

水族药哈壳中抗菌成分线纹香茶菜酸的含量测定*

董明洪^{1,2}, 徐川焱¹, 杜智华¹, 陈仁松¹, 叶江海¹, 张敬杰^{1▲}

(¹ 贵州中医药大学药学院, 贵州 贵阳 550025; ² 贵州中医药大学时珍学院, 贵州 贵阳 550200)

摘要: 目的: 测定不同生长环境的水族药哈壳 *Isodon amethystoides* 中抗菌成分线纹香茶菜酸的含量。方法: HPLC 法, 色谱柱: Agilent ZORBAX Extend-C18 (4.6 mm×150 mm, 5 μm); 流动相: 甲醇-0.1% 磷酸水 (80:20); 进样量: 10 μL; 检测波长: 202 nm; 柱温 30 °C, 流速 1.0 mL·min⁻¹。单因素试验法比对不同溶剂、提取方法、提取温度、提取时间以及料液比对线纹香茶菜酸提取率的影响。结果: 线纹香茶菜酸在浓度 6.25 ~ 1000 μg·mL⁻¹ ($r=0.9999$) 范围内线性关系良好, 平均加样回收率为 104.00%, RSD 值为 0.76%; 林下背阴处采集的哈壳 (Ia-2) 中线纹香茶菜酸含量最高, 为 19.222 mg·g⁻¹ ($n=3$)。结论: 该方法简便、精确度高、分离度良好, 适用于水族药哈壳药材中线纹香茶菜酸的含量测定; 用于抗菌应以叶入药为宜。

关键词: 哈壳, 线纹香茶菜酸, 高效液相色谱法, 含量测定

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 1003-6563 (2023) 03-0001-05

Determination of lophanic acid content in *Isodon amethystoides* *

DONG Minghong^{1,2}, XU Chuanyan¹, DU Zhihua¹, CHEN Rensong¹, YE Jianghai¹, ZHANG Jingjie^{1▲}

(¹ School of Pharmacy, Guizhou University of Traditional Chinese Medicine, Guiyang 550025, China; ² Shizhen College, Guizhou University of Traditional Chinese Medicine, Guiyang 550200, China)

Abstract: In this study we determined the content of lophanic acid in *Isodon amethystoides* grown in different environments. HPLC was adopted, the column was Agilent ZORBAX Extend-C18 column (150 mm×4.6 mm, 5 μm), the mobile phase was methanol-0.1% phosphoric acid water solution (80:20), the injection volume was 10 μL, the detection wavelength was 202 nm, the column temperature was 30 °C, and the flow rate was 1.0 mL/min. Single factor tests were adopted to study the effect of different solvents, extraction methods, extraction temperature, extraction time and material-liquid ratio on the extraction rate of lophanic acid. Within the concentration range of 6.25 μg/mL to 1000 μg/mL, lophanic acid had good linear relationship ($r=0.9999$), the average recovery rate was 104.00%, and the RSD was 0.76%. The *Isodon amethystoides* plant (Ia-2) collected from the shade under the forest had the highest lophanic acid content (19.222 mg/g, $n=3$). The method is simple, accurate, and has good separation rate. It is suitable for the determination of lophanic acid in *Isodon amethystoides*.

Keywords: *Isodon amethystoides*, lophanic acid, HPLC, content determination

课题组在调研中发现, 水族用药中有一味药“哈壳”, 常用于治疗牙龈肿痛。经采集标本鉴定为唇形科香茶菜属植物香茶菜 *Isodon amethystoides* (Benth.) Hara., 以全草或根入药。又名铁生姜、小叶蛇总管、蛇总管、棱角三七、山薄荷、铁钉角、母猪花头、蛇通管、铁秤锤、盘龙七、石蜈蚣、石蛤蚧、毛毛

菜(贵州黔南)、王枣子(安徽宿州)。味辛、苦, 性凉; 归肝、肾经; 具有清热利湿、活血散瘀、解毒消肿之功效^[1]。民间广泛用于治疗闭经、跌打损伤、乳痈、疮毒、劳伤、蕲蛇咬伤等症, 为治疗蛇伤的药^[2-3]。

目前, 对香茶菜属植物的化学成分研究较多, 而

关于香茶菜的化学成分系统研究国外报道较少,国内研究也相对较少,地方标准对香茶菜的质量仅作了描述^[4-7],作为广泛运用且疗效显著的民族药,其质量标准亟待完善。课题组对香茶菜的化学成分进行了研究^[8],从中分离得到一种含量较高的晶体,经单晶衍射仪、波谱分析等手段鉴定结构为一种三环二萜酸——线纹香茶菜酸 lophanic acid^[9](图 1),研究发现其具有很好的抗真菌活性^[10-11],并与香茶菜的功效一致。

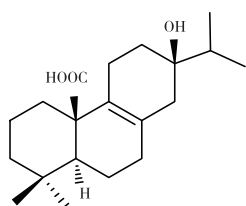


图 1 线纹香茶菜酸的结构式

关于线纹香茶菜酸的含量测定国内外未见相关报道。查阅多篇香茶菜属植物中二萜类成分的含量测定报道^[12-15],均表明使用 HPLC 法测含量时其线性关系良好、方法简便、专属性强、分离度好,且流动相使用组成及比例的选择有较高的相似性,故选择 HPLC 法进行线纹香茶菜酸的含量测定。以线纹香茶菜酸这一成分作为质量评价指标,运用现代化的高效液相色谱 (HPLC) 法建立含量测定方法,并测定不同生长环境下采集的哈壳药材中线纹香茶菜酸的含量,不仅能丰富对该药用植物的研究,为水族药哈壳建立抗菌谱效关系和制定香茶菜质量标准研究奠定基础,也为临床合理用药提供科学依据。

1 仪器与试药

1.1 试剂

甲醇、乙腈为色谱纯(美国 TEDIA 公司),无水乙醇、甲醇、磷酸、乙酸皆为分析纯(天津市科密欧化学试剂有限公司)。水为怡宝纯净水(华润怡宝饮料(中国)有限公司)。

1.2 药物

实验用水族药哈壳茎叶药材于 2020 年采自贵州省荔波县,经贵州中医药大学赵俊华教授鉴定为香茶菜 *Isodon amethystoides*,将样品低温干燥并粉碎

为粗粉(过 80 目筛),备用;各样品药材信息分别为:Ia-1(溪边)、Ia-2(林下背阴处)、Ia-3(岩石下潮湿处)、Ia-4(草甸处)。

实验用对照品线纹香茶菜酸 Lophanic acid 为实验室自制,经峰面积归一化法计算得其纯度均为 99.0% 以上。

1.3 仪器

高效液相色谱仪(LC-2030C 3D,日本岛津);分析天平(MS105DU,美国 METTLER TOLEDO);分析天平(JA2003,上海浦春计量仪器有限公司);植物粉碎机(HNX-460,北京环亚天元机械技术有限公司),超声波清洗器(UC-400E,上海精其仪器有限公司),电热鼓风干燥箱(GZX-9070MBE,上海博讯实业有限公司医疗设备);恒温水浴锅(HH-4,常州智博瑞仪器制造有限公司)。

2 方法与结果

2.1 色谱条件

色谱柱:Agilent ZORBAX Extend- C18(4.6 mm ×150 mm,5 μm);流动相:甲醇-0.1% 磷酸水等度洗脱($V:V=8:2$);进样量:10 μL;流速:1.0 mL · min⁻¹;检测波长:202 nm;柱温 30 °C。

2.2 对照品溶液的制备

分别精密称取 Lophanic acid 对照品 10.00 mg,用甲醇溶解定容至 10 mL,配制成浓度为 1.00 mg · mL⁻¹的对照品储备液,保存于 4 °C 冰箱中,备用。

2.3 样品溶液的制备

取哈壳样品 1.00 g,精密称定,置 100 mL 圆底烧瓶中,精密加入甲醇 30 mL,精密称定,于 70 °C 恒温水浴锅上回流提取 60 min,放冷,再称定重量,用甲醇补足减失的重量,摇匀,用 0.45 μm 微孔滤膜过滤,取续滤液作为样品溶液。

2.4 系统适用性试验

按照上述条件取 Lophanic acid 对照品溶液、样品溶液,按照上述色谱条件,进样 10 μL,测得 HPLC 图谱。Lophanic acid 与相邻色谱峰之间的分离度大于 1.5,理论塔板数大于 3000,符合定量分析的要

求。高效液相色谱图见图 2。

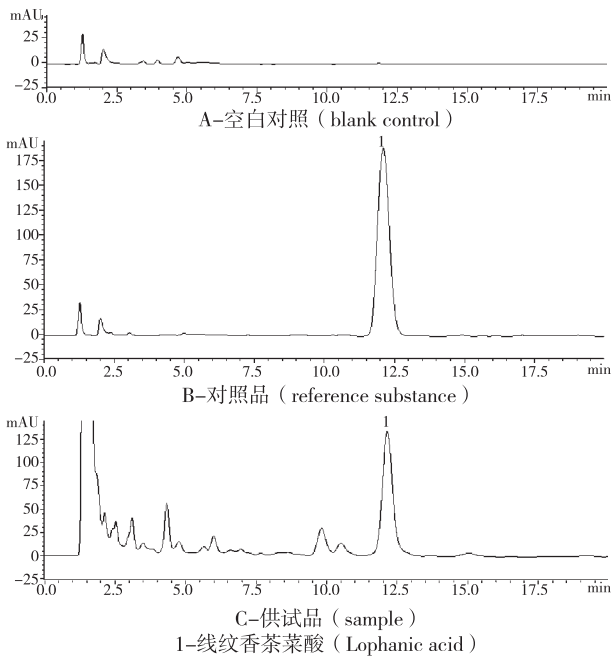


图 2 线纹香茶菜酸含量测定 HPLC 图谱

2.5 线性关系考察

精密吸取“2.2”项下的对照品储备液 0.00625 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、0.025 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、0.1 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、0.2 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、0.4 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、0.8 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、1 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 溶液,按“2.1”项下的色谱条件进行测定,以对照品的进样量(X)为横坐标,色谱峰峰面积(Y)为纵坐标,绘制标准曲线并计算得到回归方程 $Y=5481.8X+758.28$ ($r=0.9999$),见图 3,结果表明,在实验质量 6.25 ~ 1000 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 范围内线性关系良好。

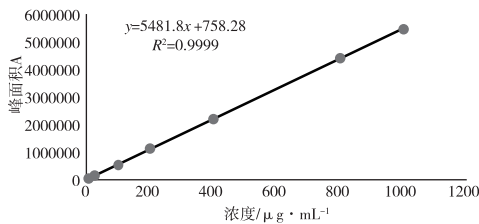


图 3 峰面积 A 与进样量的标准曲线图

2.6 精密度试验

精密吸取“2.2”项下配置的对照品溶液,配制浓度为 200 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 Lophanic acid 对照品溶液,按“2.1”项下的色谱条件连续进样 6 份,记录对照品峰面积(表 1)。结果表明,Lophanic acid 的峰面

积 RSD 为 0.68%,表明仪器精密度良好。

表 1 精密度试验结果

序号	峰面积	峰面积平均值	RSD
1	1259186	1250828	0.68%
2	1243658		
3	1239143		
4	1254330		
5	1260098		
6	1248553		

2.7 重复性实验

精密称取同一样品(Ia-3)6 份,按“2.3”项下方法同时制备供试品溶液,按“2.1”项下的色谱条件进行测定,记录 Lophanic acid 的峰面积并代入标准曲线计算含量的 RSD 为 1.90%(表 2),表明方法重复性良好。

表 2 重复性试验结果

序号	样重 /g	峰面积	Lophanic acid 含量 / $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	平均含量 / $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	RSD
1	1.0021	86462	0.468	0.472	1.90%
2	1.0016	88773	0.483		
3	1.0025	89207	0.483		
4	1.0016	85536	0.465		
5	1.0009	86652	0.471		
6	1.0018	85298	0.462		

2.8 稳定性试验

精密称取同一样品(Ia-3)1 份,按“2.3”项下方法制备供试品溶液,分别于 0 h、2 h、4 h、6 h、12 h 和 24 h 按“2.1”项下的色谱条件进行测定,记录峰面积,并计算其 RSD 为 1.72%(表 3),表明供试品在 24 h 内稳定。

表 3 稳定性试验结果

时间/h	峰面积	Lophanic acid 含量 / $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	平均含量 / $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	RSD
0	87554	0.474	0.468	1.72%
2	87391	0.474		
4	86872	0.471		
6	87021	0.471		
12	85646	0.465		
24	83678	0.453		

2.9 加样回收试验

精密称定已知 Lophanic acid 含量的同一批哈壳药材 0.500 g(Ia-3),分别加入 Lophanic acid 对照品 0.225 mg,按“2.3”项下方法制备供试品溶液,进样,按“2.1”项下的色谱条件进行测定,记录各成分的峰面积并代入各成分的标准曲线,计算回收率(表 4),从表中可知 Lophanic acid 的加样回收率为 104.00%,RSD 为 0.76%。

表 4 加样回收率试验

取样量	样品中 Lophanic acid 含量/mg	加入对照品量 /mg	测得量 /mg	回收率 /%	平均回收率 /%	RSD
/g						
0.5012	0.226	0.225	0.461	104.44	104.00	0.76%
0.5005	0.225	0.225	0.461	104.89		
0.5009	0.225	0.225	0.460	104.44		
0.5014	0.225	0.225	0.456	102.67		
0.5005	0.226	0.225	0.460	104.00		
0.5011	0.225	0.225	0.458	103.56		

2.10 样品的含量测定

精密称定 4 个批次哈壳 1.000 g 样品 3 份,按“2.3”项下方法制备供试品溶液,按“2.1”项下的色谱条件进行测定,记录各成分的峰面积,将待测化合物的峰面积分别代入各成分的标准曲线,分别计算各成分的含量(表 5)。从表中可知,不同生长环境的哈壳中 Lophanic acid 的含量分别为 0.351 mg · g⁻¹、19.222 mg · g⁻¹、0.475 mg · g⁻¹ 和 0.591 mg · g⁻¹。

表 5 样品的含量测定数据表

编号	采收地点	序号	称样量 /g	峰面积	含量 /mg · g ⁻¹	含量平均值 /mg · g ⁻¹	RSD
Ia_1	溪边	1	1.0022	64118	0.346	0.351	1.38%
		2	1.0016	65797	0.355		
		3	1.0012	65286	0.353		
Ia_2	林下背阴处	1	1.0005	3479284	19.027	19.222	1.13%
		2	1.0065	3528631	19.182		
		3	1.0064	3578848	19.457		
Ia_3	岩石下潮湿处	1	1.0015	87632	0.475	0.475	1.43%
		2	1.0011	86530	0.469		
		3	1.0033	89208	0.482		
Ia_4	草甸处	1	1.0030	107823	0.584	0.591	0.95%
		2	1.0009	109178	0.593		
		3	1.0012	109569	0.595		

3 讨论

3.1 提取方法比较

本实验采用单因素法考察了加热回流法、超声提取法和冷浸法提取的线纹香茶菜酸含量,结果表明,超声提取法和冷浸法两种方法提取效率无显著差异,且含量均没有回流法提取的高,故选择加热回流法。考察了提取溶剂甲醇、75% 甲醇、乙醇和 75% 乙醇的提取效果,结果显示以甲醇提取时效果明显优于其他;考察了加热回流提取温度 30 ℃、40 ℃、50 ℃、60 ℃ 和 70 ℃,结果表明温度在 70 ℃ 时含量最高;考察了加热回流提取时间 30 min、60 min、90 min 和 120 min 对线纹香茶菜酸提取效率的影响,时间在 60 min、90 min 和 120 min 时含量相差不大,提示 60 min 即可将线纹香茶菜酸提取完全,结合甲醇沸点,因而选择在 70 ℃ 温度条件下回流 60 min。考察了料液比以 1.0 g 药材分别加 10 mL、20 mL、30 mL、40 mL、50 mL 甲醇的提取效果,数据表明 1 : 30 和 1 : 40 时含量较高,但 1 : 40 组数据不稳定,故选择料液比为 1 : 30。综上因素选择 1 g 药材使用 30 mL 溶剂,加热回流法提取时间为 60 min、温度为 70 ℃。

3.2 色谱条件的选择

根据香茶菜属中二萜类化合物含量测定的相关文献报道^[12-15],本实验考察了以乙腈-水、甲醇-水不同比例(80 : 20,90 : 10,70 : 30)为流动相等度洗脱,发现样品的色谱峰峰形较差,且基线漂移,考虑加入酸。当流动相为乙腈-0.1% 醋酸水、甲醇-0.1% 醋酸水溶液时,其峰形虽然有所改善,但其分离度和对称性都较差,且基线仍不平稳,将 0.1% 醋酸水溶液改为 0.1% 磷酸水溶液,线纹香茶菜酸的分离度较差和基线不平稳得到改善;综合考虑以甲醇-0.1% 磷酸水溶液为流动相,比例为 8 : 2 时,线纹香茶菜酸峰对称性好,与其他色谱峰之间分离效果好(分离度大于 1.5),故选择之。进样量分别考察了 5 μL、10 μL,比较其分离效果,结果表明进样量为 10 μL 时的分离效果和色谱峰峰形较好,5 μL 时峰面积过低且受基线影响较大,故选择进样量为 10 μL。

3.3 样品测定结果分析

本实验采用 HPLC 法对不同生长环境水族药哈壳中的线纹香茶菜酸进行含量测定,结果显示林下背阴处(Ia-2)采集的哈壳中线纹香茶菜酸的含量最高,为 $19.222 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,而溪边(Ia-1)、岩石下潮湿处(Ia-3)、草甸处(Ia-4)采集的药材中线纹香茶菜酸的含量为 $0.351 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $0.475 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.591 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。从结果上看,溪边生长的哈壳中线纹香茶菜酸含量最少,岩石下潮湿处生长的次之,草甸处稍多。溪边、岩石下及草甸处采集的哈壳茎秆较粗、叶较少,林下背阴处生长的该植物茎较细嫩,叶片较宽,可能是该成分在叶片处聚集较多。

4 结论

本文采用单因素实验优化了水族药哈壳中线纹香茶菜酸的提取方法及 HPLC 法测定其含量的色谱条件,建立了 HPLC 法、采用外标一点法进行含量测定,该方法具有专属性强、重现性好、经济简单、稳定可靠、易操作且快速的优点,可以作为水族药哈壳中线纹香茶菜酸含量的测定方法。对不同生长环境的哈壳中所含线纹香茶菜酸的测定结果表明,其主要分布在嫩叶中,用于抗菌应以叶入药为宜,这与民间采集嫩叶治疗牙龈肿痛的疗法一致,后续对其抗菌药效物质基础研究中可主要采集细嫩的茎叶作为研究对象。

参考文献【REFERENCES】

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志[M]. 北京:科学出版社,1990:429.
- [2] 宿玉,崔佳,施务务,等. 中药香茶菜研究进展[J]. 亚太传统医药,2011,7(6):155-158.
- [3] 董明洪,叶江海,刘亚华,等. 水族药哈壳在民间的药用考证[J]. 中国民族医药杂志,2019,25(3):33-35.
- [4] 全国中草药汇编编写组. 全国中草药汇编[M]. 北京:人民卫生出版社,1996:635-663.

- [5] 广西壮族自治区卫生厅. 广西中药志[M]. 南宁:广西壮族自治区人民出版社,1963:312-314.
- [6] 浙江药用植物志编写组. 浙江药用植物志[M]. 杭州:浙江科学技术出版社,1980:1105.
- [7] 福建省中医研究所. 福建药物志[M]. 福州:福建科学技术出版社,1983:263.
- [8] 邹娟,董明洪,周浪,等. 荔波产香茶菜化学成分研究[J]. 中草药,2020,51(17):4405-4410.
- [9] 王兆全,王先荣,董金广,等. 线纹香茶菜化学成分的研究[J]. 华西药学杂志,1987,2(1):38.
- [10] 李广杰,叶江海,刘亚华,等. 苗药抗真菌成分 lophanic acid 在植物中的分布[J]. 中国民族医药杂志,2019,25(3):29-30.
- [11] LI J X, LI Q J, GUAN Y F, et al. discovery of antifungal constituents from the Miao medicinal plant *Isodon flavidus*[J]. Journal of ethnopharmacology, 2016, 191(1): 372-378.
- [12] 毛思浩,陈碧莲,李文庭,等. HPLC 测定毛叶香茶菜中迷迭香酸和冬凌草甲素含量[J]. 中国现代应用药学, 2016, 33(7): 922-925.
- [13] 田婷婷,马英华,解伟伟,等. LC-MS/MS 同时测定蓝萼香茶菜中 4 种二萜类成分及其聚类分析[J]. 中国中药杂志, 2016, 41(2): 250-256.
- [14] 邱佳佳,刘军民,詹若挺,等. 基于 UPLC-Q-TOF-MS 和 UPLC-DAD 的不同品种溪黄草主要化学成分分析[J]. 中国中药杂志, 2022, 47(13): 3539-3547.
- [15] JIN Y R, DU Y F, SHI X W, et al. Simultaneous quantification of 19 diterpenoids in *Isodon amethystoides* by high-performance liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry[J]. Journal of pharmaceutical and biomedical analysis, 2010, 53(3): 403-411.

收稿日期:2022-07-24;修回日期:2022-07-24

基金项目:国家自然科学基金项目(81760772);研究生科研基金项目(黔教合 YJSCXJH [2019]082)。

作者简介:董明洪(1995-),女,硕士研究生,从事民族药资源与化学研究。

▲通讯作者:张敬杰(1971-),女,教授,硕士研究生导师,从事民族药资源与化学的研究。

通过网络药理学探讨山豆根干预肺癌的作用机制及物质基础^{*}

何雅风, 黄华进, 李红美, 张帅男, 李煦照[▲]

(贵州中医药大学, 贵州 贵阳 550025)

摘要: **目的:** 研究山豆根(*Sophora tonkinensis* Gagnep) 治疗肺癌的物质基础和作用机制。**方法:** 首先对山豆根进行液相色谱-质谱联用分析, 获得有效成分, 随后通过数据库 Pubchem, 获得山豆根成分的 2D 结构, 然后将这些 2D 结构导入到 Swiss Target Prediction 数据库, 预测其作用靶点。在 CTD 数据库中, 查找出与肺癌相关的靶点, 采用韦恩图对山豆根化学成分的靶点与其肺癌相关靶点进行结合, 得出二者相互交叉的部分, 即为交集靶点。采用 Cytoscape v3.8.0 软件构建“成分-靶点-疾病”的网络关系, 采用 DAVID 数据库对交集靶点进行 KEGG 通路分析。最后对交集靶点进一步分析, 获得山豆根治疗肺癌的有效成分。**结果:** 获得 44 个交集靶点, 进一步挑选出核心靶点 5 个, 筛选出 8 条 KEGG 信号通路和 8 个山豆根治疗肺癌的活性成分。**结论:** 本文对山豆根具有多成分、多靶点、多通路等特点的肺癌治疗方法进行了研究和分析, 为今后的肺癌治疗提供了理论依据。

关键词: 网络药理学, 山豆根, 肺癌, 物质基础, 作用机制, 靶点

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 1003-6563(2023)03-0006-06

Action mechanism and material basis of *Sophora tonkinensis* Gagnep in the treatment of lung cancer by network pharmacology^{*}

HE Yafeng, HUANG Huajin, LI Hongmei, ZHANG Shuainan, LI Xuzhao[▲]

(Guizhou University of Traditional Chinese Medicine, Guiyang 550025, China)

Abstract: In this study we analyzed the material basis and action mechanism of *Sophora tonkinensis* Gagnep in the treatment of lung cancer. Firstly, liquid chromatography-mass spectrometry was used to analyze the active components of *Sophora tonkinensis*. Then the 2D structures of the active components were attained by using the PubChem database, and these 2D structures were imported into the Swiss Target Prediction database to predict their action targets. In the CTD database, the targets related to lung cancer were found. The Venn diagram was used to combine the active components of *Sophora tonkinensis* with the lung cancer related targets, and the intersection targets were obtained. Cytoscape v3.8.0 software was used to construct the component-target-disease network, and the DAVID database was used to analyze the KEGG pathways of the intersection targets. Finally, the intersection targets were further analyzed to attain the effective components of *Sophora tonkinensis* in the treatment of lung cancer. A total of forty-four intersection targets were attained, five core targets were further selected, eight KEGG signal pathways were screened out, and eight active components of *Sophora tonkinensis* in the treatment of lung cancer were obtained. This study has provided a theoretical basis for the treatment of lung cancer in the future.

Keywords: network pharmacology, *Sophora tonkinensis* Gagnep, lung cancer, material basis, action mechanism, target

呼吸系统疾病严重影响人类健康,近年来引起广泛关注,肺癌作为呼吸系统疾病中最为常见一类,其发病人群较多^[1]。山豆根是豆科越南槐(*Sophora tonkinensis* Gagnep)的干燥根和根茎,产地以广西、贵州为主。其药性苦寒,归肺经、胃经,中药本草中多记载了其功效为清热解毒、消肿利咽,临床常用于肺热咳嗽、火毒蕴结等症。通过对其临床应用与现代研究表明^[2-4],山豆根对治疗肺癌有一定治疗基础,但考虑到研究过程中的个体差异与抽样误差等原因,阻碍了该中药在临床上治疗肺癌的应用。本文采用网络药理学研究方法,对山豆根治疗肺癌的潜在作用机制与物质基础进行探究,这将为后续的临床推广和使用夯实基础。

1 方法

1.1 筛选山豆根有效活性成分与肺癌的靶点

通过液相色谱-质谱联用仪(LC-MS/MS)分析山豆根的主要有效成分,并进行山豆根的相关文献分析,用 Pubchem 数据库(<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>)获得山豆根成分的 2D 结构。再将山豆根成分的 2D 结构代入到 Swiss Target Prediction (STP)数据库(<http://www.swisstargetprediction>)中,获得所能预测的靶点。根据成分靶点的“Probability”值取 0.5 以上靶点进行汇总。在 CTD 数据库(<http://ctdbase.org/>)获得肺癌的相关靶点。采用韦恩图(Venny2.1.0)将山豆根化学成分靶点与其肺癌有关的靶点相结合,得出二者相互交叉的部分,即为交集靶点。最后采用 Cytoscape v3.8.0 软件建立“成分-靶点-疾病”之间的关系。

1.2 KEGG 通路富集分析

把交集靶点代入 DAVID 数据库(<https://david.ncifcrf.gov/>),选择研究对象为人类(*Homo sapiens*),对 KEGG 通路进行分析,将 *FDR* 值设为小于 0.05。

1.3 构建蛋白-蛋白互作(PPI)网络

把交集靶点代入 String 数据库(<https://string-db.org/>),并建立 PPI 网络图。

1.4 筛选核心靶点,分析干预核心靶点的有效成分

将交集靶点代入 String 数据库,获得蛋白相互关系的网络,把该网络导入软件 Cytoscape v3.8.0,通过 Degree 值进行筛选,以 Degree 值大于平均值为指标筛选核心靶点,最后分析出干预这些靶点的山豆根治疗肺癌的有效成分。

2 结果

2.1 有效成分及靶蛋白的分析

通过 LC-MS/MS 检测得到山豆根成分 147 个,随后用 Pubchem 数据库查出 133 个成分的 2D 结构。运用 STP 数据库预测山豆根的成分所能干预的靶点。以“Probability”值取 0.5 以上靶点进行汇总(表 1)。从 CTD 中得到肺癌有关的靶点。最后利用 Venny2.1.0 取山豆根的成分靶点和肺癌的有关靶点之间相互交叉的部分。获得交集靶点 44 个。采用 Cytoscape v3.8.0 软件对“成分-靶点-疾病”的网络进行构建(图 1)。得出蛋白与蛋白之间作用核心靶点有 5 个,即 TNF、ACHE、CHRNA4、CNR1 和 MMP9,对应 8 个山豆根治疗肺癌的有效活性成分。即槲皮素、金雀花碱、野决明碱、槐定碱、油酸酰胺、咖啡酸、毛蕊异黄酮苷和芒柄花苷(表 2)。

表 1 山豆根成分预测的靶点汇总表(可能性>0.5)

化 合 物	靶 点	可能性
cytosine	CHRNA4	1
cytosine	CHRNA3	1
cytosine	CHRNA7	1
daidzin	ALDH2	1
daidzin	IL2	1
dimethylfraxetin	CA7	1
dimethylfraxetin	CA1	1
dimethylfraxetin	CA9	1
dimethylfraxetin	CA13	1
oleamide	CNR1	1
puerarin	CA7	1
puerarin	CA12	1
quercitrin	AKR1B1	1

续表 1

化 合 物	靶 点	可能性
uridine	CDA	1
quercitrin	CA2	0.9999
quercitrin	CA7	0.9999
quercitrin	CA12	0.9999
quercitrin	CA4	0.9999
calycosin-7-O- β -D-glucoside	TNF	0.9996
calycosin-7-O- β -D-glucoside	IL2	0.9996
nicotinic acid	HCAR2	0.9995
gallic acid	CA2	0.9994
gallic acid	CA7	0.9994
gallic acid	CA1	0.9994
gallic acid	CA3	0.9994
gallic acid	CA6	0.9994
gallic acid	CA12	0.9994
gallic acid	CA14	0.9994
gallic acid	CA9	0.9994
gallic acid	FUT7	0.9994
gallic acid	CA4	0.9994
gallic acid	CA5B	0.9994
gallic acid	CA5A	0.9994
gallic acid	CA13	0.9994
ononin	IL2	0.9950
quercitrin	NQO2	0.9369
3-hydroxy-3-methylglutaric acid	HMGCR	0.9364
cinnamic acid	HCAR2	0.8870
quercitrin	NOX4	0.8788
quercitrin	ADRA2C	0.8788
quercitrin	ACHE	0.8788
quercitrin	RPS6KA3	0.8124
geraldol	CYP1B1	0.7922
isovitexin	AKR1B1	0.7463
caffeic acid	CA2	0.7393
caffeic acid	ALOX5	0.7393
caffeic acid	CA7	0.7393
caffeic acid	CA1	0.7393
caffeic acid	CA6	0.7393
caffeic acid	MMP9	0.7393
caffeic acid	CA12	0.7393
caffeic acid	MMP1	0.7393
caffeic acid	MMP2	0.7393
caffeic acid	PTPN1	0.7393
caffeic acid	CA14	0.7393
caffeic acid	CA9	0.7393
caffeic acid	CA5B	0.7393
caffeic acid	CA5A	0.7393
juglone	IDO1	0.7393
juglone	CDC25B	0.7393
esculetin	XDH	0.7216
erybraedin D	PTPN1	0.7098
ecgonine	SLC6A3	0.7029

续表 1

化 合 物	靶 点	可能性
ononin	TNF	0.6014
geraldol	XDH	0.5854
geraldol	CA2	0.5854
geraldol	CA7	0.5854
geraldol	CA12	0.5854
geraldol	CA4	0.5854
thermopsine	CHRNA4	0.5799
thermopsine	CHRNA3	0.5799
6-gingerol	HTR1A	0.5673
9-oxo-10e,12z,15z-octadecatrienoic acid	ALOX12	0.5510
geraldol	ABCC1	0.5459
allomatrine	CHRNA4	0.5346
allomatrine	CHRNA7	0.5346
spinosine	DRD2	0.5327
dimethylfraxetin	CA12	0.5173
1,6-dihydroxynaphthalene	NQO2	0.5077
allomatrine	CHRNA3	0.5072

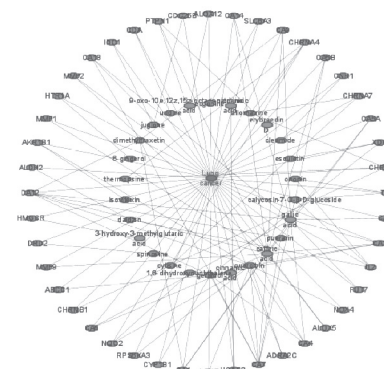


图 1 山豆根干预肺癌的“成分-靶点-疾病”的网络

表 2 山豆根干预肺癌的关键活性物质

编号	名称	Degree 值
1	calycosin-7-O- β -D-glucoside	30
2	ononin	30
3	quercitrin	18
4	cytisine	16
5	thermopsine	16
6	allomatrine	16
7	oleamide	16
8	caffeic acid	16

2.2 通路富集分析

通过 DAVID 数据库对交集靶点进行分析,根据 $FDR < 0.05$,得出 8 条 KEGG 信号通路。如图 2 所示,交集靶点在 8 条通路上富集。

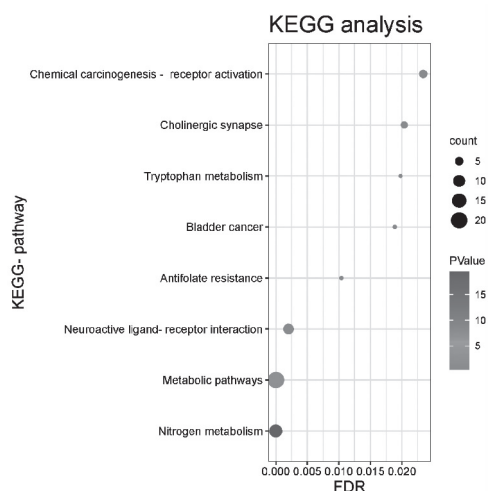


图2 山豆根干预肺癌的靶点 KEGG 富集通路分析

2.3 构建蛋白-蛋白互作网络

把交集靶点导入 String 数据库中,做出 PPI 网络,该关系图由 87 条边、44 个节点所组成(图3)。

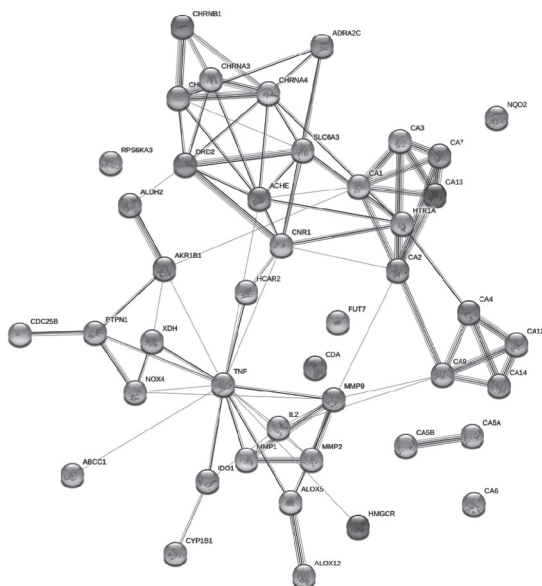


图3 山豆根干预肺癌靶点的 PPI 网络

3 讨论

成分-靶点-疾病之间的关系通过 Cytoscape 网络图所展现,接下来将详细阐述它们之间的网络关系。肿瘤坏死因子(TNF)是由多种肿瘤细胞产生的,经研究发现,肺癌患者的肺部存在大量的 TNF。其能参与到癌症中所涉及的细胞转化、增殖、血管生成和转移等过程^[5]。TNF 对肿瘤细胞的影响具有

二重性,它不仅可以对肿瘤呈现抑制效果,而且也可以对肿瘤呈现促进效果,其对肿瘤存在的双重关系的作用机制是因为 TNF 可以与两种不同的受体进行结合^[6],分别是和 TNFR2/p75 和 TNFR1/p55。TNF 可以通过与 TNFR2/p75 结合通过抑制血管生成对肿瘤细胞起到抑制作用,其作用机制为 TNF 与 TNFR2/p75 结合后使毛细血管网显著减少,进而诱导促血管生长因子和血管生成基因的减少,其最主要的是通过促使 VEGF 的水平含量下降^[6],而 VEGF 又是血管生成中必不可少的角色,进而使血管生成降低,从而抑制肿瘤成长。而与 TNFR1/p55 结合产生相反的介导作用,从而促进肿瘤的生长与增殖。据报道^[7],减缓肺肿瘤转移的其中一个方法是可以降低基质金属蛋白酶 9 (MMP-9) 的活性,细胞外基质基底膜的降解是肺肿瘤转移的一个决定性要素,而 MMP-9 具有降解细胞外基质基底膜的特性,从而疏松甚至降解细胞外基质基底膜,肿瘤细胞便能充分浸入,蔓延与扩散到周围的细胞中,最终诱导肿瘤的侵袭与转移。同时 MMP-9 还可以对 VEGF 及与 VEGF 相关结合体的功能有增强作用,VEGF 对血管的生成有促进作用,肿瘤的转移强度正比于血管的生成进程。另一方面^[8],局部相对缺血缺氧环境会诱导 MMP-9 表达水平的上调,而肿瘤的生长增殖恰好可以导致这样的缺氧环境,从而 MMP-9 介导肿瘤,肿瘤又促使 MMP-9 水平增加,这样的恶性循环不断的产生。这提示我们, MMP-9 这个靶点可以作为肺肿瘤诊断与治疗的重要参考依据。基因大麻素受体 1 (CNR1) 编码大麻素受体 1 蛋白(CB1)。有研究表明^[9],加强 CB1 的活性可以促进活性氧(ROS)水平的升高,加强线粒体自噬,从而减弱肺癌细胞的增殖和扩散。乙酰胆碱可以诱导肺中癌细胞的增殖,提示我们抑制肺癌细胞的方法可以增强乙酰胆碱酯酶的活力^[10]。因为乙酰胆碱酯酶(ACHE)具有水解乙酰胆碱的特性。而且已有研究证实^[11-12],在正常健康人群中,乙酰胆碱酯酶的活性明显高于肺癌患者组,这更加充分佐证了我们的观点,即升高乙酰胆碱酯酶的活性利于对肺癌的抑制。而且细胞质钙浓度的升高也可以增强乙酰胆碱酯酶的活性,提示我们可以选择增加细胞质钙浓度的方法,有效治疗肺癌。

前期研究表明^[13-14],咖啡酸对肺癌细胞的抑制作用与其浓度密切相关,低浓度对癌症肿瘤细胞抑制效果不明显,高浓度的咖啡酸才能显著抑制癌细

胞生长。但是高浓度的咖啡酸具有促氧化剂的效果,可能诱导 ROS 水平上升,导致线粒体脱氢酶的活性减弱,加剧癌细胞毒性。提示咖啡酸能作为抗癌药,但使用咖啡酸治疗肺癌,用药剂量的把控是其中的关键。槲皮素能对肺癌细胞呈现抑制作用^[15-16],其相关机制可能为,首先槲皮素具有抗氧化活性的作用;其次槲皮素还可以抑制 NF- κ B 的激活,其中 NF- κ B 的激活可以介导细胞增殖、炎症、分化、转移等多种细胞生物学过程和对肿瘤的转化呈现抑制作用。且槲皮素还可以通过对免疫反应进行调节,进而呈现抑制肺癌细胞增殖的效果。金雀花碱能治疗人肺癌细胞,其相关机制^[17]为,首先其在细胞凋亡过程中,MMP 的减少与 Cyt-c 的激活可以介导凋亡,而金雀花碱能使 Cyt-c 的表达水平升高和 MMP 的水平降低;再者其在细胞周期中,与癌症治疗的一个相关靶点为 G2/M,金雀花碱能使癌细胞尽可能停滞于 G2/M 细胞周期,从而更好地抑制癌细胞生长;且 ROS 水平升高对癌症有治疗作用,金雀花碱作用于线粒体,从而介导氧化应激的发生,能使 ROS 水平升高。油酸酰胺的抗癌机理与细胞凋亡有关^[18],它可以阻碍细胞周期的进程,引起细胞凋亡。槐定碱抑制肺癌细胞的增殖和侵袭^[19]的相关机理为它可以使肺癌细胞停滞于 G2/M 期,通过诱导 ROS 水平升高,从而抑制肺癌。毛蕊异黄酮苷与芒柄花苷均对肺癌有抑制效果^[20],相关机制为它们可以增强 p53 在细胞质中的表达,其中 p53 可以抑制肿瘤的生长^[21],进而抑制肺癌细胞的增殖扩散。

总之,山豆根对肺癌的干预呈现多组分、多靶点、多通路的特点,为以后的深入研究提供了理论依据。山豆根里能治疗肺癌的化合物及靶点具有广阔的开发前景和实用价值,但还需进一步实验进行验证,为后续在临床上研发抗癌药打下坚实的基础。

参考文献【REFERENCES】

- [1] 游路宽,郑轩,胡毅.肺鳞癌潜在关键基因的生物信息学分析[J].解放军医学院学报,2018,39(10):903-909.
- [2] 张奇峰.山豆根提取物体外抗肿瘤实验研究[J].中医药临床杂志,2015,27(9):1269-1271.
- [3] 路海滨,高洋,禹珊珊,等.山豆根多糖对 Lewis 肺癌小鼠抑瘤作用及免疫功能影响的实验研究[J].中药材,2018,41(6):1459-1462.
- [4] 李宜鲜,魏华琳.山豆根乙醇提取物对 Lewis 肺癌小鼠的抗肿瘤作用[J].陕西中医药大学学报,2021,44(3):86-91.
- [5] SETHI G, SUNG B, AGGARWAL B B. TNF: a master switch for inflammation to cancer[J]. *Frontiers in bioscience*, 2008,13:5094-5107.
- [6] SASI S P, YAN X, ENDERLING H, et al. Breaking the 'harmony' of TNF- α signaling for cancer treatment[J]. *Oncogene*, 2012,31(37):4117-4127.
- [7] 王雪,谢家政. MMP-9 在肺癌中的研究进展[J]. 科技信息,2012(32):680-681.
- [8] 温晓洲,孙爱华,李广平,等.基质金属蛋白酶 9 的研究进展[J]. 岭南急诊医学杂志,2021,26(2):216-218.
- [9] HOSAMI F, GHADIMKHAH M H, SALIMI V, et al. The strengths and limits of cannabinoids and their receptors in cancer: insights into the role of tumorigenesis-underlying mechanisms and therapeutic aspects[J]. *Biomed pharmacother*, 2021, 144: 112279.
- [10] XI H J, WU R P, LIU J J, et al. Role of acetylcholinesterase in lung cancer[J]. *Thorac cancer*, 2015,6(4):390-398.
- [11] MARTÍNEZ M P, NIETO C S, TORRES L J, et al. Cholinesterase activity of human lung tumours varies according to their histological classification[J]. *Carcinogenesis*, 2006, 27(3):429-436.
- [12] MARTÍNEZ L D C A, NIETO C S, AURELIO P C, et al. Cancer-associated differences in acetylcholinesterase activity in bronchial aspirates from patients with lung cancer[J]. *Clin sci*, 2008,115(8):245-253.
- [13] MIN J, SHEN H, XI W, et al. Synergistic anticancer activity of combined use of caffeic acid with paclitaxel enhances apoptosis of non-small-cell lung cancer H1299 cells in vivo and in vitro[J]. *Cell physiol biochem*, 2018,48(4):1433-1442.
- [14] RAJENDRA P N, KARTHIKEYAN A, KARTHIKEYAN S, et al. Inhibitory effect of caffeic acid on cancer cell proliferation by oxidative mechanism in human HT-1080 fibrosarcoma cell line[J]. *Mol cell biochem*, 2011,349(1/2):11-19.
- [15] DING M, ZHAO J, BOWMAN L, et al. Inhibition of AP-1 and MAPK signaling and activation of Nrf2/ARE pathway by quercitrin[J]. *Int j oncol*, 2010,36(1):59-67.
- [16] CINCIN Z B, UNLU M, KIRAN B, et al. Molecular mechanisms of quercitrin-induced apoptosis in non-small cell lung cancer[J]. *Arch med res*, 2014,45(6):445-454.
- [17] XU W T, LI T Z, LI S M, et al. Cytisine exerts anti-tumour effects on lung cancer cells by modulating reactive oxygen species-mediated signalling pathways[J]. *Artif cells nanomed biotechnol*, 2020,48(1):84-95.
- [18] WISITPONGPUN P, SUPHROM N, POTUP P, et al. In vitro bioassay-guided identification of anticancer properties from *Moringa oleifera* Lam. leaf against the MDA-MB-231 cell line[J]. *Pharmaceuticals*, 2020,13(12):464.

基于电子鼻技术对不同黑木耳品种香气的差异性分析研究^{*}

黄 静¹,洪 江²,向 准¹,和耀威¹,刘忠玄¹,李 鹏¹,汪建文²[▲]

(¹ 贵州省生物研究所,贵州 贵阳 550009;² 贵州科学院,贵州 贵阳 550001)

摘 要: 以 25 个不同的黑木耳品种为供试材料,利用电子鼻技术对香气成分进行检测,探讨不同品种黑木耳的香气特征。结果表明:经电子鼻检测后,各传感器对不同品种黑木耳香气成分的差异显著不同,W3C 传感器差异不显著,W1W 等 9 个传感器均对不同品种黑木耳香气成分的差异显著($P<0.05$)。主成分分析(PCA)和线性判别式分析(LAD)能够明显地区别不同品种黑木耳。传感器区别贡献率分析(Loadings)中,传感器 WIW、W5S、W2W、W1S 在鉴别不同品种黑木耳中起很大作用,即硫化物、萜烯类、含硫有机化合物和芳烃化合物的贡献比较大,其次是烷类和氮氧化物。

关键词: 黑木耳,PCA,电子鼻,贡献率

中图分类号:S646.6 文献标识码:A 文章编号:1003-6563(2023)03-0011-05

Study on the differences of aroma of different *Auricularia heimuer* varieties based on electronic nose technology^{*}

HUANG Jing¹,HONG Jiang²,XIANG Zhun¹,HE Yaowei¹,LIU Zhongxuan¹,LI Peng¹,WANG Jianwen²[▲]

(¹ Guizhou Institute of Biology, Guiyang 550009, China;² Guizhou Academy of Sciences, Guiyang 550001, China)

Abstract: 25 different varieties of *Auricularia heimuer* were used as the test materials, and their aroma components were detected by electronic nose technology. The results showed that the response of different sensors on the aroma components of different varieties of *Auricularia heimuer* was significantly different; the difference of W3C sensor was not significant, while the difference of the other 9 sensors was significant ($P<0.05$). Principal component analysis (PCA) and linear discriminant analysis (LDA) could clearly distinguish different varieties of *Auricularia heimuer*. Loadings analysis showed that sensors WIW, W5S, W2W and W1S played an important role in identifying different varieties of *Auricularia heimuer*, i. e., sulfides, terpenes, sulfur-containing organic compounds and aromatic compounds had the highest contribution rate, followed by alkanes and nitrogen oxides.

Keywords: *Auricularia heimuer*, PCA, electronic nose, contribution rate

[19] LI M C. Effect and mechanism of allommatrine in proliferation and invasion in vitro inhibition of human lung cancer A549 cell line[J]. Chinese pharmaceutical, 2015(24):1111-1116.

[20] YANG B, YANG N, CHEN Y, et al. An integrated strategy for effective -component discovery of astragali radix in the treatment of lung cancer [J]. Front pharmacol, 2021, 11: 580978.

[21] GIBBONS D L, BYERS L A, KURIE J M. Smoking, p53

mutation, and lung cancer[J]. Mol cancer res, 2014, 12(1):3-13.

收稿日期:2022-06-07;修回日期:2022-06-07

基金项目:国家自然科学基金项目(8196140426)。

作者简介:何雅凤(1997-),男,重庆綦江人,研究生,主要从事中药生物标签的探索及系统药理学研究。

[▲]通讯作者:李煦照(1986-),男,广东汕头人,副教授,博士学位,主要从事中药生物标签的探索及系统药理学研究。

0 引言

黑木耳(*Auricularia heimuer*)又名光木耳、木耳和木鸡等^[1],隶属于真菌界(*Fungi*)、担子菌门(*Basidiomycetes*)、蘑菇纲(*Agaricomycetes*)、木耳目(*Auricularia*)、木耳科(*Auriculariaceae*)、木耳属(*Auricularia*)^[2],具有补血、润肺养胃、降血糖、降血脂、提高免疫力和抗衰老等多种功效,有很大的食、药用价值^[3-6]。

电子鼻是新兴的仿生技术,是模仿人类嗅觉的一个智能感官检测仪器,可在短时间内快速检测、分析和识别大多数挥发性物质^[7-8],因此多用于食品品质鉴定和挥发性物质分析。通过测定样品的香味特征判断主要的挥发性物质,综合测定样品本身所固有的香气组分,且样品预处理过程简单,可解决人为感官评审时出现的嗅觉疲劳、气味复杂难辨等问题^[9]。电子鼻有模式识别系统和功能各异的金属传感器阵列,能用于快速准确全面地检测样品中香气物质的信息^[10]。目前,电子鼻技术广泛应用于茶叶香味^[11-12]、水果品质^[13-14]、食品新鲜度^[15]和霉菌侵染程度^[16-17]等领域的检测,但是在食用菌领域,目前研究报道较少,特别是黑木耳。本研究通过电子鼻技术对不同品种黑木耳进行香气判别分析,结合 PCA 主成分分析、LAD 线性判别式分析和 Loadings 分析对不同品种黑木耳香味物质进行差异性分析,寻找快速准确地鉴别不同品种黑木耳的方法,以为黑木耳品种示范推广提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

实验材料选用于 25 个黑木耳品种,详见表 1。

表 1 供试菌株

采集编号	品种名称
ME01	黑木耳-1
ME02	糯木耳
ME03	黑木耳-2
ME04	黑木耳大筋 1 号
ME05	黑木耳光板
ME06	黑木耳半筋
ME07	元宝耳
ME08	黑厚王
ME09	丰收 2 号

续表 1

采集编号	品种名称
ME10	丹丰 2 号
ME11	黑抗王
ME12	丹丰 3 号
ME13	黑宝
ME14	琥珀
ME15	916-1
ME16	黑山-1
ME17	916-2
ME18	黑山-2
ME19	黑山-3
ME20	半筋菜
ME21	黑木耳-3
ME22	黑木耳-4
ME23	黑木耳-5
ME24	黑木耳-6
ME25	黑木耳-7

1.2 仪器与设备

电子鼻 PEN 3 型、20 mL 顶空瓶、烘箱、保鲜膜、粉碎机、研钵、电子天平。

采用电子鼻,具有 10 个金属氧化物气体传感器阵列,结果详见表 2。

表 2 PEN 3 型电子鼻标准传感器阵列与性能描述

传感器序号	传感器名称	性能描述	备注
R1	W1C	对芳香型化合物灵敏	甲苯,10ppm
R2	W5S	对氮氧化物反应非常灵敏,尤其是对阴性氮氧化物感应更加灵敏	NO ₂ ,1ppm
R3	W3C	对芳香成分的检测,主要对氨水灵敏	苯,10ppm
R4	W6S	对氢气有选择性	H ₂ ,100ppb
R5	W5C	检测烷烃、芳香型化合物,极性很小的化合物	丙烷,1ppm
R6	W1S	主要对环境中的甲烷灵敏	CH ₃ ,100ppm
R7	W1W	对硫化物灵敏,对很多萜烯类和有机硫化物都很灵敏	H ₂ S,1ppm
R8	W2S	对乙醇灵敏,也对部分芳香型化合物较灵敏	CO,100ppm
R9	W2W	对芳香成分和有机硫化物灵敏	H ₂ S,1ppm
R10	W3S	用于烷烃高浓度检测,对甲烷非常灵敏	CH ₃ ,100ppm

1.3 实验方法

1.3.1 黑木耳制备工艺流程

黑木耳鲜品收集预处理→45℃烘干箱烘干→研

磨→黑木耳粉分装、密封保存备用。

黑木耳鲜品收集预处理:挑选优质黑木耳子实体,去除发病、腐烂有异味的耳片,置于 45 ℃ 恒温烘箱中烘干,用研钵或粉碎机粉碎成粉末,过 80 目筛子,分装于 20 mL 密封顶空瓶中,每个处理重复 3 次。

1.3.2 电子鼻对不同品种黑木耳香气成分的测定

取制备好的黑木耳,参照罗影、解云等^[9,13]的方法使用电子鼻对黑木耳香气成分进行测定。测试时间为 80 s,取 69 ~ 71 s 的数据进行黑木耳香气成分分析。

1.3.3 数据分析

结合使用电子鼻自带软件 Winmuster 与 IBM SPSS Statistics 25,对黑木耳香气成分分析所得的数据进行处理和分析,选取 69 ~ 71 s 平稳处的数据进行 PCA 分析、LDA 分析和 Loadings 分析。

2 结果与分析

2.1 电子鼻对不同品种黑木耳香气的差异性评价分析

本研究选用不同品种的黑木耳干品进行研磨后使用电子鼻进行香气成分差异性评价。各金属传感器对不同品种的黑木耳干品响应值的差异显著性分析结果见表 3。

由表 3 可知,电子鼻的 10 个传感器中,W3C 对不同品种黑木耳的响应值差异不显著($P<0.05$),说明黑木耳对氨基芳香成分不敏感;W1C 等 9 个传感器对不同品种黑木耳的响应值均差异显著,表明黑木耳品种对 9 个传感器对应的响应值的气味敏感。

表 3 电子鼻的 10 个传感器对不同品种黑木耳响应值的差异性分析

品种名称	W1C	W5S	W3C	W6S	W5C	W1S	W1W	W2S	W2W	W3S
黑木耳	1.05a	1.98defg	1.03a	0.97h	1.00ab	1.39a	3.05bc	1.05a	1.55ab	0.92f
糯木耳	1.05a	1.78efghi	1.02a	0. h	1.00ab	1.39a	2.80bcd	1.04a	1.48bc	0.90g
黑木耳	0.99ab	1.86efgh	0.10a	0.99cdefg	1.00cde	0.95ce	2.37defg	0.96abcde	1.32cdef	0.98bc
大筋 1 号	0.10ab	1.85efgh	0.10a	0.98efg	1.00defg	1.04bc	2.35defg	0.93cde	1.31cdef	0.96cde
黑木耳光板	0.99ab	1.72fghi	0.99a	0.99efg	1.00cdefg	0.95ce	2.09fegh	0.97abcde	1.24efg	0.97cde
黑木耳半筋	0.99ab	1.74fghi	0.99a	1.00ab	1.00cdef	0.90e	1.93fghi	0.98abcde	1.18gh	1.01a
元宝耳	0.97ab	1.75fghi	0.99a	1.01a	1.00cdefg	0.80ef	1.86ghi	0.96abcde	1.14ghi	1.00a
黑厚王	0.96ab	1.58ghi	0.98a	1.00abc	1.00fgh	0.74fg	1.66hi	0.94bcde	1.09hi	1.00ab
丰收 2 号	0.96ab	1.61ghi	0.98a	1.00abeg	1.00fgh	0.72fg	1.67hi	0.93cde	1.08hi	0.99ab
丹丰 2 号	0.96ab	1.53hi	0.97a	1.00abcde	0.99gh	0.71fg	1.51i	0.93cde	1.03i	0.99ab
黑抗王	0.96ab	1.52hi	0.98a	1.00abc	1.00efgh	0.73fg	1.50i	0.94bcde	1.04i	1.00ab
丹丰 3 号	0.95ab	1.41i	0.97a	0.99defg	0.99i	0.67g	1.46i	0.90e	1.02i	0.96de
黑宝	1.03ab	2.46abc	1.01a	0.98fg	1.00bc	1.17b	3.58a	1.04a	1.61a	0.95e
琥珀	1.01ab	2.18bcde	1.01a	0.99defg	1.00bcd	1.09b	2.51cdef	1.00abcd	1.33cdef	0.96cde
916	1.01ab	2.18bcde	1.00a	0.98fg	1.00cdefg	1.1b	2.63bcde	1.10a	1.37cde	0.95de
黑山	1.01ab	2.11cdef	1.00a	0.98g	1.00cdef	1.08b	2.53bcdef	0.99abcd	1.37cde	0.95e
916	1.02ab	2.28bcd	1.01a	0.98fg	1.00bcd	1.17b	2.77bcd	1.03ab	1.45bcd	0.96de
黑山	1.01ab	2.32bcd	1.00a	0.98fg	1.00cdef	1.08b	2.72bcde	1.00abcd	1.41bcd	0.95de
黑山	0.96ab	1.5hi	0.98a	0.99bcdef	0.99h	0.69fg	1.45i	0.91de	1.00i	0.97cd
半筋菜	1.01ab	2.44abc	1.00a	0.98efg	1.00cdef	1.12b	2.55bcdef	1.02abc	1.38cde	0.96cde
黑木耳	0.97ab	2.41abc	0.99a	1.00a	1.00cdefg	0.81ef	2.36defg	0.96abcde	1.21fgh	1.01a
黑木耳	1.01ab	2.2bcde	0.67a	0.99defg	1.00cde	1.11b	2.36defg	1.01abc	1.36cde	0.96cde
黑木耳	1.02ab	2.52ab	1.00a	0.98fg	1.00cde	1.14b	2.74bcd	1.02abc	1.43bcd	0.96de
黑木耳	1.02ab	2.74a	1.01a	0.99cdefg	1.00bcd	1.16b	3.17b	1.04a	1.54ab	0.97cde
黑木耳	0.68b	2.47abc	1.00a	0.98fg	1.00cde	1.11b	2.78bcd	1.01ab	1.42bcd	0.96de

注:同列小写字母的不同,表示差异显著($P<0.05$)。

2.2 不同品种黑木耳电子鼻 PCA 分析

PCA 分析是将提取的 10 个金属传感器响应信号进行数据降维和转换处理,并对降维后的主要特征向量进行线性分析,得到 PC1 和 PC2 的方差贡献率。PCA 中累计的方差贡献率越大,则主成分可以更好地反映原来各个指标的信息^[10],当总贡献率在 70%~85% 的范围内或高于 85% 的方法都可使用,且 PCA 值越大区分效果越好^[18]。由图 1 可知,不同品种黑木耳干品的 PC1 和 PC2 的贡献率分别为 97.95% 和 1.11%,累计贡献率为 99.06%,而 PC1 的贡献率高于 85%。如图 1 所示,25 个黑木耳品种在 PC1 和 PC2 上都呈现分离趋势,能较好区分,说明 25 个黑木耳品种间的香气成分差异比较显著,电子鼻主成分分析能够较明显地区别不同品种黑木耳间的差异。

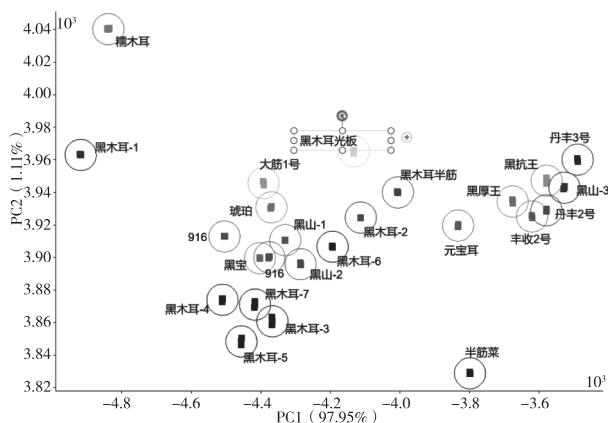


图 1 不同品种黑木耳香气 PCA 分析

2.3 不同品种黑木耳 LDA 分析

香气成分具有一定的共性,PCA 不能进行良好辨别,因此为了更好地区分需要进一步利用 LDA 方法分析。LDA 是一种有监督的降维技术,可以较好地区分不同品种间的差异^[19]。由图 2 可知,在 LDA 分析下,PC1 的贡献率为 90.39%,PC2 分析的贡献率为 8.28%,总贡献率为 98.67%,很好地显示出了不同品种黑木耳的分散信息,并且以 PC1 区分为主。图 2 中 25 个黑木耳品种在 PC1 方向上显示出了显著的分离趋势,分散程度越大,距离越远,品种之间差异越明显。由此可见,LDA 可凭黑木耳的香气差异来区分不同的黑木耳品种。

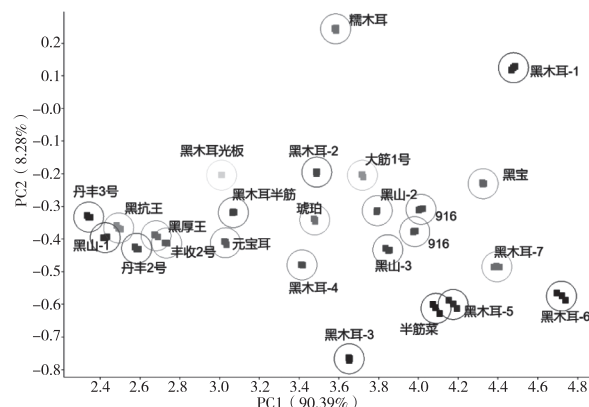


图 2 不同品种黑木耳香气 LDA 分析

2.4 不同品种黑木耳 Loadings 分析

由图 3 可以看出,Loadings 分析的 PC1、PC2 的贡献率与 PCA 有所差异,PC1 的贡献率为 90.39%,PC2 的贡献率为 8.28%。其中对 PC1 贡献率最大的传感器为 W1W,其次为传感器 W5S 和 W1S。对 PC2 的贡献率最大的传感器为 W1S,其次是 W1W 和 W2W, W3C、W1C、W2S、W6S、W5C、W3S 和 W5S 传感器的负载参数近乎为零,表明它们对黑木耳香气成分的敏感度很低。loadings 分析说明了在区分黑木耳品种香气成分中,对硫化物、含硫有机化合物和芳烃化合物的贡献比较大,其次是烷类和氮氧化物。

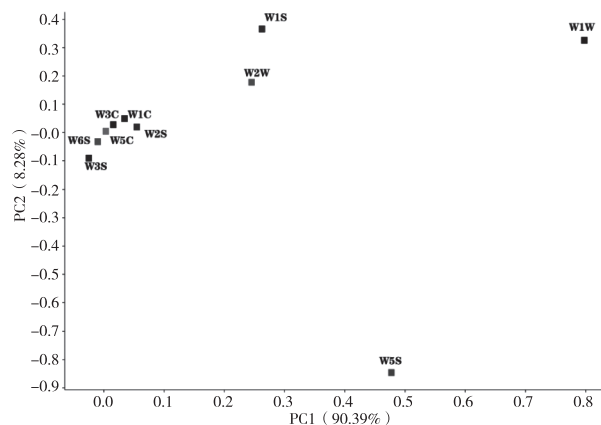


图 3 不同品种黑木耳香气 Loadings 分析

3 结论

通过电子鼻传感器对不同品种黑木耳进行香气成分分析,PCA 主成分分析总贡献率为 99.06%,

LDA 线性判别分析中 PC1 和 PC2 的总贡献率为 98.67%,能较好地地区分不同的黑木耳品种。Loadings 贡献率分析中,传感器 W1W 对 PC1 的贡献率最大,其次是 W5S;传感器 W1S 对 PC2 的贡献率最大,其次为 W1W,因此,传感器 WIW、W5S、W1S、W2W 在鉴别不同品种黑木耳中起很大作用,说明在区分黑木耳品种香气成分中,对硫化化合物、含硫有机化合物和芳烃化合物的贡献比较大,其次是烷类和氮氧化物。差异性分析结果表明,电子鼻的 10 个传感器对不同品种黑木耳香气响应值有显著差异。由此可知,通过电子鼻技术对香气进行判定分析,能够反映不同品种黑木耳的香气变化。因此,利用电子鼻技术进行不同品种黑木耳的判断是一种快速高效准确的方法。

参考文献【REFERENCES】

- [1] 李玉,李泰辉,杨祝良,等. 中国大型菌物资源图鉴[M]. 郑州:中原农民出版社,2015.
- [2] 赵玉红,林洋,张智,等. 碱溶酸沉法提取黑木耳蛋白质研究[J]. 食品研究与开发,2016,37(16):32-36.
- [3] 刘雅静,袁延强,刘秀河,等. 黑木耳营养保健研究进展[J]. 中国食物与营养,2010,16(10):66-69.
- [4] 罗小芳,吴敏文,李昕霖,等. 黑木耳子实体粉代替部分膳食对高脂模型小鼠营养性肥胖预防作用[J]. 菌物学报,2022,41(7):1099-1111.
- [5] 周慧萍,陈琼华,王淑如. 黑木耳多糖和银耳多糖的抗衰老作用[J]. 中国药科大学学报,1989(5):303-306.
- [6] 刘永昶,刘永宏. 黑木耳的营养保健作用及深加工[J]. 中国食用菌,2005,24(6):51-52.
- [6] 姜燕,郭海南,于润美,等. 智能感官技术在大米及米酒感官品质分析中的应用[J]. 食品研究与开发,2018,39(18):32-37.
- [8] 武珊珊,李芬,熊昌云,等. 基于电子鼻技术的云南不同茶区晒青毛茶香气分析[J]. 茶叶通讯,2022,49(1):88-95.
- [9] 罗影,王舒婷,曲凤凤,等. 电子鼻技术与感官审评联用评价山东抹茶香气品质[J]. 山东农业科学,2022,54(11):54-61.
- [10] GHOSH D,GULATI A,JOSHI R,et al. Estimation of aroma determining compounds of Kangra Valley tea by electronic nose system [C]//Perception and Machine Intelligence: First Indo-Japan Conference. Berlin: Springer,2012: 171-179.
- [11] 杨雪梅,赵建锐,王智慧,等. 电子鼻技术及其在茶叶香气检测中的应用及展望[J]. 中国茶叶,2020,42(6):5-9.
- [12] 王宝怡,王培强,李晓晗,等. 基于电子鼻技术对不同季节山东绿茶香气的分析[J]. 现代食品科技,2020,36(10):284-289.
- [13] 解云,陈邵德罡,蔡文超,等. 基于电子鼻和电子舌技术对不同品种红枣香气和滋味的差异分析[J]. 中国酿造,2022,41(12):178-182.
- [14] 宋小青,任亚梅,张艳宜,等. 电子鼻对低温贮藏猕猴桃品质的预测[J]. 食品科学,2014,35(20):230-235.
- [15] 陈远涛. 电子鼻结合感官评价的食品新鲜度检测研究[D]. 杭州:浙江大学,2021.
- [16] 沈飞,刘鹏,蒋雪松,等. 基于电子鼻的花生有害霉菌种类识别及侵染程度定量检测[J]. 农业工程学报,2016,32(24):297-302.
- [17] 朱娜,毛淑波,潘磊庆,等. 电子鼻对草莓采后贮藏早期霉菌感染的检测[J]. 农业工程学报,2013,29(5):266-273.
- [18] 徐亚丹,王俊,赵国军. 基于电子鼻的对掺假的伊利牛奶的检测[J]. 中国食品学报,2006,6(5):111-118.
- [19] 姜燕,郭海南,于润美,等. 智能感官技术在大米及米酒感官品质分析中的应用[J]. 食品研究与开发,2018,39(18):32-37.

收稿日期:2023-01-06;修回日期:2023-01-10

基金项目:贵州省科技计划项目(黔科合支撑[2019]2451号-8-11、黔科合重大专项字[2019]3007-5号、黔科合成果[2020]1Z003号、黔科合支撑[2021]一般195);贵州省食用菌现代化农业产业技术体系建设任务书(2023年度)[GZCYTX2023]。

作者简介:黄静(1993-),女,硕士,研究实习员,研究方向为野生食用菌资源开发与栽培相关研究。

▲通讯作者:汪建文(1967-),男,学士,副研究员,研究方向为食用菌品种选育与栽培相关研究。

黑木耳菌株的菌丝生长速度对胞外酶活性的影响^{*}

和耀威¹, 向 准^{1▲}, 李 鹏^{1,2}, 黄 静¹, 熊 雪¹, 杨彝华¹

(¹ 贵州省生物研究所, 贵州 贵阳 550001; ² 贵州省食用菌产业技术体系, 贵州 贵阳 550000)

摘 要: 以 12 个菌株为研究对象, 分别测定漆酶、纤维素酶和木聚糖酶 3 种胞外酶活性, 并结合菌丝日均生长速度分析两者的关系, 为黑木耳优质菌株筛选和选育提供参考依据。结果表明: 供试菌株依据长速快慢通过显著性差异 ($P < 0.005$) 分析可分为 3 组。3 种胞外酶在多数菌株间存在显著差异, 漆酶和纤维素酶活性与菌丝长速存在正相关关系, 而木聚糖酶则无明显相关性; 说明通过菌丝长速快慢可以初步推断漆酶和纤维素酶活性高低, 但无法判断木聚糖酶活性情况。

关键词: 黑木耳, 菌丝, 生长速度, 胞外酶

中图分类号: TS201.2 文献标识码: A 文章编号: 1003-6563(2023)03-0016-05

Effect of mycelial growth rate of *Auricularia heimuer* strains on extracellular enzyme activity^{*}

HE Yaowei¹, XIANG Zhun^{1▲}, LI Peng^{1,2}, HUANG Jing¹, XIONG Xue¹, YANG Yihua¹

(¹ Guizhou Institute of Biology, Guiyang 550001, China; ² Technical System of Edible Fungi Industry in Guizhou Province, Guiyang 550000, China)

Abstract: Taking 12 strains of *Auricularia heimuer* as the research objects, the activities of three extracellular enzymes (laccase, cellulase and xylanase) were determined respectively, and the relationship between the extracellular enzyme activities and the average daily growth rate of the mycelia was analyzed. The results showed that the tested strains could be divided into three groups according to the significant difference ($P < 0.005$) in mycelial growth rate. There were significant differences in the three extracellular enzymes among most strains. The activities of laccase and cellulase were positively correlated with the mycelial growth rate, while xylanase had no significant correlation. In conclusion, the activities of laccase and cellulase could be inferred by the mycelial growth rate, but the activity of xylanase could not be judged.

Keywords: *Auricularia heimuer*, mycelium, growth rate, extracellular enzymes

0 引言

黑木耳(*Auricularia heimuer*)是木耳属真菌,栽培极为广泛,国内产量位居第二^[1-3],多为段木栽培和代料栽培,是食、药两用的珍稀食用菌^[4]。但在黑木耳生产过程中也存在较多问题,一方面出现菌种退化、老化现象,加大了栽培风险;另一方面因食

用菌的特殊性造成菌种市场极为混乱。鉴于当前还不完善的食用菌菌种质量评价体系,菌种生产和销售等方面的管理薄弱,菌种繁多杂乱的现象无法及时控制,造成从业者严重利益损失,影响黑木耳等食用菌产业的良性发展。黑木耳生长营养来自于培养基质中的营养物质,而能量主要来源于木质纤维素、淀粉等物质^[5],但是它们不能被直接利用,需要通过胞外酶将其分解成可吸收的小分子碳水化合物。

本文通过胞外酶的活力可以反映出菌丝对培养基质的利用情况作为切入点,选择 12 个黑木耳栽培菌株为材料,通过测定漆酶、纤维素酶和木聚糖酶 3 种胞外酶活力,找出生长速率和胞外酶活力的关系,为菌种质量快速评价检测体系提供数据支撑,为黑木耳菌种质量保障提供技术支撑。

1 材料与方法

1.1 材料

供试黑木耳菌株来源见表 1。

表 1 黑木耳供试菌株

菌株编号	菌株名称	来源
H1	吊棚串串友	吉林省蛟河市黄松甸镇吉覃食用菌研究所
H2	圆满-2	吉林省蛟河市黄松甸镇吉覃食用菌研究所
H3	岭菌 99	吉林省蛟河市黄松甸镇吉覃食用菌研究所
H4	良知 1 号	吉林省权藏生物科技有限公司
H5	吉覃-A8	吉林省蛟河市黄松甸镇吉覃食用菌研究所
H6	耳成金	吉林省蛟河市黄松甸镇吉覃食用菌研究所
H7	金元宝	吉林省权藏生物科技有限公司
H8	极品康达 1 号	牡丹江市海丰食用菌研究所
H9	圆满-1	吉林省蛟河市黄松甸镇吉覃食用菌研究所
H10	高产优质王	吉林省蛟河市黄松甸镇吉覃食用菌研究所
H11	柞纯	吉林省权藏生物科技有限公司
H12	如意 158	吉林省权藏生物科技有限公司

1.2 培养基

PDA 培养基:生产自上海博微生物科技有限公司。

1.3 主要试剂和仪器

漆酶、纤维素酶和木聚糖酶活性检测试剂盒为生工生物工程(上海)股份有限公司产品;UV-1800SPC 型双光速紫外/可见分光光度计为上海美析仪器有限公司产品。

1.4 试验方法

1.4.1 菌种活化

制备 12 个 PDA 培养基,在超净工作台内将试管母种接种到 PDA 培养基平板中心位置,每个菌株活化 3 个平板,于 25 ℃ 恒温培养箱内培养活化备

用。

1.4.2 温度试验

选取菌丝长至平板 1/2 ~ 2/3 的活化平板,用 5 mm 的打孔器在近菌落边缘位置将其打成圆片,然后接种于 PDA 培养基上,将接种好的平板放置在 25 ℃ 的恒温培养箱中培养,每个菌株 5 个重复,每 2 天观察和记录一次菌丝生长情况。

1.4.3 胞外酶活力测定

酶活性测定的实验具体步骤按相关酶测定试剂盒说明书的方法。所有酶活进行 3 次生物学重复,最后取平均值作为最终数据开展分析。

1.5 统计学分析

以上所得数据使用 SPSS Statistic18.0 进行单因素方差分析。

2 结果与分析

2.1 温度试验结果

12 个黑木耳菌株在 PDA 培养基上的菌丝生长速度及生长状况测定结果见表 2,根据菌丝生长速度差异显著性($P<0.05$)结果可将供试菌株分为 3 组,A 组(长速最快)有 2 号、4 号、8 号和 11 号菌株,B 组(长速中等)有 1 号、3 号、6 号和 10 号,C 组(长速最慢)有 5 号、7 号、9 号和 12 号,生长速度总体趋势为 $A>B>C$ 。由表 3 也可以看出,再进一步开展的组间显著性差异分析发现,各组间存在显著性差异,说明不同分组能分别代表低长速、中等长速和高长速的菌株。

表 2 黑木耳供试菌株生长特性

菌株号	生长速度 /(mm · d ⁻¹)	长势	菌落特征
1	5.42±0.04 b	+++	菌丝边缘整齐,较浓密,菌落光滑
2	5.89±0.03 a	+++	菌丝边缘整齐,浓密,洁白
3	5.38±0.13 b	+++	菌丝边缘整齐,浓密,洁白,菌落光滑
4	5.91±0.04 a	+++	菌丝边缘整齐,菌丝洁白,菌落光滑
5	3.58±0.09 c	++	菌丝边缘整齐,菌丝洁白
6	5.39±0.07 b	++	菌丝边缘整齐,较浓密,菌落光滑
7	3.53±0.05 c	++	菌丝边缘整齐,菌丝洁白
8	5.95±0.07 a	+++	菌丝边缘整齐,菌丝粗壮,菌丝细密
9	3.54±0.38 c	++	菌丝边缘整齐,菌丝细疏

续表 2

菌株号	生长速度 /(mm · d ⁻¹)	长势	菌落特征
10	5.33±0.19 b	+++	菌丝边缘整齐,菌丝细密,菌落光滑
11	6.05±0.05 a	+++	菌丝边缘整齐,菌丝粗壮,菌丝细密
12	3.68±0.09 c	++	菌丝边缘整齐,洁白,菌丝细疏

注:同列里不同英文小写字母表示各菌株在 $P<0.05$ 水平上存在差异显著性,下同;“+++”表示长速和菌落特征均较好,“++”次之。

表 3 不同分组菌株生长速度

分 组	生长速度/(mm · d ⁻¹)
A	5.95±0.03 b
B	5.38±0.01 a
C	3.58±0.03 b

2.2 菌株长速对 3 种胞外酶活性的影响

2.2.1 菌株长速对漆酶活性的影响

通过单因素方差检验分析(表 4)得出:12 个黑木耳菌株表现的产漆酶能力不同,多数菌株间存在显著差异($P<0.05$)。其中 8 号菌株漆酶活性最高,达到 80.66 U/g,其次为 4 号 39.08 U/g、2 号 37.72 U/g、11 号 35.43 U/g、10 号 32.38 U/g、1 号 24.41 U/g、3 号 23.26 U/g、9 号 17.93 U/g、5 号 17.72 U/g、12 号 17.28 U/g、6 号 14.19 U/g、7 号最小,只有 2.51 U/g,显著低于其他菌株。由表 5 可以看出,根据 2.1 温度实验对长速分组结果为依据,A 组(长速最快)、B 组(长速中等)和 C 组(长速最慢)之间的漆酶活力达到显著差异,其中 A 组最高,为 48.23 U/g;B 组 23.56 U/g,排中间;C 组最低,只有 13.86 U/g;从中可以看出菌丝长速与漆酶活性间存在正相关关系。

表 4 不同菌株对胞外酶活性的影响(单因素方差检验)

菌株号	胞外酶		
	漆酶活性 /(U/g)	木聚糖酶活性 /(U/g)	纤维素酶活性 /(U/g)
1	24.41 c	0.27 j	1294.76 e
2	37.72 b	52.58 a	4890.84 a
3	23.26 c	12.95 g	367.92 g
4	39.08 b	41.02 d	2368.21 cd
5	17.72 cd	41.20 c	1459.35 e
6	14.19 d	14.57 f	3602.87 b
7	2.51 e	10.37 i	2624.92 c

续表 4

菌株号	胞外酶		
	漆酶活性 /(U/g)	木聚糖酶活性 /(U/g)	纤维素酶活性 /(U/g)
8	80.66 a	12.41 h	832.47 f
9	17.93 cd	15.56 e	1200.95 e
10	32.38 b	15.62 e	2155.88 d
11	35.43 b	51.05 b	4838.66 a
12	17.28 cd	48.21 c	1402.05 e

表 5 不同长速菌株对胞外酶活性的影响

分组	胞外酶		
	漆酶活力 /(U/g)	木聚糖酶活性 /(U/g)	纤维素酶活性 /(U/g)
A	48.23±1.17 a	39.28±2.86 a	3232.55±360.04 a
B	23.56±1.02 b	10.85±1.86 b	1855.36±257.15 b
C	13.86±1.35 c	26.32±2.04 a	1671.82±132.82 b

2.2.2 菌株长速对木聚糖酶活性的影响

由表 4 可知,供试黑木耳菌株表现的产木聚糖酶能力各不同,除菌株 5 和 12 号间及 9 和 10 号间无显著差异($P<0.05$)外,其他菌株间均存在显著差异。其中 2 号菌株木聚糖酶活性最高,达到 52.58 U/g,1 号最小,只有 0.27 U/g,显著低于其他菌株,各菌株总体活性由高到低为:2 号>11 号>12 号>5 号>4 号>10 号>9 号>6 号>3 号>8 号>7 号>1 号。由表 5 可知,木聚糖酶活性在 A 组(长速最快)、B 组(长速中等)和 C 组(长速最慢)之间的显著方面只有 B 组与其他两组存在显著差异,而 A 组和 C 组间未达到显著差异。从检测数据上看,A 组最高,为 39.28 U/g,C 组 26.32 U/g,排中间,B 组最低,只有 10.85 U/g;从中可以看出菌丝长速与木聚糖酶活性间未体现出绝对的正相关关系。

2.2.3 菌株长速对纤维素酶活性的影响

通过表 4 中纤维素酶活性结果可以看出,供试黑木耳菌株表现的产纤维素酶能力各不同,大多数菌株间存在显著差异($P<0.05$)。纤维素酶活性最高达到 4890.84 U/g(2 号),3 号最小,只有 367.92 U/g,显著低于其他菌株,各菌株总体活性由高到低为:2 号>11 号>6 号>7 号>4 号>10 号>5 号>12 号>1 号>9 号>8 号>3 号。由表 5 中纤维素酶活性数据可知,在 A 组(长速最快)、B 组(长速次之)和 C 组(长速最慢)之间的显著方面只有 A 组与其他两

组存在显著差异,而 B 组和 C 组间差异不显著,其中 A 组最高,为 3232.55 U/g, B 组 1855.36 U/g 次之, C 组最低,为 1671.82 U/g;从中可以看出菌丝长速与纤维素酶活性间存在正相关关系,长速最快的菌株纤维素酶活性最高。

2.2.4 菌株长速对 3 种胞外酶活性趋势的影响

由图 1 可以看出,基于 3 个不同长速(A 组(长速最快)、B 组(长速中等)和 C 组(长速最慢))且组间达到显著差异($P<0.05$)的菌株组合,其漆酶活性和纤维素酶活性的趋势与菌丝生长速度呈现出正相关的关系,即菌丝长速越高其酶活性越高,反之亦然;而木聚糖活性则在菌丝长速逐渐降低时呈现先降后升的趋势,且上升趋势较明显;通过线性情况可以看出,木聚糖酶线性最平缓,纤维素酶次之,漆酶线性最大。综合可以看出,漆酶和纤维素酶活性与菌丝长速存在正相关关系,而木聚糖酶则与菌丝长速无正相关关系。

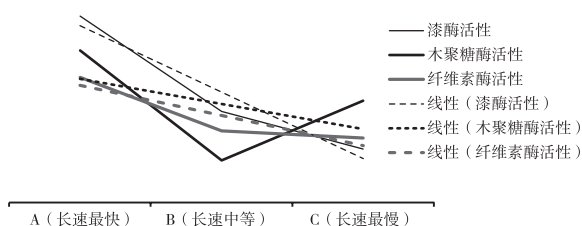


图 1 基于不同长速的胞外酶活性趋势

3 讨论与结论

胞外酶活性的强弱与黑木耳整体生长发育和生物量关系密切,掌握黑木耳全程胞外酶活性特征,包括胞外酶的分泌规律、活性强弱及变化趋势等,进而指导其在黑木耳各生长发育过程中对基质内木质纤维素等营养成分的降解规律,对栽培基质利用率的提升及基质材料选择有重要指导意义。漆酶属于多酚氧化酶,能很好地参与木质素的降解过程,其活性的高低也能反向说明培养基质对菌株漆酶诱导力的强弱,如和耀威^[6]等通过 4 种栽培基质诱导毛木耳 781 液体发酵,比较其产漆酶活力情况发现麦麸更适合作为提高毛木耳 781 菌株产漆酶能力的诱导物。纤维素酶对纤维素的分解具有重要作用,它属于诱导酶,其分泌量与菌丝生长发育过程存在正相关性,因此其活性高低在一定程度上也能反映菌龄长短。木聚糖酶属于水解酶和胞外酶类,它能破坏

植物纤维组织,是一组能降解半纤维素的酶的总称。

关于胞外酶和食用菌生长发育等相关研究开展已有较好的基础,如韩增华^[7]等对 9 个黑木耳原种胞外酶活性的研究,发现胞外漆酶、多酚氧化酶和纤维素酶活性的变化趋势大致相似;严培兰等^[8]通过对不同黑木耳菌株开展抗霉能力、产量和胞外半纤维素酶、漆酶、多酚氧化酶、羧甲基纤维素酶、过氧化物酶活性间相关性,最终发现不同胞外酶的活性高低与抗霉性强弱存在一定相关性,而产量高低则与抗霉性强弱呈正比;韩增华^[9]等开展的黑木耳胞外酶活变化与栽培性状比较的研究,结果表明黑木耳菌株都会产生纤维素酶,但对纤维素的降解水平存在差异,纤维素酶活力和产量无相关性,但试验得出纤维素酶活性高峰出现早晚与菌丝长速呈现正相关的关系;李娟^[10]等开展的金顶侧耳不同生长期几种胞外酶活性变化研究中也发现纤维素酶活性高峰出现早晚与菌丝长速呈现正相关的关系;而赵淑英^[11]等对 12 个金针菇菌株菌丝的生长速度及胞外酶活力比较则发现长速最慢的菌株 2 号其木聚糖酶、漆酶的活力却较高。本研究中发现漆酶和纤维素酶活性虽然有差异,但是其变化趋势与菌丝长速一致,而木聚糖酶活性变化与菌丝长速则无明显相关性,甚至出现长速最慢的组活性显著高于长速居中的组的现象;研究结果与前人较为一致。

本试验以长速达到显著差异的($P<0.05$)3 组菌株作为试验材料,以漆酶、纤维素酶和木聚糖酶活性作为指标,以期揭示菌丝长速与 3 种胞外酶的相关性,发现漆酶和纤维素酶活性与菌丝长速存在正相关,木聚糖酶活性与菌丝长速无明显相关性,表明可通过菌丝长速快慢基本判定漆酶和纤维素酶活性的高低,而无法判定木聚糖酶的活性。本研究结果能为黑木耳优质菌株的筛选和选育提供参考依据,为黑木耳种质资源数据库及菌种质量快速检测提供数据支撑。

参考文献【REFERENCES】

- [1] 姚方杰,张友民,鲁丽鑫,等. 黑木耳遗传育种研究进展[J]. 菌物研究,2015,13(3):125-128.
- [2] 姚方杰,孙鹏,张友民. 黑木耳种质杂交创新的流程与关键技术[J]. 吉林农业大学学报,2019,41(5):510-513.
- [3] 李长田,谭琦,边银丙,等. 中国食用菌工厂化的现状与展望[J]. 菌物研究,2019,17(1):1-10.

贵州悬钩子属一新记录^{*}

何选泽,官纪元,陈云飞,龙 婷,李晓芳,杨加文[▲]

(贵州省植物园,贵州 贵阳 550004)

摘 要: 贵州省地理环境多样,造就了丰富的植物资源,随着调查工作的不断深入,越来越多的野生植物资源在贵州被发现。本文报道了贵州悬钩子属一新记录种,三叶悬钩子 *Rubus delavayi* Franch.,它在贵州的发现丰富了贵州的维管束植物资料,为贵州中草药和水果增加了本底资源,具备一定的科学研究价值。

关键词: 贵州,新记录,三叶悬钩子

中图分类号:Q949 文献标识码:A 文章编号:1003-6563(2023)03-0020-03

A newly-recorded species of *Rubus* Linn. from Guizhou Province^{*}

HE Xuanze, GUAN Jiyuan, CHEN Yunfei, LONG Ting, LI Xiaofang, YANG Jiawen[▲]

(Guizhou Botanical Garden, Guiyang 550004, China)

Abstract: The diverse geographical environment of Guizhou Province has created rich plant resources. With the advancing of investigation, more and more wild plant resources have been discovered in Guizhou. This paper reports a newly-recorded species of the genus *Rubus* from Guizhou, *Rubus delavayi* Franch. Its discovery has enriched the vascular plant data in Guizhou, and increases the background resources of herbal medicines and fruits in Guizhou. It has certain scientific research value.

Keywords: Guizhou, new record, *Rubus delavayi*

[4] 刘斌. 食用菌栽培学实验课教学改革与实践[J]. 菌物研究, 2006, 4(3): 87-90.

[5] 赖春芬, 杨羽茜, 张海洋, 等. 5 种食用菌废菌糠的营养成分及胞外酶活性[J]. 贵州农业科学, 2017, 45(12): 82-85.

[6] 和耀威, 李鹏, 向准, 等. 4 种栽培基质诱导对毛木耳 781 液体发酵产漆酶活力的影响[J]. 贵州科学, 2021, 39(5): 1-5.

[7] 韩增华, 张介驰, 张丕奇, 等. 黑木耳原种胞外酶活性的研究[J]. 生物技术, 2009, 19(5): 14-16.

[8] 严培兰, 高君辉, 谭琦, 等. 黑木耳的抗霉能力、产量性状与不同胞外酶活的相关性[J]. 食用菌学报, 1999(1): 5-8.

[9] 韩增华, 张丕奇, 孔祥辉, 等. 黑木耳胞外酶活变化与栽培性状比较的研究[J]. 食用菌学报, 2007(4): 41-46.

[10] 李娟, 倪新江, 樊守金, 等. 金顶侧耳不同生长期几种

胞外酶活性变化[J]. 吉林农业大学学报, 2006(6): 619-622.

[11] 赵淑英, 王立安. 12 个金针菇菌株菌丝的生长速度及胞外酶活力比较[J]. 湖北农业科学, 2016, 55(22): 5849-5854.

收稿日期: 2022-10-13; 修回日期: 2022-10-13

基金项目: 贵州省科技计划项目(黔科合重大专项字[2019]3007-5号、黔科合成果[2020]1Z003号、黔科合支撑[2021]一般195); 贵州省食用菌现代化农业产业技术体系建设任务书(2022年度)(GZ-CYTX2022)。

作者简介: 和耀威(1990-), 男, 云南人, 傈僳族, 学士, 研究实习员, 主要从事野生食用菌资源开发与栽培相关研究。

▲通讯作者: 向 准(1976-), 男, 贵州人, 苗族, 硕士, 副研究员, 主要从事食用菌品种选育与栽培相关研究。

贵州位于中国西南部,植物资源丰富。近年来,随着调查区域的扩大及调查工作的深入,发现了很多贵州新分布类群,如洪氏半边莲 *Lobelia hongiana* Q. F. Wang & G. W. Hu、桂海木 *Guihaiothamnus acaulis* Lo 等^[1],表明贵州的维管植物仍有部分未被记录。悬钩子属 *Rubus* Linn. 是林奈在发表《植物种志》时建立,该属种类众多,全球现已超过 1400 种,我国有 208 种,其中约 66% 为我国特有种^[2-3],且西南地区是我国悬钩子属植物主要分布地区。悬钩子属植物果实可食用或酿酒,部分种类可提取栲胶,一些种类又可作药用,是一个具有重大开发潜力的类群^[4]。

三叶悬钩子 *Rubus delavayi* Franch. 果实可食用,酿酒;全株又可入药,有清热解毒、止痢、驱蛔之效,亦可以作为兽药用^[4-7]。郝芳芳^[8]等人试验表明三叶悬钩子提取物对 3 种肿瘤细胞体外生长具有较好的抑制作用。此外,三叶悬钩子还具有一定的抗炎作用,对炎症早期的水肿和渗出有明显的抑制作用^[9]。

1 材料与方法

我们在进行《贵州省水龙骨科植物的引种保育》等项目过程中,发现一种悬钩子属植物,经参考悬钩子属志书^[2-3,10],鉴定为三叶悬钩子,对比了《八大山自然保护区科学考察集》^[11]、《盘州市森林种子植物资源》^[12]、其他相关书籍^[13-14]以及近年来贵州新记录植物^[15-22]等资料后,确认三叶悬钩子为贵州植物新记录,这在一定程度上丰富了贵州的被子植物资料。

2 结果与分析

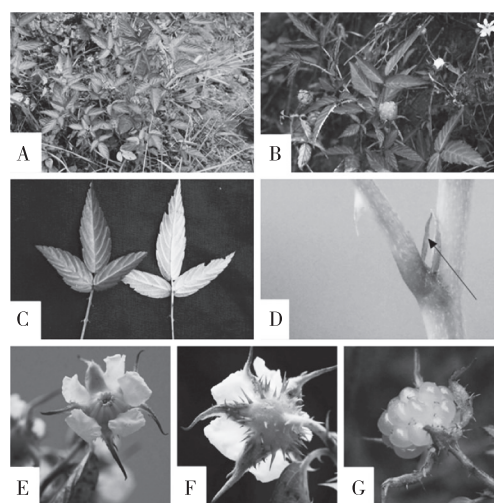
三叶悬钩子 *Rubus delavayi* Franch. 中国植物志 37, 10-102, 1985. *Flora of China* 9, 195-229, 2003.

直立矮小灌木,高 0.3 ~ 1 m;枝红褐色,圆柱形,无毛,具小皮刺。小叶 3 枚,披针形至狭披针形,顶端渐尖,基部宽楔形至圆形,两面无毛或下面沿主脉稍具柔毛及小皮刺,边缘具不整齐粗锯齿;叶柄长 2 ~ 3 cm,顶生小叶柄长 0.5 ~ 0.8 cm,侧生小叶无柄或近无柄,无毛或具疏柔毛,疏生小皮刺;托叶线形。花单生或 2 ~ 3 朵;具细柔毛或近无毛,疏生小

皮刺;苞片线形;花直径约 1 cm;花萼外具细柔毛,有稀疏小皮刺;萼片三角披针形,顶端长尾尖成长条形,在果期直立;花瓣倒卵形,白色,具细柔毛,基部具爪,比萼片短得多;花柱短于雄蕊,花柱与子房均无毛。果实球形,直径约 1 cm,橙红色,无毛;核小、具细皱纹。花期 5—6 月,果期 6—7 月。

原有分布:云南。生山坡杂木林下,海拔 2000 ~ 3000 m。在过去,它被认为是云南特有种。

贵州分布:贵州省水城区鸡场镇安居村高凉山,海拔 2084 m,如图 1 所示。凭证标本保存在贵州省植物园标本馆(标本号:202207003)。



A. 居群; B. 植株; C. 叶(左:正面,右:背面);
D. 托叶; E. 花; F. 花萼; G. 果实。

图 1 三叶悬钩子

三叶悬钩子生于杜鹃 *Rhododendron simsii* Planch. 灌丛中,伴生植物有亮叶桦 *Betula luminifera* H. Winkl.、云南杨梅 *Morella nana* (A. Chev.) J. Herb.、滇白珠 *Gaultheria leucocarpa* var. *yunnanensis* (Franchet) T. Z. Hsu & R. C. Fang、皂柳 *Salix wallichiana* Anderss.、绣线菊属 *Spiraea* sp.、华火绒草 *Leontopodium sinense* Hemsl.、旱茅 *Eramopogon delavayi* (Hack.) A. Camus、紫柄假瘤蕨 *Phymatopteris crenatopinnata* (C. B. Clarke) Pic. Serm., 毛轴蕨 *Pteridium revolutum* (Bl.) Nakai. 等。

3 讨论

三叶悬钩子在云南省的昭通市、曲靖市等地有自然分布^[7],本次发现的三叶悬钩子,位于贵州省六盘水市水城区,毗邻云南省宣威市(属曲靖市),

这可能意味着北盘江的地理隔离并没有阻断三叶悬钩子的自然扩张。三叶悬钩子在贵州的发现丰富了贵州种子植物的现有资料,说明三叶悬钩子分布于云贵高原西部,它可能是一个云贵高原特有种,但不宜再称其为云南特有种;同时,三叶悬钩子在西云贵高原究竟是如何起源与扩张,这在研究云贵高原的植物地理分布方面具备一定价值。三叶悬钩子的药用价值为贵州道地药材又增加一个新成员,作为可食用野生水果,它在悬钩子属种质资源的开发利用方面也具备一定的价值。

4 致谢

汤升虎同志在标本鉴定与写作过程中提供了许多帮助,我们谨在此表示衷心的感谢!

参考文献【REFERENCES】

- [1] 杨加文,何选泽,徐建,等. 贵州被子植物新资料[J]. 安徽大学学报(自然科学版),2021,45(2):95-98.
- [2] *Rubus* L. [DB/OL]. [2022-07-15]. <https://powo.science.kew.org/taxon/urn:lsid:ipni.org:names;30000199-2>.
- [3] LU L, BOUFFORD D E. *Rubus* [M]//WU C Y, RAVEN P H. Flora of China, Vol. 9. Beijing: Science Press, & St. Louis: Missouri Botanical Garden Press, 2003:269-285.
- [4] 中国植物志编辑委员会. 中国植物志:第三十七卷[M]. 北京:科学出版社,1985:10-102.
- [5] 李振杰. 三叶悬钩子和棠梨枝叶的化学成分及顺反苯丙烯酸衍生物的转化研究[D]. 昆明:云南大学,2016.
- [6] 郑玲,邓亮,龙飞. 三叶悬钩子的化学成分研究[J]. 药物分析杂志,2013,33(12):2104-2108.
- [7] 段泽虎. 中草药三叶悬钩子在中兽医临床上的应用[J]. 云南畜牧兽医,2001(1):38.
- [8] 郝芳芳,庄孝龙,郭美仙,等. 三叶悬钩子对3种肿瘤细胞体外生长的抑制作用[J]. 安徽农业科学,2012,40(21):10870-10872.
- [9] 秦攀,刘庆,张羽,等. 三叶悬钩子的抗炎作用初探[J]. 云南中医中药杂志,2008(9):41-42.
- [10] 贵州植物志编辑委员会. 贵州植物志:第七卷[M]. 成都:四川民族出版社,1989:21-155.
- [11] 朱军,付国祥,邓志宏,等. 八大山自然保护区科学考察集[M]. 北京:中国林业出版社,2013:153-154.
- [12] 李从瑞,李宗华. 盘州市森林种子植物资源[M]. 北京:中国林业出版社,2020:62-67.
- [13] 罗扬,邓伦秀. 贵州省维管植物编目[M]. 北京:中国林业出版社,2015.
- [14] 张群英. 贵州悬钩子属植物图鉴[M]. 贵阳:贵州科技出版社,2021.
- [15] 何选泽,徐建,袁茂琴,等. 贵州被子植物二新记录种[J]. 贵州科学,2021,39(5):14-16.
- [16] 黄郎,安明态,崔兴勇,等. 贵州植物分布新记录[J]. 种子,2020,39(9):66-69.
- [17] 李鹤,韦兴桥,张家才,等. 5种贵州种子植物新纪录[J]. 贵州林业科技,2022,50(2):62-64.
- [18] 李晓芳,郭应,李从瑞,等. 贵州种子植物新记录[J]. 贵州科学,2020,38(6):24-27.
- [19] 刘晓龙,王波,李姝臻,等. 贵州种子植物2新记录种[J]. 贵州科学,2021,39(4):22-23.
- [20] 王波,陆祥,黄春江,等. 贵州被子植物两新记录[J]. 贵州科学,2021,39(3):41-42.
- [21] 王波,孙庆文,王泽欢,等. 贵州5种植物地理分布新记录[J]. 贵州科学,2022,40(3):31-33.
- [22] 袁茂琴,黄凤燕,李晓芳,等. 贵州种子植物3新记录种[J]. 贵州科学,2020,38(4):31-32.

收稿日期:2022-07-21;修回日期:2022-08-03

基金项目:贵州水龙骨科植物引种保育研究(黔植园[2022]02号);国家科技基础资源调查专项资助项目(2017FY100100);贵州科学院省级科研专项资金项目(黔科院科专合字[2019]07号);贵州蕨类植物资源引种保育研究(黔科院科专合字[2019]07-3)号。

作者简介:何选泽(1993-),男,硕士,研究实习员,主要从事植物分类学研究。

▲通讯作者:杨加文(1983-),男,硕士,贵州独山人,高级工程师,主要从事植物资源、植物分类学研究。

黔产追风伞(狭叶落地梅)薄层色谱鉴别方法的研究*

何兰兰,黄颖,李军,姜特,马四补,张丽艳[▲]

(贵州中医药大学,贵州 贵阳 550025)

摘要: 目的:原标准项无薄层鉴别项,建立追风伞药材定性鉴别的薄层色谱方法,以期追风伞质量标准的建立提供参考。方法:以山奈酚和槲皮素为对照品,考察供试品的提取方法,提取溶剂,展开系统,检视波长,薄层板,温度和湿度等因素对追风伞薄层色谱条件的影响,确定追风伞药材的最佳薄层色谱条件。结果:采用薄层色谱硅胶 G 板,以山奈酚和槲皮素为对照品,75% 的乙醇为提取溶剂,加热回流 1 h,甲苯:乙酸乙酯:甲酸(5:3:1)为展开系统,以 3% AlCl_3 乙醇溶液为显色剂,置于 105 °C 电热恒温鼓风干燥箱中 5 min,于 365 nm 紫外光下检视,所得的薄层色谱图斑点清晰,分离度较好。结论:该方法简单可行,重现性好,结果可靠,可用于追风伞薄层色谱定性鉴别。

关键词: 追风伞,山奈酚,槲皮素,薄层色谱

中图分类号: R917 文献标识码: A 文章编号: 1003-6563(2023)03-0023-05

TLC identification method of *Lysimachia paridiformis* from Guizhou*

HE Lanlan, HUANG Ying, LI Jun, JIANG Te, MA Sibin, ZHANG Liyan[▲]

(Guizhou University of Traditional Chinese Medicine, Guiyang 550025, China)

Abstract: We established a TLC method for the qualitative identification of medicinal *Lysimachia paridiformis*, so as to provide reference for the establishment of the quality standard of *Lysimachia paridiformis*. Kaempferol and quercetin were used as the reference materials to investigate the extraction method, extraction solvent, and developing system, as well as the effect of wavelength, thin layer plate, temperature and humidity on the TLC conditions. The best TLC conditions were obtained as follows: silica gel G plate was adopted; 75% ethanol was used as the extraction solvent; heated reflux for 1 h; toluene, ethyl acetate and formic acid (5:3:1) were used as the developing system; 3% AlCl_3 ethanol solution was used as the chromogenic reagent; the TLC plate was placed in the 105 °C drying oven for 5 min. The TLC was examined under 365 nm UV light. The spots were clear and the separation effect was good. The method is simple, feasible, reproducible and reliable, and can be used for the qualitative identification of *Lysimachia paridiformis* by TLC.

Keywords: *Lysimachia paridiformis*, kaempferol, quercetin, thin layer chromatography

追风伞为报春花科植物狭叶落地梅(*Lysimachia paridiformis* Franch. Var. *Stenophylla* Franch)和落地梅(*Lysimachia paridiformis* Franch)的全草,是贵州省苗族常用苗药之一,苗药名为“科土欧”(贵州黔东南州)^[1],始载于《贵州民间方药集》,具有祛风通络、活血止痛之功效,用于治疗风湿痹痛、四肢拘挛、半身不遂、小儿惊风、跌仆、骨折等,追风伞主要分布于

贵州、云南、四川等地,而狭叶落地梅主产在贵州^[2-5]。目前,已从追风伞药材中分离出了黄酮类、萜类等化合物,主要以黄酮类为主^[6-7]。

追风伞现载于 2003 版《贵州省中药材、民族药材质量标准》,该标准记载内容仅有性状及显微鉴别等^[8],无法满足该药材在市场生产流通中对其质量控制的需求,亟需增加定性、定量等鉴别指标。本

文参考 2020 版《中国药典》第四部通则(0502)薄层色谱法^[9],及李小峰^[10]等对落地梅与狭叶落地梅的药材鉴定,对追风伞药材进行 TLC 鉴别。以山奈酚和槲皮素为对照品,从供试品溶液制备、展开剂优化、方法耐用性等方面进行了系统考察,建立了专属性强、耐用性良好的追风伞定性鉴别方法,以期对追风伞质量标准的建立提供参考。

1 仪器与试药

1.1 仪器

XS205 电子分析天平(瑞士梅特公司);KQ-100E 超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);HH-4 数显恒温水浴锅(常州普天仪器制造有限公司);101-1AB 电热鼓风干燥箱(天津市泰斯特仪器有限公司);ZF1-1N 多功能紫外分析仪(上海嘉鹏科技有限公司)。

1.2 试剂

乙醇(分析纯,天津市北辰方正试剂有限公司,批号:20210202);乙酸乙酯(分析纯,天津市大茂化学试剂有限公司,批号:20170901);60~90 沸程石油醚(分析纯,天津市富宇精细化工有限公司,批号:20190812); AlCl_3 (分析纯,天津市大茂化学有限公司,批号:20171101);甲酸(分析纯,天津市富宇精细化工有限公司,批号:20150816);甲苯(分析纯,成都化学试剂有限公司,批号:19971112);山奈酚对照品(中国药品生物制品检定所,批号:110861-200303);槲皮素对照品(中国药品生物制品检定所,批号:100081-200406);甲酸甲酯(分析纯,天津市大茂化学试剂有限公司,批号:20180801);硅胶 G 板(青岛海洋化工有限公司,批号:20181030);追风伞对照药材;实验用蒸馏水;盐酸等。

1.3 实验药材

15 批追风伞药材由国药集团同济堂(贵州)制药有限公司提供,药材经贵州中医药大学植物栽培教研室魏升华教授鉴定为报春花科植物狭叶落地梅(*Lysimachia paridiformis* Franch.)的全草。1-15 批次分别用 S1-S15 表示,药材信息见表 1。

表 1 追风伞药材产地信息一览表

批次	产地	批号
S1	贵州遵义	20200601
S2	贵州遵义	20200602
S3	贵州遵义	20200603
S4	贵州遵义	20200604
S5	贵州遵义	20200605
S6	贵州贵阳	20200606
S7	贵州贵阳	20200607
S8	贵州贵阳	20200608
S9	贵州贵阳	20200609
S10	贵州毕节	20200610
S11	贵州毕节	20200611
S12	贵州毕节	20200612
S13	贵州毕节	20200613
S14	贵州遵义	20200614
S15	贵州毕节	20200615

2 方法与结果

2.1 溶液的配制

2.1.1 对照品溶液的配制

分别称取山奈酚、槲皮素对照品和追风伞对照药材适量,分别置 5 mL 容量瓶中,加 75% 乙醇溶液定容至刻度,制成浓度各为 0.1 mg/mL 的对照品溶液。

2.1.2 供试品溶液的制备

精密称取追风伞 5.0 g,置 250 mL 锥形瓶中,加入 75% 乙醇溶液 100 mL,加热回流 1 h,过滤,滤液蒸干,残渣加 50 mL 水溶解,过滤,滤液用石油醚萃取 2 次,每次 25 mL,弃去石油醚层,水层加 10% 盐酸溶液 20 mL,80 °C 水浴 1 h,用乙酸乙酯萃取 2 次,每次 25 mL,弃去 10% 盐酸溶液层,合并乙酸乙酯层,水浴挥干,残渣加 75% 乙醇溶液 1 mL 溶解,制得追风伞供试品溶液。

2.1.3 3% 氯化铝乙醇溶液的制备

精密称取 3.0 g AlCl_3 ,置 100 mL 容量瓶中,先用适量乙醇溶解后,再用乙醇定容至刻度。

2.2 薄层显色方法

分别吸取适量山奈酚和槲皮素对照品溶液、追风伞对照药材及追风伞供试品溶液,点于同一硅胶 G 薄层板上,以甲苯:乙酸乙酯:甲酸(5:3:1)为展开剂展开,取出薄层板,待其稍干燥,喷以 3% AlCl_3 乙醇溶液显色,置于 105 °C 电热恒温鼓风干燥箱中 5 min,取出冷却后,在 365 nm 的紫外光下检视。

2.3 薄层色谱条件优化

2.3.1 提取方法考察

精密称取追风伞粉末 5.0 g,共 3 份,置 250 mL 的锥形瓶中,加入 75% 乙醇溶液 100 mL,分别采用加热回流 1 h、超声 1 h、超声 30 min 后继续加热回流 30 min 等 3 种不同的方式提取后,按“2.1.2”项下制备成追风伞供试品溶液。分别吸取山奈酚和槲皮素对照品溶液、追风伞对照药材及 3 种不同提取方式制备的供试品溶液,按照“2.2”项下进行检视。结果表明,对照品、对照药材与供试品溶液在相同位置都能呈现相同颜色的荧光斑点,其中超声所呈现斑点相对其他两种提取方法较小,回流和超声加回流两种方法的斑点差异较小,为方便实验操作,故选择回流提取方法。结果见图 1。

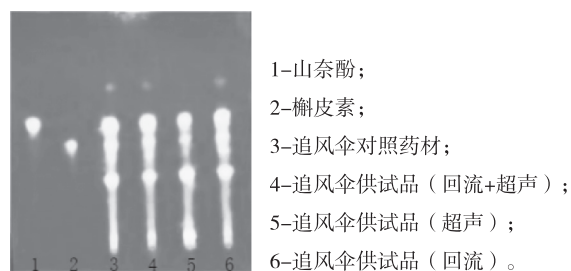


图 1 不同提取方法考察结果

2.3.2 展开系统的考察

展开系统 1:甲苯:甲酸甲酯:甲酸(10:8:1);
展开系统 2:石油醚:乙酸乙酯:甲酸(10:7:1);
展开系统 3:甲苯:乙酸乙酯:甲酸(5:3:1)。

取适量对照品、对照药材及供试品溶液,分别点于同一硅胶 G 板上,分别在 3 个展开系统中展开,按“2.2”项下,在 365 nm 紫外光下检视。结果如图 2 所示,展开系统 2 中山奈酚和槲皮素展开效果不好;对照品、对照药材与供试品在展开系统 1 和 3 中

均呈现清晰斑点,展开效果较好,相比于展开系统 1,展开系统 3 中各斑点的 R_f 值更好,故以展开系统 3 为主要展开剂。

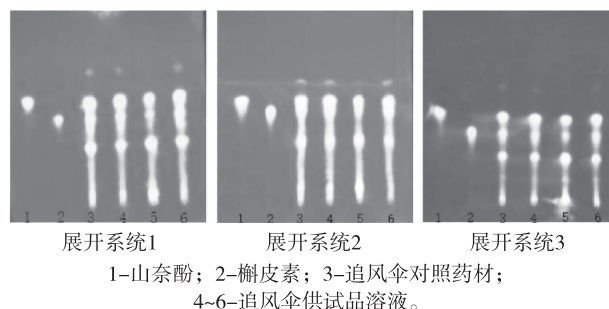


图 2 不同展开系统考察结果

2.3.3 供试品提取溶剂的考察

精密称取追风伞粉末 5.0 g,置 250 mL 锥形瓶中,分别加 25%、50%、75% 和 90% 乙醇溶液 100 mL,按“2.1.2”项下制备成供试品溶液,按“2.2”项下显色,在 365 nm 紫外光下检视。结果表明,75% 乙醇比其他提取溶剂所呈现的斑点较为清晰,更利于追风伞药材薄层鉴别,故选用 75% 乙醇为提取溶剂,结果见图 3。

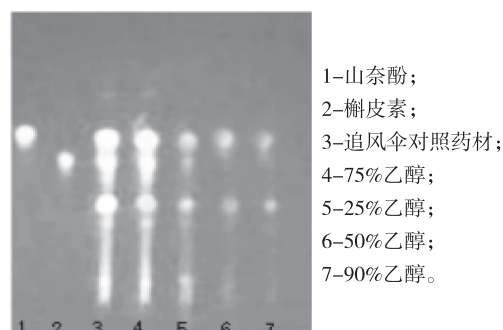


图 3 不同浓度提取溶剂的追风伞全草 TLC 色谱图实验结果

2.3.4 不同波长的考察

取追风伞药材粉末 5.0 g,按“2.1.2”项下制备为追风伞供试液,与相应对照品和对照药材点于两块硅胶 G 板上,按照“2.2”项下显色,分别在 254 nm、365 nm 紫外光下检视。结果表明,两种紫外光下,365 nm 紫外光所呈现斑点更为清晰,故选用 365 nm,结果见图 4。

2.4 耐用性的考察

2.4.1 温度的考察

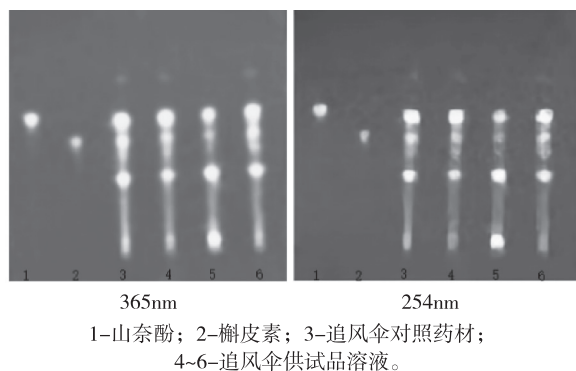


图 4 254nm 和 365nm 紫外光下考察结果

取追风伞药材粉末 5.0 g, 按“2.1.2”项下制备追风伞供试液, 以甲苯: 乙酸乙酯: 甲酸(5:3:1)为展开剂, 分别于不同温度(10℃、24℃、40℃)下饱和展开, 按照“2.2”项下显色检视。结果表明, 不同温度下各斑点无明显差异, 故温度对追风伞薄层鉴别无较大影响, 结果见图 5。

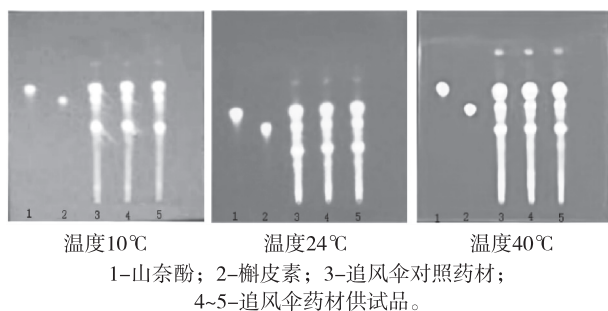


图 5 不同温度考察结果图

2.4.2 展开湿度的考察

取追风伞药材粉末 5.0 g, 按“2.1.2”项下制备追风伞供试液, 以甲苯: 乙酸乙酯: 甲酸(5:3:1)为展开剂, 分别于不同湿度(20%、47%、88%)下饱和展开, 按“2.2”项下显色检视。结果表明, 不同湿度下斑点无明显差异, 故湿度对追风伞薄层鉴别无较大影响, 结果见图 6。

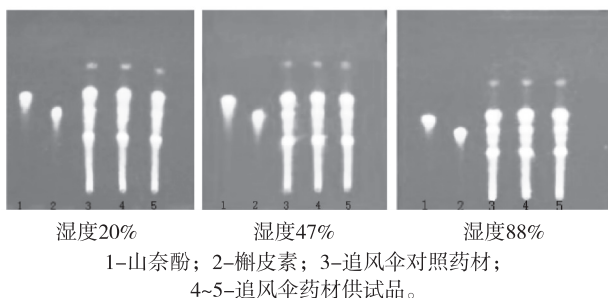


图 6 不同湿度考察结果图

2.4.3 不同厂家薄层板的考察

取供试品溶液, 分别点于自制及两种不同厂家薄层硅胶 G 板上, 以甲苯: 乙酸乙酯: 甲酸(5:3:1)为展开剂展开, 按“2.2”项下显色检视。结果表明, 自制板斑点分离效果较差, 其余两厂家的薄层硅胶 G 板对追风伞薄层鉴别无较大影响, 结果见图 7。

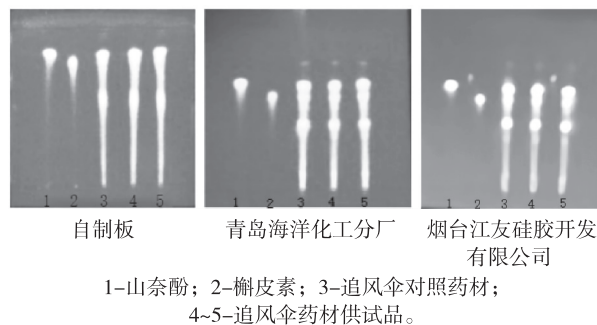


图 7 不同厂家硅胶板考察结果图

2.5 薄层色谱条件的确定

追风伞 5.0 g, 75% 乙醇溶液, 加热回流 1 h, 过滤, 滤液蒸干, 溶解, 过滤, 石油醚萃取 2 次, 弃去石油醚层, 水层加 10% 盐酸溶液, 80℃ 水浴, 乙酸乙酯萃取 2 次, 弃去 10% 盐酸溶液层, 合并乙酸乙酯层, 水浴挥干, 残渣用 75% 乙醇溶液溶解, 制得追风伞供试品溶液, 点样, 以甲苯: 乙酸乙酯: 甲酸(5:3:1)为展开系统, 以 3% AlCl_3 乙醇溶液为显色剂, 置于 105℃ 电热恒温鼓风干燥箱中 5 min, 于 365 nm 的紫外光下检视。

2.6 15 批追风伞 TLC 鉴别

取 15 批追风伞药材粉末各 5.0 g, 按“2.1.2”项下制备, 制得 15 批次追风伞供试品溶液, 按“2.2”项下显色检视。结果表明, 15 批追风伞药材供试品与山奈酚、槲皮素对照品和追风伞对照药材在相同位置呈相同颜色的斑点。结果见图 8。

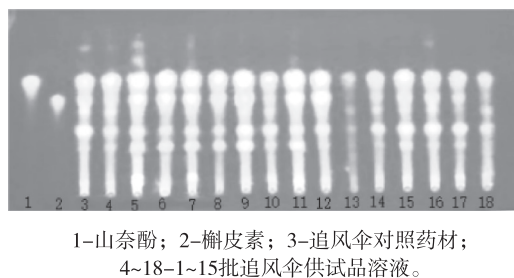


图 8 15 批次追风伞 TLC 鉴定结果图

3 讨论

本文分别考察了超声、加热回流和超声结合回流三种提取方式,结果显示超声所呈现斑点相对其他两种提取方法较小,其可能是加热回流能使山奈酚和槲皮素的提取率增加;分别比较了不同展开系统,结果表明甲苯:甲酸甲酯:甲酸(10:8:1)和甲苯:乙酸乙酯:甲酸(5:3:1)展开的斑点清晰,分离度较好,而甲苯:乙酸乙酯:甲酸(5:3:1)各斑点的 R_f 值更好,与李小峰等^[10]相比,弥补了其方法的不足;在不同波长下检视,发现在 365 nm 紫外光所呈现斑点更为清晰,主要原因可能是在该条件下提取出的药材成分在 365 nm 紫外光下有更强的吸收;本文考察了不同温度、湿度,不同厂家薄层板,结果发现斑点无明显差异,说明该方法受温度湿度的影响不大,该方法耐用性较好。

15 批次追风伞 TLC 鉴定结果图表明,15 批次追风伞都含有山奈酚和槲皮素,其不同产地的山奈酚和槲皮素含量有差异,与李胜华等^[6]报道一致,与李小峰等^[10]相比,结果基本一致,两者图谱中都含有山奈酚,本文从图谱中可见与槲皮素 R_f 值的位置上,且有相同荧光的斑点,但李小峰等表明与槲皮素有相同的斑点,但荧光不同,与之相比,本文通过 15 批次药材进行验证更有说服力。

2003 版《贵州省中药材、民族药材质量标准》,该标准收载追风伞内容仅有性状及显微鉴别等,无法满足该药材在市场生产流通中对其质量控制需求。本文参考 2020 版《中国药典》第四部通则(0502)薄层色谱法及相关文献,建立追风伞薄层鉴别方法,确定以山奈酚和槲皮素为对照品,75%乙醇为提取溶剂,加热回流 1 h,甲苯:乙酸乙酯:甲酸(5:3:1)为展开系统,以 3% AlCl_3 乙醇溶液为显

色剂,置于 105 ℃ 电热恒温鼓风干燥箱中 5 min,于 365 nm 的紫外光下检视,所得薄层色谱图斑点清晰,分离度较好,易于检出,重现性好。

参考文献【REFERENCES】

- [1] 汪毅. 黔本草:第一卷[M]. 贵阳:贵州科技出版社,2015.
- [2] 国家中医药管理局中华本草编委会. 中华本草:苗药卷[M]. 贵阳:贵州科技出版社,2005.
- [3] 邱德文,杜江. 中华本草:苗药卷[M]. 贵阳:贵州科技出版社,2005.
- [4] 贵州省药品监督管理局. 贵州省中药材、民族药材质量标准[S]. 贵阳:贵州科技出版社,2003:290.
- [5] 李煦照,张帅男. 追风伞化学成分与药理作用的研究进展及治疗潜能的预测分析[J]. 时珍国医国药,2021,32(3):708-711.
- [6] 李胜华,向秋玲. 狭叶落地梅的化学成分研究[J]. 中草药,2010,41(6):881-883.
- [7] 魏金凤,陈琳,王微,等. 落地梅化学成分研究[J]. 中药材,2013,36(7):1096-1099.
- [8] 贵州省药品监督管理局. 贵州省中药材、民族药材质量标准[S]. 贵阳:贵州科技出版社,2003:290.
- [9] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典:四部[S]. 北京:中国医药科技出版社,2020:59.
- [10] 李小峰,宋良科,谢娟,等. 落地梅与狭叶落地梅的药材鉴定与主要化学组分的含量测定[J]. 特产研究,2008,30(4):63-65.

收稿日期:2022-07-12;修回日期:2022-07-12

基金项目:贵州省科技计划项目(黔科合后补助[2020]3003);贵州中医药大学科研创新和探索专项(2019YFC171250102)。

作者简介:何兰兰,女,硕士研究生,主要从事中药及民族药质量控制与新药研究。

▲通讯作者:张丽艳,女,教授,主要从事中药及民族药质量控制与新药研究。

黔产追风伞总黄酮含量测定*

姜 特, 黄 颖, 李 军, 何兰兰, 马四补, 张丽艳[△]

(贵州中医药大学, 贵州 贵阳 550025)

摘 要: **目的:** 优选追风伞中总黄酮的提取工艺, 建立追风伞总黄酮含量测定方法, 测定贵州不同产地追风伞药材中总黄酮的含量。**方法:** 以芦丁为对照品, 采用紫外-分光光度计法, 测定不同产地追风伞药材中总黄酮的含量。**结果:** 根据单因素试验确定了总黄酮的最佳提取工艺, 以 50% 乙醇作为提取溶剂, 回流提取 30 min, 在 500 nm 波长下所得的总黄酮含量最高。测得 15 批追风伞中总黄酮含量在 2.606% ~ 5.670% 之间, 平均值为 4.389%。**结论:** 优选的提取工艺稳定可行, 该方法操作简单、重复性好, 可为追风伞药材质量标准的制定提供参考。

关键词: 追风伞, 总黄酮, 含量测定, 质量标准

中图分类号: R917 文献标识码: A 文章编号: 1003-6563(2023)03-0028-05

Determination of total flavonoids in *Lysimachia paridiformis* from Guizhou*

JIANG Te, HUANG Ying, LI Jun, HE Lanlan, MA Sibin, ZHANG Liyan[△]

(Guizhou University of Traditional Chinese Medicine, Guiyang 550025, China)

Abstract: The extraction process of *Lysimachia paridiformis* was optimized, and a method for the determination of the total flavonoids in *Lysimachia paridiformis* was established to determine the total flavonoids in medicinal *Lysimachia paridiformis* from different producing areas in Guizhou. Using rutin as the reference material, the total flavonoids content in *Lysimachia paridiformis* was determined by ultraviolet spectrophotometry. The optimum extraction process of total flavonoids was determined by single factor tests as follows: the extraction solvent was 50% ethanol, and the reflux extraction time was 30 min. The maximum content of total flavonoids was obtained at 500 nm wavelength. The total flavonoids in the 15 batches of *Lysimachia paridiformis* was 2.606% to 5.670%, with an average of 4.389%. The optimized extraction process is stable and feasible, and the method is simple to operate and has good repeatability, which can provide reference for the formulation of the quality standard of medicinal *Lysimachia paridiformis*.

Keywords: *Lysimachia paridiformis*, total flavonoids, content determination, quality standard

追风伞为报春花科植物狭叶落地梅(*Lysimachia paridiformis* Franch. Var. *Stenoplla* Franch) 和落地梅(*Lysimachia paridiformis* Franch) 的全草, 分布于湖北、湖南、广东、广西、四川、贵州、云南等地^[1-2], 具有祛风通络、活血止痛之功效, 用于治疗风湿痹痛、四肢拘挛、半身不遂、小儿惊风、跌仆、骨折^[1-4]等。在贵州作为苗药使用, 始载于《贵州民间方药集》, 苗药名为“科土欧”(贵州黔东南州)^[5]。追风伞现载于 2003 版《贵州省中药材、民族药材质量标准》,

且仅记录了形状和显微鉴别, 并没有可以反映追风伞质量的相关指标, 无法对其进行质量评价。

追风伞的主要成分为黄酮类、甾醇类、脂肪酸类及挥发油类化合物^[6-9], 其中黄酮类化合物也是珍珠菜属植物的主要活性成分之一^[10]。研究表明, 追风伞黄酮可抗氧化、抗风湿、抗炎^[11]。在淫羊藿、头花蓼等苗药中黄酮已作为该药材的质量评价指标之一^[12-13]。因此, 黄酮类成分可作为追风伞药材质量评价的指标之一。

黔产追风伞药材主要来源于报春花科植物狭叶落地梅(*Lysimachia paridiformis* Franch. Var. *Stenoplla* Franch.),因此本研究考察了贵州省贵阳、遵义、毕节15批药材的总黄酮提取工艺,采用紫外-可见分光光度法测定了15批追风伞总黄酮含量,旨在为追风伞药材的质量控制及贵州民族药特色产业的可持续发展研究与应用提供参考。

1 材料与试药

1.1 仪器

KQ5200DE 超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);BSG-24 型电热恒温水浴锅(上海一恒科学仪器有限公司);XSE105DU 型十万分之一电子分析天平(瑞士梅特公司);UV-2501PC 可见-紫外分光光度计(日本岛津公司);HH-4 数显恒温水浴锅(常州普天仪器制造有限公司)。

1.2 试药

芦丁对照品(批号:10080-2018,购于中国药品检定研究院);甲醇(分析纯,天津市北辰方正试剂有限公司,批号:20210601);乙醇(分析纯,天津市北辰方正试剂有限公司,批号:20210202);亚硝酸钠、硝酸铝、氢氧化钠(分析纯,国药集团化学试剂有限公司,批号:20210102,20210612,20210102);纯净水。本实验采用的追风伞样品来源信息见表1。追风伞药材由国药集团同济堂(贵州)制药有限公司提供,药材经贵州中医药大学植物栽培教研室魏升华教授鉴定为报春花科植物狭叶落地梅(*Lysimachia paridiformis* Franch. Var. *Stenoplla* Franch.)的全草。

表1 15 追风伞样品来源

编号	产地	批号	编号	产地	批号
S1	贵州遵义	20200601	S9	贵州贵阳	20200609
S2	贵州遵义	20200602	S10	贵州毕节	20200610
S3	贵州遵义	20200603	S11	贵州毕节	20200611
S4	贵州遵义	20200604	S12	贵州毕节	20200612
S5	贵州遵义	20200605	S13	贵州毕节	20200613
S6	贵州贵阳	20200606	S14	贵州遵义	20200614
S7	贵州贵阳	20200607	S15	贵州毕节	20200615
S8	贵州贵阳	20200608			

2 方法与结果

2.1 溶液的制备

供试品溶液制备:精密称取追风伞粉末1.0 g,精密加入50%乙醇溶液20 mL,回流30 min,过滤,即得追风伞供试品溶液。

对照品溶液制备:精密称取芦丁对照品52.00 mg,置100 mL容量瓶中,用甲醇定容至刻度,得浓度为0.520 mg/mL的对照品溶液。

2.2 显色条件

精密吸取上述供试品溶液0.5 mL,置25 mL容量瓶中,加入5%亚硝酸钠溶液1.0 mL,混匀,放置6 min;加入10%硝酸铝溶液1.0 mL,混匀,放置6 min;加入4%氢氧化钠溶液10.0 mL,混匀,放置10 min后加水至刻度线,摇匀,离心1 h(4000 r/min),以相应试剂为空白,于紫外-可见分光光度计500 nm波长下检测,测定其吸光度。

2.3 检测波长确定

精密量取芦丁对照品溶液5 mL,置25 mL容量瓶中,按“2.2”项下显色,于紫外-可见分光光度计300~800 nm处进行全波长扫描。结果显示,对照品溶液在波长500 nm左右吸收峰值较大,根据查阅相关文献,最终确定总黄酮含量测定波长为500 nm。结果见图1。

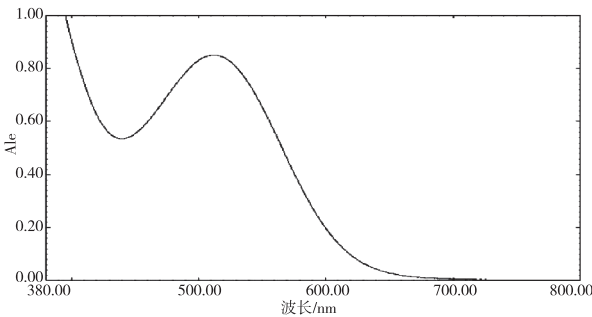


图1 芦丁对照品溶液300~800 nm波长扫描图

2.4 提取溶剂的考察

精密称取追风伞粉末1.0 g,共12份,分别精密加入甲醇、乙醇、30%乙醇、50%乙醇、70%乙醇、90%乙醇各20 mL,按“2.1”项下供试品溶液制备,显色后于500 nm波长下检测。结果表明,以50%乙醇溶液作为供试品提取溶剂,总黄酮含量最高,故选择50%乙醇溶液作为追风伞总黄酮含量测定提取溶剂。

表 2 不同提取溶剂考察结果

序号	称样量 /g	溶剂	浓度 /(mg/mL)	含量 /(mg/g)	平均值 /(mg/g)
1	1.003	甲醇	0.03229	32.193	32.317
	1.004		0.03257	32.440	
2	1.006	乙醇	0.02023	20.109	20.184
	1.004		0.02034	20.259	
3	1.003	30% 乙醇	0.02758	27.498	27.435
	1.005		0.02751	27.373	
4	1.006	50% 乙醇	0.04211	41.859	41.727
	1.009		0.04197	41.596	
5	1.001	70% 乙醇	0.04132	41.279	40.979
	1.002		0.04076	40.679	
6	1.008	90% 乙醇	0.03612	35.833	35.804
	1.001		0.03581	35.774	

2.5 提取时间的考察

精密称取追风伞粉末 1.0 g,共 8 份,分别精密加入 50% 乙醇 20 mL,按“2.1”项,分别提取 25 min、30 min、45 min、60 min,显色后在 500 nm 波长下检测。结果表明,提取时间为 30 min 时,测得的总黄酮含量较大,故选择 30 min 作为供试品提取时间。

表 3 不同提取时间考察结果

序号	称样量 /g	时间 /min	浓度 /(mg/mL)	含量 /(mg/g)	平均值 /(mg/g)
1	1.006	25	0.03988	39.642	39.786
	1.003		0.04005	39.930	
2	1.006	30	0.04068	40.437	40.348
	1.008		0.04058	40.258	
3	1.001	45	0.03668	36.643	36.277
	1.005		0.03609	35.910	
4	1.008	60	0.03906	38.750	38.460
	1.005		0.03836	38.169	

2.6 供试品溶液提取方法的考察

精密称取追风伞粉末 1.0 g,共 6 份,精密加入 50% 乙醇溶液 20 mL,按“2.1”项,分别采用超声、回流、静置三种方式提取,显色后在 500 nm 波长下检测。结果表明,回流和超声两种方法提取供试品测得的总黄酮含量较高,且差异不明显,为实验操作简便,故以回流作为供试品溶液提取方法。结果见表 4。

表 4 不同提取方法的考察

序号	称样量 /g	提取方法	浓度 /(mg/mL)	含量 /(mg/g)	平均值 /(mg/g)
1	1.005	静置	0.02973	29.582	30.030
	1.003		0.03057	30.479	
2	1.006	超声	0.03835	38.121	38.503
	1.005		0.03908	38.886	
3	1.004	回流	0.04543	45.249	44.885
	1.002		0.04461	44.521	

2.7 方法学考察

2.7.1 线性关系

精密称取芦丁对照品 52.00 mg,置 100 mL 容量瓶中,加甲醇定容至刻度,制成 0.520 mg/mL 的芦丁对照品溶液,备用。

分别精密吸取芦丁对照品溶液 0.5 mL、1.5 mL、2 mL、3 mL、5 mL、6 mL 置 25 mL 容量瓶中,按照“2.2”项下显色后测定吸光度,以芦丁对照品的浓度为横坐标(X),吸光度为纵坐标(Y)绘制标准曲线。结果表明,在 0.0104 ~ 0.1248 mg/mL 范围内,吸光度值 Y 与对照品的质量浓度 X 线性关系良好。 $Y=13.259X+0.001, R^2=0.9996$ 。

表 5 线性考察

序号	浓度/(mg/mL)	吸光度
1	0.0104	0.13991
2	0.0312	0.41014
3	0.0416	0.55795
4	0.0624	0.83318
5	0.104	1.35873
6	0.1248	1.6702

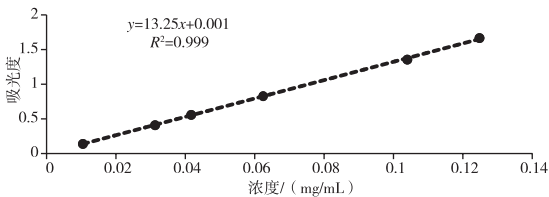


图 2 芦丁线性考察图

2.7.2 精密度

精密吸取 0.0416 mg/mL 的芦丁对照品溶液 0.5 mL,共 6 份,显色后于 500 nm 波长下检测,计算吸光度的 RSD 值。结果表明,其吸光度平均值为 0.5033、 RSD 值为 0.30%,表明该仪器具有较好的精密度。

表 6 精密度试验结果 (n=6)

序号	浓度/(mg/mL)	吸光度	RSD/%
1	0.0416	0.50542	0.30
2		0.50375	
3		0.50266	
4		0.50365	
5		0.50092	
6		0.50381	

2.7.3 稳定性

精密称取追风伞粉末 1.0 g,按“2.1”项下供试品溶液制备,显色后分别在 0 min、10 min、20 min、30 min、40 min、50 min、60 min 时测定其吸光度,计算其 RSD 值。结果表明,样品吸光度的平均值为 0.54220,RSD 为 1.45%,说明该样品在 60 min 内稳定性较好。

表 7 稳定性考察

序号	称样量/g	时间/min	吸光度	RSD/%
1	1.004	0	0.55161	1.45
2	1.003	10	0.54941	
3	1.002	20	0.54742	
4	1.003	30	0.53398	
5	1.003	40	0.5416	
6	1.004	50	0.5408	
7	1.003	60	0.53061	

2.7.4 重复性

精密称取追风伞粉末 1.0 g,共 6 份,按“2.1”项下供试品溶液制备,显色后测定其浓度,计算其含量和 RSD 值。结果表明,样品中总黄酮含量的平均值为 45.477 mg/g,RSD 为 1.74%,说明该方法的重复性良好。

2.7.5 加样回收试验

精密称取追风伞 0.5 g,置 50 mL 容量瓶中,共 6 份,分别精密加入芦丁对照品 22.60 mg,按“2.1”项下供试品溶液制备,显色后测定,计算其回收率及 RSD 值。结果表明,芦丁对照品的平均回收率为 100.24%,RSD 为 2.77%,满足实验要求。

表 8 重复性考察

序号	称样量/g	浓度/(mg/mL)	含量/(mg/g)	RSD/%
1	1.0032	0.04693	46.780	1.74
2	1.0036	0.04581	45.646	
3	1.0027	0.04588	45.756	
4	1.0034	0.04548	45.326	
5	1.0036	0.04494	44.779	
6	1.0013	0.04463	44.572	

表 9 加样回收率试验

序号	称样量/g	已知量/mg	加入对照品量/mg	浓度/(mg/mL)	测得量/mg	回收率/%	平均回收率/%	RSD/%
1	0.5002	22.672	22.62	0.04614	46.14	103.75	100.24	2.77
2	0.5001	22.668	22.63	0.04577	45.77	102.09		
3	0.5004	22.681	22.62	0.04571	45.71	101.81		
4	0.5006	22.690	22.64	0.04479	44.79	97.61		
5	0.5002	22.672	22.60	0.04451	44.51	96.63		
6	0.5003	22.677	22.62	0.0452	45.20	99.57		

2.7.6 15 批追风伞中总黄酮含量测定

精密称取 15 批追风伞粉末 1.0 g,每批次 2 份,按“2.1”项下供试品溶液制备,显色后检测,计算每批追风伞中总黄酮的含量。结果表明,15 批追风伞药材中总黄酮含量范围在 2.606%~5.670%之间,平均值为 4.389%。由 15 批实测结果可知,各批次间总黄酮含量存在差异,其中第 15 批次最高为 5.670%,第 14 批最低为 2.606%,分析不同产地、采收期等差异对追风伞中总黄酮含量有较大的影响。结果见表 10。

表 10 15 批追风伞中总黄酮含量测定

批次	称样量/g	浓度/(mg/mL)	含量/%	平均值/%
S1	1.005	0.04925	4.900	4.886
	1.003	0.04886	4.871	
S2	1.005	0.03894	3.875	3.858
	1.002	0.0385	3.842	
S3	1.006	0.05077	5.047	5.019
	1.005	0.05017	4.992	
S4	1.006	0.04904	4.875	4.867
	1.003	0.04873	4.858	
S5	1.002	0.03924	3.916	4.006
	1.001	0.04099	4.095	
S6	1.008	0.04403	4.368	4.366
	1.007	0.04395	4.364	
S7	1.006	0.05588	5.555	5.524
	1.007	0.05532	5.494	
S8	1.003	0.03425	3.415	3.415
	1.001	0.03419	3.416	
S9	1.001	0.04120	4.116	4.101
	1.003	0.04099	4.087	
S10	1.006	0.05125	5.094	5.078
	1.005	0.05086	5.061	

续表 10

批次	称样量/g	浓度/(mg/mL)	含量/%	平均值/%
S11	1.003	0.04161	4.149	4.164
	1.005	0.04201	4.180	
S12	1.008	0.04164	4.131	4.120
	1.004	0.04125	4.109	
S13	1.007	0.04191	4.162	4.152
	1.005	0.04162	4.141	
S14	1.003	0.02634	2.626	2.606
	1.003	0.02594	2.586	
S15	1.008	0.05725	5.680	5.670
	1.003	0.05678	5.661	

3 讨论

本实验采用紫外-分光光度计法,以芦丁为对照品,测得 15 批追风伞中总黄酮含量在 2.606% ~ 5.670% 之间,平均值为 4.389%。结果表明不同产地与不同批次之间的总黄酮含量差异较大,而样品 S8 和样品 S15 中总黄酮含量较平均值低。刘趣^[14]采用 $\text{NaNO}_2\text{-Al}(\text{NO}_3)_3\text{-NaOH}$ 比色法测得 10 批贵州不同产地追风伞药材中总黄酮含量在 1.78% ~ 9.43% 之间,平均值为 4.160%。其中贵州省贵阳市样品的总黄酮含量最低(1.78%);雷山县样品的总黄酮含量最高(9.43%)。通过对比发现追风伞黄酮均值含量在 4% 左右,本实验总黄酮含量差值较小,刘趣测得的总黄酮含量差异较大,造成这种差异的原因可能与样品的栽培技术、土壤条件及采收时间等有关。

目前从追风伞中分离得到:木犀草素,木犀草素-4'-O- β -D-葡萄糖苷,刺槐素-7-O- β -D-葡萄糖苷,杨梅树皮素,柚皮素,芦丁,刺槐素,槲皮素,槲皮素-3-O- β -D-葡萄糖苷,山柰酚-3-O- β -D-葡萄糖苷,异鼠李素-3-O- β -D-葡萄糖苷^[6]等黄酮类成分。有学者采用 HPLC 法测定了追风伞提取物中芦丁、异鼠李素-3-O- β -D-葡萄糖苷、木犀草素和刺槐素的含量,且快速、准确、重复性好^[15],为追风伞的质量控制提供了一定的参考,但标识性成分仍需要进一步探索。

4 结论

通过对波长、提取溶剂、提取时间以及提取方法

的考察,最终确定测定条件为:以 50% 的乙醇作为供试品提取溶剂,在回流条件下提取 30 min,在 500 nm 波长下所得的总黄酮含量最佳。该方法操作简单可行,提取效率高,可为追风伞中总黄酮的提取工艺提供参考,致力于追风伞的进一步发展研究。

参考文献【REFERENCES】

- [1] 国家中医药管理局中华本草编委会. 中华本草: 苗药卷[M]. 贵阳: 贵州科技出版社, 2005.
- [2] 邱德文, 杜江. 中华本草: 苗药卷[M]. 贵阳: 贵州科技出版社, 2005.
- [3] 贵州省药品监督管理局. 贵州省中药材、民族药材质量标准[S]. 贵阳: 贵州科技出版社, 2003: 290.
- [4] 张水国, 何顺志. 贵州珍珠菜属药用植物的种类与分布[J]. 世界科学技术, 2005, 7(5): 59-62.
- [5] 汪毅. 黔本草: 第一卷[M]. 贵阳: 贵州科技出版社, 2015.
- [6] 张援虎, 何丽, 关焕玉, 等. 追风伞中黄酮类成分的研究[J]. 中国中药杂志, 2010, 35(14): 1824-1826.
- [7] 张援虎, 张吉明, 唐丽佳, 等. 狭叶落地梅化学成分的研究[J]. 时珍国医国药, 2010, 21(3): 584-585.
- [8] 向秋玲. 追风伞的化学成分研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2007.
- [9] 周欣, 梁光义, 王道平, 等. 追风伞挥发油的化学成分研究[J]. 色谱, 2002, 20(3): 286-288.
- [10] 常海涛, 孔维梁, 屠鹏飞. 珍珠菜属植物化学成分及药理作用研究进展[J]. 中国中药杂志, 2004, 29(4): 295.
- [11] 黄旭龙, 范东生, 高源, 等. 苗药追风伞的研究进展[J]. 黑龙江农业科学, 2018(8): 132-135.
- [12] 郭青, 吴晓燕, 宁青, 等. 淫羊藿茎叶中 5 种黄酮类成分分析及质量评价[J]. 中草药, 2011, 42(10): 2028-2032.
- [13] 潘雯婷, 张丽艳, 谢宇, 等. 主成分及聚类分析法对不同产地头花蓼的综合质量评价[J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(10): 153-157.
- [14] 刘趣, 严福林, 徐文芬, 等. 不同产地追风伞药材总黄酮含量分析[J]. 贵州科学, 2019, 37(4): 5-8.
- [15] 陈婷, 徐加兵. 高效液相色谱法测定追风伞提取物中 5 种酚酸类成分含量[J]. 中国药业, 2018, 27(24): 22-25.

收稿日期: 2022-07-08; 修回日期: 2022-07-08

基金项目: 贵州省科技计划项目(黔科合后补助[2020]3003); 贵州中医药大学科研创新和探索专项(2019YFC171250102)。

作者简介: 姜 特, 女, 硕士研究生, 主要从事中药及民族药质量控制与新药研究。

▲通讯作者: 张丽艳, 女, 教授, 主要从事中药及民族药质量控制与新药研究。

贵州省梅花草属植物分布新记录 2 种*

杨彩霞¹, 马永红^{1,2}, 李 苗¹, 舒渝民^{1,2}

(¹ 西华师范大学生命科学学院, 四川 南充 637000; ² 西华师范大学西南野生动植物资源保护教育部重点实验室, 四川 南充 637000)

摘 要: 通过野外实地调查和对标本资料的研究, 确定叙永梅花草(*Parnassia rhombipetala* B. L. Chai) 和鸡心梅花草(*P. crassifolia* Franch.) 为贵州省分布新记录。凭证标本存放于北京林业大学博物馆(BJFC) 和西华师范大学生命科学学院植物标本室(SITC)。

关键词: 贵州省, 虎耳草科, 卫矛科, 梅花草科, 新记录

中图分类号: Q948.5 文献标识码: A 文章编号: 1003-6563(2023)03-0033-03

Two newly recorded species of *Parnassia* from Guizhou Province*

YANG Caixia¹, MA Yonghong^{1,2}, LI Miao¹, SHU Yumin^{1,2}

(¹ College of Life Science, China West Normal University, Nanchong 637000, China; ² Key Laboratory of Southwest China Wildlife Resource Conservation of the Ministry of Education, China West Normal University, Nanchong 637000, China)

Abstract: *Parnassia rhombipetala* B. L. Chai and *P. crassifolia* Franch., two newly recorded species of Celastraceae in Guizhou Province were confirmed based on field survey and specimen examination. Voucher specimens are preserved in Museum of Beijing Forestry University (BJFC) and Herbarium, College of Life Sciences, China West Normal University (SITC).

Keywords: Guizhou Province, Saxifragaceae, Celastraceae, Parnassiaceae, new record

贵州省赤水市两河口镇位于贵州省北部的赤水市西南部, 与四川省南部的泸州市接壤, 属四川盆地向云贵高原过渡地带, 区内属典型的亚热带季风性湿润气候, 气候条件优越。威宁彝族回族苗族自治县位于贵州省西北部, 与云南省毗连, 具有低纬度、高海拔、高原台地的地理特征。两地均为典型的喀斯特地貌, 植物资源丰富^[1]。

梅花草属(*Parnassia*) 为一个自然的单系类群, 隶属于卫矛科^[2-3], 广泛分布于北温带地区, 全球约 70 种, 我国有 60 余种^[3-6]。本属中一些种类是传统的中药、蒙药和藏药, 具有杀菌、抗癌、抗氧化等作用, 具有较高的药用价值^[7-9]。

据《贵州植物志》、《Flora of China》及相关文献

的记载, 贵州仅有 7 种梅花草分布, 分别是贵阳梅花草、宽叶梅花草、龙场梅花草、凹瓣梅花草、倒卵叶梅花草、突隔梅花草和鸡心梅花草^[4-5, 10]。董洪进等报道了南川梅花草和心叶梅花草在贵州的新分布^[11]。为进行梅花草属植物的分类学研究, 作者多次在贵州进行本属植物的野外调查和采样。期间, 在 2021 年 7 月和 2015 年 9 月分别于赤水市两河口镇和毕节市威宁县马摆大山采集到两种梅花草属植物, 通过文献查阅和标本比对, 鉴定为叙永梅花草(*P. rhombipetala* B. L. Chai) 和鸡心梅花草(*P. crassifolia* Franch.), 为贵州省野生植物分布新记录种。

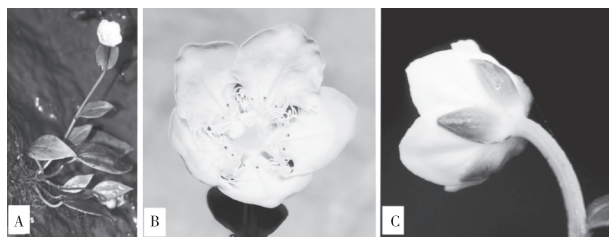
1 叙永梅花草(图 1)

Parnassia rhombipetala B. L. Chai in Journ. Sichuan Univ. Nat. Sci. Ed. 28 (3): 375. 1991; 中国植物志 35: 56. 1995; Flora of China 8: 376. 2001。

本种主要特征为: 茎生叶 2~4 枚, 花瓣白色, 菱状卵形, 退化雄蕊 3 深裂, 裂片顶端具球状膨大。

凭证标本: 贵州省赤水市两河口镇, 流水瀑布边, 海拔 441 m, 28°24'13"N, 105°44'37"E, 2021 年 7 月 31 日, 舒渝民 s913 (SITC); 相同地点, 2021 年 9 月 26 日, 舒渝民 s917 (SITC)。

分布: 四川省泸州市叙永县(模式产地), 生于海拔 100~400 m 的林下溪边或瀑布崖壁上, 花期 8 月至 11 月, 果期 10 月至 12 月^[4-5]。贵州省为本种分布新记录。



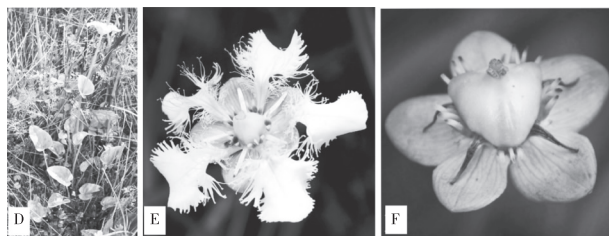
A-生活型; B-花; C-花萼。

图 1 叙永梅花草

2 鸡心梅花草(图 2)

Parnassia crassifolia Franch. in Bull. Soc. Bot. France 44: 253. 1897; 中国植物志 35: 27. 1995; Flora of China 8: 369. 2001。

本种主要识别特征为: 茎生叶 1 枚, 花瓣边缘下部具长流苏状毛, 退化雄蕊扁平 3 深裂。



D-生活型; E-花; F-果。

图 2 鸡心梅花草

凭证标本: 贵州省毕节市威宁县马摆大山, 草地湿处, 海拔 2600 m, 26°43'48"N, 104°07'07"E, 2015 年 9 月 30 日, 舒渝民、邓荣艳 sd668 (BJFC); 相同地点, 2021 年 9 月 27 日, 舒渝民 s918 (SITC)。

分布: 云南(模式产地), 四川和广西, 生于海拔约 2000~2600 m 的林下、灌丛或草甸水沟边, 花期 7 月至 9 月, 果期 8 月至 11 月^[4-5]。贵州省为本种分布新记录。

3 讨论

梅花草属中茎生叶多数的种类仅有四种, 被划为三枝组 (Sect. *Fimbripetalum* Drude), 而叙永梅花草是三枝组中唯一具有披针形至卵形叶片的种类, 其余三种叶片均为肾形, 差异很大。谷粹芝^[12]还依据叙永梅花草建立了仅包含本种的叙永系 (Ser. *Rhombipetalae* Ku)。本种生境独特, 只生长在流水瀑布的崖壁上, 自发表以来仅有模式产地唯一居群的标本记录。贵州赤水的叙永梅花草居群离模式产地直线距离仅 20 km 左右, 但却是本种已知的第二个野外居群。本次发现, 对叙永梅花草的资源保护和区系地理研究提供了重要资料。鸡心梅花草分布较为广泛, 作者分别于 2015 年和 2021 年对马摆大山的居群进行了观察和标本采集, 其种群数量保持稳定, 适应性良好。此次新记录种的发现对丰富贵州省的物种多样性以及相关区系的研究具有一定的意义。

参考文献【REFERENCES】

- [1] 顾羊羊, 徐梦佳, 杨悦, 等. 喀斯特石漠化区生态保护红线划定——以贵州省威宁县为例[J]. 生态学报, 2021, 41 (9): 3462-3474.
- [2] Angiosperm Phylogeny Group, CHASE M W, CHRISTENHUSZ M J M, et al. An update of the Angiosperm Phylogeny Group classification for the orders and families of flowering plants: APG IV[J]. Botanical journal of the Linnean Society, 2016, 181(1): 1-20.
- [3] 陈之端, 路安民, 刘冰, 等. 中国维管植物生命之树[M]. 北京: 科学出版社, 2020: 394-395.
- [4] WU Z Y, RAVEN P H. Flora of China: vol. 8[M]. Beijing: Science Press, 2003: 95-118.
- [5] 中国科学院中国植物志编辑委员会编. 中国植物志[M]. 北京: 科学出版社, 1955: 12-66.

天麻多酚提取工艺研究^{*}

符凌玮,杨肖衣,杨晓东,李 丹,李 玮[▲],吴珊珊

(贵州中医药大学,贵州 贵阳 550002)

摘 要: **目的:**对天麻多酚提取工艺进行优化,为建立最佳提取工艺提供实验依据;比较不同产地天麻多酚含量差异。**方法:**以没食子酸为对照品、天麻多酚含量为评价指标,采用福林酚比色法测定天麻多酚含量,以乙醇浓度(%)、提取时间(min)、料液比(g/mL)为三个自变量因素,通过单因素试验与 Box-Benhken 响应面法相结合来优化天麻多酚提取工艺参数,确定天麻多酚最佳提取工艺。**结果:**最佳提取工艺为天麻药材用 60% 乙醇按 1:30 g/mL 料液比浸泡 24 h,超声提取 40 min,得到的天麻多酚含量最高。TM20210326 即贵州天麻多酚含量最高,为 0.49%;TM20210421 即贵州天麻多酚含量最低,为 0.32%,且不同产地间天麻多酚含量无明显差异。**结论:**本实验所建立的天麻多酚提取方法和测定方法简便快速、准确可行,不同产地与多酚含量无显著相关性,所得实验数据真实可靠,可以为天麻多酚研究提供实验依据。

关键词: 天麻,多酚,提取方法,响应面,不同产地

中图分类号:R284.1 文献标识码:A 文章编号:1003-6563(2023)03-0035-07

Extraction technology of polyphenols from *Gastrodia elata*^{*}

FU Lingwei, YANG Xiaoyi, YANG Xiaodong, LI Dan, LI Wei[▲], WU Shanshan

(Guizhou University of Traditional Chinese Medicine, Guiyang 550025, China)

Abstract: In this study we optimized the extraction process of polyphenols from *Gastrodia elata*, and compared the polyphenol content of *Gastrodia elata* from different origins. Gallic acid was used as the control product, polyphenol content was used as the evaluation index, and the Folin-Ciocalteu colorimetric method was used to determine the polyphenol content of *Gastrodia elata*. With ethanol concentration (%), extraction time (min), and material-liquid ratio (g/mL) as the independent variable factors, through single factor tests and Box-Benhken response surface method, the extraction process parameters were optimized. The best extraction parameters were as follows: the ratio of

[6] SHU Y M, YU H Y, MU X Y, et al. Checklist and typification of *Parnassia* (Celastraceae) [J]. Phytotaxa, 2017, 309 (1): 001-022.

[7] WANG D M, ZHANG C C, ZHANG Q, et al. Wightianines A-E, Dihydro-beta-agarofuran sesquiterpenes from *Parnassia wightiana*, and their antifungal and insecticidal activities [J]. J agr food chem, 2014, 62(28): 6669-6676.

[8] GAO Z F, ZHOU B H, ZHAO J Y, et al. Further study on chemical constituents of *Parnassia wightiana* Wall.: four new dihydro-beta-agarofuran sesquiterpene polyesters [J]. Int j mol sci, 2015, 16(5): 9119-9133.

[9] 辛颖, 达拉胡, 红艳, 等. 梅花草抗肿瘤活性部位化学

成分研究[J]. 中国药学杂志, 2019, 54(4): 264-267.

[10] 李永康. 贵州植物志[M]. 贵阳: 贵州人民出版社, 1988: 81-85.

[11] 董洪进, 胡国雄, 李世升, 等. 贵州省 5 个种子植物新纪录[J]. 贵州科学, 2019, 37(3): 21-23.

[12] 谷粹芝. 梅花草属一新系[J]. 植物分类学报, 1993, 31(3): 276.

收稿日期:2022-06-28;修回日期:2022-06-28

基金项目:西华师范大学校级科研项目(416876)。

作者简介:杨彩霞(1997-),女,硕士,主要从事植物系统学研究。

material to 60% ethanol was 1 : 30 (g/mL), the extraction time was 24 h, and the ultrasonic treatment time was 40 min. Batch TM20210326 had the highest polyphenol content (0.49%), while Batch TM20210421 had the lowest polyphenol content (0.32%). There was no obvious difference between the polyphenol content of *Gastrodia elata* from different origins. The extraction method and determination method established in this study are simple, fast, accurate and feasible, and the experimental data obtained are real and reliable, which can provide experimental basis for the study on polyphenols in *Gastrodia elata*.

Keywords: *Gastrodia elata*, polyphenols, extraction method, response surface, different origin

天麻为兰科植物天麻 *Gastrodia elata* Bl. 的干燥块茎,其性味甘、平,归肝经,具有平肝息风、祛风通络、止痉的功效^[1],别名赤箭、离母等。天麻有着悠久的药用历史,是常用药食两用植物。天麻种植地较为广阔,在我国东北地区、华中地区、四川以及云贵地区等均有分布,主产区位于云贵高原、四川和西藏。现代研究表明,天麻不仅具有镇痛镇静、抗惊厥、抗氧化、抗肿瘤^[2]的作用,还有益智、抗衰老、降血压^[3-5]等作用。近年来,大量研究表明,天麻药物活性成分除多糖外还有天麻素、天麻苷元、巴利森苷类等酚类成分^[6-8],其药理活性有镇静催眠、抗肿瘤和抗病毒活性、调节免疫以及改善心血管系统^[9-17]等。目前对天麻酚类成分的提取工艺研究较少。因此本实验以中药天麻为试材,用 Design Expert 8.0 软件设计响应面试验作为试验方法,优化天麻多酚的提取工艺,建立最佳的提取方法,同时比较不同产地天麻药材多酚含量的相关性,为后期建立天麻多酚质量控制体系提供实验基础。

1 仪器与试剂

1.1 仪器

超纯水机(WP-UP-WF-20 微量分析型,浙川沃特浦水处理设备有限公司)、恒温水浴锅(HH-S4 数显,上海况胜实业发展有限公司)、超声波清洗机(SK8200LHC,上海科导超声仪器有限公司)、紫外可见分光光度计(TU-1810PC,北京普析通用仪器有限责任公司)、电子天平(ME204E,梅特勒-托力多仪器(上海)有限公司)。

1.2 试剂

无水碳酸钠(分析纯,天津市永大化学试剂有限公司)、无水乙醇(分析纯,天津市富宇精细化工有限公司)、福林酚(S30000-500mL,源叶生物)、没

食子酸对照品(DSTDM000801,乐美天医药),实验用水。

1.3 药材

实验药材均购买于中药材市场,经贵州中医药大学中药鉴定教研室刘晓龙老师鉴定为兰科植物天麻 *Gastrodia elata* Bl. 的干燥块茎。药材产地及批次见表 1。

表 1 药材产地批次表

样品批次	产 地	样品批次	产 地
TM20210325	云南	TM20210418	河南
TM20210329	云南	TM20210414	安徽
TM20210327	云南	TM20210417	安徽
TM20210328	云南	TM20210415	贵州
TM20210419	甘肃	TM20210326	贵州
TM20210330	陕西	TM20210420	贵州
TM20210401	陕西	TM20210421	贵州
TM20210407	陕西	TM20210422	贵州
TM20210412	湖北	TM20210423	贵州
TM20210413	河南	TM20210424	贵州

2 方法

2.1 样品制备

取药材市场购买的已干燥天麻块茎药材用打粉机粉碎,过筛后得到天麻药材样品。

2.2 供试品的制备

精密称取 1 g 天麻粉末(批次为 TM20210418),置于锥形瓶中,加入 25 mL70% 乙醇溶液,称重,静置 24 h。用超声法提取 30 min,过滤取续滤液。

2.3 对照品的制备

精密称取没食子酸对照品 3.09 g,置于 50 mL

容量瓶中,用蒸馏水定容至刻度线,制成浓度约为 0.0618 mg/mL 的对照品溶液。

2.4 最大吸收波长的确定

取 2.3 项对照品溶液 10 mL 于 25 mL 比色管中,摇匀,分别加入 1.5 mL 福林酚,摇匀,静置 3 min,加入 20% 碳酸钠溶液 1.5 mL,混匀,室温避光显色 30 min,在紫外检测器上进行全波长扫描,以吸收最大、干扰最小为原则,确定最大吸收波长为 763 nm,结果见图 1。

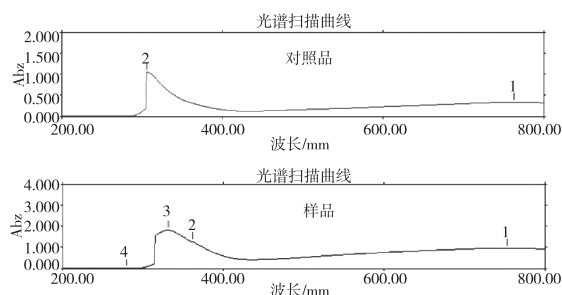


图 1 对照品、样品全波长扫描结果图

2.5 标准曲线的绘制

分别精密量取 2.3 项没食子酸对照品溶液 0.8 mL、1.0 mL、1.2 mL、1.8 mL、2.0 mL、2.2 mL 于 25 mL 容量瓶中,加蒸馏水 5 mL,摇匀,分别加入 1.5 mL 福林酚,摇匀,静置 3 min,加入 20% 碳酸钠溶液 2.5 mL,混匀,用蒸馏水定容至刻度线,室温显色放置 30 min。于 763 nm 处测定吸光度,以吸光度为横坐标,质量浓度为纵坐标绘制标准曲线 $y = 0.008x - 0.0003$ ($r = 0.9998$)。

2.6 显色条件的考察

2.6.1 多酚提取

精密称取 1 g 天麻粉末,置于锥形瓶中,加入 25 mL 60% 乙醇溶液,称重,静置 24 h,超声 40 min,用 60% 乙醇补重,过滤,取续滤液 0.6 mL 于 25 mL 容量瓶中,备用。

2.6.2 福林酚用量

参照 2.2 项供试品溶液的制备,加蒸馏水 5 mL,依次加入福林酚试剂 1.0 mL、1.5 mL、2.0 mL、2.5 mL、3.0 mL,每个实验设置 2 个平行样,摇匀静置 3 min,其余操作同 2.5 标准曲线的绘制。结果显

示梯度 1.0 mL、1.5 mL、2.0 mL、2.5 mL、3.0 mL 福林酚用量在 1.5 mL 处多酚含量较高,故 1.5 mL 福林酚用量可以作为显色条件。如图 2 所示。

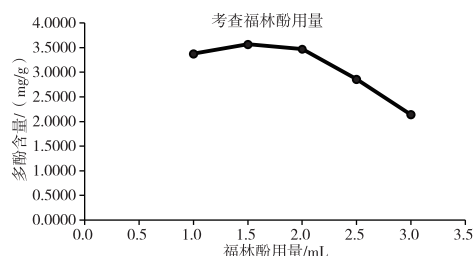


图 2 考查福林酚用量

2.6.3 20% 碳酸钠用量

取 2.6.1 项容量瓶,加蒸馏水 5 mL,依次加入福林酚 1.5 mL,摇匀,静置 3 min,依次加入 1.0 mL、1.5 mL、2.0 mL、2.5 mL、3.0 mL 20% 碳酸钠溶液,其余操作同 2.6.2 福林酚用量。结果显示梯度 1.0 mL、1.5 mL、2.0 mL、2.5 mL、3.0 mL 的 20% 碳酸钠用量在 2.5 mL 处多酚含量最高,故选择 2.5 mL 的 20% 碳酸钠作为显色条件。如图 3 所示。

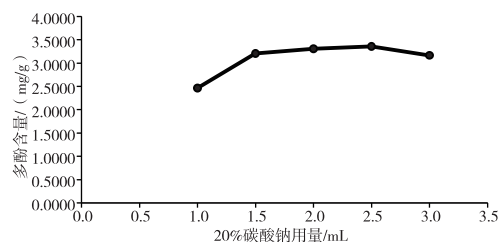


图 3 考查 20% 碳酸钠用量

2.6.4 考查避光放置时间

取 2.6.1 项样品,参照 2.6.2 福林酚用量,依次加入福林酚试剂 1.5 mL,20% 碳酸钠 2.5 mL,分别避光放置 0.5 h、1.0 h、1.5 h、2.0 h,每个梯度设置两个平行样,其余操作同 2.6.2 福林酚用量。结果显示避光时间为 1.0 h 时的多酚含量最高,故选择避光时间为 1.0 h 为显色时间。如图 4 所示。

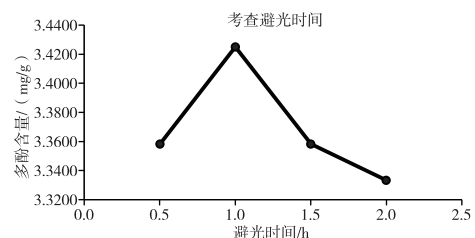


图 4 考查避光时间

2.7 方法学验证

2.7.1 精密度试验

取同批次药材样品,按 2.6 项提取天麻多酚,经 2.6 项显色后,于 763 nm 处连续 6 次测定吸光度,计算含量。结果表明,连续 6 次测得的多酚含量的 *RSD* 为 1.10%,说明实验仪器精密度良好。

2.7.2 重复性试验

取同批次药材样品,按 2.6 项提取 6 份样品,经 2.6 项显色后,于 763 nm 处测定吸光度,计算含量。结果表明 6 份样品测得的多酚含量的 *RSD* 为 1.25%,说明该方法重复性良好。

2.7.3 稳定性试验

取样品溶液经 2.6 项显色后,于 1 h、1.5 h、2 h、2.5 h、3 h、4 h 测定吸光度,计算含量。结果显示 6 组多酚含量的 *RSD* 为 2.65%,说明样品溶液在显色后 4 h 内较为稳定。

2.7.4 加样回收试验

精密称取 0.5 g 同批次药材样品 6 份,按 2.3 项制备浓度为 0.1714 mg/mL 的没食子酸对照品溶液,按 2.5 项制备样品溶液,精密量取 10 mL 对照品溶液加到样品溶液中,显色,于最大吸收波长 763 nm 处测定吸光度,计算回收率。结果显示 6 份供试品所测得的多酚成分的回收率在 95.50% ~ 103.26% 之间,平均回收率为 99.14% ($n=6$),*RSD* 为 2.81% ($n=6$),说明该实验方法的回收率较高。

2.8 单因素试验

以天麻多酚含量为评价指标,在 2.6 显色条件、2.7 工作条件下,考察提取时间、料液比、乙醇浓度对多酚得率的影响,每个实验设置 2 个平行样。单因素选择与实验范围见表 2。

表 2 单因素设计

单因素条件	固定条件
A 提取时间(20 min、30 min、40 min、50 min、60 min)	超声波清洗仪的工作频率为 53 Hz,功率为 100%,温度为 30 ℃
B 料液比(15mL、20mL、25mL、30mL、35mL、40 mL)	
C 乙醇浓度(40%、50%、60%、70%、80%、90%)	

2.8.1 提取时间的考察

参照 2.6.1 项多酚提取制备供试品,分别超声提取 20 min、30 min、40 min、50 min、60 min,每个实验设置 2 个平行样,其余操作同 2.6 提取方法考察。如图 5 所示。

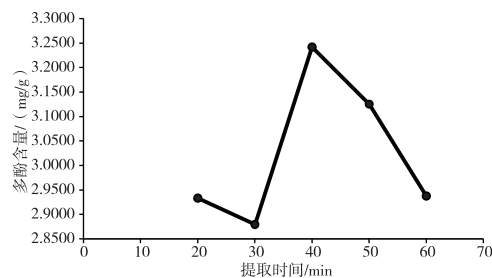


图 5 考查提取时间

由图 5 可知,提取时间为 40 min 时,多酚含量值高,故选择提取时间为 40 min。

2.8.2 料液比的考察

参照 2.6.1 项提取制备供试品,加入 15 mL、20 mL、25 mL、30 mL、35 mL、40 mL 的 60% 乙醇溶液,超声提取 40 min,其余操作同 2.6 提取方法考察。如图 6 所示。

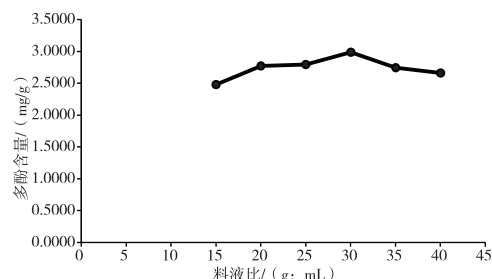


图 6 考查料液比

由图 6 可知,料液比为 1 : 30 g/mL 时,多酚含量值高,故选择料液比为 1 : 30 g/mL。

2.8.3 乙醇浓度考察

参照 2.6.1 多酚提取制备供试品,依次加入 30 mL 的 40%、50%、60%、70%、80%、90% 乙醇溶液,超声提取 40 min,其余操作同 2.6 提取方法考察。如图 7 所示。

由图 7 可知,以 60% 乙醇提取多酚含量值最高,故选择 60% 乙醇为提取溶剂浓度。

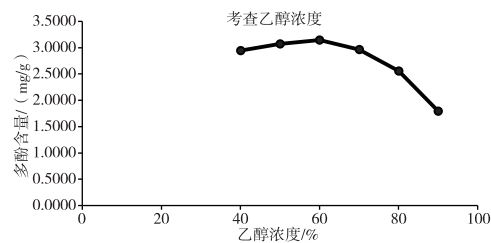


图7 考查乙醇浓度

2.9 天麻多酚的提取条件优化

2.9.1 响应面实验设计

本实验采用响应曲面法优化天麻多酚的提取工艺,响应面实验范围根据单因素试验结果选择。通过 Design Expert 软件以乙醇浓度(A,%)、提取时间(B,min)、料液比(C,mL)作为变量设计三因素三水平实验方案,其因素水平选择范围见表3,实验结果用 Design Expert 软件分析。

表3 天麻多酚提取的因素水平表

因 素	水 平		
	-1	0	1
A 乙醇浓度/%	50	60	70
B 提取时间/min	30	40	50
C 料液比/mL	25	30	35

2.9.2 结果与分析

表4 结果显示,天麻多酚提取含量随着 Box – Behnken 设计实验条件不同,变化范围在 0.37% ~ 0.46% 之间,因此可以得出实验条件改变对提取天麻多酚含量有较大影响。表5 结果表明,该模型的模拟 p 值=0.0088 小于 0.01,说明所建立的模型具有统计学意义;模型的失拟项 p 值=0.1046 大于 0.05,说明所建立的模型拟合效果良好。

表4 天麻多酚优化提取条件的响应面设计与结果

试验号	A 提取时间 /min	B 料液比 /mL	C 乙醇浓度 /%	多酚得率 /%
1	30	30	70	0.37
2	40	25	50	0.40
3	40	25	70	0.40
4	40	30	60	0.46
5	40	35	70	0.43
6	30	25	60	0.42
7	50	35	60	0.40
8	50	30	50	0.39

续表 4

试验号	A 提取时间 /min	B 料液比 /mL	C 乙醇浓度 /%	多酚得率 /%
9	50	30	70	0.40
10	40	30	60	0.46
11	30	35	60	0.41
12	40	30	60	0.46
13	40	30	60	0.44
14	30	30	50	0.41
15	40	35	50	0.39
16	50	25	60	0.42
17	40	30	60	0.46

表5 响应面二次回归模型的方差分析

变异来源	平方和	自由度	均方	F 值	p 值
模型	0.012	9	0.0012980	7.02	0.0088
A	0	1	0.0000000	0	1
B	0.000013	1	0.0000125	0.068	0.8024
C	0.000013	1	0.0000125	0.068	0.8024
AB	0.000025	1	0.0000250	0.140	0.7240
AC	0.000625	1	0.0006250	3.380	0.1087
BC	0.000400	1	0.0004000	2.160	0.1849
A_2	0.003301	1	0.0033010	17.840	0.0039
B_2	0.001012	1	0.0010120	5.470	0.0520
C_2	0.005306	1	0.0053060	28.680	0.0011
残差	0.001295	7	0.0001850		
失拟项	0.000975	3	0.0003250	4.060	0.1046
净误差	0.000320	4	0.0000800		
总离差	0.013	16			

对实验结果进行多元回归分析得回归方程: $Y=0.46 - 0.00125C + 0.00125AB - 0.00250AC + 0.01300BC+0.01A^2-0.028B^2-0.015C^2-0.036$ 。回归方程的 $R^2=0.9002$,说明有 90.02% 的可选变量可能对响应值变化有影响。由回归方程结果,构建其三维响应面图(图8),由图8 知,曲面越陡峭,说明该因素对响应值影响更明显。从图8 可以看出提取时间和乙醇浓度交互作用的曲面走势最陡峭,说明其对天麻多酚提取含量影响最显著,其次是料液比和乙醇浓度、提取时间和料液比。图8 响应面曲线图呈山丘形,说明存在极大值,可以从该模型中获得天麻多酚最佳提取条件。通过 Design Expert 软件进行数据分析,结果表明天麻多酚最佳提取工艺为提取时间 40.05 min、料液比 29.81 mL、乙醇浓度 60.13%,多酚提取含量为 0.46%。

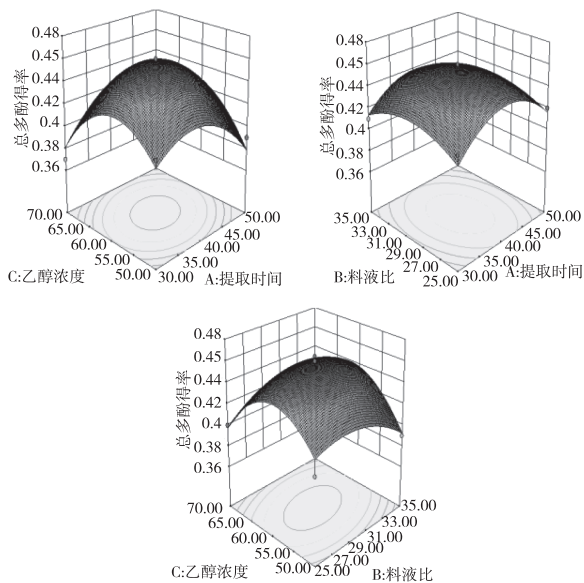


图 8 两因素之间相互作用对影响天麻多酚提取含量的响应面图

2.10 验证实验

考虑实验条件和可操作性,将提取工艺改为提取时间 40 min、料液比 1 : 30 g/mL、乙醇浓度 60% ,在此条件下,精密称取 1 g 天麻进行多酚提取、显色并测定含量,实验设置 2 个平行样,实验结果见表 6。

表 6 验证实验结果 (n=2)

序号	预测值/%	实测值/%	平均值/%	效率/%	RSD/%
1	0.46	0.38	0.38	82.60	2.30
2		0.39			

结果显示平均值为 0.38% ,为最佳提取条件下多酚含量的 82.60% ,预测值与实际值接近,说明该提取工艺优化过程可靠。

2.11 对 8 个不同产地天麻药材中多酚含量进行测定

取 8 个不同产地天麻药材样品,照 2.10 项下提取方法提取,测定多酚含量,实验设置 2 个平行样,照 2.6 项下条件显色,测定吸光度值,计算含量,结果见表 7。

2.12 数据分析

利用 SPSS 23.0 对数据进行统计学分析。

表 7 8 个产地样品多酚含量测定 (n=2)

样品批次	含量/%	样品批次	含量/%
河南	0.38	云南	0.42
河南	0.37	云南	0.41
贵州	0.34	云南	0.47
贵州	0.32	云南	0.47
贵州	0.33	陕西	0.43
贵州	0.33	陕西	0.43
贵州	0.38	陕西	0.44
贵州	0.45	湖北	0.45
贵州	0.49	安徽	0.43

3 结果与讨论

3.1 提取结论

由响应面数据分析可知,提取时间与乙醇浓度的交互作用是影响天麻总酚提取的最大因素,其次是料液比与乙醇浓度、提取时间和料液比,说明这三因素的交互作用是影响天麻多酚提取含量的主要因素。结合因素间交互作用对提取方法的影响,得到天麻多酚的最佳提取方法,在该方法下对天麻总酚提取进行验证,试验结果表明该方法稳定、可靠、重现性好,可为天麻总酚提取研究提供实验依据。

3.2 不同产地天麻多酚含量分析

本实验测定 8 个不同产地天麻多酚含量并分析可知,天麻中多酚含量在 0.32% ~ 0.49% 之间,其中 TM20210421 即贵州天麻多酚含量最低,为 0.32% ,TM20210326 即贵州天麻多酚含量最高,为 0.49% 。分析结果表明产地与多酚含量间无显著性差异 ($p>0.05$),结果见表 8、表 9。

表 8 通过产地对多酚含量影响的单因素方差分析结果

项目	ANOVA				
	平方和	自由度	均方	F	显著性
组间	0.024	6	0.004	1.641	0.213
组内	0.032	13	0.002		
总计	0.056	19			

表 9 产地与多酚含量相关性分析结果

项 目	相关性	
	产地	多酚含量
皮尔逊相关性	1	-0.074
显著性(双尾)		0.756
N	20	20
皮尔逊相关性	-0.074	1
显著性(双尾)	0.756	
N	20	20

参考文献【REFERENCES】

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典:一部[S]. 北京:中国医药科技出版社,2020:59.

[2] 魏富芹,黄蓉,何海艳,等. 天麻的药理作用及应用研究进展[J]. 中国民族民间医药,2021,30(11):72-76.

[3] 陶云海. 天麻药理研究新进展[J]. 中国中药杂志,2008(1):108-110.

[4] 林少杰. 天麻药理研究进展探析[J]. 亚太传统医药,2014,10(2):50-51.

[5] 周慧君. 天麻有效成分的药理作用与临床应用研究进展[J]. 中医临床研究,2016,8(22):56-58.

[6] 何晓山,李润梅,山培理,等. 天麻成分 B 小鼠灌胃给药的急性毒性及催眠作用研究[J]. 北京中医药,2011,30(9):707-709.

[7] 罗紫屹,邱俊杰,吴伊莉,等. 不同变型与产地天麻中 6 种多酚类成分的比较[J]. 华西药学杂志,2022,37(3):280-284.

[8] 周俊,杨雁宾,杨崇仁,等. 天麻中的新酚甙——天麻素[J]. 科学通报,1979(7):335-336.

[9] ZHANG Y,LI M,KANG R X,et al. NHBA isolated from *Gastrodia elata* exerts sedative and hypnotic effects in sodium pentobarbital-treated mice[J]. Pharmacology biochemistry and behavior,2012,102(3):450-457.

[10] TONG X,QIU H,ZHANG X,et al. WSS45,a sulfated α -D-glucan, strongly interferes with Dengue 2 virus infection in vitro[J]. Acta pharmacologica sinica,2010,31(5):585-592.

[11] ZHOU Y,LI M,LI T,et al. Gastrodin inhibits virus infection by promoting the production of type I interferon[J]. Frontiers in pharmacology,2021,11:608707.

[12] SHU G,YANG T,WANG C,et al. Gastrodin stimulates anticancer immune response and represses transplanted H22 hepatic ascitic tumor cell growth: Involvement of NF- κ B signaling activation in CD4+ T cells[J]. Toxicology and applied pharmacology,2013,269(3):270-279.

[13] DAI S,ZHANG W,DOU Y,et al. Towards a better understanding of the relationships between the structure and antitumor activity of *Gastrodia elata* polysaccharides by asymmetrical flow field-flow fractionation[J]. Food res int,2021,149:110673.

[14] BAO Q W,QIAN L,GONG C,et al. Immune-enhancing activity of polysaccharides from *Gastrodia elata*[J]. Food process pres,2017,41:e13016.

[15] CHEN J,TIAN S,SHU X,et al. Extraction, characterization and immunological activity of polysaccharides from *Rhizoma gastrodiae*[J]. Int j mol sci,2016,17(7):1011.

[16] KIM K J,LEE O H,HAN C K,et al. Acidic polysaccharide extracts from *Gastrodia* rhizomes suppress the atherosclerosis risk index through inhibition of the serum cholesterol composition in Sprague Dawley rats fed a high-fat diet[J]. Int j mol sci,2012,13(2):1620-1631.

[17] LEE O H,KIM K I,HAN C K,et al. Effects of acidic polysaccharides from *gastrodia* rhizome on systolic blood pressure and serum lipid concentrations in spontaneously hypertensive rats fed a high-fat diet[J]. Int j mol sci,2012,13(1):698-709.

收稿日期:2022-06-23;修回日期:2023-01-12

基金项目:贵中医大创合字〔2022〕25 号;贵州中医药大学本科教学质量工程建设项目基金资助;国家中医药管理局省级中药炮制技术传承基地项目;国中医药科技〔2015〕086 号。

作者简介:符凌玮(2001-),本科生,专业:生物制药。

▲通讯作者:李 玮(1964-),教授,主要研究方向:中药炮制机理研究。

正交法优选高粱泡叶水提物的提取工艺*

郭 兵^{1,2}, 李旭东¹, 吴静澜^{1,3,4▲}, 聂 倩¹, 谢朝宇¹

(¹ 贵州中医药大学药学院, 贵州 贵阳 550025; ² 河北中医学院, 河北 石家庄 050200; ³ 国家苗药工程技术研究中心, 贵州 贵阳 550025; ⁴ 贵州中药炮制与制剂工程技术研究中心, 贵州 贵阳 550025)

摘 要: 目的: 建立高粱泡叶鞣花酸含量测定方法并优选高粱泡叶水提物的最佳工艺。方法: 在高粱泡叶鞣花酸含量测定方法建立的基础上, 通过正交试验, 以鞣花酸和浸膏提取率为测定指标, 优选高粱泡叶的水提工艺。结果: 色谱柱: WondaSil®-C18 (5 μm , 4.6 mm $\times$ 250 mm); 流动相: 2% 磷酸水-乙腈; 梯度洗脱程序: 0~5 min, 10%~15% B; 25~30 min, 19%~21% B; 38~40 min, 19%~10% B; 检测波长: 254 nm; 洗脱时长: 40 min; 流速: 1.0 mL $\cdot$ min⁻¹; 进样量: 10 μL ; 柱温: 30 $^{\circ}\text{C}$ 。高粱泡叶水提物最佳提取工艺为 10 倍水, 煎煮 1.5 h, 煎煮 3 次。结论: 建立的高粱泡叶鞣花酸含量测定方法及水提工艺简便、可靠, 为高粱泡叶后续的研究及开发提供数据支撑。

关键词: 高粱泡叶, 鞣花酸, HPLC, 正交设计

中图分类号: R284.2 文献标识码: A 文章编号: 1003-6563 (2023) 03-0042-04

Optimization of extraction process of water extract from *Rubus lambertianus* leaves by orthogonal design*

GUO Bing^{1,2}, LI Xudong¹, WU Jinglan^{1,3,4▲}, NIE Qian¹, XIE Chaoyu¹

(¹ College of Pharmacy, Guizhou University of Traditional Chinese Medicine, Guiyang 550025, China; ² Hebei University of Traditional Chinese Medicine, Shijiazhuang 050200, China; ³ National Engineering Research Center of Miao Medicine, Guiyang 550025, China; ⁴ Guizhou Engineering Research Center of Processing and Preparation of Traditional Chinese Medicine, Guiyang 550025, China)

Abstract: We established a method for the determination of ellagic acid content in *Rubus lambertianus* leaves, and optimized the water extraction process of *Rubus lambertianus* leaves. Orthogonal design was used to optimize the water extraction process with ellagic acid content and extraction rate as the indexes. The column was WondaSil®-C18 (5 μm , 4.6 mm $\times$ 250 mm). The mobile phase was 2% phosphoric acid-water acetonitrile. The gradient elution procedure: 0~5 min, 10%~15% B; 25~30 min, 19%~21% B; 38~40 min, 19%~10% B. The detection wavelength was 254 nm. The elution time was 40 min. The flow rate was 1.0 mL/min. The injection volume was 10 μL . The column temperature was 30 $^{\circ}\text{C}$. The optimum extraction process was as follows: 10 times water, decocting for 1.5 h, and decocting 3 times. The established method was simple and reliable, and can provide data support for subsequent research on *Rubus lambertianus* leaves.

Keywords: *Rubus lambertianus* leaves, ellagic acid, HPLC, orthogonal design

0 引言

高粱泡叶(*Rubus lambertianus* Ser.)是蔷薇科悬钩子属植物高粱泡的干燥叶^[1],分布于贵州、云南、广西、广东等地,具有清热凉血、解毒消疮的功效,可以治疗感冒发热、咳、便血、崩漏、创伤出血、皮肤糜烂及黄水疮等。民间也有用高粱泡叶细粉加入菜籽油中治疗烧烫伤,治疗效果明显,可以有效防止疤痕形成。目前,对高粱泡叶的研究少见报道。

根据悬钩子属植物根和叶的研究显示,其有萜类^[2]、黄酮类^[3]、酚酸类^[4]化合物,并且以鞣质和三萜类化合物为悬钩子属植物的化学特征^[5],且在前期研究的基础上发现,高粱泡叶中存在鞣花酸。因此本文以鞣花酸为含量测定的指标之一,在方法学考察的基础上建立 HPLC 测定方法,并以浸膏提取率和鞣花酸含量的检测指标,采用正交试验法优选高粱泡叶的最佳提取方法。

1 材料

1.1 仪器

高效液相色谱仪(岛津 LC-20AT, SPD-20A 紫外检测器,岛津仪器有限公司);电子分析天平(BSM220.4,十万分之一,上海卓精科技有限公司);电子天平(JA2003,上海舜宇恒平科学仪器有限公司);数控超声清洗器(SB-4200D)。

1.2 试剂

鞣花酸(批号:476-66-4,乐美天医药,99.98%);乙腈(色谱纯批号:20180327,国药集团化学试剂有限公司);磷酸(色谱纯批号:20200423,国药集团化学试剂有限公司);娃哈哈纯净水(批号:202109301200GG,贵阳娃哈哈食品有限公司)。

2 正交试验优选高粱泡叶水提物提取工艺

2.1 色谱条件

色谱柱:WondaSil®-C18(5 μm,4.6 mm×250 mm);流动相:2% 磷酸水-乙腈;梯度洗脱程序:0~5 min,10%~15% B;25~30 min,19%~21% B;38

~40 min;19%~10% B;检测波长:254 nm;洗脱时长:40 min;流速:1.0 mL·min⁻¹;进样量:10 μL;柱温:30 ℃。

2.2 供试品溶液的制备

称取高粱泡药材样品 5.000 g 加入 100 mL 锥形瓶中,加入 40 mL40% 乙醇溶液,90 ℃ 回流 1.5 h,回流 2 次,冷却后用 40% 乙醇定容到 100 mL 锥形瓶,过滤,取续滤液再过微孔滤膜后储存入进样瓶中备用。

2.3 对照品溶液的制备

称取鞣花酸对照品 0.00200 g 粉末并用甲醇稀释至 5 mL 容量瓶中,配置成浓度 0.40 mg/mL 的对照品溶液,备用。

2.4 专属性考察试验

精密吸取鞣花酸对照品溶液、供试品溶液和甲醇各 10 μL,分别注入高效液相色谱仪测定,记录色谱图,结果表明对照品和供试品中鞣花酸峰的保留时间一致,保留时间大致在 32.20 min 左右,且分离度良好,表明该方法具有专属性,见图 1。

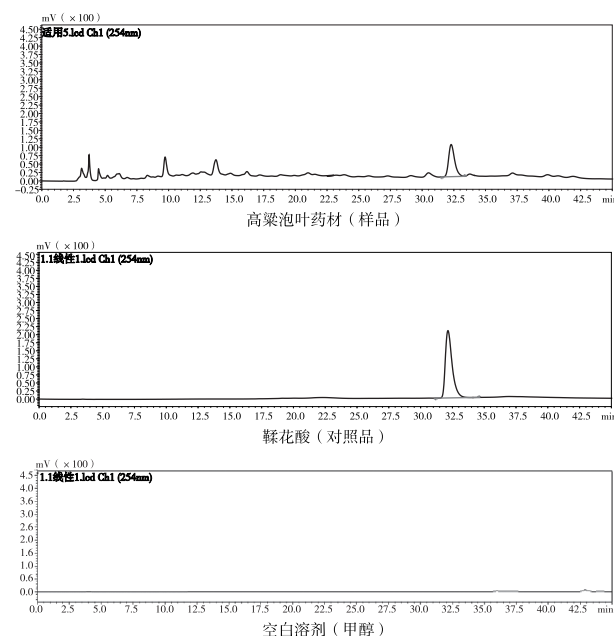


图 1 高粱泡叶 HPLC 专属性色谱图

2.5 线性关系考察试验

配置 0.40 mg·mL⁻¹ 鞣花酸对照品溶液,精密

吸 5 μL 、8 μL 、10 μL 、12 μL 、14 μL 、16 μL 一系列对照品溶液,按 2.1 项下色谱条件,进样测定。以对照品的吸取量为横坐标,峰面积为纵坐标,进行回归处理,得回归方程为 $Y = 1598757.2x - 88254$ ($r = 0.9999$),表明该方法线性关系良好。

2.6 精密度试验

取鞣花酸对照品溶液,按色谱条件进行测定,连续进样 6 次,计算峰面积平均值,为 15808902; RSD 值为 0.67%,表明该方法精密度良好。

2.7 重复性试验

取高粱泡叶样品按制备方法制备 6 份供试品溶液,按照 2.1 项下色谱条件,对每份样品进行测定,鞣花酸平均含量为 0.208%, RSD 为 1.88%,表明该方法重复性良好。

2.8 稳定性试验

取高粱泡叶样品按 2.2 项下方法制备供试品溶液,按 2.1 项下色谱条件,分别于 0 h、2 h、4 h、8 h、12 h、24 h 时进样进行测定,鞣花酸平均峰面积为 4185964, RSD 为 1.43%。表明该方法在 0~24 h 内稳定性良好。

2.9 加样回收率试验

取约 5 g 鞣花酸样品粉末回流提取 1.5 h 两次,并补重后过滤,取续滤液,过微孔滤膜备用。分别制备 0.1 mg/mL、0.087 mg/mL 对照品溶液处理完后备用,抽取 1:1 (750 μL) 溶液比混合装入进样瓶中,进样高效液相测量。平行做 4 组每组 4 次,另取 1 g 样品不加对照品,也使用该过程提取测量做对照。按 2.1 项下色谱条件,进样测定,鞣花酸平均回收率为 99.10% ($RSD = 2.91\%$)、103.17% ($RSD = 0.92\%$);表明该方法加样回收率良好(表 1)。

3 正交法优选高粱泡叶水提物

3.1 正交试验设计

用 $L_9(3^3)$ 正交试验对煎煮次数、加水量、煎煮时间三个因素进行水煎煮法高粱泡叶水提物工艺正交试验的因素与水平设计^[6-10],见表 2。

表 1 加样回收率试验结果 ($n=8$)

序号	样品中含量 /mg	加入量 /mg	测得量 /mg	回收率 /%	平均回收率 /%	RSD /%
1	0.0555	0.07500	0.1272	95.6	99.10	2.91
2	0.0556	0.07500	0.1314	101.1		
3	0.0556	0.07500	0.1320	101.8		
4	0.0555	0.07500	0.1290	97.9		
5	0.0556	0.06525	0.1221	101.9	103.17	0.92
6	0.0556	0.06525	0.1236	104.2		
7	0.0556	0.06525	0.1230	103.2		
8	0.0555	0.06525	0.1230	103.4		

表 2 水煎煮法高粱泡叶提取工艺正交试验因素与水平

水平	A 加水量/倍	B 煎煮时间/h	C 煎煮次数/次
1	6	0.5	1
2	8	1	2
3	10	1.5	3

3.2 结果与分析

取高粱泡叶粉末 10 g,精密称定,根据表 2 中的因素和水平,按照 $L_9(3^3)$ 正交试验表(表 2)分别对高粱泡叶进行提取。减压抽滤,合并滤液于蒸发皿中,计算高粱泡叶的浸膏率,溶解浸膏,加甲醇溶解并稀释至 100 mL 的容量瓶中,抽取适量溶液,照色谱条件,进样 10 μL ,计算提取鞣花酸含量,采取综合评分,以提取时间、提取次数、加水量为考察因素,鞣花酸、干浸膏为评价指标,给予加权评分,根据成分在药材中的重要性,查询相关文献,鞣花酸给予 0.6 的加权系数,干浸膏给予 0.4 的加权系数,求出综合评分 Y ,干膏收率加权评分 = 40/最大干浸膏量 $\times$ 干浸膏量,鞣花酸含量加权评分 = 60/最大鞣花酸量 $\times$ 鞣花酸提取量,试验安排及结果见表 3,方差分析见表 4。

表 3 正交试验结果与直观分析

试验号	A	B	C	干膏重 /g	鞣花酸含量 /mg	综合评分 Y
1	1	1	1	1.387	1.87	29.48
2	1	2	2	1.604	4.46	44.71
3	1	3	3	2.079	12.10	86.68
4	2	1	2	2.294	4.81	56.70
5	2	2	3	2.302	13.00	94.66
6	2	3	1	1.820	3.82	44.99
7	3	1	3	2.660	9.31	82.98

续表 3

试验号	A	B	C	干膏重 /g	鞣花酸含量 /mg	综合评分 Y
8	3	2	1	2.102	2.94	45.17
9	3	3	2	2.410	11.6	89.81
K_1	53.623	56.387	39.880			
K_2	65.450	61.513	63.740			
K_3	73.653	73.827	88.107			
R	19.030	17.440	48.227			

表 4 方差分析

因素	偏差平方和	自由度	$F_{比}$	$F_{临界值}$	显著性
A	553.899	2	0.367	10.900	
B	482.054	2	0.320	10.900	
C	3488.845	2	2.313	10.900	$P<0.01$
误差	4540.51	6			

由直观分析可知,影响提取效果的因素顺序为煎煮次数>加水量>煎煮时间。经方差分析可知,煎煮次数的 $P<0.01$,说明其对提取效果有显著影响,煎煮时间及加水量无显著影响,初步确定高粱泡叶水提物最佳提取工艺为 10 倍水、煎煮 1.5 h、煎煮 3 次。根据此条件,进行了 3 次提取验证,结果综合评分平均值为 99.03,验证试验结果优于正交试验,说明优选的提取工艺条件具有可行性和重现性。

4 结论与讨论

本文以加水量、煎煮时间、提取次数为考察因素进行正交试验设计,以鞣花酸、干浸膏为评价指标,利用正交试验优选出高粱泡叶水提物最佳提取工艺,为 10 倍水、煎煮 1.5 h、煎煮 3 次。

现代药理作用中鞣花酸以抑制氧化应激、清除致癌物质阻滞 DNA、增强抗氧化酶活性及基因表达、抗肝纤维化、抗脂质过氧化、维持细胞膜稳定性和抑制细菌的繁殖等作用,使其具有抗肿瘤、抗氧化、抗炎保肝的作用,具有较高的药用价值,因此以鞣花酸作为本文中高粱泡叶含量测定指标之一。

在传统医药著作中,高粱泡叶有许多功效记载,例如在《中药大辞典》中,高粱泡叶能“治外伤出血,肺病咳血”;在《全国中草药汇编》中,高粱泡叶能“外用治外伤出血”;在《中华本草》中,高粱泡叶能

“清热凉血;解毒疗疮”。在贵州民间,高粱泡叶可治疗烧烫伤。本文建立高粱泡叶中鞣花酸的含量测定方法及水提最佳工艺,可为后续研究和开发提供参考。

正交试验中,单个化学成分作为评判指标,对于该提取工艺优化有所欠缺,因此在后续研究中可以采用多个化学成分作为评判指标,以此得到更优的提取工艺。从正交试验结果来看,优选的条件都是所设因素水平的最大值,说明在各因素的三个水平的设置上不够合理,在后续研究中应加以改进。

参考文献【REFERENCES】

- [1] 吴彩容,陈炳华,刘剑秋,等. 大孔吸附树脂对高粱泡鲜果红色素的吸附与洗脱性能[J]. 福建师范大学学报(自然科学版),2006(3):85-89.
- [2] 陈圣加. 南天竹子总酚酸部位对三氧化二砷减毒作用研究[D]. 南昌:江西中医药大学,2020.
- [3] 张聪. 鞣花酸改善小鼠肝脏脂肪变性的作用机制及尿石素 A 脂质体制备研究[D]. 武汉:湖北中医药大学,2020.
- [4] 沈玺龙,李永霞,张群英. 树莓鞣花酸提取纯化及生物活性的研究进展[J]. 山东化工,2019,48(14):94-96.
- [5] 丁运生,孙小虎,李有桂,等. 鞣花酸及其衍生物研究进展[J]. 合肥工业大学学报(自然科学版),2008(11):1809-1812.
- [6] 曾亚. 没食子乳膏的制备、质量控制及抑菌活性的研究[D]. 乌鲁木齐:新疆医科大学,2020.
- [7] 侯盼盼. 橡子壳多酚的提取分离及功能性研究[D]. 杨凌:西北农林科技大学,2018.
- [8] 傅超美,张永萍. 中药新药研发学[M]. 北京:中国医药科技出版社,2017:80-88.
- [9] 崔珊珊,毕凯媛,吴杰,等. 响应面法优化树莓鞣花酸提取工艺及其体外抗氧化活性[J]. 食品工业科技,2019,40(1):149-155.
- [10] 李佳璇,赵珊珊,盛尊来. 田口法优化石榴皮中 3 种活性成分的提取工艺[J]. 食品工业,2021,42(1):174-178.

收稿日期:2022-06-16;修回日期:2022-06-16

基金项目:大学生创新创业项目贵中医大创合字[2021]41号;贵州中医药大学药用高分子材料研究中心(贵中医党办发[2019]70号)。

作者简介:郭 兵(2000-),男,本科,就读于贵州中医药大学。

▲通讯作者:吴静澜(1973-),女,硕士生导师,从事中药新剂型与新制剂开发研究。

云贵静止锋影响下的地面气温差异分析及预报研究^{*}

李 刚¹, 杨秀庄¹, 姚 浪², 汤天然¹, 杜小玲¹

(¹ 贵州省气象台, 贵州 贵阳 550002; ² 毕节市气象局, 贵州 毕节 551700)

摘 要: 为探索静止锋减弱北抬时气温预报准确率偏低这一特性, 选取 2010—2021 年 11 月至 12 月的 ECMWF 细网格 700 hPa、850 hPa 和 2 m 温度预报资料以及地面综合观测资料, 对其间贵州境内静止锋减弱北抬个例进行选取并对相应 72 h 的逐日最高、最低气温预报展开研究。通过静止锋减弱北抬时主要因子逆温层的定量化建立多元线性回归客观预报模型 (DY), 发现其结果相对于一元线性回归客观预报模型 (YY)、ECMWF 数值预报 (EC) 及其在静止锋北抬减弱时 (JZF) 的气温预报, 无论平均均方根误差还是预报准确率均有大幅度改进。72 h 内 YY 气温预报相较于 JZF 平均准确率提升 7% ~ 10%, 平均 RMSE 下降 0.6 ~ 0.7 °C。DY 在 24 ~ 72 h 各阈值上, 相对 JZF 平均 RMSE 下降 1.5 ~ 1.8 °C, 平均预报准确率提升 24.7% ~ 29.6%; 在 48 h 预报中, 贵州省的西北部和南部地区 RMSE 下降 3.5 °C 以上, 准确率在省的西部、中北部改进可达 30% 以上, 大幅度超越 EC 平均状态, 改进和提升了静止锋减弱北抬期间贵州省气温预报性能。

关键词: 云贵静止锋, 气温, 客观预报, 预报准确率

中图分类号: P456.7 文献标识码: A 文章编号: 1003-6563(2023)03-0046-07

Forecast and difference analysis of surface temperature influenced by Yun-Gui quasi-stationary front^{*}

LI Gang¹, YANG Xiuzhuang¹, YAO Lang², TANG Tianran¹, DU Xiaoling¹

(¹ Guizhou Meteorological Observatory, Guiyang 550002, China; ² Bijie Meteorological Bureau, Bijie 551700, China)

Abstract: Aiming at the low forecast accuracy of surface temperature during the period when the quasi-stationary front weakened and lifted northward in Guizhou Province, the ECMWF refined grid 700 hPa, 850 hPa and 2 m temperature forecast data and surface comprehensive meteorological observation data in winter from 2010 to 2021 were used to study the maximum and minimum temperature forecast for 72 hours. The objective prediction model (DY) was introduced by quantifying the inversion layer during the quasi-stationary front weakening period, and it was found that it greatly improved the forecast accuracy compared with the single factor regression forecast model (YY), the ECMWF numerical forecast (EC) and its results during the influence of the stationary front (JZF). Compared with JZF, the accuracy of YY temperature forecast within 72 h increased by 7% to 10%, and the mean RMSE decreased by 0.6 °C to 0.7 °C. Compared with JZF, the mean RMSE of DY decreased by 1.5 °C to 1.8 °C at different thresholds of 24 h to 72 h, and the average forecast accuracy increased by 24.7% to 29.6%; in 48 h forecast, the RMSE decreased by more than 3.5 °C in the northwestern and southern parts of Guizhou, and the accuracy improved by over 30% in the central and northern parts of Guizhou. It greatly exceeds the average forecast accuracy of EC, and improves the temperature forecast performance during stationary front activity.

Keywords: Yun-Gui quasi-stationary front, temperature, objective forecasting, forecast accuracy

0 引言

云贵准静止锋也称西南准静止锋,是指东亚地区冷空气爆发南下扩展时受高原大地形阻挡,与孟湾的西南暖湿气流共同作用而形成的特殊天气系统^[1]。不少学者也指出云贵准静止锋是地形产物^[2]且受地形影响^[3],是地面冷高压沿青藏高原东侧遇高原阻挡而形成^[4]。云贵准静止锋一年四季均有出现,相对夏半年偏弱偏少,冬半年较强较多,在春夏和秋冬交替季节存在骤降弱升的突变^[5]。通常,云贵静止锋两侧的天气特征截然不同,单纯准静止锋影响时天气一般较单一和稳定,主要随南、北两支气流势力强弱而摆动,锋前为西南暖湿气流影响、天气晴朗,锋后为冷空气影响、阴雨绵绵。但当静止锋与南支槽等其他天气系统结合时,极易产生剧烈天气,如造成冬、春季强降水、暴雨和冰雹、大风和大雾等天气^[6-8]。当云贵准静止锋加强向西南移出平均位置时,会造成锋后区域贵州、云南等地区的降温、降雨,如冷空气较强且维持时间长则会形成锋后的低温、雨雪和冰冻灾害^[9-10],而在锋前云南、贵州西南部地区则会形成持续的晴朗少雨天气,容易出现旱情^[11-12]。此外,云贵静止锋具有夜间南进、白天东北退的显著日变化,并在几十至上百甚至于数千米内做东西向的摆动^[13]。

针对云贵静止锋,国内外学者有不少研究,取得一些有意义的结论。如张亚男^[14]对昆明准静止锋的生消机理及移动成因进行了分析与探讨。杜正静^[15]对云贵静止锋演变的大气结构和特征进行分析,归纳出4类云贵静止锋的结构、天气和大气环流特征。李英^[16]通过典型个例分析,给出了当有南支槽等天气系统配合时,产生强天气静止锋形势结构。此外,杜小玲^[17]发现,造成冬季强冻雨的准静止锋,一般具有锋上暖湿云、锋下冷湿云的特点。为揭示各类锋区的特征,还分析了冻雨和强对流天气的锋区结构以及冻雨和冰粒、雪等在不同相态下的锋区结构特征^[18]。总体上,以往研究均是针对冬季时段较典型或明显的静止锋活动下进行的特征分析或机理研究,相对而言,在每年深秋初冬时节(11月至12月),冷空气表现弱,静止锋特征不及冬季明显,这个时节如静止锋稳定维持或减弱北抬后不再南压西进,其预报服务相对容易,但它在减弱北抬的当天,一般较难预测和预报,不但天气现象难以把握,

尤其对其影响期间的气温预报更是造成了极大困难,部分观测站点相对误差可达10.0℃甚至更大,给预报服务及生产出行带来极大负面影响。因此,本文主要针对11月至12月静止锋减弱北抬当天的气温预报差异进行分析与研究,并建立客观预报模型,以期得到更好的结果,服务于地方气象。

此外,气温预报一直以来均是贵州最为棘手的问题,特别是在静止锋影响期间,气温预报的差异非常突出,尤其每年的11月至12月其表现特征更难捕捉。近年来,关于贵州气温预报已有一些研究成果^[19-21],其主要是纯统计下的某一技术方法的某种或多种预报资料、预报因子的研究应用,而对于气温预报中天气系统的影响考虑和融入少有开展。基于此,本文从影响贵州天气系统云贵静止锋出发,不单考虑了纯统计下的气温预报,同时也兼顾了天气系统的影响,对云贵静止锋减弱北抬时气温预报展开研究。

1 资料与方法

1.1 资料

预报资料采用2010—2021年11月至12月日常业务应用的欧洲中期天气预报中心(ECMWF)所提供的700 hPa、850 hPa温度及地面2 m气温预报,该资料每日20时(北京时,下同)起报,属Micaps第4类数据格式,分辨率为 $0.125^{\circ} \times 0.125^{\circ}$ 经纬网格,时效为72 h内逐3 h预报。

实况资料选取对应时段的逐3 h地面气压场(SPL)、地面综合观测资料和卫星资料,用于静止锋减弱北抬次数筛选,同时还选用逐日最高($T_{\max}$)、最低($T_{\min}$)气温(20~20时)观测值进行静止锋北抬期间气温差异评估及客观预报模型对比分析。

1.2 预报方法

1.2.1 一元线性回归

在一元回归预报模型中,每个站点或格点上应用ECMWF提供的日最高、最低气温预报与对应观测值序列建立回归预报模型,对未来时刻气温进行预报,具体模型如下:

$$Y_t = aX_t + b \quad (1)$$

式中: X_t 指 t 时刻某站点或格点预报值, Y_t 指 t 时刻

对应站点的观测值, a 、 b 为回归系数。

1.2.2 多元线性回归

针对定量引入逆温层变量的客观预报模型的建立, 主要采用多元回归方法, 其计算如下:

$$y = \sum_{j=1}^m b_j x_j + b_0 + \varepsilon \quad (2)$$

式中: y 是预报结果; x_j 是第 j 个预报因子; b_0 、 b_j 是回归系数 ($j = 1, 2, \dots, m$), 由最小二乘法计算而得; ε 是服从正态分布的随机误差。

1.3 检验方法

1.3.1 预报准确率

采用国家气象局业务评分标准, 参考《关于下发中短期天气预报质量检验办法(试行)的通知》(气发[2005]109号)相关规定, 其中对气温预报准确率检验以 $2.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 作为检验标准, 即 $|\text{预报值} - \text{实况值}| \leq 2.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 为准确, 否则为错误。其计算公式如下:

$$TT = \frac{N_r}{N_f} \quad (3)$$

式中: TT 为预报准确率, N_r 为预报正确的站(次)数, N_f 为预报的总站(次)数。

1.3.2 平均均方根误差

$$RMSE = \left[\frac{1}{n} \sum_{s=1}^n (F_s - O_s)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

式中: $RMSE$ 为均方根误差, F_s 为预报值, O_s 为观测值, s 为资料长度 ($s = 1, 2, 3, \dots, n$)。

2 个例选取及 ECMWF 气温预报性能评估

2.1 个例统计

据实况资料, 针对 2010—2021 年 11 月至 12 月即深秋初冬时节期间静止锋减弱北抬时的个例进行选取, 本文按照文献[5]中静止锋划分方式选出 12 年间共 191 个个例(过程中仅把静止锋减弱北抬的当天作为 1 次个例), 其中 2010 年、2012 年出现次数最多, 达 24 次; 2016 年最少, 仅为 10 次(图 1)。

2.2 ECMWF 气温预报能力评估

为更好地进行气温预报研究分析, 对 ECMWF 提

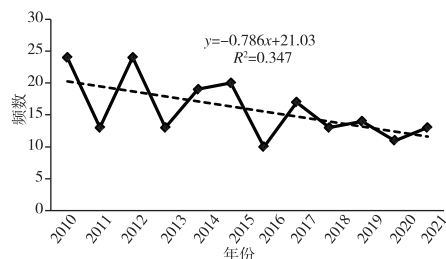


图 1 2010—2021 年 11 月至 12 月静止锋减弱北抬次数统计

供的气温预报在静止锋减弱北抬当天的预报能力进行评估, 了解其预报性能。图 2 为 ECMWF 数值预报在静止锋减弱北抬当天(JZF) 72 h 内逐日最高、最低气温预报与每年 11 月至 12 月的平均状态(EC)预报准确率、平均均方根误差对比分析。图 2a、b 中, 在每年深秋初冬时节 ECMWF 气温预报在 72 h 预报内其性能较稳定, 日最高、日最低气温平均预报准确率在 52.0% ~ 64.0% 之间, 总体上最低气温预报准确率高于最高气温约 10 个百分点。当静止锋减弱北抬时, 其日最高、日最低气温预报准确率受到显著影响, 平均准确率降至 36.0% ~ 50.0% 之间, 下降幅度为 14.0% ~ 16.0%。图 2(c)、(d) 为平均均方根误差(RMSE)对比, 平均状态下的日最高、日最低气温的 RMSE 在 1.9 ~ 2.6 $^{\circ}\text{C}$ 之间。当静止锋发生减弱北抬时, 其误差大幅度增加, 平均 RMSE 在 3.1 ~ 4.1 $^{\circ}\text{C}$ 之间, 而在静止锋减弱北抬当天的过程中, 部分测站误差可达 10.0 $^{\circ}\text{C}$ 甚至更高, 严重影响预报及服务效果。

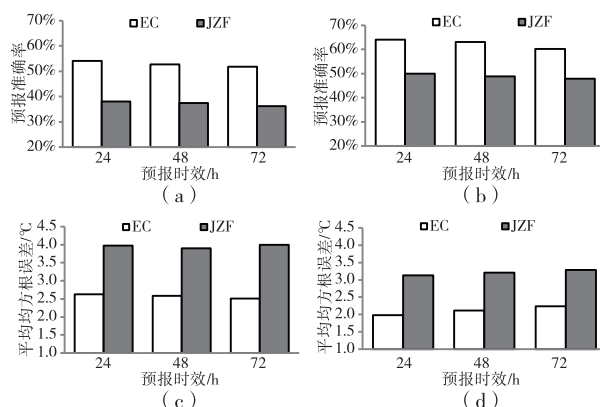


图 2 2010—2021 年 11 月至 12 月静止锋减弱北抬时(JZF)与平均状态(EC) 72h 内逐日气温预报的平均预报准确率及平均均方根误差(RMSE)对比
(其中:(a)、(c)为 $T_{\max}$; (b)、(d)为 $T_{\min}$)

为进一步了解静止锋减弱北抬当天对预报的具

体影响情况,以 24~48 h 最高气温预报为例,对此期间与平均预报状态下的 ECMWF 平均预报准确率和 $RMSE$ 在空间上进行对比分析。图 3 中,整体上平均状态准确率为 54.3%,静止锋减弱北抬期间平均准确率 40.8%,其预报准确率下降 13.5%。从图 3(a)空间分布上看,平均状态下 ECMWF 最高气温预报在贵州中部偏北偏西的平均准确率均在 50% 以上,优于南部和东部的预报能力;相比静止锋减弱北抬时(图 3(b)),其平均预报准确率大幅度下降,特别是贵州西北部及西南部,准确率不到 20.0%。平均 $RMSE$ 表现上,平均状态下为 2.6℃,静止锋减弱北抬时为 3.9℃,相比之下 $RMSE$ 增加了 1.3℃。空间分布上(图略),平均状态下贵州中部偏北及偏西地区 $RMSE$ 在 2.5℃ 以下,误差小于南部和东部;在静止锋减弱北抬影响时其误差 $RMSE$ 大幅度增加,特别是贵州西北部及南部边缘一带,最大可达 7.0℃ 以上。

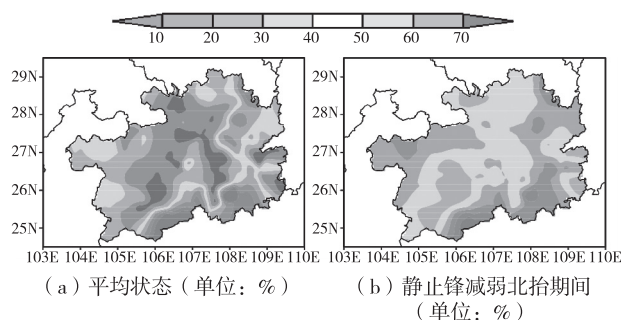


图 3 2010—2021 年 11 月至 12 月 24~48 h 最高气温平均预报准确率的空间分布

3 结果分析

受静止锋减弱北抬影响,ECMWF 气温预报误差较平均状态明显偏大,其平均 $RMSE$ 均在 3.0℃ 以上,绝对误差部分测站甚至超过 10.0℃ 以上,严重影响预报质量及对外服务效果。为改进和提高静止锋减弱北抬影响当天气温预报准确率,本文将采用建立客观预报模型方式改进和提升气温的预报能力。

3.1 一元线性回归预报模型

为改进和提高静止锋减弱北抬当天日最高、日最低气温预报准确率。利用 ECMWF 72 h 内逐日最高、最低气温预报,与对应的各国家观测站点观测

值序列在每个站点上建立气温的客观预报模型。为优化预报效果,在所建模型中均采用了滑动系数与气候偏差订正^[20]。

图 4 中,为 72 h 内滑动系数与气候偏差相结合下的传统的客观预报(YT),相对静止锋减弱北抬时,在最高、最低气温预报方面均有效改进和提升了预报准确率和降低平均均方根误差。如在最高气温预报中,平均准确率由 37.3% 提升至 46.9%,而在最低气温预报中,平均准确率从 48.9% 上升到 55.8%,即总体使平均准确率改进约 7~10 个百分点;而对于平均 $RMSE$,最高气温误差由 4.0℃ 下降至 3.4℃,最低气温则由 3.2℃ 下降至 2.5℃,总体上平均 $RMSE$ 下降 0.6~0.7℃。可见,通过传统一元线性回归客观预报模型的建立,预报效果取得了一定改进。尽管如此,虽然建立的客观预报模型对静止锋减弱北抬时的气温预报有所改进,但其预报效果却不如 ECMWF 平均状态,难以满足现行业务需求。

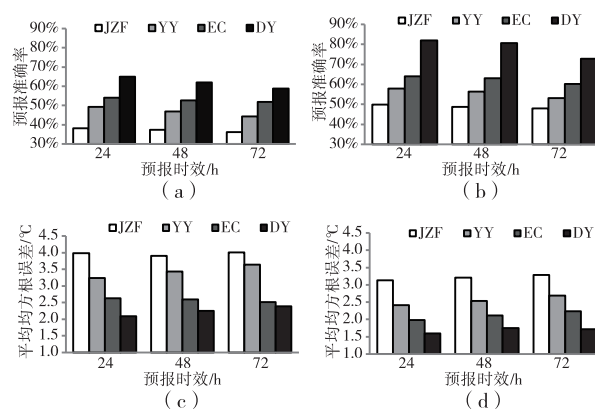


图 4 2010—2021 年 11 月至 12 月 ECMWF 平均状态(EC)、静止锋减弱北抬时 ECMWF(JZF)、一元线性回归(YT)与定量引入逆温层的多元线性回归客观气温预报(DY)的平均准确率及 $RMSE$ 对比(其中:(a)、(c)为 T_{max} ; (b)、(d)为 T_{min})

3.2 多元线性回归客观预报模型

通过上述分析,一元线性回归客观预报模型对静止锋减弱北抬时气温预报订正,虽然一定程度上较直接数值预报应用有所改进,但依然难以对静止锋减弱北抬影响时气温预报进行刻画和达到所需的服务效果。因此,本节中将从静止锋减弱北抬的天气系统影响出发,找出其主要影响因子并引入预报模型,进一步改进预报性能。

在静止锋减弱北抬时,其大气环流形势与平均状态下有所不同,在中低层均存在明显的逆温层^[4,6,11],考虑贵州平均海拔高度,因此选取 700 ~ 850 hPa 之间温度层结对其间逆温层进行量化,即在 3.1 的基础上增加 $T_{850\text{ hPa}} - T_{700\text{ hPa}}$ 作为主要影响因子,采用多元线性回归建立客观预报模型,探讨静止锋减弱北抬时气温变化规律,以期改进气温预报。

在静止锋摆动时由于考虑了逆温层变化的影响,所建预报模型的最高、最低气温预报均有明显改进,其效果不但优于单因子一元线性回归客观模型的预报,还超越了 ECMWF 预报性能。

图 4 中,还给出了 ECMWF 平均状态(EC)、一元线性回归客观预报模型(YY)、定量引入逆温层变量的多元回归客观预报模型(DY)和静止锋减弱北抬时(JZF)气温预报的平均预报准确率和平均 *RMSE* 对比分析。图 4(a) 中,72 h 内最高气温预报准确率在各时次上均有改进,其准确率超过 JZF、YY 和 EC 平均状态的预报效果。整体上,平均准确率由 37.3% 改进至 62.0%,提升了 24.7 个百分点,效果不但超过 YY 预报的 46.9%,还超过直接数值预报 EC 平均状态下的 53.0%,大幅度改进了静止锋减弱北抬时的预报准确率。图 4(b) 中最低气温预报表现更为突出,其改进程度明显优于最高气温预报,平均准确率从 48.9% 上升到 78.5%,提升了 29.6 个百分点,特别在 24 h 预报中改进为 32 个百分点。对于平均 *RMSE*,图 4(c) 中最高气温由 4.0 ℃ 下降至 2.2 ℃,误差平均降低 1.8 ℃,低于 EC 平均状态 2.6 ℃;最低气温平均 *RMSE* 则由 3.2 ℃ 下降至 1.7 ℃,总体上下降 1.5 ~ 1.8 ℃。可见,在预报模型中定量引入影响静止锋天气系统的主要因子逆温层变化后,其预报准确率得到了极大的改善,超越了 EC 的平均状态。

为进一步了解逆温层定量引入客观预报模型的效果,仍以 24 ~ 48 h 日最高气温预报为例。在空间分布上,图 5(a)、(b) 中预报准确率整体改进 10% ~ 40% 不等,其中贵州西部、中北部改进最为明显,从静止锋北抬期间不足 40.0% 提升到 70.0% 以上,局地突破 80.0%;甚至在 EC 平均预报效果较好的安顺、黔西南地区,预报准确率也从 50% 提升至 60% 以上。在平均 *RMSE* 对比分析中(图略),DY 预报相对静止锋减弱北抬期间预报 JZF,平均 *RMSE* 整体减少 1.0 ~ 2.0 ℃,特别在贵州省的西北部与南部地区,平均 *RMSE* 由原来的 6.0 ℃ 以上,降至 2.0

~ 2.5 ℃ 左右,预报误差得到了极大的改善,显著地提升了预报能力。

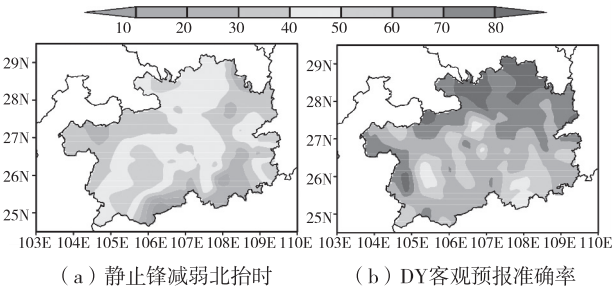


图 5 2010—2021 年 11 月至 12 月 24 ~ 48 h 最高气温平均预报准确率的空间分布

以最高气温预报为例,对各类预报进行量化。表 1、表 2 分别列出 EC、YY、DY 和 JZF 在不同预报时效、不同阈值的平均 *RMSE* 和预报准确率所占全省预报区域的百分率。

由表 1 可见,在 24 ~ 72 h 内各预报随着各阈值的增大其平均均方根误差所占区域百分率均明显增加,同一阈值下,随着预报时效的增加,所占区域百分率也逐渐减小,而在静止锋减弱北抬当天,各阈值所占区域百分率显著减小。24 h 预报中,*RMSE* 小于 3.0 ℃ 的区域仅为 2%;通过一元线性回归客观预报模型订正后,相对静止锋摆动时其 *RMSE* 小于 3.0 ℃ 的区域可达 21%,但不如 EC 平均状态 78%;经过定量引入逆温层的多元线性回归客观预报模型订正后,阈值小于 2.0 ℃ 的区域达到 34%,阈值小于 2.5 ℃ 的区域达到 87%,超过了 EC 的平均预报状态。在 48 h、72 h 预报中,均有着同样趋势,阈值小于 2.5 ℃ 的区域占全省的比例从 0% 增至 50% 以上,显然 DY 预报在静止锋减弱北抬期间展现了最优的预报效果,极大地改善了气温预报能力。

表 1 2010—2021 年 11 月至 12 月 EC、JZF、YY 和 DY 的地面最高气温在不同预报时效、不同阈值下的平均均方根误差占贵州省的百分比(单位:%)

平均 <i>RMSE</i> 阈值	24h 时效				48h 时效				72h 时效			
	EC	JZF	YY	DY	EC	JZF	YY	DY	EC	JZF	YY	DY
<2.0℃的 区域	7	0	0	34	0	0	0	15	0	0	0	14
<2.5℃的 区域	53	0	1	87	46	0	2	58	35	0	2	53
<3.0℃的 区域	78	2	21	94	75	1	22	92	70	1	17	89
<3.5℃的 区域	88	19	37	100	84	21	40	98	81	14	40	94

由表 2 同样可看出,DY 较其他三类预报更优,所占区域百分率明显增加。在准确率阈值大于 40% 时,72 h 内 EC 预报均覆盖全省范围 78% 以上,但静止锋减弱北抬时却降至 58% 左右,客观预报模型 YY 和 DY 覆盖全省范围 89%,较 EC 预报平均状态有所提高;阈值大于 50% 时,EC 在 24 ~ 72 h 预报中所占全省预报区域从 72% 降至 61%,通过定量引入逆温层变量的 DY 预报其结果所覆盖区域均在 88% 以上,其中改进最显著的为 72 h 预报,占全省区域比率从 61% 增加至 88%;在阈值大于 60% 及以上时,静止锋北抬期间 EC 直接提供的气温预报几乎没有任何预报能力(所占区域均为 0),但通过客观订正后,YY 和 DY 平均预报准确率均有改进,其中 DY 却远远超过了 EC 平均预报性能,均在 61% 以上,其中效果最显著的为 24 h 预报,JZF 预报占全省比率从 0 增加至 72%;而准确率大于 70% 的区域,DY 预报 72 h 内相对静止锋影响期间均有显著提高,24 h 预报占全省比率从 0% 增加至 33%,超过 EC 平均状态 14%,表现出最优的预报性能。

表 2 2010—2021 年 11 月至 12 月 EC、JZF、YY 和 DY 的地面最高气温在不同预报时效、不同阈值下的平均预报准确率占贵州省的百分比(单位:%)

预报准确率阈值	24h 时效				48h 时效				72h 时效			
	EC	JZF	YY	DY	EC	JZF	YY	DY	EC	JZF	YY	DY
>40% 的区域	86	63	91	100	82	61	92	100	78	58	89	100
>50% 的区域	72	17	31	97	64	14	45	92	61	8	41	88
>60% 的区域	43	0	5	72	38	0	7	65	34	0	5	61
>70% 的区域	14	0	1	33	3	0	0	26	1	0	0	20

4 小结

通过对 2010—2021 年深秋初冬时节(11 月至 12 月)期间的静止锋减弱北抬个例次数进行统计,对其影响当天与平均状态的气温预报进行评估分析。并针对静止锋减弱北抬时的主要影响因子逆温层的变化进行量化,将其定量引入客观预报模型,通过对比分析日常业务应用资料 ECMWF 细网格提供的气温预报(EC)、一元线性回归客观预报(YY)、定量引入逆温层变量的多元线性回归客观预报(DY)以及静止锋减弱北抬时的气温预报(JZF),得到如

下结论。

(1)2010—2021 年 11 月至 12 月期间共出现静止锋减弱北抬 191 次,12 年间 2010 年、2012 年出现次数最多,达 24 次,2016 年仅为 10 次。

(2)静止锋减弱北抬时,72h 内日最高、日最低气温平均预报准确率显著偏低,较平均状态下 ECMWF 提供的气温预报减少 14.0% ~ 16.0%,平均 RMSE 增加 1.2 ~ 1.5 °C,单站绝对误差超过 10.0 °C。

(3)利用 ECMWF 气温预报建立的一元线性回归客观预报模型(YY),相对静止锋北抬时 72 h 预报内其预报准确率有一定提升,平均改进 7 ~ 10 个百分点,平均 RMSE 下降 0.6 ~ 0.7 °C,但仍然达不到 EC 的平均预报状态。

(4)通过采用 700 ~ 850 hPa 的温度层结对静止锋减弱北抬期间主要影响因子逆温层的变化进行量化而建立的多元线性回归客观预报模型(DY)。在 24 ~ 72 h 预报中各阈值上,其平均预报准确率和 RMSE 的改进幅度显著提升。相对 JZF,全省平均 RMSE 下降 1.5 ~ 1.8 °C,平均预报准确率提升 24.7% ~ 29.6%;在 48 h 预报中,省的西北部 and 南部地区平均 RMSE 下降 3.5 °C 以上,省的西部、中北部准确率提升可达 30% 以上,大幅度超越 EC 平均状态。

贵州地形复杂,影响系统多变,气温预报一直是预报业务中的难点。特别在静止锋活动期间,直接的数值预报几乎丧失预报能力,需综合考虑其主要的的影响系统并将其定量引入客观预报模型,才能有效改进预报性能。本文针对静止锋减弱北抬时主要影响因子逆温层的变化进行量化,很好地改进了静止锋影响期间气温的预报性能,超越了 EC 平均状态,可为地方气象服务提供较好的参考和业务指导。

参考文献【REFERENCES】

- [1] 寿绍文,励申申,王善华,等. 天气学分析[M]. 北京:气象出版社,2006.
- [2] JONG P C. The Kunming quasi-stationary front[J]. J Chinese geophysic,1950,1(2):87-103.
- [3] 王曼,朱莉,段旭,等. 昆明准静止锋移动影响因子数值模拟试验[J]. 气象科技,2021,49(3):362-371.
- [4] 段旭,李英,孙晓东. 昆明准静止锋结构[J]. 高原气象,2002,21(2):205-209.
- [5] 杜正静. 滇黔准静止锋对贵州地区天气的影响[D]. 南京:南京信息工程大学,2007.

纳米二氧化钛负载水葫芦基生物炭的制备及其对亚甲基蓝的吸附性能研究*

孟文超, 欧阳泽, 郭园萍, 赵梦轩, 余军霞[▲], 池汝安

(武汉工程大学 化学与环境工程学院, 湖北 武汉 430074)

摘要: 通过原位沉淀法制备了二氧化钛负载水葫芦基生物炭吸附剂, 并探讨了浓度、吸附时间、酸度、共存离子等因素对其吸附亚甲基蓝的影响以及吸附剂的降解循环再生性能。FTIR 和 EDS 分析结果表明, 纳米二氧化钛成功负载在生物炭表面, 所制备的 Ti/WHBC-3.0 对亚甲基蓝的吸附符合 Langmuir 模型, 最大吸附容量为 $97.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 吸附为快速吸附过程, 可在 15 min 内完成, 符合准二级动力学模型。降解循环再生实验结果表明, 二氧化钛负载水葫芦基生物炭具有良好的循环使用性, 在 5 次循环实验后依然保持 90% 的吸附活性, 可望用于染料废水的处理。

关键词: 原位沉淀, 生物炭, 吸附, 亚甲基蓝, 纳米二氧化钛

中图分类号: X788 文献标识码: A 文章编号: 1003-6563(2023)03-0052-07

Preparation of nano titanium dioxide loaded water hyacinth biochar and its adsorption performance of methylene blue*

[6] 梁维亮, 屈梅芳, 赖珍权, 等. 广西地区一次强雷暴天气过程雷达特征及环境场分析[J]. 气象与环境学报, 2016, 32(3): 10-18.

[7] 唐延婧, 胡跃文, 谢清霞. 滇黔准静止锋大暴雨的锋面特征及其对 MCS 的影响[J]. 气象科技, 2014, 42(1): 151-157.

[8] 李英, 舒智. 云南春季冰雹、大风天气的中尺度扰动特征[J]. 气象, 2000, 26(12): 16-19.

[9] 马晓刚. 2008 年 1 月我国南方罕见冰冻雨雪灾害性天气诊断分析[J]. 气象与环境学报, 2009, 25(1): 23-26.

[10] 彭艳青, 张昆, 王起唤, 等. 怀化市一次大范围暴雪天气成因分析[J]. 贵州科学, 2022, 40(2): 71-75.

[11] 张腾飞, 鲁亚斌, 张杰, 等. 一次低纬高原地区大到暴雪天气过程的诊断分析[J]. 高原气象, 2006, 25(4): 693-703.

[12] 赵获. 昆明准静止锋的生成机制研究[D]. 昆明: 云南大学, 2016.

[13] 张亚男. 昆明准静止锋进退及维持诊断分析[D]. 昆明: 云南大学, 2018.

[14] 张亚男, 段旭. 2008 年初昆明准静止锋生消及移动成因分析[J]. 云南大学学报(自然科学版), 2018, 40(1): 113-124.

[15] 杜正静, 丁治英, 张书余. 2001 年 1 月云贵静止锋在演变过程中的结构及大气环流特征分析[J]. 热带气象学报, 2007, 23(3): 284-292.

[16] 李英. 伴随强天气的昆明准静止锋结构和动力学诊断[D]. 南京: 南京大学, 2001.

[17] 杜小玲, 彭芳, 武文辉. 贵州冻雨频发地带分布特征及成因分析[J]. 气象, 2010, 36(5): 92-97.

[18] 杜小玲, 高守亭, 彭芳. 2011 年初贵州持续低温雨雪冰冻天气成因研究[J]. 大气科学, 2014, 38(1): 61-72.

[19] 李刚, 甘文强, 谢清霞. 贵州最高气温预报方法研究[J]. 中国农学通报, 2016, 32(23): 165-170.

[20] 邓苏, 罗旋, 冉先果, 等. 铜仁市气象近 40 年时空变化特征分析[J]. 贵州科学, 2020, 38(6): 74-76.

[21] 李刚, 杨秀庄, 刘彦华, 等. 基于 SCMOG 的贵州最高气温预报方法研究[J]. 干旱气象, 2020, 38(3): 457-464.

收稿日期: 2022-06-10; 修回日期: 2022-06-10

基金项目: 中国气象局预报员专项(CMAYBY2016-065); 国家自然科学基金(42265001); 中国气象局公服中心创新基金项目(M2021014); 毕节市气象局登记制项目(BJKD[2021]03-08)。

作者简介: 李刚(1983-), 男, 正高级工程师, 硕士, 研究方向: 主要从事中短期预报及数值预报解释应用研究。

MENG Wenchao, OUYANG Ze, GUO Yuanping, ZHAO Mengxuan, YU Junxia[▲], CHI Ruan

(School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Titanium dioxide loaded biochar derived from water hyacinth was prepared by in situ precipitation method. The effect of concentration, adsorption time, acidity and coexisting ions on the adsorption of methylene blue and the recycling performance of the adsorbent were investigated. The results of FTIR and EDS analysis indicated that nano titanium dioxide was successfully loaded on the biochar. The adsorption of methylene blue on Ti/WHBC-3.0 was consistent with the Langmuir model, and the maximum adsorption capacity was 97.5 mg/g. The adsorption was a fast adsorption process, which was completed within 15 minutes and well interpreted by the pseudo-second-order kinetic model. The results of degradation recycling experiments showed that the nano titanium dioxide loaded biochar derived from water hyacinth had good recycling ability and maintained 90% of its adsorption activity after being used for five times. The biochar can be used in the treatment of dye wastewater.

Keywords: in situ precipitation, biochar, adsorption, methylene blue, nano titanium dioxide

0 引言

食品、纺织、皮革等工业生产中会产生大量含有染料的废水,这些难以降解的染料如果直接排放会对水源和土壤造成严重的污染^[1-2],也会造成许多健康问题^[3-4]。染料处理常见的方法有吸附法^[5-6]、生物法^[7-8]、电化学法^[9]和高级氧化法^[10-11]等。吸附法因为其简便、高效、经济、环保等优点在染料处理中有广泛的应用。

生物炭是以废弃的生物质为前体,在低氧或无氧环境下低温热解制备得到的碳材料。具有高比表面积、机械强度和丰富表面官能团的生物炭是作为吸附剂或吸附剂载体的优良材料^[12]。相比于其他生物质,水葫芦拥有更高的孔径和比表面积,以水葫芦为前体制备生物炭不仅可以用于染料处理同时也可以减少水葫芦带来的生态环境问题^[13]。然而纯水葫芦生物炭吸附量较小,循环再生困难等,限制其在染料处理中的应用,因此需要制备负载型生物炭以增强其对染料的吸附和循环使用性能^[14]。

本文以水葫芦为原料通过高温碳化得到生物炭,并采用原位沉淀法制备得到了二氧化钛负载生物炭吸附剂。在静态吸附实验中,研究了二氧化钛负载生物炭对亚甲基蓝在不同 pH 值下的等温吸附和动力学吸附,以及干扰离子对吸附性能的影响和吸附剂的降解循环再生性能,有望将这种负载型生物炭吸附剂应用于含亚甲基蓝废水的处理。

1 实验部分

1.1 实验试剂

试剂:水葫芦(广东)、硫酸钛、无水乙醇、亚甲基蓝等分析纯试剂均购于国药集团化学试剂有限公司。

1.2 钛负载水葫芦基生物炭的制备

1.2.1 水葫芦基生物炭的制备

将 14.00 g 的水葫芦依次加入到 500 mL 1 mol · L⁻¹ 的 KOH 溶液、500 mL 去离子水和 200 mL 无水乙醇,于室温下各搅拌 1 h 后干燥备用。于氮气氛围下管式炉中采用程序升温的方式以 5 °C/min 从 30 °C 升温至 500 °C 后,煅烧 1 h,所得固体采用 2 mol · L⁻¹ HCl 溶液于 90 °C 下搅拌洗涤 1 h 后,用去离子水洗至中性,得 WHS-500t1h 活性炭。

1.2.2 钛负载水葫芦基生物炭的制备

称取不同质量的 Ti(SO₄)₂ 溶于 50 mL 1 mol · L⁻¹ 的 H₂SO₄ 中,再加入 0.10 g WHS-500t1h 后继续搅拌 0.5 h,以 12.5% NH₃ · H₂O 调节溶液至 pH = 7,而后继续搅拌 1 h,将所得固体以去离子水洗涤干燥,得 Ti/WHBC-n,其中 n 为 Ti(SO₄)₂ 的物质的量(mmol)。

1.3 静态吸附

静态吸附实验均在水浴恒温振荡器中进行

(250 rpm, 35 °C)。称取 0.010 g 吸附剂于 40.00 mL 不同浓度(不同 pH 值)的亚甲基蓝溶液中,吸附 6 h 后采用紫外分光光度法测定亚甲基蓝的浓度,并通过公式(1)和公式(2)分别计算亚甲基蓝的平衡吸附量和去除率。

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (1)$$

$$\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\% \quad (2)$$

其中: V 为吸附溶液的体积(mL), C_0 和 C_e 分别为吸附前后亚甲基蓝的浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), m 为吸附剂质量(g); η 为亚甲基蓝的去除率, A_0 为吸附前亚甲基蓝的吸光度, A 为吸附平衡后亚甲基蓝的吸光度。

1.3.1 等温吸附实验

称取 0.010 g 吸附剂于 40.00 mL 初始浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $70 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的亚甲基蓝溶液中,吸附 6 h 后测定亚甲基蓝的浓度并计算其平衡吸附量。

1.3.2 酸度对亚甲基蓝吸附的影响

称取 0.010 g 吸附剂于 40.00 mL 初始 pH 值分别为 3、5、7、9 的亚甲基蓝溶液中,吸附 6 h 后测定亚甲基蓝的浓度并计算其平衡吸附量。

1.3.3 吸附动力学实验

称取 0.025 g 吸附剂于 100.00 mL 初始 pH 值分别为 3、5、7、9 的 $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的亚甲基蓝溶液中,定时取样并测定亚甲基蓝的浓度,计算对应时间的吸附量。

1.3.4 干扰离子对亚甲基蓝吸附的影响

称取 0.010 g 吸附剂于 40.00 mL $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 含不同浓度干扰离子($50 \sim 200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)的亚甲基蓝溶液中,吸附 1 h 后测定亚甲基蓝的浓度并计算其平衡吸附量。

1.3.5 吸附剂用量的影响

称取一定质量(5 ~ 20 mg)的吸附剂于 40.00 mL $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 亚甲基蓝溶液中,吸附 1 h 后测定亚甲基蓝的浓度并计算其平衡吸附量。

1.3.6 吸附剂的循环再生性能实验

称取 0.050 g 吸附剂于 200 mL $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 亚甲基蓝溶液中,吸附 1 h 后离心,将所得吸附剂加入到

100 mL $40.00 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$ 中再生 1 h,再生的吸附剂继续用于下一轮吸附,计算吸附剂在 5 次再生过程中的吸附量。

2 结果与讨论

2.1 钛负载水葫芦基生物炭的制备

图 1 为水葫芦生物炭以及不同钛负载量的 SEM 图。由图 1 可以看出,高温煅烧后得到的水葫芦基生物炭呈奶酪状多孔结构,孔径分布在 $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ 之间,表明这种具有高比表面积的生物炭可以用于吸附剂制备。当钛负载量为 3 mmol 时生物炭表面开始出现白色纳米颗粒,且分布较为均匀。而当钛负载量增加至 4.5 mmol 和 6 mmol 时大量纳米颗粒堆积在生物炭表面,呈现出明显的团聚现象。从图 2 可以看出,水葫芦基生物炭的 XRD 在 $20^\circ \sim 30^\circ$ 以及 $40^\circ \sim 50^\circ$ 区间有两个宽峰,分别对应(0,0,2)和(1,0,1)晶面^[15],可归属为石墨相碳的两个特征峰,但由于结晶程度不高所以属于无定形碳材料。生物炭在负载钛后,Ti/WHBC 的衍射峰出现在 29° 和 46° 左右且呈现出宽峰,可归属于无定形 TiO_2 的特征峰^[16]。

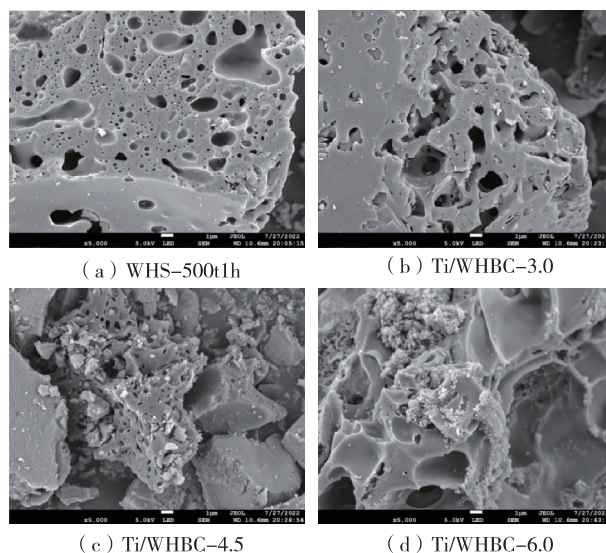


图 1 扫描电镜图

图 3 为水葫芦生物炭和 Ti/WHBC-3.0 的红外色谱图。由图 3 可以看出,纯生物炭的红外吸收峰出现在 2970.57 cm^{-1} 、 1568.41 cm^{-1} 和 1042.34 cm^{-1} 处,其中 2970.57 cm^{-1} 处的吸收峰可归属于 C-H 键

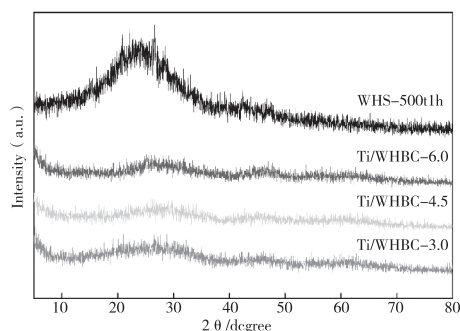


图2 WHS-500t1h 以及不同纳米二氧化钛负载量的 Ti/WHBC 的 X 射线衍射图谱

的伸缩振动, 1568.41 cm^{-1} 处的吸收峰可归属于 C=C 的伸缩振动, 而 1042.34 cm^{-1} 处的吸收峰可归属于 C-O 键的吸收峰^[17]。与纯生物炭相比, Ti/WHBC-3.0 的红外谱图中多了两处 1409.02 cm^{-1} 和 1249.96 cm^{-1} 的吸收峰, 其中 1409.02 cm^{-1} 处的吸收峰可归属于钛氧化物的吸收峰, 而 1249.96 cm^{-1} 处的吸收峰可归属于 Ti-OH 的伸缩振动峰^[16], 因此可以认为二氧化钛被成功地负载在生物炭上。

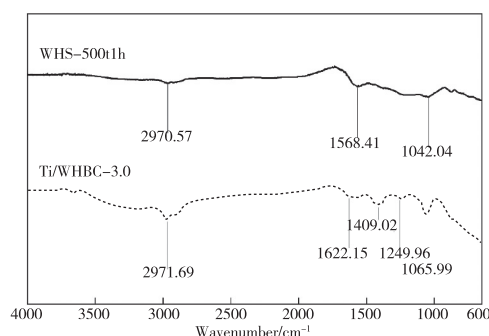


图3 WHS-500t1h 和 Ti/WHBC-3.0 的红外色谱图

图4 为水葫芦生物炭、Ti/WHBC-3.0 以及吸附亚甲基蓝后回收 Ti/WHBC-3.0 的面扫能谱图。结果表明, 水葫芦生物炭主要元素组成为 C 和 O, 对应的含量分别为 81.35% 和 18.65%。Ti/WHBC-3.0 中 C、O 和 Ti 元素含量分别为 13.55%、46.32% 和 40.13%, 且从图中可以看出, Ti 元素在 Ti/WHBC-3.0 中分布较为均匀。而在吸附亚甲基蓝后回收的 Ti/WHBC-3.0 样品中含有 0.18% 的 S 元素, 由此可以认为亚甲基蓝成功地吸附在 Ti/WHBC-3.0 上。

2.2 吸附实验

2.2.1 浓度对亚甲基蓝吸附的影响

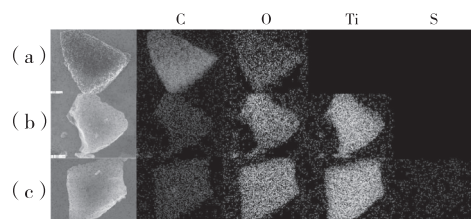


图4 WHS-500t1h (a)、Ti/WHBC-3.0 (b) 以及 Ti/WHBC-3.0-MB (c) 的面扫能谱图

不同负载量的 Ti/WHBC 对亚甲基蓝的等温吸附曲线如图5所示。从图5中可以得出, Ti/WHBC 对亚甲基蓝的吸附容量随浓度的提高而逐渐增加至达到饱和吸附。Ti/WHBC-1.5、Ti/WHBC-3.0 和 Ti/WHBC-4.5 对亚甲基蓝的饱和吸附量分别为 $62.9\text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $97.5\text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $39.6\text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。为进一步探究不同负载量的 Ti/WHBC 对亚甲基蓝的吸附行为, 采用 Langmuir、Freundlich 和 Temkin 三种吸附模型^[18-19] (公式(3)、(4)、(5)) 对吸附实验数据进行拟合。

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(A_T C_e) \quad (5)$$

上述公式中, q_e 为吸附剂对亚甲基蓝的吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), q_m 为亚甲基蓝的饱和吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), K_L 为 Langmuir 等温吸附常数 ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$); K_F 为 Freundlich 常数 ($\text{mg} \cdot \text{mg}^{-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$), n 为 Freundlich 常数, 与吸附剂和吸附质之间的吸附强度有关; R 为理想气体常数 ($8.314\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T 为开氏温度 (K), b_T 为 Temkin 常数 ($\text{mg}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$), A_T 为与平衡常数相对应的最大结合能 ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$), C_e 为亚甲基蓝吸附平衡时对应的浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。

拟合结果如表1所示, 由表中的相关系数 R^2 可以看出, 相比于 Freundlich 和 Temkin 两种模型, Langmuir 模型的拟合效果更好, 表明 Ti/WHBC 对亚甲基蓝的吸附过程是以单分子层吸附为主的化学吸附。当钛负载量从 1.5 mmol 增加至 3 mmol 时亚甲基蓝的饱和吸附量从 $62.9\text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 提高到 $97.5\text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 表明在低负载量下, 钛的负载量越高, Ti/WHBC 对亚甲基蓝的饱和吸附量越高。而当负载量增加至 4.5 mmol 时亚甲基蓝的饱和吸附量开始降低, 表明过高的钛负载量可能在生物炭表面产生

堆积或团聚现象,不利于 Ti/WHBC 对亚甲基蓝的吸附,这与 SEM 的结果分析一致,因此选择 Ti/WHBC-3.0 作为吸附剂继续探讨酸度对亚甲基蓝的吸附影响。

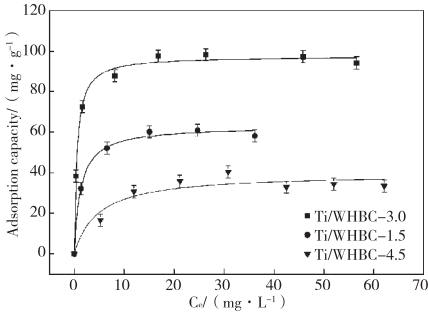


图 5 不同钛负载量 Ti/WHBC 对亚甲基蓝的等温吸附

表 1 Langmuir, Freundlich 和 Temkin 模型拟合结果

n(Ti) /mmol	Langmuir			Freundlich			Temkin		
	$1/K_L$	q_m	R^2	K_F	$1/n$	R^2	A_T	b_T	R^2
	$/(mg \cdot L^{-1})$	$/(mg \cdot g^{-1})$		$/(mg \cdot g^{-1})$	$/(L \cdot mg^{-1})^{1/n}$		$/(L \cdot mg^{-1})$	$/(J \cdot mol^{-1})$	
1.5	1.27	62.9	0.9945	35.2	0.160	0.773	4.95×105	702.1	0.9316
3.0	0.53	97.5	0.9949	61.2	0.131	0.784	8.19×104	393.5	0.9549
4.5	4.75	39.6	0.9118	17.5	0.184	0.4050	6.42	405.6	0.4809

2.2.2 酸度对亚甲基蓝吸附的影响

图 6 为 Ti/WHBC-3.0 在 pH 值分别为 3、5、7、9 的亚甲基蓝溶液的等温吸附曲线,表 2 为采用三种吸附模型对不同 pH 值下 Ti/WHBC-3.0 对亚甲基蓝的等温吸附数据拟合结果。由图 6 可以看出,随着酸度逐渐降低, Ti/WHBC-3.0 对亚甲基蓝的饱和吸附量逐渐增加,当亚甲基蓝溶液呈中性至弱碱性时饱和吸附量则逐渐趋于平衡。由于亚甲基蓝为阳离子染料,表明当酸度较高时吸附体系中的 Ti/WHBC-3.0 表面带正电荷,不利于其对亚甲基蓝的吸附。而当体系的 pH 值高于 Ti/WHBC-3.0 的等电

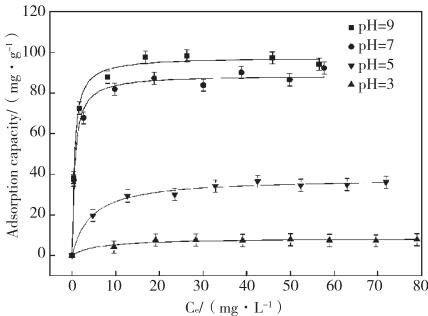


图 6 不同 pH 下 Ti/WHBC-3.0 对亚甲基蓝的等温吸附图

点时,其表面的负电荷可以与带正电荷的亚甲基蓝发生静电吸附。同时亚甲基蓝溶液在配制后测得的 pH 值介于 9~10 之间,因此在后续的探究中使用的亚甲基蓝溶液均未调节其 pH 值。

表 2 不同 pH 下 Langmuir Freundlich 和 Temkin 模型拟合结果

pH	Langmuir			Freundlich			Temkin		
	$1/K_L$	q_m	R^2	K_F	$1/n$	R^2	A_T	b_T	R^2
	$/(mg \cdot L^{-1})$	$/(mg \cdot g^{-1})$		$/(mg \cdot g^{-1})$	$/(L \cdot mg^{-1})^{1/n}$		$/(L \cdot mg^{-1})$	$/(J \cdot mol^{-1})$	
3	6.09	8.5	0.9295	3.9	0.100	0.3930	9.12	2099.6	0.4452
5	4.36	38.0	0.9894	16.7	0.187	0.8506	480.45	735.6	0.9343
7	0.62	88.78	0.9899	54.2	0.137	0.8530	1.81×104	389.2	0.9702
9	0.53	97.51	0.9948	61.2	0.131	0.7835	8.19×104	393.5	0.9549

2.2.3 时间对亚甲基蓝吸附的影响

图 7 为不同 pH 值下 Ti/WHBC-3.0 对亚甲基蓝的吸附动力学曲线,从图 7 可以看出,在吸附前 5 min Ti/WHBC-3.0 对亚甲基蓝的吸附已经高于 90%,而在 15 min 内不同 pH 体系均达到吸附平衡。为进一步探究其吸附机理,采用 Pseudo-first-order 模型和 Pseudo-second-order 模型对实验数据进行拟合分析^[19-20](公式(6)和公式(7))。

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \tag{6}$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \tag{7}$$

其中: k_1 为准一级模型吸附的速率常数,单位为 min^{-1} ; q_e 为亚甲基蓝的吸附量,单位为 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; q_t 是在时间为 $t(\text{min})$ 时的吸附量,单位为 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; k_2 是准二级模型吸附的速率常数,单位为 $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

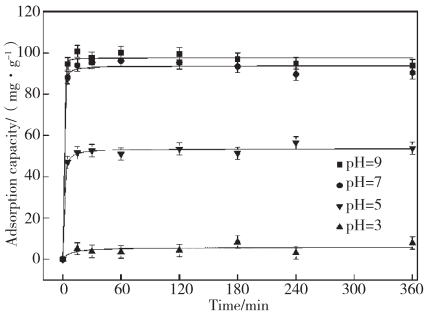


图 7 不同 pH 值下 Ti/WHBC-3.0 对亚甲基蓝的吸附动力学曲线

拟合结果如表 3 所示。由表 3 可以得出, Pseudo-second-order 模型的相关系数比 Pseudo-first-or-

der 模型的相关系数高,可以更好地描述不同 pH 值下的吸附动力学行为,进一步表明 Ti/WHBC-3.0 对亚甲基蓝的吸附过程为由活性位点控制的吸附速率的化学吸附。而且在不同 pH 值体系中,使用 Pseudo-second-order 模型拟合得到的平衡吸附量 q_e 和等温吸附实验得到的 q_e 结果相吻合。

表 3 Ti/WHBC-3.0 对亚甲基蓝的吸附动力学拟合结果

pH	Pseudo-first-order model			Pseudo-second-order model		
	k_1 / min^{-1}	q_e / $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2	k_2 / $(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	q_e / $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2
3	25.599	5.10	0.3594	8.08	5.77	0.4034
5	0.435	52.89	0.9902	0.706	53.59	0.9919
7	0.569	93.42	0.9929	0.248	93.69	0.9943
9	0.697	97.66	0.9936	0.077	97.60	0.9944

2.2.4 共存干扰离子对亚甲基蓝吸附的影响

染料废水的化学组成复杂,通常含有大量的阴离子(Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 等)和阳离子(Na^+ 、 K^+ 等),这些共存离子会影响吸附剂对亚甲基蓝的吸附,而这种影响可能随着共存离子的浓度的变化而变化。因此以上述干扰离子为研究对象探究了不同初始浓度下共存阴、阳离子对亚甲基蓝吸附的影响。由图 8 可以看出,相比于阴离子,共存的阳离子对 Ti/WHBC-3.0 吸附亚甲基蓝的影响更大,当阳离子浓度从 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加至 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 后,亚甲基蓝的吸附量降低了 20%,由此推测在水溶液中,干扰阳离子和亚甲基蓝在吸附剂表面发生竞争吸附,干扰离子浓度越高,其在吸附剂表面占据的活性位点更多,因此亚甲基蓝的吸附量逐渐降低。

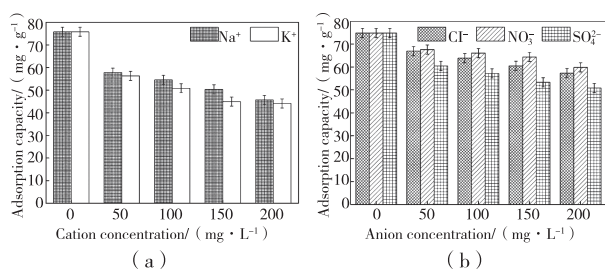


图 8 共存阳离子(a)和共存阴离子(b)对亚甲基蓝吸附的影响

2.2.5 吸附剂用量及其循环再生性能

Ti/WHBC-3.0 用量对亚甲基蓝吸附的影响以及循环使用性能结果如图 9 和图 10 所示。当吸附

剂用量为 5 mg、10 mg、15 mg 和 20 mg 时,对应的亚甲基蓝去除率分别为 51.06%、83.54%、91.86% 和 93.95%。而在循环实验中,采用 H_2O_2 除去吸附剂表面的亚甲基蓝后继续投入使用。在循环 5 次后 Ti/WHBC-3.0 对亚甲基蓝的饱和吸附量仅由 $62.71 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 降低至 $55.82 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,吸附剂活性依然保持在 90% 以上。

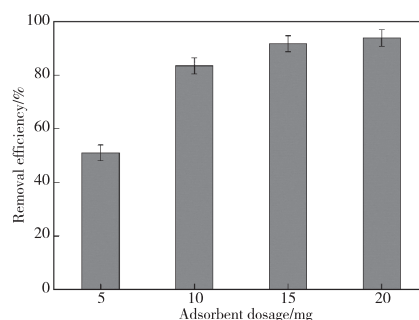


图 9 Ti/WHBC-3.0 用量对亚甲基蓝去除率的影响

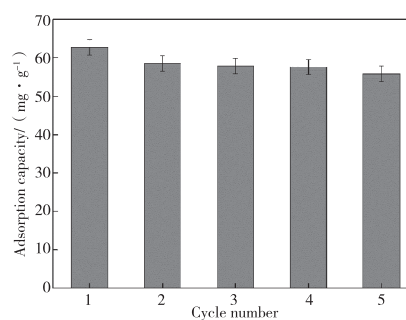


图 10 Ti/WHBC-3.0 的循环再生性能

3 结论

1)采用原位沉淀法制备了纳米二氧化钛负载水葫芦基生物炭,通过 FTIR 和扫描谱结果表明纳米二氧化钛成功地负载在水葫芦基生物炭上。

2)等温吸附和动力学吸附表明 Ti/WHBC-3.0 对亚甲基蓝的饱和吸附量为 $97.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,吸附过程在 15 min 内可以达到平衡,且吸附过程符合 Langmuir 等温吸附模型和准二级动力学模型。

3)酸度影响实验表明,Ti/WHBC-3.0 对亚甲基蓝的吸附最佳 pH 值为 9。

4)在循环使用 5 次后 Ti/WHBC-3.0 依然可以保持 90% 吸附活性,所制备的吸附剂可用于含亚甲基蓝的废水处理。

参考文献【REFERENCES】

- [1] KARTHI S, SANGEETHA R K, ARUMUGAM K, et al. Removal of methylene blue dye using shrimp shell chitin from industrial effluents [J]. *Materials today: proceedings*, 2022, 66: 1945–1950.
- [2] BRYAN M Y K, CHAI P V, LAW J Y, et al. Graphene oxide–chitosan composite material as adsorbent in removing methylene blue dye from synthetic wastewater [J]. *Materials today: proceedings*, 2022, 64: 1587–1596.
- [3] BABAR M, MUNIR H M S, NAWAZ A, et al. Comparative study of ozonation and ozonation catalyzed by Fe–loaded biochar as catalyst to remove methylene blue from aqueous solution [J]. *Chemosphere*, 2022, 307: 135738.
- [4] HASSAN N, SHAHAT A, EL-DEEN I M, et al. Synthesis and characterization of $\text{NH}_2\text{-MIL-88(Fe)}$ for efficient adsorption of dyes [J]. *Journal of molecular structure*, 2022, 1258: 132662.
- [5] LV B, DONG B, ZHANG C, et al. Effective adsorption of methylene blue from aqueous solution by coal gangue–based zeolite granules in a fluidized bed: Fluidization characteristics and continuous adsorption [J]. *Powder technology*, 2022, 408: 117764.
- [6] LI H, BUDARIN V L, CLARK J H, et al. Rapid and efficient adsorption of methylene blue dye from aqueous solution by hierarchically porous, activated starbons: Mechanism and porosity dependence [J]. *Journal of hazardous materials*, 2022, 436: 129174.
- [7] WU K, SHI M, PAN X, et al. Decolourization and biodegradation of methylene blue dye by a ligninolytic enzyme–producing *Bacillus thuringiensis*: Degradation products and pathway [J]. *Enzyme and microbial technology*, 2022, 156: 109999.
- [8] BHARTI V, VIKRANT K, GOSWAMI M, et al. Biodegradation of methylene blue dye in a batch and continuous mode using biochar as packing media [J]. *Environmental research*, 2019, 171: 356–364.
- [9] FADILLAH G, SALEH T A, WAHYUNINGSIH S, et al. Electrochemical removal of methylene blue using alginate–modified graphene adsorbents [J]. *Chemical engineering journal*, 2019, 378: 122140.
- [10] ASLAM Z, SAIFU RAHMAN R, SHOAB M, et al. Photocatalytic response of CuCdS_2 nanoparticles under solar irradiation against degradation of methylene blue dye [J]. *Chemical physics letters*, 2022, 804: 139883.
- [11] TONG Y, JIANG B, CHEN X, et al. Synergistic degradation of methylene blue by laser cavitation and activated carbon fiber [J]. *Optics & laser technology*, 2022, 155: 108417.
- [12] PAN X, GU Z, CHEN W, et al. Preparation of biochar and biochar composites and their application in a Fenton–like process for wastewater decontamination: A review [J]. *Science of the total environment*, 2021, 754: 142104.
- [13] XU Z, XING Y, REN A, et al. Study on adsorption properties of water hyacinth–derived biochar for uranium (VI) [J]. *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*, 2020, 324(3): 1317–1327.
- [14] QU J, WANG S, JIN L, et al. Magnetic porous biochar with high specific surface area derived from microwave–assisted hydrothermal and pyrolysis treatments of water hyacinth for Cr (VI) and tetracycline adsorption from water [J]. *Bioresource technology*, 2021, 340: 125692.
- [15] ESCOBAR B, VERDUZCO L G, PEREZ–SALCEDO K Y, et al. Synthesis of N–doped carbon based on the waste of *Brosimum alicastrum* from a pilot plant and evaluation of its electrocatalytic activity for the oxygen reduction reaction [J]. *Materials research society advances*, 2020, 5(57/58): 2947–2959.
- [16] CHEN L, HE BY, HE S, et al. Fe–Ti oxide nano–adsorbent synthesized by co–precipitation for fluoride removal from drinking water and its adsorption mechanism [J]. *Powder technology*, 2012, 227: 3–8.
- [17] MORALES S L, BAAS–LÓPEZ J M, BARBOSA R, et al. Activated carbon from Water Hyacinth as electrocatalyst for oxygen reduction reaction in an alkaline fuel cell [J]. *International journal of hydrogen energy*, 2021, 46(51): 25995–26004.
- [18] LIU XJ, LI MF, MA JF, et al. Chitosan crosslinked composite based on corn cob lignin biochar to adsorb methylene blue: Kinetics, isotherm, and thermodynamics [J]. *Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspects*, 2022, 642: 128621.
- [19] RAMUTSHATSHA–MAKHWEDZHA D, MAVHUNGU A, MOROPENG M L, et al. Activated carbon derived from waste orange and lemon peels for the adsorption of methyl orange and methylene blue dyes from wastewater [J]. *Heliyon*, 2022, 8(8): e09930.
- [20] IVANETS A, PROZOROVICH V, ROSHCHINA M, et al. Methylene blue adsorption on magnesium ferrite: Optimization study, kinetics and reusability [J]. *Materials today communications*, 2022, 31: 103594.

收稿日期: 2022–09–06; 修回日期: 2022–09–15

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (No. 21978226); 湖北省教育厅创新团队项目 (No. T201506)。

作者简介: 孟文超 (1996–), 男, 在读硕士, 研究方向: 吸附剂的制备及废水处理研究。

▲通讯作者: 余军霞, 博士, 教授。

珠海南部某海域海底典型微地貌特征研究^{*}

段晓旭¹,段 军²,张翔翔¹

(¹ 广东省海洋地质调查院,广东 广州 510080;² 河南油田分公司石油工程技术研究院技术监测中心,河南 南阳 473132)

摘 要: 为了防止海底地质环境恶化以及预防海洋灾害等问题,需要清楚的了解海底地质环境问题,因此在调查区内开展综合地质调查,对区内海底的地形地貌探测研究是不可缺少的。运用侧扫声呐方法对调查区内海底微地貌特征进行研究,直观反映出海底特征物的图像信息,同时结合浅地层剖面测量手段了解区内海底地形的起伏变化,对区内海底进行综合分析研究,从而提高工作区海底地貌特征的解译精度。通过对野外采集资料的对比识别、综合分析研究,调查区域内微地貌特征主要分为人工微地貌和自然微地貌两种,人工微地貌主要为受人为环境影响下形成的拖曳痕微地貌特征物;自然微地貌主要包括受自然环境条件影响形成的沙波、冲刷痕、洼地、礁石等海底特征物。

关键词: 侧扫声呐,浅地层剖面,拖曳痕,沙波,冲刷痕,洼地,礁石

中图分类号:P737.22 文献标识码:A 文章编号:1003-6563(2023)03-0059-05

Study on the typical micro-geomorphologic characteristics of seabed in a certain sea area in southern Zhuhai^{*}

DUAN Xiaoxu¹, DUAN Jun², ZHANG Xiangxiang¹

(¹ Guangdong Marine Geological Survey Institute, Guangzhou 510080, China; ² Technical Monitoring Center of Petroleum Engineering Technology Research Institute, Sinopec Henan Oilfield, Nanyang 473132, China)

Abstract: In order to prevent the deterioration of the seabed geological environment and the marine disasters, it is necessary to clearly understand the seabed geological environment. Therefore, it is necessary to carry out comprehensive geological survey on the topography and geomorphology of the seabed. The side-scan sonar is used to study the micro-geomorphologic characteristics of the seabed in the survey area, which intuitively reflects the image information of the seabed. At the same time, the fluctuation of the seabed topography in the area is explored by using the shallow stratum profile measurement method, and the seabed in the area is comprehensively analyzed and studied, so as to improve the interpretation accuracy of the seabed topographic characteristics. Through the comparative identification and comprehensive analysis of the field data, the micro-geomorphologic characteristics in the survey area are mainly divided into artificial micro-geomorphology and natural micro-geomorphology. The artificial micro-geomorphology mainly includes drag marks formed under the influence of human activity. The natural micro-geomorphology mainly includes sand waves, scour marks, depressions and reefs formed under the influence of natural environment conditions.

Keywords: side-scan sonar, shallow stratigraphic profile, drag mark, sand wave, scour mark, depression, reef

0 引言

本次研究的调查区是一个典型的在海岛基础上通过围填海等工程建立起的区域,而围海造陆区都会存在种种海陆区域地质灾害的问题。如软土沉降等重大问题,风暴潮、海岸侵蚀等海洋灾害问题以及海岸带及海底地质环境恶化等问题。所以在调查区开展综合地质调查对区内海陆一体化发展规划、海岸带生态环境修复和海岛应急水源地调查等方面都起到很大的作用,而对于海岸带及海底地质环境问题中,海底的地形地貌研究是必不可少的^[1]。运用综合物探手段对调查区内海底地貌特征进行研究,利用侧扫声呐方法对海底探测提供了高分辨率、完整的声学图像,从而对海底形态以及海底特征物定性描述;同时运用浅地层剖面测量探得海底地层结构,了解海底地形起伏变化。通过海底特征物描述和海底地层起伏变化,使海底平面和剖面两者相结合,可以更准确、更精细地分析调查区海底微地貌特征。

1 工区概况

在调查区内共作业了 17 条侧扫声呐、浅地层剖面测线,多分布于南部海域(图 1)。调查区的南部海域是一个由陆逐渐向海延伸的区域,地形起伏变化不大,较为平坦,水深较浅,深度向南平缓增加,且南部靠近海岸出发育有滩涂;区内西部有一条水道,具有明显的槽沟,沟内多发生潮流冲刷^[2]。

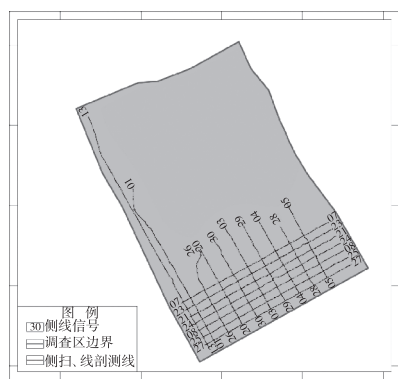


图 1 调查区内浅剖、侧扫测线分布图

2 方法原理

利用侧扫声呐方法对调查区内海底地貌特征进

行研究,同时利用浅地层剖面测量手段对调查区内海底的地形变化进行分析。这两种物探方法相结合大大的提高了后期处理解释的效率,可以更加全面清晰地了解海底的地形地貌特征。

2.1 侧扫声呐

侧扫声呐是利用回声测深原理来探测海底地貌和水下特征物的仪器,又称旁侧声呐或海底地貌仪。通过换能器向侧方发射声波来探知水体、水面或水底地貌特征,侧扫声呐探测只能记录海底地形的起伏变化和不同特征物的反射信号相对强度差异,不能获得 seabed 上点的精确水深,因此被称为“半定量探测设备”^[1]。海底底质特征不同,产生的回波信号相对也不同。通常情况,硬质、粒度粗和凸起的海底回波信号相对较强,而软质、粒度细和凹陷的海底回波信号相对较弱,而被遮挡的海底特征物不产生回波,距离越远回波信号强度相对越弱^[3-4]。因此侧扫声呐图像的物理特征主要取决于回波信号的强弱,回波信号越强,影像色调越亮;回波信号越弱,影像色调越暗^[5-6]。

本次侧扫声呐探测采用的是 SonarPro 采集和 SonarWiz7 后处理解释软件,对海底数据进行采集、整理。室内对采集的野外数据后处理解释,创建工区,建立相应的坐标系,对海底数据进行底跟踪处理,之后对海底不同的特征物进行标定分类,解释分析。

2.2 浅地层剖面测量

浅地层剖面测量是一种基于水声学原理的连续走航式探测水下浅部地层结构和构造的地球物理方法。主要是将信号转换为不同频率声波脉冲向海底发射,该声波在海水和沉积层传播过程中遇到波阻抗界面,经反射返回换能器转换为模拟或数字信号后记录下来,并输出为能够反映地层声学特征的剖面数据^[7-11]。不同的波阻抗反射界面代表着不同的地层界面,声波在不同的反射界面发生穿透或回波反射;在底质较坚硬的地方,形成强波阻抗界面,但穿透能力小,界面下层回波信息少,不能形成有效的反射同相轴;而松软的地方,穿透能力较大,可以接收到浅部地层较下层的回波信息,从而取得更好的探测效果^[12]。

本次浅地层剖面测量采用的是 SES-2000 standard 型参量浅地层剖面仪。浅地层剖面测量方法主要由采集系统和 ISE 后处理解释软件组成^[13],

对海底地层数据进行采集、整理。室内对野外数据处理解释,导入测线数据,对每条测线浅地层剖面进行降噪、增益等处理,然后解译剖面内不同反射层。

3 海底微地貌特征分析

在调查区内可以明显地识别出海底微地貌特征,主要分为人工微地貌和自然微地貌。人工微地貌包括呈无规则线状的海底拖痕,侧扫声呐图像上显示回波中间弱两侧强。自然微地貌包括沙波、槽沟、洼地、礁石等海底特征物。

3.1 拖曳痕

拖曳痕是在人为作用(如锚索、锚链等非自然因素)的影响下使海底的原始自然地貌发生改变。拖曳痕地貌特征表现为不规则、杂乱线状的海底锚痕,锚痕厚度深浅多变(图2)。拖曳痕前期形成受人工作用的影响较大,但当人工作用的影响暂时消失后,受潮汐、水流等自然因素又重新发生沉积演化。在海底底质松软的区域(如淤泥、淤泥质粉砂等沉积物),受自然因素影响,部分拖曳痕会被填平消失。同时也有部分小型的较深、较宽,与周围地形差异大的拖曳痕会慢慢形成冲刷槽^[1]。

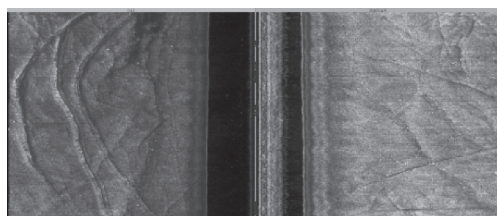


图2 调查区侧扫声呐图像显示的海底拖曳痕特征

3.2 沙波

沙波,又称为“波痕”,广泛分布于河滩、海滩等地表的波状微地貌。沙波主要是较强的水动力扰动或波浪在对细粒砂质沉积物的搬运过程中形成的。由于沉积物颗粒较细,水流强度较大,较细颗粒在流水、波浪等作用下沿地表移动^[14]。声呐图像上则呈现出一系列较有规则明暗相间的反射,在海底呈现垂直于水流的条带状分布(图3);沙波在浅地层剖面上的反射呈锯齿状起伏,海底二次反射波较强,波高在十几厘米至数十厘米不等(图4)。沙波的发育非常普遍,河口、陆架、陆坡,甚至到海盆区都有发育^[15-16]。

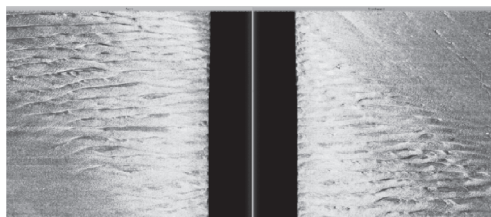


图3 调查区侧扫声呐图像显示的海底沙波特征

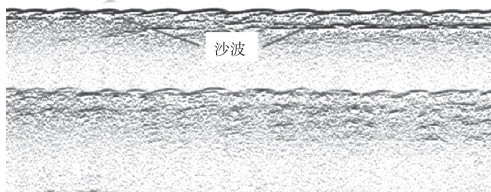


图4 调查区浅地层剖面图像显示的海底沙波特征

3.3 槽沟(冲刷槽)

槽沟地貌主要分布于陆岛间、岛屿间的潮流通道区,属于冲刷区。本区域内槽沟地貌表现为负地形,且槽沟内海底多发育明显的冲刷痕迹^[17]。槽沟海底反射波的波形发生明显扭曲,反射界面突然断开或下陷,与周围地形有明显的差异,在声呐图像上则为内部反射杂乱,灰度较淡,径流和潮流共同作用下使得槽沟发育。

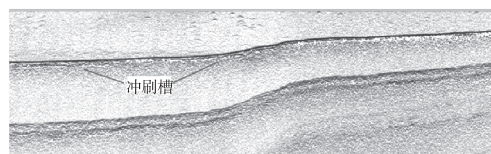


图5 调查区浅地层剖面图像显示的海底冲刷槽特征

冲刷痕是一种弯曲而狭长的微地貌形态,分布于潮流冲刷槽中(图5),由于强潮流作用的冲刷而形成^[18]。调查区内的冲刷痕主要发育在水流较急、表层沉积物较粗的海域,冲刷痕走向与潮流方向基本一致。在侧扫声呐图像上可以清晰地看到潮流冲刷的痕迹,根据潮流冲刷痕可辨别出当地潮流方向(图6),并且冲刷痕常与槽沟相伴生。

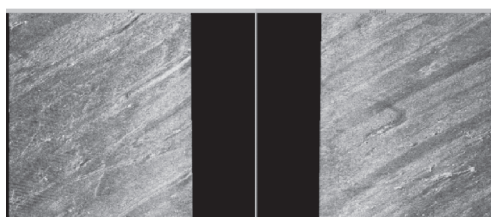


图6 调查区侧扫声呐图像显示的海底冲刷痕特征

3.4 洼地

洼地是指近似封闭的比周围地面低凹的地形,呈地势低洼的地貌形态。而海底沉积物由于不均匀侵蚀,在强海流的作用下发生冲刷,或者由于波浪和人工扰动等作用下,海底松软沉积物发生液化,在潮流作用下形成负地形,其形状多为圆形或者不规则型的洼坑,洼坑范围可以通过采集的图像信息来定义。在波浪作用或者冲刷下,基桩附近多会形成凹坑,坑内沉积物颗粒较粗糙^[1,19]。在侧扫声呐图像上则表现为反射杂乱、灰度较淡(图 7);洼地在浅层剖面上表现为海底地形的下凹变化(图 8)。

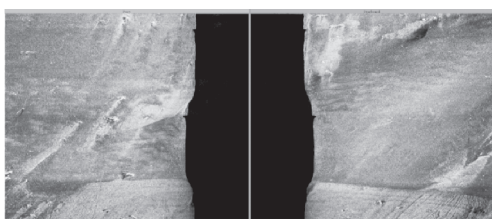


图 7 调查区侧扫声呐图像显示的海底洼地特征

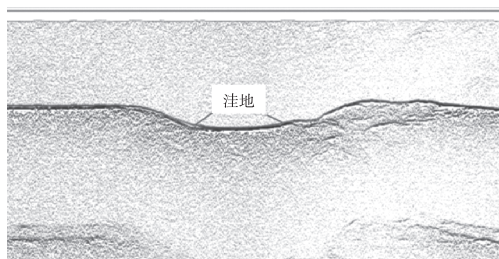


图 8 调查区浅地层剖面图像显示的海底洼地特征

3.5 礁石

礁石主要分布于冲刷槽底部、基岩质海岸附近以及部分近岸海域。靠近岸边部分的水下礁石多为陆域岩石向海域的自然延伸,大多分布于基岩质海岸以及岛礁近岸区,且水下礁石伸展趋势基本和陆上岩体保持一致^[20]。在侧扫声呐图像上则表现为不规则堆积的高亮强反射、斑状起伏^[21],与底质均一的平坦海底地形形成鲜明的对比(图 9);礁石在浅地层剖面上表现为凸起变化(图 10)。由于浅剖面发射声波,根据海底的底质分类进行穿透和回波反射,底质越松软,穿透越强;而礁石多为砂质、砾质砂等粒度较粗、硬的不规则沉积物,所以穿透较弱,剖面上礁石区域下层数据较难采集。

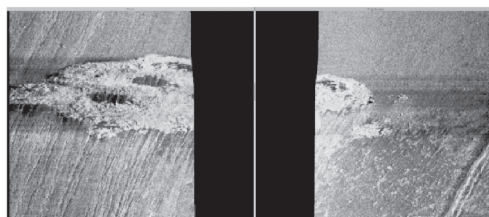


图 9 调查区侧扫声呐图像显示的海底礁石特征

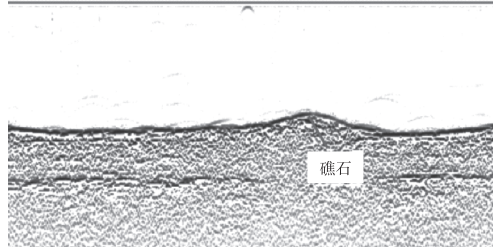


图 10 调查区浅地层剖面图像显示的海底礁石特征

4 总结

运用侧扫声呐方法可以直观地了解研究区内海底的地貌特征,而浅地层剖面仪测量可以观察到海底地形的起伏变化。两者相结合、对比,能够更加准确、综合分析海底不同特征物的地貌地形特征。

珠海南部某海域调查区内微地貌特征类型主要分为自然微地貌和人工微地貌两大类。其中自然微地貌主要包括沙波、冲刷槽、小型的洼地和礁石等微地貌特征。人工微地貌主要是受人为环境的影响而形成的拖曳痕。沙波、冲刷痕和洼地大多发育在水动力较强的环境下,但沙波微地貌中沉积物粒度较细,且与水流方向垂直,呈条带状分布;冲刷痕微地貌中沉积物颗粒较粗,且走向与水流方向一致;洼地是在强水流冲刷或者人为因素扰动,使得部分表层细粒松软的沉积物发生液化,形成不规则的洼坑,而周围的海底沉积物粒度较粗。

参考文献【REFERENCES】

- [1] 荆少东,金永德.侧扫声呐系统在管道穿越段海底地貌特征探测中的应用[J].工程地质学报,2012,20(5):827-831.
- [2] 夏真,林进清,郑志昌,等.珠江三角洲近岸海洋地质环境与地质灾害调查主要进展及成果[J].中国地质调查,2014,1(2):51-57.
- [3] 库安邦,周兴华,董立峰,等.一种侧扫声呐检测力的评价方法[J].海洋技术学报,2017,36(2):35-40.

(下转第 91 页)

基于 VSWI 和 RSM 的贵州省春旱监测初探

刘 芸,李慧璇,杨 娟,袁三明

(贵州省生态气象和卫星遥感中心,贵州 贵阳 550002)

摘 要: 基于贵州省 MODIS 数据,利用植被供水指数法(VSWI)对贵州省春旱进行遥感监测初探,并利用土壤水分相对湿度(RSM)数据对监测结果进行分析和验证。得到结论:(1)植被供水指数与土壤水分相对湿度呈正相关;(2)VSWI 在一定程度上能够反映出贵州省春旱情况;(3) $VSWI_N$ 相对于 $VSWI_E$ 更适合贵州省春旱研究。

关键词: 春旱监测,VSWI,RSM

中图分类号:TP79 文献标识码:A 文章编号:1003-6563(2023)03-0063-04

Preliminary study on spring drought monitoring in Guizhou Province based on VSWI and RSM

LIU Yun,LI Huixuan,YANG Juan,YUAN Sanming

(Guizhou Ecological Meteorology and Satellite Remote Sensing Center,Guiyang 550002,China)

Abstract: Based on the MODIS data of Guizhou Province, this paper uses the vegetation water supply index (VSWI) method to monitor the spring drought in Guizhou Province, and then uses the soil moisture relative humidity (RSM) data to analyze and verify the monitoring results. The following conclusions are drawn: (1) Vegetation water supply index is positively correlated with soil moisture relative humidity; (2) VSWI can reflect the spring drought in Guizhou Province to some extent; (3) $VSWI_N$ is more suitable for spring drought research in Guizhou Province than $VSWI_E$.

Keywords: spring drought monitoring, VSWI, RSM

0 引言

干旱是一种普遍发生的自然灾害,给人类的生产生活和生态环境造成了极大的损害。卫星遥感作为一种高时间分辨率和高空间分辨率的监测手段,能够高效地监测地面信息的变化,对于干旱监测具有一定的优势。目前,国内外对于干旱研究有很多的监测方法,但干旱的发展非常的复杂,不同区域基于不同物理指标的干旱监测方法的实用性往往不一致,所以在具体的监测范围内,对于干旱的监测方法进行系统的评估和检验是很有必要的。本文基于 MODIS 数据,利用植被供水指数法(VSWI)对贵州省

2019 年春旱进行遥感监测初探,并利用农业气象干旱监测结果及土壤水分相对湿度数据,对监测结果进行分析和验证。

1 研究区域概况及数据来源

1.1 研究区域概况

贵州省地处云贵高原,属于亚热带季风气候区,省内大部分地区属于喀斯特地貌,石漠化严重,造成土壤贫瘠,蓄水保水能力较差,春季受副热带高压控制,春旱时有发生,对人类的生产生活造成了严重的影响。

1.2 数据来源

1) 卫星遥感数据。选择美国 NASA 的 MODIS 数据中的 MOD11A2 产品和 MOD13A2 产品。MOD11A2 为地表温度和发射率的 8 天合成 L3 产品,其分辨率为 1 km。MOD13A2 为归一化植被指数和增强型植被指数的 16 天合成产品,其空间分辨率也为 1 km。

2) 气象数据。选择贵州省 69 个地面土壤水分站监测到的 2-5 月 10 cm、20 cm、30 cm、40 cm、50 cm 深度的土壤水分相对湿度数据。

2 研究方法

2.1 技术路线

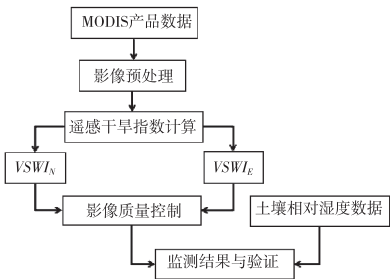


图 1 研究技术路线

2.2 卫星影像数据处理

1) 运用 MRT 对 MODIS 数据进行预处理。将 MODIS 产品进行提取、重投影和格式转换等。

2) 对 MOD11A2 和 MOD11A3 数据进行质量验证,根据像元可信度数据表,剔除掉气溶胶、云等信息对计算精度的影响。

3) 将相邻两个 MOD11A2 的 8 天合成数据进行算数平均,合成 16 天 MOD11A2 数据,保持与 MOD13A2 相同的时间分辨率。

2.3 植被供水指数(VSWI)

植被供水指数法是以归一化植被指数(或强化植被指数)和冠层表面温度作为计算因子,能在一定程度上表征植被的状态^[1]。

$$VSWI_N = NDVI/T_s \tag{1}$$

$$VSWI_E = EVI/T_s \tag{2}$$

式中, $NDVI$ 为观测时段内的归一化植被指数值, EVI 为观测时段内的强化植被指数值, T_s 为观测时段内的地表温度的观测值。根据植被供水指数,可将干旱分为四个等级(表 1)^[2]。

表 1 植被供水指数干旱等级划分表

植被供水指数	旱情等级			
	无旱	轻旱	中旱	重旱
VSWI	$VSWI \geq 0.25$	$0.2 \leq VSWI < 0.25$	$0.12 \leq VSWI < 0.2$	$0 \leq VSWI < 0.12$

2.4 土壤水分相对湿度(RMS)

土壤相对湿度是指土壤含水量与田间持水量的百分比,受降水、气温、地形条件、植被类型等因素的影响^[3]。土壤水分相对湿度是表征农业旱情的一个重要指标,是农业生产抗旱和配置水资源的一个重要依据^[4]。根据《旱情等级标准》(SL424-2008),宜采用 0~40 cm 深度的土壤水分相对湿度作为旱情评估指标,将干旱分为四个等级。

表 2 土壤相对湿度旱情等级划分表

项 目	旱情等级			
	轻度干旱	中度干旱	严重干旱	特大干旱
土壤相对湿度/%	$50 < W \leq 60$	$40 < W \leq 50$	$30 < W \leq 40$	$W \leq 30$

本文选用深度分别为 10 cm、20 cm、30 cm、40 cm、50 cm 的土壤相对湿度数据,并对它们进行平均,得到土壤相对湿度均值 RSM 。

3 结果与分析

3.1 VSWI 监测指标计算结果

以 2019065 为例,计算 2019 年第 65 天至第 73 天的干旱监测情况,如图 2 和图 3 所示。

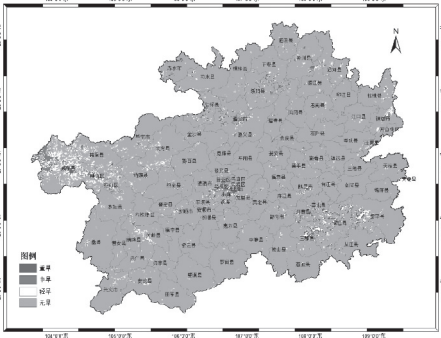


图 2 2019065 $VSWI_N$

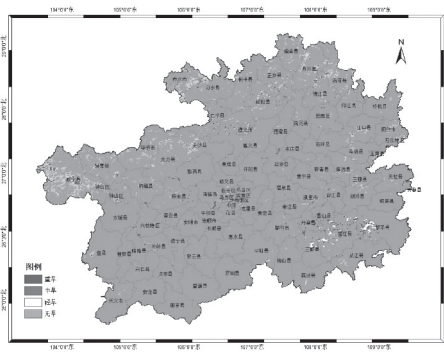


图3 2019065 $VSWI_N$

从图2和图3可以看出,2019年第65天至第73天,基于VSWI监测到贵州省大部分地区无干旱,干旱主要分布在下面几个区县:威宁县、赫章县、钟山区、贵阳市、务川县、铜仁市、金沙县等。

3.2 农业气象干旱监测结果

从贵州省气象服务周会商中得到2019年3月11日农业气象干旱监测结果,如图4所示。



图4 2019年3月11日农业气象干旱监测结果

将农业气象干旱监测结果与VSWI监测结果进行对比可以发现,两者监测结果趋势基本一致,干旱主要集中在我省西部地区,如毕节西部和六盘水及兴义部分地区。但基于VSWI监测到的干旱区域相对较多,每个区域干旱范围更小,这可能是因为农业气象干旱是基于气象站点数据进行干旱计算,并差值得到全省的干旱监测图,没有站点的地方干旱情况由周围站点差值得到,其准确性值得商榷。

3.3 VSWI和RSM相关性对比分析

3.3.1 $VSWI_N$ 与RSM相关性分析

将计算得到的植被供水指数进行质量控制后,剔除质量不好的数据,作为样本,并从中提取土壤水

分站所对应经纬度的 $VSWI_N$ 值,并与其相对应的RSM值进行相关性分析,得到不同土壤深度的相关系数,如图5(图中RSM为RSM10~50 cm的均值)。

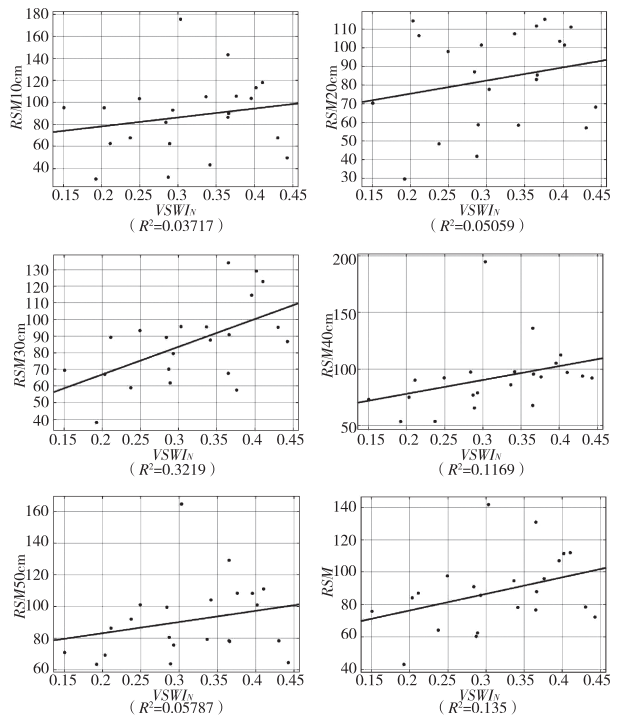


图5 $VSWI_N$ 与RSM拟合结果

3.3.2 $VSWI_E$ 与RSM相关性分析

将计算得到的植被供水指数进行质量控制后,剔除质量不好的数据,作为样本,并从中提取土壤水分站所对应经纬度的 $VSWI_E$ 值,并与其相对应的RSM值进行相关性分析,得到不同土壤深度的相关系数,如图6(图中RSM为RSM10~50 cm的均值)。

表3 不同土壤深度的RSM与VSWI的相关性统计表

土壤相对湿度	$VSWI_N$	$VSWI_E$
RSM10	0.03717	0.02629
RSM20	0.05059	0.05911
RSM30	0.3219	0.32
RSM40	0.1169	0.07504
RSM50	0.05787	0.07858
RSM	0.135	0.1245

对比图5、图6和表3我们可以看到:1)植被供水指数与土壤相对湿度呈正相关,且与30 cm土壤相对湿度的相关性最好,表明VSWI能够更好地反映出中层土壤的湿度信息;2)植被供水指数与RSM的相关性随着土壤深入的增加而增加,到30 cm深

度时为最大,随后相关性随着土壤深度的增加而减小;3) $VSWI_N$ 的相关性整体好于 $VSWI_E$, $VSWI_N$ 更能反映出贵州省春旱情况。

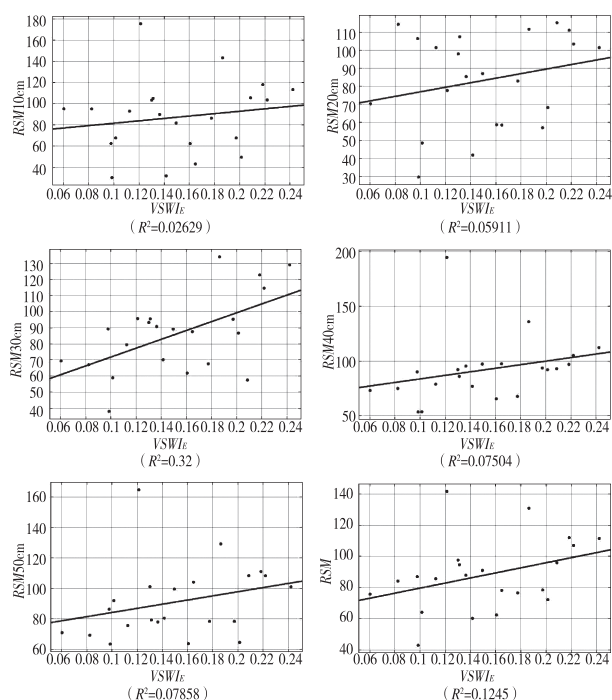


图 6 $VSWI_E$ 与 RSM 拟合结果

4 结论与讨论

1) 从以上分析结果我们能发现,植被供水指数能在一定程度上反映贵州省的春旱情况;

2) 从相关系数来看, $VSWI_N$ 比 $VSWI_E$ 更能反映出贵州省春旱的情况;

3) 总的来说,植被供水指数和土壤相对湿度之

间的整体相关性还不够理想。究其原因有以下几点:1) 气象干旱与遥感干旱之间存在着一定的差异性;2) 对 $VSWI$ 和 RSM 相关性计算时,是将遥感影像上提取土壤水分站对应经纬度的栅格数据像元的值作为计算对象,由于土壤水分站的数量有限,并不能完全的表现出全省的干旱情况;3) MODIS 遥感产品 MOD11A2 和 MOD13A2 空间分辨率不高,仅为 1 km;4) 贵州地处高原地区,春季多云多雨,MODIS 数据采用 16 天合成,存在一定的时间分辨率上的误差。

4) 本研究仅仅研究了 $VSWI$ 这一种遥感干旱监测方法,具有一定的局限性,下一步研究应多采用几种遥感手段,并进行对比分析,找到更为适合贵州省省情的遥感监测手段。

参考文献【REFERENCES】

- [1] 梁芸,张峰,韩涛. 利用 EOS /MODIS 植被供水指数监测庆阳地区的土壤湿度[J]. 干旱气象,2007,25(1): 44-47.
- [2] 刘晓璐,周廷刚,温莉,等. 基于 $VSWI$ 和 SPI 的 2000—2016 年河南省干旱特征研究[J]. 干旱区地理,2018(5): 984-991.
- [3] 安雪丽,武建军,周洪奎,等. 土壤相对湿度在东北地区农业干旱监测中的适用性分析[J]. 地理研究,2017,36(5): 837-849.
- [4] 杨绍锸,闫娜娜,吴炳方. 农业干旱遥感监测研究进展[J]. 遥感信息,2010(1): 103-109.

收稿日期:2022-06-06;修回日期:2022-06-13

作者简介:刘 芸(1990-),女,汉族,硕士研究生,工程师,主要从事卫星遥感和生态气象等工作。

一类分数阶对流弥散方程差分方法*

梁倩¹, 陈豫眉^{2▲}, 张治国¹

(¹ 西华师范大学数学与信息学院, 四川 南充 637009; ² 西华师范大学公共数学学院, 四川 南充 637009)

摘要: 讨论了带有分数阶初边值问题的分数阶对流弥散方程, 分别利用标准和移位的 Grünwald-Letnikov 分数阶算子离散方程以及边界条件中的 Riemann-Liouville 分数阶导数, 并构造了相应的隐式有限差分格式和矩阵格式, 证明了该差分格式的稳定性及收敛性。最后通过数值算例验证了其有效性。

关键词: 分数阶对流弥散方程, 分数阶边界条件, 稳定性, 收敛性

中图分类号: O241.82 文献标识码: A 文章编号: 1003-6563(2023)03-0067-06

Difference method for a class of fractional convection dispersion equation*

LIANG Qian¹, CHEN Yumei^{2▲}, ZHANG Zhiguo¹

(¹ College of Mathematics and Information, China West Normal University, Nanchong 637009, China; ² College of Mathematics Education, China West Normal University, Nanchong 637009, China)

Abstract: A class of fractional convection dispersion equation with fractional boundary conditions was discussed. The shifted and standard Grünwald-Letnikov fractional order operator was used to discrete the Riemann-Liouville fractional derivative in the equation and the fractional boundary conditions, and the corresponding implicit finite difference and matrix schemes were constructed. The stability and convergence of the solutions of the method were proved. Finally, a numerical experiment was used to prove the effectiveness of the proposed format.

Keywords: fractional convection dispersion equation, fractional boundary condition, stability, convergence

0 引言

分数阶微分方程比较整数阶微分方程可以很好地模拟自然界物体的规律性和天然特征属性, 其应用已经逐渐渗透到了各个科学领域, 包括流体力学^[1-2]、地下水模拟^[3]、湍流^[4]、粘弹性系统^[5], 也为物理、数学、化学、医学、环境科学以及金融等诸多方面提供了更好的数学模型^[6-10]。传统的水动力弥散理论中, 多孔介质中溶质的移动情况一般是通过对流弥散方程来表述的^[11-13], 而最新研究结果表明分数阶对流弥散方程与传统整数阶方程相比较, 能较好地表述多孔介质中溶质移动过程中存在的一些反

常弥散现象^[14-16]。

本文研究如下分数阶对流弥散方程:

$$\frac{\partial u(x, t)}{\partial t} = -v(x) \frac{\partial u(x, t)}{\partial x} + d(x) \frac{\partial^\alpha u(x, t)}{\partial x^\alpha} -$$

$$k(x)u(x, t) + f(x, t), 0 \leq x \leq R, 0 < t \leq T \quad (1)$$

初值条件

$$u(x, 0) = q(x) \quad (2)$$

边界条件

$$u(0, t) = 0, \left(d(x) \frac{\partial^{\alpha-1} u(x, t)}{\partial x^{\alpha-1}} \right) \Big|_{x=R} = S(t) \quad (3)$$

其中, $1 < \alpha \leq 2$ 。扩散系数 $v(x)$, $d(x) \geq 0$, 耗散系数 $k(x) \geq 0$, 且均在 $[0, R]$ 上连续; $f(x, t)$ 为源项, $q(x)$ 和 $S(t)$ 为已知函数; $\frac{\partial^\alpha u(x, t)}{\partial x^\alpha}$ 与 $\frac{\partial^{\alpha-1} u(x, t)}{\partial x^{\alpha-1}}$ 为

Riemann - Liouville 分数阶导数, 定义如下:

$$\left. \frac{\partial^\alpha u(x, t)}{\partial x^\alpha} \right|_{x=R} = \frac{1}{\Gamma(n-\alpha)} \frac{d^n}{dx^n} \int_L^R \frac{f(\xi)}{(x-\xi)^{\alpha+1-n}} d\xi, n \in \mathbb{Z}, n-1 < \alpha < n$$

其中 $\Gamma(\cdot)$ 为 Gamma 函数。

李新洁等^[17] 解决了带有 Dirichelet 边值边界条件的对流弥散方程。周志强和吴红英^[18] 给出了移动网格有限元方法来求解分数阶对流弥散方程。夏源等^[19] 提出分数阶对流弥散方程的差分方法, 分析了用不同分数阶导数来描述的反常扩散现象及其变化规律。

1 离散方法

对空间和时间分别进行等距网格剖分, 令 $h = \frac{R}{N}$ 为空间步长, $\Delta t = \frac{T}{M}$ 为时间步长, 记为 $x_i = ih (i = 0, 1, 2, \dots, N)$, $t_m = m\Delta t (m = 0, 1, 2, \dots, M)$, 其中 N 和 M 为正整数。令 $v_i = v(x_i)$, $d_i = d(x_i)$, $k_i = k(x_i)$, $f_i^m = f(x_i, t_m)$, $S^m = S(t_m)$, $q_i = q(x_i)$, 用 U_i^m 和 u_i^m 分别表示 $u(x, t)$ 在点 (x_i, t_m) 的精确解和数值解。

标准的 Grünwald - Letnikov 分数阶算子和移位的 Grünwald - Letnikov 分数阶算子^[20]:

$$\frac{\partial^{\alpha-1} u(x, t)}{\partial x^{\alpha-1}} = \frac{1}{h^\alpha} \sum_{k=0}^N g_k^{(\alpha-1)} u(x - kh, t) + O(h)$$

$$\frac{\partial^\alpha u(x, t)}{\partial x^\alpha} = \frac{1}{h^\alpha} \sum_{k=0}^{N+1} g_k^{(\alpha)} u(x - (k-1)h, t) +$$

$O(h)$

其中, $h = \frac{x}{N}$, $N \in \mathbb{Z}^+$, Grünwald 权系数定义如下, 且它的值只依赖于 k 和 α 。

$$\begin{aligned} g_k^{(\alpha)} &= \frac{\Gamma(k-\alpha)}{\Gamma(-\alpha)\Gamma(k+1)} \\ &= (-1)^k \frac{\alpha(\alpha-1)\cdots(\alpha-k+1)}{k!} \\ &= (-1)^k \binom{\alpha}{k} \end{aligned}$$

引理 1.1^[21] 令 α 为正实数, 整数 $n \geq 1$, 系数 $g_k^{(\alpha)}$ 有如下性质:

1) 当 $k \geq 1$ 时, $g_0^{(\alpha)} = 1, g_1^{(\alpha)} = -\alpha, g_k^{(\alpha)} = \left(1 - \frac{\alpha+1}{k}\right) g_{k-1}^{(\alpha)}$;

2) 当 $1 < \alpha \leq 2$ 时, $g_2^{(\alpha)} > g_3^{(\alpha)} > \cdots > 0$,

$$\sum_{k=0}^n g_k^{(\alpha)} < 0.$$

利用向后差分算子对方程中的时间导数和空间导数离散得到:

$$\left. \frac{\partial u(x, t)}{\partial t} \right|_{(x_i, t_m)} = \frac{u_i^m - u_i^{m-1}}{\Delta t} + O(\Delta t)$$

$$\left. \frac{\partial u(x, t)}{\partial x} \right|_{(x_i, t_m)} = \frac{u_i^m - u_{i-1}^m}{h} + O(h)$$

利用移位的和标准的 Grünwald - Letnikov 公式对方程中以及边界条件中的 Riemann - Liouville 分数阶导数离散得到:

$$\left. \frac{\partial^\alpha u(x, t)}{\partial x^\alpha} \right|_{(x_i, t_m)} = \frac{1}{h^\alpha} \sum_{k=0}^{i+1} g_k^{(\alpha)} u_{i-k+1}^m + O(h)$$

$$\left. \frac{\partial^{\alpha-1} u(x, t)}{\partial x^{\alpha-1}} \right|_{(x_i, t_m)} = \frac{1}{h^{\alpha-1}} \sum_{k=0}^i g_k^{(\alpha-1)} u_{i-k}^m + O(h)$$

从而构造出如下差分格式, 其中 $1 \leq i \leq N, 1 \leq m \leq M$

$$\frac{u_i^m - u_i^{m-1}}{\Delta t} = -v_i \frac{u_i^m - u_{i-1}^m}{h} + \frac{d_i}{h^\alpha} \sum_{k=0}^{i+1} g_k^{(\alpha)} u_{i-k+1}^m - k_i u_i^m + f_i^m \quad (4)$$

$$u_i^0 = q_i \quad (5)$$

$$u_0^m = 0, \frac{d_N}{h^{\alpha-1}} \sum_{k=0}^N g_k^{(\alpha-1)} u_{N-k}^m = S^m \quad (6)$$

记 $R_i^m (1 \leq i \leq N, 1 \leq m \leq M)$ 为局部截断误差, 则

$$R_i^m = \frac{U_i^m - U_i^{m-1}}{\Delta t} + v_i \frac{U_i^m - U_{i-1}^m}{h} -$$

$$\frac{d_i}{h^\alpha} \sum_{k=0}^{i+1} g_k^{(\alpha)} U_{i-k+1}^m + k_i U_i^m - f_i^m = O(\Delta t + h)$$

$$R_N^m = \frac{d_N}{h^{\alpha-1}} \sum_{k=0}^N g_k^{(\alpha-1)} U_{N-k}^m - S^m = O(h)$$

综上, 构造的差分格式与原式相容。

2 稳定性与收敛性

记 $B_i = \frac{d_i \Delta t}{h^\alpha}, E_i = \frac{v_i \Delta t}{h} (1 \leq i \leq N-1, 1 \leq m \leq M)$, 则差分格式可简化为

$$\begin{aligned} &-B_i g_0^{(\alpha)} u_{i+1}^m + (1 + E_i + \Delta t k_i - B_i g_1^{(\alpha)}) u_i^m - \\ &(E_i + B_i g_2^{(\alpha)}) u_{i-1}^m - B_i \sum_{k=3}^{i+1} g_k^{(\alpha)} u_{i-k+1}^m = u_i^{m-1} + \Delta t f_i^m \end{aligned} \quad (7)$$

$$u_i^0 = q_i \quad (8)$$

$$u_0^m = 0, d_N g_0^{(\alpha-1)} u_N^m + d_N \sum_{k=1}^{N-1} g_k^{(\alpha-1)} u_{N-k}^m = h^{\alpha-1} S^m \quad (9)$$

进而可改写为以下矩阵格式:

$$AX^m = X^{m-1} + F^m, 1 \leq m \leq M \quad (10)$$

其中

$$A = (a_{ij})_{N \times N}$$

$$X^m = (u_1^m, u_2^m, \dots, u_N^m)^T$$

$$X^{m-1} = (u_1^{m-1}, u_2^{m-1}, \dots, u_{N-1}^{m-1}, 0)^T$$

$$F^m = (\Delta t f_1^m, \Delta t f_2^m, \dots, \Delta t f_{N-1}^m, h^{\alpha-1} S^m)^T$$

且

$$a_{ij} = \begin{cases} 0, & j \geq i+2, 1 \leq i \leq N-1 \\ -B_i g_0^{(\alpha)}, & j = i+1, 1 \leq i \leq N-1 \\ 1 + E_i + \Delta t k_i - B_i g_1^{(\alpha)}, & j = i, 1 \leq i \leq N-1 \\ -E_i - B_i g_2^{(\alpha)}, & j = i-1, 1 \leq i \leq N-1 \\ -B_i g_{i-j+1}^{(\alpha)}, & j \leq i-2, 1 \leq i \leq N-1 \\ d_N g_{N-j}^{(\alpha-1)}, & j \leq i, i = N \end{cases}$$

定理 2.1 差分格式(4) - (6) 的解存在且唯一。

证明 设 r_i 是矩阵 A 第 i 行除对角线元素之外的所有元素的绝对值之和, 由引理 1.1 可知

$$\begin{aligned} r_i &= \sum_{j=1, j \neq i}^N |a_{ij}| \\ &= |-B_i g_0^{(\alpha)}| + |-E_i - B_i g_2^{(\alpha)}| + \sum_{j=1}^{i-2} |-B_i g_{i-j+1}^{(\alpha)}| \\ &\leq B_i \left(\sum_{j=0}^i g_j^{(\alpha)} - g_1^{(\alpha)} \right) + E_i < -g_1^{(\alpha)} B_i + E_i < a_{i,i} \\ &\leq |a_{i,i}|, 1 \leq i \leq N-1 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} r_N &= \sum_{j=1}^{N-1} |a_{N,j}| \\ &= \sum_{j=1}^{N-1} |d_N g_{N-j}^{(\alpha-1)}| \\ &= \sum_{j=1}^{N-1} d_N g_j^{(\alpha)} \\ &= -d_N \left(\sum_{j=0}^{N-1} g_j^{(\alpha-1)} - g_0^{(\alpha-1)} \right) \\ &< d_N g_0^{(\alpha-1)} < a_{N,N} \leq |a_{N,N}| \end{aligned}$$

因此矩阵 A 是一个严格对角占优矩阵, 故该矩阵可逆, 即构造的差分格式(4) - (6) 的解存在且唯一。

定理 2.2 差分格式(4) - (6) 无条件稳定。

设 $\tilde{u}_i^m$ 为 $u(x, t)$ 在初始值为 $\tilde{u}_0^m$ 时, 点 (x_i, t_m) 的近似值. 定义

$$\begin{aligned} \varepsilon_i^m &= u_i^m - \tilde{u}_i^m, \varepsilon^m = (\varepsilon_1^m, \varepsilon_2^m, \dots, \varepsilon_N^m)^T, \\ \|\varepsilon^m\|_{\infty} &= \max_{1 \leq i \leq N} |\varepsilon_i^m| \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} e_i^m &= U_i^m - u_i^m, e^m = (e_1^m, e_2^m, \dots, e_N^m)^T, \\ \|e^m\|_{\infty} &= \max_{1 \leq i \leq N} |e_i^m| \end{aligned} \quad (12)$$

证明 当 $1 \leq i \leq N-1$ 时, 误差 $\varepsilon_i^m = u_i^m - \tilde{u}_i^m$ ($1 \leq m \leq M$) 满足

$$\begin{aligned} &(1 + E_i + \Delta t k_i - B_i g_1^{(\alpha)}) \varepsilon_i^m \\ &= \varepsilon_i^{m-1} + B_i g_0^{(\alpha)} \varepsilon_{i+1}^m + (E_i + B_i g_2^{(\alpha)}) \varepsilon_{i-1}^m + \\ &B_i \sum_{k=3}^{i+1} g_k^{(\alpha)} \varepsilon_{i-k+1}^m \end{aligned} \quad (13)$$

当 $i = N$ 时, 误差 $\varepsilon_N^m = u_N^m - \tilde{u}_N^m$ ($1 \leq m \leq M$) 满足

$$d_N g_0^{(\alpha-1)} \varepsilon_N^m = -d_N \sum_{k=1}^{N-1} g_k^{(\alpha-1)} \varepsilon_{N-k}^m \quad (14)$$

其中 $\varepsilon_0^m = 0$ ($1 \leq m \leq M$)。

由引理 1.1 得

$$\sum_{k=1}^{N-1} |g_k^{(\alpha-1)}| = -\sum_{k=1}^{N-1} g_k^{(\alpha-1)} < g_0^{(\alpha-1)} \quad (15)$$

由式(14)、式(15)可得

$$\begin{aligned} |\varepsilon_N^m| &= \frac{\left| d_N \sum_{k=1}^{N-1} g_k^{(\alpha-1)} \varepsilon_{N-k}^m \right|}{|d_N g_0^{(\alpha-1)}|} \leq \frac{\sum_{k=1}^{N-1} |g_k^{(\alpha-1)}| |\varepsilon_{N-k}^m|}{g_0^{(\alpha-1)}} \\ &< \max_{1 \leq i \leq N-1} |\varepsilon_i^m| \end{aligned} \quad (16)$$

设 $\|\varepsilon^m\|_{\infty} = |\varepsilon_{i_0}^m|$ ($1 \leq i_0 \leq N-1$), 则

$$\begin{aligned} \|\varepsilon^m\|_{\infty} &= |\varepsilon_{i_0}^m| < \\ &(1 + E_{i_0} - E_{i_0} - B_{i_0} \sum_{k=0}^{i_0+1} g_k^{(\alpha)} + \Delta t k_{i_0}) |\varepsilon_{i_0}^m| \\ &= -B_{i_0} g_0^{(\alpha)} |\varepsilon_{i_0}^m| + (1 + E_{i_0} - B_{i_0} g_1^{(\alpha)} + \Delta t k_{i_0}) |\varepsilon_{i_0}^m| - \\ &(E_{i_0} + B_{i_0} g_2^{(\alpha)}) |\varepsilon_{i_0}^m| - B_{i_0} \sum_{k=3}^{i_0+1} g_k^{(\alpha)} |\varepsilon_{i_0}^m| \leq \\ &-B_{i_0} g_0^{(\alpha)} |\varepsilon_{i_0+1}^m| + (1 + E_{i_0} - B_{i_0} g_1^{(\alpha)} + \Delta t k_{i_0}) |\varepsilon_{i_0}^m| - \\ &(E_{i_0} + B_{i_0} g_2^{(\alpha)}) |\varepsilon_{i_0-1}^m| - B_{i_0} \sum_{k=3}^{i_0+1} g_k^{(\alpha)} |\varepsilon_{i_0-k+1}^m| \leq \\ &|-B_{i_0} g_0^{(\alpha)} \varepsilon_{i_0+1}^m + (1 + E_{i_0} - B_{i_0} g_1^{(\alpha)} + \Delta t k_{i_0}) \varepsilon_{i_0}^m - \\ &(E_{i_0} + B_{i_0} g_2^{(\alpha)}) \varepsilon_{i_0-1}^m - B_{i_0} \sum_{k=3}^{i_0+1} g_k^{(\alpha)} \varepsilon_{i_0-k+1}^m| \\ &= |\varepsilon_{i_0}^{m-1}| \leq \|\varepsilon^{m-1}\|_{\infty} \end{aligned} \quad (17)$$

将式(17)递推 $m-1$ 次得

$$\|\varepsilon^m\|_\infty \leq \|\varepsilon^0\|_\infty, 1 \leq m \leq M \quad (18)$$

综上所述,构造的差分格式(4) - (6) 是无条件稳定的。

定理 2.3 差分格式(4) - (6) 收敛,且存在一个与 h 和 Δt 无关的常数 $C(\geq 0)$,使得

$$\|e^m\|_\infty \leq C(\Delta t + h), 1 \leq m \leq M \quad (19)$$

证明 当 $1 \leq i \leq N-1$ 时,误差 $e_i^m = U_i^m - u_i^m (1 \leq m \leq M)$ 满足

$$\begin{aligned} & -B_i g_0^{(\alpha)} e_{i+1}^m + (1 + E_i + \Delta t k_i - B_i g_1^{(\alpha)}) e_i^m - \\ & (E_i + B_i g_2^{(\alpha)}) e_{i-1}^m - B_i \sum_{k=3}^{i+1} g_k^{(\alpha)} e_{i-k+1}^m = e_i^{m-1} + \Delta t f_i^m \end{aligned} \quad (20)$$

当 $i = N$ 时,误差 $e_N^m = U_N^m - u_N^m (1 \leq m \leq M)$ 满足

$$d_N g_0^{(\alpha-1)} e_N^m + d_N \sum_{k=0}^{N-1} g_k^{(\alpha-1)} e_{N-k}^m = h^{\alpha-1} R_N^m \quad (21)$$

设 $\|e^m\|_\infty = \|e_N^m\| \geq \max_{1 \leq i \leq N-1} |e_i^m|$, 由(21) 式及引理 1.1 可知

$$\begin{aligned} & d_N \sum_{k=0}^{N-1} g_k^{(\alpha-1)} |e_N^m| \\ & = d_N g_0^{(\alpha-1)} |e_N^m| - d_N \sum_{k=1}^{N-1} |g_k^{(\alpha-1)}| |e_N^m| \\ & \leq d_N g_0^{(\alpha-1)} |e_N^m| - d_N \sum_{k=1}^{N-1} |g_k^{(\alpha-1)}| |e_{N-k}^m| \\ & \leq \left| d_N g_0^{(\alpha-1)} e_N^m + d_N \sum_{k=1}^{N-1} g_k^{(\alpha-1)} e_{N-k}^m \right| = h^{\alpha-1} |R_N^m| \end{aligned} \quad (22)$$

由引理 1.1 和 Stirling 定理有

$$\begin{aligned} & \left(\sum_{k=0}^{N-1} g_k^{(\alpha-1)} \right)^{-1} = (-1)^{N-1} \binom{\alpha-2}{N-1}^{-1} \\ & = \frac{\Gamma(N)}{\Gamma(2-\alpha)\Gamma(N-\alpha+1)} \\ & = O(N^{\alpha-1}) \end{aligned} \quad (23)$$

当 $N \rightarrow \infty$ 时,结合(22) 式和(23) 式可得

$$|e_N^m| \leq \left(d_N \sum_{k=0}^{N-1} g_k^{(\alpha-1)} \right)^{-1} h^{\alpha-1} |R_N^m| \leq C_1 h \quad (24)$$

设 $\|e^m\|_\infty = \|e_{i_0}^m\| \geq |e_N^m| (1 \leq i_0 \leq N-1, 1 \leq m \leq M)$, 则有

$$\begin{aligned} & \|e^m\|_\infty \\ & = |e_{i_0}^m| < (1 + E_i - B_{i_0} \sum_{j=1}^{i_0+1} g_j^{(\alpha)} + \Delta t k_i) |e_{i_0}^m| \\ & = -B_{i_0} g_0^{(\alpha)} |e_{i_0}^m| + (1 + E_i - B_{i_0} g_1^{(\alpha)} + \Delta t k_i) |e_{i_0}^m| - \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & (E_i + B_{i_0} g_2^{(\alpha)}) |e_{i_0}^m| - B_{i_0} \sum_{j=3}^{i_0+1} g_j^{(\alpha)} |e_{i_0}^m| \leq -B_{i_0} g_0^{(\alpha)} \\ & |e_{i_0+1}^m| + (1 + E_i - B_{i_0} g_1^{(\alpha)} + \Delta t k_i) |e_{i_0}^m| - (E_i + \\ & B_{i_0} g_2^{(\alpha)}) |e_{i_0-1}^m| - B_{i_0} \sum_{j=3}^{i_0+1} g_j^{(\alpha)} |e_{i_0-k+1}^m| \leq \\ & | -B_{i_0} g_0^{(\alpha)} e_{i_0+1}^m + (1 + E_i - B_{i_0} g_1^{(\alpha)} + \Delta t k_i) e_{i_0}^m - (E_i + \\ & B_{i_0} g_2^{(\alpha)}) e_{i_0-1}^m - B_{i_0} \sum_{j=3}^{i_0+1} g_j^{(\alpha)} e_{i_0-k+1}^m | \\ & = |e_{i_0}^{m-1} + \Delta t R_{i_0}^m| \leq \max_{1 \leq i \leq N-1} |e_i^{m-1}| + \Delta t C_2 (\Delta t + h) \end{aligned} \quad (25)$$

将(25) 式递推 $m-1$ 次得

$$\|e^m\|_\infty \leq (m-1)\Delta t C_2 (\Delta t + h) \quad (26)$$

由 $(m-1)\Delta t \leq T$, 所以存在一个常数 $C = \max\{C_1, C_2\}$, 使得

$$\|e^m\|_\infty \leq C(\Delta t + h) \quad (27)$$

综上所述,该差分格式收敛。

3 数值实验

在有限域 $[0, 1]$ 上考虑以下方程:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial u(x, t)}{\partial t} = -\frac{\alpha}{4-2\alpha} \frac{\partial u(x, t)}{\partial x} + \\ & \Gamma(2-\alpha) x^{\alpha-1} \frac{\partial^\alpha u(x, t)}{\partial x^\alpha} - xu(x, t) + f(x, t) \end{aligned} \quad (28)$$

初边值条件为:

$$u(x, 0) = 5x(1-x), 0 \leq x \leq 1$$

$$u(0, t) = 0, \left(\Gamma(2-\alpha) x^{\alpha-1} \frac{\partial^{\alpha-1} u(x, t)}{\partial x^{\alpha-1}} \right) \Big|_{x=R}$$

$$= 5e^{-t} \left(\frac{1}{2-\alpha} - \frac{2}{(3-\alpha)(2-\alpha)} \right), 0 < t < 1$$

其中精确解为 $u(x, t) = 5e^{-t}x(1-x)$, 源项

$$f(x, t) = -5e^{-t} \left(x^3 - 2x^2 + 1 - \frac{\alpha}{4-2\alpha} \right)。$$

图 1、图 2、图 3 分别表示在 $T=1$ 时刻,当 $\Delta t = h = 1/200$ 时,取分数阶 $\alpha = 1.6, 1.8, 1.9$ 的精确解和数值解的图像。图像表明数值解可以很好地拟合精确解,构造的差分格式是有效的。

表 1 给出了在 $T=1$ 时刻,取分数阶 $\alpha = 1.6, 1.8, 1.9$, 当 $h = 1/200$ 时, Δt 分别为 $1/20, 1/40, 1/80, 1/160$, 数值解与精确解之间的最大误差和时间收敛时阶。表 2 给出了在 $T=1$ 时刻,取分数阶 α

$\alpha = 1.6, 1.8, 1.9$, 当 $\Delta t = 1/200$ 时, h 分别为 $1/20, 1/40, 1/80, 1/160$, 数值解与精确解之间的最大误差和空间收敛阶。由表中数据可知差分格式收敛阶为 $O(\Delta t + h)$ 。

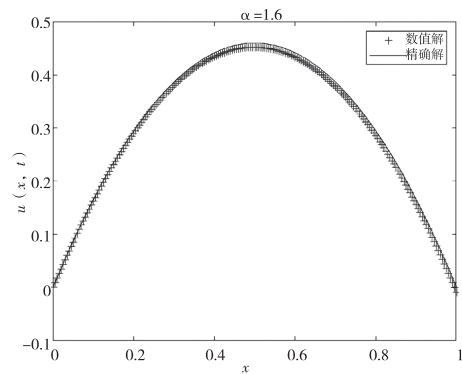


图 1 数值解与精确解的比较 ($\alpha = 1.6$)

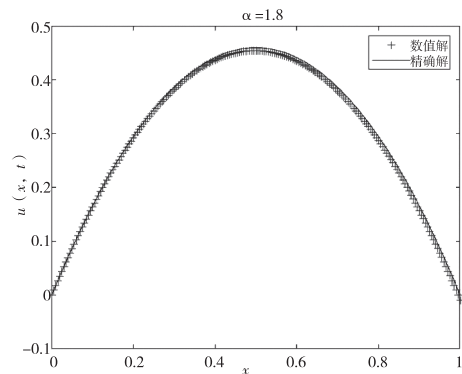


图 2 数值解与精确解的比较 ($\alpha = 1.8$)

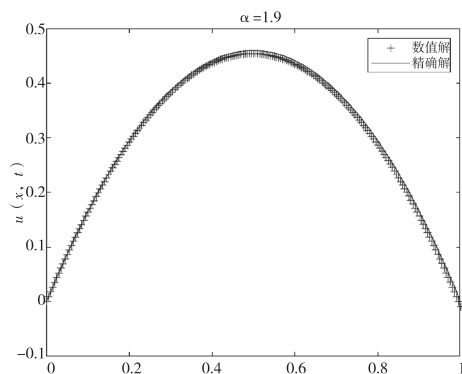


图 3 数值解与精确解的比较 ($\alpha = 1.9$)

表 1 当 $h = 1/200$ 时, 最大误差和时间收敛阶

Δt	$\alpha = 1.6$		$\alpha = 1.8$		$\alpha = 1.9$	
	$\ e^m\ _\infty$	Order	$\ e^m\ _\infty$	Order	$\ e^m\ _\infty$	Order
1/20	7.7308e-03	—	8.4338e-03	—	8.7528e-03	—
1/40	8.6718e-03	0.8915	8.8553e-03	0.9524	8.9547e-03	0.9775

续表 1

Δt	$\alpha = 1.6$		$\alpha = 1.8$		$\alpha = 1.9$	
	$\ e^m\ _\infty$	Order	$\ e^m\ _\infty$	Order	$\ e^m\ _\infty$	Order
1/80	9.1557e-03	0.9471	9.0629e-03	0.9771	9.0544e-03	0.9890
1/160	9.4019e-03	0.9738	9.1660e-03	0.9888	9.1039e-03	0.9946

表 2 当 $\Delta t = 1/200$ 时, 最大误差和空间收敛阶

h	$\alpha = 1.6$		$\alpha = 1.8$		$\alpha = 1.9$	
	$\ e^m\ _\infty$	Order	$\ e^m\ _\infty$	Order	$\ e^m\ _\infty$	Order
1/20	8.9041e-02	—	8.9749e-02	—	9.0390e-02	—
1/40	9.2616e-02	0.9614	9.1060e-02	0.9856	9.0890e-02	0.9945
1/80	9.4864e-02	0.9763	9.1868e-02	0.9912	9.1090e-02	0.9978
1/160	9.6505e-02	0.9830	9.2674e-02	0.9913	9.1493e-02	0.9956

4 结论

本文考虑了一类分数阶对流弥散方程的数值算例, 利用移位的 Grünwald–Letnikov 分数阶算子对方程中的 Riemann–Liouville 分数阶导数以及边界条件中的左侧 Riemann–Liouville 进行离散, 构造了相应的隐式有限差分格式和矩阵格式, 证明了该差分格式的稳定性及收敛性, 最后通过数值算例验证了其有效性。

参考文献【REFERENCES】

- [1] YAO S, ZHANG Y. Numerical solution of generalized Maxwell fluid fractional differential equation[J]. Computer engineering & applications, 2013, 22(6): 540–548.
- [2] GELHAR L W, WELTY C, REHFELDT K R. A critical review of data on field-scale dispersion in aquifers[J]. Water resources research, 1992, 28(7): 1955–1974.
- [3] XU M, TAN W. Theory analysis of general second order anomalous diffusion velocity field, stress field and eddy field in liquid[J]. Science in China: series A, 2001, 44(11): 1387–1399.
- [4] DEL – CASTILLO – NEGRETE D, CARRERAS B A, LYNCH V E. Fractional diffusion in plasma turbulence[J]. Physics of plasmas, 2004, 11(8): 3854–3864.
- [5] METZLER R, NONNENMACHER T F. Fractional relaxation processes and fractional rheological models for the description of a class of viscoelastic materials[J]. International journal of plasticity, 2003, 19(7): 941–959.
- [6] LIU F, ZHUANG P, BURRAGE K. Numerical methods and analysis for a class of fractional advection–dispersion model

- [J]. Computers & mathematics with applications, 2012, 64(10): 2990–3007.
- [7] CHENG J. Some problems of fractional partial difference diffusion equations[J]. Annals of differential equations, 2014, 30(1): 5–14.
- [8] SI X, WANG C, SHEN Y, et al. Numerical method to initial-boundary value problems for fractional partial differential equations with time – space variable coefficients [J]. Applied mathematical modelling, 2016, 40(7/8): 4397–4411.
- [9] FENG W, ZHANG X, SHEN X, et al. A Lattice Boltzmann model for 2D fractional advection–dispersion equation: Theory and application[J]. Journal of hydrology, 2018, 564: 246–255.
- [10] VERMA V, PRAKASH A, KUMAR D, et al. Numerical study of fractional model of multi-dimensional dispersive partial differential equation[J]. Journal of ocean engineering and science, 2019, 4(4): 338–351.
- [11] BLUMEN A, GURTOVENKO A A, JESPERSEN S. Anomalous diffusion and relaxation in macromolecular systems [J]. Journal of non-crystalline solids, 2002, 305(1/3): 71–80.
- [12] UCHAIKIN V V. Multidimensional symmetric anomalous diffusion[J]. Chemical physics, 2002, 284(1/2): 507–520.
- [13] MEHRA FARIN M, FAGHIHI M. Random-walk diffusion and drying of porous materials[J]. Physica A statistical mechanics & its applications, 2001, 301(1/4): 163–168.
- [14] CHANG F X, WU J C, XUE Y Q, et al. The fractional dispersion in the problem of solute movement in porous media [J]. Journal of hydrodynamics, 2005, 20(1): 50–55.
- [15] CHANG F X, WU J C, XUE Y Q, et al. The Fractional order advection – dispersion equation with temporal and spatial correlation and its solution[J]. Journal of hydrodynamics, 2005, 20(2): 233–240.
- [16] XUAN C F, WU J C, DAI S H. The Fractional Dispersion in Pore Medium and Lévy Distribution[J]. Journal of Nanjing University (natural sciences), 2004, 40(3): 287–291.
- [17] 李新洁, 李功胜, 贾现正. 一维对称空间分数阶对流弥散方程的数值解[J]. 山东理工大学学报(自然科学版), 2011, 25(2): 52–55.
- [18] 周志强, 吴红英. 分数阶对流–弥散方程的移动网格有限元方法[J]. 数值计算与计算机应用, 2014, 35(1): 1–7.
- [19] 夏源, 吴吉春. 分数阶对流弥散方程的数值求解[J]. 南京大学学报(自然科学版), 2007, 43(4): 441–446.
- [20] MEERSCHAERT M M, TADJERAN C. Finite difference approximations for fractional advection–dispersion flow equations [J]. Journal of computational and applied mathematics, 2004, 172, (1): 65–77.
- [21] LIU F, ZHUANG P, ANH V, et al. Stability and convergence of the difference methods for the space–time fractional advection–diffusion equation[J]. Applied mathematics & computation, 2007, 191(1): 12–20.
-
- 收稿日期: 2022–10–03; 修回日期: 2022–10–03
基金项目: 国家自然科学基金面上项目(11971097)。
作者简介: 梁 倩(1996–), 女, 四川达州人, 硕士研究生, 主要从事偏微分方程数值解研究。
▲通讯作者: 陈豫眉(1972–), 女, 四川眉山人, 博士, 教授, 硕士生导师, 主要从事偏微分方程数值研究。

非线性三维 Volterra 积分方程的一个高阶数值格式*

龙明丹, 王自强[▲]

(贵州民族大学数据科学与信息工程学院, 贵州 贵阳 550025)

摘要: 利用修正的 block-by-block 方法构造了非线性三维 Volterra 积分方程的一个高阶一致收敛的数值格式。该高阶数值格式具有一致的收敛阶, 理论分析表明数值格式的收敛阶为 4 阶, 并通过两个的数值算例以验证数值方案的适用性和有效性。

关键词: 非线性三维 Volterra 积分方程, 数值算法, 数值算例

中图分类号: O241.82 文献标识码: A 文章编号: 1003-6563(2023)03-0073-04

A higher-order numerical scheme for nonlinear 3D Volterra integral equations*

LONG Mingdan, WANG Ziqiang[▲]

(School of Data Science and Information Engineering, Guizhou Minzu University, Guiyang 550025, China)

Abstract: In this paper, we construct a higher-order numerical scheme of nonlinear 3D Volterra integral equations by a modified block-by-block method with uniform accuracy. The higher-order numerical scheme has the same convergence order. Theoretical analysis shows that the convergence order of the numerical scheme is 4. Two numerical examples are used to verify the applicability and effectiveness of the numerical scheme.

Keywords: nonlinear three-dimensional Volterra integral equations, numerical algorithm, numerical example

在工程、物理学和力学中出现的许多问题都可以用 Volterra 积分方程来描述。该类方程的数值格式研究是一个热点问题。对于一维和二维 Volterra 积分方程的数值方法有: Block-by-block 方法^[1-2]、配置点法^[3-4]、微分变换法^[5]和修正的 Block-by-block 方法^[6]。近年来, 许多学者采用不同的方法研究了三维 Volterra 积分方程。例如, 在文献[7-8]中应用三维微分变换方法求解非线性三维 Volterra 积分方程。在文献[9]中作者将退化核方法应用于第二类三维非线性积分方程。在文献[11]中, 提出了非线性二维 Volterra 积分方程的高阶数值方案。本文提出了一种求解非线性三维 Volterra 积分方程的新的数值方法。我们基于文献[11]以及文献[12]的思想, 将非线性二维 Volterra 积分方程的高阶数值格式扩展到三维, 得到非线性三维 Volterra 积分方程的高阶数值格式。

1 数值算法的构造

我们考虑如下形式的非线性三维 Volterra 积分方程:

$$\delta(\zeta, \tau, \kappa) = Y(\zeta, \tau, \kappa) + \int_0^\zeta \int_0^\tau \int_0^\kappa \eta(\zeta, \tau, \kappa, u, v, w, \delta(u, v, w)) dw dv du \quad (1)$$

$(\zeta, \tau, \kappa) \in \Lambda$, 且 $\delta(\zeta, \tau, \kappa)$ 是定义在 Λ 上的未知函数。 $Y(\zeta, \tau, \kappa)$ 和 $\eta(\zeta, \tau, \kappa, u, v, w, \delta(u, v, w))$ 是分别定义在 $\Lambda = [0, A]^3$, $\Phi = \Lambda \times \Lambda \times R$ 上的给定的连续函数。

为了构造该方程的一个数值逼近, 我们首先将区域 $[0, A]^3$ 划分为 $(2D)^3$ 个等分子区域, 设 $h = \frac{A}{2D}$, 同时我们记 $\zeta_j = \tau_j = \kappa_j = jh$, 其中 $j = 0, 1, \dots, 2D$ 。在

点 $(\zeta_i, \tau_j, \kappa_k)$ 处的数值解记为 $\delta_k^{i,j}$, 且

$$\begin{cases} Y_k^{i,j} = Y(\zeta_i, \tau_j, \kappa_k) \\ \eta_k^{i,j}(u, v, w, \delta(u, v, w)) \\ = \eta(\zeta_i, \tau_j, \kappa_k, u, v, w, \delta(u, v, w)) \end{cases}$$

假设已经构造出了如下的数值格式:

$$\delta_k^{i,j}, \delta_{2p+q}^{i,j}, \delta_k^{i,2l+t}, \delta_k^{2n+s,j}, \delta_k^{2n+s,2l+t}, \delta_{2p+q}^{2n+s,j}, \delta_{2p+q}^{i,2l+t},$$

$$i = 0, 1, \dots, 2n, j = 0, 1, \dots, 2l, k = 0, 1, \dots, 2p, n, l,$$

$$p = 1, 2, \dots, D-1, s, t, q = 1, 2.$$

接下来, 我们希望能够逼近 $\delta(\zeta_{2n+s}, \tau_{2l+t}, \kappa_{2p+q})n, l, p = 1, 2, \dots, D-1, s, t, q = 1, 2$

首先我们在区间 $[r_0, r_1]$ 上利用二次拉格朗日插值逼近相应的函数, 定义如下算子:

$\ell_{[r_0, r_1]} y(r) = \phi_0(r)y(r_0) + \phi_1(r)y(r_1) + \phi_2(r)y(r_2)$
其中, $\phi_j(r), j = 0, 1, 2$ 是二次拉格朗日插值基函数,
 $r_i = ih, i = 0, 1, 2$, 且 $\phi_j(r)$ 的定义如下:

$$\phi_0(r) = \frac{(r-h)(r-2h)}{2h^2}; \phi_1(r) = \frac{r(r-2h)}{-h^2};$$

$$\phi_2(r) = \frac{r(r-h)}{2h^2}$$

利用 Simpson 公式和二次拉格朗日插值多项式, 可以得到如下的逼近:

$$\begin{aligned} \int_0^{r_{2m+1}} y(r) dr &= \int_0^{r_1} y(r) dr + \int_{r_1}^{r_{2m+1}} y(r) dr \\ &\approx \int_0^{r_1} \ell_{[r_0, r_1]} y(r) dr + \sum_{i=1}^m \int_{r_{2i-1}}^{r_{2i+1}} y(r) dr \\ &= \frac{2h}{6} \left(\frac{5}{4} y(r_0) + 2y(r_1) - \frac{1}{4} y(r_2) \right) + \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^2 \frac{2h}{6} 4^{\text{mod}(j,2)} y(r_{2i-1+j}) \\ &= \chi_{2m+1} \cdot Y_{2m+1} \end{aligned} \quad (2)$$

这里 $\text{mod}(j, 2)$ 表示返回的值为 j 除以 2 后的余数, 这里 j 是被除数, 2 是除数。同时

$$\chi_{2m+1} = (\chi_{2m+1}^0, \chi_{2m+1}^1, \dots, \chi_{2m+1}^{2m+1}),$$

$$Y_{2m+1} = (y(r_0), y(r_1), \dots, y(r_{2m+1}))$$

并且 χ_{2m+1} 中的各个项中的值分别为:

$$\begin{cases} \chi_{2m+1}^0 = \frac{5}{12}h, \chi_{2m+1}^1 = h, \chi_{2m+1}^2 = \frac{5}{4}h, \\ \chi_{2m+1}^a = \frac{2}{3}h, a = 2i+1, i = 1, 2, \dots, m-1, \\ \chi_{2m+1}^a = \frac{4}{3}h, a = 2i, i = 2, 3, \dots, m, \\ \chi_{2m+1}^{2m+1} = \frac{1}{3}h \end{cases}$$

我们引入如下的复化 Simpson 公式:

$$\begin{aligned} \int_0^{r_{2m+2}} y(r) dr &= \sum_{i=0}^m \int_{r_{2i}}^{r_{2i+2}} y(r) dr \\ &\approx \sum_{i=0}^m \sum_{j=0}^2 \frac{2h}{6} 4^{\text{mod}(j,2)} y(r_{2i+j}) \\ &= \chi_{2m+2} \cdot Y_{2m+2} \end{aligned} \quad (3)$$

这里

$$\chi_{2m+2} = (\chi_{2m+2}^0, \chi_{2m+2}^1, \dots, \chi_{2m+2}^{2m+2}),$$

$$Y_{2m+2} = (y(r_0), y(r_1), \dots, y(r_{2m+2}))$$

$$\chi_{2m+1}^a = \begin{cases} \frac{1}{3}h, a = 0, 2m+2, \\ \frac{4}{3}h, a = 2i+1, i = 0, 1, \dots, m, \\ \frac{2}{3}h, a = 2i+2, i = 0, 1, \dots, m-1 \end{cases}$$

利用(2) 式和(3) 式, 三维 Volterra 方程在点

$(\zeta_{2n+1}, \tau_{2l+1}, \kappa_{2p+1})$ 的逼近数值格式如下:

$$\begin{aligned} &\delta(\zeta_{2n+1}, \tau_{2l+1}, \kappa_{2p+1}) - Y_{2p+1}^{2n+1, 2l+1} \\ &= \int_0^{\zeta_{2n+1}} \int_0^{\tau_{2l+1}} \int_0^{\kappa_{2p+1}} \eta_{2p+1}^{2n+1, 2l+1}(u, v, w, \delta(u, v, w)) dw dv du \\ &\approx \int_0^{\zeta_{2n+1}} \int_0^{\tau_{2l+1}} \sum_{f=0}^{2p+1} \chi_{2p+1}^f \eta_{2p+1}^{2n+1, 2l+1}(u, v, \kappa_f, \delta(u, v, \kappa_f)) dv du \\ &= \sum_{f=0}^{2p+1} \chi_{2p+1}^f \int_0^{\zeta_{2n+1}} \int_0^{\tau_{2l+1}} \eta_{2p+1}^{2n+1, 2l+1}(u, v, \kappa_f, \delta(u, v, \kappa_f)) dv du \\ &\approx \sum_{f=0}^{2p+1} \chi_{2p+1}^f \int_0^{\zeta_{2n+1}} \sum_{e=0}^{2l+1} \chi_{2l+1}^e \eta_{2p+1}^{2n+1, 2l+1}(u, \tau_e, \kappa_f, \delta(u, \tau_e, \kappa_f)) du \\ &= \sum_{e=0}^{2l+1} \sum_{f=0}^{2p+1} \chi_{2l+1}^e \chi_{2p+1}^f \int_0^{\zeta_{2n+1}} \eta_{2p+1}^{2n+1, 2l+1}(u, \tau_e, \kappa_f, \delta(u, \tau_e, \kappa_f)) du \\ &\approx \sum_{d=0}^{2n+1} \sum_{e=0}^{2l+1} \sum_{f=0}^{2p+1} \chi_{2n+1}^d \chi_{2l+1}^e \chi_{2p+1}^f \eta_{2p+1}^{2n+1, 2l+1}(\zeta_d, \tau_e, \kappa_f, \delta(\zeta_d, \tau_e, \kappa_f)) \end{aligned}$$

其中 $\chi_{2n+1}^d \chi_{2l+1}^e \chi_{2p+1}^f$ 在公式(2) 中已经给出定义。

根据上面的估计式, 我们可以得到在点 $(\zeta_{2n+1}, \tau_{2l+1}, \kappa_{2p+1})$ 处的数值格式如下:

$$\begin{aligned} \delta_{2p+1}^{2n+1, 2l+1} &= Y_{2p+1}^{2n+1, 2l+1} + \\ &\sum_{d=0}^{2n+1} \sum_{e=0}^{2l+1} \sum_{f=0}^{2p+1} \chi_{2n+1}^d \chi_{2l+1}^e \chi_{2p+1}^f \eta_{2p+1}^{2n+s, 2l+t}(\zeta_d, \tau_e, \kappa_f, \delta_f^{d,e}) \end{aligned}$$

类似地, 利用(2) 式和(3) 式, 获得非线性三维 Volterra 积分方程 $\delta(\zeta_{2n+s}, \tau_{2l+t}, \kappa_{2p+q})n, l, p = 1, 2, \dots, D-1, s, t, q = 1, 2$ 的数值格式如下:

$$\begin{aligned} \delta_{2p+q}^{2n+s, 2l+t} &= Y_{2p+q}^{2n+s, 2l+t} + \\ &\sum_{d=0}^{2n+s} \sum_{e=0}^{2l+t} \sum_{f=0}^{2p+q} \chi_{2n+s}^d \chi_{2l+t}^e \chi_{2p+q}^f \eta_{2p+q}^{2n+s, 2l+t}(\zeta_d, \tau_e, \kappa_f, \delta_f^{d,e}) \end{aligned} \quad (4)$$

其中 $\chi_{2n+s}^d \chi_{2l+t}^e \chi_{2p+q}^f, s, t, q = 1, 2$ 的定义见公式(2) 和(3)。

2 误差估计

利用 Taylor 公式和 Simpson 公式的误差估计可以证明非线性三维 Volterra 积分方程的高阶数值格式(4) 的误差估计如下引理。

引理 1 设 $\gamma_k^{i,j}$ 是数值格式(4) 的局部截断误差,定义如下:

$$\gamma_k^{i,j} = |\delta(\zeta_i, \tau_j, \kappa_k) - \bar{\delta}(\zeta_i, \tau_j, \kappa_k)|, \\ i, j, k = 1, 2, \dots, 2D,$$

这里 $\bar{\delta}(\zeta_i, \tau_j, \kappa_k)$ 表示将(4) 式右边的 $\delta_k^{i,j}$ 对应的改为 $\delta(\zeta_i, \tau_j, \kappa_k)$ 的表达式。则有:

$$\gamma_k^{i,j} \leq Ch^4, i, j, k = 1, 2, \dots, 2D,$$

其中 C 是一个与 h 无关的常数。

利用引理 1 和文献[10] 中的 Gronwall 不等式, 可以证明本文所构造的三维 Volterra 方程的高阶一致收敛的数值格式(4) 的误差估计如下定理。

定理 2 非线性三维 Volterra 积分(4) 中所给出的数值格式(4) 是收敛的, 并且收敛阶为 4。

3 数值实现

在这一部分中, 我们通过使用高阶数值格式(4) 来求解两个三维 Volterra 积分方程。并经过这些一系列的数值实验以验证该格式的有效性。在以下的两个数值算例中, 我们都是基于 $h = \frac{A}{2D}, D = 2, 4, 8, 16, 32$ 来进行计算的, 同时我们在下列的算例中, $A = 1$ 。以下所表示的误差均为最大绝对误差, 且

$$e_h = \max_{i,j,k} |\delta(\zeta_i, \tau_j, \kappa_k) - \delta_k^{i,j}|,$$

这里 $i, j, k = 0, 1, \dots, 2D$, 我们的收敛阶通过 $Rate = \log_2 \left(\frac{e_h}{e_{2h}} \right)$ 进行计算。

例 1 考虑如下线性三维 Volterra 积分方程:

$$\delta(\zeta, \tau, \kappa) = Y(\zeta, \tau, \kappa) + \int_0^\zeta \int_0^\tau \int_0^\kappa (\zeta \tau \kappa + e^{-2u} v^2 w) \delta(u, v, w) dw dv du \\ \text{这里 } (\zeta, \tau, \kappa) \in [0, 1]^3, \text{ 且} \\ Y(\zeta, \tau, \kappa) = e^{2\zeta} \tau^2 \kappa^2 - \frac{1}{18} \zeta e^{2\zeta} \tau^4 \kappa^4 + \frac{1}{18} \zeta \tau^4 \kappa^4 - \frac{1}{20} \tau^5 \kappa^4$$

该方程的解析解为 $\delta(\zeta, \tau, \kappa) = e^{2\zeta} \tau^2 \kappa^3$ 。

在这个数值例子中, 我们根据第一节所给出的高阶数值格式对该算例进行数值解的构造, 然后借助 MATLAB 软件, 进一步实现这个计算过程。根据不同的步长 h , 并通过大量的数值计算, 可以得到该数值算例的最大绝对误差和收敛阶数, 如表 1 所示。

表 1 基于步长 h 的最大绝对误差和收敛阶

h	e_h	Rate
1/4	2.4197909354e-04	/
1/8	1.5173930657e-05	3.9952156522
1/16	9.5635945119e-07	3.9878980773
1/32	6.0111263522e-08	3.9918457118
1/64	3.7687488685e-09	3.9954777764

例 2 考虑如下形式的非线性三维 Volterra 积分方程:

$$\delta(\zeta, \tau, \kappa) = Y(\zeta, \tau, \kappa) + \int_0^\zeta \int_0^\tau \int_0^\kappa (\zeta \tau \kappa u + v^2 + w) \delta^2(u, v, w) dw dv du$$

这里 $(\zeta, \tau, \kappa) \in [0, 1] \times [0, 1] \times [0, 1]$, 且

$$Y(\zeta, \tau, \kappa) = \zeta^3 \tau^2 \kappa^3 - \frac{1}{280} \zeta^9 \tau^6 \kappa^8 - \frac{1}{343} \zeta^7 \tau^7 \kappa^7 - \frac{1}{280} \zeta^7 \tau^5 \kappa^8$$

该方程的解析解为:

$$\delta(\zeta, \tau, \kappa) = \zeta^3 \tau^2 \kappa^3$$

我们选择与例 1 中一样的步长 h , 并经过一系列的数值计算, 可以得到非线性三维 Volterra 积分方程的最大绝对误差和收敛阶数, 如表 2 所示。

表 2 基于步长 h 的最大绝对误差和收敛阶

h	e_h	Rate
1/4	5.4418078200e-04	/
1/8	3.5237992392e-05	3.9488823707
1/16	2.2271979105e-06	3.9838300643
1/32	1.3961289369e-07	3.9957256726
1/64	8.7602529675e-09	3.9943158442

通过表 1 和表 2 可以看出, 数值格式对于线性和非线性三维 Volterra 方程的收敛阶均接近于 4, 这与定理 2 的理论预测结果是一致的。

参考文献【REFERENCES】

- [1] KATANI R, SHAHMORAD S. Block by block method for the systems of nonlinear Volterra integral equations[J]. Applied mathematical modelling, 2009, 34(2): 400-406.
- [2] MIRZAEI F, RAFEI Z. The block-by-block method for the numerical solution of the nonlinear two-dimensional Volterra integral equations[J]. Journal of King Saud University-Science, 2011, 23(2): 191-195.

求解脉冲分数阶常微分方程的二阶数值格式*

谭 晴, 曹俊英[▲]

(贵州民族大学数据科学与信息工程学院, 贵州 贵阳 550025)

摘 要: 基于中点矩形公式和积分中值定理的思想, 构造了脉冲分数阶常微分方程的二阶显式数值格式。数值算例再次验证了该数值格式的有效性。

关键词: 脉冲分数阶常微分方程, 脉冲 volterra 积分方程, 局部截断误差, 数值算例

中图分类号: O241.82 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-6563(2023)03-0076-04

A second order numerical scheme for impulsive fractional ordinary differential equations*

TAN Qing, CAO Junying[▲]

(School of Data Science and Information Engineering, Guizhou Minzu University, Guiyang 550025, China)

Abstract: In this paper, based on the idea of mid-point rectangular formula and mean value theorem of integral, a second order explicit numerical scheme for the impulsive fractional ordinary differential equation is constructed.

[3] HAN G, HAYAMI K, SUGIHARA K. Extrapolation method of iterated collocation solution for two-dimensional nonlinear Volterra integral equations[J]. Applied mathematics and computation, 2000, 112(1): 49-61.

[4] ABDON M A, BADR A A, SOLIMAN M B. On a method for solving a two-dimensional nonlinear integral equation of the second kind[J]. Journal of computational and applied mathematics, 2011, 235(12): 3589-3598.

[5] DARANIA P, EBADIAN A. Numerical solutions of the nonlinear two-dimensional Volterra integral equations[J]. New Zealand journal of mathematics, 2007, 36: 163-174.

[6] CAO J, XU C. A high schema for the numerical solution of the fractional ordinary differential equations [J]. Journal of computational physics, 2013, 238: 154-168.

[7] ZIQAN A, ARMITI S, SUWAN I. Solving three-dimensional Volterra integral equation by the reduced differential transform method[J]. International journal of applied mathematical research, 2016, 5(2): 103-106.

[8] BAKHSHI M. Three-dimensional differential transform method for solving nonlinear three-dimensional Volterra integral equations[J]. The journal of mathematics and computer science,

2012, 4(2): 246-256.

[9] BASSEEM M. Degenerate kernel method for three dimension nonlinear integral equations of the second kind[J]. Universal journal of integral equations, 2015, 3: 61-66.

[10] MCKEE S, TANG T, DIOGO T. An Euler-type method for two-dimensional Volterra integral equations of the first kind[J]. IMA journal of numerical analysis, 2000, 20(3): 423-440.

[11] CAO J, CAI Z. Numerical Analysis of a high-order scheme for nonlinear fractional differential equations with uniform accuracy[J]. Numerical mathematics-theory methods and applications, 2021, 14(1): 71-112.

[12] WANG Z, LIU Q, CAO J. A higher-order numerical scheme for two-dimensional nonlinear fractional Volterra integral equations with uniform accuracy [J]. Fractal and fractional, 2022, 6: 314.

收稿日期: 2022-06-25; 修回日期: 2022-06-25

基金项目: 国家自然科学基金(11961009, 11901135); 贵州省科学技术基金项目(黔科合基础[2020]1Y015)。

作者简介: 龙明丹(1997-), 女, 研究方向: 微分方程数值解。

▲通讯作者: 王自强(1981-), 男, 博士, 教授, 硕士生导师, 研究方向: 微分方程数值解。

Numerical results show that the numerical scheme is effective.

Keywords: impulsive fractional ordinary differential equations, impulsive volterra integral equation, local truncation error, numerical example

脉冲微分方程的理论研究在 20 世纪 80 年代以后得到了较大的发展。在物理学及最优控制等方面都有很多应用,并成为近年来研究的一个重要领域。其中,文献[1]总结了脉冲分数阶微分方程不同解的主要研究成果。文献[2]利用不动点定理,得到了 $\mu \in (1, 2)$ 阶脉冲分数阶微分方程的一个柯西问题数值格式。基于龙格-库塔方法,文献[6]和[8]研究了线性脉冲和非线性脉冲。与整数阶脉冲微分方程不同,当前研究脉冲分数阶微分方程的数值方法很少。我们根据文献[2,3,4,5,7]的思想,构造了 $\mu \in (1, 2)$ 的脉冲分数阶微分方程的数值方法。

本文第一部分详细介绍了二阶显式数值格式;第二部分给出了该格式的局部截断误差;在第三部分对构造的数值格式进行数值实现,来验证算法的有效性。

1 数值算法的构造

考虑如下的脉冲分数阶常微分方程:

$$\begin{cases} D_t^\mu y(t) = F(t, y(t)), t \in H' = H \setminus \{t_1, t_2, \dots, t_{L-1}\} \\ y(t_r^+) = y(t_r^-) + I_r(y(t_r^-)), r = 1, 2, \dots, L-1 \\ y'(t_r^+) = y'(t_r^-) + J_r(y(t_r^-)), r = 1, 2, \dots, L-1 \\ y(0) = y_0 \\ y'(0) = \bar{y}_0 \end{cases} \quad (1)$$

其中, $H = [0, T]$, $1 < \mu < 2$, $y_0, \bar{y}_0 \in R$,

$F: H \times R \rightarrow R$ 是连续的, $I_r, J_r: R \rightarrow R$, t_r 满足 $0 = t_0 < t_1 < \dots < t_{L-1} < t_L = T$, $y(t)$ 在 $t = t_r$ 时的右、左极限表示为:

$$y(t_r^+) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} y(t_r + \varepsilon) \text{ 和 } y(t_r^-) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^-} y(t_r + \varepsilon)$$

其中(1)式中 $D_t^\mu y(t)$ 为 $\mu (1 < \mu < 2)$ 阶 Caputo 分数阶导数, 定义为:

$$D_t^\mu y(t) = \frac{1}{\Gamma(2-\mu)} \int_0^t (t-\gamma)^{1-\mu} y''(\gamma) d\gamma$$

其中 $\Gamma(\cdot)$ 表示 Gamma 函数。

假设 $\sum_{Z=1}^r B_Z = 0, r < i$, 文献[2]已经证明了(1)

式与下面的脉冲 Volterra 积分方程:

$$y(t) =$$

$$\begin{aligned} & y_0 + \bar{y}_0 t + \sum_{i=1}^w I_i(y(t_i^-)) + \sum_{i=1}^w J_i(y(t_i^-))(t - t_i) + \\ & \frac{1}{\Gamma(\mu)} \int_0^t (t-\gamma)^{\mu-1} F(\gamma, y(\gamma)) d\gamma, \\ & t \in (t_w, t_{w+1}] w = 0, 1, \dots, L-1 \end{aligned} \quad (2)$$

为了简单起见,我们假设脉冲点在区间 $[0, T]$ 内均匀分布,即 $h = T/L, \Delta t = h/M, t_w^m = t_w + m\Delta t = wh + m\Delta t, w = 0, 1, \dots, L-1; m = 0, 1, \dots, M$ 。

我们将区间划分为:

$$(t_w, t_{w+1}] = (t_w^0, t_w^{\frac{1}{2}}] \cup \left(\bigcup_{k=1}^{M-1} (t_w^{k-\frac{1}{2}}, t_w^{k+\frac{1}{2}}] \right) \cup (t_w^{M-\frac{1}{2}}, t_w^M], w = 0, 1, \dots, L-1$$

对于 $w = 0$ 时,我们构造的数值格式为

$$\begin{aligned} y(t_0^m) &= y_0 + \bar{y}_0 t_0^m + \frac{1}{\Gamma(\mu)} \int_{t_0^0}^{t_0^m} (t_0^m - \gamma)^{\mu-1} F(\gamma, y(\gamma)) d\gamma \\ &= y_0 + \bar{y}_0 t_0^m + \frac{1}{\Gamma(\mu)} \int_{t_0^0}^{t_0^{1/2}} (t_0^m - \gamma)^{\mu-1} F(\gamma, y(\gamma)) d\gamma + \\ & \quad \frac{1}{\Gamma(\mu)} \sum_{l=1}^{m-1} \int_{t_0^{l-1/2}}^{t_0^{l+1/2}} (t_0^m - \gamma)^{\mu-1} F(\gamma, y(\gamma)) d\gamma + \\ & \quad \frac{1}{\Gamma(\mu)} \int_{t_0^{m-1/2}}^{t_0^m} (t_0^m - \gamma)^{\mu-1} F(\gamma, y(\gamma)) d\gamma \\ &= y_0 + \bar{y}_0 t_0^m + P_1 + P_2 + P_3 \end{aligned} \quad (3)$$

对于 $P_i, i = 1, 2, 3$, 我们有

$$\begin{aligned} P_1 &\approx \frac{1}{\Gamma(\mu)} F(t_0^0, y(t_0^0)) \int_{t_0^0}^{t_0^{1/2}} (t_0^m - \gamma)^{\mu-1} d\gamma \\ &= A_{m,0}^{0,0,1} F(t_0^0, y(t_0^0)), \\ P_2 &\approx \frac{1}{\Gamma(\mu)} \sum_{l=1}^{m-1} F(t_0^l, y(t_0^l)) \int_{t_0^{l-1/2}}^{t_0^{l+1/2}} (t_0^m - \gamma)^{\mu-1} d\gamma \\ &= \sum_{l=1}^{m-1} A_{m,0}^{0,l,2} F(t_0^l, y(t_0^l)), l = 1, 2, \dots, m-1, \\ P_3 &\approx \frac{1}{\Gamma(\mu)} F(t_0^{m-1}, y(t_0^{m-1})) \int_{t_0^{m-1/2}}^{t_0^m} (t_0^m - \gamma)^{\mu-1} d\gamma \\ &= A_{m,0}^{0,m,3} F(t_0^{m-1}, y(t_0^{m-1})) \end{aligned} \quad (4)$$

其中,

$$\begin{aligned} A_{m,0}^{0,0,1} &= \frac{1}{\Gamma(\mu+1)} [(t_0^m - t_0^0)^\mu - (t_0^m - t_0^{1/2})^\mu], \\ A_{m,0}^{0,l,2} &= \frac{1}{\Gamma(\mu+1)} [(t_0^m - t_0^{l-1/2})^\mu - (t_0^m - t_0^{l+1/2})^\mu], \\ A_{m,0}^{0,m,3} &= \frac{1}{\Gamma(\mu+1)} (t_0^m - t_0^{m-1/2})^\mu \end{aligned} \quad (5)$$

将式(4) 和式(5) 代入式(3) 得到:

$$y_0^m = y_0 + \overline{y_0} t_0^m + A_{m,0}^{0,0,1} F_0^0 + \sum_{l=1}^{m-1} A_{m,0}^{0,l,2} F_0^l + A_{m,0}^{0,m,3} F_0^{m-1}, m = 1, 2, \dots, M \quad (6)$$

下面我们继续构造当 $w \geq 1$ 时的格式,如下:

$$\begin{aligned} y(t_w^m) &= y_0 + \overline{y_0} t_w^m + \sum_{i=1}^w I_i(y(t_i^-)) + \sum_{i=1}^w J_i(y(t_i^-)) \\ &\quad (t_w^m - t_i) + \frac{1}{\Gamma(\mu)} \int_0^{t_w^m} (t_w^m - \gamma)^{\mu-1} F(\gamma, y(\gamma)) d\gamma \\ &= y_0 + \overline{y_0} t_w^m + \sum_{i=1}^w I_i(y(t_i^-)) + \sum_{i=1}^w J_i(y(t_i^-)) (t_w^m - t_i) + \\ &\quad \frac{1}{\Gamma(\mu)} \sum_{z=0}^{w-1} \int_{t_z^0}^{t_z^M} (t_w^m - \gamma)^{\mu-1} F(\gamma, y(\gamma)) d\gamma + \\ &\quad \frac{1}{\Gamma(\mu)} \int_{t_w^0}^{t_w^m} (t_w^m - \gamma)^{\mu-1} F(\gamma, y(\gamma)) d\gamma \\ &= y_0 + \overline{y_0} t_w^m + \sum_{i=1}^w I_i(y(t_i^-)) + \sum_{i=1}^w J_i(y(t_i^-)) (t_w^m - t_i) + \\ &\quad \frac{1}{\Gamma(\mu)} \sum_{z=0}^{w-1} \int_{t_z^0}^{t_z^{1/2}} (t_w^m - \gamma)^{\mu-1} F(\gamma, y(\gamma)) d\gamma + \\ &\quad \frac{1}{\Gamma(\mu)} \sum_{l=1}^{m-1} \int_{t_w^{l-1/2}}^{t_w^{l+1/2}} (t_w^m - \gamma)^{\mu-1} F(\gamma, y(\gamma)) d\gamma + \\ &\quad \frac{1}{\Gamma(\mu)} \int_{t_w^{m-1/2}}^{t_w^m} (t_w^m - \gamma)^{\mu-1} F(\gamma, y(\gamma)) d\gamma + \\ &\quad \frac{1}{\Gamma(\mu)} \sum_{z=1}^{w-1} \sum_{l=1}^{M-1} \int_{t_z^{l-1/2}}^{t_z^{l+1/2}} (t_w^m - \gamma)^{\mu-1} F(\gamma, y(\gamma)) d\gamma + \\ &\quad \frac{1}{\Gamma(\mu)} \sum_{z=0}^{w-1} \int_{t_z^{M-1/2}}^{t_z^M} (t_w^m - \gamma)^{\mu-1} F(\gamma, y(\gamma)) d\gamma \\ &= y_0 + \overline{y_0} t_w^m + \sum_{i=1}^w I_i(y(t_i^-)) + \sum_{i=1}^w J_i(y(t_i^-)) (t_w^m - t_i) \\ &\quad + \sum_{i=1}^5 Y_i \end{aligned} \quad (7)$$

其中,对于 $Y_i, i = 1, 2, \dots, 5$, 我们有

$$\begin{aligned} Y_1 &\approx \frac{1}{\Gamma(\mu)} \sum_{z=0}^w F(t_z^0, y(t_z^0)) \int_{t_z^0}^{t_z^{1/2}} (t_w^m - \gamma)^{\mu-1} d\gamma \\ &= \sum_{z=0}^w A_{m,w}^{z,0,1} F(t_z^0, y(t_z^0)), \\ Y_2 &\approx \frac{1}{\Gamma(\mu)} \sum_{l=1}^{m-1} F(t_w^l, y(t_w^l)) \int_{t_w^{l-1/2}}^{t_w^{l+1/2}} (t_w^m - \gamma)^{\mu-1} d\gamma \\ &= \sum_{l=1}^{m-1} A_{m,w}^{w,l,2} F(t_w^l, y(t_w^l)), \\ Y_3 &\approx \frac{1}{\Gamma(\mu)} F(t_w^{m-1}, y(t_w^{m-1})) \int_{t_w^{m-1/2}}^{t_w^m} (t_w^m - \gamma)^{\mu-1} d\gamma \\ &= A_{m,w}^{w,m,3} F(t_w^{m-1}, y(t_w^{m-1})), \\ Y_4 &\approx \frac{1}{\Gamma(\mu)} \sum_{z=0}^{w-1} \sum_{l=1}^{M-1} F(t_z^l, y(t_z^l)) \int_{t_z^{l-1/2}}^{t_z^{l+1/2}} (t_w^m - \gamma)^{\mu-1} d\gamma \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= \sum_{z=0}^{w-1} \sum_{l=1}^{M-1} A_{m,w}^{z,l,4} F(t_z^l, y(t_z^l)), \\ Y_5 &\approx \frac{1}{\Gamma(\mu)} \sum_{z=0}^{w-1} F(t_z^{M-1}, y(t_z^{M-1})) \int_{t_z^{M-1/2}}^{t_z^M} (t_w^m - \gamma)^{\mu-1} d\gamma \\ &= \sum_{z=0}^{w-1} A_{m,w}^{z,M,5} F(t_z^{M-1}, y(t_z^{M-1})) \end{aligned} \quad (8)$$

其中,

$$\begin{aligned} A_{m,w}^{z,0,1} &= \frac{1}{\Gamma(\mu+1)} [(t_w^m - t_z^0)^\mu - (t_w^m - t_z^{1/2})^\mu], \\ n &= 0, 1, \dots, w, \\ A_{m,w}^{w,l,2} &= \frac{1}{\Gamma(\mu+1)} [(t_w^m - t_w^{l-1/2})^\mu - (t_w^m - t_w^{l+1/2})^\mu], \\ l &= 1, 2, \dots, m-1, \\ A_{m,w}^{w,m,3} &= \frac{1}{\Gamma(\mu+1)} (t_w^m - t_w^{m-1/2})^\mu, \\ A_{m,w}^{z,l,4} &= \frac{1}{\Gamma(\mu+1)} [(t_w^m - t_z^{l-1/2})^\mu - (t_w^m - t_z^{l+1/2})^\mu], \\ z &= 0, 1, \dots, w-1; l = 1, 2, \dots, M-1, \\ A_{m,w}^{z,M,5} &= \frac{1}{\Gamma(\mu+1)} [(t_w^m - t_z^{M-1/2})^\mu - (t_w^m - t_z^M)^\mu], \\ z &= 0, 1, \dots, w-1 \end{aligned} \quad (9)$$

将式(8) 和式(9) 代入式(7), 我们得到:

$$\begin{aligned} y_w^m &= y_0 + \overline{y_0} t_w^m + \sum_{i=1}^w I_i(y(t_{i-1}^M)) + \sum_{i=1}^w J_i(y(t_{i-1}^M)) \\ &\quad (t_w^m - t_i) + \sum_{z=0}^w A_{m,w}^{z,0,1} F_z^0 + \sum_{l=1}^{m-1} A_{m,w}^{w,l,2} F_w^l + A_{m,w}^{w,m,3} F_w^{m-1} + \\ &\quad \sum_{z=0}^{w-1} \sum_{l=1}^{M-1} A_{m,w}^{z,l,4} F_z^l + \sum_{z=0}^{w-1} A_{m,w}^{z,M,5} F_z^{M-1}, \\ w &= 1, \dots, L-1; m = 1, \dots, M \end{aligned} \quad (10)$$

综上所述,整体的数值格式为:

$$\left\{ \begin{aligned} y_0^m &= y_0 + \overline{y_0} t_0^m + A_{m,0}^{0,0,1} F_0^0 + \sum_{l=1}^{m-1} A_{m,0}^{0,l,2} F_0^l + A_{m,0}^{0,m,3} F_0^{m-1}, \\ y_w^m &= y_0 + \overline{y_0} t_w^m + \sum_{i=1}^w I_i(y(t_{i-1}^M)) + \\ &\quad \sum_{i=1}^w J_i(y(t_{i-1}^M)) (t_w^m - t_i) + \sum_{z=0}^w A_{m,w}^{z,0,1} F_z^0 + \\ &\quad \sum_{l=1}^{m-1} A_{m,w}^{w,l,2} F_w^l + A_{m,w}^{w,m,3} F_w^{m-1} + \\ &\quad \sum_{z=0}^{w-1} \sum_{l=1}^{M-1} A_{m,w}^{z,l,4} F_z^l + \sum_{z=0}^{w-1} A_{m,w}^{z,M,5} F_z^{M-1}, \\ w &= 1, \dots, L-1; m = 1, \dots, M \end{aligned} \right. \quad (11)$$

2 局部截断误差

数值格式(11) 的局部截断误差的估计如下:

定理 1:假设 $F\hat{I}PC^1[0, T]$, 如果 $1 < \mu < 2$, 设 $R_w^m(\Delta t) = y(t_w^m) - \bar{y}_w^m, w = 0, \dots, L-1; m = 1, \dots, M$, 则有

$$|R_w^m(\Delta t)| \leq L_0 \Delta t^2,$$

其中, L_0 是一个依赖于 μ, T 有关但与 Δt 无关的常数。

3 数值算例

用两个数值算例来验证数值解相对于步长 Δt 的收敛性。以下两个算例我们设置

$$T = 1, y_0 = 0, \bar{y}_0 = 0, I_k(y) = 1$$

$$J_k(y) = 1, k = 1, 2, 3, \Phi = \frac{\Gamma(5 + \mu)}{24}$$

例 1:考虑初值问题(1) 的右端项为如下形式:

$$F(t, y(t)) = \Phi t^4$$

其相对应的精确解为:

$$y(t) = \begin{cases} t^{4+\mu}, & t \in (t_0, t_1], \\ t^{4+\mu} + 1 + (t - t_1), & t \in (t_1, t_2], \\ t^{4+\mu} + 2 + (t - t_1) + (t - t_2), & t \in (t_2, t_3], \\ t^{4+\mu} + 3 + (t - t_1) + (t - t_2) + (t - t_3), & t \in (t_3, T] \end{cases}$$

在表 1 中,我们列出了 μ 和 Δt 取一系列不同的值时,得到的最大误差,并列出了相应的收敛阶。由表 1 可以看出,对于所有大于 1 小于 2 的 μ , 收敛阶都接近于 2, 这与理论结果是一致的。

表 1 当 $\mu=1.1$ 和 1.9 的最大误差和收敛阶

Δt	$\mu=1.1$	Rate	$\mu=1.9$	Rate
1/20	2.8370e-2	-	2.2845e-2	-
1/40	7.1813e-3	1.9820	5.7440e-3	1.9917
1/80	1.7737e-3	2.0174	1.4368e-3	1.9991
1/160	4.3299e-4	2.0343	3.5892e-4	2.0011
1/320	1.0514e-4	2.0419	8.9645e-5	2.0013
1/640	2.5479e-5	2.0449	2.2394e-5	2.0011

例 2:考虑初值问题(1):

$$F(t, y(t)) = \begin{cases} \Phi t^4 + t^{4+\mu} - y(t), & t \in (t_0, t_1], \\ \Phi t^4 + t^{4+\mu} + 1 + (t - t_1) - y(t), & t \in (t_1, t_2], \\ \Phi t^4 + t^{4+\mu} + 2 + (t - t_1) + (t - t_2) - y(t), & t \in (t_2, t_3], \\ \Phi t^4 + t^{4+\mu} + 3 + (t - t_1) + (t - t_2) + (t - t_3) - y(t), & t \in (t_3, T] \end{cases}$$

其相对应的精确解为:

$$y(t) = \begin{cases} t^{4+\mu}, & t \in (t_0, t_1], \\ t^{4+\mu} + 1 + (t - t_1), & t \in (t_1, t_2], \\ t^{4+\mu} + 2 + (t - t_1) + (t - t_2), & t \in (t_2, t_3], \\ t^{4+\mu} + 3 + (t - t_1) + (t - t_2) + (t - t_3), & t \in (t_3, T] \end{cases}$$

在表 2 中,我们给出了当 $\mu=1.1, 1.9$ 时的最大误差和相应的收敛阶。表 2 的结果再一次验证了数值解的收敛阶为 2。

表 2 当 $\mu=1.1$ 和 1.9 的最大误差和收敛阶

Δt	$\mu=1.1$	Rate	$\mu=1.9$	Rate
1/20	2.2970e-2	-	2.2064e-2	-
1/40	5.7655e-3	1.9942	5.5488e-3	1.9914
1/80	1.4179e-3	2.0236	1.3886e-3	1.9985
1/160	3.4528e-4	2.0379	3.4697e-4	2.0007
1/320	8.3709e-5	2.0443	8.6677e-5	2.0011
1/640	2.0260e-5	2.0467	2.1655e-5	2.0009

参考文献【REFERENCES】

- [1] WANG J R, FE ČKAN M. A survey on impulsive fractional differential equations[J]. Fractional calculus and applied analysis, 2016, 19: 806-831.
- [2] WANG J R, LI X, WEI W. On the natural solution of an impulsive fractional differential equation of order $q \in (1, 2)$ [J]. Communications in nonlinear science and numerical simulation, 2012, 17(11): 4384-4394.
- [3] YU Y, ZHEN S. Convergence analysis of implicit Euler method for a class of nonlinear impulsive fractional differential equations[J]. Mathematical problems in engineering, 2020, 2020: 1-8.
- [4] CAO J, CHEN L, WANG Z. A high-order numerical scheme for the impulsive fractional ordinary differential equations[J]. International journal of computer mathematics, 2018, 95(12): 2433-2457.
- [5] WANG Z Q, CUI J Z. Second-order two-scale method for bending behavior analysis of composite plate with 3-D periodic configuration and its approximation[J]. Science China mathematics, 2014, 57: 1713-1732.
- [6] ZHANG G L, SONG M H. Asymptotical stability of Runge-Kutta methods for advanced linear impulsive differential equations with piecewise constant arguments[J]. Applied mathematics and computation, 2015, 259: 831-837.
- [7] CAO J, XU C. A high order schema for the numerical solution of the fractional ordinary differential equations[J]. Journal of computational physics, 2013, 238: 154-168.
- [8] LIU X, ZHANG G L, LIU M Z. Analytic and numerical exponential asymptotic stability of nonlinear impulsive differential equations[J]. Applied numerical mathematics, 2014, 81: 40-49.

收稿日期:2022-06-24;修回日期:2022-06-24

基金项目:国家自然科学基金(11901135, 11961009);贵州省科学技术基金项目(黔科合基础[2020]1Y015)。

作者简介:谭 晴(1997-),女,研究方向:微分动力系统的数值方法。

▲通讯作者:曹俊英(1981-),女,博士,教授,硕士生导师,研究方向:微分方程数值解。

TiO₂ 纳米管阵列的制备及光电转化性能研究^{*}

李 荡,王 雷,张 杨,李远勋

(凯里学院 理学院,贵州 凯里 556011)

摘 要: 先采用电化学沉积法,以 ZnCl₂ 作为电沉积液,在 FTO 导电玻璃基底上制备了 ZnO 纳米棒阵列结构。然后,以 ZnO 纳米棒阵列作为模板,采用溶胶-凝胶方法在其表面制备 TiO₂ 薄膜。最后,用 HCl 溶液去除模板,得到 TiO₂ 纳米管阵列。通过扫描电子显微镜、X 射线能谱仪、X 射线衍射仪等技术对样品的结构、表面形貌及组成进行了表征。研究了电解液浓度对 ZnO 薄膜表面形态的影响,以及溶胶-凝胶过程中溶胶陈化时间对 TiO₂ 结构的影响。并将 TiO₂ 纳米管阵列作为染料敏化电池阳极,研究材料的光电转化效率。结果表明:电解液浓度为 0.015 mol/L 时沉积的 ZnO 质量较高,以该条件下制备的 ZnO 为模板,陈化时间为 12 h 时,可制备出尺寸均一,结构较好的有序 TiO₂ 纳米管阵列。将陈化时间为 12 h 下制备的 TiO₂ 纳米管阵列组装至 DSSC 电池中,电池的效率可高达 40%。

关键词: 电沉积,ZnO,TiO₂,纳米管阵列,DSSC 电池

中图分类号:TQ174 文献标识码:A 文章编号:1003-6563(2023)03-0080-05

Preparation and photoelectric conversion performance of TiO₂ nanotube arrays^{*}

LI Dang, WANG Lei, ZHANG Yang, LI Yuanxun

(School of Science, Kaili University, Kaili 556011, China)

Abstract: The ZnO nanorod array structure was prepared on FTO conductive glass substrate by electrodeposition method with ZnCl₂ as the electrodeposition liquid. Then, the TiO₂ thin film was prepared by sol-gel method on the surface of the ZnO nanorod array. Finally, the template was removed with HCl solution to obtain the TiO₂ nanotube array. The structure, surface morphology and composition of the samples were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray energy dispersive spectrometer (EDS) and X-ray diffractometer (XRD). The effect of electrolyte concentration on the surface morphology of ZnO thin film and the effect of sol-gel aging time on the structure of TiO₂ were studied. The results showed that the quality of deposited ZnO was high when the electrolyte concentration was 0.015 mol/L, and ordered TiO₂ nanotube arrays with uniform size and good structure could be obtained by using ZnO prepared under such conditions as template and aging for 12 h. When the prepared TiO₂ nanotube arrays were assembled into the DSSC battery, the efficiency of the battery reached up to 40%.

Keywords: electrodeposition, ZnO, TiO₂, nanotube array, DSSC battery

太阳能是资源最丰富的可再生能源,具有独特的优势和巨大的开发利用潜力,充分利用太阳能有利于保持人与自然的和谐相处和协调发展^[1]。太阳能电池是根据光生伏特原理制成的光电转换器

件。目前为止,基于半导体硅及无机半导体化合物的太阳能电池光电转换效率最高已达 33%,但长期以来,复杂的制作工艺和昂贵的成本限制了它们的发展和应^[2]。而染料敏化太阳能电池(DSSC)是

根据光伏特原理,将太阳能直接转换成电能的一种半导体光电器件,是伴随着半导体电化学发展起来的一个崭新的科学研究领域^[3]。

纳米 TiO_2 作为一种重要的无机功能材料,由于其具有粒径小、比表面积大、吸收紫外线能力强、光催化性能好、磁性强、热导性好、易分散、所制悬浮液稳定等优点而倍受关注^[4]。与 TiO_2 纳米颗粒相比, TiO_2 纳米管具有更大的比表面积、更高的光催化活性和更强的吸附能力,在光催化剂^[5]、太阳能电池^[6]、气敏传感材料^[7]和超级电容器^[8]方面有着广泛的应用。制备和开发 TiO_2 纳米管已成为国内外的一个研究热点,尤其制备有序排列的 TiO_2 纳米管阵列是 TiO_2 纳米管制备研究领域的一个重要发展方向^[9]。Michailowski^[10]提出了基于纳米晶二氧化钛多孔电极的染料敏化太阳能电池并获得成功,其光电转换效率超过 7%。Paulose Maggie 等^[11]人首次提出了 TiO_2 纳米管阵列薄膜的制备方法,采用阳极氧化在钛片表面制备了一层高度有序的纳米管阵列结构。通过控制阳极氧化电压、电解质组成、pH 值和氧化时间等,能够有效地控制 TiO_2 薄膜的微观结构参数,如纳米管的直径、管长和管壁厚度等,从而实现了制膜工艺的控制。Grimes 研究小组^[12]报道了采用 TiO_2 纳米管阵列薄膜作为电机组装的染料敏化太阳能电池体系。但目前 TiO_2 纳米管阵列染料敏化太阳能电池的光电转化效率还不高,作为一种新型的半导体薄膜材料仍有许多问题有待于进一步研究。

因此,本课题以电沉积 ZnO 纳米棒薄膜为模板制备 TiO_2 纳米管。之所以选择电沉积法制备一维 ZnO 纳米棒是由于该方法简单、快速、低温,并且可以控制 ZnO 纳米棒的密度、直径和高度以及它能够在玻璃、硅板、导电基板等大面积上运用。此外,可以充分利用钛前驱物的溶胶-凝胶反应,严格控制工艺过程形成垂直对齐独立的 TiO_2 纳米管阵列,跟任何真空技术相比,溶胶-凝胶过程低成本、高透光率,这对于实际应用很重要。最后可通过 X 射线衍射仪(XRD)、能量色散 X 射线谱(EDX)、扫描电子显微镜(SEM)进行表征并对其形貌、结构进行研究。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

实验所用试剂包括:钛酸四正丁酯($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$, A. R., 国药集团化学试剂有限公司),氯化锌(ZnCl_2 , A. R., 国药集团化学试剂有限公司),氯化钾(KCl, A. R., 天津市申泰化学试剂有限公司),乙二醇胺($\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2$, A. R., 天津市巴斯夫化工有限公司),丙酮(CH_3COCH_3 , A. R., 湖南师大化学试剂厂),异丙醇($(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, A. R., 天津市大茂化学试剂厂),无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, A. R., 安徽安特生物化学有限公司)。

实验采用 ITO 导电玻璃,处理方法:分别在丙酮、无水乙醇、去离子水中分别超声振荡 20 min,晾干。

1.2 ZnO 纳米棒模板的制备

在标准三电极电池体系中,以 ITO 导电玻璃为工作电极(阴极),铂电极为对电极(阳极),饱和甘汞电极为参比电极,0.1 mol/L KCl 作为辅助电解液, ZnCl_2 为电解质溶液,浓度分别控制为 0.01 mol/L、0.005 mol/L、0.001 mol/L,以研究电解液浓度对 ZnO 的影响。组装好电解池后,控制温度为 65 $^{\circ}\text{C}$,沉积电压为 -0.7 V,沉积时间为 1 h,电沉积出 ZnO 纳米棒模板。

1.3 TiO_2 纳米管的制备

将钛酸四丁酯、无水乙醇、乙二醇胺、去离子水以质量为 1 : 7.44 : 0.24 : 0.06 配置钛前驱体,陈化时间分别为 6 h、12 h、18 h,研究陈化时间对 TiO_2 纳米管的影响。将制备好的 ZnO 纳米棒模板垂直浸渍于钛前驱体中,浸渍时间为 5 min,然后以 4 cm/min 将模板提出,待模板在空气中完全蒸干。将制好的模板在 100 $^{\circ}\text{C}$ 下加热 10 min,再以 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 500 $^{\circ}\text{C}$,加热 2 h,然后让样品随炉子自然冷却。最后,将煅烧好后的导电玻璃浸渍于 0.75 mol/L 的 HCl 溶液中 5 min 以除去 ZnO 模板。

1.4 测试与表征

通过扫描电子显微镜(SEM)对 ZnO 纳米棒模板和 TiO_2 纳米管进行表征来考察沉积液浓度对 ZnO 薄膜表面形态的影响,溶胶-凝胶过程中溶胶陈化时间对 TiO_2 结构的影响。通过能谱图(EDX)

来观察 ZnO 纳米棒模板是否去除干净,通过 X 射线衍射仪(XRD)来分析 TiO_2 纳米管的晶型结构,最后用紫外-可见(Vis-UV)光谱仪分析 TiO_2 纳米管对光的吸收情况。

2 结果与讨论

图 1 为电解液分别是 0.001 mol/L、0.005 mol/L、0.01 mol/L 下制备 ZnO 的 SEM 图。从图可看出,当电解液浓度较低时,合成的 ZnO 为纳米棒状结构,且纳米棒的直径随着电解液浓度的增加而减小,如图 1(a) 和图 1(b) 所示。当电解液浓度较高时,如图 1(c) 所示,合成的 ZnO 呈纳米颗粒状态,且颗粒的团聚度较大。

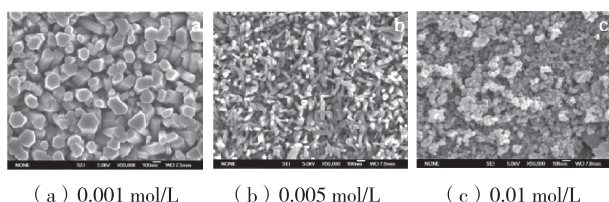
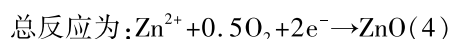
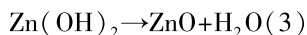
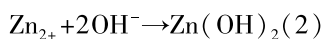
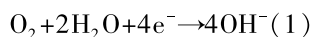


图 1 不同浓度电解液下制备 ZnO 模板的 SEM 图

电沉积制备 ZnO 的反应机理如下:



当 Zn^{2+} 浓度为 0.005 mol/L, Zn^{2+} 扩散至电极表面的过程几乎不受外界因素限制,使得其在电极表面的浓度较高,此时反应过程中 Zn^{2+} 的消耗可忽略不计, Zn^{2+} 浓度的增加将使反应(2)的反应速率加快,进而增加 ZnO 晶粒在基底上的密度,随着时间的增长,生成密度大、直径较小的 ZnO 纳米棒。当 Zn^{2+} 浓度为 0.001 mol/L 时, Zn^{2+} 扩散至电极表面受到阻碍,使得其在电极表面的浓度减小,从而导致 ZnO 晶粒在基底上的密度减小,生成密度小、直径较大的 ZnO 纳米棒。

图 2 为陈化时间分别为 6 h、12 h 及 18 h 下制备 TiO_2 纳米管的 SEM 图。陈化时间为 6 h 时,如图 2(a) 所示,由于钛醇盐水解得不够充分,导致钛前驱物中 TiO_2 胶体浓度较小,钛溶胶未能很好地包覆 ZnO 模板,使得纳米管之间的连接性差,并且管壁较短,容易破碎、塌陷,不规则。当陈化时间为 18 h,

TiO_2 胶体浓度大,溶胶包覆 ZnO 模板过于严密,导致在去除模板时未能将 ZnO 去除完全,不易去模。当陈化时间为 12 h,钛醇盐的水解较好, TiO_2 胶体浓度适中,溶胶流动性较好,能够很好地包覆 ZnO 模板且容易去模板,因此可以得到尺寸均一的 TiO_2 纳米管阵列。

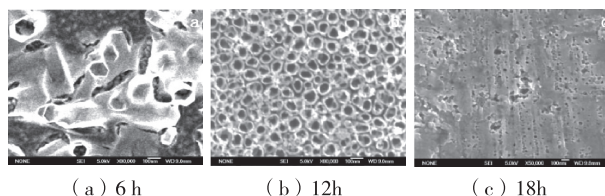


图 2 不同陈化时间下制备 TiO_2 纳米管的 SEM 图

图 3 为 ZnO 去除前后材料的 EDX 图,图中的 Si、Sn 元素来自于 FTO 导电玻璃。ZnO 去除前,除了有 Ti、O 元素外,还有 Zn 元素,表明材料中含有 ZnO 和 TiO_2 两种材料。ZnO 去除后, Zn 元素消失,表明经盐酸处理后,材料中的 ZnO 去除完全,只剩 TiO_2 。

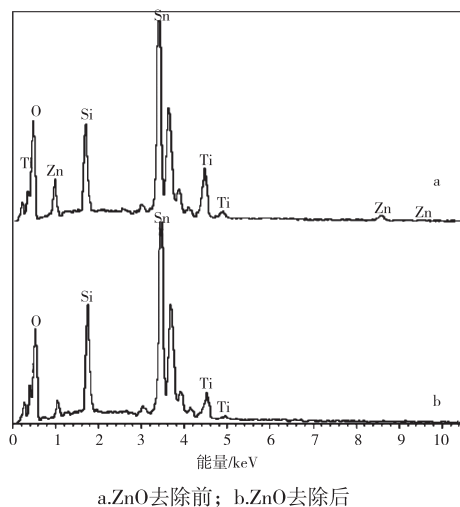


图 3 ZnO 去除前后材料的 EDX 图

图 4 为陈化时间分别为 6 h、12 h 及 18 h 下制备 TiO_2 纳米管的 Vis-UV 漫反射图。对于纯 TiO_2 吸收边的范围为 380 ~ 420 nm,这种吸收边缘是由电子从深价带跃迁到导带^[24-25]的产生。从图 4 可以看出,在不同陈化时间下制备 TiO_2 纳米管的吸收边均在 380 ~ 420 nm 范围内,表明合成的 TiO_2 纳米管纯度较高。从图还可以看出,陈化时间为 12 h 时,材料对光的反射率最低,这可能与尺寸均一且有序形貌有关,这种有序的结构,可使光电子传导速率

加快,减小载流子的损失,增加材料对光的吸收,进而降低反射率。

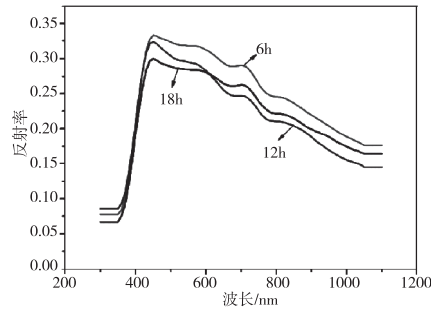


图4 不同陈化时间下制备 TiO₂ 纳米管的 Vis-UV 漫反射图

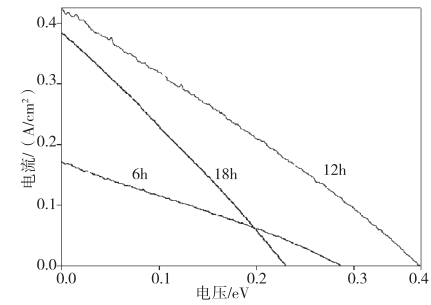


图5 以不同陈化时间下制备 TiO₂ 的纳米管为阳极组装成 DSSC 电池的电流-电压曲线图

以不同陈化时间下制备 TiO₂ 的纳米管为阳极组装成 DSSC 电池,各电池参数如表 1 所示。从表中可以看出,以陈化时间为 12 h 下制备 TiO₂ 的纳米管为阳极,DSSC 电池的效率可高达 40%。而以陈化时间为 6 h 和 18 h 下制备 TiO₂ 的纳米管为阳极,DSSC 电池的效率仅为 14% 和 27%。主要的原因可能是陈化时间 12 h 下制备 TiO₂ 的纳米管分布均匀,比表面积较大,该种有序的结构不仅有利于电子与空穴的运输,降低电子与空穴的复合率,且大的比表面积能够接收更多的光,使光电转化效率增加。

表 1 以不同陈化时间下制备 TiO₂ 的纳米管为阳极组装成 DSSC 电池的参数

样品编号	测试参数					
	电压 /V	电流 /(A/cm ²)	P_m /W	P_{in} /W	ff	$\eta/\%$
a	0.291	0.184	0.014	0.1	0.27	14
b	0.382	0.389	0.040	0.1	0.27	40
c	0.233	0.428	0.027	0.1	0.27	27

3 结论

先采用电化学沉积法,以 ZnCl₂ 作为电沉积液,在 FTO 导电玻璃基底上制备了 ZnO 纳米棒阵列结构。然后,以 ZnO 纳米棒阵列作为模板,采用溶胶-凝胶方法在其表面制备 TiO₂ 薄膜。最后,用 HCl 溶液去除模板,得到 TiO₂ 纳米管阵列。研究了电解液浓度对 ZnO 薄膜表面形态的影响,以及溶胶-凝胶过程中溶胶陈化时间对 TiO₂ 结构的影响。并将 TiO₂ 纳米管阵列作为染料敏化电池阳极,研究材料的光电转化效率。结果表明:1) 电解液为 0.005 mol/L 时,生成的 ZnO 纳米棒密度大、直径小;2) 陈化时间为 12 h 时,可以制备出尺寸均一的 TiO₂ 纳米管阵列;3) 由于以陈化时间为 12 h 下制备 TiO₂ 的纳米管分布均匀,比表面积较大,以其作为 DSSC 电池的阳极,效率可高达 40%。

参考文献【REFERENCES】

- [1] 刘艳彪,周保学,熊必涛,等. TiO₂ 纳米管阵列太阳能电池薄膜材料及电池性能研究[J]. 科学通报,2007(10): 1102-1106.
- [2] ZHANG L,DJELLABI R,SU P,et al. Through converting the surface complex on TiO₂ nanorods to generate superoxide and singlet oxygen to remove CN⁻[J]. Journal of environmental sciences,2023,124:300-309.
- [3] IBADURROHMAN M,HASANAH M,NURISKASARI I, et al. Development of environmentally friendly nanofluidic detergents from TiO₂ and palm oil-based primary alkyl sulphate surfactant[J]. International journal of environment and waste management,2023(1):1478-9876.
- [4] 刘仁龙,张云怀. TiO₂ 光催化氧化性能的影响因素[J]. 重庆大学学报社会科学版,2002(6):1008-5831.
- [5] 曹连秋,李冬,孔祥吉,等. TiO₂/AC 光催化降解水中微量莠去津的研究[J]. 哈尔滨商业大学学报(自然科学版), 2008(6):667-671.
- [6] VENUMBAKA M R,AKKALA N,DURASAMY S,et al. Performance of TiO₂,Cu-TiO₂,and N-TiO₂ nanoparticles sensitization with natural dyes for dye sensitized solar cells[J]. Materials today:proceedings,2022,49:2747-2751.
- [7] JIA S,WANG H,CHENG T,et al. TiO₂ modification with multi-acid treatment for efficient interfacial perovskite-TiO₂ electron transport[J]. Journal of alloys and compounds,2022, 898:162837.
- [8] CHENG W,LIU M,FU Y,et al. Effect of Zr-La-TiO₂ catalyst on denitrification for coal combustion[J]. Journal of physics:conference series,2022(1):1742-6588.

滑坡碎屑流堵江形成过程的模型试验研究^{*}

何浩波,吕定励,彭克喜,陈紫怡,廖海梅[▲]

(贵州大学土木工程学院,贵州 贵阳 550025)

摘要: 滑坡堵江是我国一种重要地质灾害,对堵江堆积体上下游的人民生命财产安全构成巨大威胁。研究滑坡碎屑流堵江的形成过程有助于理解堵江堆积体几何形态与颗粒分布特性,从而为堰塞坝风险评估方法的建立与应急处置方案的制定提供理论依据。本文通过开展室内物理模型试验,探讨不同颗粒质量比的分层滑源体的运动时间、堵江堆积体几何形态特征。试验结果表明,小粒径质量占比越小,滑坡堵江总运动时间越短,在滑槽前、中、后三段的平均速度越大。同时,随着滑源体中小粒径质量占比的减小,堵江堆积体宽度 W 越大,长度 L 越小,而高度 H 无明显差异。

关键词: 滑坡堵江,碎屑流,运动过程,堆积体几何参数

中图分类号:P642 文献标识码:A 文章编号:1003-6563(2023)03-0084-04

Modelling experiment of river damming by debris landslide^{*}

HE Haobo, LÜ Dingli, PENG Kexi, CHEN Ziyi, LIAO Haimei[▲]

(School of Civil Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: River damming by landslide is an important geological disaster in China, which poses a great threat to the safety of people's lives and property in the upstream and downstream of the dam. The study on the formation process of the damming debris landslide is helpful to understand the geometric form and particle distribution characteristics of the deposit, so as to provide a theoretical basis for the landslide dam risk assessment and emergency disposal. This paper discusses the sliding movement time and the river damming deposit characteristics by the layered source landslide. The experimental results show that the smaller the proportion of small particle mass, the shorter the total movement time of the landslide, and the larger the average velocity in the front, middle and back sections of the chute. Meanwhile, with the decrease of the proportion of small particle mass in the source landslide, the deposit width W increases and the deposit length L decreases, but there is no obvious difference for deposit height H .

Keywords: damming landslide, debris flow, movement process, deposit geometry

[9] 何运兵,钟兆翔,林志杰,等. 整体网式 TiO_2 纳米管的制备及其工艺条件的优化[J]. 东莞理工学院学报, 2022(3):88-92.

[10] MICHAŁOWSKI A, ALMAWLAWI D, CHENG G, et al. Highly regular anatase nanotubule arrays fabricated in porous anodic templates[J]. Chemical physics letters, 2001, 349(1/2):1-5.

[11] MOR G K, SHANKAR K, PAULOSE M, et al. Enhanced photocleavage of water using titania nanotube arrays[J]. Nano letters, 2005, 5(1):191-195.

[12] GONG D, GRIMES C A, VARGHESE O K, et al. Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation[J]. Journal of materials research, 2001, 16:3331-3334.

收稿日期:2022-07-12;修回日期:2022-07-18

基金项目:黔东南科合 J 字[2021]53 号;凯里学院校级规划课题 2022ZD08。

作者简介:李 荡(1986-),女,湖南人,硕士,副教授,主要从事纳米材料方面的研究。

我国西南地区高山峡谷众多,河网密集,容易发生滑坡灾害,若滑坡体进入河道、拦截水流则形成堰塞湖。库区在蓄积大量水后不但淹没上游,而且由于天然的滑坡堵江堆积体结构相对松散、内部物质分布不确定性强,导致堰塞坝溃决过程往往难以预测,形成的洪水破坏性强,对下游沿岸居民生命与基础设施等构成严重威胁^[1-3]。目前国内外学者针对滑坡堵江形成机理的研究已经取得一定成果。胡卸文等^[4]通过对唐家山堰塞坝的现场调查,指出高速短程岩质的滑坡运动是该坝体具有似层状结构的重要原因。刘威和何思明^[5]对潜在的沃达滑坡堵江形成过程进行数值模拟,分析了滑动过程的摩擦系数与堰塞坝溃口位置、溃口高程的变化关系,指出坝体表面地貌起伏情况显著影响溃坝危险性。Zhou 等^[6]开展了滑坡堵江物理模型试验,结果表明,大颗粒主要集中于坝体表面,而小颗粒主要集中于底部。Wu 等^[7]基于系列物理模型试验数据,建立了考虑滑坡倾角及河道坡降的堰塞坝几何参数预测模型。Zhou 等^[8]通过模型试验研究了滑坡起始角度、坡面倾角、坡面粗糙度等对滑坡运动于堵江堆积特性的影响。但由于滑源体物质结构的不确定性、岸坡与河床地貌的多样性以及堵江运动过程的复杂性,目前尚未形成系统完整的滑坡堵江形成机制理论和堆积体特征分类^[9-11]。

室内物理模型试验是研究滑坡堵江机制的一种重要手段,同时碎屑流是堆积层、岩质等类型滑坡在运动过程中的一种重要形式^[12]。因此,本文通过开展滑坡碎屑流堵江物理模型试验,探讨在不同粒径、不同质量比的分层滑源体下滑坡运动过程与堵江堆积体特征,为该领域相关研究提供一定的参考。

1 模型试验设计

1.1 试验装置

模式试验装置主要由模拟斜坡的滑槽和模拟河道的水槽两部分组成,其中水槽与滑槽末端连接,如图 1 所示。考虑到河道水流通

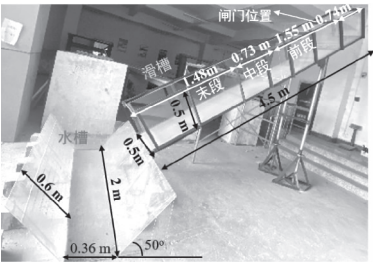


图 1 试验装置图

常较小,本试验不考虑水流对滑坡堵江作用的影响。为方便观察试验过程,滑槽和水槽均全部采用透明亚克力板制作,表面较为平整光滑。滑槽为矩形断面,长 4.5 m,宽 0.5 m,高 0.5 m,在距离滑槽顶端 0.74 m 处设置了一个手动提起闸门。水槽采用梯形断面,长 2 m,底宽 0.36 m,两侧的斜边长 0.6 m,与水平夹角为 50°。

1.2 试验设计

滑体的物质结构与物理力学特征对滑动过程具有显著影响^[13-14],而滑源体分层是一种比较常见的滑坡物质形式^[15]。本文将滑源体沿垂直方向分为四层,层间接触面为水平面,从上往下分别为细颗粒(1~2 mm)、较细颗粒(3~5 mm)、中颗粒(6~9 mm)和粗颗粒(12~15 mm)。通过改变每层颗粒质量比例,分析不同滑源体物质组成对滑坡运动过程及堵江堆积体形态的影响。本试验滑槽坡度调整为 36°,共开展 5 组试验,具体试验方案如表 1 所示。

表 1 试验设计方案

序号	坡度	物质组成(质量比)	总质量/kg	备注
1		细:较细:中:粗=2:1:1:1	25	
2		细:较细:中:粗=1:1:1:1	20	小粒径
3	36°	细:较细:中:粗=1:2:1:1	25	含量逐
4		细:较细:中:粗=1:1:2:1	25	渐增多
5		细:较细:中:粗=1:1:1:2	25	

试验开始前,将确定质量的颗粒按顺序分层铺设在闸门后的滑槽中。然后打开架设在滑槽侧边用于观察滑坡-堵江运动全过程(如图 1 所示的前、中、末三段,以及入水槽后的堵江堆积,共 4 个阶段)的 4 台摄像机。最后手动提起闸门,此时滑坡堵江试验开始,待全部滑源体进入水槽后视为滑坡堵江结束。

2 试验结果分析

2.1 滑坡堵江过程分析

此处定义滑坡堵江运动总时间为滑体前缘开始滑动(闸门提起时刻)至滑体末端全部滑出水槽时段,滑体在前、中、末三段水槽的运动时间为滑体前缘开始进入至滑出各段水槽的时段,三段的平均速

度即为滑体前缘的平均速度。图 2 为不同颗粒质量比分层滑体的滑坡堵江运动总时间。从图中可看出,运动总时间随着小颗粒比例的减小而减小,试验 1 和 2 的细颗粒占比相当,分别为 8/20 和 5/20,时间相差较少,只有 0.08 s;试验 4 和 5 中粗颗粒占比比较大,均为 12/20,时间相差也较少,只有 0.09 s。其余试验组由于小粒径和大粒径占比相差较大,运动总时间也具有较明显差异。

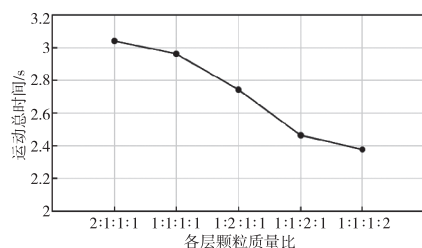


图 2 运动总时间与滑源体颗粒组成关系

总的来说,滑体在运动过程中做加速运动,除了第 1 组试验滑体前缘在前段和中段的平均速度相当,其余各组试验的速度均逐渐增加(图 3)。前、中、末三段的平均速度都随着小颗粒占比的减小而增大,前、中两段速度增加值总体上也随着小颗粒占比的减少而增大。各组中、末两段的速度增加值则几乎没有差异,同时末段是速度增加的主要阶段。可见,各层颗粒大小对滑体各阶段的运动特性均有重要影响。一方面,各层颗粒粒径的不同将导致滑体层间摩擦力、滑体与滑槽(滑床)间的摩擦力存在差异;另一方面,各层的粒径分布同时影响滑动过程中的颗粒碰撞与能量传递。这两者共同作用,影响滑体的运动时间、速度以及堵江堆积体形态。

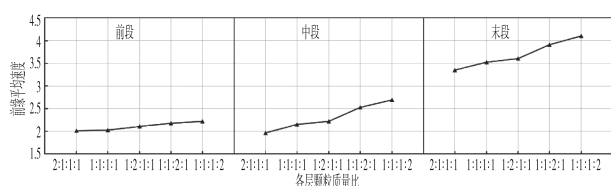


图 3 滑体前缘在前、中、末各段的平均速度

2.2 堵江堆积体几何形态分析

不同工况下堵江堆积体平面形态和沿坝长方向剖面如图 4 所示。各堆积体形态相似,最大坝宽、最大坝高均出现在滑坡对岸,主要原因是滑坡速度较大,使大部分滑体有足够的能量达到对岸停歇堆积。

图 4(b)为对应图 4(a)的最大坝长处剖面,为观察堆积体内部颗粒分布提供依据。手动使透明亚克力板快速下切堆积体获取剖面,尽管这种方法对剖面原始颗粒分布造成扰动,但影响不大。观察平面图,大颗粒表面分布了较多粗颗粒,小颗粒主要分布在靠近滑坡一侧;观察剖面图,堵江堆积体具有明显的反粒序现象,大颗粒在上、细颗粒在下,尽管滑源体颗粒层从上往下为细颗粒,逐渐增大到粗颗粒。

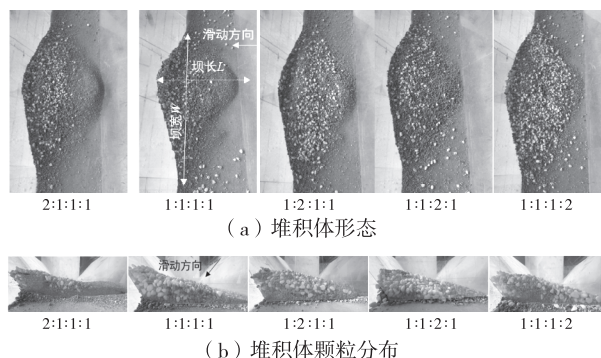


图 4 堵江堆积体特征

堵江堆积体宽、长、高三个关键参数在不同工况下的演变规律如图 5 所示。宽度、长度与各层颗粒占比具有较好的相关性,宽度随着小颗粒占比的减小而增大,长度整体上也随着小颗粒占比的减小而减小。可能的原因是小颗粒比大颗粒动能小,往上下游延展的距离就较小,聚集在滑坡出口对岸附近的颗粒也就比较多,因此小颗粒占比大的堆积体宽度较短、长度较大。堆积体高度在本试验的分层滑坡体堵江中与颗粒没有明显的规律,初步分析与颗粒滑动速度、入河堆积中颗粒与水槽碰撞等相关,规律性分析需要继续开展试验进行更深入的分析。

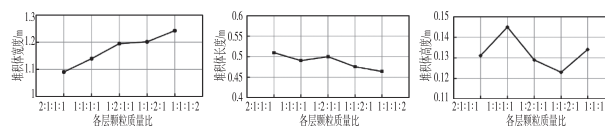


图 5 不同工况的堆积体几何参数

3 结语

本文通过室内物理模型试验,探讨了不同粒径颗粒占比的分层滑源体的滑坡运动过程与堵江堆积特征。试验结果表明,滑源体的颗粒分布对滑坡总运动时间以及在前、中、末不同阶段的运动速度具有

重要影响,小颗粒占比越小,总运动时间越长,各阶段的运动速度越小,不同工况下的滑动加速都主要发生在末段。同时,随着分层滑源体小颗粒占比的减小,堵江堆积体宽度增大、长度减小,而高度无明显规律。在本试验的基础上,后续需进一步分析滑源体的不同粒径空间分布对滑坡-堵江运动过程及堆积特征的影响,为滑坡堵江堆积体物质结构分析和溃决风险评估提供支撑。

参考文献【REFERENCES】

- [1] 石振明,熊永峰,彭铭,等.堰塞湖溃坝快速定量风险评估方法——以2014年鲁甸地震形成的红石岩堰塞湖为例[J].水利学报,2016,47(6):742-751.
- [2] 王兆印,崔鹏,刘怀湘.汶川地震引发的山地灾害以及堰塞湖的管理方略[J].水利学报,2010,41(7):757-763.
- [3] LI B, FENG Z, WANG G Z, et al. Processes and behaviors of block topple avalanches resulting from carbonate slope failures due to underground mining[J]. Environmental earth sciences, 2016,75(8):694.
- [4] 胡卸文,黄润秋,施裕兵,等.唐家山滑坡堵江机制及堰塞坝溃坝模式分析[J].岩石力学与工程学报,2009,28(1):1088-1096.
- [5] 刘威,何思明.金沙江沃达潜在滑坡诱发灾害链成灾过程数值模拟[J].工程科学与技术,2020,52(2):1-9.
- [6] ZHOU J W, CUI P, FANG H. Dynamic process analysis for the formation of Yangjiagou landslide-dammed lake triggered by the Wenchuan earthquake, China[J]. Landslides, 2013, 10(3):331-342.
- [7] WU H, NIAN T, CHEN G, et al. Laboratory-scale investigation of the 3-D geometry of landslide dams in a U-shaped valley[J]. Engineering geology, 2020, 265: 105428.
- [8] ZHOU Y Y, SHI Z M, ZHANG Q Z, et al. Damming

process and characteristics of landslide-debris avalanches[J]. Soil dynamics and earthquake engineering, 2019, 121: 252-261.

- [9] DAVIES M T R, MCSAVENEY M J. The role of rock fragmentation in the motion of large landslides[J]. Engineering geology, 2009, 109(1/2): 67-79.
- [10] DE BLASIO F V, CROSTA G B. Fragmentation and boosting of rock falls and rock avalanches[J]. Geophysical research letters, 2015, 42(20): 8463-8470.
- [11] FAN X M, DUFRESNE A, SUBRAMANIAN S S, et al. The formation and impact of landslide dams: State of the art[J]. Earth-science reviews, 2020, 203: 103116.
- [12] LIAO H M, YANG X G, TAO J, et al. Experimental study on the river blockage and landslide dam formation induced by rock slides[J]. Engineering geology, 2019, 261: 105269.
- [13] HAUGØT, ROSENAU M, LEEVER K, et al. Modelling fragmentation in rock avalanches[M]//Landslide science for a safer geoenvironment. Springer, 2014: 93-100.
- [14] AKINBINU V A. Multivariate analysis of fracture toughness, brittleness and blasting geometric ratios for the prediction of fragmentation output[J]. International journal of rock mechanics and mining sciences, 2017(93): 324-329.
- [15] 朱冬雪,许强,李松林.三峡库区大型-特大型层状岩质滑坡成因模式及地质特征分析[J].地质科技通报,2020,39(1):158-167.

收稿日期:2022-06-07;修回日期:2022-06-13

基金项目:贵州大学大学生创新基金(2020048)。

作者简介:何浩波(1997-),男,本科生,研究方向:水利水电工程。

▲通讯作者:廖海梅(1988-),女,博士,副教授,硕士生导师,研究方向:堰塞坝形成机理与风险防控。

基于 3ds Max 岩溶管道的三维地质模型研究*

杨 洋¹, 赵云龙², 丁坚平³

(¹ 贵州铁建工程质量检测咨询有限公司, 贵州 贵阳 550001; ² 贵州省地矿局第二工程勘察院, 贵州 遵义 563000; ³ 贵州大学资源与环境工程学院, 贵州 贵阳 550025)

摘 要: 地下岩溶管道在空间分布的精准识别对岩溶地区的各类工作具有指导意义。由于地下岩溶管道的隐秘性, 导致岩溶管道并不能直观地被人们所认识及熟悉。基于贵州某地岩溶塌陷项目资料及研究, 运用 Autodesk CAD 及 3ds Max 进行该区地下岩溶管道的三维可视化研究。通过可视化模型的建立, 使得地下隐秘且复杂的地质环境得以直观又清晰地展现于人们眼前, 更方便今后工作的推进, 使得技术交底更明了、清晰。当今建筑工程行业新兴的 BIM 管理软件, 在异型曲面造型及地形数据方面存在一定不足, Autodesk CAD 及 3ds Max 可以有效解决这方面的问题, 三个软件协同设计为今后岩溶地下空间的工作及研究提供了技术支撑与参照。

关键词: 岩溶管道, 三维可视化, 3ds Max, BIM

中图分类号: P 642.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-6563 (2023) 03-0088-04

3D geological modeling of karst conduit based on 3ds Max*

YANG Yang¹, ZHAO Yunlong², DING Jianping³

(¹ Guizhou Railway Engineering Quality Inspection Consulting Co. Ltd., Guiyang 550001, China; ² The 2nd Institute of Guizhou Bureau of Geology and Mineral Investigation, Zunyi 563000, China; ³ College of Resource and Environmental Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: The accurate identification of the spatial distribution of underground karst conduit is of great significance for guiding various works in karst areas. However, due to the secrecy of underground karst conduit, it cannot be intuitively recognized. Based on the geological data of a certain karst collapse project in Guizhou, this paper uses Autodesk CAD and 3ds Max to carry out the 3D visualization research of the underground karst conduit in the area. Through the establishment of the visual model, the hidden and complex underground geological environment is made intuitive, which is more convenient for future researches and works. There are certain deficiencies in special-shaped surface modeling and terrain data of the management software BIM, and Autodesk CAD and 3ds Max can effectively solve these problems. The collaborative design of the three software has provided technical support and reference for future works and researches on karst underground space.

Keywords: karst conduit, 3D visualization, 3ds Max, BIM

1 研究背景

据以往研究表明, 岩溶塌陷多发育于地质条件相对复杂、地下岩土体分布情况极其复杂、地下溶洞

特别发育的地区。大量的测绘数据、物探数据、钻探数据及整理绘制的地质图、剖面图, 对于部分工作者均是比较繁琐及抽象, 不利于对工程项目及课题的开展。但三维可视化模型的建立^[1-5], 带来了比较强烈的视觉冲击, 震撼程度远远高于二维画面。因

此需要工程师综合利用地形测绘、地质调查、工程物探、工程钻探等基础资料,同时融入工程师的理论知识及经验,运用各类的三维建模软件表现出来,能够更直观地展现地形地貌、地质单元的空间展布及各类地质体与岩溶管道的相互关系。此项技术的出现,改善了工作者对地质体抽象的想象,使复杂地质体更直观、具体和清晰明了,与传统二维地图相比,所输出图片及动画更加灵活、丰富^[6]。这两个软件联合进行建模的方法操作较为简单,效率较高,模型的真实程度较高,能够满足建筑物三维模型的精度;从数据采集、数据处理到最终的三维建模,使建筑物的三维建模方法变得简单便捷。

当今市面上比较常见的三维地质建模软件有 GEO5、GOCAD、CATIA、GeoStation 等^[7],但 Autodesk 3ds Max 广泛应用于建筑设计、工业设计、辅助教学、工程可视化以及三维动画等领域。具有制作流程简洁、高效、易上手的优点,能在导入实体物体、材质、表面和合成时获得更好的结果,并能将建成的三维地质模型输出为动画形式,展示更为方便明了。

本次研究对象以贵州某地岩溶塌陷区岩溶管道分布特征为例,运用 Autodesk CAD 和 3ds Max 联合对研究区地质体及地下岩溶管道建模,此方法能综合两个软件的不足之处,并将两个软件的优势有效发挥,此方法实际操作较为简单,效率更高,模型的真实性和精度更高,不仅能够满足模型的精度,更能使数据的采集、处理更加的方便快捷^[8-10]。

2 研究区概况

研究区由于地处洪渡河右岸,地势低洼,河谷深切,受溶蚀作用的影响,在地下水强烈的溶蚀作用下,研究区地下岩溶系统发育完善,具有典型的岩溶管道特征,并在地表发生岩溶塌陷^[11]。研究区内南、西、北侧三个方向的地下水均是向中心处汇集,汇集处位于 TX5 所在的位置(图 1),是区内岩溶地势最低处,地下水、地表水均在此处汇集,并进入沿 TX5 与 TX6 连线的地下岩溶管道,后经 TX7,于洪渡河右岸伏流出口汇入洪渡河。

据物探和钻探资料显示,共揭示区内 16 处地下岩溶洞隙,经判为岩溶管道,横断面上以圆形、椭圆形形态居多,其中部分已经被地下水或松散土质充填。这些地下隐伏岩溶洞隙的高度一般在 5~10 m 范围内,埋深一般在 10 m 以内,其中 TX11 至 TX12

之间的岩溶管道规模最大,洞高 17.4 m,最大宽度在 45 m 以上。结合以上资料及岩溶塌陷发育情况,推测出区内 2 条连续发育且规模较大的岩溶管道总体为北东向分布(图 1),且与断层发育有一定的相关性。

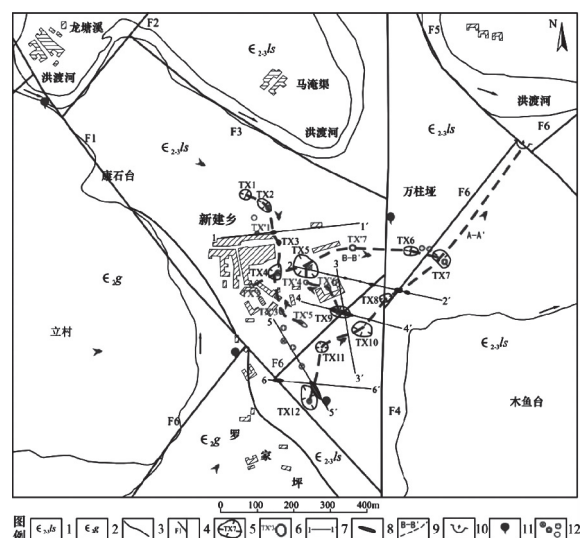


图 1 研究区综合水文地质图

3 建模方法

3.1 数据收集

对研究区地下岩溶管道进行三维可视化模型的建立,首要任务是要得到地形、地质等基本数据,包括地形图测绘、物探分析(物探线 6 条,总长 1990 m)、钻探(钻孔 56 个)、岩芯照片、岩芯描述(共 1280.5 m)、岩样采集与测试(81 件)、钻孔分析数据和水文数据观测(水文钻孔 10 个)等。这些是识别复杂地下岩溶情况的首要资料,也是今后建模工作有序进行的基础。

3.2 CAD 初步建模

利用研究区区域地质调查及各类资料,确定研究区的地质分界线、岩土分界线、地下水位线、地下空洞及岩体破碎带,并推测地下岩溶管道发育位置及方向,绘制典型地区的剖面图,共 45 幅(图 2)。

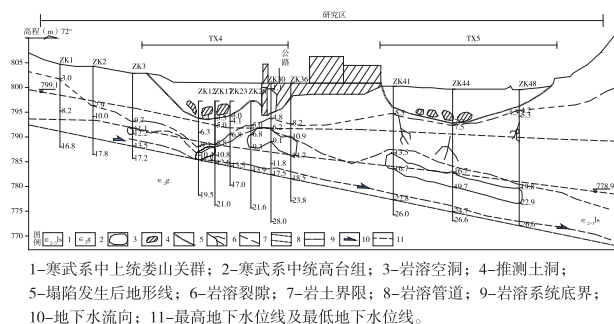


图 2 TX4-TX5 塌陷剖面示意图

在 AutoCAD 中对图形进行整理,建立坐标原点即绝对高程为 0 m,并对地形图及剖面图中线条进行参数赋值,高程线、平面图钻孔点及剖面图钻孔孔口处赋高程值,其中包含地形线 75 条、剖面地面线 45 条、岩土分界线 45 条、地层分界线 45 条、地下空洞 31 个、岩体破碎带分界线 45 条、水位线 45 条。

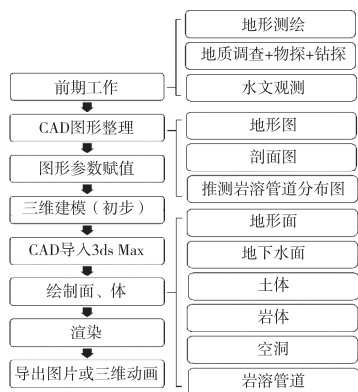


图 3 建模技术路线图

在前述基础上,点击 CAD 里的三维建模模块,生成三维模型(图 4),以地形图和剖面图中钻孔位置处为参照点,将地形图与剖面图重合,并删除辅助线、点等,仅保留地形、空洞及推测溶洞,后将图形输出为 DWG 格式。

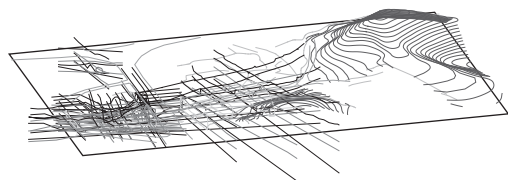


图 4 研究区 CAD 三维初期前视图

3.3 3ds Max 面、体造型及输出

以现有初步模型为基础,运用 3ds Max 里多边形建模模块及实体建模模块^[12],以初步模型线为基

础绘制出地形面、地层分界面、岩土分界面、地下水水面、地下空洞及推测岩溶管道,并进行整理、调节及渲染,并对其进行透明度调节,使模型能在不影响实体表现的情况下,又可以显现出内部实体,再将模型输出为图片(图 5)及动画格式(设置模型的运动路径为旋转,可 360° 自动旋转展示,更清晰地展示模型的全部,使岩溶管道的发育与展布更为明了)。

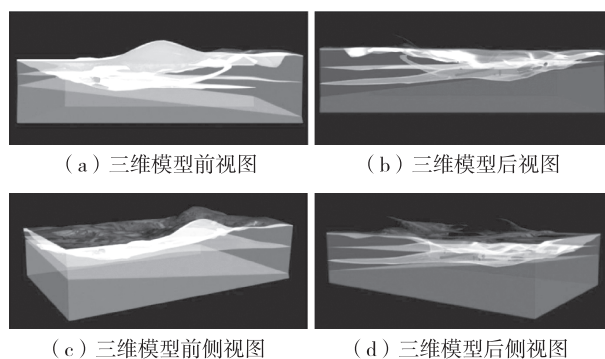


图 5 研究区 3ds Max 三维可视模型图

4 结论与展望

1) 通过对研究区资料综合分析得出地下溶洞形态及分布,以三维可视模型的方式表现出来。研究结果表明,集镇中心区域(图 1 中 TX3、TX4、TX5 塌陷区)土层被地表水及地下水冲刷带走,厚度与其他区域对比相对较薄,且土层厚度变化比较大,在 TX1 及 TX2 附近受地下水冲刷程度较小,土层相对较厚。

2) 研究区地下溶洞发育强烈,且塌陷下方岩体破碎已经发展成具有一定规模的地下岩溶管道,并向研究区内北东向洪渡河处发展,以暗河出口形式汇入洪渡河。三维可视模型使研究区复杂的地下情况更加具体、清晰、直观地展现出来,使得在今后的研究、治理工作中可更加清晰、直观地了解研究区地下岩溶及岩土体分布发育情况,有利于指导后续塌陷区工程治理。

3) 工程领域新兴技术越来越多,现有技术与新技术的融合越来越迫切。BIM 作为一门新兴技术^[13]可实现多方管理及变形监测等,在今后的工程管理中占有必不可少的地位,但 BIM 软件在异形曲面造型方面及二维制图规范方面均有所欠缺^[14],亟需更便捷、更自动化的软件平台实现真正意义上的信息共享。Autodesk 3ds Max 及 CAD 不仅在这两方面具备领先优势,且能与 BIM 协同共用。在今后异

型工程及地下工程中亦能使用 BIM 与多种软件协同设计,达到资料互通及资源的最大化利用^[15-16]。

参考文献【REFERENCES】

- [1] 柴贺军,黄地龙,黄润秋,等. 岩体结构三维可视化模型研究进展[J]. 地球科学进展,2001(1):55-59.
- [2] 郑文棠,徐卫亚,童富果,等. 复杂边坡三维地质可视化和数值模型构建[J]. 岩石力学与工程学报,2007(8):1633-1644.
- [3] 杨耀红. 三维地质模型可视化分析技术研究与应用[D]. 北京:中国地质大学,2007.
- [4] 向中林,王妍,王润怀,等. 基于钻孔数据的矿山三维地质建模及可视化过程研究[J]. 地质与勘探,2009(1):75-81.
- [5] 张渭军. 水文地质结构三维建模与可视化研究[D]. 西安:长安大学,2011.
- [6] 向峰,罗太近. 岩溶区三维地质建模及可视化研究[J]. 世界有色金属,2019(8):188-189.
- [7] 刘文祥. 昆明某建筑场地地基岩溶发育规律及三维可视化研究[D]. 昆明:昆明理工大学,2019.
- [8] 黄悦,焦汉科,赵元,等. 三维建模技术在市政设计可视化中的应用初探[J]. 地理空间信息,2022,20(5):54-56.

- [9] 曾朝洋,李旺平,马海政. 基于 AutoCAD 和 3DMax 的建筑物三维建模[J]. 甘肃地质,2021,30(3):89-93.
- [10] 曹聪洁,施冬. 基于 SuperMap 软件集成下的 BIM 及三维场景模型[J]. 地理空间信息,2022,20(2):134-136.
- [11] 杨洋,赵云龙,丁坚平. 凤冈新建乡岩溶塌陷预测[J]. 贵州大学学报(自然科学版),2015,32(6):53-56.
- [12] 倪汉富. 基于 ArcGIS 与 3dsMAX 的三维地形可视化[J]. 北京测绘,2020,34(6):784-787.
- [13] 郑琦,邹进贵,翟若明. 基于视觉 SLAM 移动扫描系统的 BIM 建模技术[J]. 测绘通报,2021(S2):5-8.
- [14] 刘虎,陈汉文. 基于 3DSMAX 的校园三维模型室内外一体化制作[J]. 地理空间信息,2013,11(2):53-54.
- [15] 石硕,史圆圆. 三维 GIS 在铁路 BIM 协同设计中的应用[J]. 测绘通报,2021(S1):294-298.
- [16] 张洪飞,周朝慧,宋云龙,等. 多元数据耦合的岩土勘察 BIM 模型技术研究[J]. 地理空间信息,2021,19(6):86-88.

收稿日期:2022-08-30;修回日期:2022-08-30

基金项目:中央特大型地质灾害防治专项基金。

作者简介:杨 洋(1991-),女,硕士研究生,工程师,主要从事岩土工程及 BIM 技术研究的工作。

(上接第 62 页)

- [4] 库安邦,周兴华,李冠泽. 不同型号侧扫声呐分辨能力和扫宽能力的比较分析[J]. 测绘与空间地理信息,2018,41(1):68-70.
- [5] 许枫,丛鸿文. 侧扫声呐声图判别[J]. 海洋测绘,2001(1):58-61.
- [6] 付人康,张匡华,宋佳伟. 采用侧扫声呐和单道地震提取海底微地貌的方法[J]. 海洋开发与管理,2018,35(4):109-112.
- [7] 马胜中. 浅层地球物理方法在广西钦州湾-北海海域断层探测的应用[J]. 海洋技术,2010,29(2):20-24.
- [8] 吕邦来. 海底管线的地球物理探测技术探讨[J]. 水运工程,2009(7):146-150.
- [9] 赵阳,崔志伟. 基于实践的海底管线探测技术研究[J]. 科技资讯,2011(4):34-35.
- [10] 杨国明,朱俊江,赵冬冬,等. 浅地层剖面探测技术及应用[J]. 海洋科学,2021,45(6):147-162.
- [11] 李平,杜军. 浅地层剖面探测综述[J]. 海洋通报,2011,30(3):344-350.
- [12] 刘满杰,栗宝鹃,宋学山,等. 综合物探方法在海底光缆探测中的应用研究[C]//SPG/SEG 南京 2020 年国际地球物理会议论文集,2020:1187-1190.
- [13] 杨阳,宋迅雷,曲志鹏. SES-2000(标准版)浅地层剖面仪

- 在海洋勘测中的应用[J]. 北京测绘,2020,34(8):1085-1088.
- [14] 赵卫,熊元凯,宫少军,等. 天津近海海底地质灾害类型及声学特征[J]. 海洋科学,2021,45(2):119-126.
- [15] 侯志民,杨文达,胡斌,等. 舟山群岛岱山后沙洋海底沙波微地貌[J]. 海洋地质前沿,2017,33(1):11-18.
- [16] 孙美静,罗伟东,钟和贤,等. 厦门湾口外近岸陆架区海底沙波发育特征[J]. 海洋地质与第四纪地质,2021,41(2):43-52.
- [17] 张洪沙,陈庆,孙家淞. 东海海底地貌特征研究[J]. 上海国土资源,2013,34(1):46-52.
- [18] 赵铁虎,李春,丛鸿文,等. 青岛近岸海区海底地貌类型及声学特征[J]. 海洋测绘,2005(1):40-43.
- [19] 刘晓瑜,陈义兰,路波,等. 北黄海长山群岛外海底环状微洼地地貌特征[J]. 海洋学研究,2013,31(1):59-65.
- [20] 冯京,赵铁虎,孙运宝,等. 基于声学探测的渤海海峡海底灾害地质分析[J]. 物探化探计算技术,2017,39(1):96-102.
- [21] 吴承强. 福建近岸海域海底地貌研究[D]. 青岛:中国海洋大学,2011.

收稿日期:2022-07-26;修回日期:2022-07-26

基金项目:广东省地质勘查与城市地质专项(编号:[2020]-13)。

作者简介:段晓旭(1991-),男,重庆市黔江人,硕士,主要从事海洋物探的工作。

基于改进残差网络的水稻病虫害识别

徐圆圆

(贵州大学大数据与信息工程学院, 贵州 贵阳 550025)

摘要: 针对现有水稻病虫害识别网络对图像细粒度分类效果差问题, 提出一种基于改进残差网络的水稻病虫害识别网络。在 ResNet34 残差网络的基础上将首层的 7×7 大卷积块替换成三层级联的 3×3 的小卷积块, 增强提取细节特征能力, 在第三个卷积块后嵌入 CBAM 注意力机制模块提高各类病害细微类间差异识别能力, 在全连接层前添加 Dropout 层避免过拟合, 并引入一种新的图像数据增强方法应用于模型当中, 使得我们的模型能够更好地处理水稻病虫害图像中的复杂细节纹理特征。与基准模型相比, 模型准确率提高 2.18%, 参数量仅为 22.17×10^6 , 证明了模型的有效性和可行性, 为水稻种植高保障性要求提供了有效方案。

关键词: 图像处理, 机器学习, 水稻病虫害识别, 残差网络

中图分类号: S24 文献标识码: A 文章编号: 1003-6563(2023)03-0092-05

Identification of rice pests and diseases based on an improved residual network

XU Yuanyuan

(College of Big Data and Information Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: Aiming at the poor fine-grain image classification effect of existing rice pests and diseases identification networks, a new identification network based on an improved residual network was proposed. Based on residual network ResNet34, the 7×7 large convolution block at the first layer is replaced by a 3×3 small convolution block linked at three levels to enhance the ability of extracting detailed features. After the third convolution block, the CBAM attention mechanism module is embedded to improve the recognition ability of differences between fine classes of various diseases. The Dropout layer is added before the full connection layer to avoid overfitting. Moreover, a new image data enhancement method is introduced into the model, which enables the model to better deal with the complex detailed texture features in rice pest images. Compared with the benchmark model, the accuracy of the new model is increased by 2.18%, while the number of parameters is only 22.17×10^6 , which proves the effectiveness and feasibility of our model. This study has provided an effective scheme for the high-security requirements of rice planting.

Keywords: image processing, machine learning, identification of rice pests and diseases, residual network

0 引言

随着农业与高新技术的不断融合与发展, 图像处理技术在传统农业中的应用颇为广泛^[1]。在形式复杂严峻的当下国际环境中, 粮食安全无疑成为

国家发展的重大战略问题, 水稻的产量约占国内粮食总产量的 55%, 每年因病虫害造成水稻减产的事故不计其数, 因此对于水稻的种植保障要求也将越来越高。

人工智能技术的发展使得利用机器学习网络框架对农作物病虫害的图像进行分类与识别成为一种

新的研究浪潮。王敬贤等人^[2]通过迁移学习和多个神经网络模型融合的方法识别玉米和杂草的种类型,准确率达 89.5%;黄双萍等人^[3]利用 GooLeNet 模型检测水稻穗瘟病,准确率达到 92%;Rahamnd 等人^[4]利用了两阶段小型卷积神经网络识别水稻病虫害,准确率达 93.3%;宋余庆等人^[5]利用多层次增强高效空间金字塔卷积深度学习模型识别农作物病虫害,准确率达 88.4%;姚建斌等人^[6]利用 VGGNet16 模型结合迁移学习检测小麦病虫害,准确率达 95%;傅隆生等人^[7]提出一种基于 LeNet 的卷积神经网络模型对多簇猕猴桃果实进行识别,独立果实的识别准确率达 94.78%;赵立新等人^[8]利用 AlexNet 模型以及迁移学习对棉花叶部病虫害检测,准确率达 97.16%;刘阳等人^[9]利用改进的 SqueezeNet 模型检测作物叶片病虫害,准确率达 98.13%。

上述研究虽取得较好的成果,但针对水稻在复杂生长环境中所采集的图像,上述研究处理水稻病虫害图像细粒度分类效果较差。基于此,本文利用 Resnet34 基准模型,将第一层 7×7 的卷积块替换成三层级联 3×3 的卷积块,以增强网络对图像细节纹理特征的感受能力;嵌入 CBAM 注意力机制模块,提高模型获取图像最具信息量特征能力;并在全连接层前引入 Dropout 层,提高网络泛化能力。通过上述改进,模型能够有效解决水稻病虫害图像细粒度分类效果差等问题。

1 实验材料与方法

1.1 数据集构成

本文采用的数据集为网络公开的数据集^[10],共 4 类病虫害,包括白叶枯病 1584 张、东格鲁病 1308 张、稻瘟病 1440 张、褐斑病 1600 张。共计 5932 张,各类病虫害图片如图 1 所示。

1.2 图像预处理

机器学习领域中的神经网络通常是一种非线性的网络,这种结构的网络能够针对训练数据按照一定的比例进行扩展。它们通过随机训练的算法进行学习,这就意味着它们对训练数据的细节足够敏感,在每次训练时都可能找到不同的权重及超参数,从

而产生相异的预测结果,这就使得网络模型具有很高的方差。因此,增强训练数据细节是降低一个网络模型方差的有效方法之一。

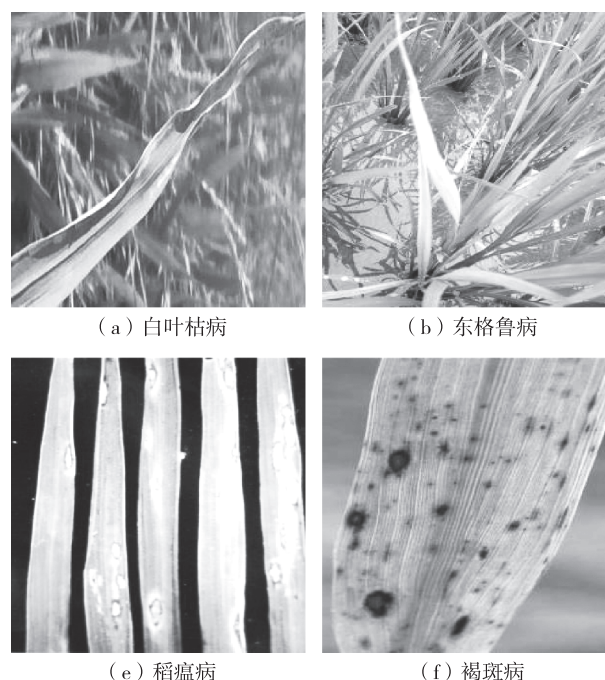


图 1 各类病虫害示意图

为了增强水稻病虫害图像的纹理细节,我们引入一种 Image Processing Transformer(IPT)^[11]的图像预处理方法来处理原始数据集。其具体结构如图 2 所示,总体架构由头部、编码器、解码器、尾部四个部分组成,其中头部用于提取带有噪声或低分辨率等图像的特征,每个头部由三个卷积层组成,编码器-解码器用于恢复输入特征的缺失信息,尾部则将特征映射到恢复图像上。通过引入 IPT 处理我们原始的图像,相比原始扩充数据集的实验结果,IPT 使本文的模型在准确率上提升了约 0.5%~0.9%。

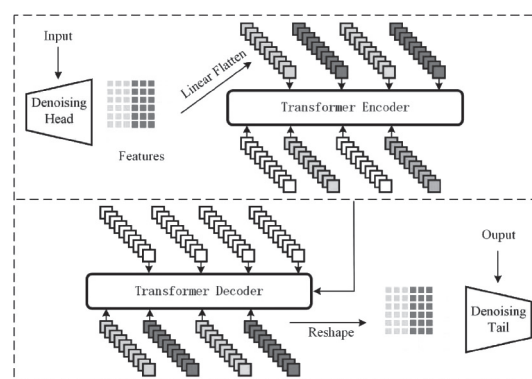


图 2 IPT 结构示意图

1.3 数据增强

数据增强能够使模型对不同环境采集的图像具有更强的鲁棒性。原始数据集进行 IPT 预处理之后,为了保证充足的训练样本和避免模型训练时产生的过拟合等问题,本文对每类病虫害部分图像进行了翻转、裁剪、旋转、缩放、平移、遮挡等六类数据增强方法,共获得 17796 张图片,各类病虫害图像扩充后的数量如表 1 所示。

表 1 各类病虫害图像数量

病害种类	原始数量	数据扩充	总计
白叶枯病	1584	3168	4752
东格鲁病	1308	2616	3924
褐斑病	1600	3200	4800
稻瘟病	1440	2880	4320
总计	5932	11864	17796

在实验中按照 8 : 1 : 1 的比例划分训练集、验证集以及测试集。最终训练集、验证集和测试集的图片数量分别为 14236 张、1779 张和 1781 张。

1.4 CBAM 注意力机制

注意力机制(Convolutional Block Attention Module, CBAM)是模仿人类在浏览时专注感兴趣的事物而忽视无关事物的特性。CBAM 注意力机制由通道注意力与空间注意力串联组成,结构示意图如图 3 所示。其中通道注意力捕获有意义的输入特征,空间注意力捕获最具信息量的特征。

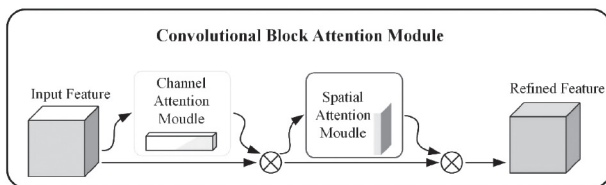


图 3 CBAM 注意力机制示意图

通道注意力模块中,输入的特征 F 大小为 $H \times W \times C$,分别为输入特征的长、宽以及通道数。输入特征分别进行最大池化和平均池化操作,然后分别输入共享权值的多层感知机(Multi-Layer Perceptuon, MLP),MLP 使模型能够处理更普遍的函数关系,其中隐藏层的激活函数为 ReLU。此后将 MLP 的输出通过 Sigmoid 激活函数进行计算加权和并加上偏置来确定神经元是否应该被激活,最后将输出的权重

系数 M_c 与输入特征进行乘法操作,得到通道注意力的新特征,其具体结构图如图 4 所示。

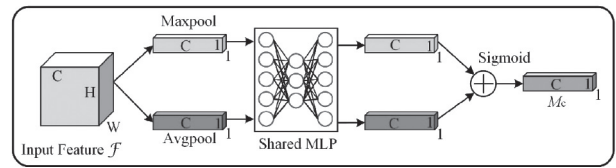


图 4 通道注意力模块

空间注意力模块如图 5 所示,将上一步操作得到的结果作为空间注意力模块的输入特征,输

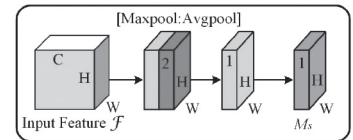


图 5 空间注意力模块

入特征在经过最大池化和平均池化后,在维度上进行拼接操作,得到 $H \times W \times 2$ 的特征图,之后与卷积核为 7×7 ,Sigmoid 激活函数的卷积层进行卷积,得到权重系数 M_s ,最后将输出的权重系数 M_s 与空间注意力模块的输入特征进行相乘,得到新的空间注意力特征。

1.5 改进的残差网络

为解决在更深更宽的神经网络训练时产生的梯度消失或梯度爆炸,何凯明^[12]等人提出一种深度残差网络(Resnet),使得不同层的特征信息能够相互传递,有效解决梯度消失和梯度爆炸等问题,在训练更深网络的同时,又能保证信息的完整。在基准模型 Resnet34 网络中,第一层是 7×7 卷积层,较大的卷积能够获取输入图像更大的邻域范围信息,通过最大池化层后,依次经过四个不同的卷积块,最后通过全局平均池化和全连接层以及 Softmax 后映射得出训练结果的概率,选取最大概率为当前的结果输出种类。

在针对水稻病虫害的数据集进行训练时,由于水稻生长环境的特殊性,水稻的叶片过于纤细,且在稻田中由于泥土、无病害叶片等的遮挡以及多病害集中在一片叶子上等问题,使得模型最初的训练效果不佳,为解决这一问题,本文对 Resnet34 基准模型进行了分析,本研究探明模型的第一层 7×7 的卷积块对于提取图像大特征的优势上是显而易见的,但由于水稻病虫害数据集其本身图像的特殊性,使得 7×7 的大卷积块在提取细节特征上表现得略显乏力。基于此,本文将基准模型的第一层 7×7 的大

卷积块替换成级联的三个 3×3 的小卷积块,有效地解决了该问题。针对图像细粒度分类效果差等问题,本文在第三个卷积块后引入 CBAM 注意力机制,有效提高模型捕获最具信息量特征的能力,针对各类病害细微类间差异识别能力更强。在上述改进后模型中,本文在验证时发现模型的泛化能力不足,针对数据集之外的病害图像存在较差的分类效果等问题,为此本文在全连接层前添加了一层 Dropout 层,Dropout 层能够显著提高模型的泛化能力,使得模型避免过拟合等问题,整体改进后的残差网络结构示意图如图 6 所示。

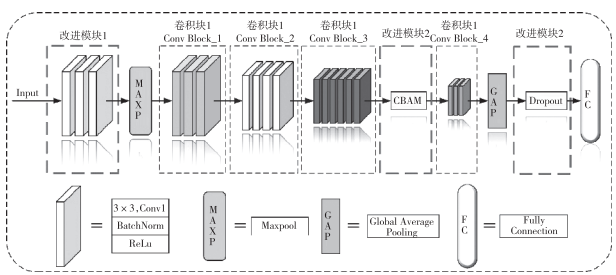


图 6 改进残差网络结构示意图

2 实验结果与分析

2.1 实验环境与配置

在本文的研究中,实验环境的配置为 Inter(R) Core(TM) i7-11700KF @ 3.60GHz CPU, Nvidia RTX 3080 10GB GPU,网络模型基于 PyTorch 框架,CUDA 版本为 11.0,python 版本是 3.8.8,PyTorch 版本是 1.8.0,实验的 batch-size 为 16,实验设置的 epoch 为 300。

2.2 结果与分析

2.2.1 消融实验

在上述基本环境中,本文对各项改进点进行消融实验,改进前后实验结果如表 2 所示,准确率与损失值曲线如图 7 所示。

由表 2 可知,原始的基准模型准确率可达 89.94%,改进后的模型准确率为 92.12%,同比提高约 2.18%。通过引入 IPT 预处理,使得本文模型实验结果提高了约 0.69%,替换的三个级联 3×3 的小卷积块和引入的 CBAM 注意力机制以及 Dropout 层分别使准确率提高约 0.91%、0.58% 和 0.04%,

其中 Dropout 层的引入在准确率上的提升虽然不够显著,但在增强模型泛化能力和降低网络过拟合上有明显的改善。相较原始模型参数量相比,本文模型参数上升约 0.37×10^6 ,本文用较小的参数量增加的代价来换取模型约 2.36% 的提高,同时提高了模型对细粒度分类问题的能力,增强模型的泛化能力,使模型在实际部署中具有更广泛的应用场景。

表 2 改进前后实验结果对比

Model	IPT 3×3Conv	CBAM	Dropout	Accuracy	Parameter
				89.94%	21.80×10^6
	✓			90.63%	21.80×10^6
Resnet_ours	✓	✓		91.54%	22.02×10^6
	✓	✓	✓	92.12%	22.21×10^6
	✓	✓	✓	92.16%	22.17×10^6

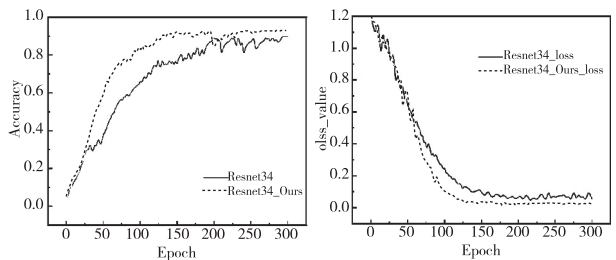


图 7 准确率与损失值变化曲线

由图 7 可得,改进后的网络明显优于基准网络,在保证收敛的同时保证损失值更低,验证了改进后网络的有效性。

2.2.2 不同网络模型实验

在深度学习领域,GoogLeNet^[13],VGGNet^[14]等模型在不同的图像处理任务中都取得很好的效果,随着计算机视觉的研究不断推进,GoogLeNet 和 VGGNet 网络性能也在不断提高。因此,为了表明本文模型的有效性,在相同的实验环境下,本文将改进后的模型与不同的网络模型进行对比,实验结果如表 3 所示。

表 3 不同网络模型实验结果对比

Models	Accuracy	Parameter
GoogLeNet	89.21%	6.81×10^6
VGG16	88.65%	134.23×10^6
ResNet50	89.12%	25.56×10^6
ResNet101	88.54%	44.55×10^6
ResNet34	89.94%	21.80×10^6
ResNet34_Ours	92.16%	22.17×10^6

由表 3 可得,GoogLeNet 与 ResNet50 相较其他模型,参数量更低,准确率也优于 VGG16 和 ResNet101;而 VGG16 和 ResNet101 在准确率上分别为 88.65%、88.54%,但相较其他模型对应的参数量过大;Resnet101 由于网络层数过深出现过拟合,导致准确率降低。本文改进后的模型的准确率达到 92.16%,均优于其他网络模型,参数量也仅有 22.17×10^6 ,在保证识别率的同时,平衡了参数量与准确率之间的关系。因此,本文提出的改进残差网络模型能够有效提高水稻病虫害识别的效果,论证了模型的有效性和可行性。

3 结论

为了改善现有机器学习网络对水稻病虫害图像细粒度分类效果差等问题,本文提出一种改进的水稻病虫害识别残差网络模型。在图像预处理上引入 IPT 预处理方法,增强局部特征信息;模型基于 ResNet34 网络,本文将基准模型首层大卷积核替换成级联的小卷积块,增强网络对局部关键细节纹理感知能力;在基准模型中第三个卷积块后引入 CBAM 注意力机制模块,增强网络对细微类间差距的判决能力;最后在全连接层前添加 Dropout 层,增强网络的泛化能力和避免过拟合。实验结果表明,本文提出的改进残差网络模型提高了分类的精度,较好地平衡了参数量与准确率之间的关系,通过与其他模型进行对比,验证了本文改进后的模型可行且有效。

本文利用机器学习模型在水稻病虫害识别工作中进行了一次有益探索。但水稻病虫害种类纷繁复杂,在未来的研究工作中,还需继续添加其他种类的病害图像,使训练数据更加全面。此外,如何继续压缩模型体积,提高模型在实际场景下的部署能力,也将是后续的研究重点。

参考文献【REFERENCES】

- [1] PATRÍCIO D I, RIEDER R. Computer vision and artificial intelligence in precision agriculture for grain crops: a systematic review[J]. Computers and electronics in agriculture, 2018, 153: 69-81.
- [2] 王敬贤. 基于卷积神经网络和迁移学习的农作物病害和杂草图像识别研究[D]. 北京:中国科学技术大学, 2019.

- [3] 黄双萍,孙超,齐龙,等. 基于深度卷积神经网络的水稻穗瘟病检测方法[J]. 农业工程学报, 2017, 33(20): 169-176.
- [4] RAHMAN C R, ARKO P S, ALI M E, et al. Identification and recognition of rice diseases and pests using convolutional neural networks[J]. Biosystems engineering, 2020, 194: 112-120.
- [5] 宋余庆,谢熹,刘哲,等. 基于多层 EESP 深度学习模型的农作物病虫害识别方法[J]. 农业机械学报, 2020, 51(8): 196-202.
- [6] 姚建斌,张英娜,刘建华. 基于卷积神经网络和迁移学习的小麦病虫害识别[J]. 华北水利水电大学学报(自然科学版), 2022, 43(2): 102-108.
- [7] 傅隆生,冯亚利,Elkamil Tola,等. 基于卷积神经网络的田间多簇猕猴桃图像识别方法[J]. 农业工程学报, 2018, 34(2): 205-211.
- [8] 赵立新,侯发东,吕正超,等. 基于迁移学习的棉花叶部病虫害图像识别[J]. 农业工程学报, 2020, 36(7): 184-191.
- [9] 刘阳,高国琴. 采用改进的 SqueezeNet 模型识别多类叶片病害[J]. 农业工程学报, 2021, 37(2): 187-195.
- [10] SETHY P K, BARPANDA N K, RATH A K, et al. Deep feature based rice leaf disease identification using support vector machine[J]. Computers and electronics in agriculture, 2020, 175: 105527.
- [11] CHEN H, WANG Y, GUO T, et al. Pre-trained image processing transformer[C]//Proceedings of the IEEE/CVF conference on computer vision and pattern recognition. 2021: 12299-12310.
- [12] HE K, ZHANG X, REN S, et al. Deep residual learning for image recognition[C]//Proceedings of the IEEE conference on computer vision and pattern recognition. 2016: 770-778.
- [13] SZEGEDY C, LIU W, JIA Y, et al. Going deeper with convolutions[C]//Proceedings of the IEEE conference on computer vision and pattern recognition. 2015: 1-9.
- [14] SIMONYAN K, ZISSERMAN A. Very deep convolutional networks for large-scale image recognition[J]. arXiv preprint arXiv, 2014: 1409.1556.

收稿日期:2022-07-08;修回日期:2022-07-19

作者简介:徐圆圆,硕士研究生,主要从事图像处理与机器学习的研究。