

常温下乙酰化小麦秸秆纤维制备高效溢油吸附剂的研究

唐明晓, 吕二盟, 张睿, 王卢田, 浦跃武* (华南理工大学生物科学与工程学院, 广东广州 510006)

摘要 [目的]研究常温下乙酰化小麦秸秆纤维制备高效溢油吸附材料。[方法]在常温、不加催化剂条件下,以小麦秸秆纤维为原料,利用琥珀酸酐为酰化剂,在二甲亚砜(DMSO)和N-甲基咪唑(NMI)体系中进行乙酰化反应,制备高效溢油吸附剂。[结果]在常温、反应时间1 h、琥珀酸酐用量比4:1的乙酰化反应条件下,成功制备出高吸油倍率、良好悬浮性、较好重复利用性和可生物降解的溢油吸附材料,并用红外光谱(FTIR)、X-射线衍射(XRD)和扫描电镜(SEM)对改性前后小麦秸秆纤维的化学组成和形貌特征进行表征。[结论]该研究实现了常温、不加催化剂的条件下,对小麦秸秆纤维进行乙酰化反应,制备出性能良好的吸油材料,在溢油处理中具有很好的应用前景。

关键词 乙酰化;小麦秸秆;吸油材料;琥珀酸酐;常温
中图分类号 X55 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2018)08-0183-05

Preparation of an Efficient Oil-spill Adsorbent by Acetylating Wheat Straw Cellulose at Room Temperature
TANG Ming-xiao, LÜ Er-meng, ZHANG Rui et al (School of Biological Sciences and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou, Guangdong 510006)

Abstract [Objective] The aim was to study the preparation of an efficient oil-spill adsorbent by acetylating wheat straw cellulose at room temperature. [Method] Acetylation of cellulose extracted from raw wheat straw, using succinic anhydride as acetylating reagent without additional catalysts in dimethyl sulfoxide/N-methylimidazole (DMSO/NMI) at room temperature was used to prepare an efficient oil-spill adsorbent. [Result] Under the acetylation conditions of room temperature, reaction time 1 h, and the ratio of succinic anhydride 4:1, the oil-spill adsorbent with high adsorption capacity, good buoyancy, good recyclability and biodegradability was successfully prepared. Chemical composition and morphologic structure of raw wheat straw before and after acetylation were investigated and compared using Fourier transform infrared spectroscopy, scanning electron microscopy and X-ray diffraction. [Conclusion] In this study, the acetylation of wheat straw cellulose was carried out at room temperature without additional catalysts, and the good performance oil-absorbing materials were prepared, which had a good application prospect in oil-spill treatment.

Key words Acetylation; Wheat straw; Adsorbent; Succinic anhydride; Room temperature

石油是海洋环境很普遍的污染物之一^[1]。据统计,每年有600万~1 000万t的石油及石油产品经由各种渠道进入海洋。目前,我国海上石油运输量仅次于美国、日本,海洋溢油污染事故也呈逐年上升的趋势,溢油污染的形势日益严峻^[2]。目前,处理海洋溢油污染较常用且有效的方法之一是物理吸附法,即吸附材料吸附法。吸附材料可分为3类:无机矿物材料、有机合成材料和天然生物质材料^[3]。无机矿物材料主要包括沸石、活性炭、珍珠岩、黏土等^[4],具有来源广泛、价格低廉、安全性高等优点,但其吸油倍率低、悬浮性和保油性较差和难以循环利用等弊端极大地限制了无机矿物材料的推广使用。有机合成材料主要包括聚氨酯、聚丙烯、聚甲基丙烯酸等,有机合成材料具有吸油倍率高、水油选择性好、浮力好和易于回收等优点,在紧急溢油事故中得到广泛的推广和使用^[5]。但其具有高成本、重复利用性差和难生物降解性,在大规模溢油污染处理中很难得到应用。天然生物质材料主要包括麦秆、稻草、甘蔗渣、玉米秸秆等农业废弃物^[6],具有原料来源广泛、价格低廉、可再生、可回收油品、可生物降解以及二次污染小等优点,具有非常良好的发展前景,但具有疏水性差、悬浮性差等缺点,需要进一步对其进行改性处理。

天然生物质材料的纤维表面含有丰富的亲水性羟基,严重影响其吸油倍率、悬浮性能、保油性能和重复使用性,需要

对天然生物质材料进行疏水性改性。目前,对天然纤维进行亲油疏水性改性成为了国内外研究的重点,其方法主要有乙酰化法、醚化法和接枝共聚法等,其中乙酰化法是使用较多、较有效的方法之一。但传统的乙酰化改性存在诸多弊端。小麦是我国第二大农作物,每年产生近亿吨小麦秸秆,这些秸秆除了少量用于燃料、饲养家畜等,绝大多数就地燃烧掉,不仅会造成环境的污染,也会造成生物质能源的浪费^[7]。采用小麦秸秆为原料,制备高效溢油吸附材料,不仅可以变废为宝,以废治废,还能增加资源的利用率。笔者提出了一种全新的乙酰化方法,即利用琥珀酸酐为乙酰化剂,在DMSO/NMI体系中常温条件下进行乙酰化反应,采用小麦秸秆为原料,通过乙酰化改性,制备高效溢油吸附材料,同时借助利用FTIR、SEM和XRD对改性前后材料的结构进行表征,研究了不同条件下吸油材料的吸油性能,并对制备的吸油材料的悬浮性和重复利用性进行了研究,以期对溢油污染的治理提供一种无二次污染的价廉高效吸附材料。

1 材料与方法

1.1 材料 小麦秸秆收集于河南省一个农场;柴油购于广州大学城宏基加油站;琥珀酸酐、N-甲基咪唑、亚氯酸钠购于上海阿拉丁试剂有限公司;无水乙醇、异丙醇、丙酮、甲苯、DMSO等试剂购于广州化学试剂有限公司。

1.2 方法

1.2.1 小麦秸秆预处理。

1.2.1.1 前期处理。用自来水把小麦秸秆冲洗干净后,放在80℃水浴锅中浸泡8 h,用蒸馏水冲洗干净,放在60℃鼓风干燥箱中烘12 h以上,直至无水分残留,用剪刀把烘干后

基金项目 国家“十二五”科技支撑计划课题(2014BAL06B02)。
作者简介 唐明晓(1992—),女,广东湛江人,硕士研究生,研究方向:生物工程。*通讯作者,副教授,博士,从事污水生化处理、生物质能源研究。
收稿日期 2017-12-19

的麦秆剪成长约 2 cm 的小段(此处小麦秸秆记为 RWS)。

1.2.1.2 有机溶剂处理。将第 1 次烘干的麦秆置于甲苯乙醇溶液($V_{\text{甲苯}}:V_{\text{乙醇}}=2:1$,固液比 1:30)中,在 75 °C 条件下浸泡 12 h,然后滤掉溶液,用无水乙醇(固液比 1:30)冲洗 3 次,再用蒸馏水冲洗 3 次,置于 60 °C 鼓风干燥箱中烘 12 h 以上,直至无水分残留。

1.2.1.3 氧化处理加酸化处理。用冰醋酸把 1.3% 亚氯酸钠(NaClO_2)溶液的 pH 调到 3.5~4.0,再把有机溶剂处理过的且烘干的麦秆置于该溶液(固液比为 1:30)中,在 75 °C 条件下用浸泡 2 h,滤掉溶液,用蒸馏水冲洗至中性,再用无水乙醇冲洗 3 次。

1.2.1.4 碱化处理。氧化处理加酸化处理后,用 10% NaOH 溶液,在 20 °C 条件下浸泡 10 h,用蒸馏水冲洗至中性,用无水乙醇冲洗 3 次,再用丙酮冲洗 3 次,在 60 °C 鼓风干燥箱中烘 12 h 以上,直至烘干,装入封口袋备用(此时预处理过的秸秆记为 PWS)^[8]。

1.2.2 小麦秸秆的乙酰化改性。称取 0.5 g 预处理后小麦秸秆,置于 50 mL 圆底烧杯中,加入 10 mL DMSO 和 5 mL NMI,再加入转子,置于磁力搅拌器上,搅拌 15 min,使纤维素充分溶胀。然后加入一定比例的琥珀酸酐(琥珀酸酐用量比,琥珀酸酐质量:预处理小麦秸秆纤维质量),在常温下反应 0.5~3.0 h。待反应结束后,将反应物倒入 450 mL 乙醇异丙醇溶液($V_{\text{乙醇}}:V_{\text{异丙醇}}=2:1$),沉淀,抽滤。用 450 mL 乙醇异丙醇溶液分 3 次洗涤沉淀物,抽滤,置于 50 °C 真空干燥箱内干燥 24 h。

1.2.3 吸油倍率的测定。将 150 mL 柴油加入到 250 mL 烧杯中,在 30 °C 恒温培养箱中预热 30 min。称量 0.1 g(记为 M_1)样品加入到用 200 目钢丝网自制的小筛网中,将带有样品的小筛网浸泡在油中,在 30 °C 下吸油 30 min,悬挂在 250 mL 空烧杯中滴油 10 min,放入已知重量的直径 6 cm 的培养皿(重量为 M_3)中,称重(M_4)。空白筛网的吸油量为 M_5 ^[9]。吸油倍率(Q)计算公式:

$$Q = (M_4 - M_3 - M_2 - M_1 - M_5) / M_1 \quad (1)$$

式(1)中, Q 为样品吸油倍率; M_1 为吸油剂重量; M_2 为小筛网重量; M_3 为培养皿重量; M_4 为吸油剂吸油后重量; M_5 为空白筛网吸油量。

1.2.4 水面浮油吸油倍率。将 140 mL 水和 10 mL 柴油加入到 250 mL 烧杯中,在 30 °C 恒温培养箱中预热 30 min。称量 0.1 g(记为 M_1)样品加入到用 200 目钢丝网自制的小筛网中,将小筛网浸泡在油中,在 30 °C 下吸油 30 min,悬挂在 250 min 空烧杯中滴油 10 min,放入已知重量的直径 6 cm 的培养皿(重量为 M_3)中,然后置于 60 °C 烘箱中烘 2 h,直到恒重(M_4)。空白筛网的吸油量为 M_5 。吸油倍率计算公式^[9]:

$$Q = (M_4 - M_3 - M_2 - M_1 - M_5) / M_1 \quad (2)$$

式(2)中, Q 为样品吸油倍率; M_1 为吸油剂重量; M_2 为钢丝网重量; M_3 为培养皿重量; M_4 为吸油剂吸油烘干后重量; M_5 为空白网吸油量。

1.2.5 浮力试验。将 140 mL 模拟海水和 15 mL 润滑油(用

苏丹红 III 染色)加入到 250 mL 烧杯中,将 0.1 g 样品置于润滑油表面,观察样品吸油和悬浮情况。

1.2.6 重复试验。称取 0.1 g 样品,进行吸油倍率试验,将吸油后的样品置于 G2 玻璃砂芯漏斗中,真空抽滤 20 min,脱出油品,重复吸油倍率试验 6 次。做 3 个平行试验。

2 结果与分析

2.1 表征

2.1.1 红外光谱(FTIR)表征。图 1 为小麦秸秆(RWS)、预处理后小麦秸秆(PWS)和乙酰化小麦秸秆(AWS)的红外光谱,图谱中的吸收峰对应的官能团伸缩振动峰如下:3 436 cm^{-1} 处为—OH 的伸缩振动峰;2 894 cm^{-1} 处为—CH₂ 和—CH₃ 对称和非对称的 C—H 伸缩振动峰;1 752 cm^{-1} 处处理 C=O 伸缩振动峰;1 373 cm^{-1} 处为—O(C=O)—CH₃ 中的 C—H 弯曲振动峰;1 235 cm^{-1} 处为—O(C=O)—CH₃ 中的 C—O 伸缩振动峰。

由图 1 可知,PWS 在 3 436 cm^{-1} 处的峰值明显比 RWS 的峰值要大,说明预处理过的纤维素的含量明显增大。预处理后纤维在 891 cm^{-1} 处出现了明显的吸收峰,这是纤维素结构的特征峰,表明纤维素已经很好地从小麦秸秆中剥离出来^[10]。AWS 光谱图上的 3 436 cm^{-1} (O—H 吸收峰)处吸收峰明显比 PWS 要小很多,这是由于预处理小麦秸秆纤维经过乙酰化,其表面的羟基与酰化剂发生反应,其表面羟基减少所致,也说明预处理纤维成功进行了乙酰化。此外,AWS 光谱图上 1 752、1 373、1 235 cm^{-1} 处出现明显的吸收峰,也说明乙酰基被引入改性纤维中。在 1 057 cm^{-1} 处为纤维醇 C—O 的伸缩振动峰,其在改性之后明显增强。

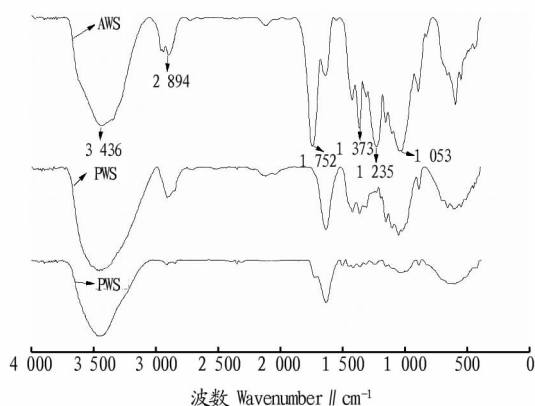
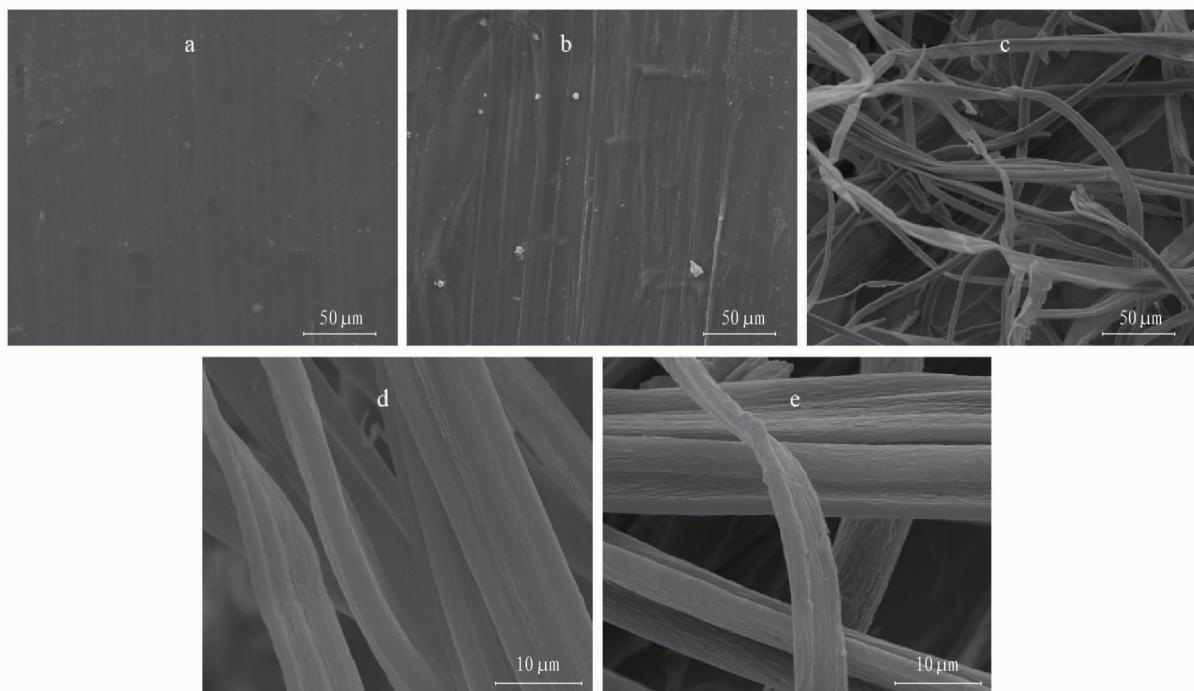


图 1 小麦秸秆(RWS)、预处理小麦秸秆(PWS)和改性后小麦秸秆纤维(AWS)的红外光谱

Fig.1 FTIR spectrum of RWS,PWS and AWS

2.1.2 扫描电镜(SEM)。由图 2 可知,小麦秸秆外侧部分的表面非常光滑,内侧部分较为粗糙。小麦秸秆结构比较致密,其储油空间非常有限。预处理过的小麦秸秆明显呈现细丝纤维状,其比表面积和空隙率都明显增大。但是预处理小麦秸秆纤维表面比较光滑,乙酰化后的小麦秸秆可以观察到非常细小的自然纹理和沟壑,这说明纤维经过乙酰化,形成了亲油疏水的酯基,表面粗糙度增加,其比表面积和储油空间都明显增大。



注:a,b. 原小麦秸秆;c,d. 预处理小麦秸秆;e. 改性后小麦秸秆

Note:a,b. Raw wheat straw (RWS);c,d. Pretreated wheat straw (PWS);e. Acetylated wheat straw (AWS)

图2 扫描电镜结果

Fig.2 Scanning electron microscopy (SEM) images

2.1.3 X-射线分析(XRD)。小麦秸秆的结晶结构、非结晶结构和无定形结构都可以通过X-射线进行分析,小麦秸秆(RWS)、预处理小麦秸秆(PWS)和乙酰化小麦秸秆(AWS)的X-射线衍射图谱见图3。它们的X-射线图谱分别在 16.01° 、 22.35° 和 35.05° 出现衍射峰。PWS在 22.35° 和 35.05° 的衍射峰均比未处理前要大,而在 16.01° 的衍射峰比未处理要小,说明PWS的结晶度要比RWS大。而AWS在以上3个衍射峰的峰值均比PWS要小,说明乙酰化后,小麦秸秆的结晶度有所下降。经过MDI Jade 5.0软件计算得出RWS、PWS和AWS的结晶度分别为40.53%、68.46%和61.23%。PWS的结晶度提高主要是因为小麦秸秆经过预处理后去除无定形区和非结晶区的脂质类物质、半纤维素和木质素,从而提高了主要位于结晶区的纤维素的相对含量。AWS的结晶度降低主要因为是乙酰基取代了纤维素表面上的羟基,纤维素的相对含量降低,而且改性过程破坏了预处理纤维的结晶区,对无定形区的影响很小。此外,改性纤维在 8.68° 处检测出新的衍射峰,说明预处理纤维已经被乙酰化^[11-12]。

2.2 反应条件对吸附材料吸油倍率的影响

2.2.1 反应时间对吸附材料吸油倍率的影响。在常温、琥珀酸酐用量比为2:1的条件下,研究乙酰化时间对制备吸附材料的吸油倍率的影响。由图4可知,当反应温度从0.5 h增加到1 h时,制备的吸油材料的吸油倍率随着反应时间的增加而逐渐增大,从原来的17.78 g/g增加到23.67 g/g。但继续延长反应时间,改性纤维吸油倍率会随着反应时间的延长而逐渐减小。增加反应时间,有助于反应溶剂更好地分散

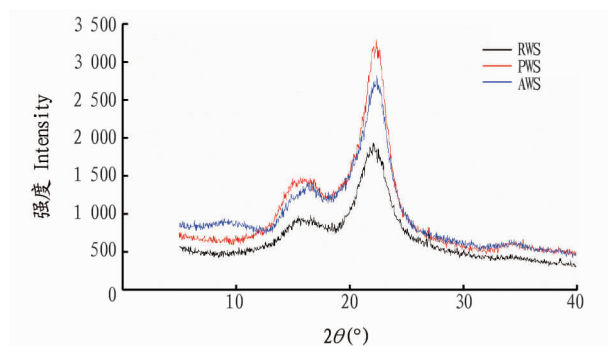


图3 小麦秸秆(RWS)、预处理小麦秸秆(PWS)和改性后小麦秸秆纤维(AWS)的X射线衍射图谱

Fig.3 The X-ray diffraction (XRD) patterns of RWS, PWS and AWS

秸秆纤维,增大反应试剂与纤维素化学基团的接触机会,从而使秸秆的乙酰化率提升,当乙酰化程度达到一定程度时,其小麦秸秆纤维成松软的棉花状,空隙率和储油空间随之变大,其吸油倍率也随之变大。随着时间的继续增加时,小麦秸秆纤维变短小,致密的结构降低了孔隙率和储油空间,吸油倍率呈现缓慢下降的趋势。其原因可能有以下2个方面:一是小麦秸秆纤维长时间暴露于DMSO和NMI溶剂中,其纤维结构被破坏;二是随着时间的积累,小麦秸秆纤维的乙酰化程度逐步增大,深度的乙酰化有可能导致原有的纤维结构被破坏,形成细小的纤维。所以最佳反应时间为1 h^[13]。

2.2.2 琥珀酸酐用量对吸附材料吸油倍率的影响。在常温、反应时间1 h的条件下,研究琥珀酸酐用量对改性小麦秸秆纤维吸油倍率的影响。由图5可知,当琥珀酸酐用量比从

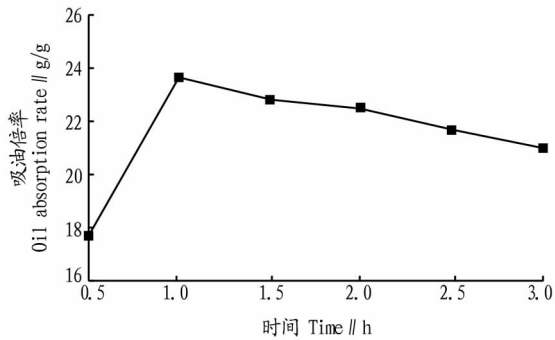


图4 反应时间对吸附材料吸油倍率的影响

Fig.4 Effect of reaction time on the oil absorption rate of oil sorbent

1:1增加到4:1时,吸附材料的吸油倍率从22.49 g/g增加到25.41 g/g,琥珀酸酐用量比为4:1时达到最大值。当琥珀酸酐用量比继续增大,会导致改性纤维吸油倍率的逐渐下降。当琥珀酸酐用量低时,反应体系中没有足够的乙酰基供体,乙酰化程度较低,影响其吸油倍率。因此,当琥珀酸酐用量增加时,小麦秸秆纤维的乙酰化程度也随之增加时,其吸油倍率也相应增加。但是琥珀酸酐用量继续增加时,其乙酰化程度会逐渐增加,过度的乙酰化有可能会致小麦秸秆纤维的破坏,变成细小的纤维丝,降低其孔隙率和储油空间,进而影响其吸油倍率^[14]。综上所述,最佳琥珀酸酐用量比为4:1。

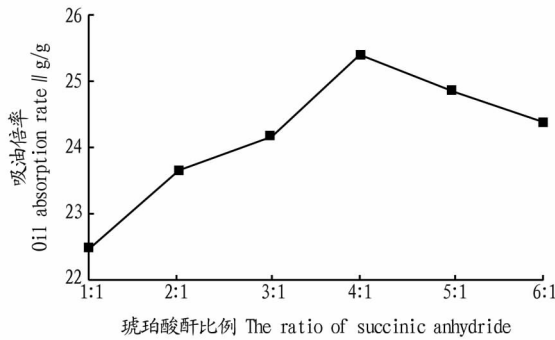


图5 琥珀酸酐用量比对吸附材料吸油倍率的影响

Fig.5 Effect of the ratio of succinic anhydride on the oil absorption rate of oil sorbent

2.3 盐度对吸附材料水面浮油的影响 海水与淡水的主要区别是海水含有大量的无机盐,而且不同海域的海水盐度不同。为了探讨吸附材料在处理海面浮油的吸附能力,研究盐度对吸附材料水面浮油吸附能力的影响。由图6所示,随着盐度的增加,吸油材料的吸附倍率逐渐增大,在盐度为4%时,吸油倍率达到最大,为23.52 g/g。这是因为盐分产生的静电作用和盐析作用使得柴油和吸附材料的作用力增加,使得吸油材料的吸油能力变大。但是当盐分继续增大时,其吸附材料的吸油倍率逐渐下降。这可能是因为高浓度的无机盐对吸附材料理化性质产生了影响,使其吸附能力下降。

2.4 悬浮性能 吸油材料的悬浮性能是衡量吸油材料性能好坏的重要指标。具有良好悬浮力的吸附材料能够在处理溢油污染后悬浮在水面上,便于收集和回收。研究改性小麦秸秆纤维的悬浮性。由图7可知,改性纤维置于润滑油/水

系统中60 min后,几乎全部吸附油品,吸油后的改性纤维依然悬浮在水面上,说明改性小麦秸秆纤维具有良好的悬浮性,这种良好悬浮性能可能与其亲油疏水的表面有关。

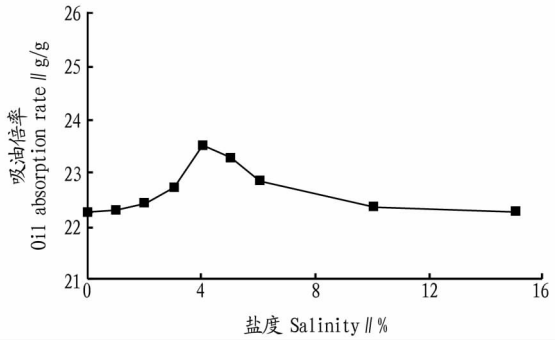


图6 盐度对吸油材料吸油倍率的影响

Fig.6 Effect of salinity on the oil absorption rate of oil sorbent



图7 吸油材料在吸附水面浮油的情况

Fig.7 Oil sorption behaviors of oil sorbent in oil-water bath

2.5 重复性能 重复利用性也是衡量吸附剂性能好坏的重要标志。研究改性小麦秸秆纤维的重复利用性能。由图8可知,改性秸秆的吸油倍率随着重复利用次数的增加而逐渐减小,经过第一循环其吸油倍率从原来的25.41 g/g骤降到19.21 g/g,吸油倍率降低了24.6%。但是从第2次到第6次重复利用,改性小麦秸秆吸油倍率降低非常缓慢。经过6次的重复利用后,小麦秸秆的吸油倍率依旧为16.72 g/g,相当于原始吸油倍率的65.6%。这说明经过琥珀酸酐改性的小麦秸秆纤维具有较好的重复利用性。

3 结论与讨论

在常温、不加催化剂条件下,利用琥珀酸酐为酰化剂、小麦秸秆为基体在DMSO/NMI体系中,成功地制备出具有高吸油倍率、良好悬浮性、较好重复利用性和可生物降解的乙酰化小麦秸秆纤维吸油材料。通过单因素试验确定了最佳的反应条件:反应时间为1 h,琥珀酸酐用量比为4:1。并研究了盐度对吸油材料吸油性能的影响,在盐度为4%的条件下,吸油材料的吸油倍率达到最大值。该研究在常温、不加

催化剂条件下实现了纤维的乙酰化,成功制备出性能良好的吸油材料,表明这种乙酰化方法在制备溢油吸附材料中具有非常好的应用前景。

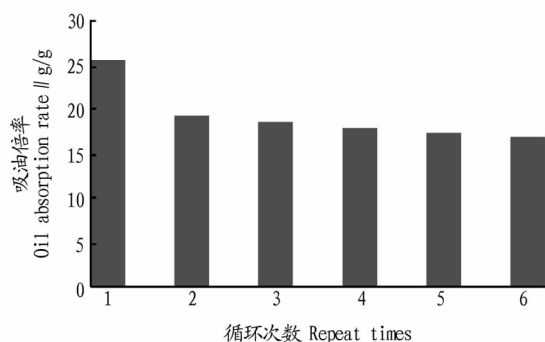


图8 循环次数对吸油材料吸油倍率的影响

Fig.8 Relationship between oil absorption of sorbent oil and its repeat times

传统的乙酰化改性存在大量弊端:①催化剂。例如,强酸为催化剂,会导致纤维的降解;吡啶、NBS、DMAP 为催化剂,价格昂贵、毒性大,会对环境造成二次污染。②乙酰化剂。最常用乙酸酐、乙酸等乙酰化剂,其反应副产物为乙酸,会形成酸性环境,导致纤维的部分降解,降低乙酰化程度。③反应温度。目前,纤维乙酰化所需温度均非常高(80 ~ 200 ℃),高的反应温度不仅增加制备过程的能耗和成本,也会破坏纤维结构,减少其吸油位点和孔隙率。而该研究提出的全新的乙酰化方法不添加催化剂,克服可强酸、吡啶、NBS 等催化剂的诸多弊端;副产物为水,不会产生酸性环境,克服了乙酸酐、乙酸为酰化剂的弊端;该反应在常温下即可进行,克服了传统乙酰化高温的弊端,节约了反应成本,也不会因高温而造成纤维结构的破坏。因此,该研究提出的乙酰化方法与传统乙酰化相比,具有很大进步和应用前景。

参考文献

- [1] 唐兴平,程捷,林冠峰,等. 竹纤维吸油材料的制备[J]. 福建林学院学报,2007,27(1):57-60.
- [2] 濮文虹,周李鑫,杨帆,等. 海上溢油防治技术研究进展[J]. 海洋科学,2005,29(6):73-76.
- [3] DESCHAMPS G, CARUEL H, BORREDON M E, et al. Oil removal from water by selective sorption on hydrophobic cotton fibers. 1. Study of sorption properties and comparison with other cotton fiber-based sorbents[J]. Environmental science & technology, 2003, 37(5):1013-1015.
- [4] NISHI Y, DAI G, IWASHITA N, et al. Evaluation of sorption behavior of heavy oil into exfoliated graphite by wicking test[J]. Materials science research international, 2002, 8(4):243-248.
- [5] 蔺海兰,廖建和,廖双泉. 新型天然橡胶吸油材料的制备及性能[J]. 合成橡胶工业,2007,30(3):205-210.
- [6] HUSSEIN M, AMER A A, EL-MAGHRABY A, et al. Availability of barley straw application on oil spill clean up[J]. International journal of environmental science & technology, 2009, 6(1):123-130.
- [7] 于建光,顾元,常志州,等. 小麦秸秆浸提液和腐解液对水稻的化感效应[J]. 土壤学报,2013,50(2):349-356.
- [8] LI D, ZHU F Z, LI J Y, et al. Preparation and characterization of cellulose fibers from corn straw as natural oil sorbents[J]. Industrial & engineering chemistry research, 2013, 52(1):516-524.
- [9] 吕二盟. 改性小麦秸秆制备高效溢油吸附剂的研究[D]. 广州:华南理工大学,2017.
- [10] SUN R C, SUN X F. Structural and thermal characterization of acetylated rice, wheat, rye, and barley straws and poplar wood fibre[J]. Industrial crops & products, 2002, 16(3):225-235.
- [11] GLEGG R E, INGERICK D, PARMETER R R, et al. Acetylation of cellulose I and II studied by limiting viscosity and X-ray diffraction[J]. Journal of polymer science part B: Polymer physics, 1968, 6(4):745-773.
- [12] OLARU N, OLARU L, VASILE C, et al. Surface modified cellulose obtained by acetylation without solvents of bleached and unbleached kraft pulps[J]. Polimery, 2011, 56(11/12):834-840.
- [13] WANG J T, WANG A Q. Acetylated modification of kapok fiber and application for oil absorption[J]. Fibers and polymers, 2013, 14(11):1834-1840.
- [14] ZHANG A P, LIU C F, SUN R C, et al. Homogeneous acylation of eucalyptus wood at room temperature in dimethyl sulfoxide/*N*-methylimidazole[J]. Bioresource technology, 2012, 125:328-331.

(上接第 176 页)

- [15] ABRAMS B, DUNCAN D, HERTZ-PICCIOTTO I. A prospective study of dietary intake and acquired immune deficiency syndrome in HIV-seropositive homosexual men[J]. J Acquir Immune Defic Syndr, 1993, 6(6):949-958.
- [16] FUGLIE L J. The miracle tree: *Moringa oleifera*, natural nutrition for the tropics[M]. New York: Church World Service, 1999.
- [17] 胡文涛,田东林,尹子豪,等. 种植开发辣木产品 助推特色农业腾飞:以云南辣木产品开发现状为例[J]. 吉林农业,2015(16):101.
- [18] 贺银凤,任安祥,廖婉琴. 辣木酸奶的研制[J]. 保鲜与加工,2010,10(5):40-43.

- [19] 匡钰. 辣木苏打饼干研制[C]//中国热带作物学会. 中国热带作物学会 2016 年学术年会论文集. 南宁:中国热带作物学会,2016:1.
- [20] 盛军. 现代辣木生物学[M]. 昆明:云南科技出版社,2015:287-307.
- [21] 赵燕南,王力舟. 现代化妆品中的经典植物油——辣木籽油[J]. 中国化妆品,1997(3):25.
- [22] 马春花,邵建辉,田洋,等. 云南辣木种植区气候条件适宜性初步评价[J]. 热带农业科学,2016,36(6):28-32.
- [23] 陈荣荣,张献忠,王根女,等. HD/GC-MS 法测定辣木树不同部位挥发性香气成分的研究[J]. 粮食与食品工业,2014,21(4):58-61.
- [24] 蔡彩虹,梅文莉,董文化,等. 辣木叶挥发性成分 GC-MS 的分析及生物活性[J]. 热带生物学报,2016,7(3):381-386.

科技论文写作规范——数字

公历世纪、年代、年、月、日、时刻和各种计数和计量,均用阿拉伯数字。年份不能简写,如 1990 年不能写成 90 年,文中避免出现“去年”“今年”等写法。小于 1 的小数点前的零不能省略,如 0.2456 不能写成.2456。小数点前或后超过 4 位数(含 4 位数),从小数点向左右每 3 位空半格,不用“,”隔开。如 18 072. 235 71。尾数多的数字(5 位以上)和小数点后位数多的小数,宜采用 $\times 10^n$ (n 为正负整数)的写法。数字应正确地写出有效数字,任何一个数字,只允许最后一位存在误差。