

大豆蛋白基人造板胶黏剂改性技术研究进展

王海杰, 李萌萌, 关二旗, 卞科

(河南工业大学粮油食品学院; 谷物资源转化与利用省级重点实验室, 河南郑州 450001)

摘要: 绿色环保型大豆蛋白胶黏剂在人造板生产领域中具有很大的应用潜力, 但其胶接强度和耐水性能有待进一步提高。从大豆蛋白的改性原理、改性方法以及大豆蛋白胶在人造板胶黏剂中的应用等方面, 进行归纳总结, 分析研究中存在的问题, 并提出相应的发展建议。

关键词: 大豆蛋白; 改性技术; 胶黏剂; 人造板

中图分类号: TS653; TQ433 文献标识码: B 文章编号: 1001-8654 (2019) 02-0025-05

Review on R & D of Modification Technologies of Soybean Protein Adhesives for Wood-based Panels

WANG Hai-jie, LI Meng-meng, GUAN Er-qi, BIAN Ke

(Provincial Key Laboratory for Transformation and Utilization of Cereal Resource, Henan University of Technology,

College of Food Science and Technology, Zhengzhou 450001, Henan, China)

Abstract: Soybean protein adhesives are green and environmentally-friendly, which has a broad application prospect in wood-based panel manufacturing. However, strength and water resistance of the adhesives should further improve. In this paper, principles and methods of soybean protein modification technologies and application of the adhesives in wood-based panel manufacturing were reviewed and summarized. Existing problems and suggestions for future research and development were presented.

Key words: soybean protein; modification technology; adhesive; wood-based panel

大豆作为一种高蛋白质原料, 在我国东北及华北地区广泛种植。根据 Swedberg 沉降系数, 可将大豆蛋白分为伴大豆球蛋白(2S)、 β -大豆球蛋白(7S)、大豆球蛋白(11S)和二聚体球蛋白(15S)四种类型^[1], 其中 7S 和 11S 球蛋白约占总蛋白质含量的 80%。多样化的结构决定其具有多种功能, 被用于食

品、织物纤维、可食性包装膜和塑料加工业等行业^[2]; 另外, 还因其具有粘结性能, 被用于制作胶黏剂, 应用于木材、造纸、涂料等领域^[3-5]。

目前, 人造板行业使用的胶黏剂主要是以不可再生的石化原料生产的醛类胶, 该类胶具有不可降解的特点^[6], 同时在制品使用过程中会释放甲醛等有害气体^[7]。基于对可再生原料利用和环境友好型生物材料的重视, 近年来, 大豆蛋白制备胶黏剂再次成为研究的热点。与传统的“三醛”胶相比, 大豆蛋白胶具有以下优点^[5]: ① 可降解、无毒无污染, 绿色环保; ② 原料可再生且易于处理; ③ 冷压、热压工艺均适用。但由于大豆蛋白胶的胶接强度、耐水性能、产品稳定性较差以及价格较高, 其应用受

收稿日期: 2018-05-31; 修改日期: 2019-02-18

基金项目: 河南省中原学者项目“豆粕基绿色木材胶黏剂的创制”(豫科人组[2015] 2号); 河南工业大学谷物资源转化与利用省级重点实验室 2017 年度开放课题“超声波联合化学改性大豆蛋白基木材胶黏剂的研究”(PL2017007)。

作者简介: 王海杰(1991—), 女, 河南工业大学硕士研究生。

责任作者: 卞科, 男, 河南工业大学教授。

到一定限制,需对其进行改性处理,以提高大豆蛋白胶的综合性能。笔者对近年来大豆蛋白的改性原理、改性方法研究及其在人造板生产中的应用研究进行总结归纳,并指出目前研究中存在的一些问题和今后的研究重点,旨为大豆蛋白基胶黏剂性能的进一步改进及开发和应用提供参考。

1 大豆蛋白的物理改性研究

物理改性是利用加热、声波等方式,改变蛋白质高级结构和分子间聚集方式,改善其理化性质,进而达到改变其功能特性的目的^[8]。常用的改性方法包括:热改性、超声波改性、微波改性^[9]等。

物理改性大豆蛋白具有操作方便、经济环保、无毒、低能耗等优点,在木材用植物蛋白胶黏剂的研究中具有一定潜力。但物理改性仅仅改变了蛋白质的结构,没有形成新的作用力或网状结构,对胶黏剂耐水性能的改善效果不明显。因此还处于实验室研究阶段,没有广泛应用于工业生产中,需要进一步从增加胶黏剂胶接特性等方面进行深入研究。

1.1 热改性

热改性大豆蛋白是在高温条件下使蛋白质的二、三、四级结构发生改变,同时使包埋在分子内的疏水性侧链暴露于表面。暴露的侧链通过巯基(-SH)、二硫键(-S-S-)或疏水相互作用发生连接,使蛋白质发生聚集^[10],形成交联网状结构,从而提高大豆蛋白胶的粘结特性和耐水性能^[11],具有操作简便、可行性高的优点。

用单纯热改性大豆蛋白制备的胶黏剂,其耐水性能一般达不到国标要求,因此还需采用热与酸、碱等化学试剂相结合的改性方法。研究表明,经处理后大豆分离蛋白的原始球状结构遭到破坏,导致表层的氨基、羧基等活性基团数量增多,活性基团之间形成大量氢键,起到稳定的物理交联作用;同时被破坏的大豆球蛋白分子链之间重新聚合,并与交联剂发生交联反应,形成致密的网络结构,是豆胶耐水性能提高、胶接强度增强的机理^[12-13]。

1.2 超声波改性

超声波改性大豆蛋白主要利用其“声空化”作用,在水相介质中,产生的强大压力、剪切力和高温,使蛋白质分子间的氢键断裂,结构发生部分展

开,暴露出氨基酸,使大豆蛋白发生变性^[14],失去原有的生物活性,显著提高了蛋白质的溶解性和凝胶强度。

单一的超声波改性效果较差,也需要与其他化学物质进行联合改性制备胶黏剂。研究人员利用超声波协同尿素改性大豆蛋白制备胶黏剂,基于超声波波动和热能的双重作用,使蛋白质内部的二硫键、氢键等发生破坏,巯基和疏水性氨基酸侧链等暴露在分子表面,增加了蛋白质分子之间的疏水相互作用。在一定范围内,随超声波处理时间的延长,胶黏剂的胶接强度显著提高^[15]。

1.3 微波改性

在微波作用下,蛋白质分子被极化成有序分子结构,使分子内部的一些非极性基团暴露于分子表面,改变其原有的理化特性,从而有效改善大豆蛋白的溶解性和粘附性。

微波改性大豆蛋白主要产生两方面的效果:1)加热效应^[16]:物料中的极性分子在电磁场的作用下,分子相互摩擦产生热量,使大豆蛋白迅速升温、改性;2)生物效应^[17]:微波与物料中的蛋白质、酶、细菌等发生相互作用,使生物活性得到抑制或刺激,影响大豆蛋白的凝胶性。微波的热效应在胶黏剂制备中发挥主要作用,较传统的热改性,具有升温迅速的优点。研究发现,微波使蛋白质分子球状结构展开,疏水性基团暴露,提高了大豆蛋白的粘附能力,同时结构遭到破坏的蛋白质能与其他物质之间发生相互作用,形成新的网络结构,因而胶黏剂的粘结能力和耐水性能明显提高^[18]。

2 大豆蛋白的化学改性研究

化学改性是目前改性大豆蛋白制备胶黏剂的主要方法,包括碱改性、脲改性、有机溶剂改性等。

化学改性大豆蛋白较为彻底,不仅改变了蛋白质分子结构,还会与蛋白质之间或者与木材之间形成相互作用力与网状结构等,从而大大改善胶黏剂的粘结强度与耐水性能。化学改性方法操作简单、应用广泛、改性效果显著。

2.1 碱改性

碱改性大豆蛋白使用最广泛的是氢氧化钠(NaOH),NaOH会引起强烈的分子静电斥力,导致

蛋白质分子膨胀和展开,使埋藏在大豆蛋白分子内部的极性或非极性基团暴露于水环境中,提高蛋白质的溶解度以及粘结能力,改善大豆蛋白胶的胶合强度和耐水性能^[19]。

使用0.4% NaOH与脱脂大豆粉混合制备胶黏剂的研究发现^[20],NaOH破坏了蛋白质内部的氢键和范德华力,导致分子结构展开,暴露出巯基和疏水性氨基酸。部分展开的蛋白质也可以与NaOH分子的疏水部分相互作用,形成胶束状区域,使胶黏剂的耐水性能提高。

碱改性是制备大豆蛋白胶最常用的改性方法之一,成本低、改性效果好,同时研究发现,与其他试剂进行混合改性的效果更好。如:在碱降解处理大豆蛋白的基础上,配合使用尿素、十二烷基苯磺酸(SDBS)等,对大豆蛋白胶进一步改性,胶合强度得到改善。

2.2 脲改性

脲改性的主要原理是,尿素、盐酸胍等改性剂具有氢原子和氧原子,可以与蛋白质多肽链上的羟基相互作用,使蛋白质分子内的氢键断裂、聚合体展开,增强大豆胶的胶合特性。但脲改性大豆蛋白需要合适的浓度。浓度过高时,尿素、盐酸胍等改性剂会打断水的氢键结构,水结构遭到破坏后,成为改性剂的溶剂,导致大豆蛋白分子内部过度的展开和增溶,进而导致蛋白质的二级结构减少,胶黏剂胶合性能降低^[21]。

研究发现,使用不同浓度的尿素和盐酸胍、三聚氰胺-脲甲醛(MUF)树脂等改性大豆蛋白^[22-23],使蛋白质的二级结构展开,暴露出较多的疏水性氨基酸,导致溶解度下降,黏度上升,粘附作用增强,使胶黏剂的耐水性能显著提高;同时变性的大豆蛋白与化学试剂间形成了较多的-CH₂-基团,增加了胶黏剂的交联密度,提高其耐水性能。

使用脲改性大豆蛋白制备胶黏剂的胶合强度与耐水性能较好,但是比三醛胶成本高,需要考虑在保持胶合强度与耐水性能的前提下降低成本。

2.3 有机溶剂改性

有机溶剂改性大豆蛋白会改变介质的介电常数和稳定蛋白质结构的静电力,同时非极性溶剂的疏水基团可以渗透到大豆蛋白质的内部,改善其疏水

性,从而提高大豆蛋白胶的粘结强度和耐水性能^[24]。该方法操作简单、改善效果明显,既可单独使用,也可以与其他改性方法联合使用。

研究发现,以甲醇、十二烷基磺酸钠、尿素为原料,联合改性大豆蛋白制作胶黏剂,甲醇能使大豆蛋白的二级结构发生展开,暴露出更多的极性基团。随着甲醇含量增加,胶黏剂的粘结强度呈先增后降的趋势,以甲醇加量为总质量分数的15%时,胶合板的干、湿剪切强度较好;改性后的大豆蛋白玻璃化转变温度降低,使制板热压温度降低^[25]。

2.4 表面活性剂改性

用于改性大豆蛋白的表面活性剂有:十二烷基磺酸钠(SDS)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)。

作为蛋白质疏水区和亲水环境的媒介物质,表面活性剂可以阻断豆蛋白分子内部的疏水相互作用,使非极性基团暴露于介质中,并与表面活性剂的疏水部位相互作用,形成胶束团、增加疏水性^[26];同时,在热压过程中,胶中更多的非极性基团与木材表面相互作用^[27],提高胶黏剂的耐水性能。

目前使用表面活性剂改性大豆蛋白制备胶黏剂的应用较为广泛,也有采用与其他交联剂、固化剂等联合,制备性能优异的胶黏剂。

2.5 接枝共聚改性

大豆蛋白分子的多肽链上有大量的羟基、氨基等亲核基团,通过接枝共聚改性,可使亲核基团与改性剂上的羧基、羰基等亲电基团发生相互作用,使大豆蛋白分子间的作用力减弱、蛋白质分子变性、疏水基团及其他活性反应基团暴露^[28]。通过接枝反应引入了活性较强的反应基团,制备的大豆胶在热压过程中,木材与胶黏剂之间更容易形成粘性较强的三维网状结构,同时可以阻碍水分子渗入到胶层,增强胶黏剂的耐水性能,提高粘结强度^[29]。

接枝共聚改性大豆蛋白的化学试剂有:聚酰胺(PADA)、马来酸酐(MA)、丙烯酸酯和2-辛烯-1-基琥珀酸酐(OSA)^[29-31]等。

聚酰胺和马来酸酐改性大豆蛋白的机理是,蛋白质分子多肽链与反应物功能性基团之间接枝共聚发生交联,形成水分子较难穿透的网络结构,从而提高胶黏剂的耐水性能;OSA改性大豆蛋白,主要通过氨基与羟基之间的反应,将其酸酐基团移植到

大豆蛋白上。变性后的大豆蛋白与交联剂反应,形成共价键,增加交联度,从而提高大豆蛋白胶的胶合特性。

使用接枝共聚改性大豆蛋白制备的胶黏剂,其湿胶合强度一般在 1.5~2.8 MPa 之间,远高于国标对 II 类人造板的要求。

2.6 与合成树脂共混或共聚

将大豆蛋白与合成树脂乳液共混或共聚改性,是提高大豆蛋白胶胶合强度和耐水性能的一种相对简单且有效的方法,主要有醛系树脂、环氧树脂、多氨基聚合物等,这些物质为大豆蛋白提供了优良的三维网状结构。

水解大豆粉分别与酚醛树脂和脲醛树脂预聚液共聚的对比研究发现^[32],酚醛通过与蛋白质水解液中的游离氨基发生加成反应,可连接到蛋白分子链上,并且小分子量的树脂改性效果优于大分子量树脂,表现出较好的胶合特性。

需要注意的是,考虑到生物基木材胶黏剂的环保特性,在改性过程中应尽量减少甲醛、苯酚类物质的使用;如果与环氧树脂、聚氨酯等非醛系合成树脂共混或共聚,需在保证胶黏剂胶合强度和耐水性能的前提下,兼顾成本。

2.7 仿生改性

海洋生物可以依靠自身分泌的胶液紧密地附着在无任何处理的、表面凹凸不平的表面上,且具有很高的抗生物降解特性,因此采用海洋贝类特有的反应基团(如多巴胺),进行大豆蛋白改性和优化^[33],可制成粘结强度高、耐水性能好的胶黏剂。

将多巴胺通过自身氨基接枝到大豆蛋白上,使大豆蛋白具有与海洋贝类相似的酚羟基官能团,改性大豆蛋白结构上酚羟基的数量决定了胶的耐水性能^[34]。使用具有多巴胺类似结构的、含有酚羟基基团的化学试剂改性大豆蛋白,得到的木材用胶黏剂的湿剪切强度可达到 4 MPa 左右^[35]。

3 存在问题及展望

国内大豆蛋白基人造板胶黏剂的研究起步较晚,制备技术还不成熟,主要存在以下问题:

1) 大豆蛋白胶在使用过程中性能不稳定,同一批次胶黏剂制备胶合板的胶合强度标准偏差大。

2) 大豆蛋白胶黏度大,影响其涂覆性能以及在木单板表面的渗透性,因而影响板材的胶合强度。

3) 大豆蛋白胶的耐腐性能低于合成种类胶,易发生霉变,影响人造板的使用期限。

4) 现阶段研究主要集中在大豆蛋白胶的剪切强度和耐水性能等方面,缺少对其粘结机理的探究。

5) 大豆蛋白胶的研究大多停留在实验室阶段,大规模的生产应用较少。

针对大豆蛋白胶发展存在的问题,建议后续应从以下几个方面开展研究:

1) 将豆粕粉与化工类胶黏剂复合制备胶黏剂,使大豆蛋白与化工类胶进行交联,形成网状结构,提高其粘结强度和耐水性能。

2) 添加淀粉、木质素、高粱木质素等材料,提高大豆蛋白胶的胶接强度和耐水性能^[36]。

3) 通过添加抗菌剂,如硫酸铜、亚硝酸钠、山梨酸钾^[37]等,研究延长大豆蛋白胶储存期和使用周期的方法。

4) 探究大豆蛋白胶在冷压条件下仍具有较高耐水性的特性也是未来的研究方向之一。

5) 在保证胶黏剂各项性能指标的前提下,降低成本,拓展其应用范围。

参考文献:

- [1] Nishinari K, Fang Y, Guo S, et al. Soy proteins: A review on composition, aggregation and emulsification[J]. Food Hydrocolloids, 2014, 39(2): 301-318.
- [2] 郑环宇, 许慧, 黄艳玲, 等. 大豆蛋白在非食品用途中的应用与研究现状[J]. 大豆科技, 2009(6): 51-56.
- [3] TIAN H, GUO G, FU X, et al. Fabrication, properties and applications of soy-protein-based materials: A review [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 120: 475-490.
- [4] 郑环宇, 许慧, 黄艳玲, 等. 大豆蛋白在非食品用途中的应用与研究现状[J]. 大豆科技, 2009(6): 51-56.
- [5] Su J F, Huang Z, Yuan X Y, et al. Structure and properties of carboxymethyl cellulose/soy protein isolate blend edible films crosslinked by Maillard reactions[J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 79(1): 145-153.
- [6] 林巧佳, 陈奶荣, 郑培涛, 等. 脱脂豆粕制备大豆基胶黏剂的研究进展[J]. 福建林学院学报, 2016, 36(3): 266-271.
- [7] Favi P M, Yi S, Lenaghan S C, et al. Inspiration from the natural world: from bio-adhesives to bio-inspired adhesives[J]. Journal of Adhesion Science & Technology, 2014, 28(3-4): 290-319.
- [8] Osako Y, Matsudomi N, et al. Changes in the emulsifying and foaming properties of proteins during heat denaturation[J]. Agricultural & Biological Chemistry, 2014, 47(1): 33-37.

- [9] Crowe T W, Johnson L A. Twin-screw extrusion texturization of extruded-expelled soybean flour[J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2001, 78(8): 781-786.
- [10] R Y Yada. Proteins in food processing[J]. *International Dairy Journal*, 2006, 16(5): 497-498.
- [11] 张冰寒, 张雷鹏, 范铂, 等. 微波辅助酸热改性对大豆分离蛋白结构及胶粘剂性能的影响[J]. *中国胶粘剂*, 2017(6): 1-5.
- [12] 张雷鹏, 范铂, 张跃宏, 等. 酸热处理对大豆蛋白胶粘剂结构和性能的影响[J]. *中国胶粘剂*, 2015(8): 18-21.
- [13] 张冰寒, 范铂, 高振华. 亚硫酸钠辅助热改性对大豆蛋白胶粘剂结构与性能的影响[C]//2016 中国国际粘接技术大会论文集. 西安: 北京粘接学会, 2016: 583-588.
- [14] Zhang P, Hu T, Feng S, et al. Effect of high intensity ultrasound on transglutaminase-catalyzed soy protein isolate cold set gel[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2016, 29: 380-387.
- [15] 隋宁, 杨光, 杨波. 超声波对纸版用大豆蛋白胶粘剂性能的影响[J]. *北京化工大学学报(自然科学版)*, 2010, 37(5): 115-119.
- [16] 杨会丽, 马海乐. 超声波对大豆分离蛋白物理改性的研究[J]. *中国酿造*, 2009, 28(5): 24-27.
- [17] 罗志刚, 杨连生. 微波辐射技术在食品工业中的应用[J]. *粮油加工与食品机械*, 2002(5): 29-31.
- [18] 卞科, 陶平平, 崔贵金, 等. 微波改性大豆蛋白制备啤酒标签胶的研究[J]. *粮食与饲料工业*, 2011, 12(8): 21-24.
- [19] 朱娴, 刘芹, 高小超, 等. 大豆蛋白胶粘剂的改性研究进展[J]. *中国胶粘剂*, 2015(6): 49-53.
- [20] Mo X, Sun X, Wang D. Thermal properties and adhesion strength of modified soybean storage proteins[J]. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 2004, 81(4): 395-400.
- [21] 桂成胜, 刘小青, 吴嶙, 等. 大豆基木材胶黏剂及其产业化应用[J]. *木材工业*, 2014, 28(2): 31-35.
- [22] Nordqvist P, Khabbaz F, Malmström E. Comparing bond strength and water resistance of alkali-modified soy protein isolate and wheat gluten adhesives[J]. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 2010, 30(2): 72-79.
- [23] Qiang G, Shi S Q, Zhang S, et al. Soybean meal-based adhesive enhanced by MUF resin[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 125(5): 3676-3681.
- [24] 刘军霞, 曾念, 谢建军, 等. 乙醇/尿素复合改性大豆分离蛋白胶粘剂的研究[J]. *中国胶粘剂*, 2013(12): 41-45.
- [25] 刘慧, 张蕾, 张晓涛, 等. 甲醇联合改性大豆蛋白胶粘剂的研究[J]. *大豆科学*, 2017, 36(3): 447-451.
- [26] 雷文. 国内大豆胶粘剂的改性研究进展[J]. *大豆科学*, 2011, 30(2): 328-332.
- [27] Huang W, Sun X. Adhesive properties of soy proteins modified by sodium dodecyl sulfate and sodium dodecylbenzene sulfonate[J]. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 2000, 77(7): 705-708.
- [28] 王勇, 邓腊云, 范友华, 等. 大豆基木材胶黏剂改性研究进展[J]. *广西林业科学*, 2016, 45(4): 426-430.
- [29] Doroteja Vnučec, Kutnar A, Andreja Goršek. Soy-based adhesives for wood-bonding—a review[J]. *Journal of Adhesion Science & Technology*, 2016, 31(8): 1-22.
- [30] Gui C, Liu X, Wu D, et al. Preparation of a new type of polyamidoamine and its application for soy flour-based adhesives[J]. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 2013, 90(2): 265-272.
- [31] 庞久寅, 王发鹏, 沈文豪, 等. 大豆蛋白-丙烯酸酯复合胶黏剂的研究[J]. *林产工业*, 2013, 40(1): 25-27.
- [32] 吴志刚, 雷洪, 杜官本, 等. 刨花板用大豆蛋白基胶黏剂的研究[J]. *浙江农林大学学报*, 2016, 33(1): 172-176.
- [33] Qi G, Li N, Wang D, et al. Physicochemical properties of soy protein adhesives modified by 2-octen-1-ylsuccinic anhydride[J]. *Industrial Crops & Products*, 2013, 46: 165-172.
- [34] Rzepecki L M, Waite J H. DOPA Proteins: Versatile varnishes and adhesives from marine fauna[M]. *Bioorganic Marine Chemistry*. Springer Berlin Heidelberg, 1991: 119-148.
- [35] Liu Y, Li K. Chemical modification of soy protein for wood adhesives[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2015, 23(13): 739-742.
- [36] Xiao Z, Li Y, Wu X, et al. Utilization of sorghum lignin to improve adhesion strength of soy protein adhesives on wood veneer[J]. *Industrial Crops & Products*, 2013, 50(4): 501-509.
- [37] 陈奶荣, 赖玉春, 林巧佳. 不同防腐剂对大豆胶黏剂防腐性能的影响[J]. *森林与环境学报*, 2009, 29(1): 53-56.

(责任编辑 孟凡丹、向琴)

《地采暖用木质地板》等标准宣贯会即将举办

由全国人造板标准化技术委员会归口管理的 GB/T 20238-2018《木质地板铺装、验收和使用规范》和 LY/T 2880-2017《浸渍纸层压定向刨花板地板》已颁布实施, LY/T 1700-2018《地采暖用木质地板》已颁布(2019年5月1日开始实施)。这3项标准的制修订和颁布实施,对规范木地板的生产和销售、保证产品质量以及维护消费者利益,将发挥重要作用。

为确保新标准的顺利贯彻及精准实施,全国人造板标准化技术委员会定于2019年3月27—29日,在江苏常州市(奥体明都国际饭店),进行上述3项标准的宣贯培训,同期开展中国木竹产业企业产销

监管链(COC)认证国家标准与认证管理体系研讨。

特邀木质地板相关标准负责起草人、地板铺装经验丰富的一线技术人员以及COC认证国家标准起草人和相关专家进行标准解读、培训,解读木地板行业现状及发展趋势,研讨木材工业产销监管链认证工作,以推动木竹产业原料和产品绿色化,深化中国木竹产业企业产销监管链(COC)认证工作。

会务咨询:

全国人造板标准化技术委员会秘书处 李晓玲
电话: 010-6288 9408; 1851 381 6182
邮箱: lixiaol@caf.ac.cn