬脂酸钙会阻碍盐水与氧化镁颗粒的接触<sup>[14,15]</sup>, 不利于浆体的水化, 导致试样的机械强度降低. 因此, 稳定剂添加量增加, 压缩强度先增大后减小. 聚丙烯酰胺增稠剂添加量增大, 压缩强度则是先减小后增大. 聚丙烯酰胺分子上的酰胺基水解转化为羧基, 同浆体中的  $Mg^{2+}$  发生化学反应形成稳定的络合物<sup>[16,17]</sup>, 从而增大了材料的粘结力和整体性. 综上所述, 得到轻质镁水泥隔墙板压缩强度高的最佳配比组合为  $B_1A_1D_3C_2$ .

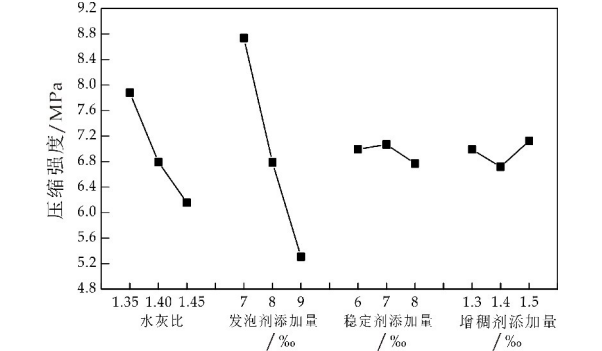


图 2 各因素对压缩强度影响的效应曲线



2.3 轻质镁水泥隔墙板的弯曲强度

弯曲强度是指材料在弯曲负荷作用下破裂或达到规定弯矩时能承受的最大应力,它反映了材料抗弯曲的能力,是材料力学性能的重要指标.表 5 为各因素对轻质镁水泥隔墙板弯曲强度影响的显著性分析.

表 5 各因素对弯曲强度影响的显著性分析

| 因素 | 偏差平方和 | 自由度 | F 比   | F 临界值            | 显著性 |
|----|-------|-----|-------|------------------|-----|
| A  | 0.185 | 2   | 0.344 | $F_{0.05}=4.460$ |     |
| B  | 1.961 | 2   | 3.645 |                  |     |
| C  | 0.000 | 2   | 0.000 |                  |     |
| D  | 0.006 | 2   | 0.011 |                  |     |
| 误差 | 2.15  | 8   |       |                  |     |

由表 5 可知,各因素的  $F$  比均小于  $F_{0.05}$ ,说明各因素对轻质镁水泥隔墙板的弯曲强度影响均不显著,但是发泡剂添加量的  $F$  比明显高于其他三个因素,说明对于轻质镁水泥隔墙板的弯曲强度来说,发泡剂添加量影响最为明显,影响因素由大到小排序依次为:发泡剂添加量、水灰比、稳定剂添加量、增稠剂添加量,即  $BADC$ .

图 3 是各因素水平对轻质镁水泥隔墙板弯曲强度影响的效应曲线.从图 3 可以看出,水灰比和发泡剂添加量的增加对轻质镁水泥隔墙板弯曲强度的影响与压缩强度相同,由于基体物质的减小和气孔尺寸的增大使得弯曲强度出现不同程度的降低.稳定剂添加量和增稠剂添加量的增加对弯曲强度的影响甚微,稳定剂添加量从 7%增大到 8%时,弯曲强度仅增大了 0.02 MPa,从 8%增大到 9%时,弯曲强度没有变化,增稠剂添加量从 1.3%增大到 1.5%时,弯曲强度也仅增加了 0.05 MPa.因此,为制得弯曲强度较高的轻质镁水泥隔墙板,本研究选择  $B_1A_1D_3C_2$  较为适宜.

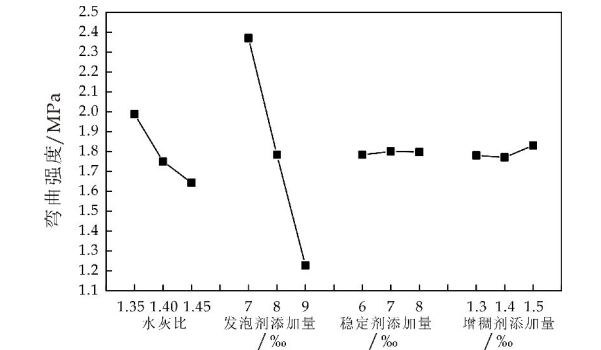


图 3 各因素对弯曲强度影响的效应曲线

综合以上结果,通过综合平衡分析法(次服从主,少服从多),本研究确定制备轻质镁水泥隔墙板的最佳工艺配比为: $A_1B_1C_2D_3$ ,即水灰比为 1.35,发泡剂添加量为 7%,稳定剂添加量为 7%,增稠剂

添加量为 1.5%.

2.4 最佳工艺验证试验

为了检验正交试验结果,采用上述最佳制备配比进行验证实验,制备了 5 组轻质镁水泥隔墙板,测试其体积密度平均值为  $0.60\text{ g/cm}^3$ ,压缩强度平均值为 9.86 MPa,弯曲强度平均值为 2.65 MPa,与正交试验结果一致.

3 结论

(1)对轻质镁水泥隔墙板体积密度、压缩强度和弯曲强度影响大小依次为:发泡剂添加量、水灰比、稳定剂添加量、增稠剂添加量.

(2)制备高强的轻质镁水泥隔墙板的最佳工艺配比为:水灰比 1.35,发泡剂添加量 7%,稳定剂添加量 7%,增稠剂添加量 1.5%.

(3)最佳工艺验证试验得到轻质镁水泥隔墙板的体积密度为  $0.60\text{ g/cm}^3$ ,压缩强度平均值为 9.86 MPa,弯曲强度平均值为 2.65 MPa.

参考文献

[1] 张泽平,李 珠,董彦莉.建筑保温节能墙体的发展现状与展望[J].工程力学,2007,24(2):121-128.

[2] 中国建筑材料联合会.建材工业“十三五”发展指导意见[J].混凝土世界,2016(10):8-19.

[3] Aktacir M A, Büyükalaca O, Yılmaz T. A case study for influence of building thermal insulation on cooling load and air-conditioning system in the hot and humid regions [J]. Applied Energy, 2010, 87(2): 599-607.

[4] Papadopoulos A M. State of the art in thermal insulation materials and aims for future developments[J]. Energy and Buildings, 2005(37): 78-79.

[5] Wang F, Yang L, Guan L, et al. Microstructure and properties of cement foams prepared by magnesium oxychloride cement[J]. Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed., 2015, 30(2): 331-337.

[6] 苏雪筠,苏茂尧.化学发泡氯氧镁水泥防火材料的研究[J].硅酸盐学报,2002,30(10):135-137.

[7] Hung T C, Huang J S, Wang Y W, et al. Inorganic polymeric foam as a sound absorbing and insulating material [J]. Construction and Building Materials, 2014(50): 328-334.

[8] 向帮龙,管 蓉,杨世芳.微孔发泡机理研究进展[J].高分子通报,2005,12(2):7-15.

[9] Wang Z, Liu L, Zhou J, et al. Impacts of potassium permanganate ( $\text{KMnO}_4$ ) catalyst on properties of hydrogen peroxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) foamed porous cement slurry[J]. Construction and Building Materials, 2016, 111: 72-76.

\* 文章编号:2096-398X(2019)04-0118-06

# 含沙水双吸泵的结构改进与流场分析

曹博涛, 袁越锦\*, 马琛昭, 赵乾坤, 赵 于

(陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**针对双吸泵输送含沙水介质时,存在叶片磨损严重,叶轮口环附近泥沙聚集,泵效率低下的问题,传统的解决方法是增强叶片材料耐磨性能;而本文提出了减小双吸泵叶片安放角并在叶轮盖板外侧开楔形槽的新型改进方案,并使用 FLUENT 软件分别对改进前后的双吸泵内固液两相流场进行了数值分析.结果表明:改进后的叶轮入口附近低压区减小,增强了叶轮的抗蚀性能;叶轮流场得到改善,叶片压力面附近漩涡消失,效率提高约 1.5%.减小叶片安放角可以有效降低叶片压力面进口和吸力面出口的沙粒浓度,改善叶片表面的泥沙磨损;采用楔形槽能够提高叶轮口环附近流体速度,增强水流对泥沙的携带能力,大幅度减小口环附近的沙粒体积分数,泥沙聚集减少,减缓了叶轮口环的磨损.

**关键词:**双吸泵;结构改进;叶轮磨损;数值模拟

**中图分类号:**TH311      **文献标志码:**A

## Flow field analysis and structural improvement of double suction pump with sand water

CAO Bo-tao, YUAN Yue-jin\*, MA Chen-zhao, ZHAO Qian-kun, ZHAO Yu

(College of Mechanical and Electrical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:** There are some problems of serious blade wear, sediment accumulation near impeller ring and low efficiency in the process of transporting sand-water medium by the double suction pump. The traditional solution is to enhance the wear resistance of blade material. This paper proposes a new and improved double suction pump structure, which reduces the blade placement angle and opens wedge groove on the outer side of impeller cover plate, and analyzes the flow field of solid-liquid two-phase flow in the double suction pump before and after the improvement by FLUENT. The numerical simulation results show that the low-pressure area near the improved impeller inlet decreases and the cavitation erosion resistance of the impeller is enhanced. The impeller flow field is improved, and the vortex near the pressure surface of the impeller vanishes. The efficiency is increased by about 1.5%. Decreasing the blade installation angle can effectively reduce the sand concentration at the inlet of the blade pressure surface and the outlet of the blade suction surface, and improve the sediment

\* 收稿日期:2019-01-09

**基金项目:**国家自然科学基金项目(51876109);国家“十三五”重点研发计划项目(2017YFD0400902-1);陕西省教育厅专项科研计划项目(16JK1088);陕西省高校青年创新团队项目

**作者简介:**曹博涛(1979—),男,河南鄢陵人,在读硕士研究生,研究方向:过程模拟及干燥技术

**通讯作者:**袁越锦(1975—),男,湖南汉寿人,教授,博士生导师,研究方向:干燥技术与设备,yuanyj@sust.edu.cn

wear on the surface of the blade. The wedge-shaped groove can improve the fluid velocity near the impeller, which enhances the carrying capacity of the water flow on the sediment. In addition, it can greatly reduce the sand volume fraction near the impeller ring, slowing down impeller ring wear.

**Key words:** double suction pump; structure improvement; impeller wear; numerical simulation

0 引言

双吸泵具有流量大、气蚀性能好、维修方便等特点,被广泛地使用在黄河沿岸的泵站中. 据统计,双吸泵的安装量占黄河沿岸泵站的泵安装总数的 90% 以上<sup>[1,2]</sup>. 然而,由于黄河水含沙量高,在输送含沙流体时,双吸泵叶片表面磨损严重,甚至出现穿孔,叶轮环附近泥沙聚集严重,加剧叶轮口环的磨损,严重影响泵站的安全运行<sup>[3-5]</sup>;目前传统的解决方法是增强叶片材料耐磨性能. 另一方面,当流体介质中含有固相颗粒时,会加剧边界层的分离,流动更加紊乱,严重时会有漩涡产生,导致严重的水力损失<sup>[6,7]</sup>. 因此研究含沙水流中双吸泵的内部流动状况,对传统双吸泵做出结构上的改进,具有重要的理论意义和实际工程需要.

近些年来,随着计算机技术的不断发展,数值计算方法的不断完善,数值模拟方法在离心泵的两相流研究中得到广泛应用<sup>[8-12]</sup>,相较试验方法,数值模拟省时省力,便于优化设计. 本文以某泵站运行的 ASP200-390R 型单级双吸式离心泵作为研究对象,针对原模型泵输送沙水介质时,存在叶片磨损严重,叶轮口环附近泥沙聚集,泵效率低下的问题,本文提出了减小叶片安放角并在叶轮盖板外侧开楔形槽的双吸泵改进方案,使用 FLUENT 软件分别对改进前后的沙水双吸泵流场进行分析.

1 叶轮改进方案

双吸泵的磨损主要发生在叶片表面,同时对泵性能的影响也最大,通过减小叶片安放角可以减缓叶片表面的磨损. 原模型泵叶片包角为 120°,叶片入口角为 23°,叶片出口角为 27.5°. 叶片入口角由叶轮入口流动参数决定,本文不做改变,改进后的叶片出口角减小为 25°,同时为了使叶片流线光滑,改进后的叶片包角增大为 140°. 减小叶片安放角可以减缓叶片磨损,但是叶片入口段的安放角不能太小,否则叶轮进口处的过流面积过小,会影响叶轮的汽蚀性能,导致汽蚀与沙粒的联合作用,加剧叶轮的磨损. 原叶轮进口边不在同一个轴面,角

度相差 10°,为了增强叶轮入口处的汽蚀性能,将叶片进口边的角度差增大为 20°. 改进前后的两种叶轮的具体结构见图 1 所示.

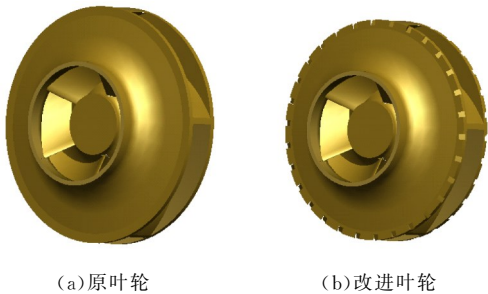


图 1 改进前后的两种叶轮结构

叶轮口环处的磨损主要是由于泥沙聚集导致的,考虑到增加楔形槽能够提高叶轮口环附近的流速<sup>[13]</sup>,增强流体对泥沙的携带能力,本文在叶轮盖板外侧加一圈楔形槽,降低口环附近的泥沙浓度. 图 1 是改进前后的两种叶轮结构.

2 计算模型与方法

2.1 物理模型

采用 ASP200-390R 型单级双吸式离心泵作为研究对象,双吸泵主要结构为进口法兰内径  $D_s=250\text{ mm}$ ,出口法兰内径  $D_p=200\text{ mm}$ ,叶轮入口直径  $D_1=190\text{ mm}$ ,叶轮外径  $D_2=390\text{ mm}$ ,叶片数  $Z=10$ ,叶轮出口宽度  $d_2=46.5\text{ mm}$ .

使用 Pro-E 三维设计软件对模型泵进行流体域几何建模,同时为了使模型泵进出口流动的更充分,提高模拟结果的准确性,分别延长模型泵进出口管,延长距离是进出口内径的 2 倍. 整个流体域包括吸水室、叶轮、压水室、进出口延长管,流体域模型见图 2 所示.

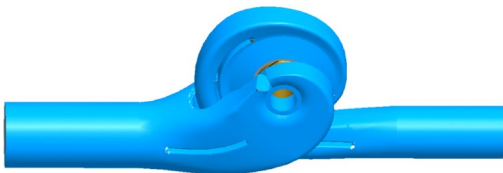


图 2 双吸泵三维流体域模型

使用 ICEM 软件对流体域几何模型进行非结

构化网格划分. 先进行网格无关性检验, 划分了网格数分别为 102 万、126 万、179 万等 7 组不同的网格, 并通过 FLUENT 软件计算出不同网格数的扬程, 如图 3 所示.

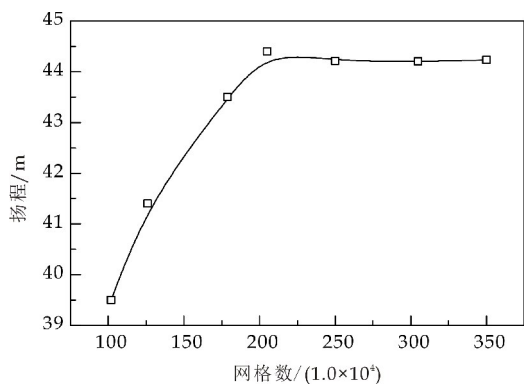


图 3 网格无关性检验

由图可知, 当网格数大于 250 万时, 模型泵的扬程趋于稳定. 因此采用网格数量 250 万进行模拟计算可行. 最终双吸泵网格划分见图 4 所示.

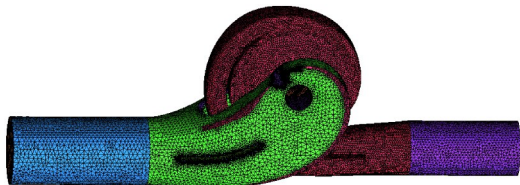


图 4 双吸泵三维全流道网格

## 2.2 数学模型

双吸泵在输送沙水介质时, 流体介质可以看做不可压缩流体, 流动状态简化成三维稳态流动. 同时, 双吸泵流场内温度基本不变, 不考虑热量的交换; 不考虑气蚀对流场的影响, 流体介质不包括气态水. 文中采用的控制方程为<sup>[14]</sup>:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho w)}{\partial z} = 0 \quad (1)$$

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial t} + (\rho u \cdot \nabla) u = -\nabla p + \mu \nabla^2 u + \rho f \quad (2)$$

式(2)中:  $P$  为控制体上的压力, Pa;  $\mu$  为动力粘度,  $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ;  $f$  为控制体上的质量力, N.

标准  $k-\epsilon$  湍流模型在预测双吸泵这种有回流和强旋转的流动时会出现失真<sup>[15]</sup>. RNG  $k-\epsilon$  模型对  $k-\epsilon$  模型进行了修正, 考虑了流动中旋转流动的影响, 因此重整化湍流模型可以很好的模拟双吸泵这种内部流道曲率大的旋转流动, 提高强应变流动的模拟精度<sup>[16,17]</sup>, 本文采用 RNG  $k-\epsilon$  湍流模型进行数值模拟.

采用欧拉模型作为多相流模型, 液态水作为主相, 固体沙粒作为次相. 沙粒密度取  $2\,650 \text{ kg/m}^3$ , 根据原型泵运行泥沙记录, 沙粒粒径取  $0.036 \text{ mm}$ , 沙

粒体积分数取 5%.

## 2.3 计算方法与边界条件

本文使用 FLUENT 软件对前文所建的双吸泵模型进行数值求解. 采用 SIMPLE 算法求解压力—速度耦合, 控制方程的扩散项采用中心差分格式<sup>[18-20]</sup>. 对于对流项, 本文采用的是非结构化网格, 同时模型泵内雷诺数较高, 综合考虑, 计算开始时使用一阶迎风格式加速收敛, 待计算收敛到一定程度后, 使用二阶迎风格式提高精度. 残差精度取  $1.0 \times 10^{-4}$ , 同时通过监测双吸泵出口表面平均压力, 当出口压力不再变化时, 也可以认为流场收敛.

参考压力设置为一个标准大气压, 位置选在双吸泵进口面. 考虑重力影响, 重力大小取  $9.8 \text{ m/s}^2$ , 方向根据几何模型判断.

进口延长管、吸水室、压水室和出口延长管属于静止计算域; 叶轮属于旋转区域计算域, 采用多重参考系模型.

进口边界采用速度进口, 出口边界采用自由流动. 所有的壁面采用无滑移壁面边界条件, 叶轮壁面和泵轴壁面设置成旋转壁面, 壁面粗糙度取  $50 \mu\text{m}$ <sup>[21]</sup>.

## 3 模型验证

为了验证数值模拟模型和方法的准确性, 利用某公司的离心泵测试平台对模型泵进行了清水外特性测试, 测试平台如图 5 所示.

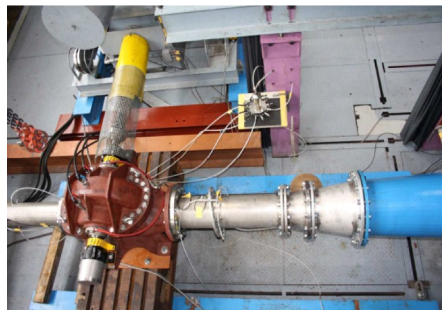


图 5 离心泵试验台

以清水作为介质, 分别对  $0.6Q \sim 1.4Q$  不同流量工况进行数值模拟, 读取各工况模型泵进出口总压和叶轮扭矩, 计算得到模型泵的扬程和效率, 并与测试数值进行对比如图 6 所示.

从图 6 看出, 整体上模拟曲线和测试曲线变化趋势相同. 同流量下, 模拟值和测试值相差不大, 一致性好. 在小流量工况, 模拟扬程比测试扬程偏小; 在设计流量工况和大流量工况, 模拟扬程比测试扬程偏大; 在全流量工况, 扬程误差在 4% 以内. 在  $0.6Q \sim 1.4Q$  流量工况, 模拟效率均比测试效率偏大, 误差在 2% 以内. 由于存在系统误差和随机误



差,数值模拟结果和测试结果的误差客观存在,不可避免.通过对比模拟结果和测试结果,证明本文所建立的双吸泵数值模拟模型和模拟方法具有较高的可行性.

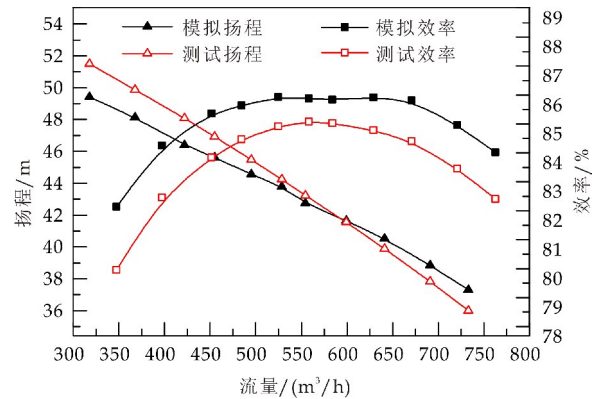


图 6 数值模拟与试验性能曲线对比

4 数值模拟结果及分析

4.1 压力分析

图 7 是设计流量工况下改进前后叶轮盖板表面的静压分布云图.从图 7 分析可知,改进后叶轮进口附近的低压区范围均比原叶轮小,最低压力值也大于原叶轮,改进后叶轮的抗汽蚀性能得到增强.

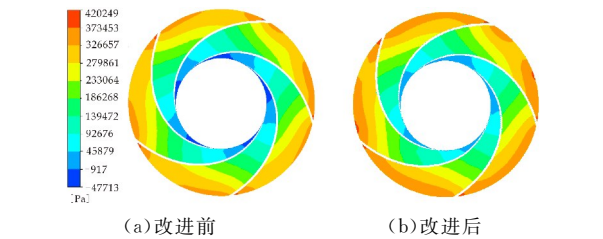


图 7 改进前后叶轮盖板表面的静压分布

4.2 流线分析

图 8 是设计流量工况下改进前后叶轮流道中间截面的流线分布.观察叶轮流道,发现原叶轮流道叶轮流道靠近压力面的地方出现不同程度的漩涡,造成泵的性能下降.改进后的叶轮流道内流线分布均匀,没有明显的脱流和漩涡,泵的水力效率提高.

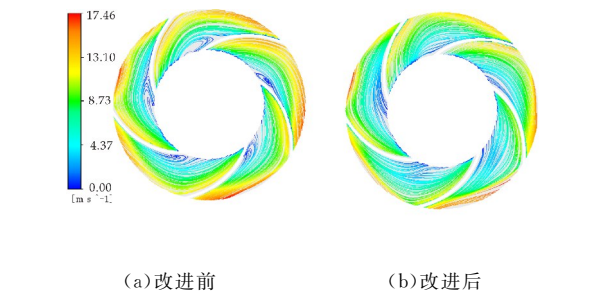


图 8 改进前后叶轮流道中间截面的流线分布

4.3 湍动能分析

图 9 是设计流量工况下改进前后叶轮中间截面的湍动能分布云图.分析图 9 可知,原叶轮压力面附近出现较为明显的高湍动能区,说明此处的流态紊乱,产生较大的水力损失;改进后叶轮的湍动能分布均匀,原有的高湍动能区消失,叶轮流道基本没有较大的湍动能区和湍动能集中,只有在叶轮出口附近有一小块高湍动能区,这是由于流体对压水室的冲击作用造成的,不可避免,这也与图 7 中的流线分析一致.

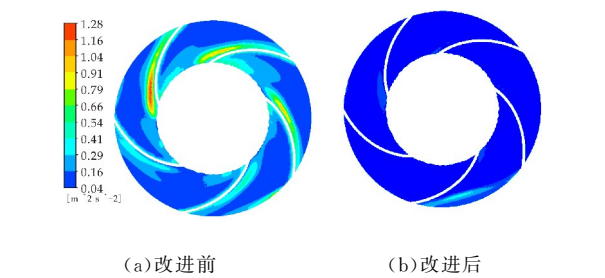
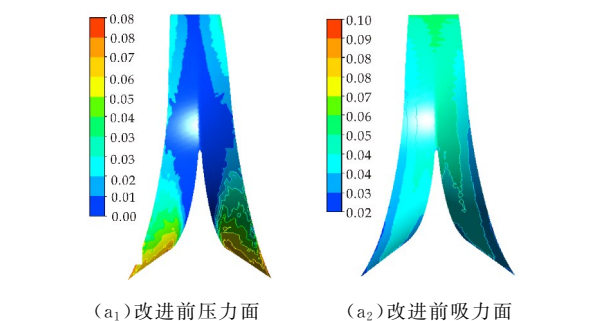


图 9 改进前后叶轮中截面的湍动能分布

4.4 叶片磨损分析

图 10 是设计流量工况下改进前后叶片表面的沙粒体积分数分布.不难发现改进后叶片压力面进口边附近的高浓度沙粒区范围明显减小,尤其是靠近叶轮盖板和轮毂附近高浓度消失;改进后叶片压力面中部的沙粒分布更加均匀,沙粒体积分数也得到降低;改进后叶片压力面出口边盖板附近沙粒浓度得到降低,但是在叶片压力面出口中部出现一小块高浓度区.

图 11 是设计流量工况下改进前后叶片表面的磨损率分布.对比改进前后的叶片磨损强度,可以看出改进后叶片压力面的高磨损区消失了,吸力面出口的磨损强度有所下降.通过对叶片表面的沙粒浓度和磨损率分析,证明减小叶片安放角可以有效降低叶片压力面进口和吸力面出口的沙粒浓度,改善叶片表面的泥沙磨损.



(a<sub>1</sub>)改进前压力面 (a<sub>2</sub>)改进前吸力面

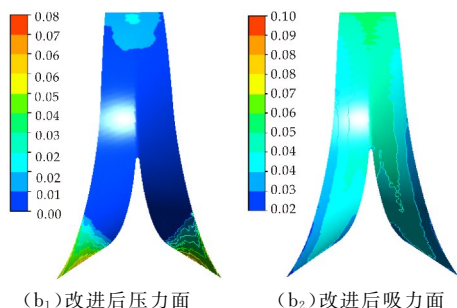


图 10 改进前后叶片表面的沙粒体积分数

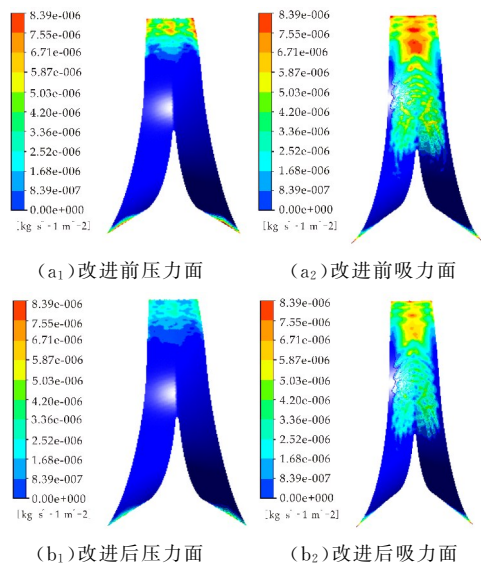
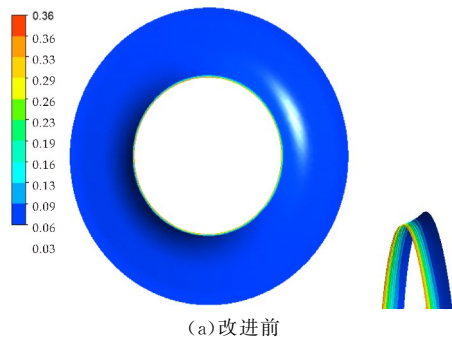


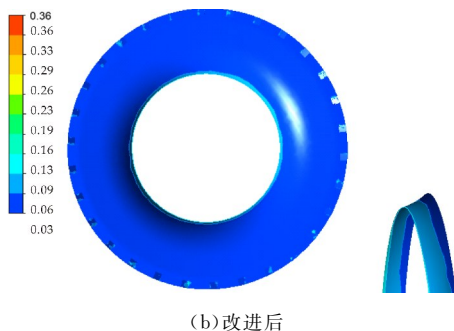
图 11 改进前后叶片表面的磨损率

#### 4.5 叶轮口环磨损分析

图 12 是改进前后叶轮盖板外侧的沙粒固相体积分数分布云图。从图中不难看出,原双吸泵叶轮盖板外侧大部分区域的沙粒浓度分布均匀,但是在叶轮口环附近沙粒固相体积分数急剧增加,远远大于双吸泵进口的沙粒固相体积分数(0.05),这也就意味着固体颗粒在在叶轮口环附近淤积,加快了口环的磨损。改进后的叶轮盖板外侧在口环附近沙粒体积分数明显降低,略高于双吸泵进口沙粒固相体积分(0.05)。由此可见,在叶轮盖板外侧出口采用楔形槽能够提高叶轮口环附近流体速度,增强水流对泥沙的携带能力,大幅度减小口环附近的沙粒体积分数,减缓叶轮口环的磨损。



(a) 改进前



(b) 改进后

图 12 改进前后叶轮盖板外侧的沙粒体积分数

#### 4.6 外特性对比

图 13 是输送沙水时,0.6Q~1.4Q 流量工况下双吸泵的外特性参数和性能曲线。从图 13 可以看出,改进后双吸泵的扬程略低于原模型泵的扬程,减小约 1.5%,这是因为减小叶片安放角会降低叶轮出口速度的圆周分量,使得扬程减小,本文主要考虑的是提高模型泵的效率,扬程略微减小是可接受的,可以通过增加叶轮外径提高扬程。改进后双吸泵的效率高于原双吸泵,提高约 1.5%,和原双吸泵相比,高效率区有向小流量偏移的趋势。总体来说,这是一次成功的结构改进。

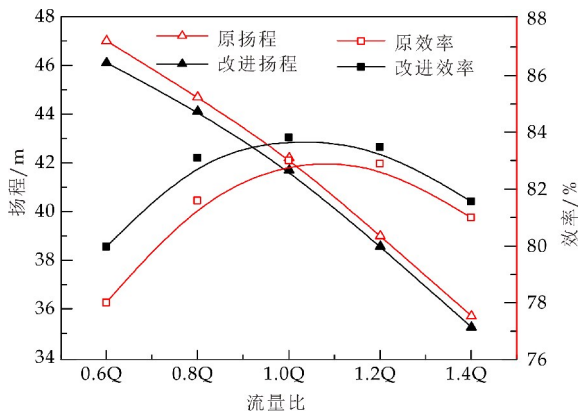


图 13 改进前后双吸泵的性能曲线对比

#### 5 结论

(1)对比原模型泵和改进后的双吸泵流场,改进后的叶轮入口附近低压区减小,增强了叶轮的抗汽蚀性能;改进前叶轮压力面附近存在大面积的漩涡,改进后的叶轮流场得到改善,叶片压力面附近流态良好,漩涡消失,水力损失减小。

(2)通过分析改进前后叶片表面的固相浓度和磨损率,减小叶片安放角可以有效降低叶片压力面进口和吸力面出口的沙粒浓度,改善叶片表面的泥沙磨损。

(3)通过分析叶轮盖板外侧流场,采用楔形槽能够提高叶轮口环附近流体速度,增强水流对泥沙的携带能力,大幅度减小口环附近的沙粒体积分

数,减缓叶轮口环的磨损。

(4)通过分析原模型泵和改进后双吸泵的外特性参数,在 0.6Q~1.4Q 流量工况,改进后的双吸泵扬程略低于原模型泵,减小约 1.5%,效率高于原模型泵,提高约 1.5%。

参考文献

[1] 李娜,许建中,李端明.我国沿黄高扬程提灌泵站水泵站  
磨蚀问题及解决方案[J].中国农村水利水电,2013(8):  
178-180.

[2] H C Ding,Z K Li,X B Gong,et al. The influence of blade  
outlet angle on the performance of centrifugal pump with  
high specific speed[J]. Vacuum,2019,159(2):239-246.

[3] 汪家琼,蒋万明,孔繁余.固液两相流离心泵内部流场数值  
模拟与磨损特性[J].农业机械学报,2013,44(11):53-60.

[4] Biraj Singh Thapa,Bhola Thapa,Ole Gunnar Dahlhaug.  
Current research in hydraulic turbines for handling sedi-  
ments[J]. Energy,2012,47(1):62-69.

[5] Z Y Wang,Z D Qian. Effects of concentration and size of  
silt particles on the performance of a double-suction cen-  
trifugal pump[J]. Energy,2017,52(11):36-46.

[6] Padhy M K,Saini R P. Effect of size and concentration of  
silt particles on erosion of Pelton turbine buckets[J]. En-  
ergy,2009,44(4):1477-1483.

[7] Thapa B S,Thapa B,Dahlhaug O G. Current research in  
hydraulic turbines for handing sediments [J]. Energy,  
2012,47(9):62-69.

[8] 王福军.计算流体力学分析[M].北京:清华大学出版  
社,2004:11-13.

[9] Li Y,Zhu Z,He W. Numerical simulation and experimen-  
tal research on the influence of solid-phase characteristics  
on centrifugal pump performance[J]. Chinese Journal of  
Mechanical Engineering,2012,25(6):1184-1189.

[10] T Lei,Z B Shan,C S Liang,et al. Influence of blade wrap

angle on centrifugal pump performance by numerical and  
experimental study[J]. Chinese Journal of Mechanical  
Engineering,2014,27(6):171-177.

[11] E C Bacharoudis,A E Filios,M D Mentzos,et al. Para-  
metric study of a centrifugal pump impeller by varying  
the outlet blade angle[J]. The Open Mechanical Engi-  
neering Journal,2008,2(1):75-83.

[12] Saeed Salehi,Mehrdad Raisee,Michel J Cervantes,et al.  
On the flow field and performance of a centrifugal pump  
under operational and geometrical uncertainties[J]. Ap-  
plied Mathematical Modelling,2018,61(13):540-560.

[13] Z D Qian,Z Y Wang,Z W Guo. Analysis of silt abrasion  
of the impeller ring in a centrifugal pump with J-grooves  
[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engi-  
neering,2016,129(1):103-107.

[14] 张师帅.计算流体力学及其应用[M].武汉:华中科技  
大学出版社,2011:23-27.

[15] G Meng,L Tan,S L Cao. Numerical simulation and anal-  
ysis of cavitation flows in a double suction centrifugal  
pump[J]. IOP Conference Series: Materials Science and  
Engineering,2015,72(3):235-240.

[16] 刘建瑞,徐永刚,王董梅,等.离心泵叶轮固液两相流动及  
泵外特性数值分析[J].农业机械学报,2010,41(3):86-  
90.

[17] 蒋晓峰,马欣敏,朱一飞,等.间接空冷三塔合一的数值模  
拟[J].汽轮机技术,2015,57(2):2-5.

[18] 王志远,张凯,钱忠东,等.叶轮形式对双吸式离心泵叶  
片泥沙磨损的影响分析[J].节水灌溉,2013(11):9-11.

[19] 杨军虎,王玥,郭斌.叶片进口边位置对双吸离心泵  
性能的影响分析[J].流体机械,2013,41(1):49-52.

[20] 李国威,冯新伟,崔俊奎,等.两种叶型离心泵内固液两相  
流场的对比[J].南水北调与水利科技,2012,10(2):116-  
119.

[21] 钱忠东,张凯,王志远,等.双吸式离心泵叶片头部形状  
对泥沙磨损的影响[J].排灌机械工程学报,2014,32(2):  
103-107.

【责任编辑:蒋亚儒】

(上接第 117 页)

[10] 齐伟军,夏春.稳定剂水泥浆流变机理研究[J].混凝  
土,2005(9):6-10,17.

[11] 张云吃,陈岳敏,郭中光,等.化学发泡法多孔混凝土稳定  
性的研究[J].混凝土,2013(5):141-43.

[12] Just A,Middendorf B. Microstructure of high-strength  
foam concrete[J]. Materials Characterization,2009,60  
(7):741-748.

[13] 雷东移,郭丽萍,孙伟.原状脱硫石膏泡沫混凝土的制  
备与性能研究[J].材料导报,2016,30(10):122-128.

[14] 岳林海,金达莱,徐铸德.共沉淀法合成复合碳酸钙及其  
形貌和晶型的研究[J].化学学报,2003,61(10):1587-

1591.

[15] 王路明,冯扣宝,陈雪霏.复合改性氯氧镁水泥泡沫混凝  
土耐水性能与机理的研究[J].功能材料,2015,46(12):  
12009-12013.

[16] 王永敏,李俊颖,王定勇.不同剂型聚丙烯酰胺对冷沙黄  
泥土壤持水性能的影响[J].农业工程学报,2010,26(8):  
96-101.

[17] 杨晓杰,董鹏,马一平,等.聚丙烯酰胺对水泥砂浆塑性  
收缩开裂性能的影响[J].建筑材料学报,2019,22(1):1-6.

【责任编辑:蒋亚儒】

\* 文章编号:2096-398X(2019)04-0124-08

# 新型火炬燃烧器的研究与设计

董继先, 张帅涛

(陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**火炬燃烧器是火炬燃烧系统中的关键部件,目前火炬燃烧器存在 NO<sub>x</sub> 排放量超标和冒黑烟的问题.为了解决该问题,运用 Fluent 对现有燃烧器进行了数值模拟,探究了问题存在的原因并对燃烧器的结构进行优化设计,发现当火炬气喷管直径为 38 mm,预混室直径为 400 mm,并辅以蒸汽消烟装置时,NO<sub>x</sub> 排放量超标和冒黑烟问题能够基本消除,从而使现有燃烧器对环境的污染问题得到控制.

**关键词:**石油化工;火炬;燃烧器;Fluent 模拟

**中图分类号:**TE991      **文献标志码:**A

## Research and design of new torch burner

DONG Ji-xian, ZHANG Shuai-tao

(College of Mechanical and Electrical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi' an 710021, China)

**Abstract:** The flare burner is a key component in the flare combustion system. At present, the flare burner has the problem of excessive NO<sub>x</sub> emissions and black smoke. In order to solve this problem, Fluent was used to numerically simulate the existing burner, explores the cause of the problem and optimizes the structure of the burner. It was found that when the diameter of the flare gas nozzle is 38 mm, the diameter of the premixing chamber is 400 mm and supplemented by a steam smoke-eliminating device, the problem of excessive NO<sub>x</sub> emissions and black smoke can be substantially eliminated, thereby controlling the environmental pollution of existing burners.

**Key words:** petroleum and chemical industry; torch; burner; simulation of Fluent

0 引言

现如今,石油化学工业发展迅猛,化工、炼油、塑料等石化及后衍生产装置更呈现出联建联产、生产规模扩大和公用工程集中供应的特点.由于这些装置的相互连带关系和规模化,在日常运行、开停车特别是突发事故发生时,装置将排放出较大量的排放气或火炬气.由于火炬气对环境有污染或有毒,不能直接向大气中排放,通常将火炬气送至火炬中经燃烧处理后再向大气中排放.因此,在石油

\* 收稿日期:2019-02-07

基金项目:陕西省科技厅重点研发计划项目(2018KW-018);陕西省咸阳市重大科技创新专项项目(2018K01-4S)

作者简介:董继先(1957—),男,陕西礼泉人,教授,博士,研究方向:轻化工装备研究与设计



化工装置中设置火炬气回收系统用于处理各生产装置的排放气是很有必要的<sup>[1-11]</sup>。火炬燃烧器是火炬系统的关键部件,其性能的好坏将直接影响火炬系统的性能和火炬系统是否能达到环保要求。因此合格的火炬系统必须有合格的火炬燃烧器。

目前,国内外在燃烧器的研究方面已取得了一定的成就。在国内:例如,中国船舶重工集团公司第 711 研究所设计了一种蒸汽助燃型火炬燃烧器,该燃烧器包括筒体、环绕筒体的水蒸汽环管以及与所述水蒸汽环管套合的喷嘴、引射水蒸汽至筒体中心处的中心引射管和蒸汽空气引射管<sup>[12]</sup>;陕西金黎明石化工程有限公司设计了一种蒸汽引射预混式地面燃烧器,该燃烧器包括输气筒、燃烧筒、支管、环管和蒸汽进气管<sup>[13]</sup>。图 1 和图 2 是这两种燃烧器的结构图。

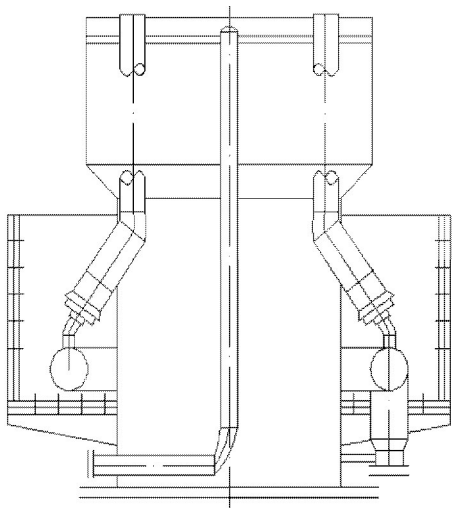


图 1 蒸汽助燃型火炬燃烧器

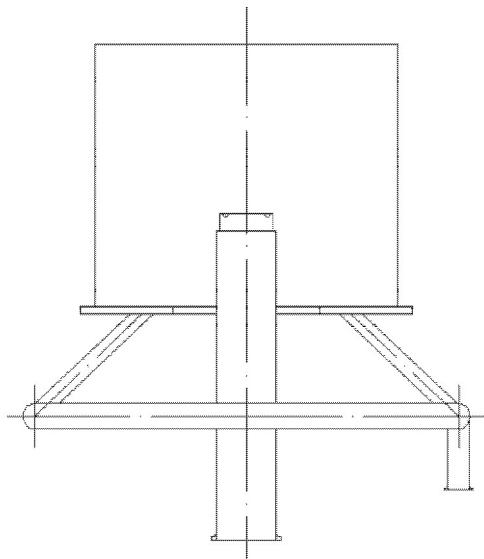


图 2 蒸汽引射预混式地面燃烧器

在国外:例如,Marcin Dutka 等<sup>[14]</sup>在他们的研究中指出,随着电力和工业部门对燃料柔度和 CO<sub>2</sub> 收集办法需要的增加,导致了对含氢燃料的更高关注。氢燃烧火焰中高的反应速率和燃烧温度是一种高氮氧化物的来源和传统干贫预混低氮氧化物燃烧技术实施的一个障碍。目前实验研究调查 NO<sub>x</sub> 排放物,在基于部分预混钝体策略的有前景的燃烧器方案之上说明湍流流畅。部分预混钝体燃烧器结构可用于燃料和空气中通过多级燃料喷射在加速空气流中快速混合,后面是由一个钝体控制的火焰稳定化过程。

Shuguang Ti 等<sup>[15]</sup>关于新的能够加深对旋流燃烧器性能理解的研究成果如下:当一次空气喷嘴长度减少时,燃烧器的着火性能和 NO<sub>x</sub> 减少量增加。当内部二次空气锥形喷嘴长度增加时,燃烧器的着火性能变弱,NO<sub>x</sub> 减少量增加。当外部二次空气锥形喷嘴长度增加时,燃烧器的着火性能和 NO<sub>x</sub> 减少量变强。

M. de Joannon 等<sup>[16]</sup>在研究中指出:实验测试在一个较小尺寸的以一种较强的内部回流率为特征的燃烧器内完成。内部回流率是由一种反应堆和进给系统的几何外形所获得的低压流体动力模型所导致。这种简化被设计用于独立的不同混合物预热温度和混合物稀释水平。

虽然国内外在燃烧器的研究方面已取得了一定的成就,但并不代表所研制的燃烧器不存在问题。目前,燃烧器存在的问题如下:

(1)国内传统的燃气燃烧器 NO<sub>x</sub> 排放大多都在 300 mg/m<sup>3</sup> 左右,不符合 GB13223-2011 中规定的电站锅炉和工业锅炉 NO<sub>x</sub> 排放不高于 100 mg/m<sup>3</sup> 的要求。

(2)火炬气体在事故排放时,由于排放量大,会出现不完全燃烧,因此会出现冒黑烟的现象,对环境大气产生严重污染。

## 1 数值模拟方法

### 1.1 物理模型

图 3 为火炬燃烧器的模型图。模型基本假设分析:忽略火炬燃烧器的火炬气喷管、蒸汽喷管和预混室的壁面厚度,去掉火炬气喷管和蒸汽喷管与外界连接用的法兰,去掉火炬气喷管与预混室连接时用的筋板,去掉蒸汽喷管与火炬气喷管连接时用的筋板,只考虑由火炬气喷管、蒸汽喷管和预混室的

内腔形成的模型,并用此模型模拟火炬气与空气的混合和燃烧过程.

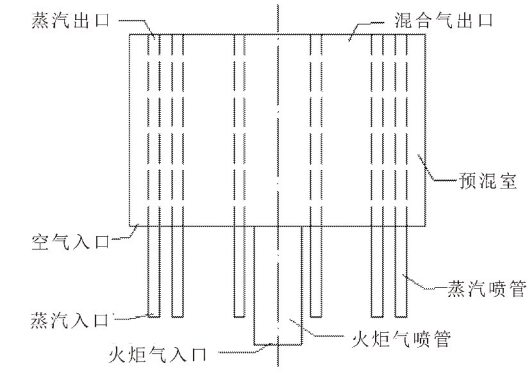


图 3 火炬燃烧器的模型图

1.2 数学模型

1.2.1 质量守恒方程

$$\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i) = s_m \tag{1}$$

1.2.2 动量守恒方程

$$\frac{\partial}{\partial x_j}(\rho u_j u_i) = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_j} + \rho g_i + F_i \tag{2}$$

式(2)中: $p$  为静压; $\tau_{ij}$  为应力张量; $g_i$  和  $F_i$  分别为  $i$  方向上的重力体积力和外部体积力.

1.2.3 能量守恒方程

$$\text{div}(\rho u T) = \text{div}\left(\frac{k}{c_p} \text{grad} T\right) + S_T \tag{3}$$

式(3)中: $C_p$  为比热容; $T$  为温度; $k$  为流体的传热系数; $S_T$  为粘性耗散项.

1.2.4 组分方程

$$\rho u \frac{\partial f}{\partial x} + \rho v \frac{\partial f}{\partial y} + \rho w \frac{\partial f}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial x}(D \rho \frac{\partial f}{\partial x}) + \frac{\partial}{\partial y}(D \rho \frac{\partial f}{\partial y}) + \frac{\partial}{\partial z}(D \rho \frac{\partial f}{\partial z}) \tag{4}$$

式(4)中: $u, v, w$  为流体在  $x$  方向、 $y$  方向、 $z$  方向的分速度; $\rho$  是流体的密度; $f, D$  分别是流体的组份份额、湍流扩散系数.

1.2.5 湍流模型和燃烧模型

湍流模型选取标准 K- $\omega$  模型. 该模型包含了低雷诺数影响、可压缩性影响和剪切流扩散,适用于尾迹流动计算、混合层计算、射流计算,以及受到壁面限制的流动计算和自由剪切流计算. 燃烧模型选用通用有限速度模型.

1.3 网格划分和边界条件

1.3.1 网格划分

图 4 为对火炬燃烧器模型进行网格划分后的网格图,该模型的网格划分采用的是四面体网格.

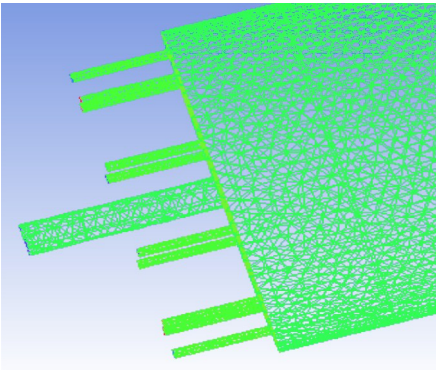


图 4 火炬燃烧器模型的网格图

1.3.2 边界条件

火炬气入口和蒸汽入口采用质量流入口边界(Mass-Flow Inlet),空气入口采用压力入口边界(Pressure Inlet),混合气体出口和蒸汽出口采用压力出口边界(Pressure Outlet),其余采用壁面边界(Wall).

1.4 求解所需物性参数

火炬气的比热:1 440 J/Kg · K ;火炬气的温度:56 ℃ ;火炬气的质量流量:0.277 78 Kg/s ;水蒸气的比热:2 034 J/Kg · K ;水蒸气的温度:100 ℃ ;水蒸气的质量流量:0.011 75 Kg/s ;氮气比热:1 040 J/Kg · K ;氮气温度:20 ℃ ;氧气比热:1 007 J/Kg · K ;氧气温度:20 ℃ .

2 对现有火炬燃烧器的数值模拟

图 5 和图 6 为现有火炬燃烧器的三维实体图和剖面图. 由图 6 可以看出,该燃烧器的工作过程为:火炬气由火炬气入口进入,压缩空气由空气入口进入,然后火炬气和压缩空气在预混室混合形成混合气体并由混合气出口喷出进行燃烧. 图 7 和图 8 为对该现有火炬燃烧器进行数值模拟的温度云图和火炬气质量分数云图.

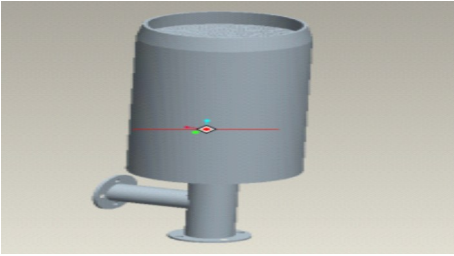


图 5 现有火炬燃烧器的三维实体图

由图 8 可看出,火炬气在混合气体出口处分布不均匀,在出口的中心处浓度较大,这样导致在出口的中心处空气的含量较少,从而使火炬气在出口

的中心处不能完全燃烧,易形成黑烟,对环境造成较大污染。

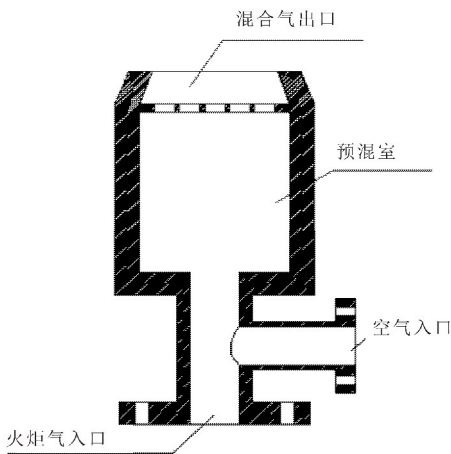


图 6 现有火炬燃烧器的剖面图

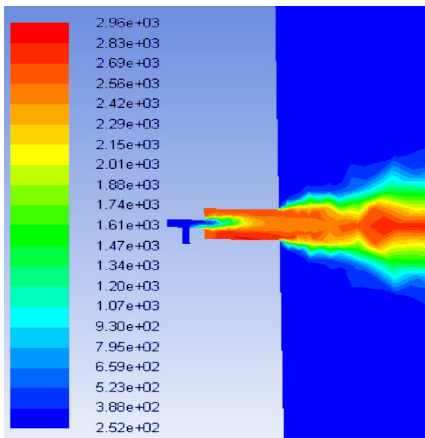


图 7 现有火炬燃烧器的温度云图

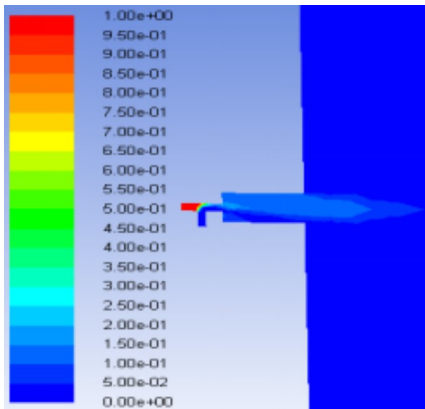


图 8 现有火炬燃烧器的火炬气质量分数云图

燃料燃烧过程中产生的 NO<sub>x</sub> 主要包括热力型、燃料型和快速型 3 种。煤燃烧主要以燃料型 NO<sub>x</sub> 为主,而气体燃料中的氮含量很少,燃气燃烧产生的 NO<sub>x</sub> 主要为热力型和快速型。热力型 NO<sub>x</sub> 是指在高温环境下空气中的氮被氧化成 NO<sub>x</sub>,控制燃烧温度是控制燃烧过程中热力型 NO<sub>x</sub> 的关

键;快速型 NO<sub>x</sub> 指燃烧时空气中的氮和燃料中的碳氢离子团(CH)等反应生成 NO<sub>x</sub>,当炉膛温度较高时,产生的快速型 NO<sub>x</sub> 很少,可以忽略,但当温度较低时,可在富燃料还原区,快速型 NO<sub>x</sub> 占主导地位,即控制炉膛温度和燃料与助燃空气在炉膛中均匀的混合燃烧是控制燃烧过程中快速型 NO<sub>x</sub> 的关键<sup>[17]</sup>。

本次燃烧器燃烧的火炬气是丙烯,所以不存在燃料型 NO<sub>x</sub>。由图 7 可看出,在混和气体出口处燃烧温度很高,易形成较多热力型 NO<sub>x</sub>。所以该燃烧器在燃烧时会造成 NO<sub>x</sub> 污染。

由上述分析可知,该燃烧器存在冒黑烟和 NO<sub>x</sub> 排放量较高的问题,需对该燃烧器的结构进行改进。

3 新型燃烧器的结构设计和数值模拟

3.1 新型燃烧器的结构设计

原始数据<sup>[18]</sup>为:火炬气 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 的处理量:1 t/h;火炬气压力:92.536 KPa;火炬气 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 的温度:56 ℃;火炬气 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 的相对分子质量:42;火炬气的绝热指数:1.113。

3.1.1 火炬气喷管的最初尺寸:

根据 API RP521 标准,火炬气喷管的直径的计算公式如式(5)所示。

$$D = \sqrt{11.61 \times 10^{-2} \times \frac{W}{P \times Ma} \sqrt{\frac{T}{KM}}} \tag{5}$$

式(5)中:W—火炬气处理量,Kg/s;Ma—马赫数;P—火炬气压力,KPa;T—火炬气的温度,K;D—火炬气喷管的初始直径,m;M—火炬气相对分子质量;K—火炬气绝热指数。

马赫数 Ma 是火炬气出口流速与声波在火炬气中的传播速度之比。当马赫数小于 0.2 时,火炬气能稳定燃烧。当燃烧器没有稳焰圈时,若马赫数超过 0.2,火炬气燃烧时的火焰开始出现不稳定。若马赫数为 0.5,火炬气火焰有脱火的危险。当燃烧器有稳焰圈时,马赫数在 0.5 以下时,火焰均具有一定的稳定性。一般情况下,为使火焰保持稳定,马赫数取 0.2~0.4。本次设计中马赫数取为 0.2。

因此,可知火炬气喷管的初始直径为:

$$D = \sqrt{11.61 \times 10^{-2} \times \frac{W}{P \times Ma} \sqrt{\frac{T}{KM}}} = 68 \text{ mm},$$

火炬气喷管的长度取为 200 mm。

3.1.2 燃烧器预混室的尺寸



火炬气的燃烧分为扩散燃烧、部分预混合燃烧和完全预混合燃烧。本次设计的燃烧器采用部分预混合燃烧。燃烧器预混室的直径预先取为 200 mm,长度预先取为 400 mm。

### 3.1.3 蒸汽喷管的计算

一般情况下,消烟蒸汽量的多少由无烟处理量和火炬气组分决定。消烟蒸汽量的多少和烃类相对分子质量相关联,烃类相对分子质量越高,水蒸汽与二氧化碳之比就越低,火炬燃烧时冒烟的可能性就越大。API RP537 标准中提到,通常情况下,消烟蒸汽量计算公式以美国 G. R. 肯特的文献《实用火炬设计》为参考,该计算公式是以水蒸汽和二氧化碳的重量比约为 0.7 为依据推导出来的,计算公式为:

$$W_s = W_x \times (0.68 - 10.8/M) \quad (6)$$

式(6)中: $W_s$ —消烟蒸汽量,Kg/s; $W_x$ —火炬气处理量,Kg/s; $M$ —火炬气相对分子质量。

则  $W_s = (1\,000/3\,600) \times (0.68 - 10.8/42) = 0.117\,5\text{ Kg/s}$ 。

水蒸汽有中压和高压,中压蒸汽压力为 10~40 Kg/cm<sup>2</sup>,流速为 20~40 m/s,高压蒸汽压力为 40~120 Kg/cm<sup>2</sup>,流速为 40~60 m/s。本次设计采用中压水蒸汽,其压力为 30 Kg/cm<sup>2</sup>,流速为 30 m/s。查饱和蒸汽温度密度压力对照表,可知水蒸汽密度为  $\rho = 1.627\text{ Kg/m}^3$ ,则水蒸汽体积流量为: $V = W_s / \rho = 0.117\,5 / 1.627 = 0.072\,2\text{ m}^3/\text{s}$ 。

蒸汽喷管的直径为:

$$D = \sqrt{\frac{4V}{3.14u}} = \sqrt{\frac{4 \times 0.072\,2}{3.14 \times 30}} = 0.055\text{ m} = 55\text{ mm}$$

为了确保较好的消烟效果,用 10 根围绕预混室的蒸汽喷管代替单根中央蒸汽喷管,取围绕预混室的蒸汽喷管直径  $D = 10\text{ mm}$ ,且每根蒸汽喷管中的蒸汽流量为 0.011 75 Kg/s。

## 3.2 新型燃烧器的数值模拟

前面设计的燃烧器的结构所依据的计算方法都是由标准 API RP521 所得,所计算的结果都是一些经验值,不能准确反映燃烧结果,因此需用 Fluent 对燃烧器结构进行模拟并对燃烧器的初始尺寸进行修改,从而得到准确的结果。

### 3.2.1 火炬气喷管和预混室结构尺寸的确定

(1)当火炬气喷管直径  $d = 68\text{ mm}$ 、预混室直径  $D = 200\text{ mm}$ 、火炬气处理量  $w = 1\text{ t/h}$  时,引射的空气量为: $q = 0.044\,3\text{ Kg/s}$ ,用 Fluent 模拟的速

度云图如图 9 所示。

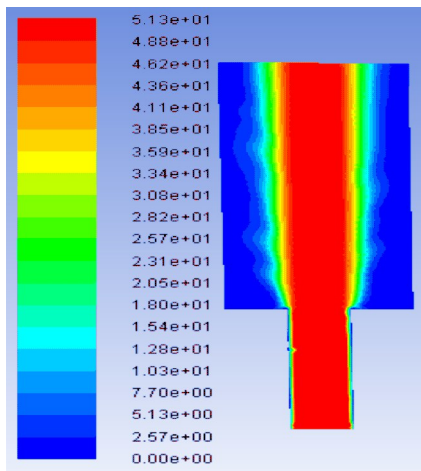


图 9 火炬气喷管直径  $d = 68\text{ mm}$ 、预混室直径  $D = 200\text{ mm}$  时的速度云图

(2)当火炬气喷管直径  $d = 68\text{ mm}$ 、预混室直径  $D = 400\text{ mm}$ 、火炬气处理量  $w = 1\text{ t/h}$  时,引射的空气量为: $q = 1.264\,2\text{ Kg/s}$ ,用 Fluent 模拟的速度云图如图 10 所示。

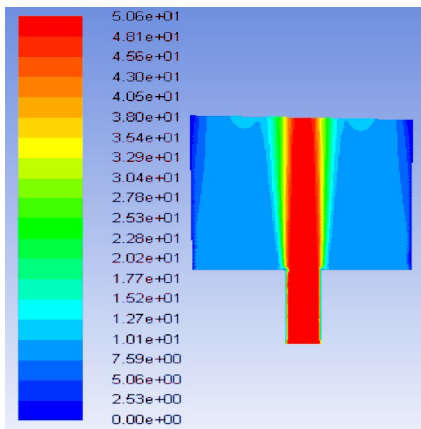


图 10 火炬气喷管直径  $d = 68\text{ mm}$ 、预混室直径  $D = 400\text{ mm}$  时的速度云图

(3)当火炬气喷管直径  $d = 38\text{ mm}$ 、预混室直径  $D = 200\text{ mm}$ 、火炬气处理量  $w = 1\text{ t/h}$  时,引射的空气量为: $q = 0.746\,8\text{ Kg/s}$ ,用 Fluent 模拟的速度云图如图 11 所示。

(4)当火炬气喷管直径  $d = 38\text{ mm}$ 、预混室直径  $D = 400\text{ mm}$ 、火炬气处理量  $w = 1\text{ t/h}$  时,引射的空气量为: $q = 4.664\,4\text{ Kg/s}$ ,用 Fluent 模拟的速度云图如图 12 所示。

(5)当火炬气喷管直径  $d = 68\text{ mm}$ 、预混室直径  $D = 250\text{ mm}$ 、火炬气处理量  $w = 1\text{ t/h}$  时,引射的空气量为: $q = 0.239\,4\text{ Kg/s}$ ,用 Fluent 模拟的速度云图如图 13 所示。



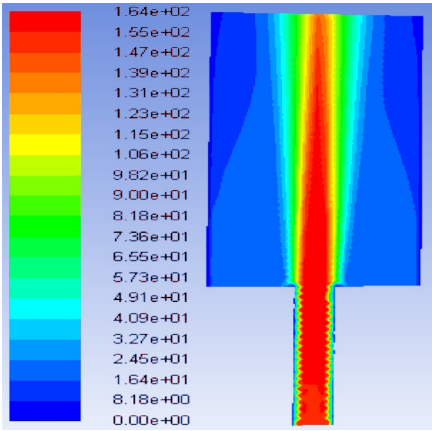


图 11 火炬气喷管直径  $d=38$  mm、预混室直径  $D=200$  mm 时的速度云图

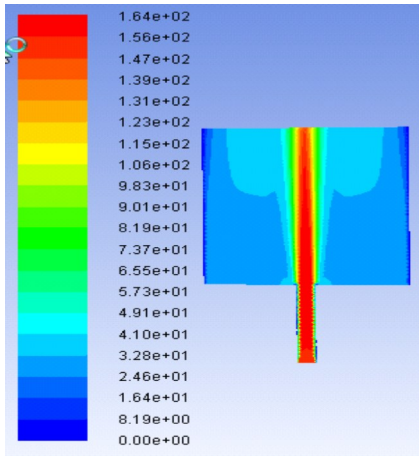


图 12 火炬气喷管直径  $d=38$  mm、预混室直径  $D=400$  mm 时的速度云图

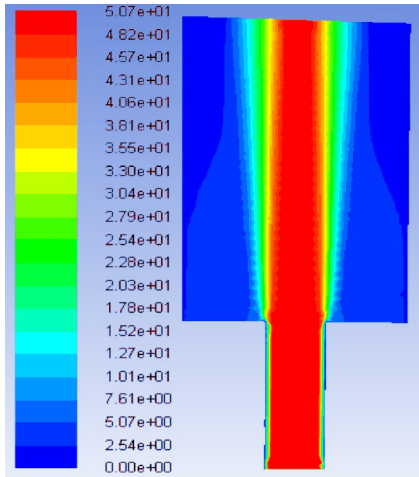


图 13 火炬气喷管直径  $d=68$  mm、预混室直径  $D=250$  mm 时的速度云图

(6)当火炬气喷管直径  $d=68$  mm、预混室直径  $D=300$  mm、火炬气处理量  $w=1$  t/h 时,引射的空气量为: $q=0.3247$  Kg/s,用 Fluent 模拟的速度云图如图 14 所示。

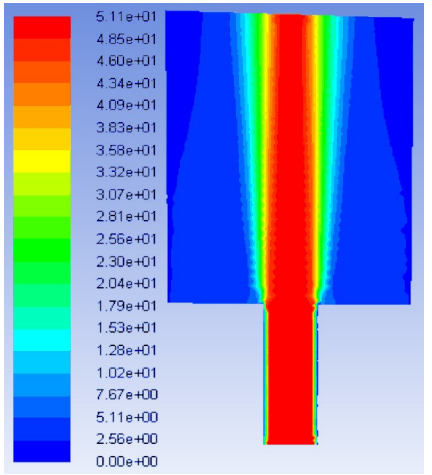


图 14 火炬气喷管直径  $d=68$  mm、预混室直径  $D=300$  mm 时的速度云图

(7)当火炬气喷管直径  $d=68$  mm、预混室直径  $D=350$  mm、火炬气处理量  $w=1$  t/h 时,引射的空气量为: $q=0.4552$  Kg/s,用 Fluent 模拟的速度云图如图 15 所示。

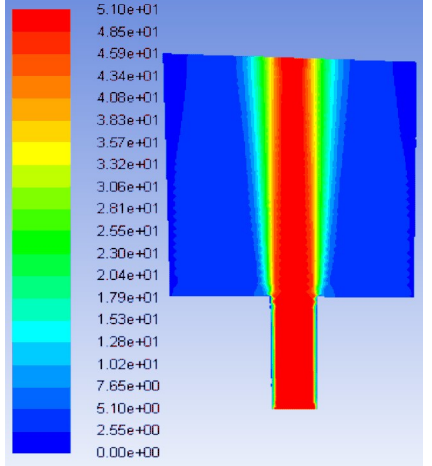


图 15 火炬气喷管直径  $d=68$  mm、预混室直径  $D=350$  mm 时的速度云图

(8)当火炬气喷管直径  $d=38$  mm、预混室直径  $D=250$  mm、火炬气处理量  $w=1$  t/h 时,引射的空气量为: $q=0.5248$  Kg/s,用 Fluent 模拟的速度云图如图 16 所示。

(9)当火炬气喷管直径  $d=38$  mm、预混室直径  $D=300$  mm、火炬气处理量  $w=1$  t/h 时,引射的空气量为: $q=0.6395$  Kg/s,用 Fluent 模拟的速度云图如图 17 所示。

(10)当火炬气喷管直径  $d=38$  mm、预混室直径  $D=350$  mm、火炬气处理量  $w=1$  t/h 时,引射的空气量为: $q=0.7679$  Kg/s,用 Fluent 模拟的速度云图如图 18 所示。

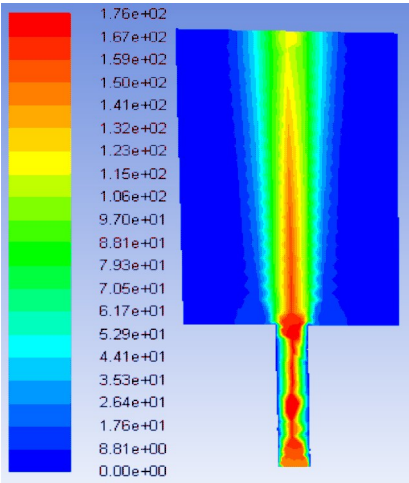


图 16 火炬气喷管直径  $d=38$  mm、预混室直径  $D=250$  mm 时的速度云图

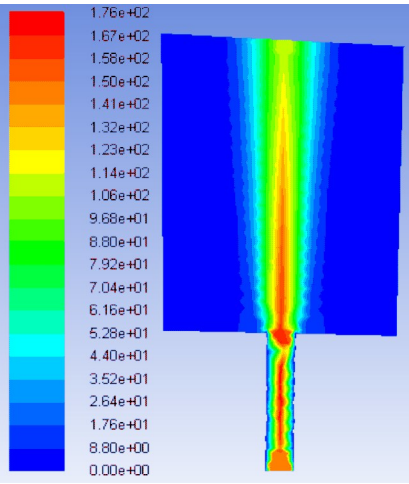


图 17 火炬气喷管直径  $d=38$  mm、预混室直径  $D=300$  mm 时的速度云图

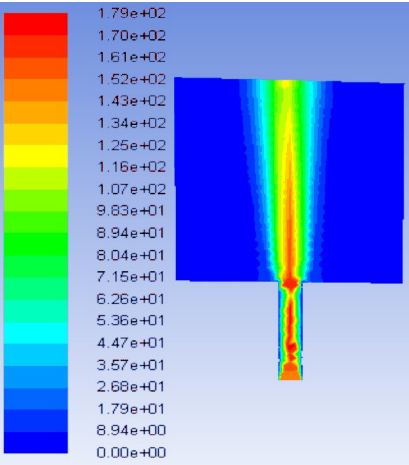


图 18 火炬气喷管直径  $d=38$  mm、预混室直径  $D=350$  mm 时的速度云图

由上述 10 组数据对比可知,火炬气喷管直径  $d=38$  mm,预混室直径  $D=400$  mm 时,引射的空

气量最大,且由上面 10 个速度云图可知火炬气喷管直径  $d=38$  mm,预混室直径  $D=400$  mm 时,火炬气与空气混合的越均匀,越有利于火炬气的燃烧,因此取燃烧器的火炬气喷管直径  $d=38$  mm,预混室直径  $D=400$  mm.

### 3.2.2 新型燃烧器对 $\text{NO}_x$ 含量的控制

图 19 和图 20 分别是温度云图和火炬气的质量分数云图.将图 19 与图 7 对比发现,图 19 的高温区域的温度较图 7 的高温区域的温度低很多,其次图 19 的高温区域较小,所以新型燃烧器在燃烧火炬气时生成的热力型  $\text{NO}_x$  很少.由火炬气的质量分数云图图 20 可以看出,火炬气在空气中分布较为均匀,则不易形成快速型  $\text{NO}_x$ ,所以该燃烧器在燃烧火炬气时生成的  $\text{NO}_x$  的量很少,对环境的污染也很小.

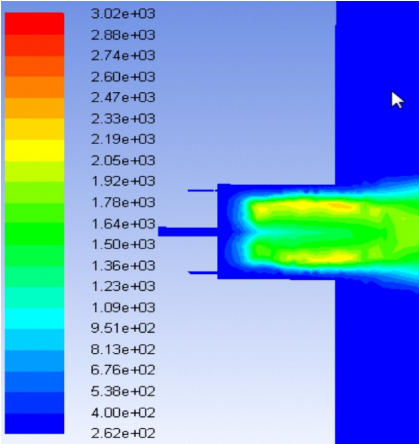


图 19 温度云图

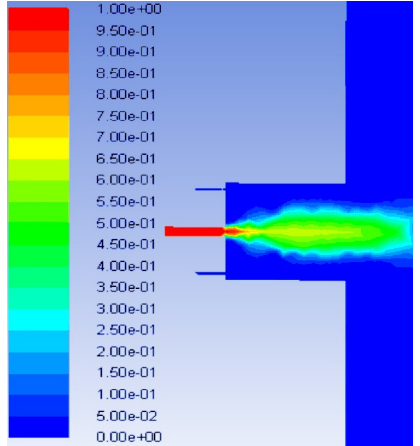
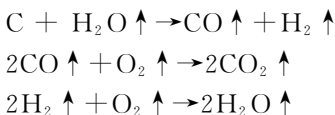


图 20 火炬气的质量分数云图

### 3.2.3 新型燃烧器对火炬气燃烧时产生黑烟的控制

由于黑烟对环境污染较大,因此应对火炬气燃烧时产生的黑烟进行控制.本次设计对黑烟的控制方法是蒸汽消烟.蒸汽消烟原理:喷放的蒸汽在高

温下与烃类分解出的游离碳发生水煤气反应,促进完全燃烧,实现无烟燃烧。其反应方程式如下:



将图 20 与图 8 比较发现,图 20 中火炬气燃烧过程较图 8 多了个蒸汽消烟,即使火炬气在燃烧时有游离碳析出,也会与水蒸汽发生水煤气反应,且图 20 中火炬气燃烧时较图 8 中的火炬气分布均匀,所以图 20 中的火炬气燃烧时不会产生黑烟,从而达到消烟的目的。

火炬燃烧器的三维图如图 21 所示。

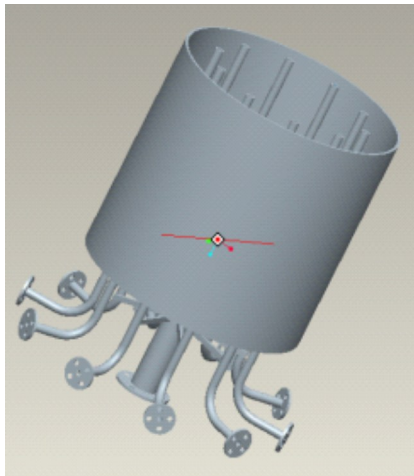


图 21 火炬燃烧器的三维图

## 4 结论

火炬气燃烧时生成  $\text{NO}_x$  和冒黑烟是一个普遍现象<sup>[19]</sup>,只有准确把握其产生原因才有可能获得合理的治理措施。本文通过合理设计燃烧器结构,发现当火炬气喷管直径为 38 mm,预混室直径为 400 mm,并辅以蒸汽消烟装置时,可控制  $\text{NO}_x$  排放量超标和冒黑烟问题,为保护环境提供了一种措施,也为燃烧器结构优化提供了一种新思路。

## 参考文献

[1] 陆林军. 大型石油化工装置火炬系统的设置[J]. 上海化工, 2006, 31(11): 26-28.

[2] 张志刚. 地面火炬安全风险的探讨与分析[J]. 炼油技术与工程, 2007, 37(7): 52-56.

[3] 季金华, 朱耀莉. 地面火炬的安全应用[J]. 安全技术与管, 2003, 3(2): 13-15.

[4] 刘向宏, 王 一, 潘丽芳. 地面火炬系统的安全设计[J]. 辽宁化工, 2010, 39(3): 319-321.

[5] 苟彬德. 多点式地面火炬的安全环保性能初探[J]. 石油化工设计, 2015, 32(1): 10-13.

[6] 李立力. 封闭式地面火炬系统安全分析与风险控制[J]. 广州化工, 2014, 42(1): 110-112.

[7] 曾 波. 封闭式地面火炬在 LNG 接收站的应用[J]. 广州化工, 2015, 43(13): 158-160.

[8] 王伟沧. 高火炬设计[J]. 石油化工设备技术, 1987, 8(4): 43-52.

[9] 许立鸿, 李永经, 赵秀娟. 火炬气的回收利用及安全技术改造[J]. 石化技术与应用, 2006, 24(3): 221-223.

[10] 刘寅立, 唐 豪, Zhao Feng Tian. 双旋流燃烧器内旋流——回流相互作用机理的数值研究[J]. 节能技术, 2016, 34(3): 200-204.

[11] 刘兴茂, 寇 国, 王相飞, 等. 蒸汽消除火炬黑烟的原理与方法[J]. 河北化工, 2010, 33(6): 68-69.

[12] 中国船舶重工集团公司第七一一研究所. 蒸汽助燃型火炬燃烧器[P]. 中国专利: 200610118675. 1, 2007-05-09.

[13] 陕西金黎明石化工程有限公司. 蒸汽引射预混式地面燃烧器[P]. 中国专利: 200820028001. 7, 2009-01-14.

[14] Marcin Dutka, Mario Ditaranto, Terese Lovas.  $\text{NO}_x$  emissions and turbulent flow in a partially premixed bluff body burner with  $\text{CH}_4$  and  $\text{H}_2$  fuels[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 41(28): 12 397-12 410.

[15] Shuguang Ti, Zhichao Chen, Min Kuang. Numerical simulation of the combustion characteristics and  $\text{NO}_x$  emission of a swirl burner: Influence of the structure of the burner outlet[J]. Applied Thermal Engineering, 2018, 32(6): 565-576.

[16] M. de Joannon, P. Sabia, G. Sorrentino. Small size burner combustion stabilization by means of strong cyclonic recirculation[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2017, 35(10): 1-9.

[17] 姬海民, 李红智, 姚明宇, 等. 低  $\text{NO}_x$  燃气燃烧器结构设计及性能试验[J]. 热力发电, 2015, 44(2): 115-116.

[18] 古 静. 环保型废气燃烧地面火炬系统的研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2012.

[19] 隋先富, 王 玉, 张 岭. 放空火炬冒黑烟问题原因深度剖析[J]. 工业技术, 2016, 37(10): 57-58.

【责任编辑: 陈 佳】

\* 文章编号:2096-398X(2019)04-0132-06

# 副边调制三电平软开关直流变换器

石 勇, 惠 济, 桂旭伟, 王 鑫

(陕西科技大学 电气与控制工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**提出了一种副边调制软开关三电平直流变换器. 该变换器具有如下优点:原边开关器件仅承受一半输入电压应力,且不需要额外均压器件;副边 LC 滤波器前的电压波形是三电平,可有效减小输出 LC 滤波器的体积;原边开关器件可实现宽范围零电压开通;副边开关器件可实现零电流关断. 分析了电路的工作原理及软开关特性,并进行了比较及实验研究,实验结果表明该电路工作原理正确,能够正常工作.

**关键词:**三电平直流变换器; 零电压开关; 副边调制

**中图分类号:**TM64      **文献标志码:** A

## Secondary modulation three-level soft switching DC-DC converter

SHI Yong, HUI Ji, GUI Xu-wei, WANG Xin

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

**Abstract:** A secondary modulation soft switching PWM three-level (TL) dc-dc converter is proposed. The proposed converter has following good features: Four primary switches sustain only one-half of the input voltage, and no auxiliary primary clamping device is required; the secondary rectified voltage before the LC filter is a TL waveform, which significantly reduces the requirement of the output filter. All primary switches can obtain zero-voltage switching (ZVS) down to zero loads. The secondary switches can obtain zero-current switching (ZCS). The operation principle and soft switching characteristics are presented in this paper. In addition, comparison and the experimental results from a prototype are also included to verify the proposed converter.

**Key words:** three-level dc/dc converter; ZVS; secondary modulation

### 0 引言

高压直流变换器可广泛应用于三相功率因数校正、智能电网及可再生发电系统等工业领域<sup>[1-3]</sup>. 通常情况下,高压直流变换器的输入电压超过 800 V,给原边开关器件的设计和选型带来很大的困难,如何降低该类变换器原边开关器件的电压应力成为学术界的关注热点<sup>[1]</sup>. 为了解决这一问题,巴

西学者在 1992 年提出了二极管箝位三电平变换器. 随后,学者们在三电平直流变换器领域发表了很多优秀的研究成果,诸如新型电路拓扑<sup>[1-7]</sup>、宽范围软开关技术<sup>[8-17]</sup>及高压直流变换中的工程设计问题<sup>[18]</sup>. 这些研究成果极大的促进了三电平直流变换器的实用化进程.

传统的三电平直流变换器的输出滤波器前的

\* 收稿日期:2019-03-22

基金项目:陕西省教育厅服务地方专项科研项目计划项目(18JC003)

作者简介:石 勇(1974—),男,湖南长沙人,教授,博士,研究方向:新型电力电子技术及其应用



电压波形是两电平波形,输出电压谐波含量较大,需要较大的输出滤波电感抑制流过该电感的电流纹波。较大的输出滤波电感在增加装置体积的同时,降低变换器的动态响应速度<sup>[13]</sup>。

为解决上述问题,本文提出一种4开关三电平软开关直流变换器,该变换器具有如下特点:原边开关数少且结构紧凑;原边所有开关器件承受  $V_{in}/2$  的电压应力,且不需要额外的均压器件;原边开关可实现宽范围零电压开通;输出滤波器前的电压波形为三电平,可有效减小输出滤波器的体积。文中分析了电路的工作原理及软开关特性,并进行比较研究和实验验证。实验结果表明该电路工作原理正确,可正常工作。

## 1 电路结构及其工作原理

### 1.1 电路结构

图1为副边调制三电平直流变换器的拓扑结构。该变换器的4个原边开关器件直接串联,其关断时承受的电压应力由输入电容  $C_{in1}$  和  $C_{in2}$  均衡,不需要额外的均压器件,因此该变换器的原边电路结构简单紧凑。输入电容  $C_{in1}$  和  $C_{in2}$  的容值相等且足够大,工作时可忽略其电压纹波。高频变压器含有1个原边线圈和4个副边线圈,其变比为  $k_{T1}$  和  $k_{T2}$ 。  $C_{BL}$  是原边隔直电容,该电容储存能量在半个开关周期内为负载供电。  $L_{lk}$  是变压器漏感,该电感储能可辅助原边开关实现零电压开关。  $L_m$  是激磁电感,在本文中激磁电感设计为特定值可保证原边开关在全范围实现软开关。  $S_{se1}$  和  $S_{se2}$  是副边调制开关,  $D_{o1}$  到  $D_{o4}$  是输出整流二极管。输出滤波器由  $L_o$  和  $C_o$  构成,  $R_o$  是输出电阻。

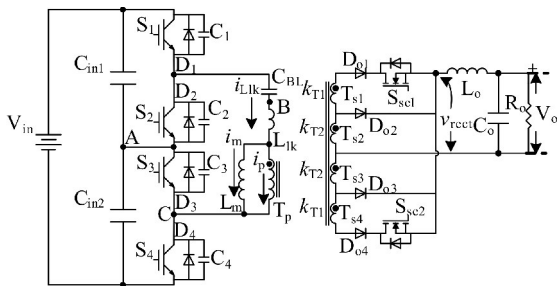


图1 副边调制三电平软开关直流变换器

### 1.2 工作原理

图2是该电路的典型波形。电路在工作时,有12个基本工作状态,图3所示为前半个周期的工作状态。分析前作如下假设:  $C_{in1}$ 、 $C_{in2}$  和  $C_{BL}$  上的电压纹波可以忽略;  $k_T' = (k_{T1} * k_{T2}) / (k_{T1} + k_{T2})$ ; 输出滤波器和输出电阻等效为电流源;原边开关的输出电容等效为  $C_{os}$ 。

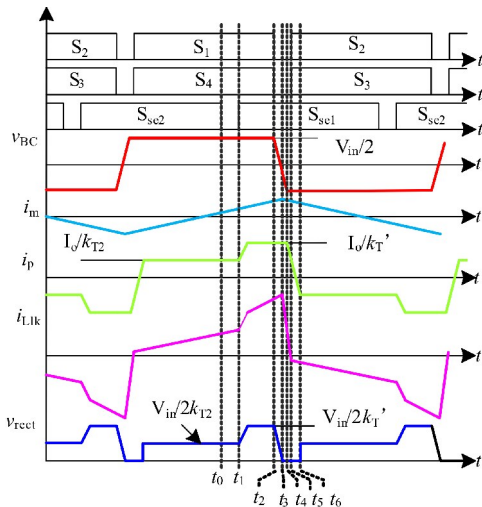


图2 电路的典型波形

开关状态1 [如图3(a)所示]:  $t_0$  时刻前,电路稳定工作,变压器原边给负载提供能量。  $S_1$ 、 $S_4$ 、 $D_{o2}$  及  $S_{se2}$  导通。因为  $D_{o4}$  关断,所以流过  $S_{se2}$  的电流为零;  $v_{BC} = V_{in}/2$ ;  $S_2$  和  $S_3$  的关断电压被  $C_{in1}$  和  $C_{in2}$  钳位至  $V_{in}/2$ ;  $v_{rect} = V_{in}/2k_{T2}$ ;  $i_p = I_o/k_{T2}$ ;  $i_{Llk} = i_p + i_m$ ;  $i_m$  线性增加,其斜率为

$$\frac{di_m}{dt} = \frac{V_{in}}{2L_m} \quad (1)$$

开关状态2 [如图3(b)所示,  $t_0 - t_1$ ]:  $t_0$  时刻,  $S_{se2}$  零电流关断,变压器原边给负载提供能量。  $v_{BC} = V_{in}/2$ ;  $v_{rect} = V_{in}/2k_{T2}$ ;  $i_p = I_o/k_{T2}$ ;  $i_{Llk} = i_p + i_m$ ;  $i_m$  继续增加。

开关状态3 [如图3(c)所示,  $t_1 - t_2$ ]:  $t_1$  时刻,  $S_{se1}$  和  $D_{o1}$  导通,  $D_{o2}$  关断;变压器原边给负载提供能量;  $v_{BC} = V_{in}/2$ ;  $v_{rect} = V_{in}/2k_{T'}$ ;  $i_p = I_o/k_{T'}$ ;  $i_{Llk} = i_p + i_m$ ;  $i_m$  线性增加。

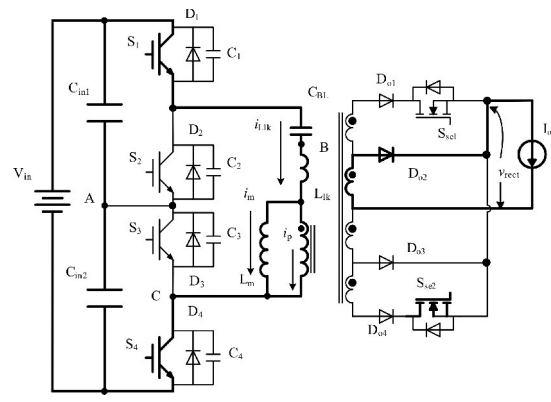
开关状态4 [如图3(d)所示,  $t_2 - t_4$ ]:  $t_2$  时刻,  $S_1$  和  $S_4$  同时关断,由于输出电容的存在,关断损耗将大幅降低。  $i_{Llk}$  给  $C_1$  和  $C_4$  线性充电的同时给  $C_2$  和  $C_3$  线性放电。当  $v_{rect}$  等于0,本阶段结束 B、C 点的电压可由式(2)、(3)和(6)计算,其值为  $3V_{in}/4$  和  $V_{in}/4$ 。本阶段的持续时间为

$$T_{32} = \frac{V_{in} C_{os} k_T'}{(I_o + k_T' I_m)} \quad (2)$$

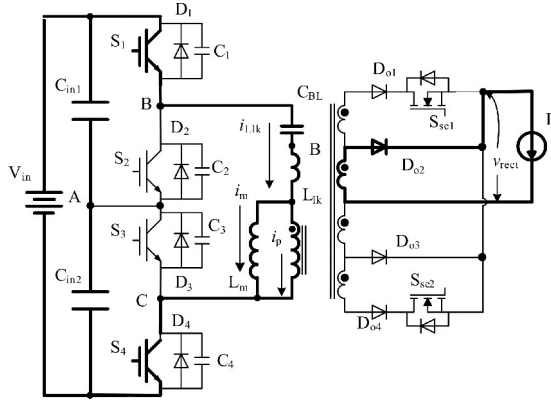
开关状态5 [如图3(e)所示,  $t_4 - t_5$ ]:  $t_4$  时刻,  $D_2$  和  $D_3$  导通,电路工作在续流模式。  $L_{lk}$  承受负压,  $i_{Llk}$  开始下降,  $S_2$  和  $S_3$  在  $t_4$  时刻后可实现零电压开通。由图2所示,  $S_2$  和  $S_3$  在  $t_5$  时刻开通。

开关状态6 [如图3(f)所示,  $t_5 - t_6$ ]:  $t_5$  时刻,  $S_2$  和  $S_3$  零电压导通;  $i_p$  反向增加。当  $i_p$  等于  $-I_o/k_{T2}$ ,续流阶段结束。变压器原边给负载提供能量。  $t_6$  时刻后,  $v_{BC} = -V_{in}/2$ ;  $v_{rect} = -V_{in}/2k_{T2}$ ;  $i_p = -I_o/k_{T2}$ ;  $i_{Llk}$  等于  $i_p$  和  $i_m$  之和。  $D_{o1}$  承受反压关断,流过

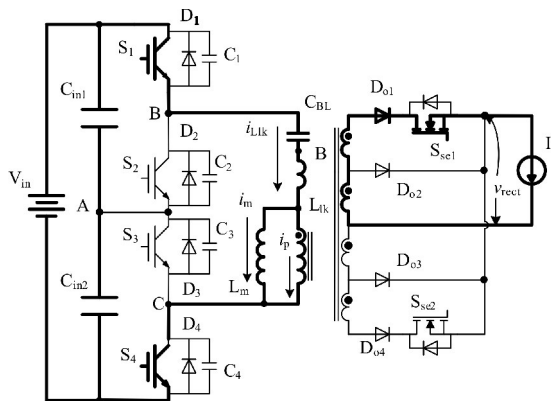
$S_{se1}$  电流为零. 本开关状态后, 电路工作在下半开关周期, 其原理不再赘述.



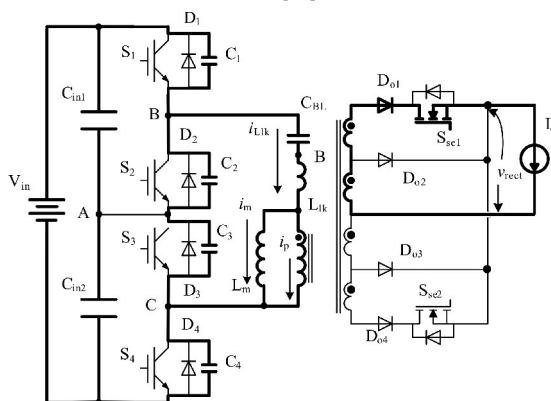
(a)  $t_0$  时刻前



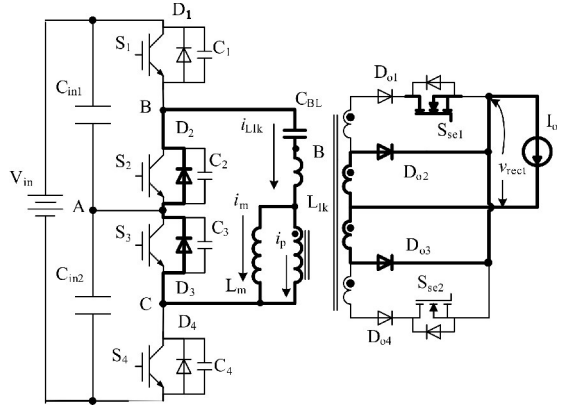
(b)  $t_0-t_1$



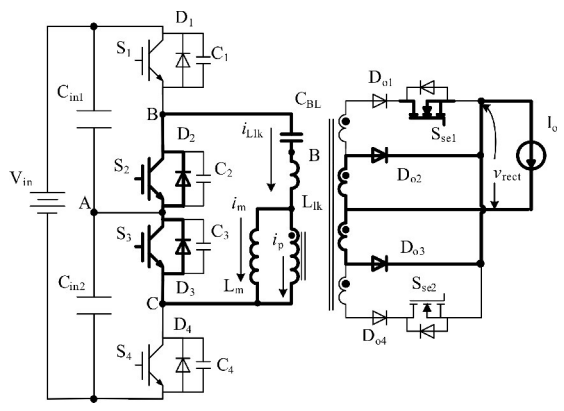
(c)  $t_1-t_2$



(d)  $t_2-t_4$



(e)  $t_4-t_5$



(f)  $t_5-t_6$

图 3 电路的基本工作状态

2 软开关特性

2.1 原边开关的零电压开通

在适当的激磁电流取值下, 本文所提出的电路可实现原边开关宽范围零电压开通. 以  $S_3$  为例, 图 3(d)为该时刻的电路等效图, 当  $v_{rect}$  大于 0 时, 输出电感储能仍然可以给原边开关结电容充放电, 如前文阐述, 原边开关输出电容上的储能有 50% 的已经被释放. 当  $v_{rect}$  大于 0 时, 仅有 50% 的电容器储能需要释放. 在零负载电流条件下,  $S_3$  实现零电压开通条件是

$$\frac{1}{2} L_{lk} I_m^2 \geq \frac{4}{3} \times 2 \times C_{os} \left( \frac{V_{in}}{4} \right)^2 \quad (3)$$

(3)可简化为

$$I_m \geq \frac{V_{in}}{3} \sqrt{\frac{C_{os}}{L_{lk}}} \quad (4)$$

$i_m$  的峰峰值为

$$\Delta i_m = \frac{V_{in} T_s}{2 L_{in}} = 2 I_m \quad (5)$$

$I_m$  是

$$I_m = \frac{V_{in} T_s}{4 L_m} \quad (6)$$

将式(6)代入式(4)可得

$$L_m \leqslant \frac{3T_s}{4} \sqrt{\frac{L_{lk}}{C_{os}}} \quad (7)$$

图 4 为满足宽范围零电压开关的激磁电感取值曲线. 需要指出的是, 电路中激磁电流峰值随直流母线电压的增加而增加, 因此本变换器在高输入电压条件下依然可保持较宽的软开关范围.

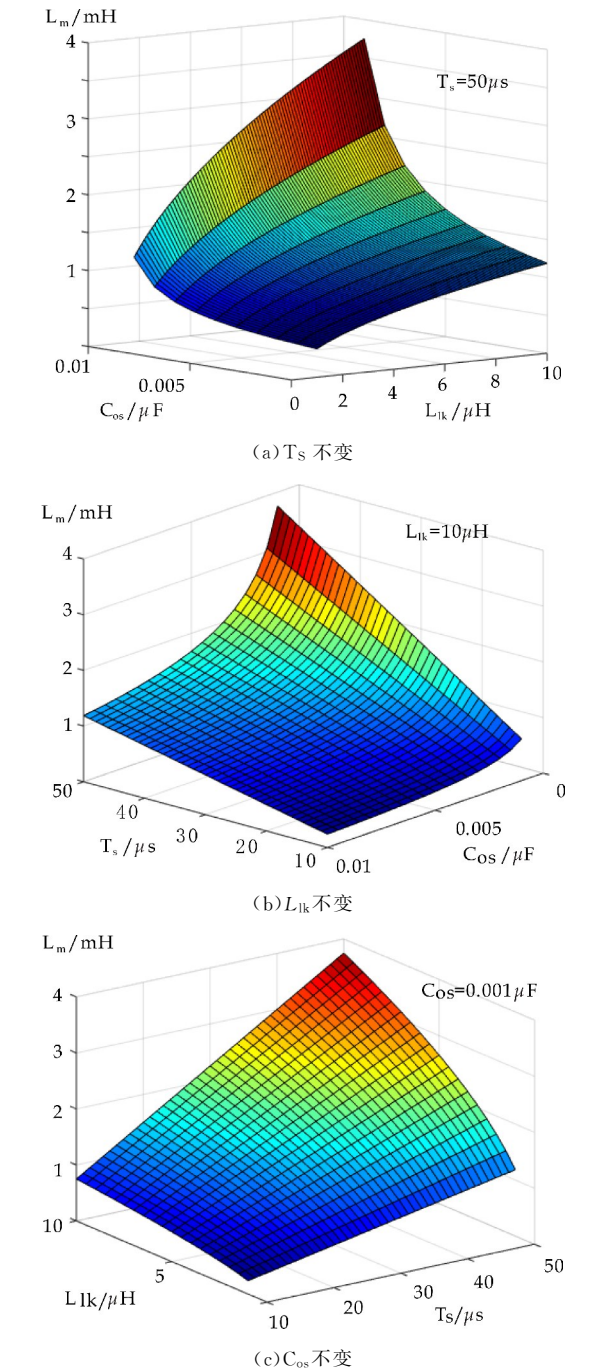


图 4 满足全范围零电压开通  $L_m$  的取值曲线

2.2 副边开关的零电流关断

如图 3 所示, 所有副边开关均可实现零电流关断, 且与负载大小无关. 以  $S_{se2}$  为例分析, 如图 3(a) 所示,  $S_{se2}$  的控制信号为高电平, 但是  $D_{o4}$  承受反压关断, 因而流过  $S_{se2}$  的电流为零. 如图 3(b) 所示,

$S_{se2}$  可实现零电流关断.

3 比较研究

文献[9]中提出的 4 开关三电平变换器如图 5 所示. 表 1~3 给出了本文电路和文献[9]中提出的 4 开关三电平变换器的比较. 如表 1 所示, 本文电路具有较少的原边器件数量, 因此, 原边高压电路结构简单紧凑. 与此同时, 原边器件直接与输入电容连接, 可有效减小输入电容和原边开关器件之间的回路面积及相关寄生电感值, 以保证原边开关器件的可靠工作.

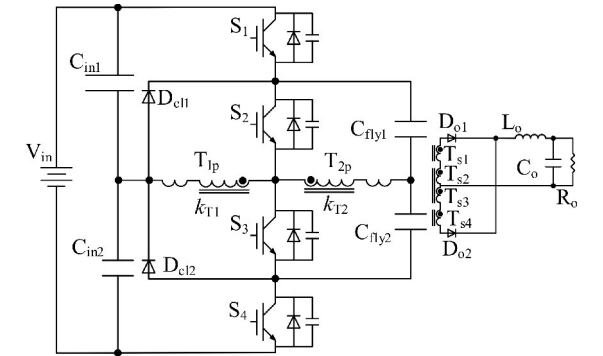


图 5 文献[9]提出的三电平直流变换器

表 1 器件数量比较

| 项目    | 本文电路 | 文献[9]中电路 |
|-------|------|----------|
| 原边器件  |      |          |
| 开关    | 4    | 4        |
| 箝位二极管 | 0    | 2        |
| 飞跨电容  | 0    | 2        |
| 隔直电容  | 1    | 0        |
| 输入电容  | 2    | 2        |
| 原边线圈  | 1    | 2        |
| 副边器件  |      |          |
| 整流二极管 | 4    | 2        |
| 副边线圈  | 4    | 4        |
| 副边开关  | 2    | 0        |

表 2 显示了原边器件的电压电流定额. 这两个变换器虽然都只有 4 个开关器件, 但是, 文献[9]中开关器件的电流应力分布不均衡, 会增加器件选择和散热器设计的复杂程度, 本文电路所需要的硅片面积也相对较小. 从表 3 可以看出, 本文电路中的原边开关器件具有更宽的零电压开通范围.

表 2 器件的电压电流定额比较

| 项目                   | 本文电路 |       | 文献[9]中电路 |       |
|----------------------|------|-------|----------|-------|
|                      | 电压   | 电流    | 电压       | 电流    |
| $S_1, S_4$           | 0.5  | 2     | 0.5      | 1     |
| $S_2, S_3$           | 0.5  | 2     | 0.5      | 3     |
| $D_{cl1}, D_{cl2}$   | N/A  | N/A   | 0.5      | 0.707 |
| $C_{fly1}, C_{fly2}$ | N/A  | N/A   | 0.25     | 2.8   |
| $C_{BL}$             | 0.5  | 0.707 | N/A      | N/A   |
| $C_{in1}, C_{in2}$   | 0.5  | 1.414 | 0.5      | 1.414 |



表 3 软开关范围比较

| 变换器          | 超前开关   | 滞后开关  |
|--------------|--|---|
| 本文电路         | 全范围  | 全范围   |
| 文献[9]<br>中电路 | $I_{o,min} = k_T V_{in} \sqrt{\frac{C_{os}}{2(L_{lk1} + k_{T1}^2 L_o)}}$ | $I_{o,min} = V_{in} \sqrt{\frac{C_{os} k_{T2}^2 k_{T1}^2}{2(k_{T2}^2 L_{lk1} + k_{T1}^2 L_{lk2})}}$ |

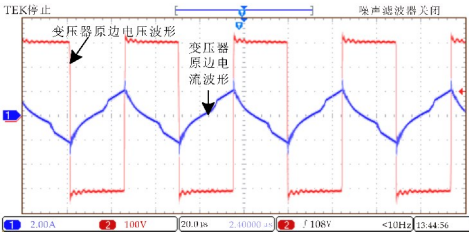
4 实验结果及分析

本文搭建了实验装置验证所提出电路的工作原理,实验装置的参数如下:输入电压范围为 600~800 V;输出电压 25 V;输出电流 100 A;开关频率为 20 kHz;原边开关(IGBT) 参数为 75 A/600 V;副边开关(MOSFET)参数为 200 A/60 V\*4;整流二极管参数为 400 A/200 V\*2; $k_{T1}=24,k_{T2}=8;L_o=7\text{ }\mu\text{H};C_o=1\text{ }000\text{ }\mu\text{F}$ .

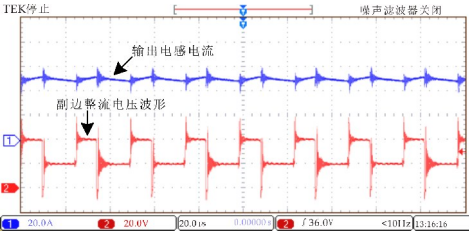
为验证本文所示电路的工作性能,在效率测试中,将文献[9]中电路和本文电路进行对比研究.效率测试实验条件为:输入电压为 600 V,输出电压为 25 V,输出电流范围为 10~100 A.图 6 和图 7 给出实验结果.

由图 6(a)可知,原边开关电压应力为  $V_{in}/2$ .如图 6(b)所示,变压器原边线圈承受的电压为  $V_{in}/2$ .由于  $i_m$  被放大帮助原边开关实现 ZVS,变压器原边电流在半个开关周期内不再是定值,由于  $i_m$  与负载电流不同相位,因此增加的通态损耗也比较小.同时,原边占空比为 100%,因此本电路不存在原边环流电流,原边电路通态损耗大大降低.如图 6(c)所示,副边整流电压波形为三电平波形,以此输出电感的体积可大幅下降.输出电压通过副边开关调节,输入电流纹波也有所降低,因此,输入滤波器的体积也会减小.本文电路的软开关特性在 10%负载电流条件下进行了测试,如图 6(d)所示,原边开关可在较宽的范围内实现软开关.由图 6(e)可知,副边开关可实现零电流关断.

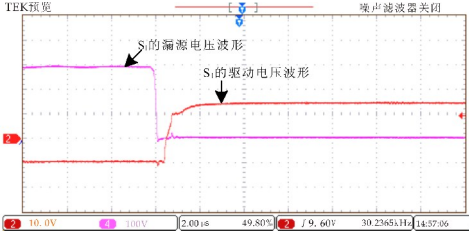
图 7 是效率曲线,效率测试在 600 V 输入条件下进行.由图 7 可知,与文献[9]中电路相比,本文电路在全负载范围内具有较好的效率特性.



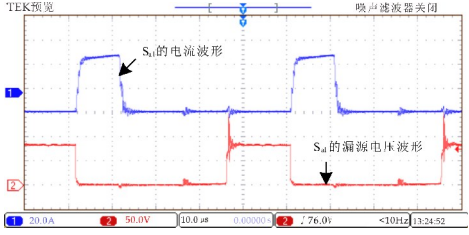
(b)变压器原边电压和电流波形



(c)输出电感电流和副边整流电压波形



(d)S<sub>1</sub> 的漏源电压波形和驱动电压波形



(e)S<sub>1</sub> 的漏源电压波形和电流波形

图 6 实验波形

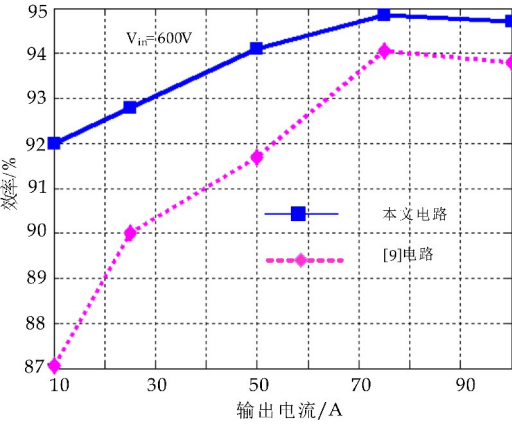
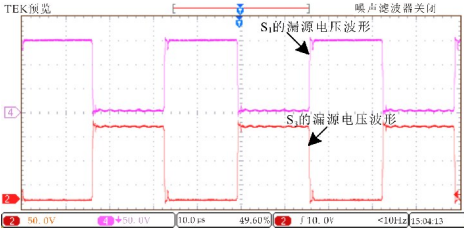


图 7 效率测试曲线

5 结论

本文提出了一种 4 开关三电平软开关直流变换器,文中分析了电路的基本工作原理和特性,并



(a)S<sub>1</sub> 和 S<sub>3</sub> 的漏源电压波形



进行了实验研究. 实验结果表明该电路工作原理正确, 可以正常工作. 该电路具有如下特点: 原边电路结构简单、紧凑; 输出滤波器前电压波形为三电平, 具有较小的输出滤波器体积; 原边开关在宽范围内可实现零电压开通; 输入电流连续, 具有较小的输入滤波器体积.

参考文献

[1] X Ruan, B Li, Q Chen, et al. Fundamental considerations of three-level DC-DC converters; Topologies, analyses, and control[J]. IEEE Trans. Circuits Syst. I, Reg. Papers, 2008, 55(11): 3 733-3 743.

[2] E Agostini, I Barbi. Three-phase three-level PWM DC-DC converter[J]. IEEE Trans. Power Electron. , 2011, 26(7): 1 847-1 856.

[3] M Narimani, G Moschopoulos. A novel single-stage multi-level type full-bridge converter[J]. IEEE Trans. Ind. Electron, 2013, 60(1): 31-42.

[4] B R Lin, C H Liu. ZVS DC/DC converter based on two three-level PWM circuits sharing the same power switches [J]. IEEE Trans. Ind. Electron, 2013, 60 (10): 4 191-4 200.

[5] Yong Shi, Full ZVS load range diode clamped three-level DC-DC converter with secondary modulation [J]. IEEE Trans. on Industry Electronics, 2016, 16(1): 93-101.

[6] 刘福鑫, 杨 朔, 阮新波. 新型对称控制方式三相三电平直流变换器[J]. 中国电机工程学报, 2012, 32(9): 72-78.

[7] 刘福鑫, 陈 悦, 胡高平, 等. 不对称控制方式三相三电平直流变换器[J]. 中国电机工程学报, 2014, 34(24): 4 007-4 014.

[8] Yong Shi, Xu Yang. Soft switching PWM cascaded three-level combined DC-DC converters with reduced filter size and wide ZVS load range[J]. IEEE Trans. on Industry Electronics, 2015, 30(12): 6 604-6 616.

[9] D Y Kim, J K Kim, G W Moon. A three-level converter with reduced filter size using two transformers and flying capacitors[J]. IEEE Trans. Power Electron. , 2013, 28 (1): 46-53.

[10] D H C Chen, J Y Liao. An investigation on the novel use of high-power three-level converter topologies to improve light-load efficiency in low power DC/DC full-bridge converters[J]. IEEE Trans. Ind. Electron. , 2014, 61(10): 5 690-5 692.

[11] E Chu, X Ou, H Zhang M, et al. Novel zero-voltage and zero-current switching (ZVZCS) PWM three-level DC/DC converter using output coupled inductor [J]. IEEE Trans. Power Electron. , 2014, 29(3): 1 103-1 117.

[12] H C Chen, J Y Liao. Multi-loop interleaved control for three-level switch-mode rectifier in AC/DC applications [J]. IEEE Trans. Ind. Electron. , 2014, 61 (7): 3 210-3 219.

[13] Yong Shi, Xu Yang. Wide load range ZVS three-level DC-DC converter; Four primary switches, capacitor clamped, two secondary switches, and smaller output filter volume [J]. IEEE Trans. Power Electron. , 2016, 31(5): 3 431-3 443.

[14] Yong Shi, Xu Yang. Wide range soft switching PWM three-level DC-DC converters suitable for industrial applications[J]. IEEE Transactions on Power Electronics, 2014, 29(2): 603-616.

[15] Ghodke D V, Chatterjee K, Fernandes B G. Modified soft-switched three-phase three-level dc-dc converter for high-power applications having extended duty cycle range[J]. IEEE Trans. on Industry Electronics, 2012, 59(9): 3 362-3 372.

[16] Yong Shi, Xu Yang. Zero-voltage switching PWM three-level full-bridge dc-dc converter with wide ZVS load range[J]. IEEE Trans. on Power Electronics, 2013, 28 (10): 4 511-4 524.

[17] Yong Shi, Xu Yang. Wide-range soft-switching PWM three-level combined DC-DC converter without added primary clamping devices[J]. IEEE Trans. on Power Electronics, 2014, 29(10): 5 157-5 171.

[18] Wei Liu, Han Jin, Wenxi Yao. An interleaved PWM method with better voltage-balancing ability for half-bridge three-level DC/DC converter[J]. IEEE Trans. on Power Electron. , 2018, 33(6): 4 594-4 598.

【责任编辑: 陈 佳】

\* 文章编号:2096-398X(2019)04-0138-06

# 谐振接地系统单相接地故障暂态特性分析

陈景文, 褚恩亮, 李英春\*, 李霞

(陕西科技大学 电气与控制工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**谐振接地系统在提高配电网可靠性的同时,增加了系统发生单相接地故障时选线的难度.对此,文章通过分析不同时刻、不同接地电阻以及不同位置故障点的系统暂态特征,改变谐振接地系统单相接地故障参数,利用暂态零模分量进行比较,从而得出故障线路的判断依据.并通过 PSCAD 仿真软件建立谐振接地系统单相接地故障仿真模型,提取、比较故障发生时刻前后 1/2 周波的暂态零模分量进行暂态分析.仿真结果表明,谐振接地系统发生单相接地故障后线电压依旧三相平衡,能够维持系统正常供电;同时,故障点电流由于消弧线圈的补偿而减小,能够提高系统运行的可靠性;故障线路和非故障线路在相模变换的解耦作用下,得出的暂态零模分量具有明显的差异,可以作为故障线路的判断依据.

**关键词:**谐振接地系统;单相接地;暂态特性

**中图分类号:**TM711      **文献标志码:**A

## Transient characteristics analysis of single-phase earth fault in the resonance grounding system

CHEN Jing-wen, CHU En-liang, LI Ying-chun\*, LI xia

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

**Abstract:** The resonance grounding system increases the reliability of the distribution network and increases the difficulty of selecting the line when the system has a single-phase ground fault. In this regard, the paper analyzes the transient characteristics of the system in different moments, different grounding resistances and fault locations at different locations, changes the single-phase ground fault parameters of the resonance grounding system, and compares the transient zero-mode components to obtain the basis for judging the faulty line. The single-phase grounding fault simulation model of the resonance grounding system is established by PSCAD simulation software. The transient zero-mode components of 1/2 cycle before and after the fault occurrence time are extracted and compared for transient analysis. The simulation results show that the line voltage is still balanced by the three-phase after the single-phase ground fault occurs in the resonance grounding system, which can maintain the normal

\* 收稿日期:2019-01-22  
基金项目:国家自然科学基金项目(51577110);陕西省西安市科技计划项目(201805023YD1CG7(5))  
作者简介:陈景文(1978—),男,内蒙古赤峰人,副教授,研究方向:微电网技术及应用  
通讯作者:李英春(1969—),男,山东莱州人,高级工程师,硕士,研究方向:电力系统继电保护,liyinchun@sust.edu.cn

power supply of the system. At the same time, the fault point current is reduced by the compensation of the arc suppression coil, which can improve the reliability of the system operation. Under the decoupling of phase-mode transformation, the faulty zero-mode components of the faulty line and the non-faulty line have obvious differences, which can be used as the basis for judging the faulty line.

**Key words:** the resonance grounding system; single phase grounding; transient characteristics

## 0 引言

在我国 6~35 kV 配电网系统中,为了系统的可靠性,常采用中性点不直接接地的方式,包括中性点不接地、高阻接地和经消弧线圈接地方式。其中中性点经消弧线圈接地又称为谐振接地。该电压等级的配电网系统线路结构具有多样性,使得系统故障状态下的电气量特征较为复杂。据统计,单相接地故障占到系统电气总故障的 80% 左右<sup>[1]</sup>。该接地方式下,发生单相接地时,故障点处的故障电容电流受到消弧线圈的补偿作用,抑制故障点电弧的产生。故障相电压降至 0,非故障相电压提高至 3 倍,但是线电压依旧保持三相对称,允许继续运行 1~2 h<sup>[2-7]</sup>。因此,采用谐振接地方式可以极大提高系统可靠性,抑制电弧产生,减小故障接地电流,从而产生较小的跨步电压,保证人身安全。

但是,由于谐振接地方式下单相接地故障电流受到消弧线圈的补偿作用,其零序电流稳态量甚至比非故障线路的稳态量都小,这使得系统故障线路的判定以及故障位置的确定比较困难<sup>[8-12]</sup>。目前采用的故障选线方法均是以暂态量为主,例如首半波法、暂态无功分量法、暂态能量法等方法<sup>[13-18]</sup>。但是其暂态量的提取采用对称分量法中的零序电气量作为分析对象,仅适用于理想换位下的三相对称输电线路,对于三相不对称的不换位输电线路的系统,该方法存在较大的误差<sup>[19]</sup>。因此,暂态量特征的提取成为故障选线的关键。

本文通过谐振接地系统发生单相接地故障的等值电路着手,利用相模变换对三相系统进行解耦处理,提取出独立的零模分量,进而分析了故障点暂态电容电流和电感电流,以及故障全电流,并且通过 PSCAD 建立谐振接地系统单相接地故障仿真模型,进行定性分析。最终清晰的展示了谐振接地系统单相接地故障的暂态特性。

## 1 单相接地故障暂态模型建立

在理论分析中,通过简化实际传输线路模型,来进行暂态特征的定量计算。通过集总元件构建的传输线路模型如图 1 所示。

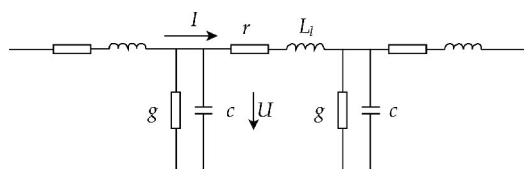


图 1 传输线路模型结构

在图 1 中,  $r$  和  $L_l$  表示许多无穷小长度单元的电阻和电感,导线间和对地的电容和电导集中等效为  $c$  和  $g$ 。模型中,三相电气量关系为:

$$\begin{cases} \frac{d\dot{U}}{dx} = -Z\dot{I} \\ \frac{d\dot{I}}{dx} = -Y\dot{U} \end{cases} \quad (1)$$

式(1)中:  $\dot{U}$  是相电压矢量,  $\dot{I}$  是相电流矢量,  $Z$  表示线路单位长度的串联阻抗矩阵,  $Y$  表示线路单位长度的并联阻抗矩阵,  $x$  是测量点至线路任意一点的距离。

正常运行时,每一相都有超前相电压  $90^\circ$  的电容电流,由于三相电压对称,其零序电流为 0,消弧线圈不工作。发生单相接地故障时,故障相和非故障相以及故障线路和非故障线路存在不同的暂态变化过程。由于线路之间的耦合关系,使得直接分析线路电气量状态较为复杂,因此引入相模变换对三相电流解耦分析。

### 1.1 卡伦鲍厄相模变换

相模变换关系是由公式(2)定义的:

$$\begin{cases} \dot{U}_s = S^{-1}\dot{U} \\ \dot{I}_s = Q^{-1}\dot{I} \end{cases} \quad (2)$$

式(2)中:  $\dot{U}_s$  是电压模量,  $\dot{I}_s$  是电流模量,  $S$  和  $Q$  分别是电压、电流模变换矩阵。为了得到与对称分量变换的序网相似的复合模网,方便分析暂态过程,本文采用卡伦鲍厄相模变换,即

$$S^{-1} = Q^{-1} = \frac{1}{3} \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (3)$$

其相模变换矩阵中的元素均是实数,简化了相电流与模电流的转换过程.由此,可以得出模电流为

$$\begin{bmatrix} i_0 \\ i_1 \\ i_2 \end{bmatrix} = \frac{1}{3} \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} i_A \\ i_B \\ i_C \end{bmatrix} \quad (4)$$

式(4)中:  $i_A, i_B, i_C$  是相电流;  $i_0, i_1, i_2$  是模电流分量又记为零模,1 模,2 模分量.依据公式(3)和(4),可以得出相电压的模分量.

### 1.2 单相接地故障模网络建立

根据相模变换的结果,得出谐振接地系统的模网络.以 A 相接地故障为例,从故障点向内部看去的各模网络为如图 2 所示.

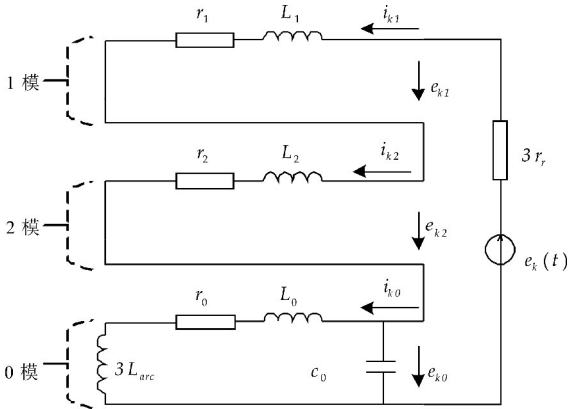


图 2 单相接地故障模网络示意图

在图 2 中,  $c_0$  是零模等值电容,  $L_n$  是各模等效电感,  $e_{kn}$  是相电压各模故障分量,  $i_{kn}$  是相电流各模故障分量,  $L_{arc}$  是消弧线圈,  $r_r$  是故障点过渡电阻,  $e_k(t)$  是虚拟的零模电压,是故障前相电压的反相电压.在动态电路分析理论中,电路条件的骤变称为换路,为了能够准确的列出暂态方程,根据故障模网络,利用电路元件的接入和切除建立单相接地故障的等值网络图,如图 3 所示.

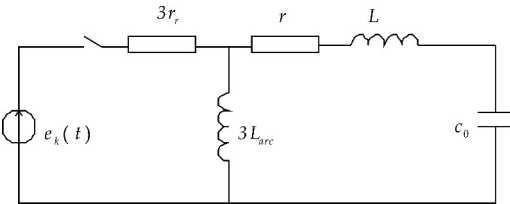


图 3 单相接地故障的等值网络

在图 3 中,  $r, L$  分别是两个线模回路的电阻、电感之和.单相接地故障的暂态过程的区别会由过渡电阻  $r_r$  的不同而存在差异.

## 2 暂态特征量的定量计算

根据图 3 的等值网络,依据电路中储能元件不断交换能量的过程,可以计算出接地点的暂态电容电流和暂态电感电流,从而得出故障点的暂态电流,进而作为故障特征量.

### 2.1 暂态电容电流的计算

谐振接地系统发生单相接地的瞬间,故障相电压减小是的其对地电容放电,电容电压即虚拟的零模电压  $e_k(t)$ ,有

$$e_k(t) = E \sin(\omega t + \varphi) \quad (5)$$

式(5)中:  $E$  是幅值,  $\omega$  是工频角频率,  $\varphi$  是故障初相角.

结合公式(5)和图 3,可以列出含有暂态电容电流的回路方程

$$i_{0c}(3r_r + r) + l \frac{di_{0c}}{dt} + \frac{1}{c_0} \int_0^t i_{0c} dt + u_c = E \sin(\omega t + \varphi) \quad (6)$$

式(6)中:  $i_{0c}$  是故障点电容电流,  $u_c$  是初始电容电压.经过分析计算,化简后得出电容电流的计算方法为:

$$i_{0c} = I_c \left( \frac{\omega_f}{\omega} \sin \varphi \sin \omega_f - \cos \varphi \cos \omega_f \right) e^{-\delta t} + I_c \cos(\omega t + \varphi) \quad (7)$$

式(7)中:  $\delta$  是暂态电容电流的衰减系数,  $I_c$  是其幅值,  $\omega_f$  是暂态电容电流的自由振荡角频率.

### 2.2 暂态电感电流的计算

消弧线圈在故障前没有电流流过,因此可以根据图 3 及电感的磁通列出初始条件为

$$\begin{aligned} \phi_L &= \phi'_L [\cos \varphi e^{-\frac{t}{\tau_L}} - \cos(\omega t + \varphi)] \\ \tau_L &= \frac{L_L}{r_r} \end{aligned} \quad (8)$$

式(8)中:  $\phi$  消弧线圈的磁通,  $\tau_L$  是消弧线圈回路的时间常数.根据故障回路可以得出消弧线圈的电感电流为:

$$i_{0L} = I_L \cos \varphi e^{-\frac{t}{\tau_L}} - I_L \cos(\omega t + \varphi) \quad (9)$$

### 2.3 暂态特征量确定

根据公式(7)和公式(9)中电流分布,电容电流和电感电流均是由两部分组成,稳态分量和暂态分量.提取二者的暂态部分最终可以得出故障点故障电流的暂态分量为:

$$i_p = I_L e^{\frac{t}{\tau_L}} \cos \varphi +$$



$$I_e e^{-\alpha} \left( \frac{\omega_f}{\omega} \sin \varphi \sin \omega_f - \cos \varphi \cos \omega_f \right) \quad (10)$$

3 暂态特征量的仿真分析

根据公式(10)可以看出,影响暂态电流的因素有故障初相角、过渡电阻和故障点距离测量点的位置. 为了能够定性的比较出暂态特征,本文通过 PSCAD 建立了带有四条架空出线的谐振接地配电系统,其结构如图 4 所示.

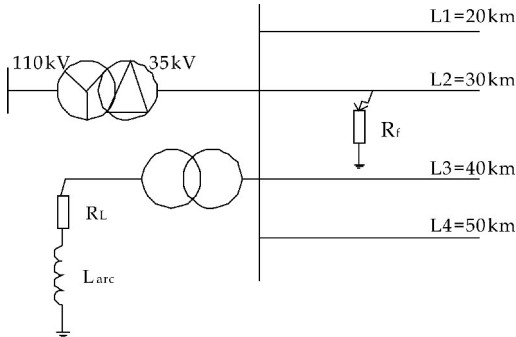


图 4 谐振接地系统 PSCAD 模型结构

该系统是模拟某一 35 kV 配电系统,含有四条出线,主变采用 110 kV/35 kV 的 Y-△型降压变压器,由于二次三角型接法,因此系统构建了 Z 型接地变,构造了中性点来接消弧线圈. 线路长度分别是 20 km、30 km、40 km 和 50 km,根据架空线路的标准参数,设置各线路的 1 模等值阻抗为:  $(0.17 + j0.38) \Omega/\text{km}$ , 零模等值阻抗为:  $(0.23 + j1.72) \Omega/\text{km}$ , 各线路 1 模等值导纳为:  $(j3.045) \mu\text{S}/\text{km}$ , 零模等值导纳为:  $(j1.884) \mu\text{S}/\text{km}$ , 谐振系统补偿度采用过补偿 8%, 并依据线路对地电容电流计算出消弧线圈电感量  $L_{\text{arc}} = 10.22 \text{ H}$ , 其串联电阻按照感抗值的 10% 计算出  $R_L = 321 \Omega$ .

利用该系统进行不同故障状态的波形提取,首先针对故障初相角的不同进行定性分析. 通过设置单相接地故障发生时所在工频周波的时刻,来改变其故障角,本文中介绍其中典型的相位,即  $0^\circ$ 、 $30^\circ$ 、 $60^\circ$  和  $90^\circ$  对暂态特性的影响,  $50 \Omega$ 、 $200 \Omega$ 、 $1 \text{ k}\Omega$  和  $5 \text{ k}\Omega$  对暂态特性的影响,以及故障距离不同的影响. 由于架空线路的特征频带在  $300 \sim 1500 \text{ Hz}$ , 根据奈奎斯特采样定理,仿真设计的采样频率为  $5 \text{ kHz}$ . 仿真设计线路 2 的 A 相作为接地相,然后通过计算各线路的零模暂态电流进行比较.

3.1 仿真分析故障初相角对零模暂态电流的影响  
为了检测故障初相角的影响,本小节将模型中

的过渡电阻设置为  $750 \Omega$ , 将故障距离确定为距离出线端 15 km, 根据线路 2 的 A 相即故障相来锁定故障初相角, 仿真研究结果如图 5~8 所示.

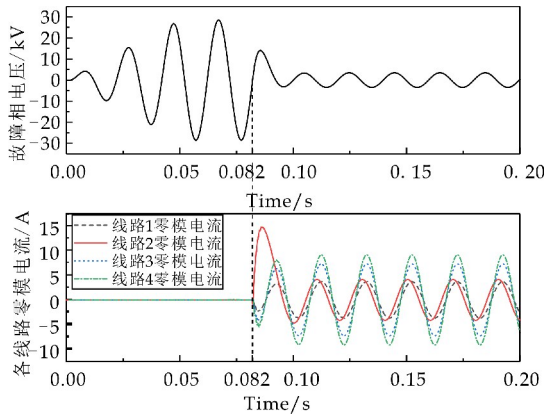


图 5 故障初相角为  $0^\circ$  时各线路特征波形

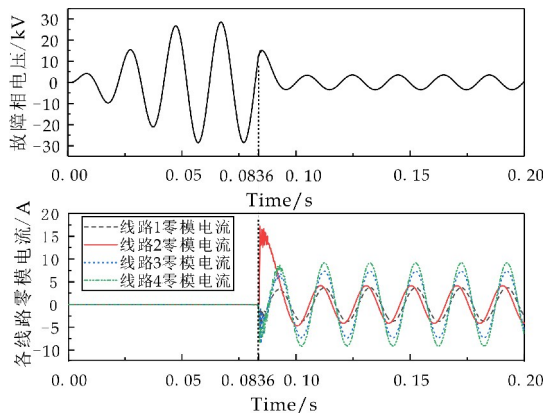


图 6 故障初相角为  $30^\circ$  时各线路特征波形

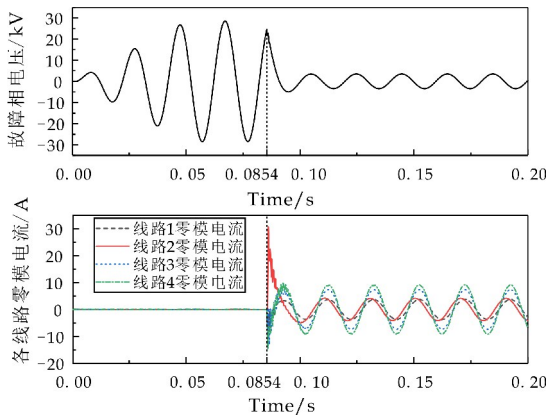


图 7 故障初相角为  $60^\circ$  时各线路特征波形

在图 5~8 中, 标记处的 0.820、0.836、0.854 和 0.870 分别对应其故障角时刻. 根据仿真结果可以看出, 当故障初相角为  $0^\circ$  时, 故障线路的故障零模电流高频含量占比远远小于工频分量, 非故障相路直接进入稳态, 其值小于故障线路稳态值; 当故障初相角逐渐增大至  $90^\circ$  的过程中, 可以看出故障线路的暂态零序电流逐渐变大, 这是由于高频暂态

电容电流逐渐增大.

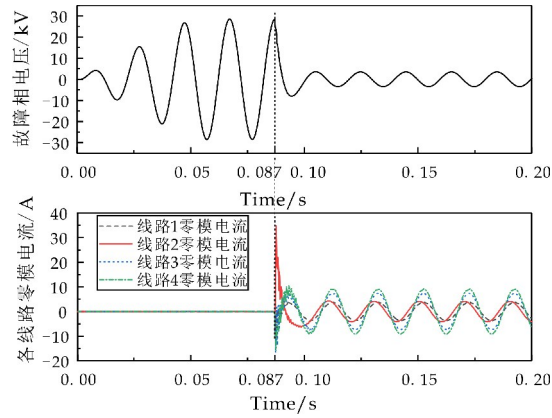
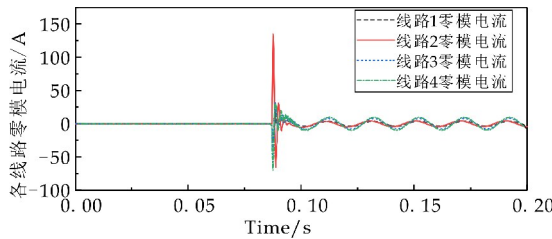


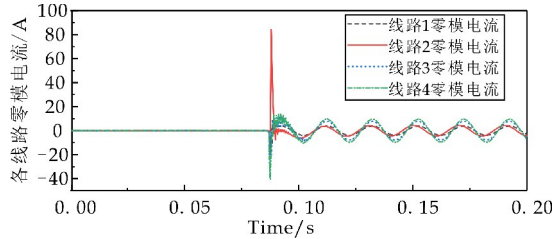
图 8 故障初相角为  $90^{\circ}$  时各线路特征波形

3.2 仿真分析过渡电阻对零模暂态电流的影响

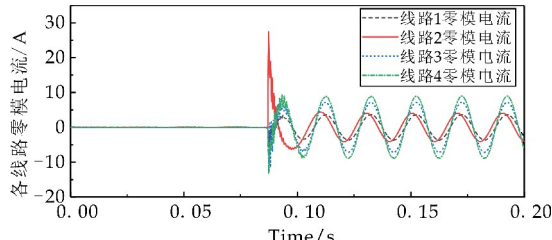
为了检测过渡电阻的影响,本小节将模型中的故障初相角设置为  $90^{\circ}$ ,故障距离确定为距离出线端 15 km,仿真研究结果如图 9 所示.



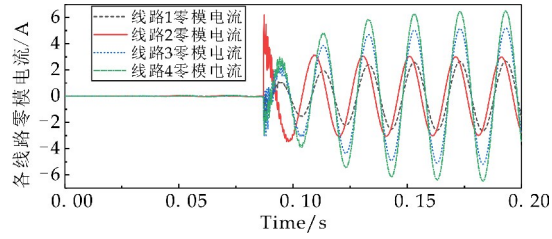
(a) 过渡电阻为  $50\ \Omega$



(b) 过渡电阻为  $200\ \Omega$



(c) 过渡电阻为  $1\ \text{k}\Omega$



(d) 过渡电阻为  $5\ \text{k}\Omega$

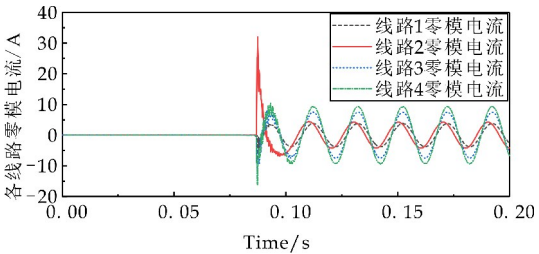
图 9 不同过渡电阻下各线路故障特征波形

通过改变故障点处过渡电阻,获取各出线的零序电流波形,可以看出过渡电阻的增大会抑制故障暂态零序电流的大小,同时缩短进入稳态所需的时间,尤其在  $5\ \text{k}\Omega$  状态下,系统  $0.01\ \text{ms}$  内直接进入稳态.

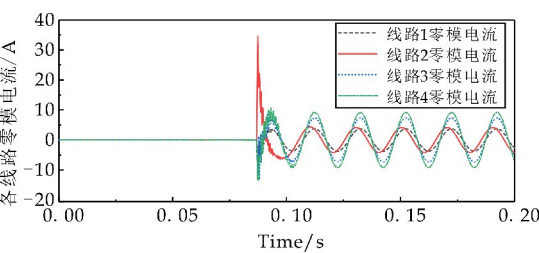
3.3 仿真分析故障距离对零模暂态电流的影响

为了检测故障点位置距离出线端长度的影响,本小节将故障初相角设置为  $90^{\circ}$ ,过渡电阻定位  $750\ \Omega$ ,仿真试验结果如图 10 所示.

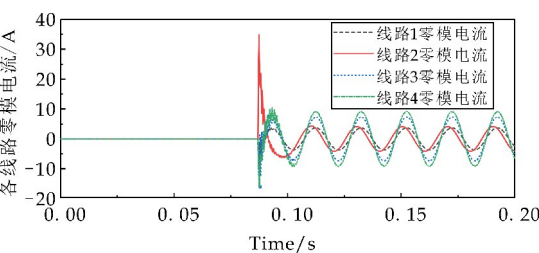
该线路总长 30 km,从线路首端开始到线路末端发生单相接地故障,截取其故障时刻前后半周波时间段进行观察,可以看出随着故障距离的增大,暂态零模电流的自由振荡频率增大,但是影响相对较小.因此,在发生单相接地故障时,进行故障定位是一项较为困难的任务.



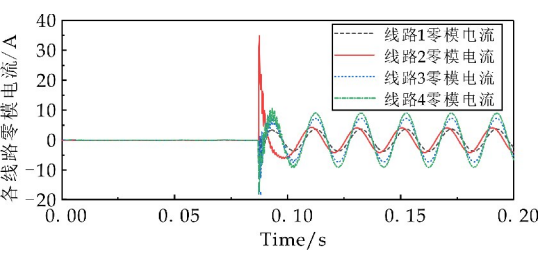
(a) 故障点在线路首端



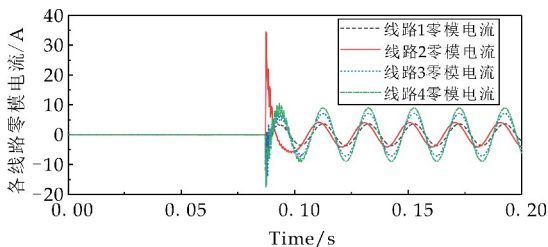
(b) 故障点距离线路首端 10 km



(c) 故障点距离线路首端 15 km



(d) 故障点距离线路首端 20 km



(e)故障点距离线路首端 30 km

图 10 不同故障距离下各线路故障特征波形

4 结论

本文在谐振接地系统暂态模型的基础上,使用 PSCAD 对该模型进行了定性分析,比较了谐振系统的故障暂态特征. 仿真研究表明,在谐振接地系统中发生单相接地故障,其故障特征主要受故障初相角和过渡电阻的影响. 故障初相角直接影响故障零模电流的容性分量和感性分量的占比,从而影响故障点故障电流的大小;过渡电阻直接影响系统进入稳态所需的时间以及暂态量幅值的大小. 故障位置的不同引起的故障特征不明显,因此需要使用小波分析或者其他暂态信号分析工具进行特征显式提取,这也是目前故障点定位研究比较热门的方法.

根据上述分析,故障线路的暂态零模电流与故障初相角和过渡电阻都有一定的关系,尤其是稳态量完全无法识别故障线路. 本文中利用相模变换进行的暂态特征提取,为之后谐振接地系统单相接地故障的选线定位工作提供了理论依据.

参考文献

[1] 李金琢,王晓宁,徐任天,等. 基于 10 kV 电网零序电流谐波分析及故障鉴别[J]. 电子质量,2015(2):75-78.  
[2] 苑 博,邱湘可. 基于 PSCAD/EMTDC 的小电流接地系统单相接地故障的仿真研究[J]. 电子设计工程,2015,23(4):36-39.  
[3] 赖 平,周想凌,邱 丹. 小电流接地系统暂态电流频率特性分析及故障选线方法研究[J]. 电力系统保护与控制,2015,43(4):51-57.  
[4] 陈志亮,范春菊. 基于 5 次谐波突变量的小电流接地系统选

线[J]. 电力系统及其自动化学报,2006,18(5):37-41,69.  
[5] 陈孝刚. 基于 EMTP/ATP 的配电网单相接地故障仿真的研究[J]. 电气时代,2016(7):58-61.  
[6] 张 利. 中性点非有效接地系统单相接地故障定位方法的研究[D]. 北京:华北电力大学,2009.  
[7] Jen Hao Teng, Wei Hao Huang, Shang Wen Luan. Automatic and fast faulted line-section location method for distribution systems based on fault indicators [J]. IEEE Transactions on Power systems, 2014, 29(4): 1 653-1 662.  
[8] 宋国兵,李 广,于叶云,等. 基于相电流突变量的配电网单相接地故障区段定位[J]. 电力系统自动化,2011,35(21):84-90.  
[9] 倪广魁,鲍 海,张 利,等. 基于零序电流突变量的配电网单相故障带电压定位判据[J]. 中国电机工程学报,2010,30(31):118-122.  
[10] 梁 睿,杨学君,薛 雪,等. 零序分布参数的单相接地故障精确定位研究[J]. 电工技术学报,2015,30(12):472-479.  
[11] 张文海,肖先勇,汪 颖. 基于故障暂态信号及其衰减特征的配网单相接地故障测距[J]. 电力自动化设备,2013,33(3):46-52.  
[12] 朱 珂,王怡轩,倪 建. 主动干扰技术在消弧线圈接地系统故障选线中的应用[J]. 电力自动化设备,2017,37(10):189-196.  
[13] 束洪春,刘 娟,王 超,等. 谐振接地电网故障暂态能量自适应选线新方法[J]. 电力系统自动化,2006,30(11):72-76.  
[14] 潘本仁,宋华茂,张秋凤,等. 小电流接地故障无功功率分析及选线新方法[J]. 电力系统保护与控制,2017,45(14):51-56.  
[15] 刘渝根,王建南,马晋佩,等. 结合小波包变换和 5 次谐波法的谐振接地系统综合故障选线方法[J]. 高电压技术,2015,41(5):1 519-1 525.  
[16] 李 辉,唐 轶,孙常青. 谐振接地系统单相接地故障仿真分析[J]. 工矿自动化,2012,38(1):47-51.  
[17] 李 斌,束洪春. 基于瞬时实功率和瞬时虚功率的谐振接地系统单相接地选线新方法[J]. 电工技术学报,2012,27(6):183-190.  
[18] 郭谋发,杨耿杰,黄世远. 谐振接地系统暂态特征自适应故障选线方法[J]. 电力自动化设备,2012,32(10):35-41.  
[19] 张庆超,易乐钊. 基于微扰法的不换位输电线路相模变换[J]. 电力系统保护与控制,2017,45(10):18-23.

【责任编辑:蒋亚儒】

\* 文章编号:2096-398X(2019)04-0144-05

# 一类具有优化控制策略的计算机病毒传播模型分析

谭宏武, 白云霄, 乔蓉蓉

(陕西科技大学 文理学院, 陕西 西安 710021)

**摘要:**以计算机病毒的传播特征和机理为背景,借助经典的传染病仓室模型框架,建立了一类计算机病毒传播的动力学模型.首先,利用动力学中定性稳定性知识讨论了正平衡点的存在性和稳定性.接着,考虑引入查毒杀毒、以及杀毒软件升级等控制措施的动力学模型,并给出费用最少的情况下,感染病毒的计算机数量最少的优化控制措施.最后,借助数值模拟展示了我们的理论结果的正确性.

**关键词:**计算机病毒; 动力学分析; 稳定性; 优化控制  
**中图分类号:**TP393      **文献标志码:**A

## A epidemic model of computer viruses with optimal control

TAN Hong-wu, BAI Yun-xiao, QIAO Rong-rong

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

**Abstract:** This paper takes the propagation of computer viruses as principle, the classical infection compartment model as framework. Firstly, a new epidemic model of computer viruses is proposed, and the existence and stability of positive equilibrium is discussed with the qualitative and stability theory of epidemic dynamics. Secondly, considering the controlling measure of anti-virus and software upgrade, the optimal control measures of the least cost and infection are given. Finally, by numerical simulation the theoretical results is demonstrated to be correct.

**Key words:** computer viruses; dynamics analysis; stability; optimal control

### 0 引言

2017 年 5 月,一种名为“想哭”的勒索病毒席卷全球,在短短一周的时间里,上百个国家和地区受到影响.据美国有线新闻网报道,截至 2017 年 5 月 15 日,大约有 150 个国家受到影响,至少 30 万台电脑被病毒感染<sup>[1]</sup>.可见,计算病毒对信息安全的危害,以及带来的相应的经济损失不可估量.因此,计算机病毒的防治就成为信息安全领域内重要

的研究课题之一<sup>[2,3]</sup>.

计算机病毒是指编制或者在计算机中插入的破坏计算机功能或者毁坏数据,影响计算机使用,并能自我复制的一组计算机指令或者程序代码<sup>[4]</sup>.它具有传播性、隐蔽性、感染性、潜伏性、可激发性、表现性或破坏性等特点<sup>[5]</sup>.与生物病毒相似,计算机病毒不仅会感染其它文件,而且自身也会不断复制.计算机病毒的传染渠道多种多样,它可能会通过互联网,感染网络另一端的一台或多台计算机,

\* 收稿日期:2019-01-29  
基金项目:国家自然科学基金项目(11301314,11501443); 陕西省教育厅专项科研计划项目(18JK0922)  
作者简介:谭宏武(1977—),男,陕西咸阳人,讲师,研究方向:生物数学



也可能通过 U 盘等其它移动设备进行传播.

目前,基于计算机病毒传播机理的动力学模型分析已经不少<sup>[6-12]</sup>.但是在计算机病毒传播的动力学模型中考虑优化控制的研究很少.本文考虑一类具有一定安全防范控制措施的计算机病毒传播模型.通过定性的动力学理论和优化控制理论,来设计可行、有效的控制计算机病毒传播的措施方案,并利用数值模拟展示措施的有效性.

### 1 计算机病毒传播的模型

基于文献[11]的研究内容,可将所有联网和未联网的计算机看作网络中的节点,根据节点所处的状态,即,是否感染病毒,将所有节点分为三类,分别是易感类、潜伏感染类和病毒爆发类,并且分别用  $S(t)$ 、 $L(t)$  和  $B(t)$  表示  $t$  时刻这三类的个体数量.设  $N(t)=S(t)+L(t)+B(t)$ ,表示  $t$  时刻网络中的总节点数.

假设一台计算机一旦接入互联网,则必为这三类中的某一类,且这三类节点分别以固定概率接入互联网,即易感类  $S(t)$  的接入概率为  $\mu_1$ ,潜伏感染类  $L(t)$  的接入概率为  $\mu_2$ ,病毒爆发类  $B(t)$  的接入概率为  $\mu_3$ .网络中的节点会以相同的概率  $\delta$  断开与网络的连接.每个易感类节点被可移动存储设备感染的概率为  $\theta$ .在  $t$  时刻,每一个易感类节点被潜伏感染类节点  $L$  感染病毒的概率为  $\beta_1 L$ ,被病毒爆发类节点  $B$  感染病毒的概率为  $\beta_2 B$ ,其中  $\beta_1$  和  $\beta_2$  均为常数.潜伏感染类节点以概率  $\alpha$  爆发成为病毒爆发类节点.潜伏感染类节点通过修复和杀毒的方式恢复为易感类节点的概率为  $\gamma_1$ ,病毒爆发类节点通过修复和杀毒的方式恢复为易感类的概率为  $\gamma_2$ .根据以上假设,本文建立了下面的计算机病毒传播模型:

$$\begin{cases} \frac{dS(t)}{dt} = \mu_1 - [\beta_1 L(t) + \beta_2 B(t)]S(t) + \gamma_1 L(t) + \gamma_2 B(t) - (\delta + \theta)S(t), \\ \frac{dL(t)}{dt} = \mu_2 - [\beta_1 L(t) + \beta_2 B(t)]S(t) - (\gamma_1 + \alpha + \delta)L(t) + \theta S(t), \\ \frac{dB(t)}{dt} = \mu_3 + \alpha L(t) - (\gamma_2 + \delta)B(t). \end{cases} \quad (1)$$

显然,模型(1)中所有的参数都是正数,并且模型(1)任意一个具有非负初值的解都是非负的.对于模型(1)的有界性有下面的结论:

**引理 1** 模型(1)的任意一个解  $(S(t), L(t), B(t))$  将最终进入模型(1)的正向不变集  $\Omega = \{(S, L, B) \in R_3^+ | S+L+B \leq \mu/\delta\}$ .

**证明:** 由于  $N(t)=S(t)+L(t)+B(t)$ ,可以得到下面的方程:

$$\frac{dN}{dt} = (\mu_1 + \mu_2 + \mu_3) - \delta N = \mu - \delta N,$$

其中  $\mu = \mu_1 + \mu_2 + \mu_3$ .进而可以得到  $\lim_{t \rightarrow \infty} N(t) = N^* = \frac{\mu}{\delta}$ .这说明模型(1)的任意一个解最终都会进入  $\Omega$ ,并且  $\Omega$  是模型(1)的正向不变集.

**证毕.**

通过引理 1,可知  $\Omega = \{(S, L, B) \in R_3^+ | S+L+B \leq \mu/\delta\}$  是模型(1)的可行域.利用  $S(t)=N(t)-L(t)-B(t)$ ,以及  $\lim_{t \rightarrow \infty} N(t) = \frac{\mu}{\delta}$ ,模型(1)可被化简为下面的等价极限系统:

$$\begin{cases} \frac{dL(t)}{dt} = \mu_2 + [\beta_1 L(t) + \beta_2 L(t) + \theta] \cdot \\ \quad \left[ \frac{\mu}{\delta} - L(t) - B(t) \right] - (\gamma_1 + \alpha + \delta)L(t), \\ \frac{dB(t)}{dt} = \mu_3 + \alpha L(t) - (\gamma_2 + \delta)B(t). \end{cases} \quad (2)$$

由于模型(2)与模型(1)具有相同的动力学行为<sup>[13,14]</sup>,将在后续的研究中主要在可行域  $\bar{\Omega} = \{(L, B) \in R_2^+ | L+B \leq \mu/\delta\}$  中讨论模型(2)的动力学行为.

### 2 平衡点的存在性和稳定性

**定理 1** 模型(2)存在唯一的计算机病毒平衡点  $E_* = (L_*, B_*)$ ,其中

$$B_* = \frac{\mu_3}{\gamma_2 + \delta} + \frac{\alpha}{\gamma_2 + \delta} L_*, L_* = \frac{-Y + \sqrt{Y^2 - 4XZ}}{2X},$$

这里

$$\begin{aligned} X &= \left( \beta_1 + \frac{\alpha \beta_2}{\gamma_2 + \delta} \right) \left( 1 + \frac{\alpha}{\gamma_2 + \delta} \right), \\ Y &= \left( \theta + \frac{\beta_2 \mu_3}{\gamma_2 + \delta} \right) \left( 1 + \frac{\alpha}{\gamma_2 + \delta} \right) + (\gamma_1 + \alpha + \delta) - \\ &\quad \left( \beta_1 + \frac{\beta_2 \alpha}{\gamma_2 + \delta} \right) \left( \frac{\mu}{\delta} - \frac{\mu_3}{\gamma_2 + \delta} \right), \\ Z &= -\mu_2 - \left( \theta + \frac{\beta_2 \mu_3}{\gamma_2 + \delta} \right) \left( \frac{\mu}{\delta} - \frac{\mu_3}{\gamma_2 + \delta} \right). \end{aligned}$$

**证明:** 为了得到模型(2)的计算机病毒平衡点,需要求解下面的方程:

$$\begin{cases} \mu_2 + H - (\gamma_1 + \alpha + \delta)L = 0 \\ \mu_3 + \alpha L - (\gamma_2 + \delta)B = 0, \\ H = (\beta_1 L + \beta_2 B + \theta) \left( \frac{\mu}{\delta} - L - B \right). \end{cases} \quad (3)$$

由方程组(3)中的第二个方程,可得

$$B = \frac{\mu_3}{\gamma_2 + \delta} + \frac{\alpha}{\gamma_2 + \delta} L. \text{ 将其带入方程组(3)中第一个方程可知 } L \text{ 满足下面的二次方程:}$$

$$XL^2 + YL + Z = 0, \quad (4)$$

其中,

$$\begin{aligned} X &= \left( \beta_1 + \frac{\alpha \beta_2}{\gamma_2 + \delta} \right) \left( 1 + \frac{\alpha}{\gamma_2 + \delta} \right), \\ Y &= \left( \theta + \frac{\beta_2 \mu_3}{\gamma_2 + \delta} \right) \left( 1 + \frac{\alpha}{\gamma_2 + \delta} \right) + (\gamma_1 + \alpha + \delta) - \end{aligned}$$

$$\left(\beta_1 + \frac{\beta_2 \alpha}{\gamma_2 + \delta}\right) \left(\frac{\mu}{\delta} - \frac{\mu_3}{\gamma_2 + \delta}\right),$$
$$Z = -\mu_2 - \left(\theta + \frac{\beta_2 \mu_3}{\gamma_2 + \delta}\right) \left(\frac{\mu}{\delta} - \frac{\mu_3}{\gamma_2 + \delta}\right).$$

由于  $\frac{\mu}{\delta} > \frac{\mu_3}{\gamma_2 + \delta}$ , 可知  $Z < 0$ . 很显然  $x > 0$ . 因此, 二次方程 (4) 存在唯一的一个正根  $L = \frac{-Y + \sqrt{Y^2 - 4XZ}}{2X}$ . 这说明模型 (2) 存在唯一的计算机病毒平衡点  $E_* = (L_*, B_*)$ , 其中

$$B_* = \frac{\mu_3}{\gamma_2 + \delta} + \frac{\alpha}{\gamma_2 + \delta} L_*, L_* = \frac{-Y + \sqrt{Y^2 - 4XZ}}{2X}.$$

证毕.

**定理 2** 模型 (2) 的计算机病毒平衡点  $E_* = (L_*, B_*)$  是局部渐近稳定的.

**证明:** 由定理 1 可知模型 (2) 存在唯一的计算机病毒平衡点  $E_* = (L_*, B_*)$ . 将系统 (2) 在平衡点  $E_*$  处线性化, 可得 Jacobian 矩阵为:

$$A = \begin{pmatrix} A_1 & A_2 \\ \alpha & -(\gamma_2 + \delta) \end{pmatrix}, \text{ 其中}$$
$$A_1 = \beta_1 \left( \frac{\mu}{\delta} - L_* - B_* \right) - (\beta_1 L_* + \beta_2 L_* + \theta) - (\gamma_1 + \alpha + \delta),$$
$$A_2 = \beta_2 \left( \frac{\mu}{\delta} - L_* - B_* \right) - (\beta_1 L_* + \beta_2 L_* + \theta),$$

其特征方程为  $\lambda^2 + a_1 \lambda + a_0 = 0$ , 其中

$$a_1 = \beta_1 (2L_* + B_*) + \beta_2 B_* + \alpha + \gamma_1 + \gamma_2 + \theta + 2\delta - \beta_1 N_*,$$
$$a_0 = [\beta_1 (2L_* + B_*) + \beta_2 B_* + \alpha + \delta + \gamma_1 + \theta - \beta_1 N_*] \cdot (\gamma_2 + \delta) + \alpha [\beta_2 (L_* + 2B_*) + \beta_1 L_* + \theta - \beta_2 N_*].$$

由于

$$\mu_2 + \beta_1 S_* L_* + \beta_2 S_* B_* - (\alpha + \gamma_1 + \delta) L_* + \theta S_* = 0,$$

其中  $S_* = \frac{\mu}{\delta} - L_* - B_*$ . 可以重新整理上式为:

$$L_* [\beta_1 S_* - (\alpha + \gamma_1 + \delta)] + \mu_2 + \beta_2 S_* B_* + \theta S_* = 0.$$

这说明  $\beta_1 S_* - (\alpha + \gamma_1 + \delta) < 0$  成立, 也就是

$$S_* < \frac{\alpha + \gamma_1 + \delta}{\beta_1}. \text{ 因此有:}$$

$$a_1 = \beta_1 (2L_* + B_*) + \beta_2 B_* + \alpha + \gamma_1 + \gamma_2 + \theta + 2\delta - \beta_1 N_* = \beta_1 L_* + \beta_2 B_* - \beta_1 S_* + \alpha + \gamma_1 + \gamma_2 + \theta + 2\delta > \beta_1 L_* + \beta_2 B_* - \beta_1 \left( \frac{\gamma_1 + \alpha + \delta}{\beta_1} \right) + \alpha + \gamma_1 + \gamma_2 + \theta + 2\delta = \beta_1 L_* + \beta_2 B_* + \gamma_2 + \theta + \delta > 0.$$

另外, 由于

$$\mu_2 + \beta_1 S_* L_* + \beta_2 S_* B_* - (\alpha + \gamma_1 + \delta) L_* + \theta S_* = 0,$$

也可以得到  $S_* < \frac{(\alpha + \gamma_1 + \delta)(\gamma_2 + \delta)}{\beta_1 (\gamma_2 + \delta) + \alpha \beta_2}$ . 因此有:

$$a_0 = [\beta_1 (2L_* + B_*) + \beta_2 B_* + \alpha + \delta + \gamma_1 + \theta - \beta_1 N_*] \cdot (\gamma_2 + \delta) + \alpha [\beta_2 (L_* + 2B_*) + \beta_1 L_* + \theta - \beta_2 N_*] = [\beta_1 (2L_* + B_*) + \beta_2 B_* + \alpha + \delta + \gamma_1 + \theta] (\gamma_2 + \delta) + \alpha [\beta_2 (L_* + 2B_*) + \beta_1 L_* + \theta] - [\beta_1 (\gamma_2 + \delta) + \alpha \beta_2] N_* = (\alpha + \gamma_1 + \delta)(\gamma_2 + \delta) + (\beta_1 L_* + \beta_2 B_* + \theta) \cdot (\alpha + \gamma_2 + \delta) - [\beta_1 (\gamma_2 + \delta) + \alpha \beta_2] S_* > (\beta_1 L_* + \beta_2 B_* + \theta)(\alpha + \gamma_2 + \delta) > 0.$$

由根与系数的关系以及霍尔维兹判据<sup>[15,16]</sup>可知, 特征方程的两个根的实部都小于零. 因此, 地方病平衡点  $E_* = (L_*, B_*)$  是局部渐近稳定的.

证毕.

接下来, 证明模型 (2) 的计算机病毒平衡点  $E_*$  是全局渐近稳定性的. 为此, 给出以下引理.

**引理 2** 在  $\bar{\Omega} = \{(L, B) \in R_2^+ \mid L + B < \mu/\delta\}$  内模型 (2) 没有周期轨道.

**证明:** 令  $D(L, B) = \frac{1}{LB}$ , 并且分别记

$$\begin{cases} f_1(L, B) = \mu_2 + (\beta_1 L + \beta_2 B + \theta) \left( \frac{\mu}{\delta} - L - B \right) - (\gamma_1 + \alpha + \delta)L, \\ f_2(L, B) = \mu_3 + \alpha L - (\gamma_2 + \delta)B. \end{cases}$$

直接计算可得:

$$\frac{\partial(Df_1)}{\partial L} + \frac{\partial(Df_2)}{\partial B} = -\frac{\mu_2}{L^2 B} - \frac{\beta_2 B + \theta}{L^2 B} \left( \frac{\mu}{\delta} - L - B \right) - \frac{\beta_1 L + \beta_2 B + \theta}{LB} - \frac{\mu_3}{LB^2} - \frac{\alpha}{B^2} < 0.$$

由 Bendixson-Dulac 定理<sup>[17]</sup>可知, 引理 2 成立.

证毕.

**定理 3** 模型 (2) 的计算机病毒平衡点  $E_*$  是全局渐近稳定的.

**证明:** 由引理 1 可知系统 (1) 有界, 这说明系统 (2) 也有有界的. 定理 1 说明系统 (2) 存在唯一的计算机病毒平衡点  $E_*$ . 定理 2 说明系统 (2) 唯一的计算机病毒平衡点  $E_*$  是局部渐近稳定的, 引理 2 显示系统 (2) 在可行域内部不存在周期轨.

结合广义的 Poincaré-Bendixson 定理<sup>[17]</sup>, 及以上分析, 可知计算机病毒平衡点  $E_*$  是全局渐近稳定的.

证毕.

由于模型 (2) 和模型 (1) 有相同的动力学性态, 也就是模型 (1) 也存在唯一的计算机病毒平衡点  $\bar{E}_* = (\bar{S}_*, \bar{L}_*, \bar{B}_*)$ , 其中

$$\bar{S}_* = \frac{\mu_1 + \gamma_1 \bar{L}_* + \gamma_2 \bar{B}_*}{\beta_1 \bar{L}_* + \beta_2 \bar{B}_* + \delta + \theta}, \bar{L}_* = L_*, \bar{B}_* = B_*;$$

并且  $\bar{E}_*$  是全局渐近稳定的. 这说明, 在不采取控制措施的情况下, 从任何时刻开始检测接入网络中

的计算机时会发现,随着时间趋于无穷大的情况下,最终网络中感染病毒的计算机处于一个稳定值.

### 3 控制措施

在本节中,将利用庞特里亚金极大值原理<sup>[18-20]</sup>来分析在计算机运行的过程中采取定期查毒、杀毒、升级杀毒软件、使用移动设备前首先进行杀毒等措施对于减少计算机感染病毒的有效性.基于模型(1),给出下面的具有优化控制措施的计算机病毒传播模型:

$$\begin{cases} \frac{dS(t)}{dt} = \mu_1 - [u_1(t)\beta_1 L(t) + u_1(t)\beta_2 B(t)]S(t) + \gamma_1 L(t) + \gamma_2 B(t) - (\delta + u_2(t)\theta)S(t), \\ \frac{dL(t)}{dt} = \mu_2 - [u_1(t)\beta_1 L(t) + u_1(t)\beta_2 B(t)]S(t) - (\gamma_1 + \alpha + \delta)L(t) + u_2(t)\theta S(t), \\ \frac{dB(t)}{dt} = \mu_3 + \alpha L(t) - (\gamma_2 + \delta)B(t). \end{cases} \quad (5)$$

这里,  $u_1(t)$  表示对计算机进行定期的查毒杀毒,并且对计算机中的杀毒软件进行更新升级等方式降低计算机病毒的传播.这一控制措施有助于及时发现网络中的计算机病毒,并在最短的时间进行杀毒处理.如果发现病毒不能及时处理,就采取断网的方式强行将计算机病毒的传播在网络中终止.  $u_2(t)$  表示对接入计算机前的移动设备进行病毒检查的控制措施.这一措施可以有效地降低由于插入感染的移动设备而导致健康计算机的感染.可给出控制域为:

$$U = \{(u_1, u_2) \in L^1(t_0, t_f) | 0 \leq u_i \leq 1, i = 1, 2\}$$

定义目标函数:

$$J(u_1(t), u_2(t)) = \int_{t_0}^{t_f} (L(t) + B(t) + \frac{C_1}{2}u_1^2(t) + \frac{C_2}{2}u_2^2(t))dt \quad (6)$$

其中,  $t_0$  和  $t_f$  分别为初始时刻和末端时刻;假设所采取措施带来的费用为非线性二次函数,  $C_1$ ,  $C_2$  为权重系数,体现成本的大小和重要性.由目标函数中被积函数关于  $u_i (i=1, 2)$  的凸性和模型(1)中右端项的有界性,可知最优控制  $u_1^*, u_2^*$  存在,使得

$$J(u_1^*, u_2^*) = \min_u J(u_1, u_2).$$

为了寻找最优解,定义 Hamilton 方程为:

$$\begin{aligned} H = & L(t) + B(t) + \frac{C_1}{2}u_1^2(t) + \frac{C_2}{2}u_2^2(t) + \\ & \lambda_1 [\mu_1 - u_1(t)\beta_1 L(t)S(t) - u_1(t)\beta_2 B(t)S(t) + \\ & \gamma_1 L(t) + \gamma_2 B(t) - (\delta + u_2(t)\theta)S(t)] + \\ & \lambda_2 [\mu_2 + u_1(t)\beta_1 L(t)S(t) + u_1(t)\beta_2 B(t)S(t) - \\ & (\gamma_1 + \alpha + \delta)L(t) + u_2(t)\theta S(t)] + \end{aligned}$$

$$\lambda_3 [\mu_3 + \alpha L(t) - (\gamma_2 + \delta)B(t)] \quad (7)$$

其中  $\lambda_i (i=1, 2, 3)$  为伴随变量,满足方程:

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_1(t)}{dt} = & -\frac{\partial H}{\partial S} = (\lambda_1 - \lambda_2)u_1(\beta_1 L + \beta_2 B) + \lambda_1 \delta + \\ & u_2 \theta (\lambda_1 - \lambda_2), \\ \frac{d\lambda_2(t)}{dt} = & -\frac{\partial H}{\partial L} = (\lambda_1 - \lambda_2)u_1 \beta_1 S + \gamma_1 (\lambda_2 - \lambda_1) + \\ & (\lambda_2 - \lambda_3)\alpha + \lambda_2 \delta - 1, \\ \frac{d\lambda_3(t)}{dt} = & -\frac{\partial H}{\partial B} = (\lambda_1 - \lambda_2)u_1 \beta_2 S + \gamma_2 (\lambda_3 - \lambda_1) + \\ & \lambda_3 \delta - 1. \end{aligned} \quad (8)$$

横截条件为  $\lambda_i(t_f) = 0 (i=1, 2, 3)$ . 利用最优控制条件,可得

$$\begin{aligned} \frac{\partial H(t)}{\partial u_1(t)} = & C_1 u_1(t) + (\lambda_2 - \lambda_1)(\beta_1 L_* + \beta_2 B_*)S_* = 0 \\ \Rightarrow u_1^* = & \frac{(\lambda_1 - \lambda_2)(\beta_1 L_* + \beta_2 B_*)S_*}{C_1} \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial H(t)}{\partial u_2(t)} = & C_2 u_2(t) + (\lambda_2 - \lambda_1)\theta S_* = 0 \\ \Rightarrow u_2^* = & \frac{(\lambda_1 - \lambda_2)\theta S_*}{C_2} \end{aligned} \quad (10)$$

由于  $0 \leq u_i \leq 1, i=1, 2$ , 利用控制域  $U$ , 有以下三种情况出现:

$$u_1^* = \begin{cases} 0, & \Delta \leq 0, \\ \Delta, & 0 \leq \Delta \leq 1, \\ 1, & \Delta \geq 1 \end{cases}$$

$$\text{其中 } \Delta = \frac{(\lambda_1 - \lambda_2)(\beta_1 L_* + \beta_2 B_*)S_*}{C_1}$$

因此有:

$$u_1^* = \min\{\max\{0, \Delta\}, 1\} \quad (11)$$

类似地,有:

$$u_2^* = \min\{\max\{0, \frac{(\lambda_1 - \lambda_2)\theta S_*}{C_2}\}, 1\} \quad (12)$$

由此可知,最优控制  $u_1^*$  和  $u_2^*$  存在.从而可以得到定理 4.

**定理 4** 系统(5)存在最优控制对  $(u_1^*, u_2^*)$  使得目标函数(6)取得最小值.

### 4 数值模拟与讨论

在这部分,将借助数学软件 Matlab 来数值展示系统(5)的动力学行为,以及各类控制措施对于计算机病毒传播的作用.

首先展示系统(1)的计算机病毒平衡点是全局渐近稳定的.为此,选取  $\beta_1 = 0.01, \beta_2 = 0.05, \gamma_1 = 0.3, \gamma_2 = 0.1, \mu_1 = 4, \mu_2 = 2, \mu_3 = 3, \alpha = 0.2, \delta = 0.1$ , 以及  $\theta = 0.2$ . 相应地,可以得到计算机病毒平衡点为  $(S_*, L_*, B_*) = (6.185 \ 0, 34.407 \ 5,$

49.649 7). 数值模拟显示,模型(1)在五组不同初值下的解都会随着时间的变化而趋近于计算机病毒平衡点,如图 1 所示.这说明计算机病毒平衡点是全局渐近稳定的.也就是,在不采取控制措施的情况下,计算机病毒将会在整个网络中永久存在.

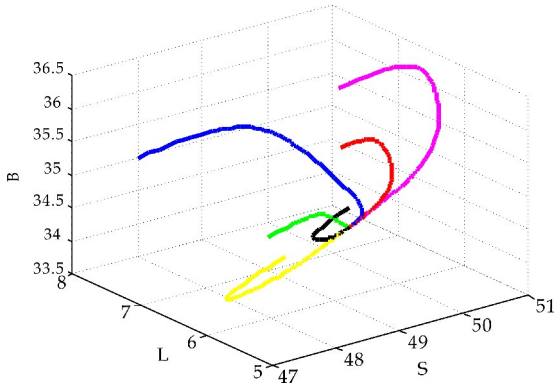
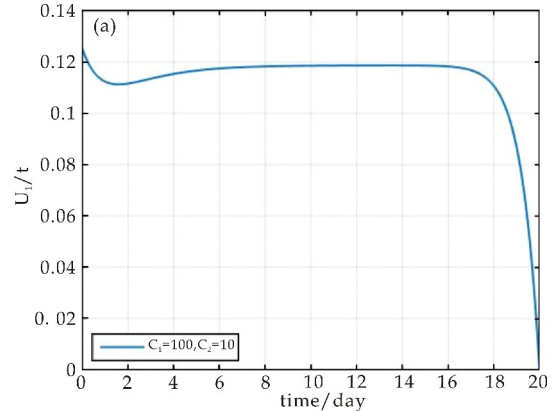
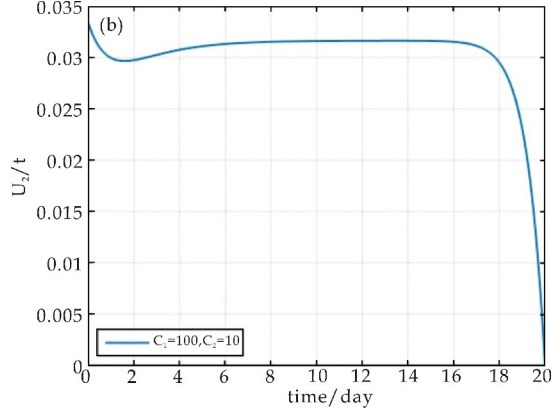


图 1 模型(1)的计算机病毒平衡点的全局稳定性

为了利用数值模拟验证定理 4 的正确性,现选取参数值如下: $\beta_1=0.05, \beta_2=0.02, \gamma_1=0.5, \gamma_2=0.8, \mu_1=2, \mu_2=2, \mu_3=2, \alpha=0.5, \delta=0.5$ ,以及  $\theta=0.02$ . 则可以得到图 2 和图 3.



(a)控制措施  $u_1(t)$  随时间变化的曲线



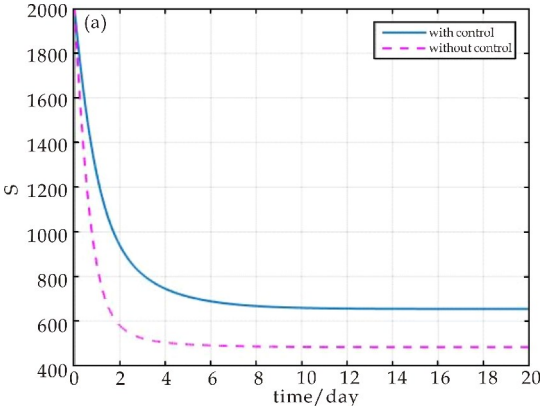
(b)控制措施  $u_2(t)$  随时间变化的曲线

图 2 控制措施  $u_1(t)$  和  $u_2(t)$  随时间变化的曲线图

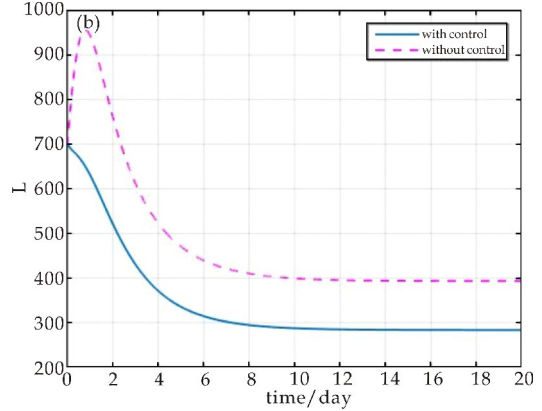
在图 2 中,可发现在前 20 天内,控制措施  $u_1$

( $t$ ) 和  $u_2(t)$  几乎稳定持续地进行控制,也就是对网络中的计算机进行相关的查毒、杀毒等.在持续控制 20 天之后,控制措施  $u_1(t)$  和  $u_2(t)$  开始递减趋于 0.

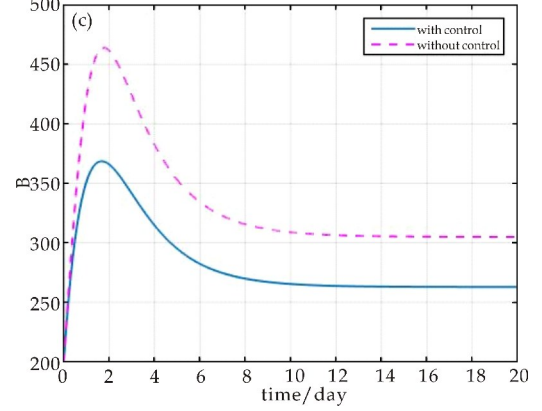
图 3 显示,通过采取杀毒、查毒、以及软件杀毒等安全检查措施,可以有效的降低计算机感染病毒的风险.由此可见,在考虑费用最少的情况下,可以找到合适的最优控制措施  $u_1(t)$  和  $u_2(t)$ ,使得最优控制对  $(u_1(t), u_2(t))$  存在.这进一步说明本文的控制措施切实可行.



(a)易感者类的变化



(b)潜伏感染者类的变化



(c)病毒爆发类的变化

图 3 控制措施  $u_1(t)$  和  $u_2(t)$  对计算机病毒传播的影响

(下转第 154 页)



\* 文章编号:2096-398X(2019)04-0149-06

# 近似熵与样本熵在静息态 fMRI 数据中的对比研究

陈 慧<sup>1</sup>, 孟攀婷<sup>2\*</sup>, 朱登辉<sup>2</sup>, 赵 晨<sup>2</sup>, 张亮亮<sup>2</sup>

(1. 郑州轻工业大学 工程训练中心, 河南 郑州 450000; 2. 郑州轻工业大学 计算机与通信工程学院, 河南 郑州 450000)

**摘 要:**近似熵(approximate entropy, ApEn)与样本熵(sample entropy, SampEn)均是量化大脑功能活动复杂性的指标,但二者中哪个更适合功能磁共振成像(functional magnetic resonance imaging, fMRI)数据的分析却仍然不清楚. 文章以 fMRI 数据为研究对象,采用 ApEn 方法与 SampEn 方法进行分析,计算不同参数  $r$  下的 ApEn 与 SampEn 的均值差距率并进行对比. 结果发现,随着参数  $r$  的增加, SmpEn 的均值差距率均大于 ApEn 的均值差距率. 同时在算法效率上, SmpEn 方法的运行时间小于 ApEn 方法的运行时间. 因此,相比于 ApEn 方法, SmpEn 方法可能更适用于静息态 fMRI 数据的分析.

**关键词:**近似熵; 样本熵; 功能磁共振成像; 均值差距率; 静息态 fMRI; 肠易激综合症  
**中图分类号:**TP391      **文献标志码:**A

## Comparative study of approximate entropy and sample entropy based on resting state fMRI data

CHEN Hui<sup>1</sup>, MENG Pan-ting<sup>2\*</sup>, ZHU Deng-hui<sup>2</sup>, ZHAO Chen<sup>2</sup>, ZHANG Liang-liang<sup>2</sup>

(1. Engineering Training Center, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450000, China; 2. School of Computer and Communication Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450000, China)

**Abstract:**Approximately entropy (ApEn) and sample entropy (SampEn) are the indicators that is used to measure the complexity of brain functional activity. To explore which one is more suitable for analysis of functional magnetic resonance imaging (fMRI) data, the study applied ApEn and SampEn to the resting state fMRI data. The rate of mean difference was calculated to compare ApEn and SampEn at different levels of  $r$  values. Results found the rate of mean difference from SampEn were greater than that from ApEn for all  $r$ -values within a certain range. Moreover, the SampEn method required shorter running time than the ApEn method. Therefore, the SampEn exhibited more advantages than the ApEn method for

\* 收稿日期:2019-05-05  
基金项目:河南省科技开放合作计划项目(172106000074); 河南省科技攻关计划项目(172102210063)  
作者简介:陈 慧(1966—),女,河南开封人,实验师,研究方向:图像处理  
通讯作者:孟攀婷(1994—),女,河南周口人,在读硕士研究生,研究方向:医学图像处理, panting—meng@163.com

the analysis of fMRI data.

**Key words:** approximate entropy; sample entropy; functional magnetic resonance imaging; rate of mean difference; resting state fMRI; irritable bowel syndrome

0 引言

随着功能磁共振成像 (functional magnetic resonance imaging, fMRI) 的迅速发展,越来越多的人开始进行 fMRI 的研究. 大脑是一个非常复杂的非线性系统,近几年来越来越多的非线性方法被广泛应用于 fMRI 中以探索大脑功能的非线性特征信息,其中用之较多的是通过熵<sup>[1-4]</sup>从时间序列的复杂性角度来探索大脑的功能活动.

Sokunbi 等<sup>[5-7]</sup>的研究表明将近似熵 (approximate entropy, ApEn) 方法应用于 fMRI 中是可行的、有效的. Sokunbi 等随后的一系列研究尝试将样本熵 (sample entropy, SampEn) 方法应用于 fMRI 中,结果发现 SampEn 方法在区分正常人与疾病 (注意力不集中症、精神分裂症) 患者、年轻人与老年人方面均具有较好的效果. 以上研究表明 ApEn 方法与 SampEn 方法在 fMRI 研究中均具有较好的应用前景,然而究竟采用哪种算法分析 fMRI 数据更有效,需要进一步的讨论与研究.

基于此,本文针对肠易激综合症 (irritable bowel syndrome, IBS) 与健康对照 (healthy control, HC) 两组人的静息态 fMRI 数据,采用 ApEn 方法与 SampEn 方法进行分析,计算不同参数  $r$  下的 ApEn 与 SampEn 的均值差距率并进行对比,探讨哪种算法更适用于 fMRI 数据的分析.

1 近似熵与样本熵方法

1.1 影像学 fMRI 数据参数

影像学数据是在被试处于静息闭眼状态 (未受到任何刺激,也不执行任何任务) 下,通过德国西门子的 3T 磁共振扫描仪采用梯度平面回波成像序列得到的,其参数如下,层厚度 5 mm、矩阵大小  $64 \times 64$ 、回波时间 30 ms、重复时间 2 s、翻转角度  $90^\circ$ 、层内分辨率  $3.75 \times 3.75 \text{ mm}^2$ . 每个被试的扫描过程需要 6 min,共采集 180 个时间点. 在扫描过程中,被试被要求保持清醒并放松的状态,同时使用乌龙头线圈和泡沫垫子固定被试头部避免头动. 在本研究中,影像学数据包含 16 例 IBS 患者与年龄、性别相匹配的 16 例 HC,其统计学信息如

表 1 所示.

表 1 两组被试的人口统计学信息

| 指标      | HC                         | IBS                        | $p$ 值   | $t$ 值   |
|---------|----------------------------|----------------------------|---------|---------|
| 年龄/岁    | 21.625 0<br>$\pm 0.500$ 0  | 22.062 5<br>$\pm 1.436$ 1  | 0.258 9 | 1.150 8 |
| 性别(男/女) | 8/8                        | 8/8                        | —       | —       |
| 身高/cm   | 162.375 0<br>$\pm 7.311$ 0 | 165.875 0<br>$\pm 7.804$ 9 | 0.200 4 | 1.309 1 |

1.2 影像学的数据预处理

本文对影像学数据的预处理是基于中科院心理研究所开发的 DPABI<sup>[8]</sup> 进行的,主要步骤包括:①将 fMRI 的原始 DICOM 数据转换为 NIFTI 数据;②去除体素的时间序列的前 10 个时间点,保留后 170 个时间点,避免刚开始扫描仪的不稳定及被试的不适应性等因素对结果的影响;③进行时间层校正,消除层与层的扫描时间的差异;④进行头动校正,去除头动移动大于 1.5 mm 或者旋转角度大于  $1.5^\circ$  的被试数据,避免在扫描期间头动对结果的影响;⑤进行空间标准化,消除不同个体大脑形态的差异;⑥进行去线性漂移及带通滤波,去除扫描仪及生理活动产生的噪声,提高信噪比,其中带通滤波频率为 0.01~0.08 Hz.

1.3 近似熵方法在 fMRI 中的实现过程

本研究中近似熵的计算是基于 MATLAB 平台和 SPM 工具包实现的,经过预处理后的个体脑图像均包含 70 831 个  $3.75 \times 3.75 \text{ mm}^3$  大小的体素,每一个体素对应着一个时间序列,对体素逐个进行 ApEn 求解,具体步骤如下:

①设预处理后 fMRI 个体数据的脑图像有  $n$  个 (即时间序列的长度为  $n$ ),全脑有  $l$  个体素;

②提取全脑体素的时间序列,矩阵形式如下:

$$X = \begin{pmatrix} x_1(1) & x_1(2) & \cdots & x_1(l) \\ x_2(1) & x_2(2) & \cdots & x_2(l) \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ x_n(1) & x_n(2) & \cdots & x_n(l) \end{pmatrix}$$

其中,每一列表示一个体素的时间序列.

③针对第  $t$  个体素的时间序列  $X(t) = X(:, t)$ ,将其重构成  $m=2$  维向量,向量形式如下:

$$X_i(t) = (x_i(t), x_{i+1}(t), \cdots, x_{i+m-1}(t))^T,$$

$$i=1,2,\cdots,n-m+1$$

④计算向量  $X_i(t)$ ,  $i=1,2,\cdots,n-m+1$  与所有向量  $X_j(t)$ ,  $j=1,2,\cdots,n-m+1$  之间的距离,此时的距离为两向量对应元素差值绝对值的最大值,其计算公式如下:

$$d_{ij} = \max |x_{i+k}(t) - x_{j+k}(t)|, \\ k=0,1,\cdots,m-1 \quad (1)$$

⑤给定阈值  $f=r \times SD$  (其中  $SD$  是原始一维时间序列的标准差),对向量  $X_i(t)$  统计该向量与所有向量之间距离小于阈值的数目,并计算出其所占向量对总数  $n-m+1$  的比值,记为  $C_i^m(t)$ ;

⑥将  $C_i^m(t)$  取对数,求其平均值,记为  $\Phi^m(t)$ ,其计算公式如下:

$$\Phi^m(t) = \frac{1}{n-m+1} \sum_{i=1}^{n-m+1} \ln C_i^m(t) \quad (2)$$

⑦维数  $m$  增加 1,重复步骤③~⑥,求得  $\Phi^{m+1}(t)$ ;

⑧将求得的  $\Phi^m(t)$  和  $\Phi^{m+1}(t)$  作差,其结果即为  $\text{ApEn}(t)$ ,其计算公式如下:

$$\text{ApEn}(t) = \Phi^m(t) - \Phi^{m+1}(t) \quad (3)$$

#### 1.4 样本熵方法在 fMRI 中的实现过程

本研究中样本熵的计算是基于 MATLAB 平台和 SPM 工具包实现的. 针对预处理后的个体脑图像,对体素逐个进行 SampEn 求解,具体步骤如下:

①设预处理后 fMRI 个体数据的脑图像有  $n$  个(即时间序列的长度为  $n$ ),全脑有  $l$  个体素;

②提取全脑体素的时间序列,矩阵形式如下:

$$X = \begin{pmatrix} x_1(1) & x_1(2) & \cdots & x_1(l) \\ x_2(1) & x_2(2) & \cdots & x_2(l) \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ x_n(1) & x_n(2) & \cdots & x_n(l) \end{pmatrix}$$

其中,每一列表示一个体素的时间序列.

③针对第  $t$  个体素的时间序列  $X(t) = X(:, t)$ ,将其重构成  $m=2$  维向量,向量形式如下:

$$X_i(t) = (x_i(t), x_{i+1}(t), \cdots, x_{i+m-1}(t))^T, \\ i=1,2,\cdots,n-m+1$$

④计算向量  $X_i(t)$ ,  $i=1,2,\cdots,n-m$  与其他向量  $X_j(t)$ ,  $j=1,2,\cdots,n-m$  之间的距离,此时的距离为两向量对应元素差值绝对值的最大值,其计算公式如下:

$$d_{ij} = \max |x_{i+k}(t) - x_{j+k}(t)|, \\ k=0,1,\cdots,m-1, i \neq j \quad (4)$$

⑤给定阈值  $g=r \times SD$  (其中  $SD$  是原始一维

时间序列的标准差),对向量  $X_i(t)$  统计该向量与其他向量之间距离小于阈值的数目,并计算出其所占向量对总数  $n-m$  的比值,记为  $C_i^m(t)$ ;

⑥计算所有向量中小于阈值的数目的平均值,记为  $\Phi^m(t)$ ,其计算公式如下:

$$\Phi^m(t) = \frac{1}{n-m} \sum_{i=1}^{n-m} C_i^m(t) \quad (5)$$

⑦维数  $m$  增加 1,重复步骤③~⑥,求得  $\Phi^{m+1}(t)$ ;

⑧将求得的  $\Phi^m(t)$  和  $\Phi^{m+1}(t)$  取对数并作差,其结果即为  $\text{SampEn}(t)$ ,其计算公式如下:

$$\text{SampEn}(t) = \ln \Phi^m(t) - \ln \Phi^{m+1}(t) \quad (6)$$

#### 1.5 均值差距率

熵用于衡量时间序列的信息发生率,其值的大小反映了系统的复杂性程度. 已有研究表明,年龄和疾病特征体现在复杂生理系统的动态复杂度缺失,即熵的降低. 因此,IBS 患者组与 HC 组两组人的熵必然会存在差异. 本文通过均值差距率  $v$  来量化 IBS 患者组与 HC 组两组人熵的差异,其值的大小可反映了 HC 组与 IBS 组两组人熵的差异程度,其值越大,HC 组与 IBS 组两组人熵的差异越明显,其计算公式如下:

$$v = \frac{m_{\text{HC}} - m_{\text{IBS}}}{m_{\text{HC}}} \quad (7)$$

式(7)中:  $m_{\text{HC}}$  表示 HC 组 ApEn 或 SampEn 的平均值,  $m_{\text{IBS}}$  表示 IBS 组 ApEn 或 SampEn 的平均值.

#### 1.6 fMRI 数据处理及统计分析

采用步骤 1.3 的 ApEn 方法与步骤 1.4 的 SampEn 方法计算不同参数  $r$  下的两组被试所有体素的 ApEn 与 SampEn,并计算所有被试 ApEn 与 SampEn 的全脑平均,每个被试对应一个 ApEn 与 SampEn 的全脑平均. 采用双样本  $t$  检验对 HC 组与 IBS 组两组被试的全脑平均 ApEn 与 SampEn 进行统计分析(本文认为当  $p < 0.05$ ,两组被试的全脑平均 ApEn 值与全脑 SampEn 值存在显著性差异). 采用式(7)计算 HC 组与 IBS 组的 ApEn 与 SampEn 的均值差距率.

为了使 HC 组与 IBS 组的均值差距率更加明显,本文同时进行了如下步骤:①对不同参数  $r$  下的两组被试所有体素的 ApEn 与 SampEn 进行双样本  $t$  检验( $p < 0.05$ ),筛选出具有显著性差异的

体素;②计算具有显著性差异的体素的平均 ApEn 与平均 SampEn;③采用式(7)计算 HC 组与 IBS 组的 ApEn 与 SampEn 的均值差距率。

根据上述计算结果,可以得到 ApEn 方法与 SampEn 方法最优的参数  $r$ . 计算将该最优参数  $r$  下的所有体素的 ApEn 与 SampEn,生成相应的 ApEn 图与 SampEn 图并进行平滑处理. 采用双样本  $t$  检验(GRF 校正( $p<0.05$ ,差异簇大小 $>20$ ))进行统计分析,确定两组被试的差异性区域,以验证 ApEn 方法与 SampEn 方法的合理性.

2 结果与讨论

2.1 近似熵与样本熵的均值差距率分析

本文采用 ApEn 方法与 SampEn 方法计算不同参数  $r$  下的所有被试 ApEn 与 SampEn 的全脑

平均,其值随  $r$  的变化曲线如图 1 所示. 采用双样本  $t$  检验对不同参数  $r$  下的全脑平均 ApEn 与 SampEn 进行统计分析,其结果如表 2 所示. 从表 2 可以看出,ApEn 是在  $r=0.2\sim0.4$  下呈现显著性组差异,SampEn 是在  $r=0.15\sim0.55$  下呈现出显著性组差异(需要指出,在  $r=0.1$ ,由于选取  $r$  值过小,使得该参数  $r$  下存在体素的 SampEn 值为 Inf 的情况,显然这是不符合实际的).

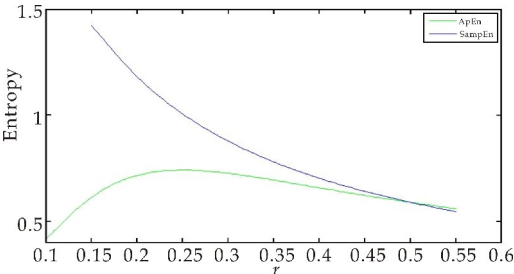


图 1 ApEn 与 SampEn 的全脑平均随  $r$  的变化曲线

表 2 两组被试的全脑平均 ApEn 与 SampEn 在不同参数  $r$  下的统计学差异

| 参数 $r$     | 0.1     | 0.15    | 0.2     | 0.25    | 0.3     | 0.35    | 0.4     | 0.45    | 0.5     | 0.55    |
|------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| ApEn_p 值   | 0.149 8 | 0.475 2 | 0.035 9 | 0.014 3 | 0.019 6 | 0.027 2 | 0.038 6 | 0.055 3 | 0.077 6 | 0.103 0 |
| SampEn_p 值 | —       | 0.015 3 | 0.015 4 | 0.016 5 | 0.018 5 | 0.021 0 | 0.024 8 | 0.029 7 | 0.035 9 | 0.042 7 |

采用均值差距率计算公式分别计算不同参数  $r$  下的 ApEn 与 SampEn 的均值差距率(未经过  $t$  检验筛选差异体素),其值随  $r$  的变化曲线如图 2 所示. 为了使 HC 组与 IBS 组的均值差距率更加明显,更好地评估 ApEn 和 SampEn 的优缺点,经过  $t$  检验筛选后的不同参数  $r$  下的 ApEn 与 SampEn 的均值差距率同样被计算,其值随  $r$  的变化曲线如图 3 所示. 从图 2、图 3 可以看出, $r=0.1\sim0.55$ ,SampEn 的均值差距率均高于 ApEn 的均值差距率,其中经过  $t$  检验筛选后的效果更加明显,这说明了 SampEn 方法能更好地区分 HC 组与 IBS 组两组被试.

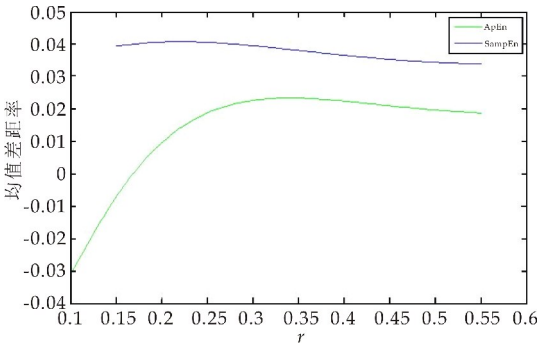


图 2 ApEn 与 SampEn 的均值差距率(未经过  $t$  检验筛选)随  $r$  的变化曲线

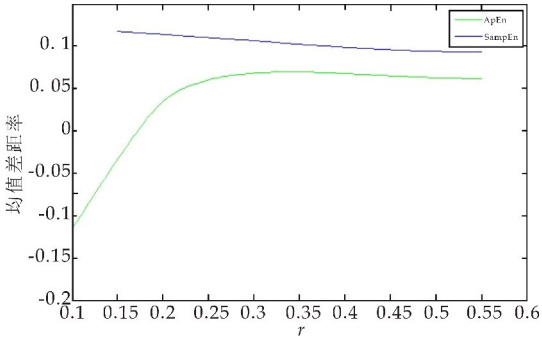


图 3 ApEn 与 SampEn 的均值差距率(经过  $t$  检验筛选)随  $r$  的变化曲线

2.2 近似熵与样本熵算法的运行时间分析

本文对被试所有体素的 ApEn 与 SampEn 的运行时间进行了统计,每个被试所需的计算时间如表 3 所示. 从表 3 可以看出,相比于 ApEn,每一个被试所有体素的 SampEn 的计算时间平均节省 28 秒,这说明 SampEn 方法的运行效率更高,这一点在大批量 fMRI 数据的分析处理中是很有意义的.

表 3 一个被试所有体素的 ApEn 与 SampEn 的计算时间

| 指标     | 运行时间/s    |
|--------|-----------|
| ApEn   | 448.680 6 |
| SampEn | 420.405 8 |

2.3 近似熵与样本熵方法确定的差异区域分析

根据上述计算结果,可以得到 ApEn 方法与



SampEn 方法的最优参数  $r$ . 根据 Sokunbi 等<sup>[5]</sup> 研究中 ApEn 最优参数  $r$  的选取方法,应当选取较为稳定的  $r$  值为最优参数,即  $r$  的微小变化不会导致全脑 ApEn 发生突变,因此,本文 ApEn 最优参数  $r$  取为 0.25. 为保证 ApEn 与 SampEn 方法中参数  $r$  的一致性,SampEn 方法的参数  $r$  同样取为 0.25. 采用双样本  $t$  检验对平滑后的 HC 与 IBS 两组的 ApEn 图及 SampEn 图进行统计分析,结果发现,ApEn 差异区域分布如表 4 所示,而 SampEn 差异区域分布如表 5 所示.

表 4 HC 与 IBS 的 ApEn 差异区域分布

| 差异脑区(L:左脑;<br>R:右脑)       | 差异簇顶点<br>MNI 坐标 |     |     | 体素<br>数目 | 差异簇顶点 $t$<br>值(HC>IBS) |
|---------------------------|-----------------|-----|-----|----------|------------------------|
|                           | $x$             | $y$ | $z$ |          |                        |
| 眶部额中回 L                   | -36             | 60  | -9  | 26       | 4.399 9                |
| 额上回 R,脑岛 R                | 57              | 0   | 0   | 34       | 4.063 6                |
| 岛盖部额下回 L,<br>中央沟盖 L       | -48             | 3   | -3  | 59       | 4.372 1                |
| 额中回 R                     | 66              | -39 | 0   | 75       | 5.6072                 |
| 中央前回 R                    | 42              | -3  | 36  | 37       | 4.4926                 |
| 中央前回 R,中央后<br>回 R,中央旁小叶 R | 30              | -27 | 63  | 195      | 4.938 8                |
| 中央前回 L                    | -42             | -3  | 51  | 23       | 4.053 1                |
| 补充运动区 L                   | -12             | 12  | 60  | 48       | 4.774 6                |

表 5 HC 与 IBS 的 SampEn 差异区域分布

| 差异脑区(L:左脑;<br>R:右脑)                 | 差异簇顶点<br>MNI 坐标 |     |     | 体素<br>数目 | 差异簇顶点 $t$<br>值(HC>IBS) |
|-------------------------------------|-----------------|-----|-----|----------|------------------------|
|                                     | $x$             | $y$ | $z$ |          |                        |
| 眶部额下回 L,<br>脑岛 L                    | -24             | 12  | -18 | 33       | 4.316 3                |
| 额中回 R                               | 66              | -39 | 0   | 45       | 4.794 3                |
| 额上回 R                               | 51              | -3  | -6  | 33       | 4.007 7                |
| 舌回 L                                | -9              | -54 | -3  | 24       | 4.577 3                |
| 距状裂周围皮层 R                           | 21              | -69 | 12  | 32       | 4.388 2                |
| 中央前回 R,中央后<br>回 R,中央旁小叶 R,<br>额中回 R | 27              | -27 | 63  | 374      | 4.912 4                |
| 中央前回 L,<br>中央后回 L                   | -33             | -18 | 54  | 118      | 4.707 7                |
| 补充运动区 L,<br>额上回 L                   | -9              | 12  | 54  | 63       | 4.926 2                |

ApEn 与 SampEn 揭示的是大脑功能活动的复杂度大小,其值越大,表示大脑功能活动越复杂<sup>[9,10]</sup>. 从表 4 与表 5 可以看出,IBS 患者与 HC 的 ApEn 与 SampEn 均存在显著性差异,这种差异可能暗示了 IBS 患者大脑功能活动的异常. 本文采用 ApEn 方法与 SampEn 方法发现的 IBS 患者在补充运动区、额区以及中央旁小叶的异常在以前的 IBS 或内脏疼痛研究<sup>[11,12]</sup>中均已被证实.

本文采用 SampEn 方法发现 IBS 患者在左侧额上回、右侧额中回及双侧中央后回的 SampEn 显著小于 HC,而采用 ApEn 方法仅发现 IBS 患者在右侧中央后回的 ApEn 显著小于 HC. 在以前的研究中, Ma 等<sup>[13]</sup>采用低频振幅分析方法发现 IBS

患者左侧额上回、右侧额中回及双侧中央后回的功能活动存在异常,与 SampEn 结果一致. 这暗示了 SampEn 能够检测 ApEn 无法检测的脑体素异常. 另外,从表 4 与表 5 还可以看出,SampEn 方法确定的差异簇大小明显大于 ApEn 方法. 在一定程度上,这说明 SampEn 方法比 ApEn 方法更灵敏.

2.4 近似熵与样本熵算法的理论分析

对比 ApEn 与 SampEn 方法在 fMRI 的实现过程可以发现,ApEn 方法在计算向量之间的距离时包含了自身,而 SampEn 方法并不包含自身. 一方面,由于包含自身与新信息观点是不相容的,这将导致 ApEn 方法得到的结果会存在偏差,因此 SampEn 方法可以得到更加准确的结果,这与本研究中 SampEn 方法更易区分 HC 组与 IBS 组两组被试是一致的;另一方面,由于 SampEn 方法未进行自身匹配这一步骤,这解释了本研究中 SampEn 方法的运行时间低于 ApEn 方法的运行时间. 综上所述,SampEn 方法可能比 ApEn 方法更适用于静息态 fMRI 数据的分析.

3 结 论

本文针对 HC 与 IBS 两组人的静息态 fMRI 数据,采用 ApEn 方法与 SampEn 方法进行分析,计算不同参数  $r$  下的 ApEn 与 SampEn 的均值差距率并进行对比. 结果发现,随着参数  $r$  的增加,SampEn 的均值差距率均比 ApEn 大. 同时,SampEn 执行单个样本可节约 28 s 的运行时间,这对 fMRI 大批数据的分析处理具有重要的意义. 因此,相比于 ApEn 方法,SampEn 方法可能更适用于静息态 fMRI 数据的分析.

需要指出本研究存在的不足之处:①本研究采用均值差距率来区分 HC 组与 IBS 组两组被试的差异性,该指标的合理性及有效性仍需更多的 fMRI 研究来进一步验证;②当前已存在多种熵技术被应用于脑研究<sup>[14-20]</sup>,但本文仅比较了两种熵在 fMRI 应用中的均值差距离,在将来的研究中,还需要对更多的熵技术进行深入探讨.

参考文献

[1] Wang Z, Li Y, Childress A R, et al. Brain entropy mapping using fMRI[J]. Plos One, 2014, 9(3): e89 948.  
[2] Smith R X, Yan L, Wang D J. Multiple time scale complexity analysis of resting state FMRI[J]. Brain Imaging & Behavior, 2013, 8(2): 284-291.  
[3] Grandy T H, Garrett D D, Schmiedek F, et al. On the estimation of brain signal entropy from sparse neuroimaging data[J]. Scientific Reports, 2016, 6: 23 073.  
[4] 刘铁兵, 姚文坡, 宁新宝, 等. 功能磁共振成像的基本尺度熵分析[J]. 物理学报, 2013, 62(21): 501-506.  
[5] Sokunbi M O, Fung W, Sawlani V, et al. Resting state fM-

- RI entropy probes complexity of brain activity in adults with ADHD [J]. *Psychiatry Research Neuroimaging*, 2013, 214(3): 341-348.
- [6] Sokunbi M O, Gradin V B, Waiter G D, et al. Nonlinear complexity analysis of brain fMRI signals in schizophrenia [J]. *Plos One*, 2014, 9(5): e95 146.
- [7] Sokunbi M O. Sample entropy reveals high discrim-inative power between young and elderly adults in short fMRI data sets[J]. *Frontiers in Neuroinformatics*, 2014, 8: 69-79.
- [8] Yan C G, Wang X D, Zuo X N, et al. DPABI: Data Processing & analysis for (resting-state) brain imaging[J]. *Neuroinformatics*, 2016, 14(3): 339-351.
- [9] Sokunbi M O, Ccaeron G G, Ahearn T S, et al. Fuzzy approximate entropy analysis of resting state fMRI signal complexity across the adult life span[J]. *Medical Engineering & Physics*, 2015, 37(11): 1 082-1 090.
- [10] 杨孝敬, 杨 阳, 李淮周, 等. 基于模糊近似熵的抑郁症患者静息态功能磁共振成像信号复杂度分析[J]. *物理学报*, 2016, 65(21): 314-325.
- [11] 曾少庆, 江桂华, 马晓芬, 等. 肠易激综合征患者静息态下局部脑区神经自发活动及其与 HAMA 量表评分的相关性[J]. *中华神经医学杂志*, 2013, 12(7): 719-722.
- [12] Mayer E A, Gupta A, Kilpatrick L A, et al. Imaging brain mechanisms in chronic visceral pain[J]. *Pain*, 2015, 4(1): 50-63.
- [13] Ma X, Li S, Tian J, et al. Altered brain spontaneous activity and connectivity network in irritable bowel syndrome patients: A resting-state fMRI study[J]. *Clinical Neurophysiology*, 2015, 126(6): 1 190-1 197.
- [14] Roy A, Mueller B, Klimes Dougan B, et al. Increased resting state fMRI entropy associated with clinical response to ketamine for treatment resistant depression in adolescents[J]. *Biological Psychiatry*, 2018, 83(9): 175-179.
- [15] Wang N, Wu H, Xu M, et al. Occupational functional plasticity revealed by brain entropy: A resting-state fMRI study of seafarers[J]. *Human Brain Mapping*, 2018, 39(7): 2 997-3 004.
- [16] Saxe G N, Calderone D, Morales L J. Brain entropy and human intelligence: A resting-state fMRI study[J]. *Plos One*, 2018, 13(2): e0 191 582.
- [17] Chang D, Song D, Zhang J, et al. Caffeine caused a widespread increase of resting brain entropy[J]. *Scientific Reports*, 2018, 8(1): 2 700.
- [18] Xue S W, Guo Y. Increased resting-state brain entropy in Alzheimer's disease[J]. *NeuroReport*, 2018, 29(4): 286-290.
- [19] Peters J F, Ramanna S, Tozzi A, et al. Bold-independent computational entropy assesses functional donut-like structures in brain fMRI images[J]. *Frontiers in Human Neuroscience*, 2017, 11: 38.
- [20] Wang B, Niu Y, Miao L, et al. Decreased complexity in Alzheimer's disease: Resting-state fMRI evidence of brain entropy mapping[J]. *Frontiers in Aging Neuroscience*, 2017, 9: 378.

【责任编辑:蒋亚儒】

(上接第 148 页)

## 参考文献

- [1] 高荣伟. 勒索病毒“想哭”肆虐全球[J]. *检察风云*, 2017(20): 56-57.
- [2] 刘 铭. 计算机病毒传播模型及防控理论研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2009.
- [3] 刘志祥. 网络环境下计算机病毒的检测与防御技术研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2009.
- [4] 张 磊. 初控计算机病毒及其预防和处理措施[J]. *电脑知识与技术*, 2013(26): 5 843-5 853.
- [5] 秦志光. 计算机病毒原理与防范[M]. 北京: 人民邮电出版社, 2007.
- [6] 刘启明, 杨素敏. 一个计算机病毒传播数学模型的建立与研究[J]. *工程数学学报*, 2008, 25(3): 390-394.
- [7] Han X., Tan Q.. Dynamical behavior of computer virus on Internet [J]. *Appl. Math. Comput.*, 2010, 217(6): 2 520-2 526.
- [8] Mishra B. K., Pandey S. K.. Dynamic model of worms with vertical transmission in computer network[J]. *Appl. Math. Comput.*, 2011, 217(21): 8 438-8 446.
- [9] Yang L. X., Yang X. The spread of computer viruses under the influence of removable storage devices[J]. *Appl. Math. Comput.*, 2012, 19(8): 3 914-3 922.
- [10] Yang L. X., Yang X., Zhu Q., et al. A computer virus model with graded cure rates[J]. *Nonlinear Anal-Real*, 2013, 14(1): 414-422.
- [11] Yang L. X., Yang X. F.. A new epidemic model of computer viruses[J]. *Commun. Nonlinear Sci. Numer. Simulat.*, 2014, 19: 1 935-1 944.
- [12] 曹 涛. 双时滞计算机病毒模型与最优控制模型的定性分析[D]. 西安: 西安电子科技大学, 2015.
- [13] Thieme H. R.. Uniform persistence and permanence for non-autonomous semiflows in population biology [J]. *Mathematical Biosciences*, 2000, 166(2): 173-201.
- [14] Zhao X. Q.. *Dynamical systems in population biology* [M]. New York: Springer Verlag, 2003.
- [15] 马知恩, 周义仓. 常微分方程定性及稳定性方法[M]. 北京: 科学出版社, 2001.
- [16] 马知恩, 周义仓, 王稳地. 传染病动力学的数学建模与研究[M]. 北京: 科学出版社, 2004.
- [17] Thieme H. R.. Convergence results and a poincaré-bendixon trichotomy for asymptotically autonomous differential equations[J]. *J. Math. Biol.*, 1992, 30(7): 755-763.
- [18] Silva C. J., Torres D. F. M.. Optimal control for a tuberculosis model with reinfection and post-exposure interventions[J]. *Math. Bios.*, 2013, 244: 154-164.
- [19] Pontryagin L. S., *The mathematical theory of optimal processed* [M]. London: Taylor & Francis, 1987.
- [20] 赫孝良, 葛照强. 最优化与最优控制[M]. 西安: 西安交通大学出版社, 2009.

【责任编辑:陈 佳】



\* 文章编号:2096-398X(2019)04-0155-07

# 一个含有五项的分数阶混沌系统的动力学分析

杨丽新

(陕西科技大学 文理学院, 陕西 西安 710021)

**摘要:**提出了一个含有 5 项的新分数阶混沌系统. 首先,从理论上分析了该系统的稳定性,平衡点以及雅克比矩阵. 其次,研究了此系统的丰富动力学现象,以分数阶系统的阶数和系统的参数分别作为分岔参数,借助于数值仿真方法,得到了此系统的复杂的分岔图和各类不同的吸引子. 结果表明,新分数阶系统可以通过倍周期分岔、鞍结分岔、以及霍普夫分岔等方式进入混沌状态. 最后,设计了有效的控制器,实现了新系统的投影同步控制.

**关键词:**分数阶系统; 分岔; 混沌; 投影同步

**中图分类号:**O322

**文献标志码:**A

## Analysis of dynamical behavior of a fractional order chaotic system with five terms

YANG Li-xin

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

**Abstract:**A new fractional-order chaotic system with five terms is proposed in this paper. Firstly, the stability of equilibrium points and Jacobian matrices are investigated via numerical simulation. Secondly, fractional derivative order and system parameter are used as the bifurcation parameter to study the dynamical behavior of fractional order chaotic system. Interesting rich dynamics are demonstrated by phase portraits, bifurcation diagrams numerically. Our results show that fractional order system enters into chaos by period bifurcation, saddle-node and hopf bifurcation. In addition, proper controller is designed to achieve projective synchronization of fractional order chaotic system.

**Key words:**fractional order system; bifurcation; chaos; synchronization

\* 收稿日期:2019-01-09

**基金项目:**国家自然科学基金项目(11702195); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(2017BJ-49)

**作者简介:**杨丽新(1980—),女,甘肃定西人,讲师,博士,研究方向:复杂网络

0 引言

分数阶微积分作为数学学科的一个重要分支,是传统的整数阶微积分的推广<sup>[1-3]</sup>.最近十年,分数阶微积分引起了很多学者的关注和研究.分数阶微积分在描述粘弹性系统、电磁波等物理过程中有很重要的应用,并且描述的系统更加精确<sup>[4-6]</sup>.

另一方面,分数阶系统是描述很多的自然现象的有效工具.很多学者提出了不同的分数阶系统,并且研究了它们的动力学行为,文献[7]讨论了分数阶 Chua 电路系统的混沌同步问题.另外,研究发现分数阶 Chen 系统的产生混沌的阶数是 0.3,这是到目前为止发现的混沌系统的最低阶数<sup>[8]</sup>.

目前,不同领域的学者对分数阶混沌系统的动力学行为作了广泛的研究并得到了优秀的成果.但是,寻求项数更少的分数阶混沌系统是一个重要的研究方向.在文献[9]中,作者提出了一个含有五项的整数阶混沌系统,并且研究了此系统的丰富动力学行为.

1 分数阶微积分

分数阶微积分是整数阶微积分的推广,算子 ${}_aD_t^q$ 描述如下:

$${}_aD_t^q = \begin{cases} \frac{d^q}{dt^q} & R(q) > 0 \\ 1 & R(q) = 0 \\ \int_a^t (t-\tau)^{-q} d\tau & R(q) < 0 \end{cases} \quad (1)$$

式(1)中: $q$  表示分数阶,  $R(q)$  表示  $q$  的实部,实数  $a$  和  $t$  分别表示积分的上下限.目前, Riemann-Liouville 和 Caputo 定义是最有效的分数阶微积分定义<sup>[10]</sup>.

Riemann-Liouville (RL) 定义如下描述

$${}_a^R D_t^q f(t) = \frac{d^n}{dt^n} \frac{1}{\Gamma(n-q)} \int_a^t \frac{f(\tau)}{(t-\tau)^{q-n+1}} d\tau, \quad n-1 < q < n. \quad (2)$$

The Caputo 微积分如下:

$$\frac{1}{\Gamma(n-q)} \int_a^t (t-\tau)^{n-q-1} d\tau \rightarrow \frac{1}{\Gamma(n-q)} \int_a^t (t-\tau)^{n-q-1} f^n d\tau \quad (3)$$

式(2)和(3)中: $\Gamma(\cdot)$  表示伽玛函数如下

$$\Gamma(s) = \int_0^\infty t^{s-1} e^{-t} dt$$

在本文中,采用的是 Caputo 定义.为了简单期间,分数阶符号简写为: ${}_aD_t^q x = D_*^q x$ .

2 分数阶新系统的稳定性分析

整数阶的很多理论不能直接推广到分数阶混沌系统中.接下来,给出分数阶非线性系统的稳定性充分条件<sup>[3]</sup>.

引理 1 对于如下的分数阶系统

$$D_*^q x = Ax \quad (4)$$

渐近稳定的充分条件是矩阵  $A$  的特征值满足如下条件:

$$|\arg(\text{eig}(A))| > \frac{q\pi}{2}, q = \max(q_1, q_2, q_3).$$

在文献[9]中,作者构造了一个只含有 5 项的整数阶的混沌系统,方程如下

$$\begin{cases} \dot{x} = a(y-x) \\ \dot{y} = -xz \\ \dot{z} = -b+xy \end{cases}, \quad (5)$$

当系统参数取值为  $a=5, b=90$ , 系统 (5) 有丰富的动力学行为.

接下来,假设系统的阶数是分数阶,则系统(5)对应的分数阶系统可以如下描述:

$$\begin{cases} D_*^{q_1} x = a(x-y) \\ D_*^{q_2} y = -xz \\ D_*^{q_3} z = -b+xy \end{cases}, \quad (6)$$

系统(6)中: $q_i (i=1, 2, 3)$  是分数阶的阶数.

首先,通过下式计算系统(6)的平衡点:

$$\begin{cases} D_*^{q_1} x = a(x-y) = 0 \\ D_*^{q_2} y = -xz = 0 \\ D_*^{q_3} z = -b+xy = 0 \end{cases}, \quad (7)$$

计算可得如下两个平衡点

$$P^+(x, y, z) = (+\sqrt{b}, +\sqrt{b}, 0), \\ P^-(-x, -y, -z) = (-\sqrt{b}, -\sqrt{b}, 0),$$

对于第一个平衡点  $P^+(x, y, z) = (+\sqrt{b}, +\sqrt{b}, 0)$ , 系统(6)的雅克比矩阵为

$$J^+ = \begin{bmatrix} -a & a & 0 \\ -z & 0 & -x \\ y & x & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -a & a & 0 \\ 0 & 0 & -\sqrt{b} \\ \sqrt{b} & \sqrt{b} & 0 \end{bmatrix}. \quad (8)$$

并且雅克比矩阵的特征值计算如下:

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= -7.094 \ 3, \\ \lambda_2 &= 1.470 \ 1 + 10.544 \ 4i \\ \lambda_3 &= 1.470 \ 1 - 10.544 \ 4i \end{aligned}$$



对于第二个特征值  $P^-(x,y,z)=(-\sqrt{b},-\sqrt{b},0)$ , 系统(6)的雅可比矩阵为

$$J^- = \begin{bmatrix} -a & a & 0 \\ -z & 0 & -x \\ y & x & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -a & a & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{b} \\ -\sqrt{b} & -\sqrt{b} & 0 \end{bmatrix}. \quad (9)$$

根据行列式  $|\lambda E - J| = 0$  发现矩阵  $J^-$  和  $J^+$  有相同的特征值. 其中  $\lambda_1$  是一个负实数且  $|\arg(\lambda_{2,3})| = 1.432\ 3$ , 根据引理 1, 若分数阶系统(6)的阶数在  $0.912 \leq q \leq 1.0$  范围时, 分数阶系统(6)的两个平衡点都不稳定.

3 分数阶新系统的分岔行为研究

分岔图是研究混沌系统动力学行为的一个重要工具, 因此, 在本节内容中, 分别以阶数和系统参数作为分岔参数, 深入研究系统(6)的动力学行为. 对于分数阶混沌系统, 在 MATLAB 仿真中, 采取的方法是预估-校正算法, 接下来, 介绍此方法. 首先考虑如下方程

$$\begin{cases} \frac{d^q x}{dt^q} = f(t, x), 0 \leq t \leq T \\ x^k(0) = x_0^k, k = 0, 1, \dots, [q] - 1 \end{cases} \quad (10)$$

等式(10) 和如下的 Volterra 积分方程等价

$$\begin{aligned} x(t) &= \sum_{k=0}^{[q]-1} \frac{t^k}{k!} x_0^{(k)} + \\ &\frac{1}{\Gamma(\alpha)} \int_0^t (t-\tau)^{\alpha-1} f(\tau, x(\tau)) d\tau. \end{aligned} \quad (11)$$

令  $h = T/N, t_j = jh, (j = 0, 1, \dots, N)$ . 则方程(11) 的校正式可以离散为如下形式:

$$\begin{aligned} x_h(t_{n+1}) &= \sum_{k=0}^{[q]-1} \frac{t_{n+1}^k}{k!} x_0(k) + \\ &\frac{h^\alpha}{\Gamma(\alpha+2)} f(t_{n+1}, x_h^p(t_{n+1})) + \\ &\frac{h^\alpha}{\Gamma(\alpha+2)} \sum a_{j,n+1} f(t_j, x_h(t_j)) \end{aligned} \quad (12)$$

估计值  $x_h^p(t_{n+1})$  可由下面的式子来进行计算

$$\begin{aligned} x_h^p(t_{n+1}) &= \sum_{k=0}^{[q]-1} x_0^{(k)} \frac{t_{n+1}^k}{k!} + \\ &\frac{1}{\Gamma(q)} \sum_{j=0}^n \beta_{j,n+1} f(t, x_h(t_j)) \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} a_{j,n+1} &= \\ &\begin{cases} n^{q+1} - (n-q)(n+1)^q, j=0 \\ (n-j+2)^{q+1} + (n-j)^{q+1} - 2(n-j+1)^{q+1}, 1 \leq j \leq n \\ 1, j=n+1 \end{cases} \end{aligned}$$

$$\beta_{j,n+1} = \frac{h^q}{q} ((n-j+1)^q - (n-j)^q), 1 \leq j \leq n$$

该方法的截断误差是

$$\max_{j=0,1,\dots,N} |x(t_j) - x_h(t_j)| = O(h^p),$$

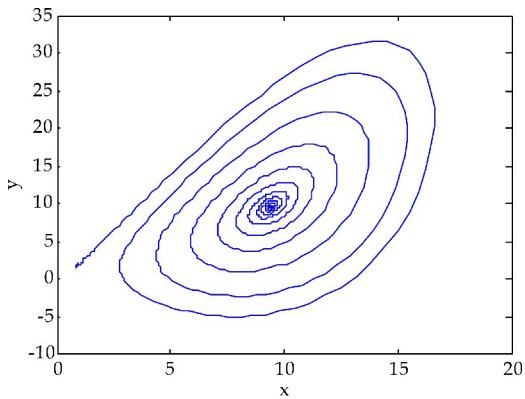
其中  $p = \min(2, 1+q)$ .

3.1 系统阶数作为分岔参数

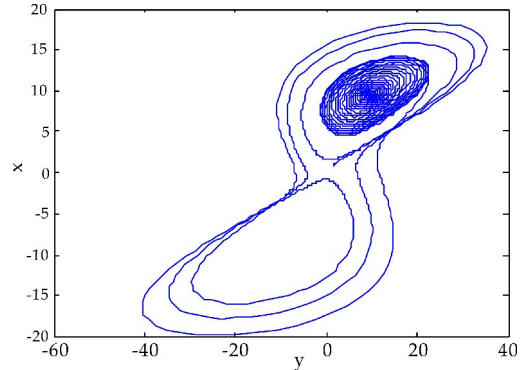
和整数阶混沌系统相比, 分数阶系统的阶数是一个很重要的参数, 是影响分数阶混沌系统的动力学行为的关键因素之一. 为了验证分数阶吸引子的存在性, 选取系统(6)的系统参数为  $a=5, b=90$ , 以及系统的初始条件为  $x(0)=1, y(0)=2, z(0)=3$ , 分别调整系统的阶数  $q_i (i=1, 2, 3)$  的值, 观察系统的动力学行为.

首先, 假设系统(6)是等阶系统, 也就是说阶数  $q_i (i=1, 2, 3)$  取相同的值.

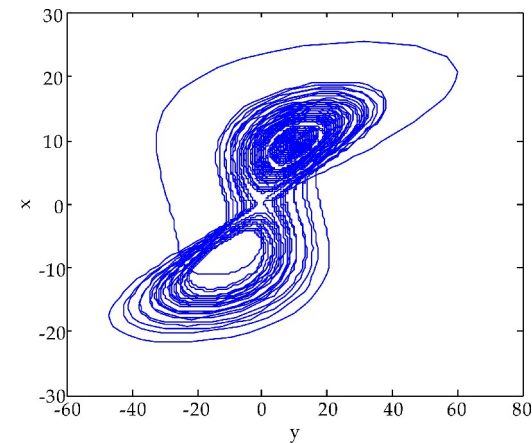
选取系统的阶数分别为  $q=0.84$  和  $q=0.86$ , 系统(6)的正平衡点是一个稳定点, 如图 1(a)~(b)所示. 继续增加阶数  $q$  的值到 0.88, 系统(6)的相图呈现出一个混沌吸引子, 如图 1(c)所示. 当阶数  $q=0.98$  系统(6)相图还是呈现混沌吸引子, 但是和  $q=0.88$  的吸引子完全不一样, 如图 1(d)所示. 从这些相图, 发现分数阶系统(6)呈现出丰富的动力学行为, 接下来进一步借助于分岔图, 深入分析系统的复杂动力学行为.



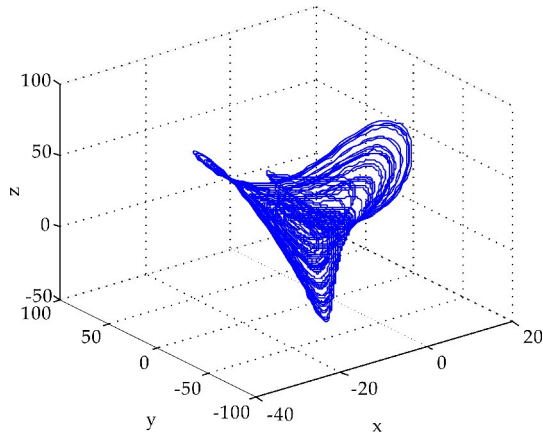
(a) 阶数  $q=0.84$  系统(6)的相图



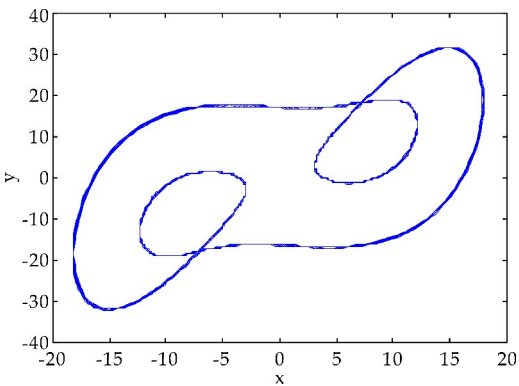
(b) 阶数  $q=0.86$  系统(6)的相图



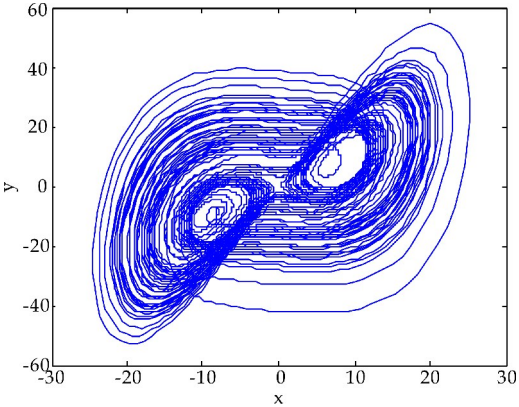
(c) 阶数  $q=0.88$  系统(6)的相图



(d) 阶数  $q=0.98$  系统(6)的相图



(a)  $q=0.95$  系统(6)的相图



(b)  $q=0.98$  系统(6)的相图

图 3 当  $q$  取不同值时,系统(6)的相图

图 1 当阶数  $q$  取不同值时,系统(6)的相图

为了更加深入地研究分数阶系统(6)的动力学行为,以系统的阶数作为分岔参数,借助于数值仿真的方法,当  $q \in [0.88, 1]$ ,系统(6)的分岔图如图 2 所示.从图 2 可以看出,当  $q \in [0.89, 0.95]$  和  $q \in [0.96, 1]$  范围内时,系统是混沌状态.但是当阶数  $q=0.95$ ,混沌吸引子突然消失,系统呈现出周期轨道;当  $q$  从 0.948 变化到 0.958.系统发生了鞍结分岔;当阶数  $q>0.96$ ,系统再一次呈现混沌状态.对应的相图如图 3 (a)~(b)所示,可以看出,当系统阶数取不同的值时,系统的吸引子有很大的差别.

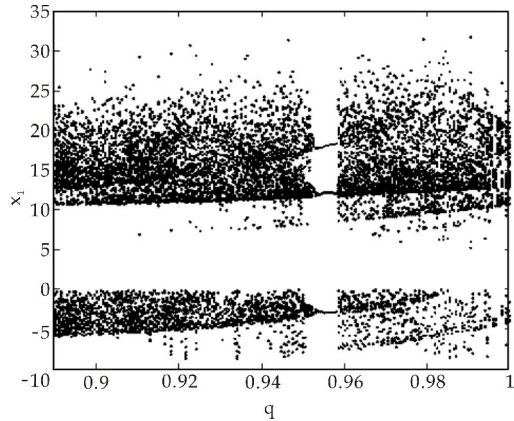


图 2 当  $q \in [0.88, 1]$  时,系统(6)的分岔图

众所周知,对于分数阶系统,不等阶系统的动力学行为比等阶系统的要复杂很多.接下来,固定分数阶数  $q_2=q_3=0.98$ ,以阶数  $q_1$  作为分岔参数,分析系统的动力学行为,当  $q_1 \in [0.91, 0.99]$  的分岔图如图 4 所示,从图 4 可观察到:当参数  $q_1$  从 0.91 开始,经过一系列的倍周期分岔进入混沌状态.例如当  $q_1=0.92$  时 2-周期轨道,当  $q_1=0.93$  时 4-周期轨道.并且,可以观察到混沌系统当参数  $q_1 \in [0.975, 0.983]$  时,发生鞍结分岔和霍普夫分岔.

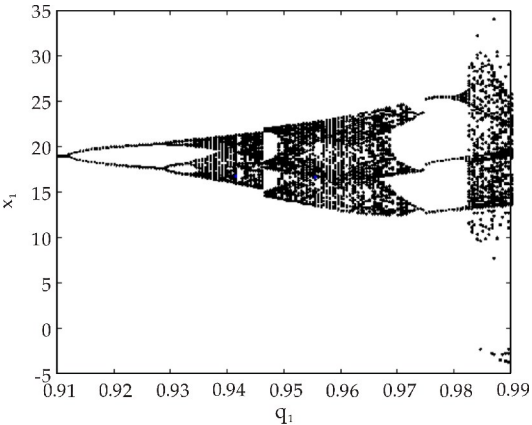


图 4 当阶数  $q_1 \in [0.91, 0.99]$  时,系统(6)的分岔图

3.2 系统参数作为分岔参数

为了更进一步研究系统 (6) 的丰富动力学行为,固定系统的分数阶数  $q_1=q_2=q_3=0.98$ ,调整系统参数  $a$  和  $b$ . 首先以系统参数  $a$  作为分岔参数,分岔图如图 5 所示.

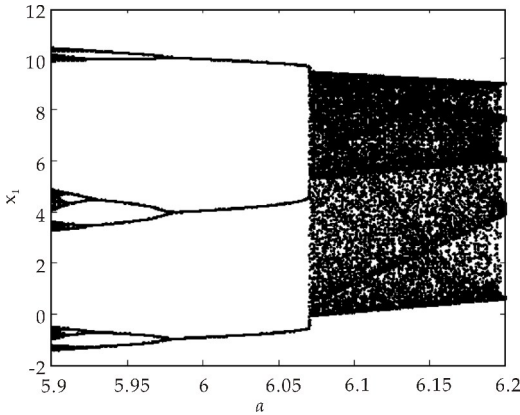
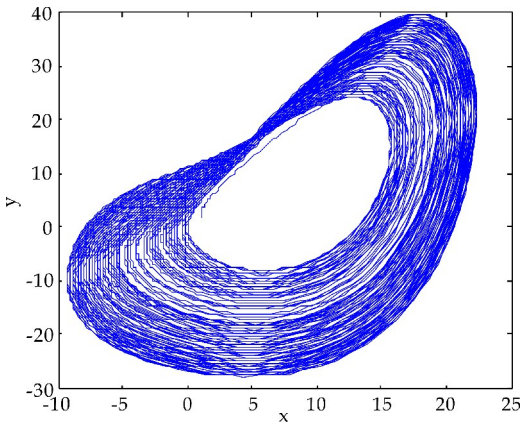
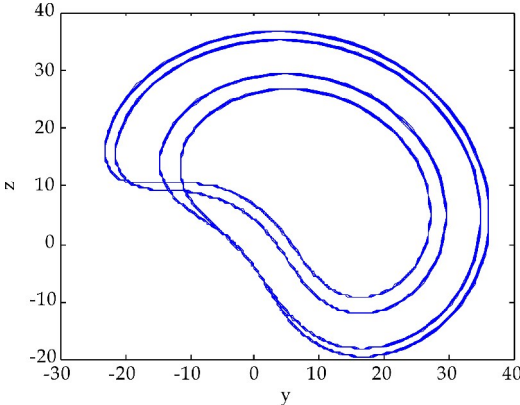


图 5 当  $a \in (5.8, 6.2)$  时,系统 (6) 的分岔图

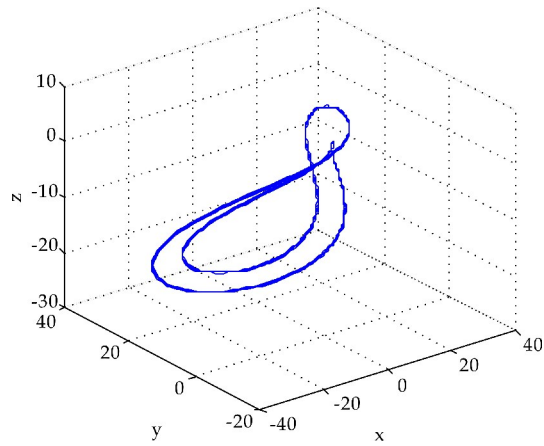
从图 5 可以观察出,当参数  $a < 5.2$  时,系统 (6) 呈现出混沌态;当  $a \in [5.93, 6.08]$  时,系统出现一系列的周期轨道,例如周期 1,周期 4 等等;当分岔参数  $a > 6.08$ ,系统再一次进入混沌态. 当  $a = 6.08$  时,系统发生了霍普夫分岔. 不同的参数对应的不同吸引子如图 6 所示.



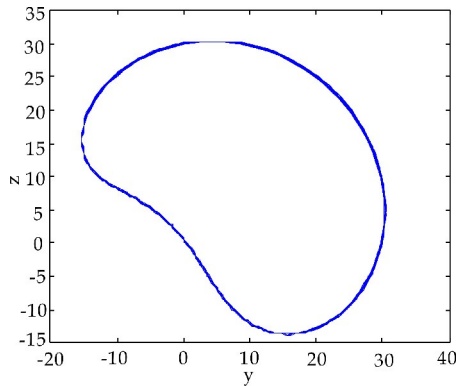
(a) 阶数  $q_i (i=1,2,3)=0.98, a=5.2$ , 系统 (6) 的相图



(b) 阶数  $q_i (i=1,2,3)=0.98, a=6.8$ , 系统 (6) 的相图



(c) 阶数  $q_i (i=1,2,3)=0.98, a=7.3$ , 系统 (6) 的相图



(d) 阶数  $q_i (i=1,2,3)=0.98, a=7.8$ , 系统 (6) 的相图

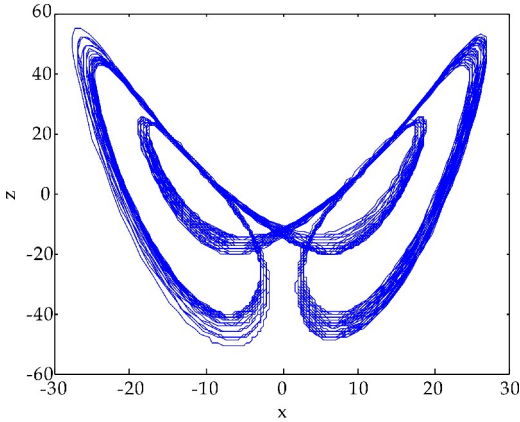
图 6 系统的阶数值为  $q_i (i=1,2,3)=0.98$ , 当参数  $a$  取不同的值时,系统 (6) 的相图

当选取分数阶的阶数为  $q_1=q_2=q_3=0.91$ ,系统参数  $a=5$ ,调整系统的另一个参数  $b$ ,观察系统的动力学行为.

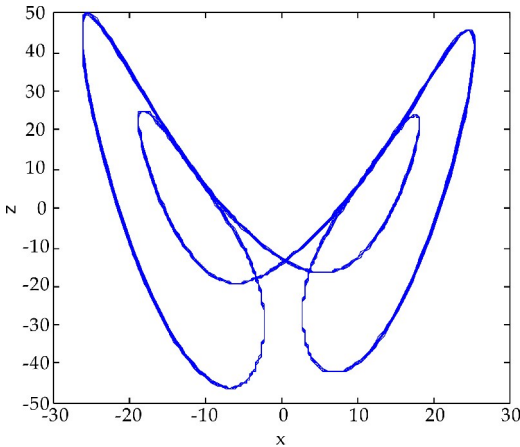
通过大量的数值计算和仿真,对于参数  $b$ ,系统 (6) 的动力学行为可以概括如下:

- (1) 当参数  $b \leq 175$ ,系统呈现周期轨道,如图 7 (a) 所示;
- (2) 当参数  $175 < b < 193$ ,系统呈现出一个极限环,如图 7(b) 所示;
- (3) 当参数  $b > 193$ ,系统呈现出一个混沌吸引子,如图 7(c) 所示.

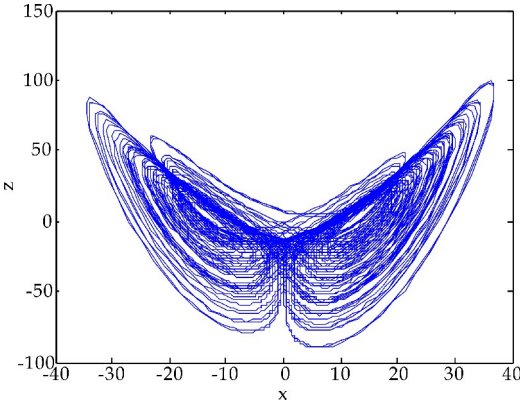
通过选取不同的分岔参数,对系统 (6) 的动力学行为进行了详细研究,结果表明,新系统的阶数和系统的参数都对它的动力学行为产生很大的影响,不同的阶数和参数,系统的吸引子有很大的差异.



(a) 阶数  $q_1=q_2=q_3=0.91, b=175$ , 系统(6)的相图



(b) 阶数  $q_1=q_2=q_3=0.91, b=180$ , 系统(6)的相图



(c) 阶数  $q_1=q_2=q_3=0.91, b=200$ , 系统(6)的相图

图 7 系统的阶数值为  $q_1=q_2=q_3=0.91$ , 当参数  $b$  取不同的值时, 系统(6)的相图

4 分数阶新系统的投影同步

在本小节内容, 主要研究分数阶新系统的投影同步问题, 非线性系统的同步在各个领域具有很大应用前景, 很多学者提出不同类型的同步. 例如完全同步、相同步、内同步、外同步研究结果已有很

多<sup>[11-15]</sup>. 但是投影同步是比较重要的一类同步形式, 接下来给出投影同步的定义<sup>[16]</sup>. 假设驱动系统和响应系统的方程分别如下描述:

$$D_*^q x = f(x) \tag{14}$$

$$D_*^q y = g(y) + U(t, x, y) \tag{15}$$

其中:  $x = (x_1, x_2, \dots, x_n) \in \mathbf{R}^n, y = (y_1, y_2, \dots, y_n) \in \mathbf{R}^n$  分别是状态向量;  $q \in (0, 1]$  是分数阶数.  $f, g: \mathbf{R}^n \rightarrow \mathbf{R}^n$  是连续的非线性函数,  $U(t, x, y)$  是待设计的控制器. 对于驱动系统(14)和响应系统(15), 当且仅当下式成立

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \|e\| = \lim_{t \rightarrow \infty} \|y - M(t)x\| = 0, \tag{16}$$

则称两个系统实现了投影同步.

其中  $M(t) = \text{diag}(\phi_1(t), \phi_2(t)), \dots, \phi_n(t))$  是标度矩阵.

对于分数阶新系统(6), 构造驱动系统和响应系统分别如下:

$$\begin{cases} D_*^q x = a(x - y) \\ D_*^q y = -xz \\ D_*^q z = -b + xy \end{cases} \tag{17}$$

$$\begin{cases} D_*^q x_1 = a(x_1 - y_1) + u_1 \\ D_*^q y_1 = -x_1 z_1 + u_2 \\ D_*^q z_1 = -b + x_1 y_1 + u_3 \end{cases} \tag{18}$$

为了实现驱动和响应系统的同步, 首先定义误差系统如下:

$$\begin{cases} D_*^q e_1 = D_*^q x_1 - D_*^q (\phi_1(t)x) \\ D_*^q e_2 = D_*^q y_1 - D_*^q (\phi_2(t)y) \\ D_*^q e_3 = D_*^q z_1 - D_*^q (\phi_3(t)z) \end{cases} \tag{19}$$

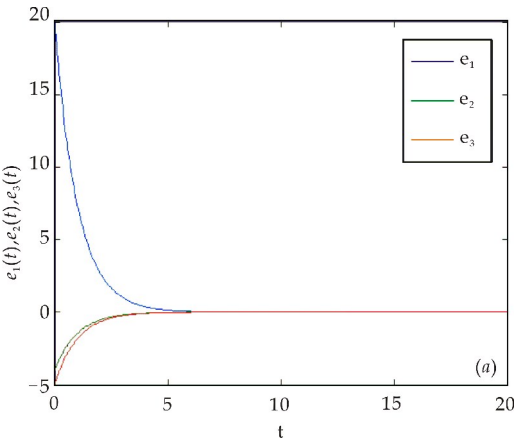


图 8 驱动系统(17)和响应系统(18)的误差曲线随时间的演化过程(当标度矩阵选取为  $M(t) = \text{diag}(\sin(\pi t), 1, 2)$  时)

根据误差系统, 设计如下的控制器:



$$\begin{cases} u_1 = [D_*^q(\phi_1(t)x_1) - e_1] - a(x_1 - y_1) \\ u_2 = [D_*^q(\phi_2(t)y_1) - e_2] + x_1z_1 \\ u_3 = [D_*^q(\phi_3(t)z_1) - e_3] + b - x_1y_1 \end{cases} \quad (20)$$

为了验证设计控制器的有效性,借助数值仿真验证,误差曲线随时间的演化过程如下:

从图 8 可以看出,误差曲线随着时间的演化最后趋于零,表明驱动和响应系统在控制器的作用下,实现了投影同步.

5 结论

本文提出了一个新的分数阶混沌系统. 首先,从理论上研究了系统的一些基本特征. 其次,借助于数值仿真的方法,调整系统分数阶数和系统参数,得到系统在不同条件下的吸引子以及分岔图. 研究表明,分数阶新系统有不同的分岔行为,包括倍周期、霍普夫、鞍结分岔等形式. 最后,对分数阶新系统的投影同步进行了研究,设计了合理有效的控制器,实现了驱动和响应系统的同步控制.

参考文献

[1] Machado J T, Galhano A M. A fractional calculus perspective of distributed propeller design[J]. Commun Nonlinear Sci Numer Simulat, 2018, 55: 174-182.

[2] Caputo M, Mainardi F. A new dissipation model based on memory mechanism[J]. Pure Appl Geophys, 1971, 91(8): 134-147.

[3] Magin R L. Fractional calculus in bioengineering[M]. New York: Begell House, 2004: 321-377.

[4] Ge Z M, Ou C Y. Chaos in a fractional order modified duffing system[J]. Chao Solitons & Fractals, 2002, 34: 262-291.

[5] Agrawal S K, Srivastava M, Das S. Synchronization of fractional order chaotic system using active control method[J]. Chaos Solitons & Fractals, 2012, 45: 737-752.

[6] Diethelm K, Ford N J, Freed A D. A predictor-corrector for the numerical solution of fractional differential equations[J]. Nonlinear Dynamics, 2002, 29(1-4): 3-22.

[7] Li C P, Deng W H, Xu D. Chaos synchronization of the Chua system with a fractional order[J]. Physica A, 2006, 360(2): 171-185.

[8] Wu X J, Wang H. A new chaotic system with fractional order and its projective synchronization[J]. Nonlinear Dyn., 2010, 61(3): 407-417.

[9] Munmuangsaen B, Srisuchinwong B. A new five-term simple chaotic attractor[J]. Physics letters A, 2009, 373: 4 038-4 043.

[10] Maignon D. Stability results for fractional differential equations with applications to control processing[C]//Computational Engineering in Systems and Application Multi-conference, IMACS, France; IEEE-SMC Proceedings, 1996: 963-968.

[11] Ha S Y, Li A Z. Complete synchronization of kuramoto oscillator with hierarchical leadership[J]. Communication Mathematical Science, 2014, 12(3): 485-508.

[12] 胡建兵, 韩 焱, 赵灵冬. 自适应同步参数未知的异结构分数阶超混沌系统[J]. 物理学报, 2009, 58(3): 1 441-1 445.

[13] Wu C, Chua L. Synchronization in an array of linearly coupled dynamical systems[J]. IEEE Transactions on Circuits and Systems-Fundamental Theorey and Application, 1995, 42(8): 430-436.

[14] Zhang H G, Wei H, Wang Z L. Adaptive synchronization between two different chaotic systems with uncertain parameters[J]. Phys. Lett. A, 2006, 350: 363-366.

[15] Liu X J, Ling H. Chaos and adaptive synchronizations in fractional-order systems[J]. Int. J. Bifurcation Chaos, 2013, 23: 1 350 175.

[16] Mainieri R, Rehacek J. Projective synchronization in three-dimensional chaotic systems[J]. Physical Review Letters, 1999, 82(15): 3 042-3 045.

【责任编辑:陈 佳】



\* 文章编号:2096-398X(2019)04-0162-09

# 一类加法 Allee 效应下的捕食-食饵系统的动力分析

岳宗敏, 卢 琨

(陕西科技大学 文理学院, 陕西 西安 712000)

**摘 要:**建立了一个食饵具有一个保护的区域和非保护区的捕食-食饵模型. 在考虑环境制约的情况下同时考虑了保护区的食饵具有加法 Allee 效应. 根据食饵与捕食者的生物意义以及一些参数的快慢两个时间尺度, 将系统分为快速系统和慢速系统. 通过动力分析, 给出了慢速系统平衡点的存在性、全局稳定性、Hopf 分支以及极限环存在的条件, 并通过数值分析及数值模拟加以验证. 结果表明, Allee 效应的存在改变了两物种的共存的条件, 使系统动力行为更为复杂.

**关键词:**捕食-食饵模型; Allee 效应; 快慢系统; 全局稳定性; Hopf 分支

**中图分类号:**O175.1

**文献标志码:**A

## Dynamic analysis of a predator-prey system with additive Allee effect

YUE Zong-min, LU Kun

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

**Abstract:** In this paper we establish a predator-prey model with a protection area and a open habitat for prey. Additive Allee effect in the prey of protection area and the environment carrying capacity of prey are considered. According to the biology of predator-prey system, fast and slow time scales are considered in some of the parameters. Based on two different time scales, the system is divided into a fast and a slow system. We analyze the dynamics of the slow system. Existence and global stability of equilibriums, existence of Hopf bifurcation and the limit cycle are performed. Combining mathematica analysis and numerical simulation, we verified the results above. The results show that the Allee effect change the conditions of the two species coexist. It makes the system dynamic behavior more complicated.

**Key words:** predator-prey system; Allee effect; fast and slow system; global stability; Hopf bifurcation

\* 收稿日期:2019-01-22

**基金项目:**陕西省教育厅专项科研计划项目(14JK1081); 陕西省榆林市科学技术研究与开发项目(2018-02-40)

**作者简介:**岳宗敏(1981—), 女, 陕西咸阳人, 副教授, 研究方向:微分方程动力系统理论与应用

## 0 引言

一般来说,当种群密度稀疏,或者生存环境的变化,或者种群不聚居导致繁殖大规模减少等等,都较容易受到 Allee 效应的影响. 1931 年,美国科学家 Allee<sup>[1]</sup>提出了 Allee 效应之后,这一现象引起了很多国内外学者的重视<sup>[2-6]</sup>. 文献[6]中研究了具有加法 Allee 效应的 Leslie-Gower 捕食-食饵模型:

$$\begin{cases} \frac{dN}{dt} = N(1 - N - \frac{m}{N+b}) - \frac{cNP}{N+k_1} \\ \frac{dP}{dt} = sP(1 - \frac{P}{N+k_2}) \end{cases}$$

给出了解的全局稳定性以及动力分析. 文献[7-10]研究表明带有保护的食饵种群更容易发生 Allee 效应. 本文在文献[6]的基础上考虑食饵带有保护区<sup>[11]</sup>的如下系统:

$$\begin{cases} \frac{dx_1}{dt} = D(x_2 - x_1) + r_1x_1(1 - x_1) - \frac{ax_1y}{k_1 + x_1} \\ \frac{dx_2}{dt} = D(x_1 - x_2) + r_2x_2(1 - x_2 - \frac{m}{x_2+b}) \\ \frac{dy}{dt} = \beta y(1 - \frac{y}{x_1+k_2}) \end{cases} \quad (1)$$

把食饵的生长区域分成两部分:非保护区  $\Omega_1$  和保护区  $\Omega_2$ ,两区域一般不能做到完全隔离,它们之间存在扩散效应,假设扩散效应与保护区与非保护区之间的种群密度差成正比,比例系数设为  $D$  ( $>0$ ),食饵在非保护区与保护区的密度分别为  $x_1(t)$  和  $x_2(t)$ ,  $r_1$  与  $r_2$  对应为各区域内的内禀增长率. 食饵在保护区域内不会被捕食,但是会存在 Allee 效应,所以增长率为

$$g(x_2) = r_2x_2(1 - x_2 - \frac{m}{x_2+b})$$

其中  $m(>0)$  是 Allee 效应常数,这里参数  $r_1, r_2, a, b, \beta, k_1, k_2$  均为正.

## 1 模型分析

考虑到食饵的迁移进程比食饵与捕食者之间相互作用的进程快得多,所以可以利用两个不同的时间尺度来表述模型<sup>[12,13]</sup>,一个是食饵迁移的快速系统,一个是种群之间相互作用的慢系统.

设  $r_i = \epsilon \bar{r}_i$  ( $i=1,2$ ),  $a = \epsilon \bar{a}$ ,  $\beta = \epsilon \bar{\mu}$ , 这里  $\epsilon=1$  是很小的参数. 得到表示迁移的快速系统:

$$\begin{cases} \frac{dx_1}{dt} = D(x_2 - x_1) + \epsilon[\bar{r}_1x_1(1 - x_1) - \frac{\bar{a}x_1y}{k_1 + x_1}] \\ \frac{dx_2}{dt} = D(x_1 - x_2) + \epsilon[\bar{r}_2x_2(1 - x_2 - \frac{m}{x_2+b})] \\ \frac{dy}{dt} = \epsilon[\bar{\mu}y(1 - \frac{y}{x_1+k_2})] \end{cases}$$

(2)

取  $x = x_1 + x_2$  为食饵的总密度,再以  $B_i = \frac{x_i}{x}$  ( $i=1,2$ ) 表示两个区域内各自食饵含量密度占有比率,易得

$$\begin{aligned} \frac{dB_i}{dt}x + B_i \frac{dx}{dt} &= \frac{dx_i}{dt} \quad (i=1,2) \\ \frac{dx}{dt} &= \frac{dx_1}{dt} + \frac{dx_2}{dt}, \end{aligned}$$

代入系统(2)中,可得

$$\begin{cases} \frac{dB_i}{dt} = D(B_2 - B_1) + \epsilon[\bar{r}_1B(1 - B_1)(1 - B_1x) - (1 - B_1) \frac{\bar{a}B_1y}{k_1 + B_1x} - \bar{r}_2B_2B_1(1 - B_2x - \frac{m}{B_2x+b})] \\ \frac{dx}{dt} = \epsilon x[\bar{r}_1B_1(1 - B_1x) + \bar{r}_2B_2(1 - B_2x - \frac{m}{B_2x+b}) - \frac{\bar{a}B_1y}{k_1 + B_1x}] \\ \frac{dy}{dt} = \epsilon[\bar{\mu}y(1 - \frac{y}{B_1x+k_2})] \end{cases} \quad (3)$$

在系统(3)中令  $\epsilon=0$ , 可得  $x=C$  ( $C$  为某个常数), 系统(2)或(3)可变为

$$\begin{cases} \frac{dx_1}{dt} = D(x_2 - x_1) \\ \frac{dx_2}{dt} = D(x_1 - x_2) \end{cases} \quad \text{或} \quad \begin{cases} \frac{dB_1}{dt} = D(B_2 - B_1) \\ x = C \end{cases}$$

其解为

$$\begin{cases} x_1(t) = c_1 + c_2 e^{-2Dt} \\ x_2(t) = c_1 - c_2 e^{-2Dt} \end{cases}$$

对于不同的初值,这里  $C, c_1, c_2$  为某一确定的常数. 所以易得快速系统一个平衡点为  $B^* = (B_1, B_2) = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ , 且为全局稳定的. 接下来在此平衡态下,分析慢速系统的动力行为,将  $(B_1, B_2) = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  代入系统(3)的后两个方程中,得到慢速的捕食-食饵系统如下:

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = x[\frac{\bar{r}_1}{2}(1 - \frac{x}{2}) + \frac{\bar{r}_2}{2}(1 - \frac{x}{2} - \frac{2m}{x+2b}) - \frac{\bar{a}y}{2k_1+x}] \\ \frac{dy}{dt} = \bar{\mu}y(1 - \frac{2y}{x+2k_2}) \end{cases} \quad (4)$$

## 2 慢速系统的动力行为分析

在系统(4)中,记

$$\frac{\bar{r}_1 + \bar{r}_2}{\bar{r}_2} = r, \frac{\bar{a}}{\bar{r}_2} = c, \frac{\bar{\mu}}{\bar{r}_2} = \mu,$$

做变换  $t = \bar{r}_2 T$  并在变换后的系统中,仍以  $t$  表示  $T$ , 则系统(4)可变为

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = \frac{x}{2} \left[ r \left( 1 - \frac{x}{2} \right) - \frac{2m}{x+2b} - \frac{2cy}{2k_1+x} \right] \\ \frac{dy}{dt} = \mu y \left( 1 - \frac{2y}{x+2k_2} \right) \end{cases} \quad (5)$$

可以看到在系统(5)中,当  $0 < m < rb$  时,是弱 Allee 效应,当  $m > rb$  时,则为强 Allee 效应. 考虑到生物意义,这里  $(x, y) \in R_+^2 = \{(x, y) | x \geq 0, y \geq 0\}$ .

## 2.1 解的一致有界性

**定理 1** 对于任意初值  $(x_0, y_0) \in R_+^2$ , 系统(5)的所有解都一致有界的.

**证明:** 设  $x(t), y(t)$  满足某初始条件  $(x_0, y_0) \in R_+^2$  的任意解, 从系统(5)的第一个方程有

$$\frac{dx}{dt} \leq r \frac{x}{2} \left( 1 - \frac{x}{2} \right)$$

根据比较原理  $\limsup_{t \rightarrow \infty} x(t) \leq 2$ .

所以,对于系统(5)的第二个方程,有

$$\frac{dy}{dt} \leq \mu y \left( 1 - \frac{2y}{x+2k_2} \right), \text{就意味着}$$

$$\limsup_{t \rightarrow \infty} y(t) \leq 1 + k_2.$$

定义  $w(t) = x(t) + y(t)$ , 两端对  $t$  求导得

$$\frac{dw(t)}{dt} = \frac{dx(t)}{dt} + \frac{dy(t)}{dt} \leq$$

$$r \frac{x}{2} \left( 1 - \frac{x}{2} \right) + \mu y \left( 1 - \frac{2y}{x+2k_2} \right) \leq$$

$$\frac{r}{4} + \mu y \left( 1 - \frac{2y}{x+2k_2} \right) \leq$$

$$\frac{r}{4} + \mu y \left( 1 - \frac{2y}{x+2k_2} \right) + x + y \leq$$

$$\frac{r}{4} + 2 + y \left( \mu - \frac{\mu y}{1+k_2} + 1 \right) \leq$$

$$\frac{r}{4} + 2 + \frac{(1+k_2)(1+\mu)^2}{4\mu} \triangleq M$$

由微分不等式原理对于所有  $t \geq T \geq 0$  有

$$0 \leq w(t) \leq M - (M - w(T))e^{-(t-T)},$$

所以  $\limsup_{t \rightarrow \infty} [x(t) + y(t)] \leq M$ .

**证毕.**

## 2.2 平衡点的存在性

在系统(5)中,记

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = \frac{x}{2} \left[ r \left( 1 - \frac{x}{2} \right) - \frac{2m}{x+2b} - \frac{2cy}{2k_1+x} \right] = \\ xF(x, y) \\ \frac{dy}{dt} = \mu y \left( 1 - \frac{2y}{x+2k_2} \right) = yG(x, y) \end{cases}$$

令

$$\begin{cases} xF(x, y) = \frac{x}{2} \left[ r \left( 1 - \frac{x}{2} \right) - \frac{2m}{x+2b} - \frac{2cy}{2k_1+x} \right] = 0 \\ yG(x, y) = \mu y \left( 1 - \frac{2y}{x+2k_2} \right) = 0 \end{cases} \quad (6)$$

易见系统(5)有边界平衡点为

$$E_0(0, 0), E_1(0, k_2).$$

对于

$$r \left( 1 - \frac{x}{2} \right) - \frac{2m}{x+2b} = 0$$

$$\Leftrightarrow x^2 + 2(b-1)x + 4\left(\frac{m}{r} - b\right) = 0 \quad (7)$$

若方程(7)有解,则为

$$\bar{x}_1 = (1-b) + \sqrt{(1-b)^2 - 4\left(\frac{m}{r} - b\right)},$$

$$\bar{x}_2 = (1-b) - \sqrt{(1-b)^2 - 4\left(\frac{m}{r} - b\right)} \quad (8)$$

当  $\bar{x}_2 < \bar{x}_1 < 0$  时,系统(5)只有边界平衡点  $E_0$  和  $E_1$ , 没有正平衡点. 以下考虑方程(7)至少有一个根的情形.

**定理 2** (边界平衡点的存在性)

(a) 当  $0 < m < br$  时(弱 Allee 效应), 系统(5)有三个边界平衡点:

$$E_0(0, 0), E_1(0, k_2), E_2(\bar{x}_1, 0)$$

(b) 当  $br < m < \frac{r(1+b)^2}{4}$  (强 Allee 效应) 且

$b < 1$  时, 系统(5)有四个边界平衡点:

$$E_0(0, 0), E_1(0, k_2), E_2(\bar{x}_1, 0), E_3(\bar{x}_2, 0).$$

(c) 当  $m = br$  且  $b < 1$  时, 系统(5)有三个边界平衡点:

$$E_0(0, 0), E_1(0, k_2), E_2(2(1-b), 0).$$

(d) 当  $m = \frac{r(1+b)^2}{4}$  且  $b < 1$  时, 系统(5)有三个边界平衡点:

$$E_0(0, 0), E_1(0, k_2), E_{23}(1-b, 0).$$

把  $y = \frac{1}{2}(x+2k_2)$  代入

$$r \left( 1 - \frac{x}{2} \right) - \frac{2m}{x+2b} - \frac{2cy}{2a+x} = 0$$

可得:

$$x^3 + Ex^2 + Fx + H = 0 \quad (9)$$

这里

$$E = 2(b + k_1 + \frac{c}{r} - 1),$$

$$F = 4\left[\frac{1}{r}(bc + ck_2 + m) + bk_1 - b - k_1\right],$$

$$H = \frac{8}{r}[bck_2 + k_1(m - rb)].$$

设

$$\lambda = E^2F^2 - 4F^3 - 4E^3H + 18EFH - 27H^2,$$

由三次方程根的判别盛金公式可知:

当  $\lambda > 0$  时, 方程(9)有三个不相等的实根;

当  $\lambda = 0$  时, 方程(9)有三个实根, 其中两个为重根;



当  $\lambda < 0$  时, 方程有唯一实根.

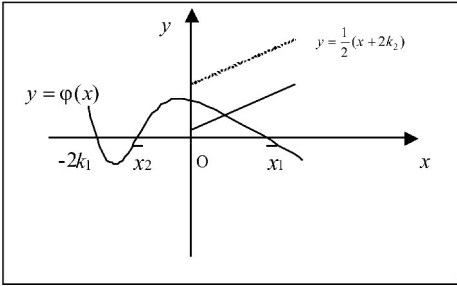
根据式(6)~(8)可得系统(5)的两条等倾线为

$$y = -\frac{1}{2c}(2k_1 + x)(x - \bar{x}_1)(x - \bar{x}_2) = \varphi(x) \quad (a)$$

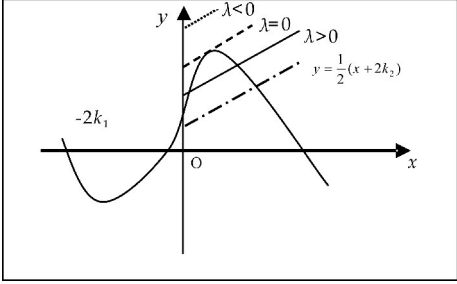
$$y = \frac{1}{2}(x + 2k_2) \quad (b)$$

(10)

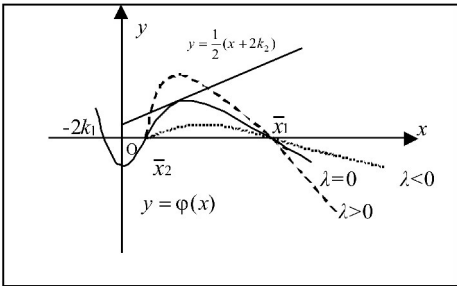
由于第一象限中这两条等倾线的交点即为系统(5)的正平衡点, 所以不妨以  $2k_1 > |\bar{x}_2|$  为例, 考虑正平衡点的存在性(如图 1, 若  $2k_1 < |\bar{x}_2|$ , 只需交换图中  $-2k_1$  与  $\bar{x}_2$  两点位置即可).



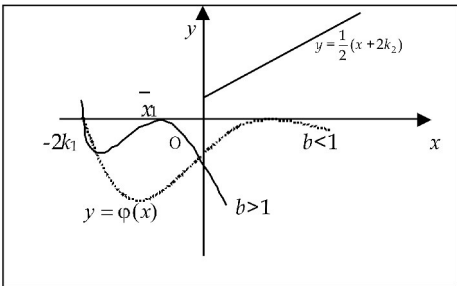
(a)  $0 < m < br, \bar{x}_1 < 0$



(b)  $0 < m < br, \bar{x}_1 > 0$



(c)  $br < m < \frac{r(b+1)^2}{4}, b < 1$



(d)  $m = \frac{r(b+1)^2}{4}$

图 1 系统(5)第一象限正平衡点情形

图 1 中, 当  $0 < m < br$  (弱 Allee 效应) 时  $\bar{x}_1 > 0, \bar{x}_2 < 0$ , 所以两条等倾线在第一象限的交点个数不但跟  $\varphi(0) - k_2$  的正负性相关, 而且还与  $\varphi(x)$  的极大值点的正负有关, 情形比较复杂.

当  $br < m < \frac{r(b+1)^2}{4}, b < 1$  (强 Allee 效应) 时

$\bar{x}_1 > \bar{x}_2 > 0$ , 根据(9)式的判别式  $\lambda$  的正负性, 可以确定在第一象限交点的个数.

令  $\varphi'(x) = 0$ , 可得:

$$\bar{x}_{1,2} = \frac{1}{3}[(\bar{x}_1 + \bar{x}_2 - 2k_1) \pm \sqrt{(\bar{x}_1 + \bar{x}_2 - 2k_1)^2 + 6k_1(\bar{x}_1 + \bar{x}_2) - 3\bar{x}_1\bar{x}_2}] \quad (11)$$

根据方程(7)、式(8)可知

$$\bar{x}_1 + \bar{x}_2 = 2(1 - b), \bar{x}_1\bar{x}_2 = 4(\frac{m}{r} - b) \quad (12)$$

把式(12)代入式(11)可得:

**引理 1** 当  $0 < m < \min\{br, rk_1(1 - b) + rb\}$  时,  $\bar{x}_1 > 0, \bar{x}_2 < 0$ ;

当  $rk_1(1 - b) + rb < m < br, b > 1$  时,  $\bar{x}_1 < 0, \bar{x}_2 < 0$ .

**定理 3** (弱 Allee 效应下, 即  $0 < m < br$  成立时正平衡点的存在性) 当  $0 < m < br$  成立时,

(a) 下列条件任一成立时, 系统(5)有唯一正平衡点:

(a<sub>1</sub>)  $rk_1(1 - b) + rb < m < br, b > 1$  且  $\frac{k_1(br - m)}{bc} > k_2$ ;

(a<sub>2</sub>)  $0 < m < \min\{br, rk_1(1 - b) + rb\}$  且  $\frac{k_1(br - m)}{bc} \geq k_2$ ;

(a<sub>3</sub>)  $0 < m < \min\{br, rk_1(1 - b) + rb\}$ ,  $\frac{k_1(br - m)}{bc} < k_2$  且  $\lambda = 0$ ;

(b) 下列条件成立时, 系统(5)有两个正平衡点:

$0 < m < \min\{br, rk_1(1 - b) + rb\}, \frac{k_1(br - m)}{bc} < k_2$  且  $\lambda > 0$ ;

(c) 下列任一条件成立时, 系统(5)没有正平衡点:

(c<sub>1</sub>)  $rk_1(1 - b) + rb < m < br, b > 1$  且  $\frac{k_1(br - m)}{bc} \leq k_2$ ;

(c<sub>2</sub>)  $0 < m < \min\{br, rk_1(1 - b) + rb\}$  且

$$\frac{k_1(br-m)}{bc} < k_2 \text{ 且 } \lambda < 0.$$

**定理 4** (强 Allee 效应下, 即  $br \leq m$  成立时正平衡点的存在性)

(a) 当  $br \leq m < \frac{r(b+1)^2}{4}$ ,  $b < 1$  成立时,

(a<sub>1</sub>)  $\lambda = 0$  时, 系统(5)有唯一正平衡点;

(a<sub>2</sub>)  $\lambda > 0$  时, 系统(5)有两个正平衡点;

(a<sub>3</sub>)  $\lambda < 0$  时, 系统(5)没有正平衡点.

(b) 当  $m = \frac{r(b+1)^2}{4}$  时, 系统(5)没有正平衡点.

点.

### 2.3 平衡点的稳定性

为了标记方便, 在不同条件下, 若系统(5)只有一个正平衡点且为单根, 统一记为  $E(x^*, \frac{1}{2}(x^* + 2k_2))$ ; 若系统(5)只有一个正平衡点且为二重根, 统一记为  $E_e(x_e, \frac{1}{2}(x_e + 2k_2))$ ; 若系统(5)有两个不同的正平衡点, 则记为

$$E_-(x_-, \frac{1}{2}(x_- + 2k_2)), E_+(x_+, \frac{1}{2}(x_+ + 2k_2)), (x_- < x_+).$$

从图 1 可以看到, 对于单根的正平衡点处  $\varphi'(x^*) < \frac{1}{2}$ ; 重根的正平衡点处  $\varphi'(x_e) < \frac{1}{2}$ ; 在两个不同的正平衡点处则有  $\varphi'(x_-) > \frac{1}{2}, \varphi'(x_+) < \frac{1}{2}$ .

系统(5)的近似线性系统的雅可比矩阵为

$$J = \begin{pmatrix} \frac{(2k_1+x)\varphi'(x)cx + 2k_1c(\varphi(x)-y)}{(2k_1+x)^2} & \frac{-cx}{2k_1+x} \\ \frac{2\mu y^2}{(x+2k_2)^2} & \mu - \frac{4\mu y}{x+2k_2} \end{pmatrix} \quad (13)$$

**定理 5** (边界平衡点的稳定性)

(a) 强 Allee 效应下, 即  $br < m$  时  $E_0(0, 0)$  是一个鞍点; 弱 Allee 效应下, 即  $0 < m < br$  时  $E_0(0, 0)$  是一个不稳定的结点.

(b) 当  $\frac{k_1(br-m)}{bc} > k_2$  时,  $E_1(0, k_2)$  为鞍点; 当

$\frac{k_1(br-m)}{bc} < k_2$  时,  $E_1(0, k_2)$  为稳定的结点.

(c) 当  $0 < m < br$  或者当

$$br < m < \frac{r(1+b)^2}{4}, b < 1 \text{ 时,}$$

$E_2(\bar{x}_1, 0)$  是鞍点.

(d) 当  $br \leq m < \frac{r(1+b)^2}{4}$ ,  $b < 1$  时,  $E_3(\bar{x}_2, 0)$

是不稳定的结点.

(e) 当  $m = \frac{r(1+b)^2}{4}$ ,  $b < 1$  时,  $E_{23}(1-b, 0)$  是鞍-结点.

**证明:** (a) 在  $E_0$  点的雅可比矩阵为

$$J(E_0) = \begin{pmatrix} \frac{br-m}{2b} & 0 \\ 0 & \mu \end{pmatrix} \quad (14)$$

由式(14)可知

$$\det J(E_0) = \mu \frac{br-m}{2b}, \operatorname{Tr} J(E_0) = \mu + \frac{br-m}{2b}$$

当  $br < m$  时,  $\det J(E_0) < 0$ , 点  $E_0$  为鞍点; 当  $0 < m < br$  时,  $\det J(E_0) > 0$ ,  $\operatorname{Tr} J(E_0) > 0$ , 而  $[\operatorname{Tr} J(E_0)]^2 - 4\det J(E_0) < 0$ ,  $E_0$  点为不稳定的结点.

(b) 在点  $E_1(0, k_2)$  的雅可比矩阵为

$$J(E_1) = \begin{pmatrix} \frac{c(\varphi(0)-k_2)}{2k_1} & 0 \\ \frac{\mu}{2} & -\mu \end{pmatrix} \quad (15)$$

由式(15)可知

$$\det J(E_1) = -\mu \frac{c(\varphi(0)-k_2)}{2k_1},$$

$$\operatorname{Tr} J(E_1) = -\mu + \frac{c(\varphi(0)-k_2)}{2k_1}$$

注意到  $\varphi(0) = \frac{k_1(br-m)}{bc}$ , 所以  $\frac{k_1(br-m)}{bc} > k_2$  时,  $\det J(E_1) < 0$ ,  $E_1$  点为鞍点;  $\frac{k_1(br-m)}{bc} < k_2$  时,  $\det J(E_1) > 0$ ,  $\operatorname{Tr} J(E_1) < 0$  而

$$[\operatorname{Tr} J(E_1)]^2 - 4\det J(E_1) > 0,$$

$E_1$  点为稳定的结点.

在点  $E_{2,3}(\bar{x}_{1,2}, 0)$  的雅可比矩阵

$$J(E_{2,3}) = \begin{pmatrix} \frac{\varphi'(\bar{x}_{1,2})c\bar{x}_{1,2}}{2k_1 + \bar{x}_{1,2}} & \frac{-c\bar{x}_{1,2}}{2k_1 + \bar{x}_{1,2}} \\ 0 & \mu \end{pmatrix} \quad (16)$$

从式(16)可得

$$\det J(E_2) = \mu \frac{c\varphi'(\bar{x}_1)\bar{x}_1}{2k_1 + \bar{x}_1}$$

$$\operatorname{Tr} J(E_2) = \mu + \frac{c\varphi'(\bar{x}_1)\bar{x}_1}{2k_1 + \bar{x}_1}$$

$$\det J(E_3) = \mu \frac{c\varphi'(\bar{x}_2)\bar{x}_2}{2k_1 + \bar{x}_2}$$

$$\operatorname{Tr} J(E_3) = \mu + \frac{c\varphi'(\bar{x}_2)\bar{x}_2}{2k_1 + \bar{x}_2}$$

当等倾线的位置关系易得当  $2k_1 > |\bar{x}_2|$  时,  $\varphi'(\bar{x}_1) < 0$ ,  $\varphi'(\bar{x}_2) > 0$ ; 当  $2k_1 < |\bar{x}_2|$  时,  $\varphi'(\bar{x}_1) < 0$ ,  $\varphi'(\bar{x}_2) < 0$ . 所以以下结论成立:

(c) 当  $0 < m < br$  或者

$$br \leq m < \frac{r(1+b)^2}{4}, b < 1 \text{ 时,}$$

$\det J(E_2) < 0$  所以  $E_2(\bar{x}_1, 0)$  是鞍点.

$$(d) \text{ 当 } br < m < \frac{r(1+b)^2}{4} \text{ 且 } b < 1 \text{ 时,}$$

$0 < \bar{x}_2 < \bar{x}_1$  成立, 因为

$$\det J(E_3) > 0, \operatorname{Tr} J(E_3) > 0,$$

而  $[\operatorname{Tr} J(E_3)]^2 - 4\det J(E_3) > 0, E_3(\bar{x}_2, 0)$  是不稳定的结点.

$$(e) \text{ 当 } m = \frac{r(1+b)^2}{4} \text{ 且 } b < 1 \text{ 时, } 1-b > 0 \text{ 成}$$

立, 此时  $\bar{x}_1 = \bar{x}_2 = 1-b, \varphi'(1-b=0)$ , 点  $E_{23}(1-b, 0)$  是一个高阶奇点, 为鞍-结点.

证毕.

若记条件(A)和(B)如下:

(A)弱 Allee 效应下,

$$0 < m < \min\{br, rk_1(1-b) + rb\},$$

$$\frac{k_1(br-m)}{bc} < k_2;$$

(B)强 Allee 效应下,

$$br \leq m < \frac{r(b+1)^2}{4}, b < 1$$

**定理 6** (两个正平衡点  $E_-(x_-, y_-), E_+(x_+, y_+)$  的稳定)

当  $\lambda > 0$  时, 记

$$\mu^* = \frac{\varphi'(x_+)cx_+}{2k_1 + x_+}$$

若条件(A)或者(B)任一成立时, 正平衡点  $E_-(x_-, y_-)$  都是鞍点;

若条件(A)或者(B)任一成立时,

(a)当  $\mu < \mu^*$ , 正平衡点  $E_+(x_+, y_+)$  都是不稳定的焦点或结点;

(b)当  $\mu > \mu^*$ , 正平衡点  $E_+(x_+, y_+)$  都是稳定的焦点或结点;

(c)当  $\mu = \mu^*$ , 正平衡点  $E_+(x_+, y_+)$  周围出现 Hopf 分支,  $E_+(x_+, y_+)$  外围存在极限环.

**证明:** 系统(5)在点  $E_{\pm}(x_{\pm}, y_{\pm})$  的雅可比矩阵为

$$J(E_{\pm}) = \begin{pmatrix} \frac{\varphi'(x_{\pm})cx_{\pm}}{2k_1 + x_{\pm}} & \frac{-cx_{\pm}}{2k_1 + x_{\pm}} \\ \frac{\mu}{2} & -\mu \end{pmatrix}$$

所以

$$\det J(E_{\pm}) = \frac{-c\mu x_{\pm}}{2k_1 + x_{\pm}} (\varphi'(x_{\pm}) - \frac{1}{2}),$$

$$\operatorname{Tr} J(E_{\pm}) = -\mu + \frac{\varphi'(x_{\pm})cx_{\pm}}{2k_1 + x_{\pm}}$$

因为  $\varphi'(x_-) > \frac{1}{2}, \varphi'(x_+) < \frac{1}{2}$ , 所以  $\det J(E_-) <$

$0, \det J(E_+) > 0$ , 从而根据定理 3 和定理 4,  $E_-$  若存在, 都是鞍点.

若  $\mu < \mu^*$  时  $\operatorname{Tr} J(E_+) > 0, \mu > \mu^*$  时  $\operatorname{Tr} J(E_+) < 0$ , 所以(a)、(b)都成立. 当  $\mu = \mu^*$  时,  $\operatorname{Tr} J(E_+) = 0$ , 所以对于特征方程

$$\alpha^2 - \alpha \operatorname{Tr} J(E_+) + \det J(E_+) = 0$$

特征根为  $\alpha = \pm i \sqrt{-\det J(E_+)}$ , 取  $\alpha(\mu) = \beta(\mu) + i\omega(\mu)$  是特征方程在  $\mu \in U(\mu^*)$  时所对应的根, 则

$$\beta(\mu) = \frac{\operatorname{Tr} J(E_+)}{2}, \beta'(\mu) = -1 < 0$$

由 Poincaré-Andronov-Hopf 分支理论可知, 系统(5)在  $E_+(x_+, y_+)$  点周围出现 Hopf 分支.

证毕.

**定理 7** (唯一正平衡点  $E_e(x_e, y_e)$  的稳定性(二重))若  $\lambda = 0$ , 此时两个正平衡点重合为一个正

平衡点  $E_e(x_e, y_e)$ , 记  $\mu_e = \frac{cx_e}{2(2k_1 + x_e)}$ , 条件(A)和(B)任一成立时,

(a)当且仅当  $\mu > \mu_e, E_e(x_e, y_e)$  是渐近稳定的非双曲结点;

(b)当且仅当  $\mu < \mu_e, E_e(x_e, y_e)$  是不稳定的非双曲结点;

(c)当且仅当  $\mu = \mu_e, E_e(x_e, y_e)$  是一个尖点, 周围会出现 Bogdanov-Taken 分支.

**证明:** 当两个正平衡点重合为一个正平衡点  $E_e(x_e, y_e)$  时, 此时雅可比矩阵为

$$J(E_e) = \begin{pmatrix} \frac{cx_e}{2k_1 + x_e} \frac{1}{2} & \frac{-cx_e}{2k_1 + x_e} \\ \frac{\mu}{2} & -\mu \end{pmatrix}$$

所以

$$\det J(E_e) = 0, \operatorname{Tr} J(E_e) = \frac{cx_e}{2(2k_1 + x_e)} - \mu$$

因此(a)、(b)都成立.

当  $\mu = \mu_e$  时, 此时雅可比矩阵对应的约当标准型为  $\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$ , 所以点  $E_e(x_e, y_e)$  是一个尖点, 这是余维数为二的点, 因此周围会出现 Bogdanov-Taken 分支.

证毕.

**定理 8** (弱 Allee 效应下, 唯一正平衡点  $E(x^*, y^*)$  的稳定性(单根))

(a)当  $rk_1(1-b) + rb < m < br, b > 1$  且  $\frac{k_1(br-m)}{bc} > k_2$  时, 系统(5)的唯一正平衡点  $E(x^*, y^*)$  是渐近稳定的结点或焦点, 而且全局渐近稳定(见图 2 所示).

$$(b) \text{ 记 } \mu^{**} = \frac{\varphi'(x^*)cx^*}{2k_1 + x^*}, \text{ 则当}$$

$0 < m < \min(br, rk_1(1-b) + rb)$  且  $\frac{k_1(br-m)}{bc} \geq k_2$  时

(b<sub>1</sub>) 若  $\varphi'(x^*) < 0$ , 平衡点  $E(x^*, y^*)$  是渐近稳定的焦点或结点;

(b<sub>2</sub>) 若  $0 < \varphi'(x^*) < \frac{1}{2}, \mu > \mu^{**}$  平衡点  $E(x^*, y^*)$  是渐近稳定的焦点或结点;

(b<sub>3</sub>) 若  $0 < \varphi'(x^*) < \frac{1}{2}, \mu < \mu^{**}$ , 平衡点  $E(x^*, y^*)$  是不稳定的焦点或结点;

(b<sub>4</sub>) 若  $0 < \varphi'(x^*) < \frac{1}{2}, \mu = \mu^{**}$ , 平衡点  $E(x^*, y^*)$  周围出现 Hopf 分支, 且外围存在极限环 (见图 3 所示).

**证明:** 系统(5)在点  $E(x^*, y^*)$  的雅可比矩阵为

$$J(E) = \begin{pmatrix} \frac{\varphi'(x^*)cx^*}{2k_1 + x^*} & \frac{-cx^*}{2k_1 + x^*} \\ \frac{\mu}{2} & -\mu \end{pmatrix}$$

所以

$$\det J(E) = \frac{-c\mu x^*}{2k_1 + x^*} (\varphi'(x^*) - \frac{1}{2}),$$

$$Tr J(E) = -\mu + \frac{\varphi'(x^*)cx^*}{2k_1 + x^*}$$

显然(a)成立时,  $\varphi'(x^*) < 0$ , 所以  $\det J(E) > 0$ ,  $Tr J(E) < 0$ , 从而根据定理 3,  $E(x^*, y^*)$  存在且为局部渐近稳定的焦点或结点. 下面证明点  $E(x^*, y^*)$  的全局性.

构造 Lyapunov 函数如下

$$V(x, y) = \int_{x^*}^x \frac{\xi - x^*}{(\xi + 2k_2)H(\xi)} d\xi + \frac{1}{\mu} \int_{y^*}^y \frac{\eta - y^*}{\eta} d\eta$$

沿着系统(5)求导得

$$\frac{dV}{dt} \Big|_{(5)} = \frac{x - x^*}{(x + 2k_2)H(x)} \frac{cx(\varphi(x) - y)}{2k_1 + x} + \frac{y - y^*}{\mu y} \mu y (1 - \frac{2y}{x + 2k_2}) \quad (17)$$

取  $H(x) = \frac{cx}{2k_1 + x}$ , 则式(17)可化为

$$\frac{dV}{dt} \Big|_{(5)} = \frac{x - x^*}{x + 2k_2} (\varphi(x) - y) + (y - y^*) (1 - \frac{2y}{x + 2k_2}) = \frac{1}{x + 2k_2} (x - x^*) (\varphi(x) - y^*) - \frac{2}{x + 2k_2} (y - y^*)^2$$

注意到  $\varphi(x^*) = y^*$ , 所以考虑在  $x > 0$  时  $\varphi(x)$  的单调性. 从方程(7)和式(10)可知

$$\varphi(x) = -\frac{1}{2c} (2k_1 + x) [x^2 + 2(b-1)x +$$

$$4(\frac{m}{r} - b)]$$

所以

$$\varphi'(x) = -\frac{1}{2c} [3x^2 + 4(b-1+k_1)x + 4(k_1(b-1) + \frac{m-br}{r})]$$

而当

$rk_1(1-b) + rb < m < br, b > 1$  时,  $\varphi'(x) < 0$ , 这也就意味着  $x > 0$  时  $\varphi(x)$  单调递减, 即

$$(x - x^*)(\varphi(x) - \varphi(x^*)) < 0,$$

因此  $\frac{dV}{dt} \Big|_{(5)} < 0$ , 从而正平衡点  $E(x^*, y^*)$  是全局渐近稳定的.

当(b<sub>1</sub>)成立时, 类似(a)局部稳定性的证明可证;

当  $0 < \varphi'(x^*) < \frac{1}{2}$  时,  $\det J(E) > 0$  而

$Tr J(E)$  的正负性取决于  $\mu$  与  $\mu^{**}$  的大小关系, 类似于定理 6 关于  $E_+$  的有关结论证明过程, 可得 (b<sub>2</sub>)~(b<sub>4</sub>) 的结论.

证毕.

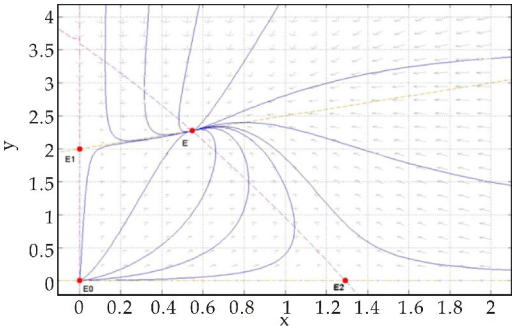


图 2  $r=2, k_1=3, c=1, m=4, k_2=2, b=5$ ,  $\mu=0.8$  时  $E$  全局渐近稳定

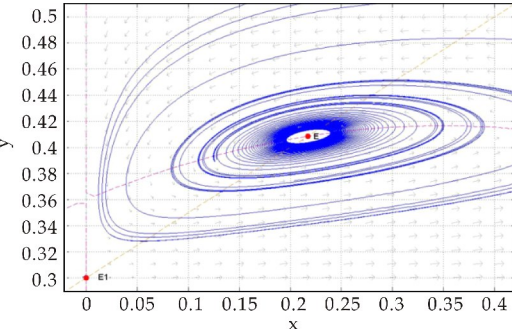


图 3 当  $r=2, k_1=0.3, c=1, m=4, b=5$ ,  $k_2=0.3, \mu=0.032\ 618$  时点  $E$  周围出现 Hopf 分支



3 具体渐近分析及数值模拟

根据等倾线的分布可以把  $\Omega=\{(x,y)|x>0,y>0\}$  分成两部分区域:

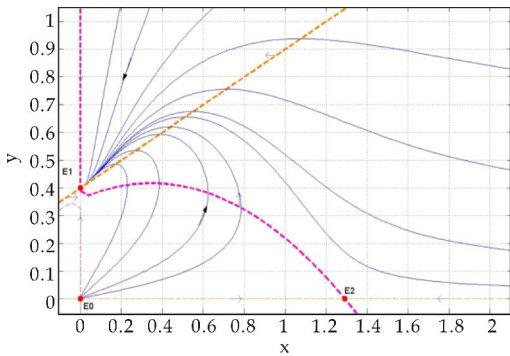
$$\Omega_1=\{(x,y)\in R_+^2|y\geq\varphi(x)\}$$
$$\Omega_2=\{(x,y)\in R_+^2|0<y<\varphi(x)\}$$

因为系统(5)在  $\Omega_2$  中没有稳定态,所以任意始于  $\Omega_2$  中的解  $(x(t),y(t))$  都会穿过等倾线  $y=\varphi(x)$  垂直向上,从而在等倾线下的轨线  $y'(t)>0$ ,对应的  $x'(t)<0$ .当  $y>\varphi(x)$  时,由系统(5)可知,但是随着  $x(t)$  减小到一定程度,  $y'(t)<0$ .

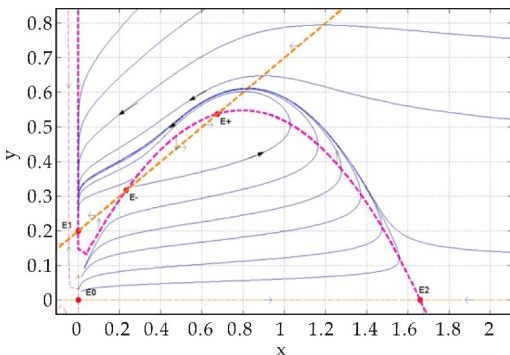
**结论 1** 如果系统没有正平衡点,任意正初始条件  $(x_0,y_0)$  且  $0<x_0<\bar{x}_1$  出发的轨线的  $\omega$ -limit 集落在  $y$  轴上,而  $E_0$  是不稳定的,所以当

$\frac{k_1(br-m)}{bc}<k_2$  时,  $E_1$  是全局稳定的(见图 4(a)所示).

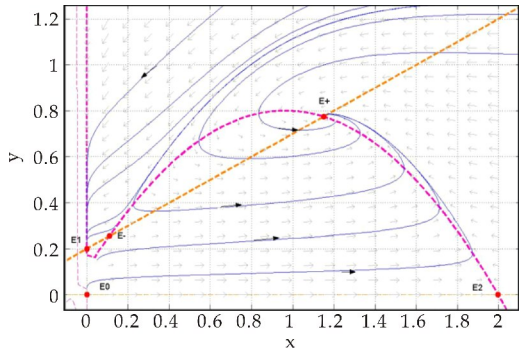
**结论 2** 当系统有两个正平衡点时,(a)  $E_+$  为不稳定时,所有正初始条件下的解都将趋  $E_1$ ,此时点  $E_1$  全局渐近稳定;(b) 如果  $E_+$  稳定,则它与点  $E_1$  都是局部渐近稳定,  $E_-$  的稳定流形把  $R_+^2$  分成两个区域,使得初值分别位于两个区域内的解随着  $t\rightarrow\infty$ ,它们轨线分别趋于  $E_+$  和  $E_1$ ;(c) 当  $\mu=\mu^*$  时,  $E_+$  周围出现 Hopf 分支,围绕  $E_+$  存在稳定的极限环(见图 4(b)~(d)所示).



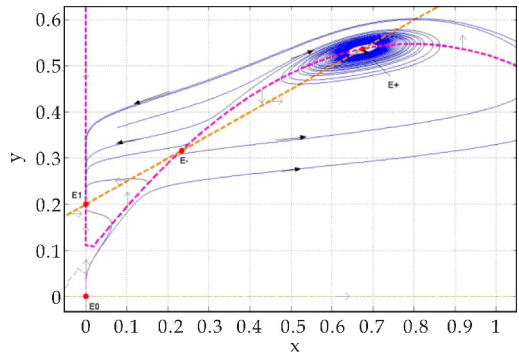
(a)  $r=2,k_1=0.3,c=1,m=4,k_2=0.4,b=5,\mu=0.5$



(b)  $r=1.5,k_1=0.035,c=0.5,m=2,k_2=0.2,b=7,\mu=0.1$



(c)  $r=1.5,k_1=0.035,c=0.5,m=0.02,k_2=0.2,b=8,\mu=0.1$



(d)  $r=1.5,k_1=0.035,c=0.5,m=2,k_2=0.2,b=7,\mu=0.080301$

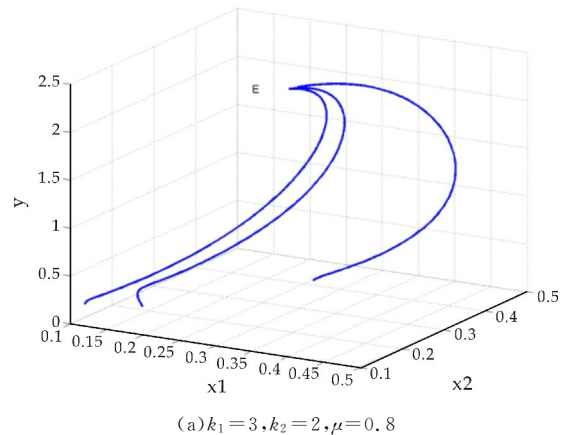
图 4 系统(5)相平面上的轨线分布图

从上面分析,可以看到慢速系统呈现出了多样的解的变化,接下来把慢速系统的结果应用于系统(2)给出系统(2)在一定条件下的解的变化数值模拟.为了验证结果,所以选取之前对应一组参数:

$$\bar{r}_1=1,\bar{r}_2=1,D=0.5,b=5$$
$$a=1,m=4,\epsilon=0.05$$

此时系统(2)的相空间如图 5 所示.

图 5(a)对应于图 2 中的参数选取,反应出系统(2)有个全局稳定的平衡点,图 5(b)对应于图 3 中的参数选取,反应出系统(2)在平衡点的周围出现 Hopf 分支,存在一个稳定的极限环.显然这些结果与之前的分析是一致的.



(a)  $k_1=3,k_2=2,\mu=0.8$

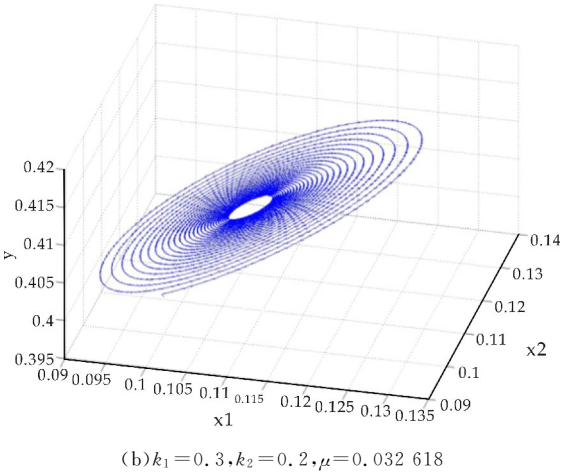


图 5 系统(2)的相空间轨线分布图

4 结论

本文研究了带有保护区的一类捕食-食饵系统,把系统分为快系统和慢系统进行了研究,数值模拟验证了整个系统的动力特征与它的慢速系统是相似的.通过分析慢速系统,可以看到 Allee 效应下,系统呈现出多样化的动力行为,特别是弱 Allee 效应下的形态更为丰富.通过分析可以看到,保护区的 Allee 效应引起系统有了较大的变化,特别是食饵是否能够持续生存,与种群的初始量有关,从图 4(c)、(d)可以看到,一部分的轨线稳定到正平衡点  $E_+$  或者一个极限环,也就是说此时种群会持续生存,但是还有一部分轨线是趋于了点  $E_1$ ,这意味着食饵最终会灭绝.

参考文献

[1] Allee W C. Animal aggregation:A study in general sociology[M]. Chicago, USA: University of Chicago Press, 1931.  
[2] Mandal P S. Noise-induced extinction for a ratio-dependent predator-prey model with strong allee effect in prey[J].

Physica A: Statistical Mechanics and its Applications, 2018,496(15):40-52.  
[3] Hao P,Wang X,Wei J. Hopf bifurcation analysis of a diffusive single species model with stage structure and strong allee effect[J]. Mathematics and Computers in Simulation,2018(153):1-14.  
[4] Baisad K,Moonchai S. Analysis of stability and hopf bifurcation in a fractional gauss-type predator-prey model with allee effect and holling type-III functional response[J]. Advances in Difference Equations,2018,2018(1):82-102.  
[5] Suryanto A,Darti I,Anam S. Stability analysis of a fractional order modified leslie-gower model with additive allee effect[J]. International Journal of Mathematics and Mathematical Sciences,2017,2017(7):1-9.  
[6] Cai Y L,Zhao C D,Wang W M,et al. Dynamics of a leslie-gower predator-prey model with additive allee effect[J]. Applied Mathematical Modelling,2015,2015(39):2 092-2 106.  
[7] Morris D W. Measuring the allee effect:Positive density dependence in small animals[J]. Ecology,2002,83(1):14-20.  
[8] Morris D W. How can we apply theories of habitat selection to wildlife conservation and management? [J]. Csiro Wildlife Research,2003,30(4):303-319.  
[9] Knight T W,Morris D W. How many habitats do landscapes contain? [J]. Ecology,1996,77(6):1 756-1 764.  
[10] Holt R D,Knight T M,Barfield M. Allee effects,immigration,and the evolution of species' niches[J]. American Naturalist,2004,163(2):253-262.  
[11] 王 克. 随机生物数学模型[M]. 北京:科学出版社,2010.  
[12] Auger P,Parra R B D L,Poggiale J C,et al. Structured population models in biology and epidemiology[M]. Springer: Lecture Notes in Mathematics,2008.  
[13] Feng Z L,Yi Y F,Zhu H P. Fast and slow dynamics of malaria and the s-gene frequency[J]. Differential Equations,2004,16(4):869-896.

【责任编辑:蒋亚儒】