



引用格式: 鲍志宁, 甘祥武, 邓均尹, 等. 高通量测序分析合生元制剂对人体肠道菌群组成的影响[J]. 轻工学报, 2019, 34(6): 1-8.

中图分类号: Q935 文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.2096-1553.2019.06.001

文章编号: 2096-1553(2019)06-0001-08

# 高通量测序分析合生元制剂对人体肠道菌群组成的影响

Effect of synbiotic preparation on gut microbiota in human evaluated by high-throughput sequencing

鲍志宁, 甘祥武, 邓均尹, 吕思行

BAO Zhining, GAN Xiangwu, DENG Junyin, LYU Sixing

广州市微生物研究所, 广东 广州 510663

Guangzhou Institute of Microbiology, Guangzhou 510663, China

**摘要:**通过健康成年人连续服用 HZB-1 合生元制剂对其肠道菌群进行干预, 利用高通量测序技术对干预前后受试人员肠道菌群结构进行分析, 探究服用 HZB-1 合生元制剂对人体肠道菌群组成的影响. 结果表明: 采用 HZB-1 合生元制剂干预后, 受试人员肠道菌群的丰富度、多样性均有明显改善; 在“门”水平上, 受试人员肠道菌群丰度明显增加, 其中厚壁菌门 (*Firmicutes*) 占比增高, 放线菌门 (*Actinobacteria*) 和变形菌门 (*Proteobacteria*) 存在一定的动态平衡; 在“属”水平上, 布劳特氏菌属 (*Blautia*)、柔嫩梭菌属 (*Faecalibacterium*)、吉米菌属 (*Gemmiger*) 等有益菌群丰度明显增加, 而嗜血杆菌属 (*Haemophilus*)、*Parasutterella* 菌属等有害菌属丰度明显降低. 这表明, 合生元制剂的摄入, 对肠道菌群结构起到有益的调节作用.

## 关键词:

肠道菌群; 合生元制剂; 高通量测序技术

## Key words:

gut microbiota; synbiotic preparation; high-throughput sequencing

收稿日期: 2019-07-23

基金项目: 广州市珠江新星专项项目(201806010070)

作者简介: 鲍志宁(1983—), 女, 山东省烟台市人, 广州市微生物研究所高级工程师, 博士, 主要研究方向为食品生物技术.

**Abstract:** To explore the changes of intestinal microbiota in healthy human by oral HZB-1 synbiotic, the intestinal flora belong intervention was amplified by high-throughput sequencing, ensuring the effect of synbiotic preparation. The experiment showed that the abundance and diversity of the intestinal microbiota of the subjects were significantly improved. At the "gate" level, the abundance of intestinal microbiota increased significantly and the proportion of Firmicutes increased. There was a certain dynamic balance between *Actinobacteria* and *Proteobacteria*. At the "genus" level, the abundance of beneficial bacteria such as *Blautia*, *Faecalibacterium* and *Gemmiger* increased significantly, while the abundance of harmful bacteria such as *Haemophilus* and *Parasutterella* reduced significantly. This indicated that the intake of synbiotic preparation played a beneficial role in regulating the structure of gut microbiota.

## 0 前言

健康人群肠道内存在种类繁多、结构与功能多样的微生物,其中有益微生物、有害微生物、中性微生物的种类和数量长期处在动态平衡的状态.研究发现,当肠道内有益菌减少、有害菌增多,肠道菌群的多样性与稳定性将被破坏,宿主会出现腹泻、过敏、炎症等肠道疾病甚至肥胖、抑郁等非肠道疾病<sup>[1-3]</sup>.临床上有越来越多的医案证明,益生菌对急性腹泻、过敏、特异性湿疹等疾病有较好的预防或治疗效果.欧洲儿科胃肠病学、肝病学和营养协会建议使用鼠李糖乳杆菌 LGG 预防儿童腹泻<sup>[4]</sup>;婴儿双歧杆菌 Binf 能够缓解贝类引起的过敏反应<sup>[5]</sup>;乳杆菌 F19 能够预防断奶期间的湿疹反应<sup>[6]</sup>;低聚果糖、低聚半乳糖、菊粉等益生元,能够刺激肠道菌群中益生菌的繁殖,并能抑制部分有害梭菌的增殖<sup>[7]</sup>;日常分别补充益生菌或益生元,均可有效实现对一系列疾病或生理异常的膳食干预和预防<sup>[8-9]</sup>.目前市场上含益生菌的产品多为合生元制剂(益生菌+益生元),但有关合生元制剂对人体肠道菌群结构调节能力的研究较少<sup>[10]</sup>.

基于 Illumina MisSeq 测序平台的高通量测序技术是一种高效的生物学研究手段,其对自然状态下的微生物群落研究较为有效,特别是对于某些生境中的非可培养微生物,高通量测序技术具有其他技术无法比拟的优势,其处理样本大、数据挖掘程度深,采用该技术能够更为

全面、准确地对肠道菌群的结构和多样性进行分析<sup>[11-13]</sup>.鉴于此,本实验拟选取若干健康成年人连续服用 HZB-1 合生元制剂对其肠道菌群进行干预,借助高通量测序技术对干预前后受试人员肠道菌群结构进行分析,根据干预前后肠道菌群结构差异的变化,考察服用 HZB-1 合生元制剂对人体肠道菌群组成的影响,探究合生元制剂对肠道菌群的调节作用及干预显著的相关菌属,以期为特定人群生产个性化的复合益生菌制剂提供参考.

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

HZB-1 合生元制剂(干酪乳杆菌 LCA05,嗜酸乳杆菌 LAC12,乳双歧杆菌 BAN01,三菌株的活菌比例为 1:1:1,  $3.0 \times 10^{12}$  CFU/颗, 2 g/颗),由广东省微生物种质资源库制备;成人肠道微生态检测试剂盒,深圳弘睿康生物科技有限公司产;低聚果糖、水苏糖,量子高科生物股份有限公司产.

### 1.2 仪器与设备

752N 紫外分光光度计,上海仪电分析仪器有限公司产;SMART 生物显微镜,重庆奥特光学仪器有限公司产;LRH-250 生化培养箱,上海一恒科学仪器有限公司产;HHS-2 恒温水浴锅,上海浦东荣丰科学仪器有限公司产;PHS-3C pH 计,上海仪电科学仪器股份有限公司产;5427R 低温高速冷冻离心机,德国

Eppendorf 产; Verti96 PCR 仪, 美国 ABI 产; Colibri 超微量核酸分光光度计, 德国 Berthold 产。

### 1.3 实验方法

**1.3.1 受试人员的样本采集** 本实验所用样本采集自中国, 涵盖山东、杭州、广州三地, 受试人员年龄为 30 ~ 57 岁。对受试人员的要求是: 在开始实验的前两个星期内未发生任何疾病; 实验期间未使用抗生素等药物且无接受治疗的情况; 之前 3 个月内未参与其他实验研究。

在 2018 年 7 ~ 8 月期间, 选取 6 名受试人员, 其中男性 4 人、女性 2 人。受试人员均需保持饮食和睡眠正常且无限制, 每日服用 HZB - 1 合生元制剂 2 颗, 进行 4 周的肠道菌群干预; 干预期间记录饮酒、服药、排便、旅行等特殊情况。在干预前和干预后分别统一采集受试人员粪便 1 次, 即为本实验样本。按照取样受试人员和时间的不同对样本进行编号 (H1\_Bef, H1\_Aft, H2\_Bef, H2\_Aft, H3\_Bef, H3\_Aft, H4\_Bef, H4\_Aft, H5\_Bef, H5\_Aft, H6\_Bef, H6\_Aft), 以示区分。

**1.3.2 样本总 DNA 的提取和高通量测序** 对采集到的样本进行总 DNA 提取和 16S rRNA 基因测序<sup>[14-15]</sup>。使用无菌棉签挑取粪便样本于收集管中, 搅拌混匀, 采用 QIAamp 粪便细菌基因组 DNA 分离试剂盒进行总 DNA 提取, 实验步骤参照试剂盒说明书操作, 提取的 DNA 于 -20 °C 温度下保存。将 HS Reagent 与 HS Buffer 按体积比 1 : 200 配制成检测工作液, 取 20 μL 提取的样本 DNA, 加入 180 μL 检测工作液, 轻轻混匀后于室温下孵育 2 min, 采用 Qubit® dsDNA HS Assay Kit 试剂盒检测 DNA 的浓度和质量, 合格样本 DNA 质量 ≥ 3 μg, OD206/OD280 为 1.8 ~ 2.2。

针对细菌 16S rDNA V3 - V4 区进行特异性扩增<sup>[16-17]</sup>。采用引物 341F (5'-CCTACGGGNGGCWGCAG-3') 和 806R (5'-GGACTACHVGGGTATCTAAT-3') 进行 PCR 扩增, 将得到的 PCR 产物构建 MiSeq 测序文库,

通过 2 × 300 配对末端 PE 的结构进行测序, 并分析每条序列信息, 质控去除不符合要求的测序结果, 将有效测序的最终结果用于分析样本肠道菌群多样性。

**1.3.3 样本肠道菌群多样性分析** 将测序得到的原始数据经 UCHIME 软件进行拼接和质控, 得到高质量的序列并对其进行嵌合体过滤, 最后采用 QIIME1.9.1 软件进行 OTUs (operational taxonomic units) 聚类。根据 97% 的相似性水平划分分类操作单元 (OTU), 利用 Greengenes databases 数据库对获得的序列进行聚类分析。通过对 OTUs 聚类分析进行物种注释、多样性分析、主坐标分析, 反映各个样本在不同分类水平上的差异, 计算样本肠道菌群的多样性, 确定测序深度是否有效地覆盖了肠道菌群的实际菌株<sup>[18-19]</sup>。

## 2 结果与分析

### 2.1 服用 HZB - 1 合生元制剂对肠道菌群多样性的影响

表 1 为样本测序分析结果, 图 1 为样本稀释曲线。由表 1 和图 1 可知, 随着测序序列的增加, 有效 OTU 数目逐渐趋于平缓, 表明本次测序基本涵盖了各样本中的肠道微生物群落。

采用 SHAMAN 统计方法对各样本中肠道微生物的丰富度和均匀度进行分析<sup>[20-21]</sup>, 结果

表 1 样本测序分析结果

组别	原始序列	有效序列	有效 OTU
H1_Bef	56 313	23 008	570
H1_Aft	80 549	42 241	686
H2_Bef	70 100	53 133	444
H2_Aft	77 672	42 294	628
H3_Bef	71 705	56 420	395
H3_Aft	67 394	37 343	541
H4_Bef	48 567	34 468	415
H4_Aft	74 268	35 209	482
H5_Bef	77 913	55 942	671
H5_Aft	69 099	47 925	571
H6_Bef	70 483	50 060	556
H6_Aft	30 564	18 891	750

见表2. 样本的多样性指数可以反映受试人员肠道菌群的丰富度、多样性和均匀度, 其中, Chao1 指数值是对样本中菌群物种总数的评估, 其数值越大, 表明样本物种丰富度越高. 6名受试人员经干预后的 Chao1 指数值均比干预前的数值高, 表明采用 HZB-1 合生元制剂干预后, 受试人员的肠道菌群丰富度均增高了. Simpson 和 Shannon 指数值越大, 表明群落多样性越高. 除 H5\_Aft 肠道菌群多样性并未得到有效改善外, 其余受试人员在干预后肠道菌群多样性均有所提高. 不同受试人员的肠道菌群在干预前后存在明显差异, 采用 HZB-1 合生元制剂干预后, 受试人员肠道菌群的丰富度、多样性均有

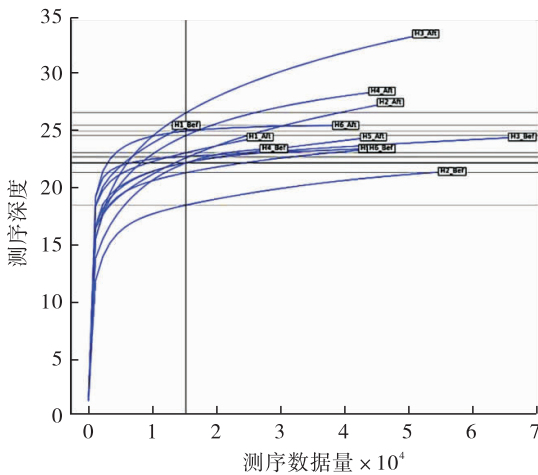


图1 样本稀释曲线

Fig. 1 Rarefaction curve analysis of samples

明显改善, 而改善幅度的差异可能与其生活方式有关.

通过 PCoA 主坐标分析可以研究数据的相似性与差异性, 图2 为样本肠道菌群“属”水平的 PCoA 主坐标分析结果. 由图2 可知, PC1 为第一主成分, 其对总菌群代表性的贡献率为 54.2%; PC2 为第二主成分, 其对总菌群代表性的贡献率为 16.4%. 由图2a) 可知, 干预前后受试人员肠道菌群样本的聚类出现分离, 表明干预前后受试人员的肠道菌群出现差异. 由图2b) 可知, 干预前后受试人员之间的肠道菌群组成存在一定的相似性, H3\_Bef, H5\_Bef, H6\_Bef 与 H2\_Bef 在图中距离接近, 表明四者肠道菌群组成相似, 其中, 干预前后 H2 的肠道菌群组成差异极为明显.

## 2.2 服用 HZB-1 合生元制剂对肠道菌群组成的影响

根据样本测序结果, 本实验在“门”“属”分类水平上对肠道菌群的组成进行了分析. 图3 为受试人员肠道菌群在“门”水平上的差异. 由图3 可知, 在“门”分类水平上, 服用 HZB-1 合生元制剂干预前, 6 名受试人员肠道菌群的相关菌株丰度虽存在一定的差异, 但其肠道菌群均主要由拟杆菌门 (*Bacteroidetes*)、厚壁菌门 (*Firmicutes*)、变形菌门 (*Proteobacteria*) 细菌构

表2 受试人员肠道菌群丰富性与多样性分析结果

Table 2 Richness and diversity analysis results of gut microbiota of the subjects

组别	Alpha	Chao1	Observed species	Shannon	Simpson	Inv. Simpson
H1_Bef	570	791.478 3	30	4.250 9	0.971 6	35.206 3
H1_Aft	615	1 443.876 7	29	4.758 0	0.980 6	51.678 4
H2_Bef	345	408.551 7	26	3.381 8	0.917 7	12.151 6
H2_Aft	502	760.548 4	31	4.016 8	0.954 4	21.911 2
H3_Bef	271	455.117 6	28	2.694 1	0.856 9	6.987 6
H3_Aft	411	467.073 2	37	3.332 3	0.918 5	12.264 8
H4_Bef	390	565.250 0	24	4.109 6	0.968 8	32.017 7
H4_Aft	387	589.862 1	30	3.715 2	0.943 9	17.835 8
H5_Bef	546	744.139 5	28	4.175 7	0.966 3	29.646 7
H5_Aft	453	782.200 0	29	3.423 2	0.910 1	11.122 6
H6_Bef	409	379.243 2	28	3.759 0	0.957 5	23.527 1
H6_Aft	586	566.557 7	32	4.113 5	0.967 8	31.029 7

成;服用 HZB - 1 益生元制剂干预后,6 名受试人员在“门”水平上的菌群丰度明显增加,且厚

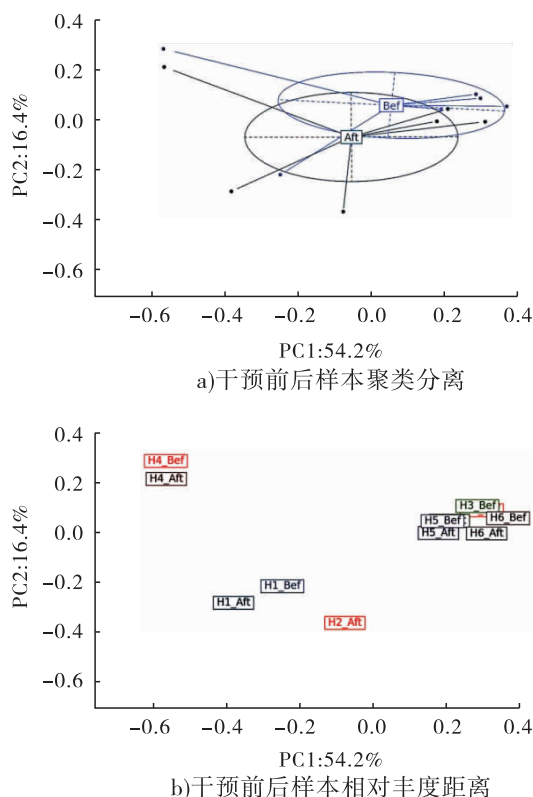


图 2 样本肠道菌群“属”水平的 PCoA 主坐标分析结果

Fig. 2 PCoA analysis of the "genus" leve of gut microbiota of samples

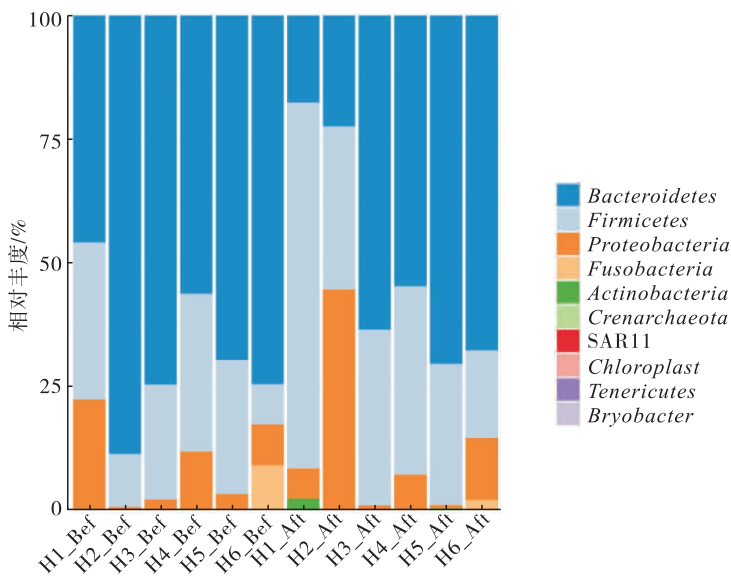


图 3 受试人员肠道菌群在“门”水平上的差异

Fig. 3 The differences in the "gate" level of gut microbiota of the subjects

壁菌门占比均有一定程度的增高,这可能与 HZB - 1 合生元制剂中干酪乳杆菌、植物乳杆菌为厚壁菌门细菌且存在一定的调整肠道菌群结构的功能有关. 本实验服用的 HZB - 1 合生元制剂中存在乳双歧杆菌,其属于放线菌门 (*Actinobacteria*),具有一定的增强肌体免疫力的能力和改善肠道菌群结构的功能. 对比 6 名受试人员肠道中的放线菌门占比发现, H1\_Aft, H4\_Aft 和 H5\_Aft 肠道菌群中的放线菌门占比上升, H2\_Aft, H3\_Aft 和 H6\_Aft 肠道菌群中的放线菌门占比下降,与之相应的是 H1\_Aft, H4\_Aft 和 H5\_Aft 肠道菌群中的变形菌门占比下降, H2\_Aft, H3\_Aft 和 H6\_Aft 肠道菌群中的变形菌门占比上升. 变形菌门是分布最为广泛的一门细菌,大量常见的病原菌均属于该门. 本次实验结果显示,这两种菌群在肠道环境中可能存在某种平衡,可以在后续实验中进一步挖掘发现.

图 4 为受试人员肠道菌群在“属”水平上的差异,图 5 为受试人员肠道菌群的相对丰度分布热图. 由图 4 和图 5 可知,在“属”分类水平上,6 名受试人员在服用 HZB - 1 合生元制剂干

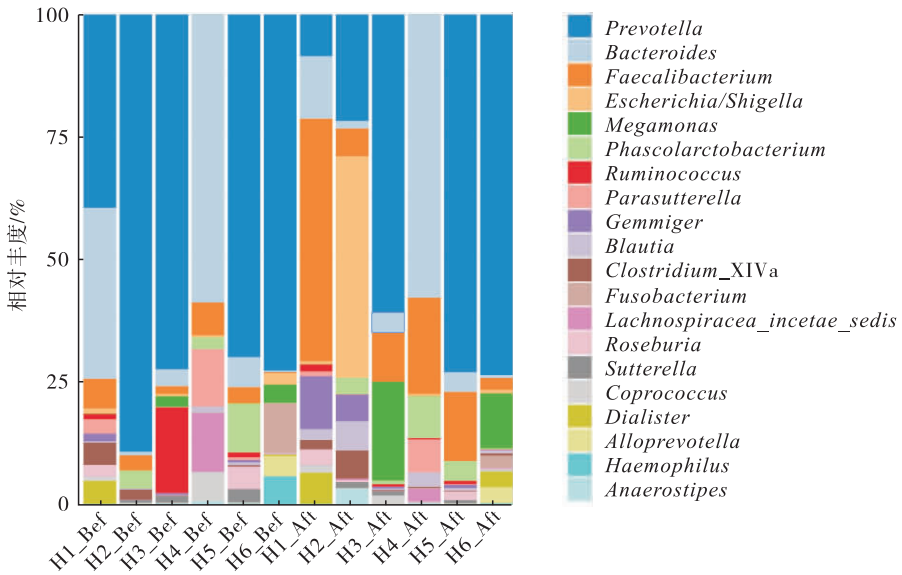


图4 受试人员肠道菌群在“属”水平上的差异

Fig. 4 The differences in the "gate" level of gut microbiota of the subjects

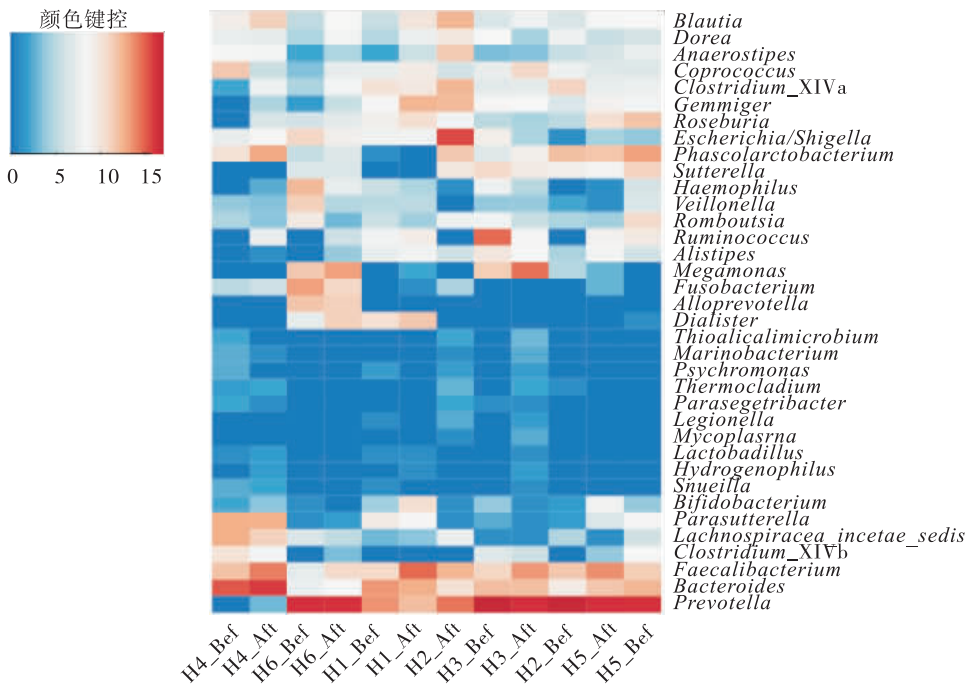


图5 受试人员肠道菌群的相对丰度分布热图

Fig. 5 The heatmap of relative abundance of gut microbiota of the subjects

干预前后的肠道菌群结构都存在极为明显的差异,且干预后菌群种属的相对丰度明显提高,其中普雷沃菌属(*Prevotella*)和拟杆菌属(*Bacteroides*)为核心菌株,这与健康成年人的肠道菌群结构吻合.在服用 HZB-1 合生元制剂干预后,6 名受试人员肠道菌群中的布劳特氏菌属

(*Blautia*)、柔嫩梭菌属(*Faecalibacterium*)、吉米菌属(*Gemmiger*)丰度均有明显增加,而嗜血杆菌属(*Haemophilus*)、*Parasutterella* 菌属丰度均明显降低.研究发现,布劳特氏菌属能够显著提升肠道短链脂肪酸的含量、清除肠道内气体,柔嫩梭菌属能够增加丁酸盐含量、明显改善肠道

炎症,吉米菌属对肠道中丁酸盐的含量也有一定的影响<sup>[22-23]</sup>;而嗜血杆菌属为常见临床致病菌,能引起原发性化脓感染和严重的继发感染,*Parasutterella* 菌属能诱导肥胖并促使菌群失调<sup>[24-25]</sup>。

### 3 结论

本文选择 6 名健康成年人连续服用 HZB-1 合生元制剂进行 4 周的肠道菌群干预,通过高通量测序分析干预前后其肠道菌群结构的变化.结果表明:虽然本实验中存在一定的个体差异,但依然可以发现,受试人员肠道菌群均主要由拟杆菌门(*Bacteroidetes*)、厚壁菌门(*Firmicutes*)、变形菌门(*Proteobacteria*) 细菌构成;采用 HZB-1 合生元制剂干预后,受试人员肠道菌群的丰富度、多样性均有明显改善;在“门”水平上,受试人员肠道菌群丰度明显增加,其中厚壁菌门(*Firmicutes*) 占比增高,放线菌门(*Actinobacteria*) 和变形菌门(*Proteobacteria*) 存在一定的动态平衡;在“属”水平上,布劳特氏菌属(*Blautia*)、柔嫩梭菌属(*Faecalibacterium*)、吉米菌属(*Gemmiger*) 等有益菌群的丰度均有明显增加,而嗜血杆菌属(*Haemophilus*)、*Parasutterella* 菌属等有害菌属的丰度均明显降低.该合生元制剂的摄入对肠道菌群具有良好的改善作用,能够提高肠道菌群结构中的菌群多样性,抑制肠道有害菌,促进有益菌的增殖.该实验通过高通量测序技术和生物信息学分析初步确定了 HZB-1 合生元制剂具有的肠道菌群益生作用,未来希望对具有更多特征性的受试人群进行干预和测试,以更深入地发现和研究合生元产品的功能性特征。

### 参考文献:

- [1] SEKIROV I, RUSSELL S L, ANTUNES L C M, et al. Gut microbiota in health and disease [J]. *Physiol Rev*, 2010, 90: 859.
- [2] 胡乐义,王巧民,姜彬言,等. 肠易激综合征患者肠道菌群的变化及意义 [J]. 安徽医科大学学报, 2012, 47(1): 86.
- [3] 孙勇,丁彦青. 溃疡性结肠炎患者肠道菌群与病理变化关系的探讨 [J]. 现代消化及介入治疗, 2009, 14(1): 26.
- [4] HOJSAK I, SZAJEWSKA H, CANANI R B, et al. Probiotics for the prevention of nosocomial diarrhea in children [J]. *J Pediatr Gastroenterol Nutr*, 2018, 66(1): 3.
- [5] FU L, SONG J, WANG C, et al. Bifidobacterium infantis potentially alleviates shrimp tropomyosin-induced allergy by tolerogenic dendritic cell-dependent induction of regulatory T cells and alterations in gut microbiota [J]. *Front Immunol*, 2017(8): 1536.
- [6] WEST C E, HAMMARSTRÖM M L, HERNELL O. Probiotics during weaning reduce the incidence of eczema [J]. *Pediatr Allergy Immunol*, 2009, 20(5): 430.
- [7] MACFARLANE S, CLEARY S, BAHRAM B, et al. Synbiotic consumption changes the metabolism and composition of the gut microbiota in older people and modifies inflammatory processes: a randomised, double-blind, placebo-controlled crossover study [J]. *Aliment Pharmacol Ther*, 2013, 38: 804.
- [8] ESPLEY R, BUTTS C, LAING W, et al. Dietary flavonoids from modified apple reduce inflammation markers and modulate gut microbiota in mice [J]. *The Journal of Nutrition*, 2014, 144(2): 146.
- [9] SATOKARI R, VAUGHAN E, FAVIER F, et al. Diversity of *Bifidobacterium* and *Lactobacillus* spp. in breast-fed and formula-fed infants as assessed by 16S rDNA sequence differences [J]. *Microbial Ecology in Health and Disease*,

[1] SEKIROV I, RUSSELL S L, ANTUNES L C M, et al. Gut microbiota in health and disease [J].

- 2002,14(2): 97.
- [10] 赵杰,朱维铭,李宁. 益生菌、益生元、合生元与炎症性肠病[J]. 肠外与肠内营养, 2014, 21(4): 251.
- [11] 陈娜,杨毅,张澜,等. Illumina 高通量测序技术分析早产儿出生后肠道菌群变化的初步研究[J]. 中国循证儿科杂志,2014,9(5): 359.
- [12] JIANG W W, WU N, WANG X M, et al. Dysbiosis gut microbiota associated with inflammation and impaired mucosal immune function in intestine of humans with non-alcoholic fatty liver disease[J]. Scientific Reports,2015(5):8096.
- [13] 李晓敏,杨丽杰,霍贵成. Illumina 技术研究不同喂养方式婴儿肠道菌群差异[J]. 食品科技, 2012,37(9): 319.
- [14] GAO X F, ZHANG M R, XUE J M, et al. Body mass index differences in the gut microbiota are gender specific[J]. Front Microbiol,2018(9): 1250.
- [15] 胡海兵,崔立,郭靛骅,等. 基于高通量测序技术的冠心病患者肠道菌群多样性研究[J]. 上海交通大学学报(农业科学版), 2016, 34(2):1.
- [16] 曲巍,张智,马建章,等. 高通量测序研究益生菌对小鼠肠道菌群的影响[J]. 食品科学, 2017,38(1):214.
- [17] 臧凯丽,贾彦,崔文静,等. 瑞士乳杆菌调控小鼠肠道菌群变化规律的研究[J]. 食品科学, 2018,39(1):156.
- [18] PAULSEN J A, PTACEK T S, CARTER S J, et al. Gut microbiota composition associated with alterations in cardiorespiratory fitness and psychosocial outcomes among breast cancer survivors[J]. Support Care Cancer, 2017, 25(5): 1563.
- [19] 贺腾辉. 基于 16S rDNA 序列技术分析肾移植患者肠道菌群结构的研究[D]. 太原:山西医科大学,2017.
- [20] QUEREDA J J, DUSSURGET O, NAHORI M A, et al. Bacteriocin from epidemic *Listeria* strains alters the host intestinal microbiota to favor infection[J]. Proc Natl Acad Sci, 2016, 113(20):5706.
- [21] 王侠林,左赞,范红,等. 基于概率话题模型的轻微型肝性脑病患者肠道菌群结构研究[J]. 微生物学报,2018,58(7): 1274.
- [22] 臧凯丽,江岩,孙勇,等. 微生态制剂调节便秘、腹泻人群肠道菌群结构与产短链脂肪酸关键菌属的相关性[J]. 食品科学,2018,39(5):155.
- [23] SALANTRO J P, MUIRHEAD P A, GOODMAN J R. Morphological and physiological characteristics of *Gemmiger formicilis* isolated from chicken ceca [J]. Appl Environ Microbiol, 1976,32(4):623.
- [24] 暴旭广. 2型糖尿病和糖尿病肾病状态下肠道菌群失衡模式研究及血清质谱组学分析[D]. 广州:南方医科大学,2019.
- [25] 陈俊良. 不同果胶对肥胖小鼠生理参数和肠道微生物的影响[D]. 广州:暨南大学,2018.





引用格式:赵大洲. 运用紫外分光光度法测定枣肉、枣核的铁元素含量[J]. 轻工学报,2019, 34(6):9-14.

中图分类号:TS201.2 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2019.06.002

文章编号:2096-1553(2019)06-0009-06

# 运用紫外分光光度法测定枣肉、枣核的铁元素含量

## Determination of iron content in jujube flesh and jujube core by ultraviolet spectrophotometry

赵大洲

ZHAO Dazhou

### 关键词:

枣肉;枣核;酸消解;  
紫外分光光度法;铁  
元素含量

陕西学前师范学院 化学化工学院,陕西 西安 710100

*School of Chemistry & Chemical Engineering, Shaanxi Xueqian Normal University, Xi'an 710100, China*

### Key words:

jujube flesh;  
jujube core;  
acid digestion; ultraviolet spectrophotometry;  
iron content

**摘要:**通过酸消解法分别对新疆和田枣、新疆若羌灰枣、陕西清涧狗头枣、山西黄河滩枣的枣肉和枣核进行处理,亦对其进行枣肉和枣核吸光度值的测定,进而计算得出这4种红枣枣肉和枣核中的铁元素含量.结果表明:枣肉中铁元素含量由高到低为山西黄河滩枣>陕西清涧狗头枣>新疆若羌灰枣>新疆和田枣;枣核中含有少量的铁,铁元素含量由高到低为山西黄河滩枣>陕西清涧狗头枣>新疆和田枣>新疆若羌灰枣.

收稿日期:2018-10-18;修回日期:2019-01-03

基金项目:国家自然科学基金项目(50573030);陕西学前师范学院“基础化学实验”教学团队项目;农业部富硒重点实验室开放课题(Se-2018B04);陕西学前师范学院教学改革研究项目(18JG029Z)

作者简介:赵大洲(1985—),男,山西省朔州市人,陕西学前师范学院副教授,博士,主要研究方向为功能无机化合物的合成与应用.

**Abstract:** The jujube flesh and the jujube core of Xinjiang Hetian jujube, Xinjiang Ruoqiang grey jujube, Shaanxi Qingjian Goutou jujube and Shanxi Yellow River beach jujube were treated by acid digestion. The absorption of jujube flesh and jujube core was measured, and the iron content of jujube flesh and jujube core was calculated. The results showed that the iron content in jujube flesh was from high to low for Shanxi Yellow river beach jujube > Shaanxi Qingjian dogtou jujube > Xinjiang Ruoqiang grey jujube > Xinjiang Hetian jujube; the iron content in jujube cores was from high to low for Shanxi Yellow river beach jujube > Shaanxi Qingjian dogtou jujube > Xinjiang Hetian jujube > Xinjiang Ruoqiang grey jujube, which determined that the jujube cores contained a small amount of iron.

## 0 引言

铁元素是人体合成血红蛋白必不可少的原料,是人体中重要的微量元素之一,人体内含铁元素总量为 $3 \sim 5 \text{ g}^{[1-3]}$ 。在人体中,存在着千千万万个输送着人体赖以生存的 $\text{O}_2$ 的红细胞,铁存在于这些红细胞中,作为 $\text{O}_2$ 的运输载体,把 $\text{O}_2$ 供给各个组织,使其能进行正常的运作。铁还可参与体内能量代谢,也可以作为多种酶的活性中心。人体如果缺铁,容易导致代谢紊乱,出现缺铁症或缺铁性贫血 $^{[4-5]}$ 。若人体内铁过量,则可能出现肿瘤,对人体健康造成潜在性危害 $^{[6]}$ 。所以,人体应当补充适量的铁元素以保证肌体的健康。

在日常生活中,人体补充铁的方式有很多,可以通过服用保健产品来补充铁,但在大多数情况下,主要是通过饮食摄取铁元素 $^{[7-10]}$ 。猪肉、牛肉、鸡肉、鱼、虾等肉类,菠菜、油菜、生菜等蔬菜类,葡萄、红枣、桃子、李子等水果类都含有极其丰富的微量铁元素。红枣又名中华大枣、大枣、华枣,是鼠李科枣属植物枣树的果实 $^{[11-15]}$ 。红枣之所以被冠以“铁杆庄稼”的称号,是因为红枣中的铁元素含量极为丰富,常吃红枣既可以预防贫血,还可以治疗消化不良 $^{[16]}$ 。目前,在红枣的相关研究领域中,大多数文献都集中在对红枣枣肉中的总黄酮含量、环磷酸腺苷(CAMP)测定等方面进行研究,仅有少部分文献涉及红枣不同部位中元素含量的测定,而对红枣枣肉中铁元素含量的测定也是作

为辅助内容来研究,对枣核中铁元素含量的测定更是鲜见报道。

鉴于此,本文拟选用新疆和田枣、新疆若羌灰枣、陕西清涧狗头枣和山西黄河滩枣为实验材料,采用酸消解法处理红枣样品,通过对枣肉和枣核进行吸光度的测定,计算4种红枣枣肉和枣核中的铁元素含量,以期在市场上补铁型产品的类型多样化提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 主要原料、试剂与仪器

主要原料:红枣(新疆和田枣、新疆若羌灰枣、陕西清涧狗头枣、山西黄河滩枣),购于沃尔玛超市。

主要试剂:浓 $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,无水乙醇,浓 $\text{HNO}_3$ ,天津市红岩化学试剂厂产;1,10-菲啰啉,氯化羟胺,国药集团有限公司产;乙酸钠,NaOH,北京化工厂产。以上试剂均为分析纯且未做进一步纯化处理。铁标准溶液( $100 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ),二次蒸馏水,陕西学前师范学院自制。

主要仪器:UV-8000S型紫外可见分光光度计,南昌捷岛科学仪器有限公司产;BPG-9000AH烘箱,上海和呈仪器制造有限公司产;WFJ-(15/20)型粉碎机,江阴市永昌机械有限公司产;BSA224S-CW型电子天平,深圳市林涛仪器有限公司产;SK2R型管式电炉,上海卓的仪器设备有限公司产。

### 1.2 样品处理方法

选取若干个新疆和田枣、新疆若羌灰枣、陕

西清涧狗头枣、山西黄河滩枣,分别进行枣肉和枣核的分离(枣核浸泡后,用刷子反复刷洗,直至枣核上无枣肉残留);然后将它们置于 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右的烘箱中 $5\text{ h}$ ,烘干后取出降至室温;枣肉用研钵研碎成粉末,枣核用粉碎机粉碎成粉末,将所得枣肉粉末、枣核粉末分别装袋备用。

枣肉待测样液的制备:分别准确称取 $2.0\text{ g}$ 上述枣肉粉末样品,将其置于4个已清洗干净并烘干的 $250\text{ mL}$ 锥形瓶中,再分别加入 $30\text{ mL}$ 的浓 $\text{HNO}_3$ 和 $5\text{ mL}$ 的浓 $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,静置 $15\text{ h}$ 后,溶液颜色变为透亮的橙黄色,然后将4个锥形瓶分别放置在有通风橱的实验台上用电炉加热.加热过程中有大量橙红色的烟冒出,待加热至沸腾,溶液颜色由橙黄色变为棕红色,将其放在通风橱口自然冷却.冷却后若溶液颜色没有变为清亮的浅黄色,继续向锥形瓶中滴入 $1\sim 2\text{ mL}$ 的浓 $\text{HNO}_3$ ,再将其继续置于电炉上加热煮沸.重复以上的实验操作,直至加入浓 $\text{HNO}_3$ 后溶液不再变为棕红色.继续加热煮至橙红色的烟变为淡黄色的烟并不再改变时,此时4个锥形瓶内的溶液均呈浅黄色.用新配制的 $6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液调节4个锥形瓶内的枣肉消解液的 $\text{pH}$ 值至 $4\sim 6$ 后,将所得溶液分别移入4个 $100\text{ mL}$ 的容量瓶中,加入蒸馏水定容至刻度线后摇匀,得枣肉待测样液。

枣核待测样液的制备:除称取枣核粉末样品质量为 $1.50\text{ g}$ 外,其他实验操作同枣肉待测样液的制备。

### 1.3 实验方法

**1.3.1 最大吸收波长的测定** 用移液管准确吸取 $0\text{ mL}, 1\text{ mL}, 3\text{ mL}, 5\text{ mL}, 7\text{ mL}, 9\text{ mL}$ 的 $100\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 铁标准溶液,分别移入编号为 $1^{\#}\text{—}6^{\#}$ 的6个规格为 $50\text{ mL}$ 的容量瓶中,然后再向各个容量瓶中按顺序依次加入 $1\text{ mL}$ 质量分数为 $10\%$ 的氯化羟胺溶液, $6\text{ mL}$  $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的乙酸钠缓冲溶液和 $3\text{ mL}$ 质量分数为 $0.10\%$

的 $1,10\text{-}$ 菲罗啉溶液,而后将容量瓶中的溶液用蒸馏水稀释至刻度线定容,摇匀,并于阴凉处静置 $15\text{ min}$ ,待用。

将编号为 $2^{\#}\text{—}6^{\#}$ 的溶液依次分别移入同为 $10\text{ mm}$ 的玻璃比色皿中,将其放入紫外可见分光光度计中作为待测样品溶液,以编号为 $1^{\#}$ 的空白试剂溶液(不含铁标准溶液)为参比溶液,以测定波长为横坐标,吸光度值为纵坐标,设定波长范围为 $150\sim 550\text{ nm}$ ,然后依次分别测量编号为 $2^{\#}\text{—}6^{\#}$ 溶液的吸光度值,绘制吸收曲线,以确定待测液的最大吸收波长。

需要注意的是,为减少实验误差,排除干扰,需要对测试系统进行空白校正实验:以空白试剂(编号为 $1^{\#}$ ,不加铁标准溶液)为参比溶液,以配制溶液的蒸馏水为待测溶液,设定波长范围为 $150\sim 550\text{ nm}$ ,进行水的吸光度值测定。

**1.3.2 显色剂用量的确定** 用移液管准确吸取体积同为 $3\text{ mL}$ 的 $100\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 铁标准溶液,分别移入7个规格同为 $50\text{ mL}$ 的容量瓶中,然后再分别向各个容量瓶中按顺序依次加入 $1\text{ mL}$ 质量分数为 $10\%$ 的氯化羟胺溶液, $6\text{ mL}$  $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的乙酸钠缓冲溶液,再将体积分别为 $0\text{ mL}, 1.0\text{ mL}, 1.5\text{ mL}, 2.0\text{ mL}, 2.5\text{ mL}, 3.0\text{ mL}, 4.0\text{ mL}$ ,质量分数为 $0.10\%$ 的 $1,10\text{-}$ 菲罗啉溶液按顺序加入上述7个容量瓶中,按照与上述同样的测量方法,以显色剂体积用量为横坐标,吸光度值为纵坐标,依次测定显色剂用量不同时溶液的吸光度值,并绘制吸收曲线,以确定显色剂 $1,10\text{-}$ 菲罗啉溶液的用量。

**1.3.3 缓冲溶液用量的确定** 用移液管准确吸取体积同为 $3\text{ mL}$ 的 $100\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 铁标准溶液,分别移入8个规格同为 $50\text{ mL}$ 的容量瓶中,然后分别再向8个容量瓶中按顺序依次加入 $1\text{ mL}$ 质量分数为 $10\%$ 的氯化羟胺溶液, $3\text{ mL}$ 质量分数为 $0.10\%$ 的 $1,10\text{-}$ 菲罗啉溶液,然后再向8个容量瓶中依次加入 $1\text{ mL}, 2\text{ mL}, 3\text{ mL},$

4 mL, 5 mL, 6 mL, 7 mL, 8 mL  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的乙酸钠缓冲溶液, 按照与上述相同的操作方法测量其吸光度值, 以乙酸钠缓冲溶液的用量为横坐标, 吸光度值为纵坐标, 绘制吸收曲线, 从而确定缓冲溶液的用量。

**1.3.4 铁元素含量的测定** 用移液管准确吸取 5 mL 处理后的 4 种不同地区红枣枣肉和枣核的待测样品溶液, 分别移入同为 50 mL 的容量瓶中, 然后分别再向各个容量瓶中按顺序依次加入 1 mL 质量分数为 10% 的氯化羟胺溶液, 5 mL  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的乙酸钠缓冲溶液, 3 mL 质量分数为 0.10% 的 1,10-菲啰啉溶液, 而后将容量瓶中的溶液用蒸馏水稀释至刻度线定容, 摇匀, 于阴凉处静置 15 min。

将各种红枣待测液依次移入 10 mm 的玻璃比色皿中, 将其放入紫外可见分光光度计中作为待测样品溶液, 以空白试剂溶液 (不含铁标准溶液) 为参比溶液, 测定其铁元素的吸光度值, 然后由标准曲线计算出待测样中铁元素的含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 最大吸收波长的确定结果

图 1 为编号 2<sup>#</sup>—6<sup>#</sup> 溶液的吸光度曲线。由图 1 可以看出, 在波长为 350 ~ 510 nm 范围内, 溶液的吸光度值随着波长的增大而增大, 并在波长为 510 nm 处达到最大值; 当波长大于 510 nm 后, 吸光度值开始减少。因此, 后续实验的适宜测定波长为 510 nm。

### 2.2 显色剂用量的确定结果

图 2 为溶液吸光度值随显色剂用量的变化曲线。由图 2 可以看出, 当显色剂用量为 0 mL, 1.0 mL, 1.5 mL, 2.0 mL, 2.5 mL, 3.0 mL, 4.0 mL 时, 溶液吸光度值分别为 0.038 9, 0.497 7, 0.627 3, 0.731 6, 0.989 4, 1.236 2, 1.236 0, 吸光度值变化不大, 且较为稳定。综合

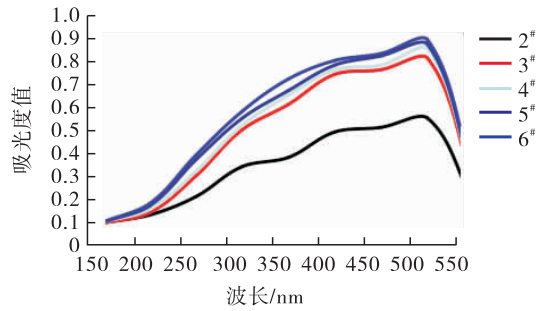


图 1 编号 2<sup>#</sup>—6<sup>#</sup> 溶液的吸光度曲线

Fig. 1 Absorption curves of solution No. 2<sup>#</sup> -6<sup>#</sup>

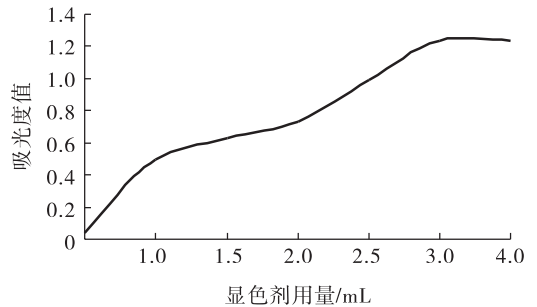


图 2 溶液吸光度值随显色剂用量的变化曲线  
Fig. 2 The curves of the absorption value of the solution with the dosage of the reagent

考虑, 显色剂 1,10-菲啰啉溶液的适宜用量为 3.0 mL。

### 2.3 缓冲溶液用量的确定结果

图 3 为溶液吸光度值随缓冲溶液用量的变化曲线。由图 3 可以看出, 随着缓冲溶液用量的增加, 溶液的吸光度值也一直在增大, 在 5 ~ 7 mL 的用量范围内, 吸光度值的变化较为稳定, 趋向于最大值。当缓冲溶液的用量为 1 mL, 2 mL, 3 mL, 4 mL, 5 mL, 6 mL, 7 mL, 8 mL 时, 溶液的吸光度值分别为 0.238 3, 0.517 4, 0.863 3, 0.901 9, 1.004 8, 1.267 7, 1.267 7, 1.267 6。因此, 乙酸钠缓冲溶液的适宜用量为 6 mL。

### 2.4 标准曲线的绘制

图 4 为编号为 2<sup>#</sup>—6<sup>#</sup> 溶液的吸光度标准曲线。由图 4 可以得出线性回归方程为  $y = 0.154x + 0.038$ ,  $R^2 = 0.9993$ 。这表明溶液中铁元素含量与吸光度值呈良好的线性关系, 实验

结果较准确。

## 2.5 不同地区红枣枣肉和枣核中铁元素含量的测定

通过线性回归方程  $y = 0.154x + 0.038$ , 计算出各枣肉和枣核待测样液中的铁元素含量, 结果见表 1。

通过公式  $w = 10 \cdot xv/m$  可以计算红枣样品中的铁元素含量, 其中,  $w$  为红枣样品中的铁元素含量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$ ,  $x$  为红枣待测样液中的铁元素含量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$ ,  $v$  为红枣待测样液总体积/mL,  $m$  为红枣样品质量/g。本实验中, 枣肉粉末质量  $m_1 = 2.0 \text{ g}$ , 枣核粉末质量  $m_2 = 1.50 \text{ g}$ , 检出限为  $0.002 \text{ mg/kg}$ , 计算结果见表 2。由表 2 可知, 枣肉中铁元素含量由高到低为: 山西黄河滩枣 > 陕西清涧狗头枣 > 新疆若羌灰枣 > 新疆和田枣; 枣核中铁含量由高到低为: 山

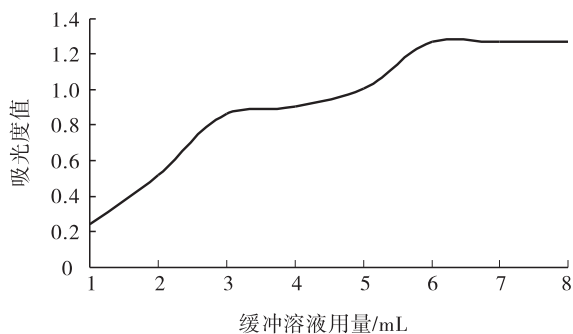


图 3 溶液吸光度值随缓冲溶液用量的变化曲线

Fig. 3 The curves of the absorption value of the solution with the dosage of the buffer solution

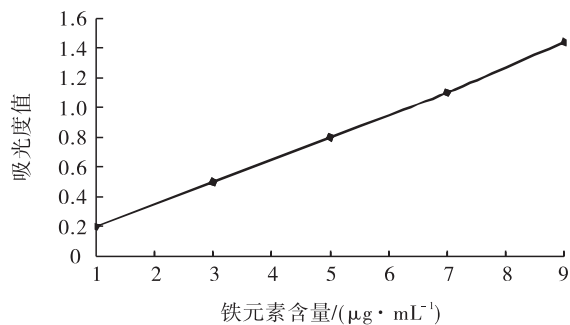


图 4 编号为 2<sup>#</sup>—6<sup>#</sup>溶液的吸光度标准曲线

Fig. 4 The standard curves of absorption value of solution No. 2<sup>#</sup> - 6<sup>#</sup>

西黄河滩枣 > 陕西清涧狗头枣 > 新疆和田枣 > 新疆若羌灰枣。

## 3 结论

本文采用酸消解法对新疆和田枣、新疆若羌灰枣、陕西清涧狗头枣和山西黄河滩枣的枣肉和枣核进行处理并进行吸光度测定, 从而计算出这 4 种红枣枣肉和枣核中的铁元素含量: 枣肉中铁元素含量由高到低为山西黄河滩枣 > 陕西清涧狗头枣 > 新疆若羌灰枣 > 新疆和田枣; 枣核中铁元素含量由高到低为山西黄河滩枣 > 陕西清涧狗头枣 > 新疆和田枣 > 新疆若羌

表 1 不同地区枣肉和枣核待测样液的吸光度值和铁元素含量

Table 1 Absorption value and iron content of sample solution for jujube flesh and core from different regions

待测样液	吸光度值	铁元素含量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$
新疆和田枣	枣肉	0.197 1
	枣核	0.079 4
新疆若羌灰枣	枣肉	0.218 2
	枣核	0.078 7
陕西清涧狗头枣	枣肉	0.248 5
	枣核	0.082 5
山西黄河滩枣	枣肉	0.252 0
	枣核	0.086 3

表 2 不同地区枣肉和枣核中铁元素含量

Table 2 The iron content of jujube flesh and core from different regions

待测样液	铁元素含量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	相对标准偏差/%
新疆和田枣	枣肉	23.442 7
	枣核	2.972 8
新疆若羌灰枣	枣肉	27.247 7
	枣核	2.816 6
陕西清涧狗头枣	枣肉	32.707 3
	枣核	3.732 8
山西黄河滩枣	枣肉	33.339 9
	枣核	4.640 7

灰枣.

该结论明确了枣核中含有少量的铁元素,将食品生产中弃用的枣核加工成补铁型产品,可使市场上补铁型产品的类型更加多样化.目前已着手相关研究,后期实验将以红枣枣肉和枣核为原料,在酵母菌的作用下,把原料中的糖分转化成乙醇进而制成红枣酒,并进一步发酵制成红枣醋.红枣酒和红枣醋不仅保留红枣中的大部分营养物质,而且,在发酵过程中产生的铁元素等可使红枣酒和红枣醋具有更高的营养价值.

参考文献:

[1] PAWLOWSKA A M, CAMANGI F, BADER A, et al. Flavonoids of *Zizyphus jujuba* L. and *Zizyphus spina-christi* (L.) Wild (Rhamnaceae) fruits[J]. Food Chemistry, 2009, 112(4): 858.

[2] 张彬. 邻二氮菲法测定食品中铁元素含量研究[J]. 石家庄学院学报, 2016, 18(6): 15.

[3] 何伟忠. 新疆骏枣中15种成分的营养质量分析[J]. 食品工业科技, 2017(22): 291.

[4] QU C L, YU S C, LUO L, et al. Optimization of ultrasonic extraction of polysaccharides from *Zizyphus jujuba* Mill by response surface methodology[J]. Chemistry Central Journal, 2013, 7(1): 160.

[5] 尚尔坤. 4种分光光度法测定铁含量的对比分析[J]. 食品工业, 2013(10): 223.

[6] 刘聪. 红枣不同部位中有效成分含量的比较研究[J]. 现代食品科技, 2014(3): 258.

[7] 李玉贤. 大枣多糖铁的合成及其铁含量测定[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(15): 9112.

[8] GUO S, DUAN J, TANG Y, et al. Simultaneous qualitative and quantitative analysis of triterpenic acids, saponins and flavonoids in the leaves of two *Zizyphus* species by HPLC-PDA-MS/ELSD[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2011, 56(2): 264.

[9] 郭婕. 分光光度法测定茶叶与红枣中铁的含量[J]. 周口师范学院学报, 2014(5): 104.

[10] 武文. 分光光度法测定蔬菜中铁的含量[J]. 广东农业科学, 2011, 38(2): 169.

[11] CHENG G, BAI Y Y, ZHAO Y Y, et al. Flavonoids from *Zizyphus jujuba* Mill var *spinasa* [J]. Tetrahedron, 2000, 56(45): 8915.

[12] 杨永祥, 陈锦屏, 吴曼. 红枣营养保健价值及其加工利用的研究进展[J]. 农产品加工, 2009(1): 52.

[13] 张琼, 王中堂, 单公华, 等. 枣化学成分研究进展[J]. 江西农业学报, 2013, 25(11): 25.

[14] 李高燕. 4种大枣的营养成分分析[J]. 山东科学, 2017, 30(3): 33.

[15] LI J W, FAN L P, DING S D, et al. Nutritional composition of five cultivars of Chinese jujube [J]. Food Chemistry, 2007, 103(2): 454.

[16] 高锦红. 陕北红枣中微量元素含量测定及聚类分析[J]. 光谱实验室, 2013, 30(5): 2385.



引用格式:解万翠,谢静雯,辛荣玉,等.水产品保水剂的开发与应用研究进展[J].轻工学报,2019,34(6):15-23.

中图分类号:S983 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2019.06.003

文章编号:2096-1553(2019)06-0015-09

# 水产品保水剂的开发与应用研究进展

## Research progress of water retaining agent for aquatic products

解万翠<sup>1,2</sup>,谢静雯<sup>1</sup>,辛荣玉<sup>1</sup>,杨志伟<sup>1</sup>,杨佳宇<sup>1</sup>,王新珂<sup>1</sup>,  
杨锡洪<sup>1,2</sup>

XIE Wancui<sup>1,2</sup>, XIE Jingwen<sup>1</sup>, XIN Rongyu<sup>1</sup>, YANG Zhiwei<sup>1</sup>, YANG Jiayu<sup>1</sup>,  
WANG Xinke<sup>1</sup>, YANG Xihong<sup>1,2</sup>

1. 青岛科技大学 海洋科学与生物工程学院, 山东 青岛 266042;

2. 山东省生物化学工程重点实验室, 山东 青岛 266042

1. College of Marine Science and Biological Engineering, Qingdao University of Science & Technology, Qingdao 266042, China;

2. Shandong Provincial Key Laboratory of Biochemical Engineering, Qingdao 266042, China

### 关键词:

水产品;保水剂;冷冻失水

### Key words:

aquatic products; water retaining agent; freezing water loss

**摘要:**在分析水产品冷冻失水作用机理的基础上,对盐类保水剂、糖类保水剂和蛋白凝胶类保水剂的开发与应用相关文献进行梳理,指出,盐类保水剂保水性能较好,但过量添加会使水产品风味恶化;糖类保水剂和蛋白凝胶类保水剂天然、绿色、安全,但单独使用保水性能较弱且成本较高。鉴于此,通过筛选使用多糖、寡糖等天然配料降低糖类保水剂的生产成本,或基于试剂间的协同作用将糖类保水剂和蛋白凝胶类保水剂作为主要原料与无磷盐类进行复配以增强复合保水剂的保水效果,都是未来的研究方向。

收稿日期:2018-07-14;修回日期:2019-09-19

基金项目:国家自然科学基金项目(31772089,31271938);山东省重点研发计划项目(2017GHY15127)

作者简介:解万翠(1969—),女,山东省莒南县人,青岛科技大学教授,博士,主要研究方向为食品风味与安全。

通信作者:杨锡洪(1963—),男,天津市人,青岛科技大学教授,博士,主要研究方向为食品生物化学。

**Abstract:** Based on the analysis of the mechanism of freezing and dehydration of aquatic products, the relevant literatures on the development and application of salt water-retaining agents, sugar water-retaining agents, and protein gel water-retaining agents were combed. It was pointed out that excessive addition would worsen the flavor of aquatic products, although salt water-retaining agents had better performance. Sugar-based water-retaining agents and protein gel-based water-retaining agents were natural, green and safe, but the water-retaining properties alone were weak and costly. In view of this, through the use of natural ingredients such as polysaccharides and oligosaccharides, the production cost of sugar water-retaining agents was reduced, or sugar water-retaining agents and protein gel water-retaining agents were used as the main raw materials to mix with phosphorus-free salts. The synergistic effect of the composite water-retaining agent to enhance the water-retaining will effect and reduce the application cost can become future research directions.

## 0 引言

我国是世界水产品产量最大的国家,国家统计局数据显示,2013年、2014年和2015年我国水产品总量分别为 $6.17 \times 10^7$  t、 $6.46 \times 10^7$  t和 $6.70 \times 10^7$  t,呈逐年增长的趋势<sup>[1]</sup>。除鲜食外,水产品多用于加工和出口。但水产品易腐败变质,因此,适宜的保藏方法非常重要。常用的水产品保藏方法包括低温保藏、加热、干制、烟熏、腌制、气调、罐藏、化学方法等。其中,低温保藏可抑制微生物生长和酶的作用,延长水产品的货架期,提高水产品的食用品质,因而成为应用最广、最有效的水产品保藏方法之一<sup>[2]</sup>。然而,低温保藏存在冷冻干耗和解冻失水等现象,使得水产品的品质降低,从而造成经济损失。因此,了解冷冻干耗和解冻失水的作用机理,有针对性地开发相关保水剂以降低损耗,提升产品品质,对水产品行业的发展具有重要意义。

根据所用原料类型,水产品保水剂主要分为盐类保水剂、糖类保水剂和蛋白凝胶类保水剂。本文拟对3种常用保水剂的开发和应用现状进行综述,以期对开发安全、高效的新型水产品保水剂提供参考。

## 1 水产品冷冻失水作用机理

冷冻储藏具有抑制微生物生长和降低自溶

酶活性等作用,作为一种可长期储藏水产品的方式已被广泛应用。但是,在冷冻储藏过程中,水产品可能会发生蛋白质变性<sup>[3]</sup>,导致保水能力降低,产生冷冻干耗。冷冻水产品在加工或食用时必须解冻,解冻是指冷冻制品中的冰晶融化并被重新吸收,以使产品恢复到冷冻前状态的一种方式,在解冻过程中也会因失水而降低水产品的品质。

### 1.1 冷冻干耗

冷冻干耗是指水产品在冻藏过程中由于温度变化而出现水蒸气压差,冰晶升华而引起表面干燥、质量减少的一种现象。图1以对虾为例,展示了冷库中水产品的冷冻干耗及理想保水剂的保水机理。

由于冷冻水产品表面水蒸气的压力大于空气中水蒸气的压力,因此其表面的冰晶可升华进入空气。气体上升过程中,遇温度更低的冷库冷凝板而冷凝冻结。冷冻水产品内部和表面存在压力差,内部的水分会迁移到表面,补充体表由于升华而失去的水分。而冷冻水产品表面和周围环境的压差依然存在,表面新形成的冰晶会继续向空气中升华,如此反复就造成了干耗。保水剂预处理是减少冷冻干耗的常用方法,理想的保水剂其分子之间彼此交联形成网状结构,可增强对水分子的束缚力,有效减少水分流失。



## 1.2 解冻失水

在冷冻过程中,水产品的肌原纤维蛋白质会发生冷冻变性,细胞间隙中的水分也会因冻结而形成冰晶,破坏肌肉组织的结构.冰晶在解冻过程中重新融化成水,而水分又不能完全被水产品中的蛋白质吸收进而恢复至原有状态,导致水产品水分流失,弹性、嫩度下降,影响水产品的品质<sup>[4]</sup>.

## 2 水产品保水剂的开发与应用现状

目前,较为常见的保水剂主要分为3类,即盐类保水剂、糖类保水剂和蛋白凝胶类保水剂.表1对常见保水剂的种类、特点、组成进行了归纳.

### 2.1 盐类保水剂

盐类保水剂包括磷酸盐类和无磷盐类(如

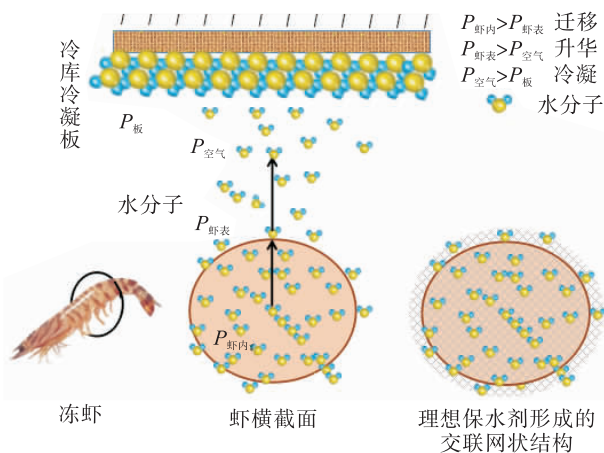


图1 对虾冷冻干耗及理想保水剂的保水机理

Fig.1 The dry losses of prawn and ideal water retention mechanism

表1 常见水产品保水剂的种类、特点和组成

Table 1 Types, characteristics and composition of common aquatic products

种类	特点	组成
磷酸盐类保水剂	成本低,保水效果好,过量添加影响产品风味和人体健康	焦磷酸钠、三聚磷酸钠、六偏磷酸钠等
无磷盐类保水剂	保水效果好,无毒无害	柠檬酸钠, NaCl, NaHCO <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 等
糖类保水剂	天然,无毒无害,保水效果低于盐类保水剂	海藻糖、海藻胶、壳聚糖、羧甲基壳聚糖、卡拉胶、魔芋胶、黄原胶、变性淀粉、琼胶寡糖等
蛋白凝胶类保水剂	有良好的锁水能力,但目前在水产品保水上的应用较少	酪蛋白凝胶、乳清蛋白、大豆蛋白凝胶等

NaCl, NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 柠檬酸钠等). 盐类保水剂主要通过增加肌原纤维蛋白之间的静电斥力,使肌原纤维结构松弛,从而提高产品的保水性,具有低成本、高性能的特点.磷酸盐虽然具有良好的保水性,但过多摄入对身体有害,出于对食品安全的考虑,目前多以无磷盐类代替磷酸盐类作为保水剂,但是无磷盐类同样有影响水产品风味的问题存在.

**2.1.1 磷酸盐类保水剂** 磷酸盐类保水剂具有保持水分、改善口感等作用,是一种应用较广泛的水产品保水剂.目前,我国批准在水产品中使用的磷酸盐主要包括焦磷酸钠、三聚磷酸钠、六偏磷酸钠,及由其制成的复合磷酸盐<sup>[5]</sup>.磷酸盐可以螯合 Ca<sup>2+</sup> 和 Mg<sup>2+</sup>, 释放负电荷,负电荷之间的静电斥力可增大肌原纤维的间隙,留给水分子更大的空间,使得持水性大大增强<sup>[6]</sup>.

盐类物质的复配可以进一步提高其保水效果.吴奇子等<sup>[7]</sup>发现,用3.5% (若无特指,百分数均指质量分数)的 NaCl 溶液、2.0%的多聚磷酸钠盐浸渍4 h后,虾仁保水性较好.宋佳等<sup>[8]</sup>以南美白对虾为原料,经由  $m$  (焦磷酸钠) :  $m$  (木薯淀粉) :  $m$  (NaCl) = 14 : 15 : 5 制备的保水剂处理后,保水效果明显好于单一的市售磷酸盐保水剂.

磷酸盐虽具有良好的保水性,但过量添加会劣化水产品的风味和颜色,人体过多摄入会导致钙磷失衡,引起疾病.随着人们对食品安全

问题的日益关注,近年来,采用多种无磷盐类复配来取代单一磷酸盐作为保水剂已成为研究的热点.

**2.1.2 无磷盐类保水剂** 具有保水效果的无磷盐类包括 NaCl,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ , 柠檬酸钠等. 杨芳等<sup>[9]</sup>研究发现, NaCl 能够增加水产品肌原纤维蛋白之间的静电斥力,使肌原纤维结构松弛,从而提高产品的保水性. C. D. S. Carneiro等<sup>[10]</sup>发现, NaCl 的保水作用机理与磷酸盐相似,可使肌纤维膨润,进而提高产品的保水性.

无磷盐类很少单独被应用于水产品保水,在实际应用中,大多采用复配技术将多种无磷盐进行复配以制备复合型保水剂. 张雪莹等<sup>[11]</sup>研究发现,用 0.2% 的柠檬酸钠、0.1% 的木糖和 0.4% 的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  复配制备的浸泡液在 pH 值为 11.5 时处理鱼片,浸泡增重率为 5.07%,解冻失重率为 4.24%,其保水性和热稳定性均高于复合磷酸盐组和无处理组. 张晨芳等<sup>[12]</sup>研究发现,由 0.6% 的乳酸钠、2.5% 的柠檬酸钠和 2.0% 的  $\text{NaHCO}_3$  和 0.6% 的 TG 酶组成的复合无磷盐类保水剂处理过的鱼片,蒸煮损失率和离心损失率都显著降低,表现出较好的保水性能. 由多种无磷盐类复配而制备的无磷盐类保水剂,可以提高浸泡增重率,减少冷冻失水,从而提高冷冻水产品的品质.

盐类保水剂虽有一定的保水效果,但过量添加会影响水产品风味;此外,磷酸盐在肠道中易与钙结合,形成难溶于水的正磷酸钙,影响人体对钙的吸收,易导致骨折、牙齿脱落和骨骼变形<sup>[13]</sup>. 因此,天然、无害的多糖类保水剂的开发逐渐成为研究热点.

## 2.2 糖类保水剂

糖类保水剂天然无毒,安全性好,其分子中均含有羟基和羰基,有些糖类保水剂还含有氨

基、亚氨基、酰基等亲水基团. 这些亲水基团可以与水分子形成氢键,使得糖类保水剂具有良好的保水性能. 糖类保水剂还会使分子彼此交联形成网状结构,增强对水分子的束缚力,从而减少水分的流失.

**2.2.1 海藻糖** 海藻糖是非还原性二糖,由两分子葡萄糖通过 1,1-糖苷键构成,分子结构中含有多个羟基,可与水形成氢键,增加水产品的持水力. 此外,海藻糖可与肌肉中的  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  螯合,形成结合紧密的三维网络结构,有效阻止肌肉内部水分的流失<sup>[14]</sup>.

邹明辉<sup>[15]</sup>发现,海藻糖可通过与凡纳滨对虾肌原纤维蛋白结合,提高肌球蛋白的稳定性,并通过吸附保持大量水分和阻止内部水分的流失,提高虾仁的保水性. B. Zhang 等<sup>[16]</sup>发现,用海藻糖和藻酸盐寡糖分别处理的凡纳滨对虾均有较低的解冻失重率和蒸煮损失率. 路钰希等<sup>[17]</sup>选择 D-山梨醇、三聚磷酸钠、乳酸钠、混合磷酸盐和海藻糖这 5 种保水剂,考察了它们于  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  条件下对鱿鱼品质变化的影响. 其中,海藻糖对提高鱿鱼的持水作用最好,当其添加量为 5% 时,鱿鱼的持水力提高了 14.83%. 白冬等<sup>[18]</sup>发现,由海藻糖和海藻酸钠寡糖处理后的虾仁解冻失重率明显降低,并且减缓了肌肉蛋白的降解和肌肉组织的损伤,收到了良好的抗冻效果.

单一使用海藻糖具有良好的保水性,若采用复配技术,则可进一步增强其保水性能. C. Xie 等<sup>[19]</sup>发现,相比于  $\text{Na}_2\text{P}_4\text{O}_7$ ,经海藻糖、藻酸盐寡糖处理的熟虾纤维排列方式更加紧密,且在储存 6 周后细胞外空间更小,持水性更好. 杨华等<sup>[20]</sup>用质量浓度分别为 6 g/L 的柠檬酸,3 g/L 的 NaCl,5 g/L 的海藻糖浸泡处理虾仁 60 min 后,虾仁增重达到 10.8%,解冻损失率为 2.35%. 戎平等<sup>[21]</sup>研究发现,当 NaCl 为

0.2%,海藻糖为2.2%, $\text{NaHCO}_3$ 为0.8%时,对南美白对虾虾仁具有很好的保水效果。

**2.2.2 壳聚糖及其衍生物** 壳聚糖是由氨基葡萄糖和少量N-乙酰氨基葡萄糖通过 $\beta$ -(1,4)糖苷键连接构成的直链天然大分子,结构中含有多个羟基和氨基,可与水形成氢键,持水力较强。壳聚糖分子交联形成的空间网络结构可在水产品表面形成一层均匀的可食性膜,减少肌肉表面水分的升华。

P. Chantararataporn等<sup>[22]</sup>在pH=8的条件下,用0.25%的壳聚糖、2.5%的NaCl和1%的 $\text{NaHCO}_3$ 浸泡对虾,可使其增重14%。高晓平等<sup>[23]</sup>选用壳聚糖作为成膜剂,加入山梨酸钾和Nisin制成复合涂膜液,经其处理后的各实验组的滴水损失率、贮存损失率、水分含量变化率都较小。A. Chouljenko等<sup>[24]</sup>用壳聚糖和壳聚糖-三聚磷酸钠溶液处理的冷冻虾与未经处理的或用乙酸和三聚磷酸钠溶液处理的冷冻虾相对比,其30 d内的重量损失明显减少。N. M. Soares等<sup>[25]</sup>发现,壳聚糖可以抑制微生物生长,防止冷冻鱼变质。

羧甲基壳聚糖作为壳聚糖的衍生物,也具有有良好的保水性。解万翠等<sup>[26]</sup>以南美白对虾为研究对象,得到以0.3%的羧甲基壳聚糖,0.05%的Nisin,0.3%的植酸钠和0.3%的魔芋寡糖配制的保鲜保水剂,可降低冻藏180 d的对虾50%的干耗。

宋素珍等<sup>[27]</sup>发现,白藜芦醇和魔芋糖的复合物可以降低冷藏鲑鱼中的菌落总数,相较于其他保水剂,壳聚糖可同时做到保水、保鲜。但相比于分子量较大、溶解性较差的壳聚糖,降解制备的低分子量壳寡糖具有更好的溶解性、保湿性、抗菌性、成膜性<sup>[28]</sup>,适合应用于冷冻食品的保鲜保水领域。

**2.2.3 卡拉胶** 卡拉胶是由1,3- $\beta$ -D-吡

喃半乳糖和1,4- $\beta$ -D-吡喃半乳糖作为基本骨架交替连接而成的,具有较强的保水性,能与蛋白质聚集形成蛋白质胶束,提高产品的稳定性,增加出品率<sup>[29]</sup>。

吴海潇等<sup>[30]</sup>发现,经卡拉胶寡糖浸泡处理能有效抑制冷冻虾仁解冻损失率的增加。陈斌等<sup>[31]</sup>发现,在热处理组合条件下,添加卡拉胶和TG酶的鱼糜肠,在持水性方面显著高于未添加上述复合添加物的对照样。马申嫣等<sup>[32]</sup>利用0.05%的卡拉胶、0.30%的变性淀粉和0.05%的柠檬酸钠制备的复配型保水剂,可达到与多聚磷酸盐相同的持水效果。

**2.2.4 淀粉类物质** 淀粉类物质作为保水剂,主要应用于鱼糜加工领域。余永名等<sup>[33]</sup>发现,添加8%的马铃薯淀粉或10%的绿豆淀粉均可以显著增加鲢鱼鱼糜的凝胶强度、持水性,同时明显降低蒸煮损失率。S. Wu<sup>[34]</sup>通过用不同质量分数(0%~2%)的支链淀粉处理鱼糜得出,添加支链淀粉可增强鱼糜的保水能力、粘附性和粘结性,形成更稳定有序的三维凝胶复合物。交联酯化淀粉是一种双重变性淀粉,也具有有良好的保水性。F. Sun等<sup>[35]</sup>发现,加入变性淀粉后的草鱼肌原纤维蛋白的凝胶保水性可从70%提高到90%。李丹辰等<sup>[36]</sup>发现,木薯变性淀粉较木薯淀粉保水率提高了10.2%,更适合鱼糜的加工。

**2.2.5 魔芋胶** 魔芋胶具有极好的成膜性、可塑性、胶凝性、黏结性和附着能力,可形成半透膜,减少水分的流失。在实际开发过程中,主要采用复配技术来增强魔芋胶的保水效果。

解万翠等<sup>[37]</sup>用半纤维素酶降解魔芋胶制备魔芋寡糖,经由该魔芋寡糖处理的虾仁,其浸泡增重率为9.28%,解冻损失率低至1.88%,蒸煮损失率为17.04%,出品率为82%。尹贝贝等<sup>[38]</sup>研究发现,添加20%的木薯淀粉、4%的仙

草提取物、0.05%~0.1%的魔芋胶和4%的姜汁可以增强鱼糜制品的持水性,从而提高巴浪鱼丸的凝胶能力。

**2.2.6 其他糖类保水剂** M. J. Torti 等<sup>[39]</sup>研究发现,0.5%的黄原胶溶液、1%的羧甲基纤维素溶液、0.5%的纤维胶体溶液,均具有良好的保水性和水分活度。其中,经由0.5%的纤维胶体溶液处理过的虾,其冷冻水分流失较少;而经由0.5%的纤维胶体和0.5%的黄原胶处理过的虾,其吸湿能力较好。F. Hasanpour 等<sup>[40]</sup>使用不同质量分数(0%,5%,10%)的大豆蛋白浓缩物 and 不同质量分数(0%,0.25%,0.5%)的黄原胶处理由银鲤制备的鱼糜,并与用商业混合物(4%的山梨糖醇+4%的蔗糖)处理后的由银鲤制备的鱼糜作对比,发现商业混合物凝胶基质具有较好的持水能力( $P < 0.05$ )。马路凯等<sup>[41]</sup>发现,经由质量浓度为10.0 g/L的海藻胶寡糖处理的虾仁,肌纤维排列致密、无扭曲变形,且肌肉中无较大间隙或孔洞产生,具有良好的保水性。

糖类保水剂(如壳聚糖、海藻糖等)含有羟基等亲水基团,可与水形成氢键,有效减少水分的流失;同时,糖类进入人体后,在酶的作用下最终可分解为葡萄糖等单糖,对人体无毒无害,因而被广泛应用<sup>[41]</sup>。为了提高糖类保水剂的保水效果,很少单独使用某一种糖类保水剂,而是多采用复配技术将多种糖类保水剂和无磷盐类保水剂混合使用,利用单因素试验和正交试验等方法来寻找复配型保水剂的最佳配方,既可以不含磷酸盐,又可以降低单独使用糖类保水剂的成本,实现保水剂的最佳保水效果。

### 2.3 蛋白凝胶类保水剂

目前,水产品保水剂除糖类保水剂可以作为磷酸盐保水剂的代替物以外,将蛋白凝胶类作为保水剂也是一个新的研究方向。蛋白具有

优良的凝胶特性,所形成的凝胶有着良好的锁水能力,是今后水产品保水剂研究的新方向。

虽然关于蛋白凝胶类保水剂在冷冻水产品中应用的文献较少,但有较多文献的研究发现,蛋白对提高鱼糜等制品的保水能力有很大作用<sup>[42-44]</sup>。王金路等<sup>[45]</sup>发现,将草鱼内脏水解得到的蛋白液与磷酸盐溶液复配制备的复合溶液,可使冷冻鲈鱼在持水性增强的同时,解冻失水减少。J. Jose 等<sup>[46]</sup>研究发现,在0.1 M和0.3 M的离子强度下,乳清蛋白和大豆蛋白可形成一个具有凝胶性能的网络,同时,随着混合蛋白质凝胶中大豆蛋白含量的增加,凝胶强度和刚度降低,持水率增加。C. G. D. Kruif 等<sup>[47]</sup>研究发现,酪蛋白凝胶具有一定的保水能力。B. Solo-de-zaldívar 等<sup>[48]</sup>发现,在pH值约为10.7时,3%的魔芋葡甘露聚糖可产生合适的凝胶,其乙酰释放比例非常高(95%);增加所需的脱乙酰化比例,可提高魔芋葡甘露聚糖的凝胶能力,使其显示出非常高的含水量。

蛋白凝胶类保水剂兼具蛋白的吸水特性和凝胶的成膜特性,对提高冷冻水产品的持水性、减少冷冻干耗、降低解冻损失有着优良的表现,是水产品保水领域的一个新的研究热点。

## 3 结论

本文对盐类保水剂、糖类保水剂和蛋白凝胶类保水剂的开发与应用现状进行了综述,认为,随着人们对食品安全问题的日益关注,传统磷酸盐类保水剂逐渐被天然、绿色、安全的糖类保水剂和蛋白凝胶类保水剂所替代。糖类保水剂和蛋白凝胶类保水剂的保水能力通常低于传统磷酸盐类保水剂,且成本较高。因此,研究者应加强水产品保水机理的探索,不断筛选多糖、寡糖等天然配料,开发健康、高效的保水剂,降低生产成本,扩大其在水产加工和储藏领域的

应用.同时,以糖类保水剂或蛋白凝胶类保水剂为主要原料与无磷盐类进行复配,通过试剂之间的协同作用来增强保水效果,降低应用成本.保水和保鲜是目前水产品储存过程中的两大难题,开发兼具保水、保鲜双功能的复合保水保鲜剂,简化操作,提高水产品品质,也显得尤为重要.

### 参考文献:

- [1] 中华人民共和国统计局.中国渔业统计年鉴[M].北京:中国统计出版社,2015.
- [2] 李立杰,柴春祥,鲁晓翔.微冻保鲜对水产品品质的影响[J].食品工业,2013(3):170.
- [3] BENJAKUL S, VISESSANGUAN W, THONGKAEW C, et al. Comparative study on physicochemical changes of muscle proteins from some tropical fish during frozen storage[J]. Food Research International, 2003, 36(8):787.
- [4] 苏永玲,谢晶.冻结和解冻过程对水产品品质的影响[J].食品工业科技,2011(1):304.
- [5] 刘鲁林,鲍小丹,许中敏,等.多聚磷酸盐在冷冻水产制品中的应用与法规情况的研究[J].中国食品添加剂,2012(2):137.
- [6] 许雯雯,王丽,鲍晨炜,等.低场 NMR 结合响应面法优化复合磷酸盐保水剂配比[J].中国食品学报,2011,11(1):144.
- [7] 吴奇子,王奋芬,陈红安,等.南美白对虾虾仁的保水性能研究[J].食品工业,2013(10):28.
- [8] 宋佳,陈晨,韩晴,等.保水剂对南美白对虾冻藏品质的影响研究[J].食品科技,2016(10):112.
- [9] 杨芳,吴永沛,陈梅香,等.阿根廷鱿鱼肌原纤维蛋白及肌肉组织凝胶保水性研究[J].水产科学,2008,27(8):386.
- [10] CARNEIRO C D S, MARSICO E T, JÚNIOR C A C, et al. Studies of the effect of sodium triphosphate on frozen shrimp by physicochemical analytical methods and low field nuclear magnetic resonance (LF <sup>1</sup>H NMR) [J]. Lwt-food Science and Technology, 2013, 50(2):401.
- [11] 张雪莹,申铨日,朱念,等.罗非鱼片无磷保水剂的工艺配方优化[J].食品科技,2015(6):163.
- [12] 张晨芳,钟秋平.复合无磷保水剂对冷冻罗非鱼片保水效果的研究[J].食品工业,2016(10):100.
- [13] 张明,刘勇,吕青,等.多磷酸盐在水产品加工中的使用安全性[J].渔业现代化,2007,34(2):49.
- [14] 马路凯,张宾,王晓玲,等.海藻糖、海藻胶及寡糖对蒸煮南美白对虾的抗冻保水作用[J].食品科学,2015,36(16):266.
- [15] 邹明辉.无磷保水剂在凡纳滨对虾虾仁冻藏加工中的应用及保水机理研究[D].湛江:广东海洋大学,2011.
- [16] ZHANG B, WU H X, YANG H C, et al. Cryoprotective roles of trehalose and alginate oligosaccharides during frozen storage of peeled shrimp (*Litopenaeus vannamei*) [J]. Food Chemistry, 2017, 228:257.
- [17] 路钰希,沈萍,李学英,等.保鲜剂对冻藏鱿鱼品质变化的影响[J].食品工业科技,2014,35(19):274.
- [18] 白冬,郑炜,梁佳,等.海藻糖类抗冻保水剂对冻藏南美白对虾(*Litopenaeus vannamei*)品质的影响[J].食品工业科技,2018(6):286.
- [19] XIE C, ZHANG B, MA L K, et al. Cryoprotective effects of trehalose, alginate, and its oligosaccharide on quality of cooked-shrimp (*Litopenaeus vannamei*) during frozen storage [J]. Journal of

- Food Processing & Preservation, 2017, 41 (2) : e12825.
- [20] 杨华, 刘丽君, 戚向阳, 等. 南美白对虾虾仁无磷保水工艺研究[J]. 安徽农业科学, 2014 (31) : 11108.
- [21] 戎平, 宋佳, 韩晴, 等. 无磷保水剂对南美白对虾冻藏期间保水性的影响研究[J]. 中国食品添加剂, 2016(11) : 141.
- [22] CHANTARASATAPORN P, YOKSAN R, VISES-SANGUAN W, et al. Water-based nano-sized chitin and chitosan as seafood additive through a case study of Pacific white shrimp (*Litopenaeus vannamei*) [J]. Food Hydrocolloids, 2013, 32 (2) : 341.
- [23] 高晓平, 赵改名, 李家乐, 等. 壳聚糖复合膜对冷却肉保水性的影响[J]. 河南农业大学学报, 2010, 44(3) : 326.
- [24] CHOULJENKO A, CHOTIKO A, BONILLA F, et al. Effects of vacuum tumbling with chitosan nanoparticles on the quality characteristics of cryogenically frozen shrimp [J]. LWT-Food Science and Technology, 2017, 75 : 114.
- [25] SOARES N M, MENDES T S, VICENTE A A. Effect of chitosan-based solutions applied as edible coatings and water glazing on frozen salmon preservation: a pilot-scale study [J]. Journal of Food Engineering, 2013, 119 (2) : 316.
- [26] 解万翠, 王英文, 杨锡洪, 等. 羧甲基壳聚糖复配对虾保水保鲜剂的研制[J]. 广东农业科学, 2016, 43(8) : 119.
- [27] 宋素珍, 李颖畅, 仪淑敏, 等. 白藜芦醇和壳聚糖复合生物保鲜剂对冷藏鲑鱼品质的影响[J]. 食品工业科技, 2018(5) : 291.
- [28] 王耀松, 赵黎明, 吴艳清. 壳聚糖/乳清蛋白复合可食性膜的物理性能研究[J]. 食品与机械, 2015(6) : 7.
- [29] 浮吟梅, 王林山, 苏海燕. 卡拉胶在食品工业中的应用[J]. 农产品加工, 2009, 19(8) : 56.
- [30] 吴海潇, 张宾, 史周荣, 等. 卡拉胶寡糖对冷冻南美白对虾的抗冻保水作用[J]. 食品科学, 2017, 38(7) : 260.
- [31] 陈斌, 朱志伟, 阮征, 等. 卡拉胶和转谷氨酰胺酶复合对热处理罗非鱼鱼糜肠凝胶性能的影响[J]. 现代食品科技, 2015(9) : 212.
- [32] 马申嫣, 范大明, 严青, 等. 不同保水剂对可微波预油炸鸡肉串品质的影响[J]. 食品与生物技术学报, 2009, 28(6) : 753.
- [33] 余永名, 马兴胜, 仪淑敏, 等. 豆类淀粉对鲢鱼鱼糜凝胶特性的影响[J]. 现代食品科技, 2016(1) : 129.
- [34] WU S. Effect of pullulan on gel properties of *Scomberomorus niphonius surimi* [J]. International Journal of Biological Macromolecules (A), 2016, 93 : 1118.
- [35] SUN F, HUANG Q, HU T, et al. Effects and mechanism of modified starches on the gel properties of myofibrillar protein from grass carp [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2014, 64(2) : 17.
- [36] 李丹辰, 陈丽娇, 梁鹏, 等. 木薯淀粉与木薯变性淀粉鱼糜加工性质的影响[J]. 中国粮油学报, 2014, 29(8) : 60.
- [37] 解万翠, 曾恩辉, 杨锡洪, 等. 魔芋葡甘露聚糖改善冷冻虾仁持水品质的条件优化[J]. 食品科学, 2013, 34(11) : 134.
- [38] 尹贝贝, 蒋爱民, 栗俊广, 等. 几种添加物对巴浪鱼丸品质的影响[J]. 食品与机械, 2014 (5) : 253.
- [39] TORTI M J, SIMS C A, ADAMS C M, et al. Polysaccharides as alternative moisture retention agents for shrimp [J]. Journal of Food Science,

- 2016,81(3):S728.
- [40] HASANPOUR F, HOSEINI E, MOTALEBI A A, et al. Effects of soy protein concentrate and Xanthan gum on physical properties of Silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix*) surimi[J]. Iranian Journal of Fisheries Sciences, 2012, 11(3):518.
- [41] WANG G, MIAO F, DONG F, et al. Synthesis of carboxymethyl polysaccharides and their moisture absorption and retention abilities[J]. Asian Journal of Chemistry, 2014, 26(16):5239.
- [42] FENG J, XIONG Y L. Interaction and functionality of mixed myofibrillar and enzyme-hydrolyzed soy proteins[J]. Journal of Food Science, 2003, 68(3):803.
- [43] FENG J, XIONG Y L, MIKEL W B. Textural properties of pork frankfurters containing thermally/enzymatically modified soy proteins[J]. Journal of Food Science, 2003, 68(4):1220.
- [44] 袁晓龙,韩衍青,李景军,等.水分、变性淀粉、大豆分离蛋白和卡拉胶对低脂香肠的影响[J].食品工业科技,2014,35(12):253.
- [45] 王金路,仪淑敏,励建荣,等.草鱼内脏水解蛋白对鲈鱼肉保水性的影响[J].食品工业科技,2015,36(24):315.
- [46] JOSE J, POUVREAU L, MARTIN A H. Mixing whey and soy proteins: Consequences for the gel mechanical response and water holding [J]. Food Hydrocolloids, 2016, 60(3):216.
- [47] KRUIF C G D, ANEMA S G, ZHU C, et al. Water holding capacity and swelling of casein hydrogels [J]. Food Hydrocolloids, 2014, 44(10):372.
- [48] SOLO-DE-ZALDÍVAR B, TOVAR C A, BO-RDERÍAS A J, et al. Effect of deacetylation on the glucomannan gelation process for making restructured seafood products[J]. Food Hydrocolloids, 2014, 35(4):59.



引用格式:许春平,孟丹丹,朱国成,等. 紫外辐照对再造烟叶涂布液挥发性香味成分的影响[J]. 轻工学报,2019,34(6):24-32.

中图分类号:TS411 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2019.06.004

文章编号:2096-1553(2019)06-0024-09

# 紫外辐照对再造烟叶涂布液挥发性香味成分的影响

## Effect of ultraviolet irradiation on volatile aroma components of coating liquid of reconstituted tobacco

许春平<sup>1</sup>, 孟丹丹<sup>1</sup>, 朱国成<sup>2</sup>, 姜宇<sup>1</sup>, 许衡<sup>3</sup>, 李书芳<sup>2</sup>, 杨志强<sup>2</sup>, 郑凯<sup>2</sup>

XU Chunping<sup>1</sup>, MENG Dandan<sup>1</sup>, ZHU Guocheng<sup>2</sup>, JIANG Yu<sup>1</sup>, XU Heng<sup>3</sup>, LI Shufang<sup>2</sup>, YANG Zhiqiang<sup>2</sup>, ZHENG Kai<sup>2</sup>

1. 郑州轻工业大学 食品与生物工程学院, 河南 郑州 450001;
  2. 河南中烟工业有限责任公司 许昌卷烟厂, 河南 许昌 461000;
  3. 河南中烟工业有限责任公司 技术中心, 河南 郑州 450016
1. *College of Food and Biological Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;*
  2. *Xuchang Cigarette Factory, China Tobacco He'nan Industrial Co., Ltd., Xuchang 461000, China;*
  3. *Technical Center, China Tobacco He'nan Industrial Co., Ltd., Zhengzhou 450016, China*

**关键词:**  
再造烟叶涂布液; 紫外辐照; 挥发性香味成分

**Key words:**  
coating liquid of reconstituted tobacco; ultraviolet irradiation; volatile aroma components

**摘要:**对再造烟叶涂布液进行不同时长的紫外辐照,对辐照后再造烟叶涂布液的挥发性香味成分进行同时蒸馏萃取和 GC-MS 分析鉴定,并对其进行主成分分析和感官评吸. 结果表明:紫外辐照 15 min,再造烟叶涂布液的香味物质高达 55 种,新增香味成分主要包括醇、酮、醛类,如螺岩兰草酮、芳樟醇、苯甲醛等;由其卷制的卷烟香气量略有提升,柔细度增加,感官效果最佳.

收稿日期:2018-12-11

作者简介:许春平(1977—),男,河南省焦作市人,郑州轻工业大学教授,博士,主要研究方向为烟用香料与烟草质量检测.

通信作者:郑凯(1981—),男,河南省许昌市人,河南中烟工业有限责任公司许昌卷烟厂工程师,主要研究方向为烟草质量检测评价.



**Abstract:** The coating liquid of reconstituted tobacco were irradiated for different period by ultraviolet (UV), and the volatile aroma components of the coating liquid of reconstituted tobacco after irradiation were extracted using simultaneous distillation and solvent extraction method, then identified by GC-MS, and then analyzed by principal component analysis and sensory evaluation. The results showed that the optimal UV treatment time was 15 min. At this time, there were 55 kinds of aroma components, and the newly generated aroma components mainly included alcohols, ketones and aldehydes, such as solavetivone, linalool, and benzaldehyd, etc; the aroma amount of cigarettes was increased slightly, the smoke mildness was slightly increased, and the sensory effect was the best.

## 0 引言

再造烟叶是一种以废弃烟叶、烟梗、烟末等为主体原料,经过重新组合加工而成的产品.再造烟叶的制造方法主要有稠浆法<sup>[1]</sup>、辊压法<sup>[2]</sup>、造纸法.目前,我国普遍采用造纸法制造再造烟叶.分离和重组是再造烟叶制备的两个基本步骤,其中,重组是控制再造烟叶品质十分重要的环节,包括再造烟叶涂布液的控制调配和涂布两个环节<sup>[3]</sup>.

再造烟叶涂布液是利用烟草调制、收购、运输、加工等过程中所产生的烟梗、碎片、烟末等下脚料用水浸取分离、浓缩制备得到的烟草萃取浓缩液<sup>[4-5]</sup>,是影响再造烟叶品质的重要因素.张晨等<sup>[6]</sup>利用酿酒酵母改进烟草萃取浓缩液的香气特性,经过酿酒酵母处理后,烟草萃取浓缩液中的酸类、酮类、酯类等物质含量都有不同程度的增加.程昌合等<sup>[7]</sup>将烟草萃取浓缩液在45℃条件下醇化处理一段时间后,经鉴定萃取液中的挥发性香味成分的种类增加,并且其中的致香物质含量也有一定幅度的增加.

紫外辐照的目的是利用紫外线照射,使光子的能量转移至原子或者分子中去,当光子能量恰好等于两个能级之差时,被照射物质微粒(原子或分子)吸收能量并跃迁至激发态,处于激发态的活化原子或分子可引起后续一系列化学变化,波长在200 nm以下紫外线可以被氧分子吸收产生臭氧,而臭氧是一种强氧化剂,易于同不饱和分子发生反应.黄勇等<sup>[8]</sup>使用紫外辐

照方法来辐照烟叶,发现该方法可以削弱烟叶的刺激性,使烟味越发酵和.陈云堂等<sup>[9-10]</sup>利用紫外辐照技术对烟草进行醇化,通过对原烟、复烤烟叶甚至卷烟进行紫外辐照处理,发现经紫外辐照的原烟烟香有了很大程度的改善,青杂气减少了,香气和浓度都有所提高.但是,目前还没有利用紫外辐照技术改善再造烟叶涂布液香味成分的相关研究.

本研究拟采用紫外辐照技术对再造烟叶涂布液进行不同时间的紫外辐照处理,采用同时蒸馏萃取的方法提取处理后的再造烟叶涂布液中的挥发性香味成分并对其进行主成分分析,再将经辐照处理的再造烟叶涂布液施加到再造烟叶片基上进行香烟卷制,然后进行感官质量评吸,从而考察不同时间紫外辐照对再造烟叶涂布液挥发性香味成分的影响,为改善再造烟叶涂布液的品质提供理论依据.

## 1 材料与方法

### 1.1 材料和方法

再造烟叶涂布液,由许昌中烟薄片厂提供.

乙酸苯乙酯,北京百灵威科技有限公司产;无水 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,天津市科密欧化学试剂有限公司产;NaCl,天津市永大化学试剂有限公司产; $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,天津市富于精细化工有限公司产.以上试剂均为分析纯.

### 1.2 实验仪器

AGILENT 6890GC/5973MS 气相色谱质谱联用仪,美国 Agilent 公司产;紫外灯(20 W,波

长 198nm,产臭氧)广东雪莱特光电科技股份有限公司产;SY-111 型切丝机,河南富邦实业有限公司产;LSB-5110 型低温冷却循环泵,郑州凯鹏实验仪器有限责任公司产;LHS-50CL 型恒温恒湿箱,上海一恒科学仪器有限公司产。

### 1.3 实验方法

**1.3.1 样品的紫外辐照处理** 取适量再造烟叶涂布液,平衡 48 h,平衡环境为:温度  $22 \pm 2$  °C,相对湿度 60%。平衡后,取适量样品置于直径为 9 cm 的玻璃培养皿中,液面高度约 1 cm。调节紫外灯到再造烟叶涂布液液面的距离至 10 cm。用紫外灯辐照处理样品,紫外辐照时间分别为 0 min,15 min,30 min,45 min,90 min。

**1.3.2 同时蒸馏萃取** 将紫外辐照处理后的再造烟叶涂布液样品进行同时蒸馏萃取。于同时蒸馏萃取装置一端的烧瓶内加入 10 g 紫外辐照过的样品,30 g NaCl,300 mL 蒸馏水,混匀后电热套加热;于同时蒸馏萃取装置另一端加入 50 mL 的  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  后,60 °C 水浴加热,使用冷却水循环冷凝。待  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  与水出现分层时开始计时,蒸馏萃取时间为 2.5 h。萃取完成后稍冷却,加入适量无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,1 mL 内标,于 4 °C 条件下静置过夜,然后于 40 °C 水浴条件下旋蒸浓缩至 1 mL,为 GC-MS 分析鉴定备用。

**1.3.3 GC-MS 分析** 再造烟叶涂布液挥发性香味成分的 GC-MS 分析采用气相色谱质谱联用仪进行全离子扫描,分析条件如下。

色谱条件:色谱柱为 HP-5MS (60 m × 0.25 mm × 0.25 μm),载气为高纯氮气,分流比 5:1,流速 3 mL/min,进样口温度 280 °C;升温程序为起始温度 50 °C,保持 2 min,以 8 °C/min 的速度升温至 200 °C,再以 2 °C/min 的速度升温至 280 °C,保持 10 min。

质谱条件:四级杆温度 150 °C,接口温度 270 °C,离子化方式 EI,电子能量 70 eV,离子源温度 230 °C,质量扫描范围 35 ~ 550 m/z。

**1.3.4 挥发性香味成分主成分分析** 主成分分析是一种数据降维分析,以排除众多化学信息共存中相互重叠的信息,利用降维的思想,将多个指标化为少数几个综合指标(即主成分),同时每个主成分都能够反映原始变量的数据结构特征而不丢失信息的多元统计分析方法<sup>[11]</sup>。采用主成分分析方法对不同时间的紫外辐照再造烟叶涂布液样品的挥发性香味成分进行分析,利用 SPSS 软件因子分析模块中的降维分析。

**1.3.5 感官评吸** 将不同样品以 39% 的涂布率涂布在再造烟叶片基上。将涂布好的片基切丝处理后,分别按照每支烟总质量 ( $0.80 \pm 0.01$ ) g 的标准卷制样品,按照国标要求,在温度 ( $22 \pm 2$ ) °C,相对湿度 ( $60 \pm 5$ ) % 的恒温恒湿箱中平衡 48 h。由 10 名具有烟草行业感官评吸资格的评吸员,从香气质、香气量、浓度、柔细度、余味、杂气、刺激性、劲头、燃烧性、灰色 10 项指标分别进行评分,每项指标满分 10 分,总计 100 分。

### 1.4 数据处理与分析

通过 GC-MS 检测出总离子流图,利用 NIST 11 标准谱库对照检索,保留匹配度 80% 以上的挥发性物质,结合相关文献,人工查找并确定再造烟叶涂布样品处理前后的香味成分,同时采用内标法(乙酸苯乙酯为内标)计算再造烟叶涂布液样品中各香味成分的含量。

## 2 结果与分析

### 2.1 紫外辐照对再造烟叶涂布液挥发性香味成分的影响

样品 GC-MS 分析结果见表 1。由表 1 可知:1) 未经紫外辐照的再造烟叶涂布液香味成分总量为 171.33 μg/g,其香味物质有 46 种;2) 经紫外辐照 15 min 的再造烟叶涂布液香味成分总量为 168.53 μg/g,其香味物质有 55 种,特有

的香味物质有螺岩兰草酮、芳樟醇、苯甲醛、6,10,14-三甲基-2-十五烷酮、4-亚甲基-1-甲基-2-(2-甲基-1-丙烯-1-基)-1-乙基-环庚烷、2-乙酰基咪喃、2-苯乙基氯乙酸、1-氯二十七烷、1-甲基-2,4-双(1-甲基乙基)-环己烷、1-(1-甲基乙基)-2,3,4,5-四甲基苯、(6R,7E,9R)-9-羟基-4,7-巨豆二烯-3-酮;3)经紫外辐照 30 min 的再造烟叶涂布液香味成分总量为 154.05  $\mu\text{g/g}$ ,其香味物质有 47 种,特有的香味物质有乙酸苏合香酯、香叶基香叶醇、四十三烷、顺式-Z- $\alpha$ -赤藓烯环氧化物、邻苯二甲酸二正辛酯、邻苯二甲酸二丁酯、大马酮、巴伦西亚橘烯、4-甲氧基联苯、2-苯乙基酯、溴乙酸、2,4-二叔丁基苯酚、1,2-二氢-2,5,8-三甲基-萘、(1R)-(+) - TRANS 蒎烷;4)经紫外辐照 45 min 的再造烟叶涂布液香味成分总量为 112.58  $\mu\text{g/g}$ ,其香味物质有 25 种,特有的香味物质有间苯二甲酸二辛酯、2-甲基-1-壬烯-3-炔、1,1,5-三甲基-1,2-二氢萘;5)经紫外辐照 90 min 的再造烟叶涂布液香味成分总量为 162.40  $\mu\text{g/g}$ ,其香味物质有 25 种,特有的香味物质有邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯、二十七烷、二十六烷、7,10,13-十六碳三烯酸甲酯、4,8,13-二三烯-1,3-二醇(7CI)、1-亚甲基-2B 羟甲基-3,3-二甲基 4B-(3-甲基丁-2-烯基)-环己烷、1,7,7-三甲基三环[2.2.1.0<sub>2,6</sub>]庚烷。

再造烟叶涂布液经不同时间的紫外辐照后,挥发性香味成分的种类和总量都不相同。这可能是因为当紫外线辐照有机化合物时,其中的 C—N 键, C—C 键在吸收紫外线的能量后发生断裂,使有机物逐渐降解,从而使得再造烟叶涂布液中的某些致香物质发生改变。而紫外辐照产生的臭氧具有较强的氧化能力,可以加速再造烟叶涂布液的氧化,把再造烟叶涂布液中

的多酚类物质和芳香族胺基类物质氧化形成多种产物<sup>[12-13]</sup>。另外,臭氧可以把芳香族化合物氧化分解成有机酸,使烟气更加醇和,从而提高卷烟的抽吸品质。

## 2.2 样品挥发性香味成分主成分分析结果

表 2 为样品的主成分载荷矩阵表,3 种主成分的特征值和贡献率见表 3。

由表 2 可知,正十五烷酸三甲基甲硅烷基酯、硬脂酸、亚油酸、亚麻酸、四十四烷、十五烷、十七烷、十六烷、十九烷、十二烷、十八烷、三甲基甲硅烷基棕榈酸酯、反式角鲨烯、苜醇、7-甲基-2-咪喃醛、3-(4,8,12-三甲基十三烷基)咪喃、2-乙酰基吡咯和 2,6,10,14-四甲基-十六烷这 18 种香味物质在主成分 I 中的矩阵比较高(其|载荷| > 0.8),所以主成分 I 反映了上述 18 种香味物质的指标信息;乙酸苏合香酯、香叶基香叶醇、四十三烷、顺式-Z- $\alpha$ -赤藓烯环氧化物、邻苯二甲酸二正辛酯、邻苯二甲酸二异辛酯、邻苯二甲酸二丁酯、癸烷、大马酮、苯乙醇、巴伦西亚橘烯、9,12,15-十八烷三烯酸甲酯、4-甲氧基联苯、2-苯乙基酯溴乙酸、2,6,10,14-四甲基十五烷、2,4-二叔丁基苯酚、1,2-二氢-2,5,8-三甲基-萘、[1R-(1R\*,4Z,9S\*)]-4,11,11-三甲基-8-亚甲基-二环[7.2.0]4-十一烯、(E)-1-(2,3,6-三甲基苯基)丁-1,3-二烯(TPB,1)和(1R)-(+) - TRANS 蒎烷这 20 种物质在主成分 II 中的矩阵比较高(其|载荷| > 0.8),所以主成分 II 反映了上述这 20 种香味物质的指标信息;二十五烷和二十烷这 2 种物质在主成分 III 中的矩阵比较高(其|载荷| > 0.8),所以主成分 III 反映了上述 2 种香味物质的指标信息。

由表 3 可知,主成分 I、主成分 II 和主成分 III 的累积贡献率达到 84.632%,所以,再造烟叶涂布液经不同时间紫外辐照后检测出的 87 种

表1 样品 GC-MS 分析结果

Table1 The GC-MS analysis conditions of sample

μg/g

序号	化学名	紫外辐照时间/min					序号	化学名	紫外辐照时间/min				
		0	15	30	45	90			0	15	30	45	90
n1	棕榈酸甲酯	2.02	1.75	2.78	1.40	2.60	n39	二十五烷	1.52	—	—	1.19	—
n2	棕榈酸	50.00	69.25	73.29	45.02	70.09	n40	二十烷	13.96	2.79	6.73	15.32	5.24
n3	正十五烷酸三甲基甲硅烷基酯	2.49	1.07	—	1.87	3.00	n41	二十七烷	—	—	—	—	7.20
n4	正三十烷	2.62	—	—	—	—	n42	二十六烷	—	—	—	—	1.41
n5	油酸酰胺	15.04	7.35	7.79	7.24	38.01	n43	二十八烷	3.50	1.12	—	—	—
n6	硬脂酸	7.13	9.07	9.29	—	—	n44	二氢猕猴桃内酯	1.42	1.63	1.77	1.72	2.36
n7	乙酸苏合香酯	—	—	0.30	—	—	n45	大马酮	—	—	3.22	—	—
n8	乙酸苯乙酯	82.11	82.11	82.11	82.11	82.11	n46	大马土酮	3.22	3.38	—	4.28	4.77
n9	亚油酸	12.73	15.63	16.46	—	—	n47	苜醇	1.09	1.29	0.69	—	—
n10	亚麻酸	31.25	36.86	29.42	17.31	23.04	n48	苯乙醛	5.19	4.47	4.28	5.49	0.98
n11	亚硫酸丁基十七烷基酯	2.59	—	—	—	—	n49	苯乙醇	1.17	1.34	—	—	—
n12	香叶基香叶醇	—	—	2.80	—	—	n50	苯甲醛	—	0.50	—	—	—
n13	香树烯	1.86	—	—	3.78	—	n51	巴伦西亚橘烯	—	—	2.44	—	—
n14	天然维生素 E	1.30	0.59	—	—	—	n52	α-亚麻酸三甲基甲硅烷基酯	6.52	—	—	4.76	4.50
n15	四十四烷	—	0.61	0.65	—	—	n53	9-乙烯基-10-氧杂三环[4.2.1.1(3,9)]癸-4-烯	—	6.01	—	6.90	—
n16	四十三烷	—	—	1.86	—	—	n54	9-氨基-1,2,3,3a,4,6a-六氢-1,2,4-[1]丙烷基[3]亚基五烯-9-羧酸	1.57	—	—	—	—
n17	顺式-Z-α-赤藓烯环氧化物	—	—	2.22	—	—	n55	9,12,15-十八烷三烯酸甲酯	4.76	4.70	—	—	—
n18	十五烷	—	0.39	0.59	—	—	n56	5-甲基2-咪喃醛	1.15	1.31	0.64	—	—
n19	十四烷酸三甲基甲硅烷基酯	4.14	1.97	1.59	2.80	3.97	n57	7,10,13-十六碳三烯酸甲酯	—	—	—	—	4.50
n20	十七烷	1.86	8.58	7.35	—	—	n58	6-氨基-2,4-二甲基-5-甲氧基喹啉	1.26	1.59	1.47	—	1.77
n21	十六烷	1.45	1.62	1.68	—	—	n59	6,10,14-三甲基-2-十五烷酮	—	0.91	—	—	—
n22	十九烷	1.48	1.64	2.22	—	—	n60	4-亚甲基-1-甲基-2-(2-甲基-1-丙烯-1-基)-1-乙烯基-环庚烷	—	2.43	—	—	—
n23	十二烷	0.63	0.72	0.68	—	—	n61	4-甲氧基联苯	—	—	1.43	—	—
n24	十八烷	1.32	2.87	1.88	—	—	n62	4,8,13-二三烯-1,3-二醇(7CI)	—	—	—	—	4.08
n25	三甲基甲硅烷基棕榈酸酯	30.25	10.43	—	42.46	35.84	n63	4,7,9-巨豆三烯-3-酮	2.99	3.40	3.84	3.68	5.04
n26	茄尼酮	2.74	3.01	2.98	3.36	—	n64	3-羟基-β-大马酮	1.33	1.78	1.93	—	1.47
n27	螺岩兰草酮	—	1.94	—	—	—	n65	3-(4,8,12-三甲基十三烷基)咪喃	0.55	0.50	0.91	—	—
n28	邻苯二甲酸二正辛酯	—	—	1.03	—	—	n66	2-乙酰基咪喃	—	0.27	—	—	—
n29	邻苯二甲酸二异辛酯	0.50	0.43	—	—	—	n67	2-乙酰基吡咯	1.37	1.60	0.91	—	—
n30	邻苯二甲酸二丁酯	—	—	1.22	—	—							
n31	邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯	—	—	—	—	1.01							
n32	芥酸酰胺	—	4.02	—	3.51	—							
n33	间苯二甲酸二辛酯	—	—	—	1.66	—							
n34	癸烷	0.31	0.31	—	—	—							
n35	芳樟醇	—	0.32	—	—	—							
n36	反式角鲨烯	0.75	0.53	0.81	—	—							
n37	反式-5-甲基-3-(甲基乙烯基)环己烯	10.41	7.53	12.01	—	7.17							
n38	法尼基丙酮	3.12	3.19	1.89	1.55	2.44							

续表 1

序号	化学名	紫外辐照时间/min					序号	化学名	紫外辐照时间/min				
		0	15	30	45	90			0	15	30	45	90
n68	2-甲基-1-壬烯-3-炔	—	—	—	8.94	—	n79	1,2,3,4-四氢-1,1,6-三甲基萘	1.57	1.86	1.84	1.39	—
n69	2-苯乙基酯溴乙酸	—	—	0.47	—	—	n80	1,2,3,4-四甲基萘	—	1.94	—	—	—
n70	2-苯乙基氯乙酸	—	0.86	—	—	—	n81	1,1,5-三甲基-1,2-二氢萘	—	—	—	1.21	—
n71	2,6,10,14-四甲基十五烷	—	—	2.62	—	—	n82	1-(1-甲基乙烯基)-2,3,4,5-四甲基苯	—	0.56	—	—	—
n72	2,6,10,14-四甲基-十六烷	2.09	2.56	2.66	—	—	[1R-(1R*,4Z,9S*)]-	—	—	—	—	—	
n73	2,4-二叔丁基苯酚	—	—	0.56	—	—	n83	4,11,11-三甲基-8-亚甲基-二环[7.2.0]4-十一烯	—	—	9.45	4.79	—
n74	1-亚甲基-2B-羟甲基-3,3-二甲基-4B-(3-甲基丁-2-烯基)-环己烷	—	—	—	—	5.65	n84	(E)-1-(2,3,6-三甲基苯基)丁-1,3-二烯(TPB,1)	4.29	4.81	0.93	3.07	4.36
n75	1-氯二十七烷	—	1.29	—	—	—	n85	(7R,8S)-顺-反-顺-7,8-环氧三环[7.3.0.0(2,6)]十二烷	4.92	—	—	—	—
n76	1-甲基-2,4-双(1-甲基乙烯基)-环己烷	—	1.33	—	—	—	n86	(6R,7E,9R)-9-羟基-4,7-巨豆二烯-3-酮	—	2.74	—	—	—
n77	1,7,7-三甲基三环[2.2.1.0(2,6)]庚烷	—	—	—	—	3.99	n87	(1R)-(+)-TRANS-蒎烷	—	—	2.28	—	—
n78	1,2-二氢-2,5,8-三甲基-萘	—	—	2.35	—	—							

注:“—”表示未检出

表 2 样品的主成分载荷矩阵表

Table 2 The principal component load matrix of the sample

序号	化学名	主成分 I	主成分 II	主成分 III	序号	化学名	主成分 I	主成分 II	主成分 III
n1	棕榈酸甲酯	0.194	-0.702	0.373	n21	十六烷	0.944	0.127	-0.130
n2	棕榈酸	0.475	-0.371	0.782	n22	十九烷	0.956	-0.072	-0.138
n3	正十五烷酸三甲基甲硅烷基酯	-0.838	0.373	0.076	n23	十二烷	0.935	0.189	-0.117
n4	正三十烷	-0.001	0.390	-0.589	n24	十八烷	0.943	0.300	0.141
n5	油酸酰胺	-0.633	-0.136	0.549	n25	三甲基甲硅烷基棕榈酸酯	-0.942	0.260	-0.208
n6	硬脂酸	0.967	0.103	-0.078	n26	茄尼酮	0.548	0.186	-0.666
n7	乙酸苏合香酯	0.588	-0.803	-0.094	n27	螺岩兰草酮	0.527	0.636	0.469
n9	亚油酸	0.964	0.091	-0.093	n28	邻苯二甲酸二正辛酯	0.588	-0.803	-0.094
n10	亚麻酸	0.818	0.408	0.218	n29	邻苯二甲酸二异辛酯	0.395	0.819	-0.162
n11	亚硫酸丁基十七烷基酯	-0.001	0.390	-0.589	n30	邻苯二甲酸二丁酯	0.588	-0.803	-0.094
n12	香叶基香叶醇	0.588	-0.803	-0.094	n31	邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯	-0.620	-0.217	0.678
n13	香树烯	-0.494	0.187	-0.755	n32	芥酸酰胺	0.084	0.548	0.056
n14	天然维生素 E	0.240	0.686	-0.380	n33	间苯二甲酸二辛酯	-0.493	-0.006	-0.463
n15	四十四烷	0.911	-0.174	0.291	n34	癸烷	0.429	0.838	-0.098
n16	四十三烷	0.588	-0.803	-0.094	n35	芳樟醇	0.527	0.636	0.469
n17	顺式-Z-α-赤藓烯环氧化物	0.588	-0.803	-0.094	n36	反式角鲨烯	0.853	-0.024	-0.305
n18	十五烷	0.890	-0.364	0.205	n37	反式-5-甲基-3-(甲基乙烯基)环己烯	0.636	-0.228	0.109
n19	十四烷酸,三甲基甲硅烷基酯	-0.731	0.278	-0.106	n38	法尼基丙酮	0.313	0.731	0.255
n20	十七烷	0.960	0.030	0.243					

续表 2

序号	化学名	主成分 I	主成分 II	主成分 III	序号	化学名	主成分 I	主成分 II	主成分 III
n39	二十五烷	-0.350	0.349	-0.861	n66	2-乙酰基咪喃	0.527	0.636	0.469
n40	二十烷	-0.436	0.048	-0.898	n67	2-乙酰基吡咯	0.819	0.489	-0.085
n41	二十七烷	-0.620	-0.217	0.678	n68	2-甲基-1-壬烯-3-炔	-0.493	-0.006	-0.463
n42	二十六烷	-0.620	-0.217	0.678	n69	2-苯乙基酯溴乙酸	0.588	-0.803	-0.094
n43	二十八烷	0.172	0.612	-0.452	n70	2-苯乙基氯乙酸	0.527	0.636	0.469
n44	二氢猕猴桃内酯	-0.529	-0.451	0.718	n71	2,6,10,14-四甲基十五烷	0.588	-0.803	-0.094
n45	大马酮	0.588	-0.803	-0.094	n72	2,6,10,14-四甲基-十六烷	0.962	0.102	-0.093
n46	大马士酮	-0.790	0.563	0.225	n73	2,4-二叔丁基苯酚	0.588	-0.803	-0.094
n47	苜醇	0.806	0.515	-0.076	n74	1-亚甲基-2B-羟甲基-3,3-二甲基-4B-(3-甲基丁-2-烯基)-环己烷	-0.620	-0.217	0.678
n48	苯乙醛	0.384	0.294	-0.804	n75	1-氯二十七烷	0.527	0.636	0.469
n49	苯乙醇	0.456	0.849	-0.039	n76	1-甲基-2,4-双(1-甲基乙基)-环己烷	0.527	0.636	0.469
n50	苯甲醛	0.527	0.636	0.469	n77	1,7,7-三甲基三环[2.2.1.0 <sub>2,6</sub> ]庚烷	-0.620	-0.217	0.678
n51	巴伦西亚橘烯	0.588	-0.803	-0.094	n78	1,2-二氢-2,5,8-三甲基-萘	0.588	-0.803	-0.094
n52	α-亚麻酸三甲基甲硅烷基酯	-0.771	0.231	-0.449	n79	1,2,3,4-四氢-1,1,6-三甲基萘	0.798	0.180	-0.505
n53	9-乙烯基-10-氧杂三环[4.2.1.1(3,9)]癸-4-烯	-0.029	0.477	-0.047	n80	1,2,3,4-四甲基萘	0.527	0.636	0.469
n54	9-氨基-1,2,3,3a,4,6a-六氢-1,2,4-[1]丙烷基[3]亚基五烯-9-羧酸	-0.001	0.390	-0.589	n81	1,1,1-三甲基-1,2-二氢萘	-0.493	-0.006	-0.463
n55	9,12,15-十八烷三烯酸甲酯	0.426	0.837	-0.104	n82	1-(1-甲基乙基)-2,3,4,5-四甲基苯	0.527	0.636	0.469
n56	7-甲基-2-咪喃醛	0.816	0.245	0.424	n83	[1R-(1R*,4Z,9S*)]-4,11,11-三甲基-8-亚甲基-二环[7.2.0]4-十一烯	0.337	-0.805	-0.329
n57	7,10,13-十六碳三烯酸甲酯	-0.620	-0.217	0.678	n84	(E)-1-(2,3,6-三甲基苯基)丁-1,3-二烯(TPB,1)	-0.326	0.861	0.334
n58	6-氨基-2,4-二甲基-5-甲氧基喹啉	0.381	-0.039	0.674	n85	(7R,8S)-顺-反-顺-7,8-环氧三环[7.3.0.0(2,6)]十二烷	-0.001	0.390	-0.589
n59	6,10,14-三甲基-2-十五烷酮	0.527	0.636	0.469	n86	(6R,7E,9R)-9-羟基-4,7-巨豆二烯-3-酮	0.527	0.636	0.469
n60	4-亚甲基-1-甲基-2-(2-甲基-1-丙烯-1-基)-1-乙烯基-环庚烷	0.527	0.636	0.469	n87	(1R)-(+) - TRANS 蒎烷	0.588	-0.803	-0.094
n61	4-甲氧基联苯	0.588	-0.803	-0.094					
n62	4,8,13-二三烯-1,3-二醇(7CI)	-0.620	-0.217	0.678					
n63	4,7,9-巨豆三烯-3-酮	-0.521	-0.506	0.687					
n64	3-羟基-β-大马酮	0.676	-0.127	0.505					
n65	3-(4,8,12-三甲基十三烷基)咪喃	0.911	-0.227	-0.201					

注:提取特征值大于1的为成分

表 3 3 种主成分的特征值和贡献率

Table 3 Eigenvalues and contribution rates of the three principal components

主成分	初始特征值			提取平方和载入		
	特征值	贡献率/%	累积贡献率/%	特征值	贡献率/%	累积贡献率/%
I	33.044	37.981	37.981	33.044	37.981	37.981
II	24.346	27.984	65.966	24.346	27.984	65.966
III	16.239	18.666	84.632	16.239	18.666	84.632

挥发性香味成分可以用上述3个主成分进行主成分分析。

由表1中5组样品的87种香味成分的相对含量、表2中87种香味成分的载荷值和表3中前3个主成分的特征值计算出5组样品中的第一、第二和第三主成分值,以主成分I、主成分II和主成分III分别为坐标轴,采用三维笛卡尔坐标系做散点图,如图1所示(图中1—5分别表示紫外辐照0 min,15 min,30 min,45 min,90 min的样品)。

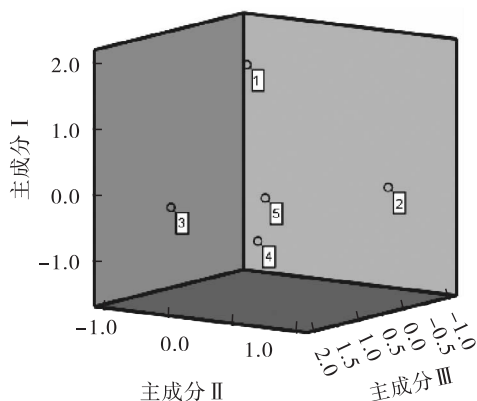


图1 不同时间紫外辐照处理样品的主成分散点图

Fig. 1 Principal component analysis scattered plots of the samples treated with ultraviolet irradiation for different minutes

由图1可知,5组样品在散点图上的距离远近分成4个区域,其中,紫外辐照0 min,15 min,30 min处理组的样品距离较远,紫外辐照45 min,90 min处理组的样品距离较近.由此可以得出,紫外辐照0 min,15 min,30 min的再造烟叶涂布液的香味物质的主成分差别较大,而紫外辐照45 min,90 min的再造烟叶涂布液的香味物质的主成分差别较小。

分别以87种挥发性香味成分(与表2挥发性香味成分相对应)的第一、第二和第三主成分为坐标轴构建三维坐标系作散点图,见图2。

由图1,图2和表1可知,紫外辐照15 min

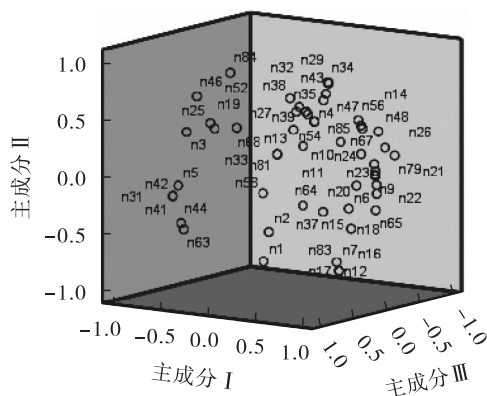


图2 87种挥发性香味成分的主成分散点图  
Fig. 2 Principal component analysis scattered plots of 87 kinds of volatile aroma components

的再造烟叶涂布液的香味成分主要分布在第一主成分的正半轴、第二主成分的正半轴和第三主成分的负半轴所组成的空间里,按影响力大小依次为亚油酸(n9)、十九烷(n22)、3-(4,8,12-三甲基十三烷基)咪喃(n66)、十五烷(n18);紫外辐照30 min的再造烟叶涂布液的香味成分主要分布在第一主成分的负半轴、第二主成分的负半轴和第三主成分的正半轴所组成的空间里,按影响力大小依次为十八烷(n24)、2-乙酰基吡咯(n68)、顺式-Z- $\alpha$ -赤藓烯环氧化物(n17)、茄尼酮(n26)。

### 2.3 感官评吸结果

再造烟叶涂布液经过不同时间的紫外辐照处理后,以39%的涂布率涂布在再造烟叶片基后进行卷制,感官评吸结果见表4.由表4可知,紫外辐照15 min的再造烟叶涂布液,其评吸效果最好,感官质量得分最高.当紫外辐照时间大于15 min,再造烟叶涂布液的紫外辐照时间越长,施加到再造烟叶片基后的感官品质越差。

### 3 结论

以再造烟叶涂布液为实验材料,对其进行不同时长的紫外辐照处理后,对提取出的香味

表4 紫外辐照处理再造烟叶涂布液  
卷制样品感官评吸结果

Table 4 Sensory quality scores of coating liquid of  
reconstituted tobacco after UV irradiation 分

紫外辐照 时间/min	香气质	香气量	浓度	柔细度	余味
0	4.5	4.5	5.5	6.5	6.6
15	5.0	4.6	6.0	6.7	6.8
30	4.5	4.6	5.5	6.7	6.6
45	4.3	4.3	5.5	6.5	6.7
90	4.0	4.3	5.4	6.5	6.5

紫外辐照 时间/min	杂气	刺激性	劲头	燃烧性	灰色
0	5.0	6.5	7.0	8.0	7.0
15	5.0	6.5	7.0	8.0	7.0
30	5.0	6.7	7.0	8.0	7.0
45	5.0	6.6	7.0	8.0	7.0
90	5.0	6.5	7.0	8.0	7.0

成分进行分析,结果表明:香味成分种类变化较大,其中紫外辐照 15 min 组的香味物质种类最多,有 55 种,香味物质总量也最大,为 168.53  $\mu\text{g/g}$ ,其他 4 组香味物质总量相差不大;紫外辐照 0 min,15 min 和 30 min 的香味物质的主成分差别较大,紫外辐照 45 min 和 90 min 组的再造烟叶涂布液的香味物质的主成分差别较小;紫外辐照 15 min 组的再造烟叶涂布液对再造烟叶片基进行涂布,其感官评吸效果最好,这与其香味成分的种类和总量最多的结果一致.本研究结果表明,紫外辐照可以改善再造烟叶的吸食品质,对改善和提高卷烟产品品质有显著的积极作用.

#### 参考文献:

[1] 尹大锋,刘建福,肖飞,等.稠浆法再造烟叶专用粘合剂的研究与应用[J].湖南农业大学学

报(自然科学版),2003(5):380.

- [2] 李小斌,马林.生物技术在辊压法烟草薄片中的应用研究[J].河南科技,2011(17):64.
- [3] 陈顺辉.造纸法烟草薄片涂布率影响因素的研究[J].河南科技,2011(7):65.
- [4] 郭琳,李斌,黄焕桂,等.我国烟草薄片生产工艺发展的综述[C]//中国烟草学会工业委员会烟草化学学术研讨会论文集,[S.1]:[s.n],2005:499.
- [5] 方得胜.造纸法生产烟草薄片工艺探讨[J].纸和造纸,2001(4):62.
- [6] 张晨,许赣荣,严新龙.利用酿酒酵母改进烟草萃取液的香气特性[J].食品工业科技,2012(20):137.
- [7] 程昌合,吴继忠,廖付,等.浓缩液醇化处理对烟草薄片致香成分及感官质量的影响[J].安徽农学通报(上半月刊),2011,17(1):142.
- [8] 黄勇.遮光和增强紫外线辐射对烤烟生长及烟叶品质的影响[D].长沙:湖南农业大学,2010.
- [9] 王应昌,蔡国良,陈云堂,等.卷烟和烟叶辐照防虫防霉效果研究[J].烟草科技,1985(4):44.
- [10] 王应昌,陈云堂,王桂芝,等.原烟辐照醇化效果[J].烟草科技,1991(4):12.
- [11] 邵学广,许禄.化学计量学方法[M].北京:科学出版社,2004.
- [12] PAWLOWICZ R, GROMADZKA J, TYNEK M, et al. The influence of the UV irradiation on degradation of virgin rapeseed oils[J]. European Journal of Lipid Science and Technology, 2013, 115(6):648.
- [13] 许春平,赵珊珊,杨志强,等.经紫外辐照与臭氧处理后烟叶香味成分和常规化学成分的分析研究[J].农产品加工,2016(15):40.





引用格式:王贝,王建民,张晶,等.基于固含量的成品卷烟接装胶施胶量测定及其与滤嘴通风率关系研究[J].轻工学报,2019,34(6):33-39.

中图分类号:TS452 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2019.06.005

文章编号:2096-1553(2019)06-0033-07

# 基于固含量的成品卷烟接装胶施胶量测定及其与滤嘴通风率关系研究

Determination of the sizing amount of tipping glue to the finished cigarettes based on solid content and its effect on filter ventilation rate

王贝<sup>1</sup>,王建民<sup>1</sup>,张晶<sup>1</sup>,马晓伟<sup>2</sup>,冯欣<sup>2</sup>,曲国福<sup>2</sup>,胡建洪<sup>2</sup>  
WANG Bei<sup>1</sup>,WANG Jianmin<sup>1</sup>,ZHANG Jing<sup>1</sup>,MA Xiaowei<sup>2</sup>,FENG Xin<sup>2</sup>,  
QU Guofu<sup>2</sup>,HU Jianhong<sup>2</sup>

1. 郑州轻工业大学 食品与生物工程学院,河南 郑州 450001;
2. 云南中烟红塔集团,云南 玉溪 653100
1. College of Food and Bioengineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;
2. Yunnan China Tobacco Hongta Group, Yuxi 653100, China

## 关键词:

成品卷烟;接装胶施胶量;固含量;滤嘴通风率

## Key words:

finished cigarette;  
the sizing amount of  
tipping glue;  
solid content;  
filter ventilation rate

**摘要:**为实现成品卷烟中接装胶施胶量的直接测定,建立了基于固含量的接装胶施胶量测定方法,对测定条件进行优化,并研究了影响施胶量的因素及施胶量与滤嘴通风率间关系,结果表明:1)在检测烟支数为20支,烘干温度为100℃,烘干时间为2h的优化条件下,该方法精密度高、重复性较好,并且能够有效区分不同生产条件下接装胶施胶量的微小差异,可应用于对成品卷烟施胶量的检测与评价;2)接装胶施胶量随喷胶压力升高而增加、随车速升高而减少,施胶量与滤嘴通风率呈显著负相关。因此,控制施胶量有利于提高滤嘴通风率的稳定性,进而提升卷烟生产均质化水平。

收稿日期:2019-09-03

基金项目:云南省红塔烟草集团有限责任公司研究项目(2018JC01)

作者简介:王贝(1995—),女,河南省林州市人,郑州轻工业大学硕士研究生,主要研究方向为卷烟加工工艺。

通信作者:王建民(1963—),男,河南省安阳市人,郑州轻工业大学教授,主要研究方向为卷烟加工工艺。

**Abstract:** In order to realize the determination of the sizing amount of tipping glue to the finished cigarette, the factors affecting the sizing amount of tipping glue and the relationship with the ventilation rate of the filter were studied in depth, and the glue based on the cementing content in the cigarette was established. The determination factors were optimized, and the sizing amount measurement method was determined based on the solid content of glue. The results showed that this method had high precision and good repeatability, and could effectively distinguish the difference in the sizing amount with different production conditions under the number of cigarette 20, drying temperature 100 °C and drying time 2 h, which could be applied to the detection and evaluation of the sizing amount of finished cigarettes. The sizing amount of tipping glue increased with the pressure of the glue, and decreased with the increase of the speed. There was a significant negative correlation between the sizing amount of tipping glue and the ventilation rate of the filter. Therefore, the formulation of the sizing amount control standard is conducive to improving the stability of the filter ventilation rate and further improve the homogenization level in cigarette production.

## 0 引言

接装胶施胶量及其稳定性是影响成品卷烟接装质量、滤嘴通风率的重要因素,因此,施胶量控制问题日益受到关注.相关研究主要包括施胶量的检测方法<sup>[1-3]</sup>、对卷烟质量的影响<sup>[4-5]</sup>、在线检测及控制技术<sup>[1,6-8]</sup>等.此外,邢军等<sup>[9]</sup>利用碘遇淀粉变色的原理发明了一项确定通风滤嘴打孔接装纸未施胶区域的方法.夏营威等<sup>[10]</sup>发明了一种通过图像处理技术评价涂胶区域位置及涂胶均匀性的方法.张晶等<sup>[11]</sup>建立了一种基于图片处理测定接装胶自然渗透率的方法.这些研究有助于深层次地揭示施胶量影响滤嘴通风率的机理.

已报道的施胶量检测方法包括消耗产出计算法、胶桶下胶量法、跑片法、接装纸上胶量法等.其中,消耗产出计算法和胶桶下胶量法均是根据胶液用量和对应产烟量来计算单支卷烟接装胶用量,测量误差较大;跑片法和接装纸上胶量法是根据涂抹胶液前后接装纸的质量差来计算单支卷烟的接装胶用量,为了得到涂胶后的接装纸,需要对接装机实施空转等特殊操作.上述方法均未实现直接针对成品卷烟接装胶用量的测定,这在一定程度上制约了施胶量评价、分析、控制技术研究的深入开展.鉴于此,本文拟

建立一种基于成品卷烟中接装胶固含量的施胶量测定方法,以喷胶压力和车速为诱导因素,改变 Protos 卷烟机的施胶量,研究其与滤嘴通风率的关系,以期滤嘴通风率稳定性控制技术的研究提供参考.

## 1 材料与方法

### 1.1 材料、仪器与设备

**1.1.1 卷烟样品** 软玉溪卷烟及对应的成型纸、滤棒,由云南中烟工业有限责任公司提供.

**1.1.2 仪器和设备** SQP 型电子天平,德国 Sartorius 公司产;DH89 鼓风干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司产;24CM 真空干燥器,上海书培实验设备有限公司产;DT-5 型卷烟/滤棒物理综合测试台、RM20H 型吸烟机,德国 Borgwaldtkc 公司产;Protos 型卷烟机,德国豪尼公司产.

### 1.2 实验方法

**1.2.1 样品制备** 卷烟机开机前,从接装纸纸盘中截取适当长度( $L$ )的接装纸样品,待机器正常运行后连续抽取卷烟样品  $n$  支、同时抽取滤棒样品  $m$  支.

将卷烟样品从接装部位分切成烟支段和滤嘴段(如图 1 所示),将滤嘴段径向剖开,除净其中的烟丝和丝束,得到接装后的滤嘴段纸张组合体;将烟支段径向剖开,除净其中的烟丝,

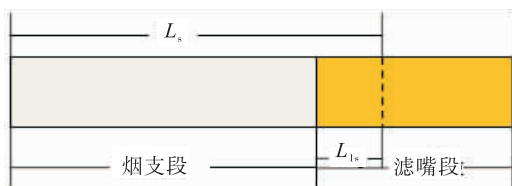


图1 烟支示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the cigarette

得到接装前卷烟纸样品. 将滤棒样品径向剖开, 除净其中的丝束, 得到接装前成型纸样品.

**1.2.2 接装胶施胶量测定方法** 为了尽量保持接装前、后各种纸张的对应性, 并减小卷烟纸、成型纸上的搭口胶对测量结果的影响, 从与卷烟样品对应的纸盘中抽取接装纸样品, 从与卷烟样品同步抽取的滤棒中获取成型纸样品, 从卷烟样品的烟支段获取卷烟纸样品. 此外, 通过烘干方式减小纸张含水率波动对测量结果的影响. 施胶量测定步骤和方法如下.

1) 样品烘干与称量. 将4个铝盒置于电热鼓风干燥箱内, 100℃烘干1h, 然后转置于干燥器内冷却0.5h后称其质量; 将*n*支卷烟样品的滤嘴段纸张组合体和接装前卷烟纸、成型纸、接装纸样品分别放入4个铝盒内, 将其置于电热鼓风干燥箱内, 100℃烘干2h, 然后转置于干燥器内冷却1h后称其质量.

2) 计算单支卷烟接装后滤嘴段纸张的质量. 将滤嘴段纸张组合体的称量值除以*n*, 记为单支卷烟滤嘴段纸张的质量( $m_1$ ).

3) 计算单支卷烟接装前滤嘴段卷烟纸、成型纸、接装纸质量.

卷烟纸质量计算公式为

$$m_{01} = \frac{m_{0p}}{n(L_s - L_{1s})} \times L_{1s} \quad (1)$$

式中,  $m_{01}$  为单支卷烟接装前滤嘴段卷烟纸质量/mg,  $m_{0p}$  为*n*支卷烟烟支段卷烟纸质量/mg,  $L_s$  为烟支长度设计值/mm,  $L_{1s}$  为烟支接装长度设计值/mm.

成型纸质量计算公式为

$$m_{02} = \frac{m_{0f}}{m \times d_f} \quad (2)$$

式中,  $m_{02}$  为单支卷烟接装前滤嘴段成型纸质量/mg,  $m_{0f}$  为*m*支滤棒的成型纸质量/mg,  $d_f$  为每支滤棒对应卷烟样品支数.

接装纸质量计算公式为

$$m_{03} = \frac{m_{0j}}{2L} \times L_{js} \quad (3)$$

式中,  $m_{03}$  为单支卷烟接装前滤嘴段接装纸质量/mg,  $m_{0j}$  为接装前长度为*L*的接装纸质量/mg, *L* 为截取接装前接装纸的长度/mm,  $L_{js}$  为接装纸裁切长度设计值/mm.

4) 计算单支卷烟接装胶固含量. 单支卷烟中接装胶固含量为

$$G = m_1 - m_{01} - m_{02} - m_{03} \quad (4)$$

**1.2.3 接装胶施胶量测量条件优化方法** 由施胶量测量方法可知, 烟支数量和烘干时间是影响测量结果精准度的两个主要因素. 由于单支卷烟接装胶固含量非常微小, 单次测量时的烟支数量宜多不宜少, 越多越有利于减小称量误差、提高测量结果的精准度. 但随着烟支数量的增加, 不仅会增加样品消耗量, 测量工作量及耗时也会增加; 延长烘干时间有利于减小滤嘴段各组分(接装胶、接装纸、卷烟纸、成型纸)含水率波动造成的测量误差, 但时间过长会使测量耗时过长. 因此, 有必要对施胶量测量条件进行优化, 具体方法为: 采用同一生产条件下的卷烟样品, 基于前期实验的结论, 固定烘干温度100℃不变, 通过单因素试验分别确定最佳烟支数量(水平梯度依次为10支、20支、30支、40支、50支)和最佳烘干时间(水平梯度依次为0.5h、1.0h、1.5h、2.0h).

**1.2.4 接装胶施胶量和滤嘴通风率关系研究方法** 喷胶压力和车速等因素可以直接影响接装胶施胶量, 进而影响滤嘴通风率. 基于上述接

装胶固含量的直接测定方法,以喷胶压力和车速为诱导因素改变卷烟机施胶量,进而研究施胶量与滤嘴通风率的关系。

1)对于采用喷胶方式的 Protos 型卷烟机而言,喷胶压力是影响施胶量的重要因素,既会影响施胶量的大小又会影响施胶量的稳定性.固定机台和车速,研究喷胶压力对施胶量和滤嘴通风率的影响.水平梯度依次为(两侧喷嘴压力/中心喷嘴压力)400 hPa/700 hPa,500 hPa/800 hPa,600 hPa/1000 hPa,700 hPa/1200 hPa,900 hPa/1400 hPa.在每水平下取样约 500 支,按 1.2.2 测定施胶量,按《卷烟通风率检测设备通用技术条件》(YC/T 546—2016)、《卷烟用常规分析用吸烟机测定总粒相物和焦油》(GB/T 19609—2004)、《卷烟总粒相物中烟碱的测定气相色谱法》(GB/T 23355—2009)、《卷烟烟香气相中一氧化碳的测定 非散射红外法》(GB/T 23356—2009)分别测定滤嘴通风率、焦油含量、烟碱含量和一氧化碳含量。

2)固定机台和喷胶压力,研究车速对施胶量和滤嘴通风率的影响.水平梯度依次为 7000 支/min, 8000 支/min, 9000 支/min, 10 000 支/min, 11 000 支/min, 12 000 支/min.取样及测量方法同 1.2.2.

### 1.3 数据分析方法

利用 SPSS 数据分析软件对实验数据进行分析,主要分析方法包括方差分析、LSD 多重比较、相关分析等。

## 2 结果与分析

### 2.1 接装胶施胶量测量方法可行性分析

为了评价测量方法的可行性,抽取同一班次 8 台卷烟机的卷烟样品,并检测接装胶固含量,结果见表 1(其中测量条件为样品数量 50 支,烘干温度 100 ℃,烘干时间 2 h).由表 1 可知,相同机台、5 次重复测量结果的 RSD 为

2.28%~5.45%,且绝大部分小于 5%,说明该方法的精密度较高,重复性较好.不同机台接装胶固含量为 4.325~6.077 mg/支,极差为 1.752 mg/支.虽然机台间接装胶的绝对差异十分微小,但单因素方差分析结果表明,机台间施胶量存在极显著差异( $P=0.000$ );LSD 多重比较结果表明,差异体现在多数机台之间,达到显著( $P<0.05$ )或极显著( $P<0.01$ )差异时的平均施胶量差值分别为 0.271~0.314 mg/支和 0.341~1.752 mg/支,说明该方法能够有效区分不同机台接装胶施胶量的微小差异。

可见,该方法的精密度较高、重复性好,并且能够有效区分不同生产条件下接装胶施胶量的微小差异,可用于接装胶施胶量稳定性评价、接装胶施胶量对滤嘴通风率的影响规律的进一步研究。

表 1 不同机台卷烟样品接装胶固含量检测结果  
Table 1 Test results of the solid content of tipping glue of cigarette samples at different machine

机台 编号	固含量/(mg·支 <sup>-1</sup> )					平均值	标准 偏差	RSD /%
	1	2	3	4	5			
1 <sup>#</sup>	5.919	6.109	5.950	6.351	6.055	6.077 <sup>Aa</sup>	0.172	2.82
2 <sup>#</sup>	4.456	4.491	4.516	4.042	4.700	4.441 <sup>CDed</sup>	0.242	5.45
3 <sup>#</sup>	4.318	4.195	4.656	4.526	4.183	4.376 <sup>CDd</sup>	0.208	4.77
4 <sup>#</sup>	4.592	4.713	4.683	4.746	4.460	4.639 <sup>BCc</sup>	0.115	2.49
5 <sup>#</sup>	4.310	4.511	4.294	4.245	4.264	4.325 <sup>Bd</sup>	0.107	2.48
6 <sup>#</sup>	4.263	4.498	4.435	4.399	4.286	4.376 <sup>CDd</sup>	0.100	2.28
7 <sup>#</sup>	4.828	4.288	4.756	4.571	4.887	4.666 <sup>BCc</sup>	0.242	5.19
8 <sup>#</sup>	4.751	5.105	5.185	4.759	4.887	4.937 <sup>Bb</sup>	0.199	4.03

注:相同肩标字母表示同一显著性水平,大写字母表示差异极显著( $P<0.01$ ),小写字母表示差异显著( $P<0.05$ ),下同

### 2.2 接装胶施胶量测量方法优化结果

由 2.1 实验结果可知,当烟支数量为 50 支、烘干时间为 2 h 时,测量结果的精准度虽可以满足要求,但存在耗时较长、样品消耗较大的问题.因此,笔者进一步考察了烟支数量和烘干时间对测量结果精准度的影响。

表 2 为烟支数量分别取 10 支、20 支、

30支、40支、50支时的接装胶固含量检测结果。由表2可知,随着烟支数量减少,RSD有升高趋势,但均未超过5%,而接装胶固含量平均值呈升高趋势。方差分析结果表明,烟支数量对平均值有极显著影响( $P=0.003$ ),LSD多重比较结果则表明差异主要表现在10支与20~50支之间。表3为烘干时间分别取0.5h,1.0h,1.5h,2.0h时的接装胶固含量检测结果。由表3可知,随着烘干时间的缩短,RSD呈升高趋势,且当烘干时间为0.5h时 $RSD > 5.0\%$ ,而接装胶固含量平均值呈升高趋势,与2.0h的绝对偏差也呈升高趋势。方差分析结果表明烘干时间对平均值的影响不显著( $P=0.241$ ),但LSD多重比较结果表明0.5h,1.0h与2.0h之间差异接近显著水平( $P=0.091$ 和

表2 不同烟支数量接装胶固含量检测结果

Table 2 Test results of the solid content of tipping glue of different number of cigarettes

烟支数量/支	固含量/(mg·支 <sup>-1</sup> )			平均值/mg	标偏	RSD/%	绝对偏差
	1	2	3				
10	4.762	4.54	4.849	4.717 <sup>Aa</sup>	0.159	3.38	0.567
20	4.431	4.049	4.102	4.194 <sup>Bb</sup>	0.206	4.93	0.044
30	4.149	4.085	4.327	4.187 <sup>Bb</sup>	0.125	3.00	0.037
40	4.133	4.245	4.153	4.177 <sup>Bb</sup>	0.059	1.43	0.027
50	4.164	4.140	4.146	4.150 <sup>Bb</sup>	0.013	0.31	—

表4 不同实验轮次和喷胶压力下施胶量、滤嘴通风率与烟气指标检测结果

Table 4 Test results of sizing amount filter ventilation rate and smoke index at different test runs and under different spray pressure

实验轮次	喷胶压力/hPa	施胶量/(mg·支 <sup>-1</sup> )		滤嘴通风率/%		焦油/(mg·支 <sup>-1</sup> )	烟气烟碱/(mg·支 <sup>-1</sup> )	CO/(mg·支 <sup>-1</sup> )
		平均值	标偏	平均值	标偏			
1	400/700	3.397	0.212	15.7	2.76	10.3	0.86	10.5
	500/800	3.885	0.125	13.1	2.52	10.7	0.89	11.0
	600/1000	3.905	0.149	13.6	2.04	10.5	0.85	10.9
	700/1200	5.111	0.093	12.0	1.27	10.7	0.88	10.6
	900/1400	6.420	0.149	11.6	2.47	11.1	0.91	11.2
2	400/700	3.633	0.269	14.8	2.49	10.3	0.87	10.4
	500/800	3.686	0.145	11.9	1.43	10.4	0.87	10.6
	600/1000	4.515	0.168	13.2	2.85	10.6	0.87	10.9
	700/1200	5.352	0.130	11.4	1.36	10.9	0.87	11.1
	900/1400	6.166	0.143	11.6	3.26	10.8	0.87	11.0

0.080),说明烘干时间对平均值也有一定影响。综上可知,选取烟支数20支,烘干温度100℃,烘干时间2h作为优化后的测量条件。

## 2.3 接装胶施胶量与滤嘴通风率关系研究

### 2.3.1 喷胶压力对施胶量和滤嘴通风率的影响

表4为保持车速不变,改变喷胶压力时施胶量、滤嘴通风率及烟气指标测定结果。由表4可知,随着喷胶压力的升高,施胶量增加,滤嘴通风率降低,施胶量和滤嘴通风率标偏则呈先降低后升高趋势;喷胶压力由400hPa/700hPa变化至900hPa/140hPa施胶量平均升高79.4%,滤嘴通风率平均降低23.9%。以喷胶压力和实验轮次为变量进行双因素方差分析,结果见表5和表6,相关分析结果见表7。上述结果表明,喷胶压力对施胶量和滤嘴通风率的影响均为极显著( $P=0.000$ 和 $0.002$ );施胶量

表3 不同烘干时间接装胶固含量检测结果

Table 3 Test results of the solid content of tipping glue at different drying time test results

烘干时间/h	固含量/(mg·支 <sup>-1</sup> )			平均值/mg	标偏	RSD/%	绝对偏差
	1	2	3				
0.5	4.336	4.830	4.166	4.444	0.282	6.34	0.221
1.0	4.420	4.381	4.569	4.457	0.081	1.82	0.234
1.5	4.246	4.353	4.463	4.354	0.089	2.03	0.131
2.0	4.164	4.140	4.146	4.150	0.013	0.31	—

表5 不同施胶压力和实验轮次下接装胶施胶量  
双因素方差分析结果

Table 5 Two-way analysis of variance of  
sizing pressure and sizing amount of glue

来源	Ⅲ型平方和	自由度	均方	F值	P值
校正模型	50.990 <sup>a</sup>	5	10.198	123.162	0.000
截距	1 068.573	1	1 068.573	12 905.18	0.000
实验轮次	0.112	1	0.112	1.355	0.251
施胶压力	50.878	4	12.719	153.614	0.000
误差	3.643	44	0.083		
总计	1 123.207	50			
校正的总计	54.633	49			

表6 不同施胶压力和实验轮次下  
滤嘴通风率的双因素方差分析结果

Table 6 Two-way analysis of filter ventilation rate at  
different test runs and under different sizing pressure

来源	Ⅲ型平方和	自由度	均方	F值	P值
校正模型	19.085 <sup>a</sup>	5	3.801	34.385	0.002
截距	1 661.521	1	1 659.975	15 016.958	0.000
实验轮次	0.961	1	0.949	8.582	0.043
施胶压力	18.124	4	4.514	40.836	0.002
误差	0.424	4	0.111		
总计	1 681.030	10			
校正的总计	19.509	9			

表7 施胶量与滤嘴通风率与烟气指标的相关性

Table 7 Correlation between sizing amount  
and filter ventilation rate and smoke index

指标	滤嘴通风率	焦油	烟气烟碱	CO
相关系数	-0.753	0.899	0.821	0.693
P值	0.012	0.000	0.004	0.026

与滤嘴通风率呈显著负相关,与焦油、烟气烟碱、CO量呈极显著或显著正相关.综上所述,接装胶施胶量是影响滤嘴通风率,进而影响烟气指标的重要因素,随着施胶量的增加,滤嘴通风率降低,焦油等烟气成分释放量升高.

### 2.3.2 车速对施胶量和滤嘴通风率的影响

保持喷胶压力不变,不同车速时的施胶量和滤嘴通风率的测定结果见表8,其相关性分析结

果见表9.由表9可以看出,施胶量与车速间呈极显著负相关,与滤嘴通风率间呈显著负相关.随着车速升高,施胶量减小,可能是接装纸受胶时间减少所致.相对于喷胶压力,车速变化引起的施胶量和滤嘴通风率变化幅度均较小,车速由7000支/min增至12000支/min,施胶量由3.796 mg/支降低至3.158 mg/支,滤嘴通风率由12.1%升高至14.0%.

表8 不同车速时的施胶量和滤嘴通风率检测结果

Table 8 Test results of sizing amount and the filter  
ventilation rate at different speeds

车速 /(支·min <sup>-1</sup> )	施胶量/(mg·支 <sup>-1</sup> )		滤嘴通风率/%	
	平均值	标偏	平均值	标偏
7000	3.796	0.129	12.1	0.99
8000	3.719	0.249	12.1	1.12
9000	3.637	0.202	12.6	1.23
10 000	3.638	0.201	12.7	1.23
11 000	3.450	0.096	13.2	1.38
12 000	3.518	0.138	14.0	0.83

表9 施胶量与车速、滤嘴通风率的相关性

Table 9 Correlation between the sizing amount and  
the speed and the filter ventilation rate

指标	车速	滤嘴通风率
相关系数	-0.925	-0.843
P值	0.008	0.035

## 3 结论

本文建立了一种基于固含量的卷烟接装胶施胶量的直接测定方法,并对测定条件进行了优化.当检测烟支数为20支,烘干温度为100℃,烘干时间为2h时,测量结果的精准度能够满足质量检测要求.以该测定方法为基础,研究了喷胶压力和车速对施胶量和滤嘴通风率的影响.结果表明,随着喷胶压力的升高,施胶量增加,滤嘴通风率降低,施胶量和滤嘴通风率标偏则呈先降低后升高趋势;随着车速的升高,施胶量减小、滤嘴通风率提升,相对于喷胶压力,车速变化引起的施胶量及滤嘴通风率变化

幅度均较小.

改变喷胶压力或车速后,施胶量的变化趋势与预期一致,这说明基于固含量的施胶量测定方法不仅精密度高,且能准确测定施胶量.施胶量是影响滤嘴通风率的重要因素之一,随着施胶量的增大,滤嘴通风率降低,且施胶量变化幅度越大,滤嘴通风率变化越明显.所以,控制施胶量有利于提高滤嘴通风率的稳定性,进而提升卷烟均质化水平.

#### 参考文献:

- [1] 王爱成. 一种卷烟机供胶装置:201120539349. 4 [P]. 2012-09-05.
- [2] 鲁才略. 卷烟搭口上胶装置:200820082431. 7 [P]. 2008-11-19.
- [3] 高明奇,冯晓民,李明哲,等. 一种测量单支卷烟接装胶上胶量的方法: 201510210894. 1 [P]. 2015-07-22.
- [4] 舒奎武,李宪成,于帅,等. 卷烟机产生烟支表面水渍、黄斑问题分析与处理[J]. 轻工科技, 2015(12):69.
- [5] 姚二民,郭乃伟,张超帅,等. 接装纸涂胶量对卷烟滤嘴通风率的影响[J]. 湖北农业科学, 2016,55(19):5161.
- [6] 钦华. 电容式卷烟机水松纸在线上胶量检测装置[J]. 科技视界,2013(21):74.
- [7] 叶松涛. 接装纸涂胶在线检测及剔除系统的设计应用[J]. 烟草科技,2012(3):25.
- [8] 常敏,张平,周军,等. 利用光谱技术快速检测烟胶的研究[J]. 应用激光,2011,31(1):86.
- [9] 邢军,李晓辉,唐纲岭,等. 一种确定通风卷烟滤嘴上打孔接装纸未施胶区域的方法: 200710193094. 9 [P]. 2008-05-14.
- [10] 夏营威,严志景,范黎. 等. 卷烟接装纸涂胶位置检测方法: 201510659480. 7 [P]. 2015-12-23.
- [11] 张晶,马晓伟,冯欣,等. 接装胶及接装纸种类对胶水渗透性的影响[J]. 食品与机械,2018, 34(6):98.



引用格式:郑红艳,武凯,熊开胜,等.不同装箱方式对复烤片烟自然醇化的影响[J].轻工学报,2019,34(6):40-47.

中图分类号:TS444 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2019.06.006

文章编号:2096-1553(2019)06-0040-08

# 不同装箱方式对复烤片烟自然醇化的影响

## Effect of different packing methods on natural alcoholization of flue-cured tobacco lamina

郑红艳<sup>1</sup>,武凯<sup>1</sup>,熊开胜<sup>1</sup>,邹泉<sup>1</sup>,谭国治<sup>1</sup>,冯振宇<sup>2</sup>,易斌<sup>1</sup>,  
赵云川<sup>1</sup>,周嘉瑜<sup>3</sup>

ZHENG Hongyan<sup>1</sup>,WU Kai<sup>1</sup>,XIONG Kaisheng<sup>1</sup>,ZOU Quan<sup>1</sup>,TAN Guozhi<sup>1</sup>,  
FENG Zhenyu<sup>2</sup>,YI Bin<sup>1</sup>,ZHAO Yunchuan<sup>1</sup>,ZHOU Jiayu<sup>3</sup>

1. 云南中烟工业有限责任公司,云南 昆明 650231;
  2. 红塔烟草集团有限责任公司 技术中心,云南 玉溪 653100;
  3. 云南省昆明风动新技术集团发展有限公司,云南 昆明 650106
1. *China Tobacco Yunnan Industrial Co., Ltd., Kunming 650231, China;*  
 2. *Technique Center, Hongta Tobacco (Group) Co., Ltd., Yuxi 653100, China;*  
 3. *Kunming Fengdong New Technology Group Development Co., Ltd., Kunming 650106, China*

**关键词:**  
复烤片烟;自然醇化;  
水平分层;竖直分格

**Key words:**  
flue-cured tobacco  
lamina; natural alcohol-  
ization;  
horizontal block;  
vertical block

**摘要:**研究了箱内水平4层和箱内竖直4格的包装方式对玉溪K326品种CO3S等级的复烤片烟自然醇化的影响.实验结果表明:与常规包装方式相比,这两种包装方式下的烟叶颜色转深快、油润性好、陈烟香气显露早,略带青杂气;醇化过程中化学反应较剧烈;感官呼吸质量约提前4个月达到峰值.综合来看,采用箱内分层分格的包装方式可以加速烟叶的醇化反应,大幅度地缩短烟叶的醇化周期.

收稿日期:2019-06-10

作者简介:郑红艳(1986—),女,云南省保山市人,云南中烟工业有限责任公司技术中心工程师,主要研究方向为打叶复烤工艺及设备管理.

通信作者:邹泉(1971—),男,云南省玉溪市人,云南中烟工业有限责任公司技术中心高级工程师,主要研究方向为卷烟工艺及设备管理.



**Abstract:** Study the effects of different packing methods, including divided into four blocks horizontally and four blocks vertically inside the box, on natural alcoholization of Yuxi K326 CO3S flue-cured tobacco lamina. The results showed that: compared with the control sample, the color of those turned faster, the oiliness of those was better, the aroma appeared earlier, with a small amount of gas; the alcoholization process had stronger chemical reaction; the peak of sensory quality was 4 months in advance. In summary, the packing method in the box could accelerate the alcoholization reaction of the tobacco leaves and greatly shorten the alcoholization cycle of the tobacco leaves.

## 0 引言

目前,关于烤烟片烟醇化<sup>[1-6]</sup>方面的研究大多基于不改变箱内烟叶状态,再辅以其他外在措施,以影响烟叶的醇化质量和醇化周期.例如,采用生物酶处理醇化烟叶,可使香味物质总量增加,感官评吸质量明显提高,醇化时间缩短<sup>[7]</sup>;烟叶经过适宜剂量的辐照后,感官评吸质量得到明显改善,且能有效促进醇化进程<sup>[8]</sup>;密封降氧能在一定程度上抑制烟叶在醇化过程中的酶促棕化反应,烟叶转深程度有所下降<sup>[9]</sup>,且能够很好地防治烟叶的虫蛀和霉变;15℃低温仓储方式是各方面都能接受的较好的烟叶仓储条件<sup>[10]</sup>.另外,包装材料对片烟醇化过程中的外观质量、化学成分、吸味品质均有较大的影响,且牛皮纸包装比塑料袋包装更有利于外观质量的改善<sup>[11]</sup>.目前,关于改变箱内片烟堆积状态和方式对醇化质量的影响研究较少,为此,本文拟考察不同装箱方式下复烤片烟的醇化质量,以明确最佳的储藏醇化方式,为改善烟叶品质、缩短醇化周期、降低醇化成本提供参考.

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

2014年玉溪K326品种CO3S等级的复烤片烟(由于本实验实验过程较复杂、周期较长,为保证实验结果的准确性及指导意义,选择质量较为稳定且使用量较大的K326品种CO3S烟叶模块作为本次的实验对象),标准纸箱(外箱尺寸1115 mm×690 mm×725 mm).

预压打包设备,昆明风动新技术集团发展有限公司产;UT12烘箱,德国HERAUS公司产;CH888恒温恒湿箱,澳大利亚Thermoline公司产;HP6890型气相色谱/HP5973质谱联用仪,6890N/5975质谱联用仪,美国Agilent公司产;R-215旋转蒸发仪,瑞士步琪公司产;ABS2IM-S电子天平,瑞士METTLER TOLEDO公司产;旋风式样品磨,瑞典FOSS公司产.

### 1.2 实验环境条件

玉溪卷烟厂元江库区,库内环境年平均温度26.27℃,年平均烟包温度27.26℃,年平均相对湿度55.67%;6~10月份库内环境平均温度30.72℃,平均烟包温度31.72℃,平均相对湿度58.00%.

### 1.3 实验方法

1)制样方法:在打叶复烤生产线上取同一等级、同一批次片烟,固定烤机出口温度55℃,水分含量13.0%.

2)包装方法:按图1所示包装方式进行包装.

常规包装(0<sup>#</sup>):200 kg/层,单箱净重为200 kg,按表1对应参数在预压打包设备上打包,共打包8箱.

水平4层(S):50 kg/层,单箱净重为200 kg.采用自制成型箱A和预压打包设备,结合人工装箱完成打包.按表1对应参数压制单一烟块,并通过人工装箱的方式将压制好的烟块装入烟箱中,连续重复4次,共打包8箱.

竖直4格(F):50 kg/格,单箱净重为200 kg.采用自制成型箱B和烟叶分片预压包

装机(自主开发),结合人工装箱完成打包.按表1对应参数压制单一烟块,并通过人工装箱的方式将压制好的烟块装入烟箱中,连续重复4次,共打包8箱.

3) 入库醇化跟踪:将3种包装方式的烟箱入库醇化1 a,期间对仓库内的温、湿度进行监测控制,保证库内相对湿度在70%以下.

4) 对照取样方法:打包实验开始时,在烤机出口处取样,每隔5 min 取样一次,500 g/次,待打包实验结束,把所有样品混合均匀后,采用四分法留样2 kg 作为原始样,充氮气低温保存.

5) 醇化过程取样方法:分别在醇化第6个月、第8个月、第10个月、第12个月取样,取样时以同样规格的两箱烟叶作为平行样,取第一箱每层同方向对角线上的3个点的烟叶,每个点取500 g,将3个点的烟叶混合均匀,第二箱取样方法重复以上操作.取样结束后将对应层的样品合并混合均匀,采用四分法留样2 kg 作为原始样,标识好后充氮气低温保存.每次所取样品均需放入冷库存放,以保持取样时的状态;为防止开箱取样对烟包透气性的影响,已经取

样的烟箱下次不再取样.

#### 1.4 化学成分检测

将样品磨碎过60目筛子,在平衡箱中于温度22℃,湿度60%的条件下平衡24 h,采用“同时蒸馏-二氯甲烷溶剂萃取”法.在500 mL圆底烧瓶中加入25.0 g 柠檬酸,再加入350 mL 蒸馏水;在250 mL 圆底烧瓶中加入40 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,再加入0.5 mL 内标质量浓度为 $302 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝基苯.安装同时蒸馏萃取装置,待开始沸腾时进行同时蒸馏萃取,装置中开始出现分层时计时.2 h后收集250 mL 烧瓶中的有机相,加入无水 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 直至溶液澄清,转移有机相到鸡心瓶,旋转蒸发浓缩有机相至1 mL左右.所得分析样品由GC/MS 鉴定结果和NIST 库检索定性.GC/MS 分析条件:色谱柱HP-5(60 m × 0.25 mm × 0.25 mm),载气为He,流量为0.8 mL/min,进样温度为250℃,升温程序为初温50℃,恒温2 min后,以2℃/min的速度升至240℃并保持30 min,分流比为1:15,进样量为2  $\mu\text{L}$ ,电离能为70 eV,质量数范围为50~500 amu,MS 谱库NIST 02,采用内标法定量.

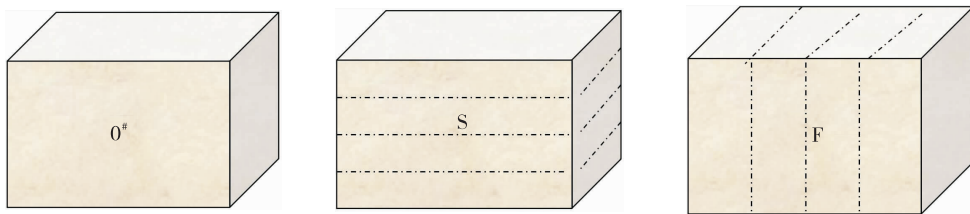


图1 不同包装方式示意图

Fig. 1 Schematic diagram of different packing methods

表1 样品制作参数

Table 1 Sample manufacturing parameters

包装方式	制样设备	单次压制时设备参数		单次进料量/kg	进料次数	压头尺寸
		压深时间/s	保压时间/s			
0#	预压打包设备	8	10	200	1	1136 mm × 720 mm
S	预压打包设备	25	60	50	4	1136 mm × 720 mm
F	烟叶分片预压包装机	27	60	50	4	720 mm × 725 mm

## 1.5 综合评价

**1.5.1 外观质量评价** 从颜色、色度、结构、油分、闻香 5 个主要指标对醇化样品的外观质量变化情况进行描述.

**1.5.2 内在感官质量评价** 把已经混匀的复烤片烟切成丝,制成规格为 $(20 + 64)$  mm  $\times$  24.5 mm 的烟支样品,在 $(22 \pm 1)$   $^{\circ}\text{C}$ ,相对湿度 $(60 \pm 2)\%$ 的恒温恒湿箱中平衡 48 h 后待评.

由国家烟草专卖局认定的评委(11 人)共同组成评吸鉴定小组,对不同包装方式下片烟醇化过程中的样品进行感官评吸鉴定.评吸方法采用云南中烟技术中心感官评吸方法(该方法于 2006 年 8 月通过云南省地方标准的审定),打分采用百分制,评吸指标如下:香韵,满分 10 分;香气量,满分 15 分;香气质,包含细腻度、圆润性、绵延感,满分 15 分;浓度,满分 10 分;刺激性,包含鼻腔、口腔和喉部的感受,满分 15 分;劲头,满分 5 分;杂气,包含枯焦气、粉杂气、生青气和其他杂气,满分 10 分;口感,包含干净度(10 分)、湿润感(5 分)和回味感(5 分),满分 20 分.最终以综合得分衡量样品的感官评吸质量水平.

## 2 结果与分析

### 2.1 不同装箱方式对醇化过程中复烤片烟外观质量的影响

1) 开箱后烟包的天然状态. 开箱后烟包的天然状态如图 2 所示. 由图 2 可以看出, 开箱后, 两种包装方式的烟包表面有明显的分层或分格间隙, 表明这两种包装方式的烟包能实现自然分层或分格. 同时, 未闻出烟草香以外的不良气息, 且随着醇化时间的推移, 采用分层分格方式的烟叶陈烟香气显露得比采用常规包装方式的明显.

2) 醇化后烟叶的外观质量. 醇化后烟叶的外观质量评价结果见表 2. 由表 2 可知, S, F 的颜



图 2 开箱后烟包的天然状态

Fig. 2 Natural state of cigarette pack after unpacking

表 2 外观质量评价结果

Table 2 Results of appearance quality evaluation

样品	外观质量评价
0 <sup>#</sup>	颜色由橘黄→深黄色,颜色转深较慢,均匀度较好;油润性略差,有干燥感;香气显露晚且略带青杂气,稳定性稍差
S	颜色由橘黄→红棕色,颜色转深较快,均匀度稍差;油润性较好;香气显露早且略带青杂气
F	颜色由橘黄→红棕色,颜色转深较快,均匀度较好;油润性较好;香气显露早且稳定性好

色变化较快,香气显露较早,所以,采用分层分格包装方式在一定程度上可以加快烟叶颜色的变化和烟叶的醇化进程.综合来看,竖直 4 格包装方式 F 的外观综合质量较好.

### 2.2 不同装箱方式对醇化过程中复烤片烟化学成分的影响

烟叶的醇化过程是一个复杂的化学变化过程,醇化过程中烟草内含物的主要化学转化途径有烟叶萜烯类化合物降解、Maillard 作用、芳香族氨基酸降解、烟叶残存叶绿素降解作用、游离烟碱转化降解作用、杂气成分的缓慢挥发作用、酰胺与易分解氨氮化合物的脱氨挥发作用、缓慢的酸化作用、多酚降解作用、果胶质降解.

1) 烟叶萜烯类化合物降解. 主要包括西柏烷类和类胡萝卜素降解,西柏烷类主要降解为茄尼酮,类胡萝卜素主要降解为氧化异佛尔酮、 $\alpha$ -紫罗兰酮、 $\beta$ -紫罗兰酮、蚱蜢酮、 $\beta$ -二氢大马酮、二氢猕猴桃内酯、巨豆三烯酮、丙酮、6-甲基-5-庚烯-2-酮等. 本实验条件下,各类降解产物的含量及含量变化幅度见表 3 和

表4. 由表3可知,在整个醇化期,S,F的西烷柏类降解产物的含量呈先上升后下降趋势,0<sup>#</sup>呈上升趋势.醇化8个月时,S,F的降解产物基本达到峰值,此时,0<sup>#</sup>,S,F的变化幅度分别为1.98%,17.33%,13.25%,S,F的变化幅度要远大于0<sup>#</sup>.醇化10个月时,S,F的降解产物下降,而0<sup>#</sup>的降解产物继续上升,但仍低于S,F醇化6个月时的含量水平.由此说明,分层分格包装方式的萜烯类化合物反应要比常规包装的剧烈,且醇化过程中西柏烷类降解较完全.由表4可知,在整个醇化期,0<sup>#</sup>,S,F的类胡萝卜素降解产物含量呈先上升后下降趋势,且在醇化8个月时降解产物达到峰值,分别为59.515 μg/g,68.594 μg/g,63.275 μg/g.同时,S,F在各醇化期的变化幅度都比0<sup>#</sup>的变化幅度大.综合表4数据变化规律与降解产物的含量峰值,说明分层分格包装方式的类胡萝卜素反

应要比常规包装的剧烈,且醇化过程中的类胡萝卜素降解较完全.

2) Maillard 作用. 烟叶的醇化过程也伴随着美拉德反应(蛋白质、还原糖和氨基酸间的反应),整个醇化过程,还原糖的含量呈下降趋势.本实验条件下,还原糖含量与变化幅度见表5.由表5可知,醇化期间各种包装方式的烟叶还原糖含量均有波动,但总体呈下降趋势,且到醇化第12个月时,S,F还原糖的变化幅度都比0<sup>#</sup>大.

3) 芳香族氨基酸降解. 烟叶中芳香族氨基酸降解后主要形成苯甲醛、苯甲醇、苯乙醛、苯乙醇等分子量较小、挥发性强的化合物,这些化合物分别具有花香、杏仁香、坚果香和焦香.本实验条件下,各类降解产物的含量与变化幅度见表6.由表6可知,整个醇化期间,0<sup>#</sup>,F的芳香族氨基酸代谢产物含量呈上升趋势,S的芳香

表3 西柏烷类降解产物的含量与变化幅度

Table 3 Content and change range of degradation products of Siberians

样品	含量/(μg·g <sup>-1</sup> )					变化幅度/%					
	0个月	6个月	8个月	10个月	12个月	0~6个月	6~8个月	0~8个月	8~10个月	10~12个月	0~12个月
0 <sup>#</sup>	15.381	15.467	15.685	15.742	15.904	0.56	1.41	1.98	0.36	1.03	3.40
S	15.381	16.401	18.047	15.049	14.264	6.63	10.04	17.33	-16.61	-5.22	-7.26
F	15.381	16.371	17.419	17.002	16.754	6.44	6.40	13.25	-2.39	-1.46	8.93

表4 类胡萝卜素降解产物含量与变化幅度

Table 4 Content and change range of carotenoid degradation products

样品	含量/(μg·g <sup>-1</sup> )					变化幅度/%					
	0个月	6个月	8个月	10个月	12个月	0~6个月	6~8个月	0~8个月	8~10个月	10~12个月	0~12个月
0 <sup>#</sup>	40.358	52.853	59.515	55.137	52.224	30.96	12.60	47.47	-7.36	-5.28	29.40
S	40.358	59.507	68.594	58.772	53.933	47.45	15.27	69.96	-14.32	-8.23	33.64
F	40.358	51.433	63.275	57.431	54.206	27.44	23.02	56.78	-9.24	-5.62	34.31

表5 还原糖的含量与变化幅度

Table 5 Content and change range of reducing sugar

样品	含量/%					变化幅度/%					
	0个月	6个月	8个月	10个月	12个月	0~6个月	6~8个月	0~8个月	8~10个月	10~12个月	0~12个月
0 <sup>#</sup>	25.0	24.0	22.5	23.8	21.7	-4.00	-6.25	-10.00	5.78	-8.74	-13.12
S	25.0	23.3	23.6	22.5	20.8	-6.80	1.29	-5.60	-4.66	-7.51	-16.76
F	25.0	24.0	21.9	23.6	21.0	-4.00	-8.75	-12.40	7.76	-11.01	-15.99

族氨基酸代谢产物含量呈先上升后下降趋势,且 $0^{\#}$ 在醇化12个月时的芳香族氨基酸代谢产物含量水平接近S在醇化6个月时的含量水平,同时接近F在醇化10个月时的含量水平.这表明,分层分格包装方式的Maillard反应要比常规包装的剧烈.这同外观质量分析中分层分格样品的外观颜色比常规样品深的结论一致.

4) 烟叶残存叶绿素降解作用. 烟叶中的叶绿素经分解,产生植醇、新植二烯、吡咯类化合物. 本实验条件下,烟叶中的叶绿素主要降解为新植二烯,其含量与变化幅度见表7. 由表7可知,在整个醇化期, $0^{\#}$ ,S,F的叶绿素降解产物含量呈先上升后下降趋势,且在醇化8个月时达到峰值,分别为 $299.854 \mu\text{g/g}$ , $337.687 \mu\text{g/g}$ , $326.784 \mu\text{g/g}$ . 同时,S,F在各醇化期的变化幅度都比 $0^{\#}$ 大. 综合表7数据变化规律与降解

产物的含量峰值,说明分层分格包装方式的叶绿素降解作用要比常规包装的剧烈,且醇化过程中的叶绿素降解较完全.

5) 游离烟碱转化降解作用. 醇化过程中,游离烟碱逐渐从结合烟碱中产生,并逐步降解为中性成分烟酸和其他类物质,以消除强烈刺激性和不良残留余味. 本实验条件下,生物碱的含量与变化幅度见表8. 由表8可知,不同包装方式的烟叶醇化12个月后,生物碱的含量整体上呈下降趋势,变化幅度差异不大.

综合以上4种烟叶内含物转化途径表征成分的含量与变化幅度情况,可以看出:

1) 通常,西烷柏类降解产物含量、类胡萝卜素降解产物含量、芳香族氨基酸代谢产物含量、叶绿素降解产物含量在醇化12个月的醇化周期内应该是持续增加的. 由于本实验选择的醇化库位于相对高温的玉溪元江,高温环境在

表6 芳香族氨基酸代谢产物的含量与变化幅度

Table 6 Content and change range of aromatic amino acid metabolites

样品	含量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$					变化幅度/%					
	0个月	6个月	8个月	10个月	12个月	0~6个月	6~8个月	0~8个月	8~10个月	10~12个月	0~12个月
$0^{\#}$	8.673	9.814	11.222	11.349	11.564	13.16	14.35	29.39	1.13	1.89	33.33
S	8.673	11.651	12.578	12.551	12.201	34.34	7.96	45.02	-0.21	-2.79	40.68
F	8.673	8.885	11.190	11.519	12.152	2.44	25.94	29.02	2.94	5.50	40.11

表7 叶绿素降解产物的含量与变化幅度

Table 7 Content and change range of chlorophyll degradation products

样品	含量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$					变化幅度/%					
	0个月	6个月	8个月	10个月	12个月	0~6个月	6~8个月	0~8个月	8~10个月	10~12个月	0~12个月
$0^{\#}$	268.451	274.829	299.854	291.574	283.214	2.38	9.11	11.70	-2.76	-2.87	5.50
S	268.451	235.378	337.687	327.199	311.431	-12.32	43.47	25.79	-3.11	-4.82	16.01
F	268.451	298.368	326.784	256.344	248.290	11.14	9.52	21.73	-21.56	-3.14	-7.51

表8 生物碱的含量与变化幅度

Table 8 Content and change range of alkaloid

样品	含量/%					变化幅度/%					
	0个月	6个月	8个月	10个月	12个月	0~6个月	6~8个月	0~8个月	8~10个月	10~12个月	0~12个月
$0^{\#}$	2.46	2.37	2.32	2.38	2.31	-3.66	-2.11	-5.69	2.59	-2.94	-6.10
S	2.46	2.37	2.42	2.38	2.24	-3.66	2.11	-1.63	-1.65	-5.88	-8.94
F	2.46	2.37	2.37	2.40	2.30	-3.66	0.00	-3.66	1.27	-4.17	-6.50

一定程度上加速了烟叶的醇化反应. 然而, 0<sup>#</sup>对应的西烷柏类降解产物含量和芳香族氨基酸代谢产物含量在醇化12个月内是持续增加的, 类胡萝卜素降解产物含量和叶绿素降解产物含量在醇化10个月时就已经达到峰值, 在醇化12个月时开始下降.

2) S, F在醇化的前8个月, 其醇化反应的剧烈程度要大于0<sup>#</sup>, 且S, F的降解产物较同期下0<sup>#</sup>的含量高; 0<sup>#</sup>醇化8个月时, 西烷柏类降解产物含量、类胡萝卜素降解产物含量、芳香族氨基酸代谢产物含量、叶绿素降解产物含量水平接近S或F醇化4~6个月时对应的降解物含量水平; 醇化8个月后, S, F的降解产物较同期下0<sup>#</sup>的含量更低. 说明分层分格包装的烟叶, 其醇化反应进行得更剧烈、更充分, 并能提前完成醇化反应.

### 2.3 不同装箱方式对醇化过程中复烤片烟感官评吸质量的影响

醇化期间各包装方式的烟叶感官评吸质量得分见表9. 由表9可知, 烟叶感官评吸质量遵循醇化过程中逐渐变好、基本稳定和下降的变

化过程<sup>[12]</sup>. 在醇化前期, 烟叶颜色变深、变均匀, 青杂气和刺激性减少, 香味物质增加, 吸味醇和; 醇化后期, 综合质量开始变差. 常规包装的烟叶在12个月醇化期的感官得分变化如图3所示. 由图3可以看出, 常规包装烟叶的感官评吸质量得分呈上升趋势, 说明其还在醇化前期. 竖直4格包装的烟叶在12个月醇化期的感官得分变化如图4所示. 由图4可看出, 在醇化前8个月, 感官评吸质量得分呈上升趋势; 醇化8~10个月的感官评吸质量变化不大; 醇化10个月后, 感官呼吸质量得分开始下降. 水平4层包装的烟叶在12个月醇化期的感官得分变化如图5所示. 由图5可以看出, 在醇化前10个月, 感官评吸质量得分呈上升趋势; 醇化8~10个月的感官评吸质量得分上升幅度较小; 醇化10个月后, 感官评吸质量得分开始下降. 说明醇化10个月后进进入醇化后期, 烟叶综合质量开始变差.

综上可知, 常规包装的烟叶醇化12个月时的感官评吸质量水平处于分层分格包装的烟叶醇化8~10个月时的感官评吸质量水平, 且醇

表9 醇化期间各包装方式的烟叶感官评吸质量得分

Table 9 Sensory evaluation and smoking quality scores of tobacco leaves in different packing methods during aging process

醇化时间/月	样品名称	香韵	香气量	香气质	浓度	劲头	刺激性	杂气	口感			合计
									干净度	湿润	回味	
0	0 <sup>#</sup>	7.0	12.3	12.8	7.8	5.0	12.5	7.2	7.5	4.0	3.5	79.6
	0 <sup>#</sup>	7.4	12.4	13.0	7.7	5.0	12.7	7.4	7.5	4.0	3.9	81.0
6	F	7.5	12.8	12.8	8.0	5.0	12.8	7.5	7.6	4.0	4.0	82.0
	S	7.6	12.5	12.7	8.0	5.0	12.7	7.5	7.5	4.0	3.9	81.4
8	0 <sup>#</sup>	7.6	12.8	13.0	7.5	5.0	12.8	7.5	7.6	4.0	4.0	81.8
	F	8.0	13.0	13.0	8.0	5.0	13.0	7.7	7.8	4.0	4.0	83.5
10	S	8.0	13.0	13.0	7.8	5.0	12.6	7.6	8.0	4.0	4.0	83.0
	0 <sup>#</sup>	7.8	12.9	13.0	7.5	5.0	12.9	7.5	7.9	4.0	4.0	82.5
12	F	8.0	13.0	13.0	7.8	5.0	13.0	7.9	7.8	4.0	4.0	83.5
	S	8.0	13.3	13.0	8.0	5.0	12.7	7.6	8.0	4.0	4.0	83.6
12	0 <sup>#</sup>	8.0	13.0	13.0	8.0	5.0	12.7	7.4	7.9	4.0	4.0	83.0
	F	7.8	12.8	13.0	7.8	5.0	12.8	7.9	7.8	4.0	3.5	82.4
12	S	7.8	12.8	12.8	7.6	5.0	12.7	7.5	8.0	4.0	3.8	82.0

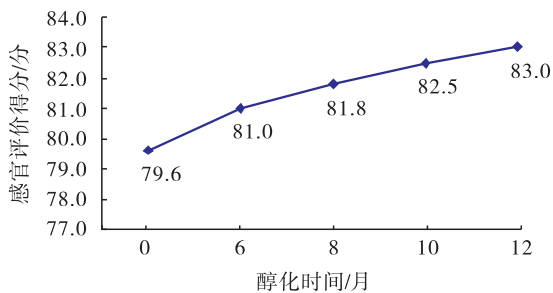


图3 常规包装的烟叶在12个月醇化期的感官评价得分变化

Fig. 3 Change trend of sensory score of normal packing in 12 months

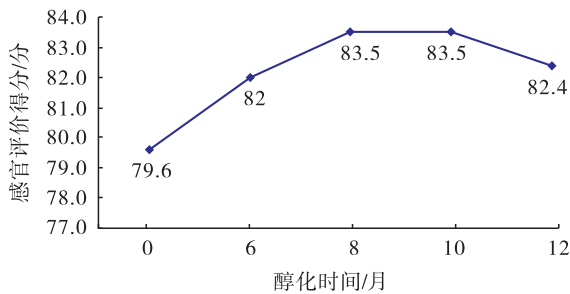


图4 竖直4格包装的烟叶在12个月醇化期的感官评价得分变化

Fig. 4 Change trend of sensory score of vertical four grid packing in 12 months

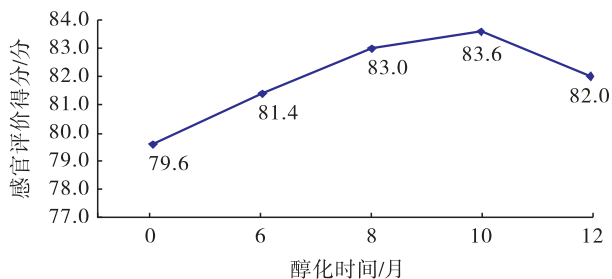


图5 水平4层包装的烟叶在12个月醇化期的感官评价得分变化

Fig. 5 Change trend of sensory score of horizontal four grid packing in 12 months

化10个月前,分层分格包装的烟叶感官评吸质量得分都比常规包装的高,醇化12个月后,分层分格包装的烟叶感官评吸质量得分比常规包装的低.说明在玉溪元江,采用分层分格包装方

式的烟叶在醇化10~11个月左右基本完成醇化,缩短了烟叶的醇化时间,并得到较好的烟叶综合质量.

### 3 结论

采用分层分格包装对玉溪K326品种CO3S等级复烤片烟自然醇化后的外观质量、化学成分、内在感官评吸质量是有明显影响的.

1)外观质量方面:烟叶颜色转深比常规包装快、油润性好、陈烟香气显露早,略带青杂气.对于青杂气的处理,可以在后续生产中匹配合适的加工工艺参数来去除.2)化学成分方面:醇化过程中,化学反应剧烈程度要明显强于常规包装,西柏烷类、类胡萝卜素、叶绿素降解产物的含量变化幅度远大于常规包装;竖直4格包装方式的还原糖含量变化幅度大于常规包装;水平4层包装方式的芳香族氨基酸代谢产物的含量变化幅度总体上也大于常规包装;3种包装方式的生物碱的含量变化幅度差异不明显.3)内在感官评吸质量方面:竖直4格和水平4层分别在醇化8个月、10个月时感官评价得分最高,且高于常规包装醇化12个月时的感官得分.这与化学成分的变化是一致的.

综合来看,采用箱内分层分格的包装方式可以加速烟叶的醇化反应、大幅缩短烟叶的醇化周期.

### 参考文献:

- [1] 闫克玉,赵铭钦.烟草原料学[M].北京:科学出版社,2008.
- [2] 汤朝起,许建铭.烟叶自然陈化研究进展及设想[J].中国烟草科学,1999(3):17.
- [3] 陈万年,宋纪真,范坚强,等.福建和云南烤烟烟片的最佳醇化期及适宜贮存时间[J].烟草科技,2003(7):9.
- [4] 梁伟,孙建生,金亚波,等.提高烟叶醇化质量的途径探析[J].天津农业科学,2013,19(7):57.



引用格式:张珍禛,蒋成勇,朱景溯,等. 卷烟制丝加香工序加香均匀性及其影响因素研究[J]. 轻工学报,2019,34(6):48-55.

中图分类号:TS452 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2019.06.007

文章编号:2096-1553(2019)06-0048-08

# 卷烟制丝加香工序加香均匀性及其影响因素研究

## Research on the fragrance uniformity and its influencing factors of cigarette silk flavoring process

张珍禛,蒋成勇,朱景溯,曹伏军

ZHANG Zhenzhen,JIANG Chengyong,ZHU Jingsu,CAO Fujun

上海烟草(集团)公司 北京卷烟厂,北京 101121

Beijing Cigarette Factory,Shanghai Tobacco (Group) Company,Beijing 101121,China

**摘要:**为了优化烟丝产品加香均匀性,在线试验改变加香工序的香精流量、物料流量、喷嘴数目、喷嘴位置和雾化压力,并用超声提取-气相色谱质谱联用法对加香工序引入的目标致香化合物进行定性和定量分析:当加香比例一定时,香精流量越小,致香化合物的绝对施加量越大;当香精流量和物料流量一定时,香精的雾化程度越高,致香化合物的绝对施加量越小.用主成分分析法对加香工序加香均匀性进行分析,结果显示:当香精流量为30 kg/h时,加香均匀性随着雾化程度的增高而降低;当香精流量 $\geq 50$  kg/h时,加香均匀性均随着雾化程度的增高而提高.当单喷嘴加香时,停留时间长、雾化程度高,加香均匀性最优;当双喷嘴加香时,加香均匀性最优的条件为香精流量50 kg/h,物料流量4500 kg/h.

**关键词:**  
卷烟制丝;香精雾化;  
加香均匀性

**Key words:**  
cigarette silk; essence  
atomization;  
flavoring uniformity

收稿日期:2019-07-23

基金项目:上海烟草集团北京卷烟厂科技项目(TP2016-T3)

作者简介:张珍禛(1987—),女,湖北省十堰市人,上海烟草(集团)公司北京卷烟厂工程师,主要研究方向为制丝工艺.

通信作者:曹伏军(1971—),男,宁夏省平罗市人,上海烟草(集团)公司北京卷烟厂工程师,主要研究方向为制丝工艺.



**Abstract:** Essence flow, material flow, nozzle group and atomizing pressure were adjusted in production-experiments. Ultrasonication-extraction-gas-chromatography-mass-selective method (UE-GC/MS) were used for qualitative and quantitative tests of the samples; at determinate flavoring rate, the absolute quantity of essence in tobacco grows with essence flow rate decreasing; at determinate essence flow rate, the absolute quantity of essence in tobacco decreases with fogging degree increasing. The total uniformity coefficient calculating by principal component analysis (PCA) was used to evaluate the flavoring uniformity in tobacco primary processing. Experimental results shows that the flavoring uniformity decreased when the fogging degree increasing at low essence flow (30 kg/h); and increased with fogging degree increasing at high essence flow ( $\geq 50$  kg/h). The flavoring uniformity calculation result increase with standing time and fogging degree increasing, when using single nozzle. The maximum flavoring uniformity calculation result turns up at essence flow rate of 50 kg/h and material flow rate of 4500 kg/h.

## 0 引言

制丝加香工序是卷烟生产过程中的重要工序,加香的准确性和均匀性直接影响产品感官品质<sup>[1-2]</sup>。目前,行业中所用的加香均匀性评价方法多为理论推导计算<sup>[3-5]</sup>和香精料标记物法<sup>[6-7]</sup>。理论推导计算缺乏生产支持;标记物法则可能影响产品质量,试验产品需要重新验证后才能用于卷烟生产<sup>[8]</sup>,容易造成原料的浪费。本研究针对北京卷烟厂中南海牌某规格卷烟配方烟丝产品,其技术路线是:选择合适的取样点和取样方法,用超声提取-气相色谱质谱联用法检测香精料中特异性致香成分的类型和含量,并用主成分分析法<sup>[9]</sup>系统分析烟丝产品中香精料施加的均匀性。选取不同香精流量、物料流量、喷嘴数目、喷嘴位置和雾化压力条件下生产的烟丝产品,使用上述方法对其进行加香均匀性评价,得出生产过程中影响加香工序加香均匀性的重要因素的作用规律,以期实现对加香均匀性的长期在线监控和及时调整。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料、设备和仪器

材料:北京卷烟厂中南海牌某规格卷烟配方烟丝,该规格卷烟的专用香精。

试剂:无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 环己烷和苯甲酸正丙酯,均为分析纯,国药集团北京有限公司产。

设备: SJ235B 型加香机,昆明船舶设备集团有限公司产。

仪器: Clarus 680 - SQ8 型气相色谱 - 质谱联用仪,美国 PE 公司产; D - 78224 型超声波清洗仪,德国 Elma 公司产; PI - 214 型电子天平(感量 0.000 1 g),美国 Denver Instrument 公司产。

### 1.2 方法

**1.2.1 试验设计** 根据北京卷烟厂中南海牌某规格卷烟烟丝产品的配方加香比例和加香机实际工作能力设计试验变量,包括香精流量及其对应物料流量、喷嘴数目、喷嘴位置和雾化压力。根据制丝车间生产实际,选择能够满足产品质量要求的正常生产工况作为试验工况,具体试验参数变量见表 1。

本试验涉及的影响加香工序加香均匀性的

表 1 试验参数表

Table 1 Experimental parameters summation

试验号	香精流量 $/(\text{kg} \cdot \text{h}^{-1})$	物料流量 $/(\text{kg} \cdot \text{h}^{-1})$	喷嘴数 目/个	喷嘴位置	雾化压力/MPa
1	30	2700	1	单侧(入)	0.3
2	30	2700	2	双侧	0.2
3	30	2700	2	双侧	0.3
4	50	4500	1	单侧(入)	0.3
5	50	4500	2	双侧	0.2
6	50	4500	2	双侧	0.3
7	68	6100	2	双侧	0.2
8	68	6100	2	双侧	0.3

因素主要有两类,分别为香精雾化程度和物料停留时间.香精雾化程度主要受香精流量、喷嘴数目、喷嘴位置和雾化压力的影响.试验过程中,并未改变加香机转速(9 r/min),因此停留时间仅受物料流量的影响.

**1.2.2 取样** 在加香机入料口处取一个烟用香精样品作为空白样品,用于与试验样品对照,以检测通过加香工序施加的致香成分类型和含量.

生产工况稳定后,在加香机出料口处取样,每隔2 min 取样一次,每次取样250 g,去除料头料尾,在正常工况下每组试验取样不低于20个,具体取样数量由该批次实际生产量决定,取样过程需覆盖整个生产批次.

**1.2.3 烟用香精致香成分的提取** 称取5 g 烟用香精样品置于50 mL 锥形瓶中,加入5 mL 环己烷,超声提取5 min 后加入2.5 g 无水 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,静置5 min,取上清液,经有机系滤膜过滤后转移到色谱瓶中,进行GC-MS分析.

**1.2.4 烟丝成品表香成分的提取** 准确称取2 g 烟丝样品置于100 mL 锥形瓶中,加入40 mL 环己烷和80  $\mu\text{L}$  质量浓度为50 ng/mL 的苯甲酸正丙酯内标溶液,轻摇萃取瓶,湿润浸没试样,超声萃取40 min 后静置10 min,取上清液,经0.45  $\mu\text{m}$  滤膜过滤后,进行GC-MS分析.

**1.2.5 数据分析** 使用主成分分析法进行加香均匀性的数据评定.

## 2 结果与讨论

试验开始前,已针对检测方法做了验证,特征成分的RSD最大不超过4%,回收率均值可达98.3%,说明本文提取烟用香精致香成分和烟丝成品表香成分的方法是可靠且灵敏的.

### 2.1 加香目标物的确定

GC-MS分析烟用香精成分全扫描总离子流图如图1所示.由图1可以看出,该烟用香精中主要含有异戊酸异戊酯、薄荷醇、丁酸异戊酯、3-乙基吡啶、苯甲醇、环己酮、苯甲醛、芳樟醇、橙花醇、对茴香醛、紫罗酮、丁香酚、乙基麦芽酚、乙基香兰素、苯乙酸苯乙酯等致香物质.

采用超声提取法对加香前、后的烟丝进行前处理,然后进行GC-MS分析,对比全扫描总离子流图,比较经过加香工序后烟丝中出现的或者含量发生显著变化的挥发性、半挥发性化合物,并参考烟用香精分析结果,即可确定烟用香精中的特异性致香成分.

加香前、后烟丝提取物的检测结果如图2所示.由图2可以看出,加香后烟丝中异戊酸异戊酯、薄荷醇、对茴香醛、丁香酚的含量大幅度增加.异戊酸异戊酯、薄荷醇、对茴香醛、丁香酚是烟用香精中的特征成分,可以作为表征加香工序均匀性的目标致香化合物.

### 2.2 烟丝中目标致香化合物的绝对施加量

试验前先空车加水观察不同试验条件下加

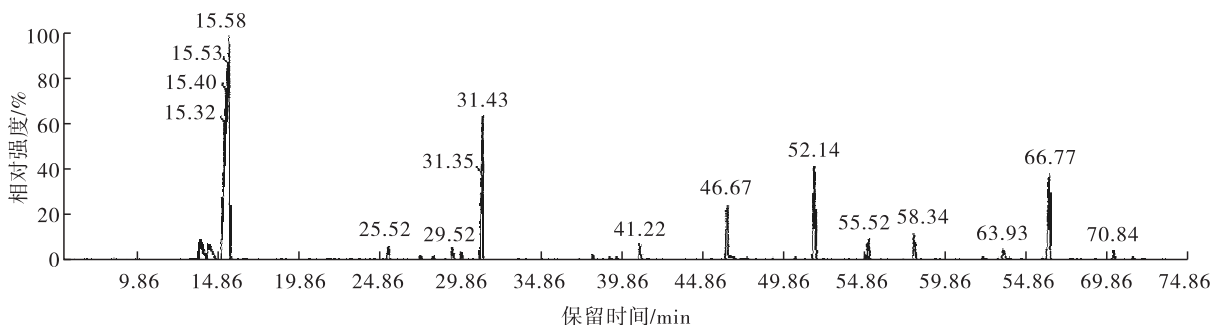


图1 GC-MS分析烟用香精成分全扫描总离子流图

Fig. 1 Total scanning total ion chromatograms of tobacco essence by GC-MS

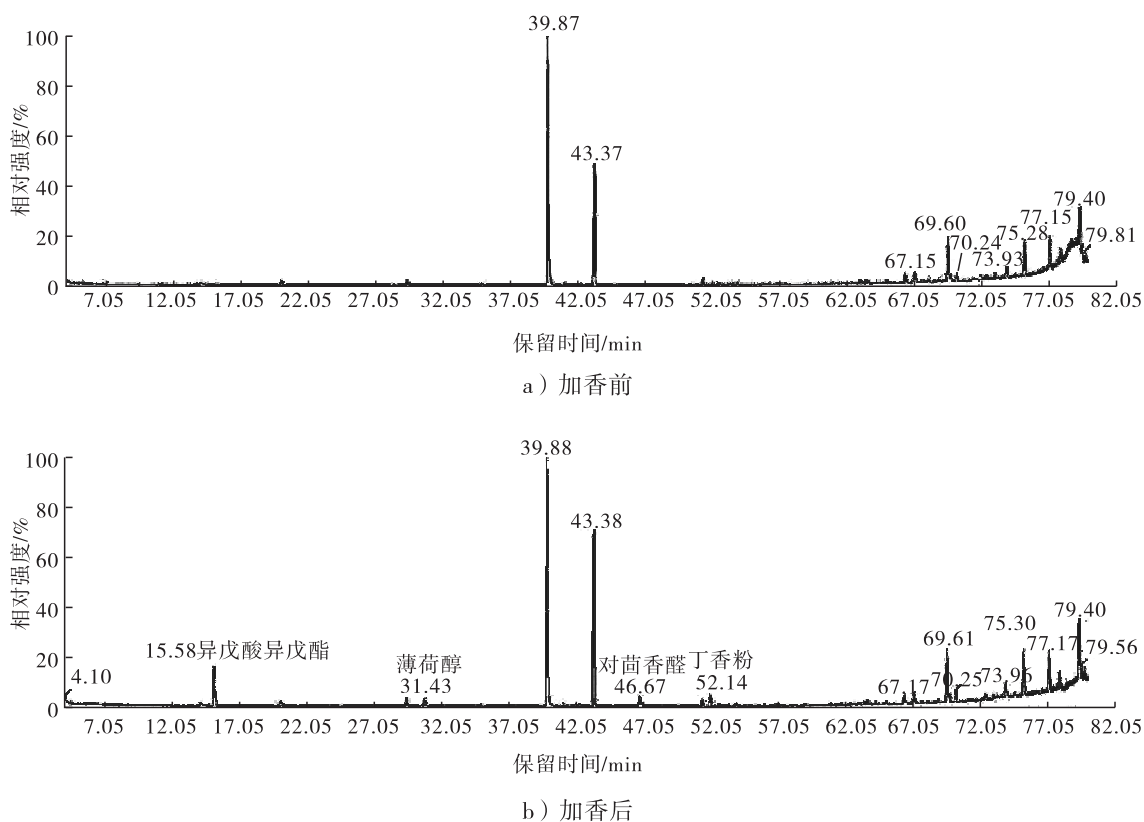


图2 GC-MS分析样品提取物全扫描总离子流图

Fig. 2 Total scanning total ion chromatograms of sample extractive by GC-MS

香机加水雾化情况. 通过设备和工艺人员观察研判, 试验设计的喷嘴数目和雾化压力在满足对应加香流量的雾化要求前提下, 雾化的程度表现为: 单侧喷嘴/0.3 MPa < 双侧喷嘴/0.2 MPa < 双侧喷嘴/0.3 MPa.

试验过程全部按照实际生产工况进行和监测, 在线计量监测设备数值, 各个试验均能按照配方要求完成加香工序, 成品烟丝的各项质量指标也能达到工艺设计要求. 取香精流量为 50 kg/h 的 3 组试验数据, 对香精中目标致香化合物的绝对施加量与雾化程度的关系进行分析.

试验 4, 试验 5 和试验 6 均按照 1.2.2 的方法取样 22 个, 并按照 1.2.4 的方法进行检测, 得到的各组试验烟丝中目标致香化合物含量见表 2.

由表 2 可知, 对于单一试验, 4 种目标致香化合物在烟丝中的绝对施加量分别是: 异戊酸

异戊酯 > 薄荷醇 > 对茴香醛 > 丁香酚. 不同试验组间, 4 种目标致香化合物的绝对施加量均表现为试验 4 > 试验 5 > 试验 6, 对应的试验条件为单侧喷嘴/0.3 MPa > 双侧喷嘴/0.2 MPa > 双侧喷嘴/0.3 MPa. 这是由于这 4 种目标致香化合物均为挥发性或半挥发性化合物, 在雾化更加充分的情况下, 耗散也更为明显. 由表 2 还可知, 挥发性最强的异戊酸异戊酯的组间差异最大, 随着目标致香化合物挥发性的降低, 组间差异也逐渐缩小. 异戊酸异戊酯的组间最大极差比率可达 24.64%, 而丁香酚的组间最大极差比率仅为 1.76%.

图 3 是不同试验条件下目标致香化合物的绝对施加量检测结果. 从图 3 可以看出, 相同的香精流量下, 目标致香化合物的绝对检出量都满足: 单侧喷嘴/0.3 MPa > 双侧喷嘴/0.2 MPa > 双侧喷嘴/0.3 MPa. 说明在设备雾化能力达到

表2 试验4,试验5和试验6目标致香化合物检测结果

Table 2 Testing results of experiment No. 4, No. 5 and No. 6

μg/mL

编号	试验4				试验5				试验6			
	异戊酸异戊酯	薄荷醇	对茴香醛	丁香酚	异戊酸异戊酯	薄荷醇	对茴香醛	丁香酚	异戊酸异戊酯	薄荷醇	对茴香醛	丁香酚
1	1.014 5	0.726 1	0.596 5	0.398 9	0.800 1	0.762 7	0.632 4	0.426 2	0.753 3	0.746 1	0.656 9	0.412 4
2	0.861 2	0.697 2	0.552 2	0.365 4	0.685 4	0.692 1	0.563 8	0.409 3	0.656 9	0.676 8	0.589 9	0.420 9
3	0.987 0	0.729 6	0.576 8	0.389 6	0.762 9	0.666 2	0.594 1	0.422 8	0.702 5	0.703 3	0.609 6	0.411 9
4	1.037 0	0.825 6	0.654 4	0.441 5	0.824 1	0.729 5	0.643 4	0.413 2	0.724 4	0.709 0	0.583 5	0.459 9
5	0.935 9	0.685 2	0.569 8	0.381 5	0.838 0	0.706 0	0.635 9	0.401 5	0.695 8	0.665 8	0.589 2	0.440 9
6	0.887 2	0.727 0	0.576 9	0.383 9	0.737 9	0.668 2	0.604 1	0.400 4	0.745 3	0.664 4	0.579 4	0.419 7
7	1.006 8	0.772 9	0.646 9	0.444 9	0.856 6	0.756 6	0.630 6	0.407 0	0.694 3	0.667 3	0.559 7	0.428 7
8	0.953 9	0.744 4	0.586 1	0.406 4	0.768 3	0.688 1	0.619 0	0.436 1	0.745 9	0.689 9	0.589 4	0.419 5
9	0.940 8	0.770 8	0.649 7	0.510 7	0.819 6	0.691 2	0.607 5	0.474 9	0.809 2	0.738 7	0.658 3	0.370 5
10	1.063 6	0.805 3	0.805 7	0.547 7	0.759 2	0.717 0	0.625 1	0.464 7	0.803 5	0.720 8	0.654 1	0.435 2
11	0.925 3	0.869 4	0.597 9	0.416 6	0.849 9	0.687 4	0.626 6	0.453 8	0.836 3	0.752 8	0.634 2	0.440 4
12	1.050 8	0.756 4	0.585 7	0.415 3	0.740 6	0.679 9	0.583 8	0.402 2	0.869 6	0.721 2	0.674 2	0.402 8
13	0.953 9	0.763 1	0.622 9	0.440 9	0.773 8	0.675 4	0.588 2	0.407 3	0.750 1	0.736 1	0.582 9	0.401 5
14	1.070 4	0.790 9	0.674 2	0.466 0	0.765 3	0.674 1	0.589 2	0.364 3	0.633 0	0.651 4	0.572 7	0.402 0
15	0.852 5	0.756 6	0.620 9	0.413 2	0.681 1	0.680 5	0.581 0	0.432 8	0.614 5	0.716 2	0.649 5	0.395 5
16	0.925 2	0.762 4	0.641 0	0.428 2	0.721 4	0.661 8	0.612 8	0.427 1	0.739 9	0.697 4	0.626 4	0.380 1
17	1.068 9	0.725 6	0.656 6	0.437 4	0.897 3	0.788 0	0.654 5	0.439 5	0.683 3	0.726 9	0.615 9	0.448 1
18	0.898 8	0.741 8	0.623 0	0.419 7	0.717 2	0.696 8	0.580 9	0.399 7	0.755 6	0.712 3	0.610 4	0.408 8
19	0.955 1	0.723 0	0.640 8	0.457 0	0.627 5	0.747 1	0.689 5	0.412 2	0.720 3	0.731 6	0.575 6	0.488 1
20	0.856 3	0.708 7	0.575 4	0.388 7	0.741 4	0.688 6	0.603 8	0.414 4	0.699 8	0.687 8	0.582 0	0.415 0
21	0.997 4	0.719 0	0.595 6	0.421 4	0.871 0	0.724 3	0.608 1	0.417 9	0.658 8	0.668 6	0.581 2	0.417 1
22	0.948 3	0.692 4	0.581 5	0.414 6	0.716 0	0.691 5	0.572 3	0.441 1	0.675 4	0.685 6	0.603 9	0.405 6
平均值	0.963 2	0.749 7	0.619 6	0.426 8	0.770 7	0.703 3	0.611 2	0.421 3	0.725 8	0.703 2	0.608 1	0.419 3

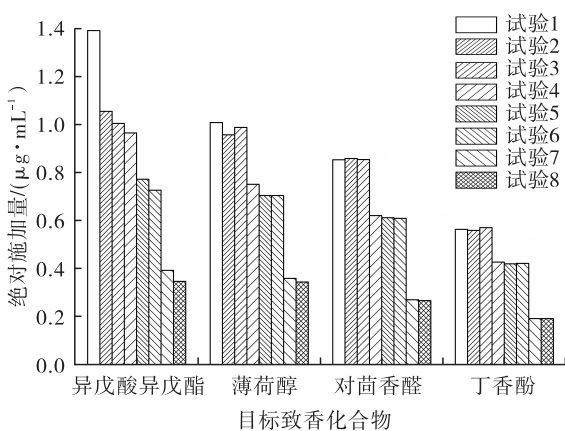


图3 不同试验条件下目标致香化合物的绝对施加量检测结果

Fig. 3 Summation of sample testing result

设计要求的条件下,香精的雾化程度越高,烟丝中可检测到的目标致香化合物的绝对施加量越小,即雾化程度越高,香精中致香成分的耗散越

明显.

当加香机转速不变时,烟丝在加香桶内的停留时间与物料流量成反比.通过示踪物法检测,本试验条件下的烟丝在加香桶内的停留时间分别为39 s,30 s和25 s,对比图3中的试验结果可以看出,当其他试验条件不变时,停留时间越长,目标致香化合物的绝对施加量越大.

### 2.3 烟丝中目标致香化合物施加的均匀性

烟丝中目标致香化合物施加的均匀性使用主成分分析法计算,使用的计算工具为Minitab.将试验计算结果输入Minitab后,可以得到各主成分的特征值和累积贡献率.本文中所有主成分数目的选择标准为主成分的累积贡献率达到90%以上.例如,若Minitab计算出的主成分数目为3个,则得到的主成分向量如表3所示.

表3 主成分向量表

Table 3 Vector quantity of principal components

变量	$PC_A$	$PC_B$	$PC_C$
异戊酸异戊酯	$PC_{A,1}$	$PC_{B,1}$	$PC_{C,1}$
薄荷醇	$PC_{A,2}$	$PC_{B,2}$	$PC_{C,2}$
对茴香醛	$PC_{A,3}$	$PC_{B,3}$	$PC_{C,3}$
丁香酚	$PC_{A,4}$	$PC_{B,4}$	$PC_{C,4}$

每个主成分的分值为

$$PC_A = \begin{bmatrix} PC_{A,1} \\ PC_{A,2} \\ PC_{A,3} \\ PC_{A,4} \end{bmatrix} \cdot$$

[异戊酸异戊酯,薄荷醇,对茴香醛,丁香酚] ①

$$PC_B = \begin{bmatrix} PC_{B,1} \\ PC_{B,2} \\ PC_{B,3} \\ PC_{B,4} \end{bmatrix} \cdot$$

[异戊酸异戊酯,薄荷醇,对茴香醛,丁香酚] ②

$$PC_C = \begin{bmatrix} PC_{C,1} \\ PC_{C,2} \\ PC_{C,3} \\ PC_{C,4} \end{bmatrix} \cdot$$

[异戊酸异戊酯,薄荷醇,对茴香醛,丁香酚] ③

本组试验的总评分为

$$PC = \lambda_A \cdot PC_A + \lambda_B \cdot PC_B + \lambda_C \cdot PC_C \quad ④$$

其中, $\lambda_A, \lambda_B, \lambda_C$  分别为各主成分的特征值。

以试验4为例,共进行了22次检测,通过公式①—④的计算共得到22组主成分分值和总评分值,对这22组总评分值求均匀性系数

$$\mu = \left(1 - \frac{S_d}{\bar{V}}\right) \times 100\% \quad ⑤$$

其中, $S_d$  为标准偏差, $\bar{V}$  为平均值。每组试验总评分值的均匀性系数可作为评价本次试验目标致香化合物加香均匀性的标准。

在 Minitab 中输入试验数据,选择主成分分析法计算出8组试验的相关矩阵的特征分析和主成分向量,结果分别见表4和表5。

表4 各组试验相关矩阵的特征分析

Table 4 Characteristic analysis of the correlation matrix in each experiment

试验号	指标	主成分数目			
		1	2	3	4
1	特征值	1.988 5	0.998 6	0.0129	—
	比率	0.663	0.333	0.004	—
	累积	0.663	0.996	1	—
2	特征值	2.156 2	0.836 6	0.007 2	—
	比率	0.719	0.279	0.002	—
	累积	0.719	0.998	1	—
3	特征值	2.198 5	0.721 9	0.079 6	—
	比率	0.733	0.241	0.027	—
	累积	0.733	0.973	1	—
4	特征值	2.697 8	0.686 7	0.525 7	0.089 8
	比率	0.674	0.172	0.131	0.022
	累积	0.674	0.846	0.978	1
5	特征值	2.489 7	0.965 1	0.315 8	0.229 4
	比率	0.622	0.241	0.079	0.057
	累积	0.622	0.864	0.943	1
6	特征值	2.659 6	0.628 3	0.368 4	0.343 7
	比率	0.665	0.157	0.092	0.086
	累积	0.665	0.822	0.914	1
7	特征值	3.389 4	0.534 6	0.0630	0.0130
	比率	0.847	0.134	0.016	0.003
	累积	0.847	0.981	0.997	1
8	特征值	2.986 7	0.910 3	0.086 2	0.016 8
	比率	0.747	0.228	0.022	0.004
	累积	0.747	0.974	0.996	1

再将上述数据代入公式①—⑤可以计算出各组试验的主成分评分和综合评分,并计算出每组试验的总均匀性系数,计算结果见表6。

由表6可知,每组试验的统计结果都有超过20个的有效试验数据,选择的主成分数目都能覆盖本次试验90%以上的信息,每组试验的总均匀性系数都在90.00%以上,说明单一试验的加香工序都比较均匀。

试验结果显示,当香精流量为30 kg/h,物料流量为2700 kg/h时,加香均匀性随着雾化程度的增高而降低;当香精流量为50 kg/h,物料流量为4500 kg/h时和香精流量为68 kg/h,物料流量为6100 kg/h时,加香均匀性均随着

表5 各组试验的主成分向量

Table 5 Vectors of principal components in each experiment

试验号	变量	$PC_1$	$PC_2$	$PC_3$	$PC_4$
1	异戊酸异戊酯	-0.079	0.994	0.070	—
	对茴香醛	0.703	0.105	-0.703	—
	丁香酚	0.707	0.006	0.707	—
2	异戊酸异戊酯	0.352	-0.936	0.016	—
	对茴香醛	0.663	0.238	-0.709	—
	丁香酚	0.660	0.260	0.705	—
3	异戊酸异戊酯	0.440	-0.891	-0.111	—
	对茴香醛	0.623	0.392	-0.677	—
	丁香酚	0.647	0.229	0.727	—
4	异戊酸异戊酯	0.426	-0.707	0.563	0.036
	薄荷醇	0.426	0.707	0.565	0.008
	对甲氧基苯甲醛	0.568	-0.013	-0.401	-0.719
	丁香酚	0.561	0.014	-0.451	0.694
5	异戊酸异戊酯	0.298	0.872	-0.347	-0.176
	薄荷醇	0.557	0.121	0.818	-0.071
	对甲氧基苯甲醛	0.573	-0.166	-0.301	0.744
	丁香酚	0.521	-0.445	-0.345	-0.641
6	异戊酸异戊酯	0.468	-0.716	-0.400	0.331
	薄荷醇	0.532	-0.038	-0.010	-0.846
	对甲氧基苯甲醛	0.526	0.052	0.787	0.319
	丁香酚	0.471	0.696	-0.47	0.271
7	异戊酸异戊酯	0.407	0.905	-0.096	-0.074
	薄荷醇	0.534	-0.131	0.551	0.628
	对甲氧基苯甲醛	0.529	-0.269	0.283	-0.753
	丁香酚	0.519	-0.301	-0.78	0.179
8	异戊酸异戊酯	0.247	0.947	-0.102	-0.179
	薄荷醇	0.568	0.023	0.597	0.566
	对甲氧基苯甲醛	0.556	-0.267	0.204	-0.761
	丁香酚	0.555	-0.178	-0.769	0.262

雾化程度的增高而提高. 这是由于香精中的致香成分一般都具有易挥发的特性, 当设备的雾化能力都能满足生产要求时, 过度雾化, 即增加喷嘴数目、增大雾化压力, 会导致香味物质的气化、散失, 尤其是在香精流量较小时, 这种散失容易造成加香结果的波动, 导致加香均匀性下降. 在香精流量较高时, 需要增加喷嘴数目、增大雾化压力. 首先满足香精充分雾化的需求, 同时, 由于香精流量的增加, 香精的损耗带来的波动效应被抵消, 最终的结果是双喷嘴/0.3 MPa 雾化条件下, 加香的均匀程度最优. 当香精流量增加到 68 kg/h 后, 单喷嘴的工艺条件已经无法满足正常的生产需要.

使用单喷嘴加香, 当香精流量能满足生产要求时, 停留时间长、雾化程度高, 加香均匀性最优; 使用双喷嘴加香, 当雾化程度和停留时间需满足最优条件, 即香精流量(50 kg/h)适中、停留时间(30 s)适中时, 加香均匀性最优. 这是由于香精流量与物料流量匹配时, 物料流量低延长了烟丝与香精料的接触时间, 同时也提高了香精的雾化程度, 从而使挥发性成分的散失对加香均匀性产生了明显的影响; 而物料流量高缩短了烟丝与香精料的接触时间, 同时也降低了香精的雾化程度, 导致加香均匀性的降低.

表6 各组试验主成分分析法计算结果

Table 6 Calculating results of PCA

试验号	香精流量 /( $\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$ )	物料流量 /( $\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$ )	喷嘴位置	雾化压力 /MPa	试验数据 /个	主成分 分数目	主成分累计 贡献率/%	均匀性 系数/%
1	30	2700	单侧(入)	0.3	28	2	99.60	95.77
2	30	2700	双侧	0.2	28	2	99.80	90.49
3	30	2700	双侧	0.3	28	2	97.30	90.31
4	50	4500	单侧(入)	0.3	22	3	97.80	93.99
5	50	4500	双侧	0.2	22	3	94.30	95.06
6	50	4500	双侧	0.3	22	3	91.40	95.35
7	68	6100	双侧	0.2	39	3	99.70	90.26
8	68	6100	双侧	0.3	39	3	99.60	92.31

### 3 结论

本文以中南海牌某规格配方烟丝为研究对象,采用超声提取-气相色谱质谱联用法对该规格卷烟专用香精中致香物质进行检测分析,并将其结果与加香前后烟丝中的香味成分进行比较,确定了加香工序引入的目标致香化合物种类,进而对目标致香化合物进行定性、定量分析,结果显示:当加香比例一定时,香精流量越小,致香化合物的绝对施加量越大;当香精流量和物料流量一定时,香精的雾化程度越高,致香化合物的绝对施加量越小。基于该分析结果,采用主成分分析法计算加香工序总均匀性系数,进而对加香均匀性进行评价分析,结果表明:8组试验加香工序的总均匀性系数都在90.00%以上,说明单次试验的加香工序都比较均匀。当加香比例一定时,香精流量(30 kg/h)较低,则加香均匀性随着雾化程度的增高而降低;当香精流量( $\geq 50$  kg/h)较高时,则加香均匀性随着雾化程度的增高而提高。当单喷嘴加香时,停留时间长、雾化程度高,加香均匀性良好;当双喷嘴加香时,雾化程度和停留时间需满足的最优条件为香精流量(50 kg/h)适中、停留时间(30 s)适中,加香均匀性最优。

该研究确定了中南海牌某规格配方烟丝的最优加香工艺条件,并且在生产过程中通过定期抽样检查的方法,实现了对生产过程加香均

匀性控制水平的监控。

#### 参考文献:

- [1] 彭洁,曾世通,胡军,等. Maillard 反应产物的分级分离及卷烟加香评价[J]. 烟草科技, 2015,48(1):40.
- [2] 张蒙生,毋玉莲,王聚奎,等. 制丝线加香加料掺配系统计量精度的在线校准[J]. 烟草科技,2009(3):30.
- [3] 王文领,马宇平,赵志伟,等. 评价卷烟加香均匀性的方法[J]. 烟草科技,2003(9):19.
- [4] 张娟,王彬彬. 加香滚筒转速对混丝掺配均匀性的影响[J]. 中国科技信息,2016(15):59.
- [5] 曹琦,何善君,林苗俏,等. 烟草制丝加料加香过程的无辨识自适应控制方案[J]. 烟草科技,2012(4):16.
- [6] 廖惠云,张映,熊晓敏,等. 基于标志物含量的变化表征卷烟制丝加香均匀性[J]. 烟草科技,2011(10):5.
- [7] 宗永立,张晓兵,屈展,等. 混合型卷烟加料加香技术研究[J]. 烟草科技,2004(3):3.
- [8] 于涛. 烟丝流量与加香均匀度的相关性研究[C]//中国烟草学会工业专业委员会烟草工艺学术研讨会论文集. 中国烟草学会工业专业委员会,2010:5.
- [9] 汪显国,申晓锋,刘泽,等. 基于主成分分析法的烟丝加香均匀性评价[J]. 中国烟草学报, 2013,19(5):33.



引用格式:张肖静,张涵,周月,等. 亚硝化-厌氧氨氧化工艺的启动及微生物种群演替规律研究[J]. 轻工学报,2019,34(6):56-63.

中图分类号:X703.1 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2019.06.008

文章编号:2096-1553(2019)06-0056-08

# 亚硝化-厌氧氨氧化工艺的启动及微生物种群演替规律研究

## Start-up and microbial community shift of partial nitrification-anammox process

张肖静,张涵,周月,陈召,张楠,位登辉

ZHANG Xiaojing, ZHANG Han, ZHOU Yue, CHEN Zhao, ZHANG Nan, WEI Denghui

郑州轻工业大学 河南省化工分离过程强化工程技术研究中心/环境污染治理与生态修复河南省协同创新中心,河南 郑州 450001

*He'nan Engineering Research Center of Chemical Engineering Separation Process Intensification/ He'nan Collaborative Innovation Center of Environmental Pollution Control and Ecological Restoration, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China*

### 关键词:

亚硝化;厌氧氨氧化;  
自养脱氮;快速启动;  
微生物种群

### Key words:

partial nitrification;  
anammox; autotrophic  
nitrogen removal;  
rapid start-up;  
microbial community

**摘要:**在 SBR 反应器中接种普通活性污泥,在温度为 22~26 °C, pH 值为 7.8~8.0, DO 值低于 0.1 mg/L, 进水氨氮质量浓度为 400 mg/L 的条件下, 历时 21 d, 亚氮积累率稳定在 95% 以上, 表明亚硝化工艺启动成功; 在厌氧氨氧化工艺启动阶段, 将反应时间调整为曝气 7 h, 厌氧搅拌 16 h, 历时 35 d, 总氮去除率达到 70% 以上, 表明亚硝化-厌氧氨氧化工艺启动成功. 在反应器的不同阶段, 变形菌门的相对丰度从 83.64% 降低至 10.09%, 浮霉菌门的相对丰度则从 1.63% 增加到 8.1%.

收稿日期:2019-06-26

基金项目:国家自然科学基金项目(41701569);郑州轻工业大学2018年度校级青年骨干教师项目

作者简介:张肖静(1986—),女,河南省开封市人,郑州轻工业大学副教授,博士,主要研究方向为环境污染治理新技术.



**Abstract:** The ordinary activated sludge was inoculated in the SBR reactor, and the temperature was 22 ~ 26 °C, the pH was 7.8 to 8.0, the DO value was less than 0.1 mg/L, and the ammonia nitrogen concentration in the feed water was 400 mg/L. After 21 d, the nitrogen accumulation rate was stable above 95% and the partial nitrosation was started successfully; then the conditions of ammonia nitrogen concentration, reaction time, water exchange ratio and other conditions were changed to stabilize the operation to 75 d; during the anaerobic ammonia oxidation start-up phase, the reaction time was adjusted to 7 hours of aeration and 16 hours of anaerobic, the total nitrogen removal rate reached more than 70% after 35 days, and the partial nitrosation-anaerobic ammonia oxidation process started successfully. In different stages of the reactor, the relative abundance of proteobacteria was reduced from 83.64% to 10.09%; the relative abundance of floccus was increased from 1.63% to 8.1%.

## 0 引言

目前,水体氮污染现象十分严重,因此,废水高效脱氮仍然是污水处理领域亟待解决的问题.厌氧氨氧化是近年来开辟的一种新型脱氮路径.该路径的工艺技术路线是:在厌氧条件下,厌氧氨氧化菌以氨氮作为电子供体,以亚硝酸盐氮作为电子受体,将氨氮和亚氮同时转化为氮气,从而完成脱氮的路径.相比传统的硝化-反硝化工艺,以厌氧氨氧化反应为主体单元的自养脱氮工艺可以节省60%的能耗,减少90%的温室气体排放和100%的有机碳源,具有污泥产量低、无二次污染等诸多优点<sup>[1-3]</sup>,被认为是最为经济有效的脱氮工艺之一.

亚硝化-厌氧氨氧化工艺包括分体式和一体式两大类,其中,分体式为亚硝化反应和厌氧氨氧化反应在不同的反应器中,而一体式则为两个反应耦合在一个反应器内.在同一个反应器中,同时富集好氧氨氧化菌 AOB(aerobic ammonia-oxidizing bacteria)和厌氧氨氧化菌 AAOB(anaerobic ammonia-oxidizing bacteria)是亚硝化-厌氧氨氧化工艺启动面临的一大挑战.为了实现亚硝化-厌氧氨氧化工艺的启动,研究者多采用复杂的控制条件或者直接接种自养脱氮污泥,这阻碍了该工艺的广泛应用.例如,鲍林林等<sup>[4]</sup>采用新型复合式折流板反应器,接种厌氧氨氧化污泥,控制水温达到30 °C

以上,经过110 d启动;张月雷等<sup>[5]</sup>采用SBR反应器,接种反硝化污泥,通过联合控制低进水C/N及水力停留时间的策略,经过75 d启动;管勇杰等<sup>[6]</sup>采用移动床生物膜反应器,接种自养脱氮污泥,经过84 d启动.本文拟采用SBR反应器,首先启动亚硝化工艺过程,富集培养AOB,随后启动厌氧氨氧化工艺过程,富集培养AAOB,考察废水中氨氮的去除情况及启动过程中各功能微生物种群的演变规律,以期快速、简易地实现亚硝化-厌氧氨氧化工艺的启动提供一种新的可行方案.

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 接种污泥和主要试剂

实验所用活性污泥取自污水处理厂回流污泥,该污水处理厂采用A<sup>2</sup>/O工艺运行,其污泥为普通活性污泥.接种污泥的初始混液悬浮固体MLSS(mixed liquor suspended solids)的质量浓度为9.89 g/L,混合液挥发性悬浮固体MLVSS(mixed liquor volatile suspended solids)的质量浓度为7.26 g/L,接种量为20 L.

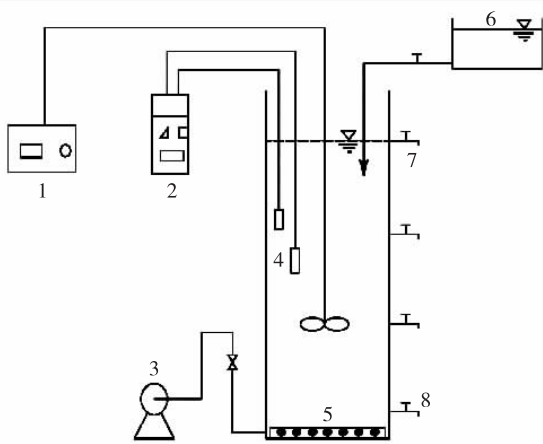
实验用水为人工配水,主要成分如下:(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>的质量浓度为943 ~ 1885 mg/L,NaHCO<sub>3</sub>的质量浓度为2 685.3 ~ 1 678.3 mg/L,其中,(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>提供氨氮,NaHCO<sub>3</sub>提供碱度;MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O的质量浓度为150 mg/L,KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>的质量浓度为68 mg/L,

CaCl<sub>2</sub> 的质量浓度为 68 mg/L. 所用试剂均为优级纯,阿拉丁试剂有限公司产.

### 1.2 反应器装置

实验所用 SBR 反应器装置见图 1. 该反应器为圆柱形有机玻璃材质,内径为 250 mm,高为 700 mm,有效体积为 34 L,换水比为 80%. 反应器上部装有在线 DO/pH/T 监测装置,可实时跟踪参数变化. 内部设置机械搅拌器,保证反应器内所有物质呈完全混合状态.

实验过程分两个阶段进行:第一阶段,富集培养 AOB,进行亚硝化工艺的启动,SBR 运行过程包括进水 5 min,曝气反应 8 h 或者 22 h,沉淀 30 min,排水 10 min,其余时间静置,每天运行 1 个或 2 个周期;第二阶段,富集培养



1. 电动搅拌器;2. DO/pH/T 便携式在线监测仪;  
3. 气泵;4. 探头;5. 曝气环;6. 进水;7. 取样口;8. 排水口

图 1 SBR 反应器装置图

Fig. 1 Schematic diagram of SBR reactor

AAOB,进行厌氧氨氧化工艺的启动,在曝气反应之后,增加厌氧搅拌过程,SBR 运行过程包括进水 5 min,曝气反应 8 h 或 7 h,厌氧搅拌 14 h 或 16 h,沉淀 30 min,排水 10 min,其余时间静置,每天运行 1 个周期. 各阶段反应器的运行参数见表 1.

### 1.3 分析方法

氨氮的测定采用纳氏试剂分光光度法,亚氮的测定采用 N-1-萘基乙二胺分光光度法,硝氮的测定采用紫外分光光度法,pH 值,DO 值和温度采用 WTW 多参数测定仪进行测定. 各去除速率分别采用以下公式进行计算:

$$\text{氨氮去除率} =$$

$$\frac{\text{进水氨氮质量浓度} - \text{出水氨氮质量浓度}}{\text{进水氨氮质量浓度}} \times 100\%$$

$$\text{总氮去除率} =$$

$$\frac{\text{进水总氮质量浓度} - \text{出水总氮质量浓度}}{\text{进水总氮质量浓度}} \times 100\%$$

$$\text{总氮去除负荷} =$$

$$\frac{(\text{进水总氮质量浓度} - \text{出水总氮质量浓度}) \times 24}{t \times 1000}$$

$$\text{亚氮积累率} =$$

$$\frac{\text{出水亚氮质量浓度}}{\text{出水亚氮质量浓度} + \text{出水硝氮质量浓度}} \times 100\%$$

其中,  $t$  指反应时间.

## 2 结果与讨论

### 2.1 亚硝化工艺启动分析结果

在启动厌氧氨氧化工艺前,首先启动亚硝

表 1 各阶段反应器的运行参数

Table 1 Operational parameters of the reactor in each phase

阶段	运行时间/d	进水氨氮质量浓度 / (mg · L <sup>-1</sup> )	pH 值	反应温度 / °C	DO 值 / (mg · L <sup>-1</sup> )	反应时间/h	换水比/%
I. i	0 ~ 10	400	7.85	22 ~ 26	0.1	8	—
I. ii	11 ~ 21	400	7.80	22 ~ 26	0.1	22	45
I. iii	22 ~ 32	200	7.75	22 ~ 26	0.1	22	60
I. iv	33 ~ 75	200	7.82	22 ~ 26	0.1	8	80
II. i	76 ~ 86	200	7.89	22 ~ 26	0.1 ~ 0	曝气 8 h + 厌氧 14 h	70
II. ii	87 ~ 110	200	7.85	22 ~ 26	0.1 ~ 0	曝气 7 h + 厌氧 16 h	80

化工艺,反应器的运行效果如图2所示.在第1~10 d,模拟废水中的氨氮质量浓度控制为400 mg/L,反应时间为8 h,每天2个周期.由于初始污泥沉降性能较差,在初始阶段换水比不固定.为选择驯化沉降性能好的污泥,在沉淀30 min后即将上清液全部更换为新鲜污水.之后,随着污泥活性的恢复,逐渐增大换水比.由图2可以看出,由于接种的活性污泥取自城市污水处理厂,该污泥已经适应了较高曝气和含有机碳源的废水条件,在转入本实验反应器后,其活性较差,大量的异养菌由于缺乏有机碳源而死亡,进而释放出有机质、氨氮等,导致初始几天反应器的运行效果不稳定.该现象在前期研究中已得到证实<sup>[7]</sup>.由于所测进水各氮素为反应器每周期开始前的质量浓度,而该质量浓度受到上一周期残留氮素的影响,表现为进水氨氮质量浓度波动较大,出水氨氮质量浓度因微生物活性不稳定而表现出无规律的变化,同时出水硝氮质量浓度较高,说明污泥中主要为硝化细菌.而在第6 d之后,出水硝氮质量浓度开始降低,而出水亚氮质量浓度开始升高,说明污泥中的硝化菌 NOB(nitrite-oxidizing bacteria)

在低 DO 值下受到抑制<sup>[8]</sup>.

考虑到该阶段污泥活性较差,在第11~21 d,将曝气反应时间延长至22 h,同时将换水比固定为45%,每天反应1个周期.由图2可以看出,污泥活性逐渐得到恢复,出水氨氮迅速降低直至接近于0.相应地,氨氮去除率逐渐升高约80%,亚氮积累率从第6 d开始逐渐升高,并逐渐稳定在95%以上,这表明亚硝化工艺启动成功.由该阶段的进出水数据可知,周期开始初,平均进水游离氨 FA(free ammonia)质量浓度为7.1 mg/L;周期末,平均出水 FA 约为3.1 mg/L.在后期,虽然平均出水 FA 由于出水氨氮质量浓度的降低而下降,但出水游离亚硝酸 FNA(free nitrous acid)增加.由此可知,在整个反应周期中,FA 和 FNA 始终处于抑制 NOB 水平<sup>[9]</sup>.此外,由于 DO 值始终为0.1 mg/L左右,高 FA 结合低 DO 值使得 NOB 彻底得到抑制,亚硝化工艺得到快速启动.

从第22 d起,将进水氨氮质量浓度降低为200 mg/L,反应时间不变,换水比增加至60%.由图2可以看出,反应器中的氨氮完全被消耗,出水氨氮质量浓度为0 mg/L,这表明反应时间

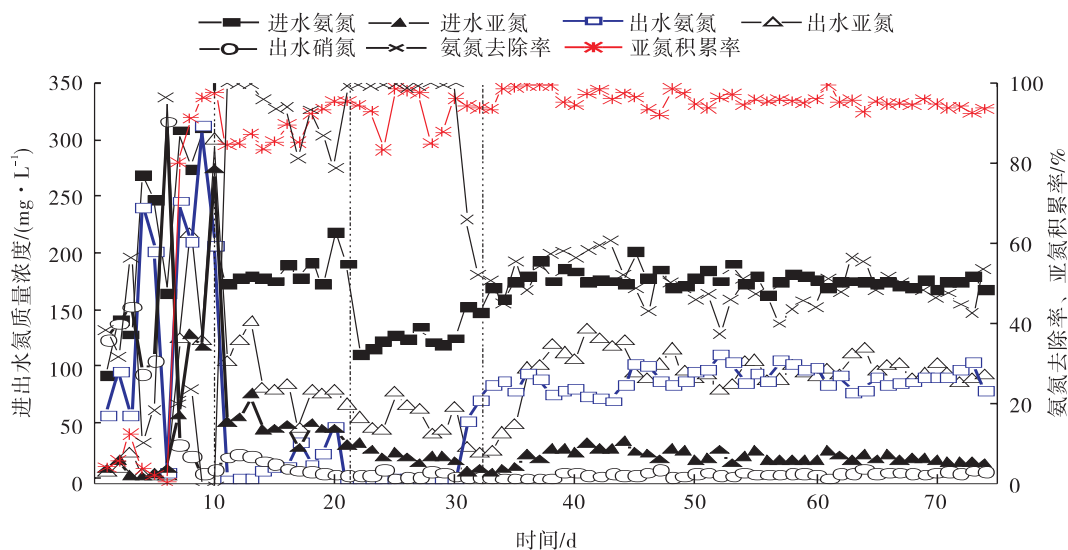


图2 亚硝化工艺启动过程中反应器的运行效果图

Table 2 Reactor operation process effect diagram during the start-up of nitrification

过长. 由于进水氨氮质量浓度受到上一周期剩余氨氮质量浓度的影响, 而进水氨氮质量浓度较前几天有所降低, 约为 130 mg/L, 所以虽然进出水氨氮质量浓度发生了变化, 但出水硝氮质量浓度一直很低, 说明 NOB 受到了持续的抑制. 出水亚氮质量浓度出现波动, 推测其原因可能是该阶段总氮被去除, 后续的微生物检测结果也说明了这一现象. 由于该阶段出水氨氮质量浓度为 0 mg/L, 而为了培养驯化 AAOB, 需要反应器中同时存在氨氮和亚氮两种基质, 因此, 在第 33 d, 将曝气反应时间更改为 8 h, 同时将换水比增加至 80%. 在该阶段, 反应器中进水氨氮质量浓度逐渐趋于平稳状态并稳定在 175 mg/L, 氨氮去除率逐步稳定在 50% 左右, 亚氮积累率稳定在 95% 以上, 出水亚氮质量浓度与出水氨氮质量浓度比值稳定在 1.1 左右, 该出水比值适合作为后续厌氧氨氧化工艺的进水基质<sup>[10-11]</sup>.

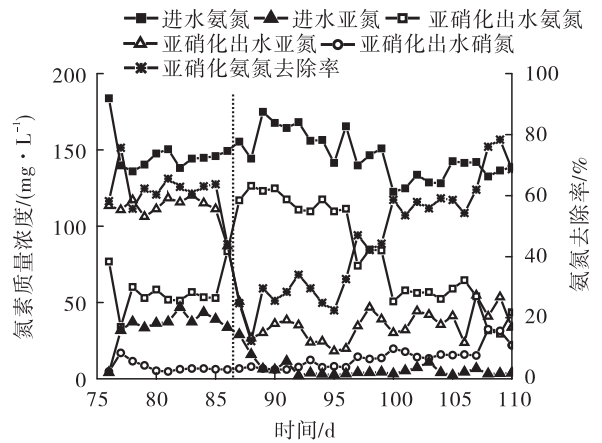
### 2.2 厌氧氨氧化工艺启动分析

在亚硝化工艺启动成功之后, 反应器运行方案更改为先曝气进行亚硝化, 然后关闭曝气进行厌氧搅拌, 反应器的运行效果如图 3 所示. 在第 76 ~ 86 d, 进水氨氮质量浓度为 200 mg/L, 换水比为 70%, 设置反应器曝气运行 8 h, 厌氧搅拌运行 14 h. 由图 3a) 可以看出, 曝气反应结束之后, 氨氮去除率约为 60%. 好氧反应结束之后, 反应器剩余的氨氮和积累的亚氮作为反应器下一阶段运行时活性污泥所需的营养物质, 并继续进行厌氧搅拌 14 h. 然而, 反应器在厌氧阶段的活性较差, 几乎没有发生总氮去除. 这可能是由于污泥尚未适应新的运行方式, 同时, AAOB 尚未表现出活性.

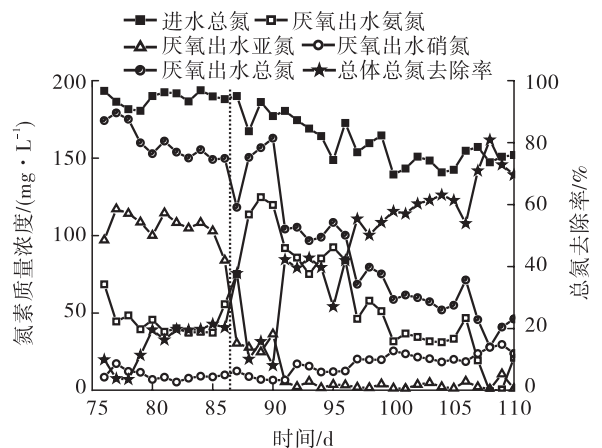
由于在亚硝化阶段的出水亚氮质量浓度较高, 因此, 在第 87 ~ 110 d, 更改曝气时间为 7 h, 厌氧搅拌时间则延长至 16 h. 由图 3a) 可以看出, 亚硝化阶段的氨氮去除率经过前期波动之

后, 最终稳定在 50% 以上, 而图 3b) 中厌氧氨氧化阶段的总氮去除率则逐步升高, 最终稳定在 70% 以上, 同时出水亚氮质量浓度为 0 mg/L, 出水硝氮质量浓度符合厌氧氨氧化反应生产硝氮的比例<sup>[12]</sup>. 这个结果说明了该亚硝化 - 厌氧氨氧化工艺的成功启动.

由上述实验结果可知, 在亚硝化启动成功并稳定运行后, 通过在 SBR 运行过程中增加厌氧搅拌反应阶段, 可快速诱导富集 AAOB, 实现亚硝化 - 厌氧氨氧化工艺的快速启动. 快速启动的可能原因可归结为: 一方面, 反应器始终在



a) 亚硝化阶段



b) 厌氧氨氧化阶段

图 3 亚硝化 - 厌氧氨氧化过程反应器的运行效果图

Fig. 3 Reactor operation effect diagram during the nitrification-anammox period

低 DO 值、高 pH 值、高氨氮条件下运行,有利于 AOB 和 AAOB 的生长<sup>[13-14]</sup>,同时,NOB 逐渐被抑制,异养菌由于没有有机碳源而被淘汰,自养菌则被保留下来并得到增殖;另一方面,在亚硝化成功启动之后,AOB 将部分氨氮氧化为亚氮,通过调整反应时间和换水比,使得反应器中同时存在氨氮和亚氮,并维持较为适宜的比例.氨氮和亚氮的并存,为 AAOB 的生存提供了适宜的基质,进而促进了 AAOB 的富集生长.因此,在稳定运行的亚硝化反应器中,厌氧氨氧化阶段可在 35 d 启动.

### 2.3 反应器不同运行阶段微生物种群的演替规律分析

在反应器运行的不同阶段分别取污泥样品,包括接种污泥、亚硝化阶段污泥(第 75 d)和厌氧氨氧化阶段污泥(第 110 d)一起进行高通量测序,测序详细信息见表 2.由表 2 可知,反应器中微生物多样性在亚硝化工艺启动成功后变高,而在厌氧氨氧化工艺启动成功之后又降低.分析其可能原因如下:1)实验所用 SBR 反应器与接种污泥反应器的运行形式不同.接种污泥为连续流运行,且为了协调脱氮除磷,控制的污泥龄较短.而本文所用 SBR 反应器为序批运行,实验过程中没有排泥,污泥龄较长,因此可以促使一些世代时间较长的微生物生长.2)污水基质种类不同.接种污泥所处理的市政污水虽然含有有机物,但是氨氮质量浓度较低.而本文反应器所配水的氨氮质量浓度较高,因此,虽然很多异养菌被淘汰,但同时有较多适合

高氨氮条件的细菌被诱导生长.3)长时间的自养培养和低溶解氧的厌氧氨氧化培养阶段,使得一些不占优势的微生物种群消失,因此其多样性降低.

图 4 为各阶段污泥中微生物在“门”水平的相对丰度.由图 4 可以看出,3 个污泥样品中的优势微生物菌群分别为变形菌门(*Proteobacteria*)、厚壁菌门(*Firmicutes*)、拟杆菌门(*Bacteroidetes*)和浮霉菌门(*Planctomycetes*).其中,接种污泥中变形菌门的相对丰度为 83.64%,在亚硝化工艺启动成功并稳定运行后,该种群的相对丰度降低至 43.16%,而在厌氧氨氧化工艺启动成功之后进一步降低至 10.09%.这表明,在城市污水处理厂的普通活性污泥中,变形菌门是主要菌群.由于城市污水处理厂的主要功能为去除化学需氧量 COD,氨氮和磷,而大部分异养菌、脱氮菌和除磷菌都属于变形菌门,因此,在污水处理厂污泥中生长的变形菌门的比例较高.而城市污水处理厂的普通活性污泥

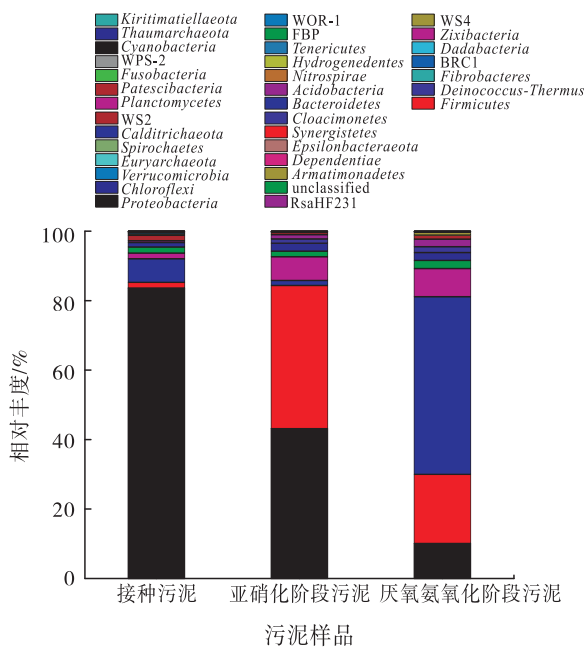


图 4 各阶段污泥中微生物在“门”水平的相对丰度

Fig. 4 Microbial relative abundance of the sludge in each phase in “phylum” level

表 2 测序信息表

Table 2 Sequencing information sheet

污泥样品	序列数	OUT 个数	香农指数	覆盖率
接种污泥	44 399	2101	3.22	0.97
亚硝化阶段污泥 (第 75 d)	66 979	2113	3.50	0.98
厌氧氨氧化阶段 污泥(第 110 d)	96 928	2001	2.78	0.99

经过实验室反应器培养后,虽然提供了足够的氮源,但污水中不含有有机碳源 COD,含磷量也仅够供微生物生长之用,同时反应器又在较低 DO 值的条件下运行,因此导致一些微生物种群由于不能适应自养环境而死亡.由此可知,在亚硝化工艺启动阶段,受到抑制程度最大的是变形菌门,且此时反应器中的变形菌主要为脱氮菌、AOB 等.经过厌氧氨氧化培养后,变形菌门的相对丰度进一步降低,这可能是由于厌氧氨氧化阶段又诱导了其他微生物的增殖,例如厌氧氨氧化菌群或者拟杆菌门,进而导致变形菌门的相对丰度降低.拟杆菌门的相对丰度在厌氧氨氧化阶段增加到 51.17%,成为反应器中的优势微生物,因而表现为变形菌门、厚壁菌门等几种优势菌群的降低.厚壁菌门呈现出先增加后降低的变化过程,说明该菌群适合在低 DO 值、高氨氮的条件下生存.另外一种主要的功能菌群是浮霉菌,它从接种污泥中的 1.63%,先增加到 6.83%,然后在厌氧氨氧化阶段再增加至 8.1%.由文献[15-16]可知,AAOB 属于浮霉菌门,该菌群相对丰度的增加表明了 AAOB 在反应器中的增殖,同时也证实了亚硝化-厌氧氨氧化工艺的成功启动和稳定运行.上述结果从微生物角度反映了亚硝化-厌氧氨氧化工艺启动过程中微生物种群的演替规律.

### 3 结论

本文在 SBR 反应器中首先富集培养 AOB,随后启动厌氧氨氧化过程,富集培养 AAOB,为快速和简易地实现亚硝化-厌氧氨氧化工艺的启动提供了一种新的可行方案,并对反应器不同运行阶段微生物种群的演替规律进行分析,主要结论如下:

1) 在温度为 22 ~ 26 °C, pH 值为 7.8 ~ 8.0, DO 低于 0.1 mg/L, 进水氨氮质量浓度为

400 mg/L 的条件下,经过 21 d,成功启动亚硝化工艺,氨氮去除率稳定在 50% 左右,亚氮积累率稳定在 95% 以上,高 FA 结合低 DO 值是成功富集 AOB 的关键因素.

2) 在亚硝化工艺稳定运行之后,在曝气反应 7 h 之后增加厌氧搅拌反应 16 h,利用亚硝化反应所产生的亚氮和残留的氨氮诱导 AAOB 增殖,历时 35 d,总氮去除率稳定在 70% 以上,成功启动氧氨氧化工艺.

3) 在亚硝化启动成功后,变形菌门的相对丰度从 83.64% 降低为 43.16%,并在厌氧氨氧化阶段进一步降低为 10.09%;浮霉菌门的相对丰度则从 1.63% 增加到 8.1%.

### 参考文献:

- [1] TERADA A, ZHOU S, HOSOMI M. Presence and detection of anaerobic ammonium-oxidizing (anammox) bacteria and appraisal of anammox process for high-strength nitrogenous wastewater treatment: a review [J]. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 2011, 13(6): 759.
- [2] KARTAL B, KUENEN J G, VAN LOOSDRECHT M C M. Sewage treatment with anammox [J]. *Science*, 2010, 328(5979): 702.
- [3] 李冬, 苏庆岭, 梁瑜海, 等. CANON 颗粒污泥高效脱氮及处理生活污水试验研究 [J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2015, 47(8): 79.
- [4] 鲍林林, 韩朝丽, 马慧, 等. 折流板生物膜自养脱氮反应器的启动特 [J]. *中国给水排水*, 2017, 33(19): 28.
- [5] 张月雷, 李军, 卞伟, 等. 协同 C/N 及 HRT 快速启动全程自养脱氮工艺 [J]. *水处理技术*, 2018, 44(3): 87.
- [6] 管勇杰, 吴迪, 周家中, 等. NAUTO™ 自养脱氮工艺接种启动及稳定运行控制 [J]. *中国给水排水*, 2019, 35(7): 28.
- [7] ZHANG X J, LI D, LIANG Y H, et al. Applica-

- tion of membrane bioreactor for completely autotrophic nitrogen removal over nitrite (CANON) process [J]. *Chemosphere*, 2013, 93 (11): 2832.
- [8] RODRIGUEZ-SANCHEZ A, GOMZALEZ-MARTINEZ A, MARTINEZ-TOLEDO M, et al. The effect of influent characteristics and operational conditions over the performance and microbial community structure of partial nitrification reactors[J]. *Water*, 2014(6):1905.
- [9] ZHANG X J, LI D, LIANG Y H, et al. Start-up, influence factors, and the microbial characteristics of partial nitrification in membrane bioreactor [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2015, 54(3):581.
- [10] MA B, ZHANG S, ZHANG L, et al. The feasibility of using a two-stage autotrophic nitrogen removal process to treat sewage[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102:8331.
- [11] 张健, 陈益明, 邱凌峰, 等. HRT 与进水基质浓度对 Anammox 反应器效能影响研究[J]. *环境工程*, 2016, 34(2):58.
- [12] GIJS J. Anammox bacteria: from discovery to application [J]. *Nature Reviews*, 2008 (6): 320.
- [13] 张肖静, 傅浩强, 张楠, 等. 低基质厌氧氨氧化滤柱的快速启动及稳定运行[J]. *轻工学报*, 2018, 33(4):42.
- [14] 陈重军, 冯宇, 汪瑶琪, 等. 厌氧氨氧化反应影响因素研究进展[J]. *生态环境学报*, 2016, 25(2):346.
- [15] 陈婷婷, 郑平, 胡宝兰, 等. 厌氧氨氧化菌的物种多样性与生态分布[J]. *应用生态学报*, 2009, 20(5):1229.
- [16] WANG C, XIE B, HAN L, et al. Study of anaerobic ammonium oxidation bacterial community in the aged refuse bioreactor with 16S rRNA gene library technique [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 145:65.



引用格式: 金宝丹, 钮劲涛, 李诺楠, 等. 乳渣协同污泥厌氧发酵产酸及其发酵液再利用研究 [J]. 轻工学报, 2019, 34(6): 64 - 71.

中图分类号: X703; TS252 文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.2096-1553.2019.06.009

文章编号: 2096-1553(2019)06-0064-08

# 乳渣协同污泥厌氧发酵产酸及其发酵液再利用研究

## Study on anaerobic fermentation of milk residue cooperating with sludge and recycle of fermentation liquor

金宝丹<sup>1,2</sup>, 钮劲涛<sup>1,2</sup>, 李诺楠<sup>1</sup>, 代菁雯<sup>1</sup>, 陶泓帆<sup>1</sup>, 马志刚<sup>1</sup>, 周萍<sup>1</sup>, 牛佳慧<sup>1</sup>, 张局<sup>1</sup>, 张钟方<sup>1</sup>

JIN Baodan<sup>1</sup>, NIU Jintao<sup>1,2</sup>, LI Nuonan<sup>1</sup>, DAI Jingwen<sup>1</sup>, TAO Hongfan<sup>1</sup>, MA Zhigang<sup>1</sup>, ZHOU Ping<sup>1</sup>, NIU Jiahui<sup>1</sup>, ZHANG Ju<sup>1</sup>, ZHANG Zhongfang<sup>1</sup>

1. 河南省环境污染治理与生态修复协同创新中心 郑州轻工业大学, 河南 郑州 450001;

2. 河南恒安环保科技有限公司, 河南 郑州 450001

1. He'nan Collaborative Innovation Center of Environmental Pollution Control and Ecological Restoration, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;

2. He'nan Heng'an Environmental Protection Technology Co., Ltd., Zhengzhou 450001, China

### 关键词:

乳渣; 污泥; 厌氧发酵; 协同作用; 碳源; 发酵液

### Key words:

milk residue; sludge; anaerobic fermentation; cooperation function; carbon source; fermentation liquor

**摘要:**采用乳渣协同污泥厌氧发酵方式,考察在不同乳渣占比情况下,污泥厌氧发酵系统水解酸化性能和发酵液作为碳源时微生物的再利用情况.结果表明,随着乳渣占比的增加,发酵系统中蛋白质和多糖质量浓度增大,  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  产量增大,而  $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$  产量呈先增加后降低的趋势.发酵初期,在高乳渣占比发酵系统中,短链脂肪酸(SCFAs)的产量较低,但是发酵后期该发酵系统中 SCFAs 产量迅速增大,最高可达 4 289.15 mgCOD/L(表示以化学需氧量 COD 计,该物质的质量浓度,下同).同时发现,在  $m(\text{发酵液}) : m(\text{乙酸}) = 3 : 1$  的条件下, COD,  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ ,  $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$  的去除率分别为 84.50%, 97.94% 和 76.46%,虽然随着发酵液占比的增加,污染物去除率稍有下降,但是其去除量有所增大,可见,发酵液作为碳源能够被微生物有效利用.

收稿日期: 2019 - 05 - 14

基金项目: 河南省自然科学基金项目(182300410140); 郑州轻工业大学众创空间孵化项目(2018ZCKJ201)

作者简介: 金宝丹(1985—),女,吉林省长春市人,郑州轻工业大学讲师,博士,主要研究方向为剩余污泥处理处置及资源化.



**Abstract:** The fermentation method of milk residue cooperating with sludge was used to inspect the hydrolytic acidizing performance of sludge fermentation system under the different ratio of milk residue as well as the microbial recycle of fermentation liquor as carbon source. The results showed that with the increase of the milk residue ratio, the protein and polysaccharides production increased, the production of  $\text{NH}_4^+ -\text{N}$  increased, while the production of  $\text{PO}_4^{3-} -\text{P}$  increased first and then decreased. In the early fermentation, short chain fatty acid (SCFAs) of high milk residue ratio fermentation system was lower than other fermentation systems. However, the SCFAs increased rapidly with the value being 4 289. 15 mgCOD/L (the unit referred to the chemical oxygen demand COD, the mass concentration of the substance, the same below). At the same time, the removal rate of COD,  $\text{NH}_4^+ -\text{N}$  and  $\text{PO}_4^{3-} -\text{P}$  was 84. 50% ,97. 94% and 76. 46% respectively under  $m(\text{ fermentation liquor}) : m(\text{ sodium acetate}) = 3 : 1$  condition. Although the removal rate of pollutant declined with fermentation liquor ratio, but the treated volume of pollutant increased. Therefore, microorganism could use the fermentation liquor as carbon source effectively.

## 0 引言

随着国家工业化步伐加快和人口的增长,工业废水、生活污水排放量日益增大,污、废水处理受到社会高度重视. 目前,活性污泥法是使用最广泛的污水处理工艺,具有处理效果好、运行成本低等特点. 在使用活性污泥法进行污水处理过程中,会产生大量的副产物,即剩余污泥. 据统计,污水处理厂污泥处置费用约占污水处理厂运行费用的 50% [1]. 污泥中富含蛋白质、多糖等有机物,同时含有大量的病原菌、重金属等,如果处理不当将造成严重的环境污染和资源浪费. 污水处理后的剩余污泥能否得到有效处理也成为污水处理厂节能降耗的关键[2]. 污泥厌氧发酵是一种污泥有效处理与资源化的手段,分为水解、酸化、产甲烷 3 个阶段[3]. 其中,污泥厌氧发酵酸化阶段能够将污泥中的有机物转化为可挥发性短链脂肪酸(SCFAs). 而 SCFAs 作为原料,可用于合成聚羟基脂肪酸(PHA) [4-5],作为碳源可用于低 C/N 比污水生物脱氮除磷处理领域[6]. 乳制品生产企业传统的废水处理方式容易造成污泥丝状膨胀[7],但经气浮等工艺处理可以提取出乳渣,乳渣中含有大量的蛋白质、糖类和脂肪等物质[8],处理不当会造成潜在的资源浪费. 目前,各乳制

品企业污水处理系统产生的乳渣,多将其与其他剩余污泥混合进行脱水处理后外运处置,但乳渣本身脱水性差,而脱水又存在耗药量大的问题,同时,乳渣外运也存在一定的安全隐患. 鉴于此,本文拟将乳渣引入污泥厌氧发酵系统,考察在不同的乳渣与污泥配比条件下污泥厌氧发酵系统的产酸性能,同时将提取的 SCFAs 用于生物脱氮除磷系统,考察不同条件下发酵液微生物的可利用性,以期解决乳渣和污泥难处理及城市污水处理厂碳源不足的问题.

## 1 材料与方法

### 1.1 污泥来源及实验装置

本实验使用的污泥取自郑州市某城市污水处理厂二沉池,污泥使用前用自来水清洗,去除污泥表面的有机物残留,并将其浓缩至实验所需活性污泥的悬浮污泥浓度 (MLSS),即  $(9500 \pm 155)$  mg/L. 实验所用乳渣采用成品配制,配制成分及其质量浓度如下: 蛋白质  $(3000 \pm 200)$  mgCOD/L (表示以化学需氧量 COD 计,该物质的质量浓度,下同), 碳水化合物  $(5000 \pm 350)$  mgCOD/L, 脂类  $(3800 \pm 150)$  mgCOD/L.

主要试剂: 浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4$ , 酒石酸钾钠, 天津市大茂化学试剂厂产; 吡喃葡萄糖苷、硝基 - a - d - 吡喃葡萄糖苷、对硝基苯磷酸二钠、

碘硝基四唑紫、Folin 试剂,阿拉丁试剂有限公司产.以上试剂均为分析纯.

发酵实验反应器:有机玻璃材质,总体积为 2.5 L,有效容积为 2.0 L,采用磁力搅拌器进行匀速搅拌.

脱氮除磷实验反应器:有机玻璃材质 SBR 反应器,总体积为 12 L,有效体积为 10 L,内设悬臂搅拌器和曝气装置.

主要仪器:754 紫外-可见分光光度计,FA2004 电子天平,上海舜宇恒平科学仪器有限公司产;TG16-WS 离心机,湘仪离心机仪器有限公司产;5B-1F(V8)COD 快速检测仪,连华科技有限公司产;GC6890B 气相色谱仪,安捷伦科技有限公司;PHS-25 雷磁水质测定仪,上海仪电科学仪器股份有限公司产.

## 1.2 实验方法

发酵实验:将取自城市污水处理厂的剩余污泥进行清洗、浓缩,将乳渣与污泥按照 1:1,1:1.5,1:3,1:9 的质量比混合后,分别投加至 1—4 号反应器,控制搅拌速度为 750 r/min.

发酵液再利用实验:控制 COD 为 250 ~ 400 mg/L,  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  质量浓度为 40 ~ 45 mg/L,  $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$  质量浓度为 20 ~ 30 mg/L;运行条件为厌氧(缺氧+厌氧)运行 3 h,好氧运行 4 h,静止 1 h 后排水,每天 2 个运行周期;发酵液作为碳源逐渐代替乙酸钠用于污水脱氮除磷处理,其中发酵液与乙酸钠质量比分别为 0:1(第 1 阶段),1:3(第 2 阶段),2:2(第 3 阶段),3:1(第 4 阶段).

## 1.3 分析方法

指标检测前,将样品用离心机以 4000 r/min 的转速离心后,再用孔径为 0.5  $\mu\text{m}$  滤膜抽滤,去除液体中的悬浮物.

采用 COD 快速消解仪测定 COD. MLSS,可挥发性污泥浓度(MLVSS),  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ ,  $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ ,  $\text{NO}_3^- - \text{N}$ ,  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  等的质量浓度根据国标

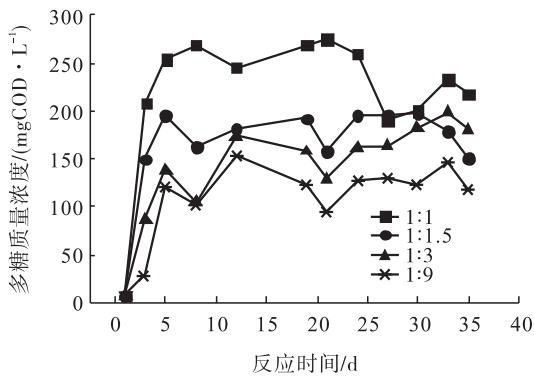
方法测定<sup>[9]</sup>. 多糖和蛋白质质量浓度用分光光度计测定<sup>[10-11]</sup>. 可挥发性短链脂肪酸(SCFAs)产量采用气相色谱仪测定(色谱柱为 Agilent DB-WAXetr, 30 m  $\times$  0.53 mm  $\times$  0.001 mm,载气为  $\text{N}_2$ ,检测器为  $\text{H}_2$  火焰燃烧器(FID)<sup>[12]</sup>, SCFAs 成分换算成 COD:乙酸( $\times 1.07$ )、丙酸( $\times 1.51$ )、异丁酸( $\times 1.82$ )、正丁酸( $\times 1.82$ )、异戊酸( $\times 2.04$ )和正戊酸( $\times 2.04$ ).

## 2 结果与讨论

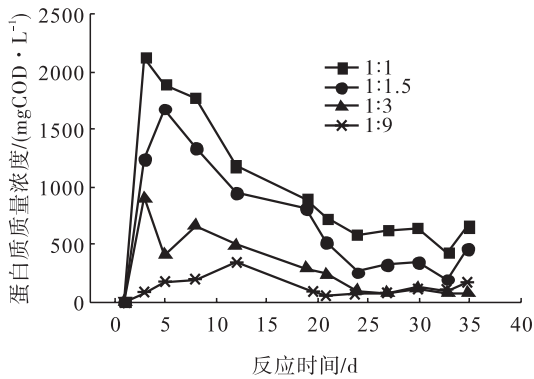
### 2.1 乳渣协同污泥厌氧发酵系统水解情况分析

乳渣和污泥中均含有丰富的蛋白质和碳水化合物,乳渣中的蛋白质和碳水化合物直接被发酵,再经水解酶分解后生成氨基酸和单糖等小分子物质,进而被产酸菌利用生成 SCFAs,但是污泥中的有机物必须经发酵水解菌作用后形成蛋白质和多糖才可被发酵产酸菌利用.因此,乳渣和污泥中的蛋白质和多糖的水解是乳渣协同污泥厌氧发酵系统的关键步骤<sup>[10,13]</sup>.图 1 为乳渣协同污泥厌氧发酵系统中蛋白质和多糖的释放情况.

由图 1 可以看出,当乳渣与污泥配比不同时,发酵系统中蛋白质和多糖的质量浓度具有显著的差别,蛋白质和多糖的质量浓度均随着乳渣占比的增加而增大.发酵后期,蛋白质质量浓度显著下降,而多糖质量浓度相对稳定.发酵第 5~6 d 时,蛋白质和多糖质量浓度最大,当  $m(\text{乳渣}):m(\text{污泥})=1:1,1:1.5,1:3,1:9$  时,对应的最大蛋白质质量浓度分别为 1 791.89 mgCOD/L, 1 352.84 mgCOD/L, 664.34 mgCOD/L 和 205.34 mgCOD/L,对应的最大多糖质量浓度分别为 268.63 mgCOD/L, 162.84 mgCOD/L, 103.36 mgCOD/L 和 101.75 mgCOD/L.同时发现,虽然乳渣中含有丰富的碳水化合物,但是发酵系统中多糖含量



a) 多糖的释放情况



b) 蛋白质的释放情况

图1 乳渣协同污泥厌氧发酵系统中多糖和蛋白质的释放情况

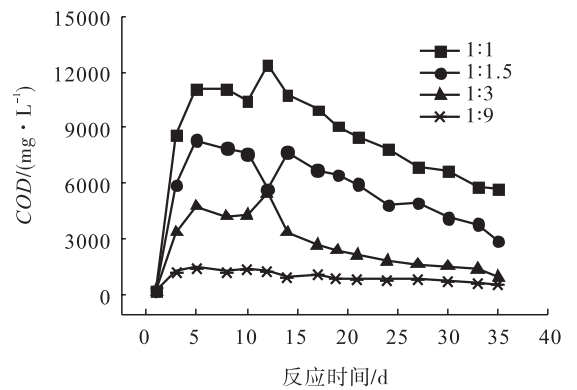
Fig. 1 The polysaccharide and protein releasing of anaerobic fermentation system of milk residue cooperating with sludge

远低于蛋白质含量,这说明乳渣中碳水化合物被微生物利用转化为 SCFAs,并合成自身的生存基质.有研究表明,多糖比蛋白质更加容易被产酸菌利用而生成 SCFAs<sup>[1]</sup>,所以发酵系统中多糖的含量远低于蛋白质含量.

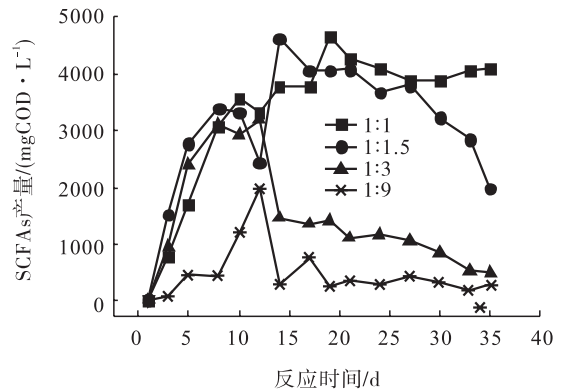
## 2.2 乳渣协同污泥厌氧发酵系统酸化情况分析

SCFAs 是乳渣协同污泥厌氧发酵过程中的酸化产物,是酸化菌作用于蛋白质和多糖等水解产物而生成.图2为乳渣协同污泥厌氧发酵系统中 COD 和 SCFAs 的积累情况.

由图2a)可以看出,乳渣为发酵系统提供丰富的蛋白质、糖类和脂类化合物,因此,4个



a) COD的变化情况



b) SCFAs的积累情况

图2 乳渣协同污泥厌氧发酵系统中 COD 和 SCFAs 的积累情况

Fig. 2 The COD and SCFAs of anaerobic fermentation system of milk residue cooperating with sludge

发酵系统中 COD 也随着乳渣占比的增加而增大(5 749.60 mg/L, 2 949.60 mg/L, 993.40 mg/L 和 541.80 mg/L).由图2b)可以看出,乳渣协同污泥厌氧发酵系统中 SCFAs 产量具有显著变化,发酵初期,乳渣与污泥不同质量比对应的4个发酵系统中,SCFAs 产量由高到低顺序为 1:1.5 发酵系统 > 1:3 发酵系统 > 1:1 发酵系统 > 1:9 发酵系统,可见,SCFAs 的产量未随乳渣量的增加而提高,说明厌氧发酵产酸既需要丰富的产酸基质(如蛋白质和多糖),也需要大量的水解酸化功能菌.1:1 发酵系统中含有充足的蛋白质和多糖等物质,但是由于其中缺少功能菌的作用,导致发酵初期 SCFAs 产量稍低.1:9 发酵系统虽然含有丰富的水解酸化

功能菌,但是由于系统中反应基质较少,污泥自身蛋白质和多糖含量有限,导致其 SCFAs 产量最低.同时发现,发酵 10 d 后,1 : 1 发酵系统和 1 : 1.5 发酵系统中 SCFAs 产量随着乳渣量的增加而增大,且随着发酵时间的延长而先增大后稳定,最高可达 4 289. 15 mgCOD/L(1 : 1 发酵系统),但是 1 : 3 发酵系统和 1 : 9 发酵系统中 SCFAs 产量呈先增加后降低的趋势,发酵 13 d 后迅速降低,发酵末期,各系统中 SCFAs 产量分别为 4 110. 31 mgCOD/L, 1 996. 48 mgCOD/L, 509. 30 mgCOD/L, 282. 96 mgCOD/L. 其原因是:1 : 3 发酵系统和 1 : 9 发酵系统中乳渣量较少,随着发酵的进行,乳渣和污泥提供的蛋白质和多糖不能满足微生物的需求,使其对 SCFAs 的消耗大于产生,同时系统中产甲烷菌可能快速生长,导致 SCFAs 产量下降.

### 2.3 乳渣协同污泥厌氧发酵系统氮和磷释放情况分析

图 3 为乳渣协同污泥厌氧发酵系统中  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  和  $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$  的产量变化情况.由图 3 可以看出, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  产量随着乳渣投放量的增

加而增大,发酵末期各发酵系统中  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  的产量分别为 781. 13 mg/L, 529. 49 mg/L, 263. 31 mg/L 和 136. 93 mg/L; $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$  产量随着乳渣投放量的增加呈先增加后降低趋势,发酵末期各发酵系统中  $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$  的产量分别为 15. 04 mg/L, 14. 00 mg/L, 19. 46 mg/L 和 42. 88 mg/L. 由此可知,乳渣和污泥中的有机氮、有机磷物质被充分利用,并进行水解酸化.同时,研究发现,发酵系统中  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  的含量远大于  $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$  的含量,分析其原因可能是  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  由蛋白质、尿素等有机物分解而成, $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$  则由磷脂双分子层和多磷酸颗粒分解而成,但是有机磷物质含量远低于蛋白质和尿酸含量,这导致污泥在水解酸化过程中  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  的产量远高于  $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ <sup>[13]</sup>.同时,人工配制的乳渣成份中有机磷物质较少,在乳渣发酵过程中  $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$  的产量较少,所以发酵系统中  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  的含量显著高于  $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ .同时,由于污泥中有机磷的释放,导致发酵后期低比例乳渣发酵系统中  $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$  的含量升高.

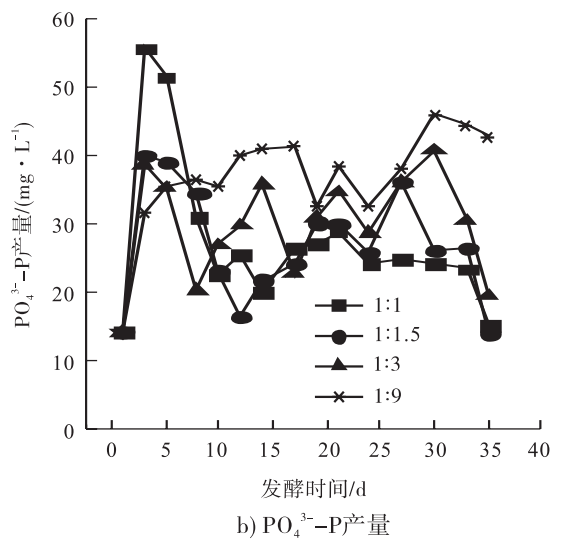
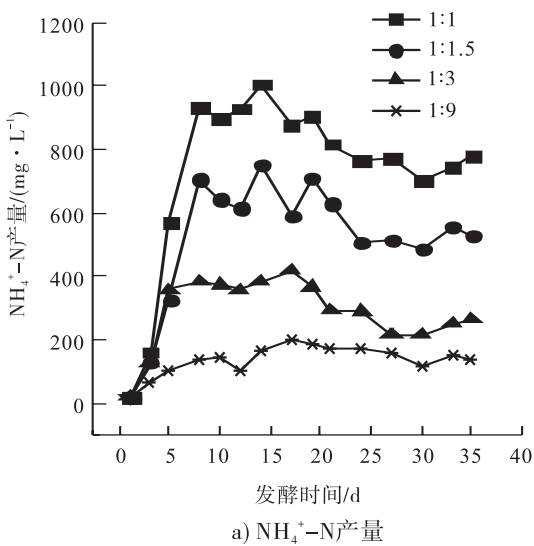


图 3 乳渣协同污泥厌氧发酵系统中  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  和  $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$  的产量变化情况

Fig. 3 The  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  and  $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$  production changes of anaerobic fermentation system of milk residue cooperating with sludge

## 2.4 发酵液再利用情况

乳渣协同污泥厌氧发酵系统中含有大量的有机物如 SCFAs、蛋白质、多糖、脂类等. 当发酵液作为碳源时,不同比例发酵液的使用导致脱氮除磷系统有机物成分不同,使微生物利用情况不同. 图 4 为不同发酵所段发酵液作为碳源时微生物的利用情况. 表 2 为不同发酵阶段发酵液作为碳源时氮和磷的去除量和去除率.

**2.4.1 COD 去除效果** 微生物利用系统内的碳源即 COD 进行  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  和  $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$  的去除,同时合成自身的生存基质. 由图 4a) 可以看出,控制脱氮除磷系统的 COD 为 250 ~ 400  $\text{mg/L}$ . 随着反应的进行,反应系统内乙酸钠投加量的降低即发酵液比例的增加,脱氮除磷系统 COD 增大. 这表明,随着发酵液比例的提高微生物对其利用较为稳定,平均出水 COD 为

39.93  $\text{mg/L}$ ,COD 去除率降低,但是 COD 去除量升高(表 2),说明微生物能够有效利用乳渣和污泥发酵液作为碳源.

**2.4.2 脱氮效果** 根据系统进水条件可知,水中  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  质量浓度为 40  $\text{mg/L}$  左右,同时发酵液中也含有一定的  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ ,因此,随着发酵液投放比例的增大,系统中  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  质量浓度增大,分别为 34.65  $\text{mg/L}$ (第 1 阶段)、42.46  $\text{mg/L}$ (第 2 阶段)、48.04  $\text{mg/L}$ (第 3 阶段)和 54  $\text{mg/L}$ (第 4 阶段). 但是系统中  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  的去除率较稳定,出水中  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  质量浓度为 1.30  $\text{mg/L}$ ,各阶段去除率分别为 96.84%,97.99%,96.44% 和 97.94%(见表 2). 可见,发酵液的使用未影响硝化菌活性. 系统中反硝化菌利用碳源即 COD 通过反硝化作用将  $\text{NO}_3^- - \text{N}$

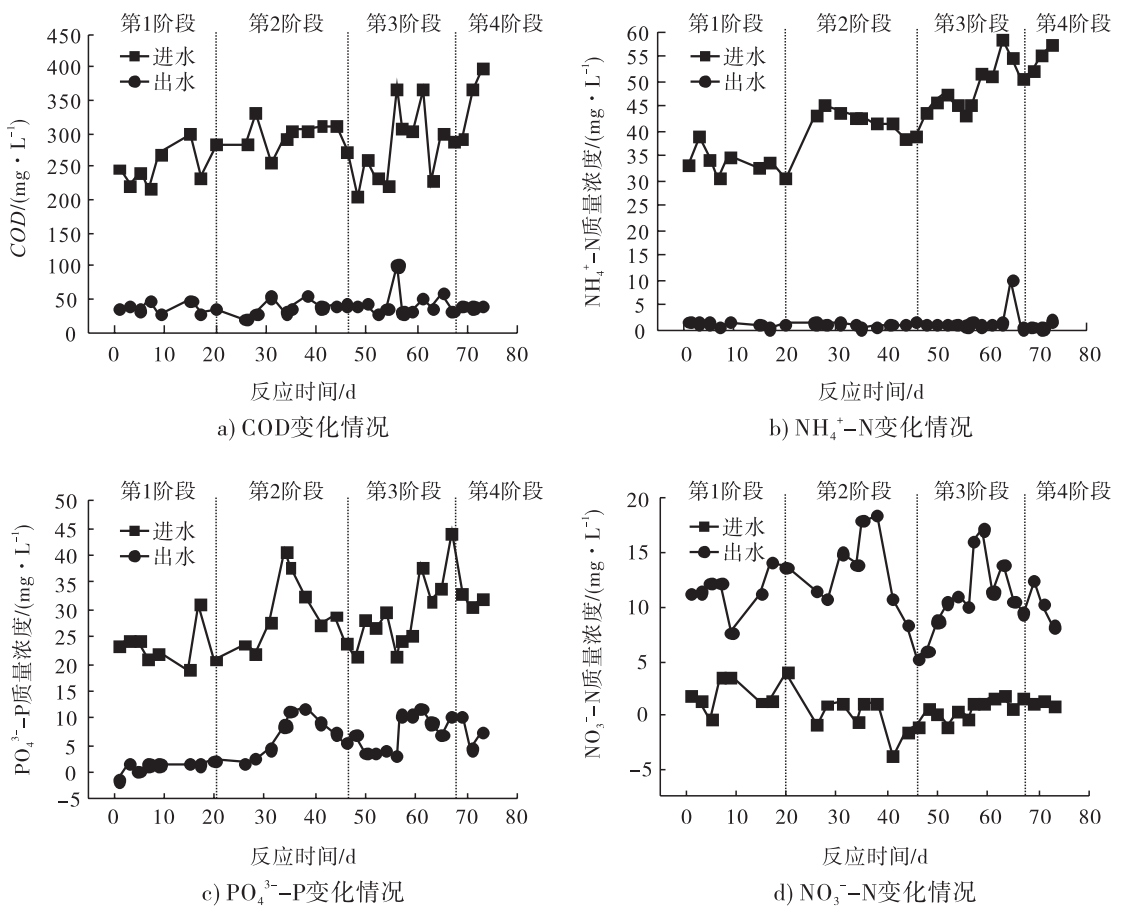


图 4 发酵液作为碳源时微生物脱氮除磷效果

Fig. 4 The nitrogen and phosphorus removal of fermentation liquor as the carbon resource

表2 不同发酵阶段发酵液作为碳源时氮和磷的去除量和去除率  
Table 2 Nitrogen and phosphorus removal amount and rate in different fermentation stages with broth as carbon source

指标	第1阶段		第2阶段		第3阶段		第4阶段	
	去除量 /(mg·L <sup>-1</sup> )	去除率/%	去除量 /(mg·L <sup>-1</sup> )	去除率/%	去除量 /(mg·L <sup>-1</sup> )	去除率/%	去除量 /(mg·L <sup>-1</sup> )	去除率/%
COD	254.9	86.41	294.112	85.57	279.79	82.83	353.81	84.50
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> - N	33.56	96.84	41.62	97.99	46.33	96.44	53.72	97.94
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> - P	21.94	94.49	20.59	70.26	23.07	75.63	23.97	76.46

转化为 N<sub>2</sub>, 从而完成脱氮反应. 由图 4d) 可以看出, 系统出水氨氮较低, NN<sub>3</sub><sup>-</sup> - N 质量浓度仅略有增大, 但均在 15 mg/L 以下, 说明发酵液的使用对反硝化菌活性无影响, 反硝化菌能够有效利用发酵液中有机物作为碳源进行高效脱氮.

**2.4.3 除磷效果** 除磷菌对碳源要求极为严格, 碳源性质直接影响其除磷效果. 由图 4c) 可以看出, 发酵液的投放增大了反应系统中 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> - P 的质量浓度, 由 23.36 mg/L 升至 31.98 mg/L, 同时反应出水中 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> - P 的质量浓度随着发酵液投放量的增加而增大, 当  $m(\text{发酵液}) : m(\text{乙酸钠}) = 3 : 1$  时, 即第 4 阶段, 出水中 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> - P 的质量浓度为 4 ~ 7 mg/L, 说明发酵液的使用影响系统除磷效果. 同时发现, 随着发酵液占比的提高, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> - P 的去除量逐渐增大, 分别为 21.94 mg/L, 20.59 mg/L, 23.07 mg/L 和 23.97 mg/L (表 2), 说明除磷菌实际除磷量增大.

### 3 结论

本文考察了在不同乳渣占比情况下污泥厌氧发酵系统水解酸化性能的影响及发酵液再利用的可行性, 结果表明, 随着乳渣占比的增加, 蛋白质和多糖质量浓度增大, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> - N 产量增大, 而 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> - P 产量呈先增加后降低的趋势但是发酵初期 SCFAs 的产量随着乳渣占比的增加先降低后升高, 发酵后期高乳渣占比的污泥

发酵系统中 SCFAs 的产量显著提高. 发酵液作为碳源能够被微生物有效利用, 随着发酵液占比的增大, 微生物对 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> - N 和 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> - P 的去除率降低, 但是去除量升高. 可见不同乳渣比例对污泥厌氧发酵系统水解酸化性能具有显著的影响. 该成果为乳制品行业乳渣的资源化应用提出了新的思路.

### 参考文献:

- [1] JIN B, WANG S, RING L, et al. The effect of salinity on waste activated sludge alkaline fermentation and kinetic analysis [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2016, 43(5) : 80.
- [2] 杨平平. 逐步式 pH 强化污泥厌氧发酵生产短链脂肪酸 [J]. *环境工程*, 2018, 246(12) : 160.
- [3] WU Q L, GUO W Q, BAO X, et al. Enhanced volatile fatty acid production from excess sludge by combined free nitrous acid and rhamnolipid treatment [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 224 : 727.
- [4] GURIEFF N, PAUL L. Comparative life cycle assessment and financial analysis of mixed culture polyhydroxyalkanoate production [J]. *Bioresource Technology*, 2007, 98(17) : 3393.
- [5] ALBUQUERQUE M G E, MARTINO V, POLLET E, et al. Mixed culture polyhydroxyalkanoate (PHA) production from volatile fatty acid (VFA)-rich streams: Effect of substrate composition and feeding regime on PHA productivity,

- composition and properties[J]. *Journal of Biotechnology*, 2011, 151(1):66.
- [6] JIN B, NIU J, DAI J, et al. New insights into the enhancement of biochemical degradation potential from waste activated sludge with low organic content by potassium monopersulfate treatment [J]. *Bioresource Technology*, 2018, 265:8.
- [7] 关英杰, 邹华, 路福平. 乳业废水处理技术的研究与实践[J]. *安徽农业科学*, 2008, 36(30):13304.
- [8] 马效民. 乳品工业废水处理[J]. *林业科技情报*, 2002, 34(3):53.
- [9] CLESCERI L S, GREENBERG A E, EATON A D. Standard methods for the examination of water and wastewater, American Public Health Association [J]. Washington, DC, 1998, 56(3):387.
- [10] YUAN Y, WANG S, LIU Y, et al. Long-term effect of pH on short-chain fatty acids accumulation and microbial community in sludge fermentation systems [J]. *Bioresource Technology*, 2015, 197: 56.
- [11] LI Y, WANG J, ZHANG A, et al. Enhancing the quantity and quality of short-chain fatty acids production from waste activated sludge using  $\text{CaO}_2$  as an additive [J]. *Water Research*, 2015, 83:84.
- [12] YUAN H, CHEN Y, ZHANG H, et al. Improved bioproduction of short-chain fatty acids (SCFAs) from excess sludge under alkaline conditions[J]. *Environmental science & technology*, 2006, 40(6):2025.
- [13] CHEN W, JIN L, ZHANG P, et al, Effects of potassium ferrate oxidation on sludge disintegration, dewaterability and anaerobic biodegradation[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2015 (102):137.

---

## 本刊数字网络传播声明

本刊已许可中国知网,万方数据资源系统,维普网,国家科技学术期刊开放平台,博视网,超星,中国科技论文在线,中教数据库,EBSCOhost,CA, Ulrichs, FSTA 等在其系列数据库产品中以数字化方式复制、汇编、发行、信息网络传播本刊全文. 其相关著作权使用费与本刊稿酬一并支付. 作者向本刊提交文章发表的行为即视为同意我刊上述声明.



引用格式:宋亚丽,张肖静,朱艺博,等. Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 可见光催化技术降解水中磺胺嘧啶的研究[J]. 轻工学报,2019,34(6):72-79.

中图分类号:X703 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2019.06.010

文章编号:2096-1553(2019)06-0072-08

# Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 可见光催化技术降解水中磺胺嘧啶的研究

## Study on degradation of sulfadiazine in water by visible-light catalytic technology of Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

宋亚丽,张肖静,朱艺博,金雅霖,张硕,张宏忠

SONG Yali,ZHANG Xiaojing,ZHU Yibo,JIN Yalin,ZHANG Shuo,  
ZHANG Hongzhong

郑州轻工业大学 材料与化学工程学院/环境污染治理与生态修复河南省协同创新中心,河南 郑州 450001

*College of Material and Chemical Engineering/He'nan Collaborative Innovation Centre of Environmental Pollution Control and Ecological Restoration,Zhengzhou University of Light Industry,Zhengzhou 450001,China*

### 关键词:

Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; 可见光催化技术;磺胺嘧啶;降解机理

### Key words:

Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; visible-light catalytic technology;sulfadiazine; degradation mechanism

**摘要:**将 Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(银/石墨相氮化碳)可见光催化技术应用于废水中磺胺嘧啶的去除,考察 Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 对磺胺嘧啶的降解效果、水质因素对降解效果的影响、降解机理、中间产物及其应用于实际水体时磺胺嘧啶的降解情况.结果表明:1)质量分数为 5% 的 Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 在可见光照射下能将磺胺嘧啶有效降解,去除率高达 98.3%,且降解过程符合拟一级动力学模型;2)溶液的 pH 值和碱度对 Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 降解磺胺嘧啶的效果影响不大,但溶液中腐殖酸的存在对磺胺嘧啶的降解起抑制作用;3)在磺胺嘧啶的降解过程中,·O<sub>2</sub><sup>-</sup>和光生空穴是主要的活性物种;4)降解过程主要产生 4 种中间产物,分别为 2-氨基嘧啶、对氨基苯磺酸、羟基化磺胺嘧啶和硝基化磺胺嘧啶;5)以松花江水和生活污水的二级出水为水质背景时,Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 对磺胺嘧啶的去除率分别为 95.4% 和 77.5%.

收稿日期:2019-06-13

基金项目:国家自然科学基金项目(41701569);郑州轻工业大学博士基金项目(2018BSJJ023);河南省重点研发与推广专项(192102310243);河南省创新型科技团队项目(CXTD2015023)

作者简介:宋亚丽(1988—),女,河南省开封市人,郑州轻工业大学讲师,博士,主要研究方向为光催化技术在水体修复中的应用.

通信作者:张宏忠(1968—),男,河南省新乡市人,郑州轻工业大学教授,博士,主要研究方向为环境水处理技术.



**Abstract:** Visible-light catalysis technology of Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (silver/graphite carbon nitride) was applied to the removal of sulfadiazine in wastewater. The degradation effect of Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> on sulfadiazine and water quality factors, degradation mechanism, intermediate products and its degradation effect on sulfadiazine in actual water were investigated. The results showed that Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with a mass fraction of 5% could effectively degrade sulfadiazine under visible-light irradiation, with a removal rate of up to 98.3%, and the degradation process conformed to the pseudo-first-order kinetic model; the pH and alkalinity of the solution Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> had little effect on the degradation of sulfadiazine, but the presence of humic acid in the solution inhibited the degradation of sulfadiazine; during the degradation of sulfadiazine,  $\cdot\text{O}^{2-}$  and photogenerated holes were the main activities species; the degradation process mainly produced 4 kinds of intermediate products, which were 2-aminopyrimidine, p-aminobenzenesulfonic acid, hydroxylated sulfadiazine, and nitrated sulfadiazine. When the Songhua River water and the secondary effluent of domestic sewage were used as the water quality background, the removal rates of Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for sulfadiazine were 95.4% and 77.5%, respectively.

## 0 引言

磺胺类抗生素是一类人工合成的抗菌药物,主要应用于医疗和养殖业<sup>[1]</sup>.随着磺胺类抗生素的广泛应用,很多国家的地表水和二级出水中都检测到了磺胺类抗生素的存在<sup>[2-3]</sup>,其中检出频率较高的有磺胺甲恶唑和磺胺嘧啶<sup>[4]</sup>.这些磺胺类抗生素的存在会导致抗性菌和抗性基因的产生,对生态环境造成潜在危害<sup>[5]</sup>.

由于传统污水生物处理方法在降解磺胺类抗生素中降解效果不理想,不能将这类有机物彻底去除<sup>[6]</sup>,磺胺类抗生素有可能随着二级出水进入到水环境中,所以,对磺胺类抗生素进行深度处理是很有必要的.目前,常用的深度去除磺胺类抗生素的方法为高级氧化法<sup>[7]</sup>,包括过硫酸盐活化法<sup>[8]</sup>、碘自由基氧化法<sup>[9]</sup>、光催化技术<sup>[10]</sup>等.其中,光催化技术是一种利用可见光或太阳光去除水体中有机污染物的方法,因其具有绿色环保、无二次污染等优点,已被美国环保局列为最具有产业化前景的新技术<sup>[11]</sup>.在光催化技术降解有机污染物的研究中,银/石墨相氮化碳(Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)已被证实在可见光下能将磺胺甲恶唑有效降解<sup>[12]</sup>,但是对水体中检出频率较高的磺胺嘧啶的降解效果还不确定,而这

对于Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>可见光催化技术是否能应用于磺胺类抗生素的去除至关重要.

本文拟在Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>可见光催化降解磺胺甲恶唑的基础上,采用催化性能最优的质量分数为5%的Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(指纳米Ag颗粒在Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>中所占的质量分数为5%,本文简称为Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)为催化剂,考察其在可见光下降解磺胺嘧啶的效果、降解机理、中间产物及其用于实际水体时对磺胺嘧啶的去除率,以期Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>可见光催化技术在磺胺类抗生素去除领域的应用奠定理论基础.

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂与设备

尿素、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、叔丁醇(t-BuOH)、AgNO<sub>3</sub>,国药集团化学试剂有限公司产;磺胺嘧啶、腐殖酸(HA)、EDTA-2Na,西格玛奥德里奇贸易有限公司产;NaHCO<sub>3</sub>, NaOH,西陇化工股份有限公司产;浓H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,天津市光复精细化工有限公司产.以上试剂均为分析纯.

HSX-F/UV300 氙灯光源(该光源配置有400 nm的截止滤光片以保证照射到磺胺嘧啶溶液上的光为可见光),北京泊菲莱科技有限公司产;TM-0610P 马弗炉,北京盈安美诚科学仪器有限公司产;ACQUITY UPLC 超高效液

相色谱仪,安捷伦科技有限公司产;HT-300BQ 超声波清洗槽,济宁恒通超声电子设备有限公司产;AL104 分析天平,瑞士梅特勒-托利多公司产;3310 pH 计,德国 WTW 实验仪器公司产。

### 1.2 Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 光催化剂的制备

g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的制备:将装有 10.0 g 尿素的氧化铝坩埚加盖后置于马弗炉中,以 0.5 °C/min 的升温速率升至 550 °C,然后在该温度下维持 3 h. 待马弗炉内温度降到室温后,将得到的固体取出,并用去离子和无水乙醇分别洗涤 3 次后,于 60 °C 的温度下烘干,即得 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的制备<sup>[12]</sup>:首先,将 0.1 g g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 超声分散于 100 mL 去离子水中,然后加入到 30 mL AgNO<sub>3</sub> 和 PVP 的混合液中,搅拌 30 min 使其混合均匀,即得所需悬浮液,该悬浮液中 Ag<sup>+</sup> 质量浓度为 0.17 mg/L, PVP 质量浓度为 10 mg/L. 最后,将上述悬浮液(温度保持在 25 °C)置于氙灯下光照 1.5 h,然后通过离心分离的方式对所得固体进行洗涤,经烘干后保存备用,该固体样品记为 Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

### 1.3 Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 降解磺胺嘧啶的效能分析实验

Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 可见光催化降解磺胺嘧啶的实验:将 5 mg Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 超声分散于 100 mL 浓度为 10 μmol/L (2.5 mg/L) 的磺胺嘧啶溶液中,在无光照的条件下搅拌 30 min,使磺胺嘧啶与催化剂之间达到吸附-脱附平衡,然后进行光催化降解磺胺嘧啶的实验. 反应一定时间后,取出 1.5 mL 的反应液并经膜(膜滤径为 0.22 μm)过滤后进行液相色谱检测。

自由基捕获实验:以 EDTA-2Na 和 t-BuOH 为捕获剂,分别考察光生空穴和 ·OH 在降解过程中的作用<sup>[13-14]</sup>,实验步骤与 Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 可见光催化降解磺胺嘧啶的实验相似. 不同的是,在磺胺嘧啶与催化剂之间达到吸附-脱附平衡后,需要向反应液中分别加入浓度均为

1 mmol/L 的 EDTA-2Na 和 t-BuOH,然后再进行光催化实验;在考察 ·O<sub>2</sub><sup>-</sup> 作用的实验中,需要从吸附反应开始便向反应液中通入 N<sub>2</sub> 以赶走溶解氧,直到实验结束<sup>[15]</sup>.

不同水质中磺胺嘧啶降解效果研究实验:以松花江水和生活污水的二级出水(取自哈尔滨市文昌污水处理厂,生物处理工艺为 A/O 工艺)为水质背景,考察 Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 可见光催化降解磺胺嘧啶的效果. 在该实验中,分别用经 0.45 μm 的醋酸纤维膜过滤后的松花江水和生活污水的二级出水来配制浓度为 10 μmol/L 的磺胺嘧啶溶液,其他实验步骤同 Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 可见光催化降解磺胺嘧啶的实验步骤. 松花江水的水质指标为:pH 值为 7.5, UV<sub>254</sub> 为 0.112, DOC 为 5.84 mg/L, 碱度为 210 mg/L (以 CaCO<sub>3</sub> 计);生活污水的水质指标为:pH 值为 7.6, UV<sub>254</sub> 为 0.150, DOC 为 8.32 mg/L, 碱度为 228 mg/L (以 CaCO<sub>3</sub> 计)。

### 1.4 分析方法

采用配有紫外检测器的超高效液相色谱仪来检测磺胺嘧啶的浓度:检测波长为 265 nm,分析柱为 BEH C18 (2.1 mm × 50 mm × 1.7 μm),流动相流速为 0.1 mL/min,流动相为体积分数 0.1% 的甲酸和乙腈混合液,二者的体积比为 70:30。

采用高效液相色谱-质谱(UPLC/MS/MS)联用仪对降解过程中的氧化产物种类进行检测,液相分离条件与超高效液相色谱仪的检测条件相同,质谱检测条件为正离子模式的全谱扫描。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 可见光催化降解磺胺嘧啶的效果分析

首先考察在可见光照射下,纯 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 降解磺胺嘧啶的效果图和动力学模

型(见图1).从图1a)可以看出,经可见光照射30 min后,g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>降解磺胺嘧啶的去除率为77.3%,而Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>降解磺胺嘧啶的去除率高达98.3%.此外,对两种光催化体系的降解过程进行动力学分析可知,两个体系的降解过程均符合拟一级动力学模型,如图1b)所示.从图1b)可以看出,g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>在可见光照射下降解磺胺嘧啶的一级动力学常数为0.049 min<sup>-1</sup>,而Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>降解磺胺嘧啶的一级动力学常数为0.139 min<sup>-1</sup>.这表明,Ag纳米颗粒在g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>片上的成功负载很大程度地提高了磺胺嘧啶的降解效率.

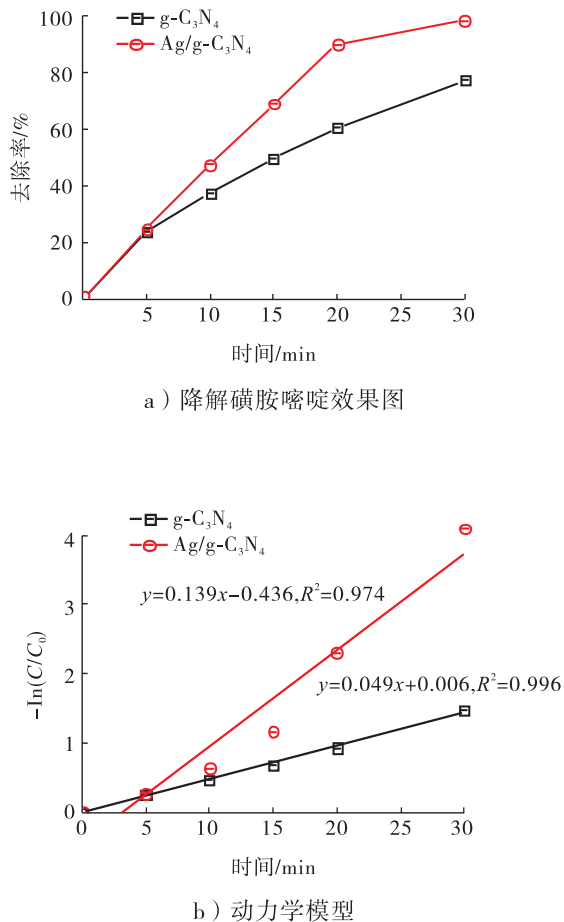


图1 不同催化剂在可见光照射下降解磺胺嘧啶的效果图和动力学模型  
Fig. 1 Effect diagram and kinetic model of sulfadiazine degradation by different catalysts under visible light

结合前期研究结果<sup>[12]</sup>可以得出:对于水中检出频率较高的磺胺甲恶唑和磺胺嘧啶,Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>在可见光照射下都能将其有效降解.

## 2.2 Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>可见光催化降解磺胺嘧啶效果的主要影响因素分析

水质因素对Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>可见光催化降解磺胺嘧啶效果的影响见图2.溶液的pH值不仅影

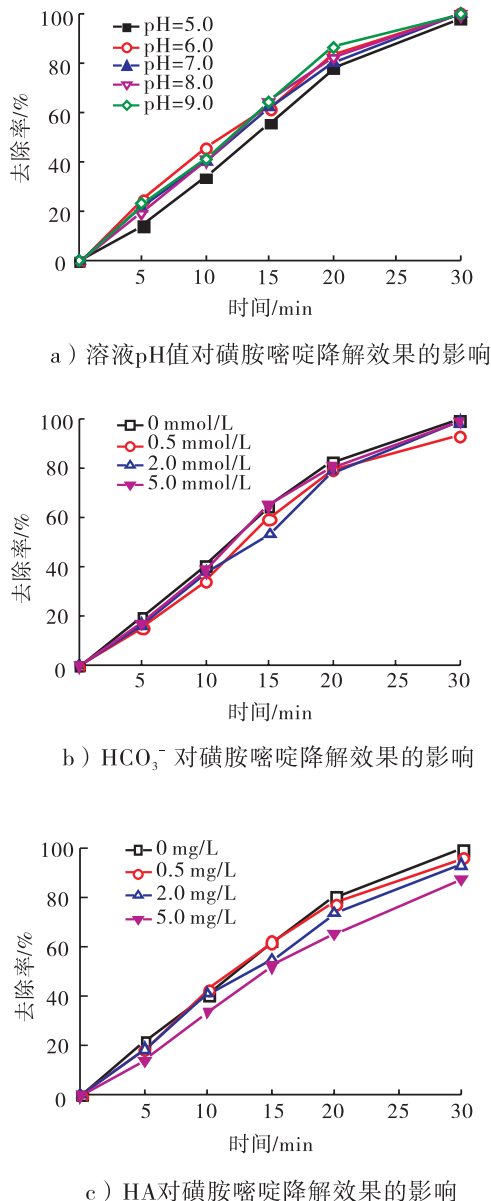


图2 水质因素对Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>可见光催化降解磺胺嘧啶效果的影响  
Fig. 2 Effect of water quality factors on Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> catalytic degradation of sulfadiazine under visible light

响磺胺嘧啶 ( $pK_{a1} = 2.15 \pm 0.20$ ,  $pK_{a2} = 6.41 \pm 0.14$ ) 在水溶液中的存在形态<sup>[16]</sup>, 而且还影响  $\cdot\text{OH}$  和  $\cdot\text{O}_2^-$  等自由基在水中的分布情况<sup>[17]</sup>. 由图 2a) 可以看出, 当溶液 pH 值由 5.0 增加到 9.0 并在可见光照射 30 min 后,  $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$  降解磺胺嘧啶的去除率都能达 98% 以上. 这说明溶液 pH 值对  $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$  体系降解磺胺嘧啶的效果影响不明显, 在 pH 值为 5.0 ~ 9.0 的范围内, 磺胺嘧啶都能被有效降解.

$\text{HCO}_3^-$  是水体中普遍存在的一种  $\cdot\text{OH}$  捕获剂, 与  $\cdot\text{OH}$  反应后生成氧化能力较弱的  $\cdot\text{CO}_3^-$ <sup>[18]</sup>, 进而影响  $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$  体系对磺胺嘧啶的降解效果. 由图 2b) 可以看出, 当  $\text{HCO}_3^-$  的浓度由 0 mmol/L 增加到 5.0 mmol/L 时, 并在可见光照射 30 min 后,  $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$  降解磺胺嘧啶的去除率变化趋势基本一致, 即溶液的碱度对  $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$  体系降解磺胺嘧啶的效果影响不明显, 都能将其有效降解. 这可能是因为, 在降解磺胺嘧啶的过程中,  $\cdot\text{OH}$  不是主要的活性物种.

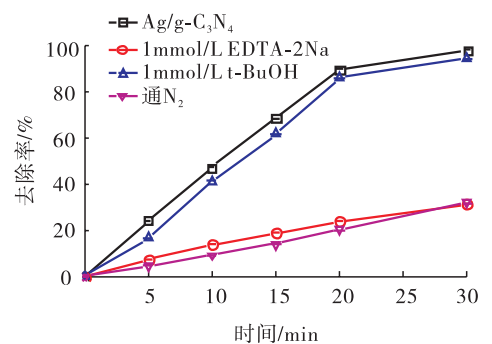
HA 是一种普遍存在于天然水体中的有机物, 是水体中天然有机物的代表, 其自身具有的一些有机官能团可以消耗氧化剂, 从而抑制有机污染物的去除. 由图 2c) 可以看出, 当 HA 的质量浓度由 0 mg/L 增加到 5.0 mg/L 并在可见光照射 30 min 后, 对磺胺嘧啶的去除率逐渐降低, 这说明 HA 对磺胺嘧啶的降解起到抑制作用. 这一方面是因为 HA 携带的一些官能团会与活性物种反应, 使得参与降解磺胺嘧啶的活性物种减少, 导致其去除率降低<sup>[19]</sup>; 另一方面是因为 HA 能吸收一定的光子, 导致  $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$  对光子的利用率下降, 从而使其去除率降低<sup>[20]</sup>.

### 2.3 $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$ 可见光催化技术降解磺胺嘧啶机理分析

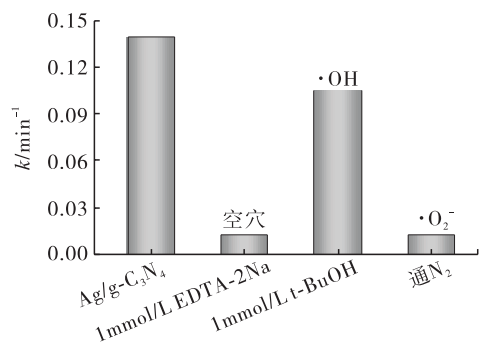
采用自由基捕获实验来探究活性物种在

$\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$  可见光催化降解磺胺嘧啶过程中的作用. 不同捕获剂对  $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$  降解磺胺嘧啶效果和动力学常数的影响见图 3. 由图 3a) 可以看出, 当在反应体系中加入 1 mmol/L EDTA-2Na 时, 磺胺嘧啶的降解效果受到抑制, 对磺胺嘧啶的去除率由 98.3% 下降到 31.7%. 当在反应体系中加入 1 mmol/L t-BuOH 时, 对磺胺嘧啶的去除率有稍许降低, 但是变化不明显. 此外, 反应体系中  $\text{N}_2$  的通入也抑制了磺胺嘧啶的降解, 对磺胺嘧啶的去除率由 98.3% 降低到 32.0%.

通过对加入不同捕获剂后的反应过程进行动力学分析可知, 降解过程均符合拟一级动力学模型. 从图 3 b) 可以看出, 当向反应体系



a) 对  $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$  降解磺胺嘧啶效果的影响



b) 对动力学常数的影响

图 3 不同捕获剂对  $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$  可见光催化降解磺胺嘧啶效果和动力学常数的影响  
Fig. 3 Effects of different capture agents on the efficiency and kinetic constant of  $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$  degradation of sulfadiazine under visible light

中加入 1 mmol/L EDTA-2Na 并通入 N<sub>2</sub> 时, Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 可见光催化降解磺胺嘧啶的动力学常数分别为 0.012 min<sup>-1</sup> 和 0.013 min<sup>-1</sup>, 远小于 Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 可见光催化下降解磺胺嘧啶的常数(0.139 min<sup>-1</sup>); t-BuOH 的加入对 Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 可见光催化降解磺胺嘧啶的动力学常数影响不大. 以上实验结果表明, 光生空穴和 ·O<sub>2</sub><sup>-</sup> 是磺胺嘧啶降解过程中的主要活性物种, 而 ·OH 在磺胺嘧啶的降解过程中的作用很微弱.

#### 2.4 Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 可见光催化降解磺胺嘧啶过程中中间产物的鉴定分析

采用等度洗脱的液相色谱分离方式和正离子全扫模式的质谱分析方式, 对 Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 可见光催化降解磺胺嘧啶过程中的中间产物进行了鉴定与分析, 中间产物的质谱离子和分子结构见表 1. 由表 1 可知, 共鉴定出了 4 种中间产物, 分别为 TP95 ( $m/z = 96$ )、TP173 ( $m/z = 174$ )、TP266 ( $m/z = 267$ ) 和 TP280 ( $m/z = 281$ ). 其中, 中间产物 TP95 的主要质谱离子为 53 和 79, 这是因为在降解过程中磺胺嘧啶结构中 S—N 键的断裂生成了 2-氨基嘧啶; TP173 的

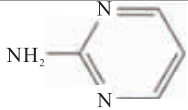
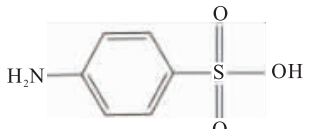
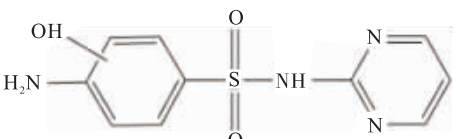
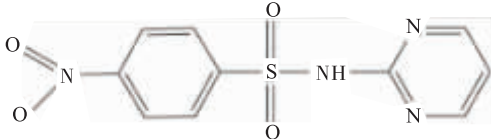
主要质谱离子为 57, 86 和 105, 这是因为 S—N 键的断裂生成了对氨基苯磺酸; TP266 的主要质谱离子为 69, 127, 156 和 173, 这是因为苯环与产生的羟基反应生成了羟基化磺胺嘧啶; TP280 的主要质谱离子为 75, 95, 122, 169 和 265, 这是由于苯环上的氨基氧化成硝基而生了硝基化磺胺嘧啶. 在 Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 可见光降解磺胺甲恶唑的过程中也发现了类似中间产物的产生途径<sup>[12]</sup>. 这说明 S—N 键的断裂、苯环的羟基化和苯环上氨基的硝基化, 是 Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 可见光催化降解磺胺类抗生素的主要途径.

#### 2.5 实际水体中 Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 对磺胺嘧啶的降解效果分析

分别以松花江水和生活污水的二级出水为水质背景, 考察 Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 可见光催化对磺胺嘧啶的去除情况, 结果见图 4. 从图 4 可以看出, 经可见光照射 30 min 后, 在松花江水中对磺胺嘧啶的去除率为 95.4%, 在生活污水的二级出水中对磺胺嘧啶的去除率为 77.5%. 与去离子水相比, 在松花江水中对磺胺嘧啶的去除率变化不大, 而在生活污水的二级出水中, 对磺

表 1 中间产物的质谱离子和分子结构

Table 1 Mass spectrometry fragments of intermediate products and their structures

中间产物	分子式	质谱离子( $m/z$ ) <sup>+</sup>	分子结构
TP95	C <sub>4</sub> N <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	53, 79	
TP173	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	57, 86, 105	
TP266	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S	69, 127, 156, 173	
TP280	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S	75, 95, 122, 169, 265	

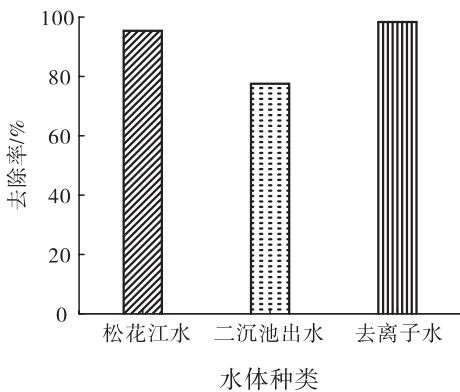


图4 水质背景对 Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 可见光催化降解磺胺嘧啶效果的影响

Fig. 4 Effect of water quality background on degradation of sulfadiazine under visible light by Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

胺嘧啶的去除率下降了 18.8%，这可能是因为生活污水的二级出水中的有机物含量较高。

### 3 结论

本研究以 Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 为光催化剂,考察了可见光下质量分数为 5% 的 Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 对水中磺胺嘧啶的降解效果、主要影响因素、降解机理、中间产物及其在实际水体中磺胺嘧啶的去除,得到如下结论:

1) 经可见光光照 30 min 之后, Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 对磺胺嘧啶的去除率和一级动力学常数分别为 98.3% 和 0.139 min<sup>-1</sup>, 均高于 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 77.3% 和 0.049 min<sup>-1</sup>;

2) 溶液的 pH 值和碱度对 Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 降解磺胺嘧啶的效果影响不明显,而溶液中 HA 的存在会抑制磺胺嘧啶的降解;

3) 在 Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 可见光降解磺胺嘧啶的过程中, ·O<sub>2</sub><sup>-</sup> 和光生空穴是主要活性物种,而 ·OH 在磺胺嘧啶降解过程中的作用很微弱;

4) Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 可见光降解磺胺嘧啶的中间产物主要有 2-氨基嘧啶、对氨基苯磺酸、羟基化磺胺嘧啶和硝基化磺胺嘧啶, S—N 键的断

裂、苯环的羟基化和苯环上氨基的硝基化是 Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 可见光降解磺胺类抗生素的主要途径;

5) 以松花江水为水质背景时, Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 在可见光下仍能将其有效降解,去除率达 95.4%,而以生活污水的二级出水为水质背景时,对磺胺嘧啶的去除率为 77.5%。

本文提出了一种降解磺胺嘧啶的绿色处理方法,为实际水体中磺胺嘧啶的去除提供了理论依据和技术支持。

### 参考文献:

- [1] 苟玺莹,张盼月,钱锋,等. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 降解水中磺胺嘧啶影响因素及机理[J]. 环境工程学报, 2017, 11(11): 5810.
- [2] KÜMMERER K. Antibiotics in the aquatic environment—a review—part II [J]. Chemosphere, 2009, 75(4): 435.
- [3] BU Q, WANG B, HUANG J, et al. Pharmaceuticals and personal care products in the aquatic environment in China: a review [J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 262: 189.
- [4] ZHANG T, LI B. Occurrence, transformation, and fate of antibiotics in municipal wastewater treatment plants [J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2011, 41: 951.
- [5] 王国庆,刘云,柯玮,等. 超高效液相色谱-静电场轨道离子阱高分辨质谱联用筛查分析饲料中抗菌类药物[J]. 轻工学报, 2016, 31(4): 15.
- [6] CLARA M, STRENN B, GANS O, et al. Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants [J]. Water Research, 2005, 39(19): 4797.

- [7] DEWIL R, MANTZAVINOS D, POULIOS I, et al. New perspectives for advanced oxidation processes[J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, 195:93.
- [8] AO X, LIU W. Degradation of sulfamethoxazole by medium pressure UV and oxidants: Peroxymonosulfate, persulfate, and hydrogen peroxide[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 313:629.
- [9] 魏红, 杨小雨, 李克斌, 等. UVA 紫外辐射下 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/KI 降解水中磺胺嘧啶[J]. *环境科学学报*, 2016, 36(5):1697.
- [10] IOANNIDOU E, FRONTISTIS Z, ANTONOPOULOU M, et al. Solar photocatalytic degradation of sulfamethoxazole over tungsten modified TiO<sub>2</sub>[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 318:143.
- [11] 邵鹏辉. 纳米氧化铁的优化制备及其可见光芬顿降解水中的双酚 S[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.
- [12] SONG Y, QI J, TIAN J, et al. Construction of Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalysts with visible-light photocatalytic activity for sulfamethoxazole degradation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 341:547.
- [13] BAI X, WANG L, WANG Y, et al. Enhanced oxidation ability of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalyst via C60 modification[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014(152/153):262.
- [14] 宋亚丽, 张光明, 常爱敏, 等. US/Zn<sup>0</sup> 体系降解水中的对硝基苯甲酸[J]. *环境工程学报*, 2014, 8(5):1797.
- [15] WANG J, YANG Z, GAO X, et al. Core-shell g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>@ZnO composites as photoanodes with double synergistic effects for enhanced visible-light photoelectrocatalytic activities[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 217:169.
- [16] 宋亚丽. g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 基可见光催化剂降解水中典型磺胺类抗生素的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.
- [17] CUI Y, DING Z, LIU P, et al. Metal-free activation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> by g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> under visible light irradiation for the degradation of organic pollutants[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14(4):1455.
- [18] YANG Y, LU X, JIANG J, et al. Degradation of sulfamethoxazole by UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/persulfate (PDS): Formation of oxidation products and effect of bicarbonate[J]. *Water Research*, 2017, 118:196.
- [19] 江进. 高价态锰、铁氧化降解水中典型有机物的特性与机理研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2009.
- [20] CHAN K, CHU W. Effect of humic acid on the photolysis of the pesticide atrazine in a surfactant-aided soil-washing system in acidic condition[J]. *Water Research*, 2005, 39(10):2154.



引用格式:郭磊磊,章凯旋,王华清,等.一种永磁同步电机无权重因子预测转矩控制方法[J].轻工学报,2019,34(6):80-88.

中图分类号:TM341 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2019.06.011

文章编号:2096-1553(2019)06-0080-09

# 一种永磁同步电机无权重因子预测转矩控制方法

## A predictive torque control method for permanent magnet synchronous motor without weighting factor

郭磊磊,章凯旋,王华清,曹玲芝

GUO Leilei, ZHANG Kaixuan, WANG Huaqing, CAO Lingzhi

郑州轻工业大学 电气信息工程学院,河南 郑州 450002

College of Electric and Information Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China

### 关键词:

模型预测控制;永磁同步电机;预测转矩控制;权重因子

### Key words:

model predictive control; permanent magnet synchronous motor; predictive torque control; weighting factor

**摘要:**针对常规的永磁同步电机预测转矩控制方法存在计算量大、需要设计权重因子等缺点,提出了一种改进的永磁同步电机无权重因子预测转矩控制方法.该方法在静止坐标系上执行预测控制,避免了大量的坐标变换运算,从而简化了预测过程.将转矩控制误差和定子磁链控制误差转化为标么值,并基于标么值提出了一种新的目标函数,消除权重因子的影响.仿真结果表明,该方法的控制效果优于常规预测转矩控制方法,且不需要进行坐标变换运算和权重因子设计,从而简化了系统的设计过程.

收稿日期:2019-06-11

基金项目:国家自然科学基金项目(51707176);河南省高等学校重点科研项目(18A470020)

作者简介:郭磊磊(1988—),男,河南省新乡市人,郑州轻工业大学讲师,博士,主要研究方向为电力电子与电力传动.



**Abstract:** The disadvantages of the conventional predictive torque control method for permanent magnet synchronous motor are large calculation amount and the requirement of designing weighting factor, an improved predictive torque control method for permanent magnet synchronous motor without weighting factor was proposed. The method performed predictive control on a stationary coordinate system, avoiding a large number of coordinate transformation operations, thereby simplifying the prediction process. The torque control error and the flux control error were converted into a standard value, and a new objective function was proposed based on the standard value to eliminate the influence of the weighting factor. The simulation results showed that the control effect of the method was better than that of the conventional predictive torque control method, and the system design process was simplified without the coordinate transformation operation and weighting factor design.

## 0 引言

近年来,永磁同步电机 PMSM (permanent magnet synchronous motor) 因其具有效率高、功率密度大等优点,在电动汽车驱动、飞轮储能、风电等领域得到了广泛关注和研究<sup>[1-2]</sup>. 常用的 PMSM 控制方法主要包括矢量控制和直接转矩控制两种. 然而,矢量控制需要复杂的脉宽调制(PWM)单元,且其控制性能受比例积分调节器的影响较大;直接转矩控制方法虽然不需要设计比例积分调节器和 PWM 单元,但其转矩脉动较大.

随着现代控制理论和微处理器技术的不断发展,近年来,许多新型控制理论也被应用到 PMSM 的控制中,包括自抗扰控制<sup>[3]</sup>、自适应逆控制<sup>[4]</sup>、无源性控制<sup>[5]</sup>、滑模控制<sup>[6]</sup>、反馈线性化控制<sup>[7]</sup>、模型预测控制<sup>[8]</sup>等. 其中,模型预测控制因其原理简单、可实现多目标优化控制、无需 PWM 调制、可使用比例积分调节器等优点,得到广泛研究和应用. 文献[9-11]研究了多种预测转矩控制方法,然而,这些方法均需在同步旋转坐标系上实现,导致其计算量较大. 考虑到权重因子设计较复杂,为了消除权重因子的影响,文献[12]提出了一种基于排序的异步电机无权重因子预测转矩控制方法,该方法将每个电压矢量作用下所产生的转矩误差和磁链误差分别进行排序,然后综合这两个误差的大小选择一个最优电压矢量,但排序算法的计算量

较大. 鉴于此,本文拟提出一种基于静止坐标系的 PMSM 无权重因子预测转矩控制方法,以期降低 PMSM 预测转矩控制的计算复杂度,消除权重因子的影响,简化系统的设计过程.

## 1 常规 PMSM 预测转矩控制方法

常规的 PMSM 预测转矩控制方法在同步旋转坐标系下实现,该方法需要根据 PMSM 在同步旋转坐标系下的离散数学模型进行预测控制. PMSM 的数学模型<sup>[13-15]</sup>为

$$\begin{cases} \frac{di_d}{dt} = -\frac{R_s}{L_d}i_d + \frac{\omega_r L_q}{L_d}i_q + \frac{u_d}{L_d} \\ \frac{di_q}{dt} = -\frac{R_s}{L_q}i_q - \frac{\omega_r(L_d i_d + \Psi_f)}{L_q} + \frac{u_q}{L_q} \\ \Psi_d = L_d i_d + \Psi_f \\ \Psi_q = L_q i_q \end{cases} \quad (1)$$

$$T_e = \frac{3}{2}n_p(\Psi_f + (L_d - L_q)i_d)i_q \quad (2)$$

式中, $i_d$ 和 $i_q$ 为 PMSM 的定子电流, $u_d$ 和 $u_q$ 为 PMSM 的定子电压, $\Psi_d$ 和 $\Psi_q$ 为 PMSM 的定子磁链, $T_e$ 为 PMSM 的电磁转矩, $R_s$ 为 PMSM 的定子电阻, $L_d$ 和 $L_q$ 为 PMSM 的定子电感, $\omega_r$ 为 PMSM 的速度, $\Psi_f$ 为 PMSM 的永磁体磁链, $n_p$ 为 PMSM 的极对数.

经过离散化之后可得

$$\begin{cases} i_d(k+1) = a_{11}i_d(k) + a_{12}i_q(k) + b_1u_d(k) \\ i_q(k+1) = a_{21}i_q(k) - a_{22}i_d(k) + b_2u_q(k) - c \end{cases} \quad (3)$$

式中,  $a_{11} = 1 - R_s T_s / L_d, a_{12} = \omega_r(k) L_q T_s / L_d,$   
 $a_{21} = 1 - R_s T_s / L_q, a_{22} = \omega_r(k) L_d T_s / L_q, b_1 =$   
 $T_s / L_d, b_2 = T_s / L_q, c = \omega_r(k) T_s \Psi_f / L_q, T_s$  为控制  
 周期,  $x(k)$  表示  $k$  时刻对应的变量  $x, x(k+1)$   
 表示  $k+1$  时刻对应的变量  $x$ .

为了补偿一步延时带来的消极影响,可首先根据上周期选择的最优电压矢量和式③计算得到  $k+1$  时刻的电流预测值,然后再将逆变器所有的电压矢量代入式④预测  $k+2$  时刻的电流.

$$\begin{cases} i_d(k+2) = a_{11}i_d(k+1) + \\ a_{12}i_q(k+1) + b_1u_d(k+1) \\ i_q(k+2) = a_{21}i_q(k+1) - \\ a_{22}i_d(k+1) + b_2u_q(k+1) - c \end{cases} \quad (4)$$

得到  $k+2$  时刻的电流后,可根据式①②预测定子磁链和转矩值

$$\Psi_s(k+2) = \sqrt{(L_d i_d(k+2) + \Psi_f)^2 + (L_q i_q(k+2))^2} \quad (5)$$

$$T_e(k+2) = \frac{3}{2} n_p (\Psi_f + (L_q - L_d) i_d(k+2)) i_q(k+2) \quad (6)$$

建立目标函数

$$g =$$

$$|T_e^* - T_e(k+2)| + \lambda |\Psi_s^* - \Psi_s(k+2)| \quad (7)$$

式中,  $T_e^*$  为参考转矩,  $\Psi_s^*$  为参考定子磁链,  $\lambda$  为权重系数. 该目标函数用来评估不同电压矢量对转矩和定子磁链的控制效果,并选择使目标函数最小的电压矢量作用于逆变器<sup>[16-18]</sup>. 由于转矩和定子磁链的数值不是一个数量级,因此,需要合理设计权重系数来实现转矩和磁链控制的平衡. 然而,权重系数的设计较复杂,目前尚没有成熟的设计理论.

以两电平电压源逆变器驱动 PMSM 为例进行分析,其共有 8 个电压矢量(见图 1),其数值如表 1 所示.

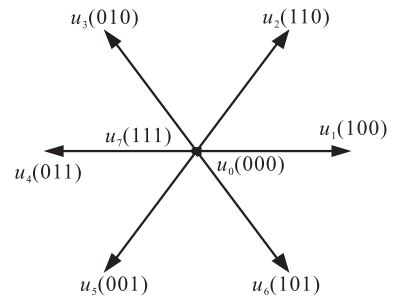


图 1 两电平电压源逆变器的电压矢量

Fig. 1 Voltage vectors of the two-level voltage source

表 1 电压矢量值

Table 1 Values of the voltage vectors

电压矢量	$u_\alpha$	$u_\beta$
$u_0(000)$	0	0
$u_1(100)$	$2/3u_{dc}$	0
$u_2(110)$	$1/3u_{dc}$	$\sqrt{3}/3u_{dc}$
$u_3(010)$	$-1/3u_{dc}$	$\sqrt{3}/3u_{dc}$
$u_4(011)$	$-2/3u_{dc}$	0
$u_5(001)$	$-1/3u_{dc}$	$-\sqrt{3}/3u_{dc}$
$u_6(101)$	$1/3u_{dc}$	$-\sqrt{3}/3u_{dc}$
$u_7(111)$	0	0

由表 1 可知,当直流侧电压  $u_{dc}$  固定时,这 8 个电压矢量在静止坐标系上的电压值也是固定的. 然而,当在同步旋转坐标系上进行预测时,需要首先将这 8 个电压矢量坐标变换到同步旋转坐标系上,得到  $u_d$  和  $u_q$ , 然后才能代入式③—⑦进行预测控制,这明显增大了计算量.

## 2 改进的 PMSM 预测转矩控制方法

考虑到两电平电压源逆变器的电压矢量在静止坐标系上是固定的,在设计静止坐标系上的预测转矩控制方法时,可直接在静止坐标系上实现预测转矩控制,从而避免大量的坐标变换运算,降低计算量. 进一步提出一种新的目标函数,通过将转矩误差和磁链误差转化为动态标么值,消除权重因子的影响.

### 2.1 静止坐标系上的预测控制

首先, PMSM 在静止坐标系上的数学模型

可表示为

$$\begin{cases} \frac{di_\alpha}{dt} = -\frac{R_s}{L_q}i_\alpha + \frac{u_\alpha}{L_q} - \frac{e_\alpha}{L_q} \\ \frac{di_\beta}{dt} = -\frac{R_s}{L_q}i_\beta + \frac{u_\beta}{L_q} - \frac{e_\beta}{L_q} \end{cases} \quad (8)$$

式中,  $i_\alpha$  和  $i_\beta$  为 PMSM 的定子电流;  $u_\alpha$  和  $u_\beta$  为 PMSM 的定子电压, 也就是逆变器的输出电压;  $e_\alpha$  和  $e_\beta$  为 PMSM 的等效反电动势, 且满足

$$\begin{bmatrix} e_\alpha \\ e_\beta \end{bmatrix} = \omega_r [\Psi_f + (L_d - L_q)i_d] \begin{bmatrix} -\sin\theta_r \\ \cos\theta_r \end{bmatrix} \quad (9)$$

式中,  $\theta_r$  为 PMSM 的转子角度。

对式 (8) 进行离散化, 可得

$$\begin{cases} i_\alpha(k+1) = \left(1 - \frac{R_s T_s}{L_q}\right) i_\alpha(k) + \frac{T_s}{L_q} (u_\alpha(k) - e_\alpha(k)) \\ i_\beta(k+1) = \left(1 - \frac{R_s T_s}{L_q}\right) i_\beta(k) + \frac{T_s}{L_q} (u_\beta(k) - e_\beta(k)) \end{cases} \quad (10)$$

由于直流侧电压恒定时, 逆变器的输出电压矢量值  $u_\alpha$  和  $u_\beta$  为固定量, 因此, 可直接将  $u_\alpha$  和  $u_\beta$  代入式 (10) 进行电流预测, 避免进行坐标变换, 从而使得其计算量明显减小。同时, 式 (10) 所示的等效反电动势可根据式 (9) 计算得到。

为了进行延时补偿, 根据上周期选择的最优电压矢量和式 (10) 计算得到  $k+1$  时刻的电流预测值, 用于预测  $k+1$  时刻的定子磁链

$$\begin{bmatrix} \Psi_\alpha(k+1) \\ \Psi_\beta(k+1) \end{bmatrix} = L_q \begin{bmatrix} i_\alpha(k+1) \\ i_\beta(k+1) \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \frac{e_\beta(k+1)}{\omega_r(k+1)} \\ -\frac{e_\alpha(k+1)}{\omega_r(k+1)} \end{bmatrix} \quad (11)$$

式中,  $\Psi_\alpha$  和  $\Psi_\beta$  为 PMSM 的定子磁链。

考虑到逆变器的控制频率远大于电机的运行频率, 因此, 在预测  $k+1$  时刻的定子磁链时,

可认为  $k$  时刻和  $k+1$  时刻的等效反电动势和转速保持不变。

再将逆变器所有的电压矢量代入式 (12)—(14) 预测  $k+2$  时刻的电流、定子磁链和转矩:

$$\begin{cases} i_\alpha(k+2) = \left(1 - \frac{R_s T_s}{L_q}\right) i_\alpha(k+1) + \frac{T_s}{L_q} (u_\alpha(k+1) - e_\alpha(k+1)) \\ i_\beta(k+2) = \left(1 - \frac{R_s T_s}{L_q}\right) i_\beta(k+1) + \frac{T_s}{L_q} (u_\beta(k+1) - e_\beta(k+1)) \end{cases} \quad (12)$$

$$\begin{cases} \Psi_\alpha(k+2) = \Psi_\alpha(k+1) + T_s (u_\alpha(k+1) - R_s i_\alpha(k+1)) \\ \Psi_\beta(k+2) = \Psi_\beta(k+1) + T_s (u_\beta(k+1) - R_s i_\beta(k+1)) \\ \Psi_s(k+2) = \sqrt{\Psi_\alpha^2(k+2) + \Psi_\beta^2(k+2)} \\ T_e(k+2) = \frac{3}{2} n_p (\Psi_\alpha(k+2) i_\beta(k+2) - \Psi_\beta(k+2) i_\alpha(k+2)) \end{cases} \quad (13)$$

## 2.2 无权重因子目标函数的设计

在预测得到  $k+2$  时刻的定子磁链和转矩后, 可根据式 (7) 所示的目标函数评估每个电压矢量的控制效果, 并选择一个最优电压矢量作用于逆变器。然而, 目标函数需要设计权重因子, 而权重因子的设计较困难。

为了避免设计权重因子, 本文提出了一种新的目标函数设计方法。考虑到式 (7) 所示的目标函数加权重系数是因为转矩误差和定子磁链误差不是一个数量级, 因此, 本文提出的目标函数设计方法是: 通过将转矩误差和定子磁链误差进行动态标么化, 进而将两者不同的数量级转化为一个数量级, 从而实现权重因子的消除。

首先, 分别定义转矩和定子磁链两个目标函数:

$$g_T = |T_e^* - T_e(k+2)| \quad (15)$$

$$g_{\Psi} = |\Psi_s^* - T_s(k+2)| \quad (16)$$

在预测过程中,分别将逆变器输出的8个电压矢量  $u_i$  代入式 ⑩—⑬,可得到所对应的转矩和定子磁链目标函数值  $g_{T_i}$  和  $g_{\Psi_i}$  ( $i = 1, 2, \dots, 8$ ),取  $g_{T_i}$  和  $g_{\Psi_i}$  所对应的最大值和最小值.记  $g_T$  的最大值、最小值分别为  $g_{T_{\max}}$  和  $g_{T_{\min}}$ ,  $g_{\Psi}$  的最大值、最小值分别为  $g_{\Psi_{\max}}$  和  $g_{\Psi_{\min}}$ .

建立一个新的目标函数  $G$ :

$$G = G_T + G_{\Psi} \quad (17)$$

式中

$$G_T = \frac{g_{T_i} - g_{T_{\min}}}{g_{T_{\max}} - g_{T_{\min}}} \quad (18)$$

$$G_{\Psi} = \frac{g_{\Psi_i} - g_{\Psi_{\min}}}{g_{\Psi_{\max}} - g_{\Psi_{\min}}} \quad (19)$$

由式 ⑱ 和 ⑲ 可知,当转矩和定子磁链的目标函数为  $g_{T_{\min}}$  和  $g_{\Psi_{\min}}$  时,  $G_T$  和  $G_{\Psi}$  均为0;而当转矩和定子磁链的目标函数为  $g_{T_{\max}}$ ,  $g_{\Psi_{\max}}$  时,  $G_T$  和  $G_{\Psi}$  均为1.由此可见,此时的  $G_T$  和  $G_{\Psi}$  为一个数量级,且都在0到1之间变化,因此,目标函数  $G$  不再需要设计权重因子.同时,当第  $i$  个电压矢量  $u_i$  作用时,目标函数  $G$  越大,表明控制误差越大;目标函数  $G$  越小,表明控制误差越小.因此,需要选择使目标函数  $G$  最小的电压矢量作为最优矢量,并作用于逆变器.

与文献[12]所提出的方法相比,本文所提方法不需要对8个目标函数值进行排序,而仅需要求出其最大值和最小值,因此,其计算量明显减小.

### 2.3 本文方法的执行流程

本文方法的执行流程如图1所示,其具体执行步骤如下.

**步骤1** 采样  $k$  时刻的电机三相电流,并变换到静止坐标系上;

**步骤2** 根据坐标变换求取  $d$  轴电流  $i_d$ ,并根据式 ⑨ 和采样得到的电机转速和转子位置角度计算等效反电动势;

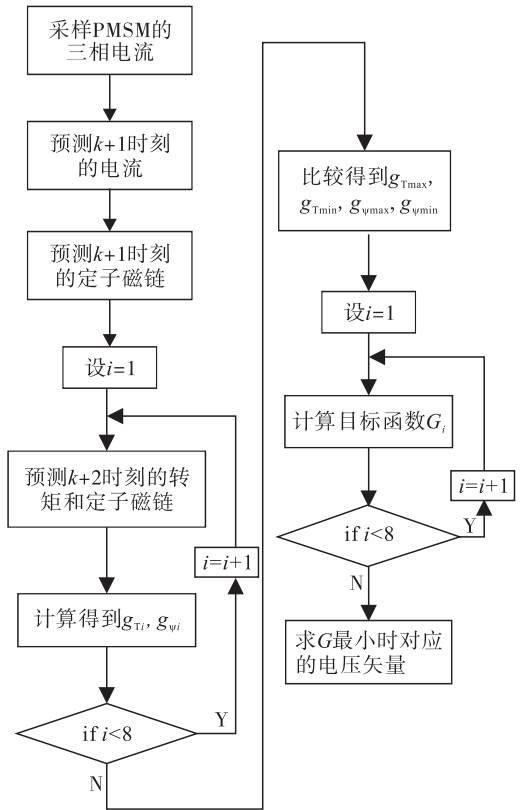


图2 本文方法的执行流程图

Fig. 2 The execution flow chart of the proposed method

**步骤3** 根据计算得到的电流、等效反电动势、上周期作用的电压矢量和式 ⑩ 计算  $k+1$  时刻的电流,实现延时补偿;

**步骤4** 根据式 ⑪ 预测  $k+1$  时刻的定子磁链;

**步骤5** 将逆变器输出的8个电压矢量依次代入式 ⑫—⑭ 预测  $k+2$  时刻的转矩和定子磁链,并根据式 ⑮—⑯ 得到8个  $g_{T_i}$  和  $g_{\Psi_i}$  ( $i = 1, 2, \dots, 8$ );

**步骤6** 通过比较求出  $g_{T_{\max}}$ ,  $g_{T_{\min}}$ ,  $g_{\Psi_{\max}}$ ,  $g_{\Psi_{\min}}$ ;

**步骤7** 再次将已经计算得到的8个  $g_{T_i}$  和  $g_{\Psi_i}$  依次代入式 ⑰—⑱,计算得到8个新目标函数值  $G_i$ ;

**步骤8** 通过比较得到  $G_i$  最小时所对应的电压矢量  $u_i$ ,并将其作用于逆变器.

### 3 仿真结果与分析

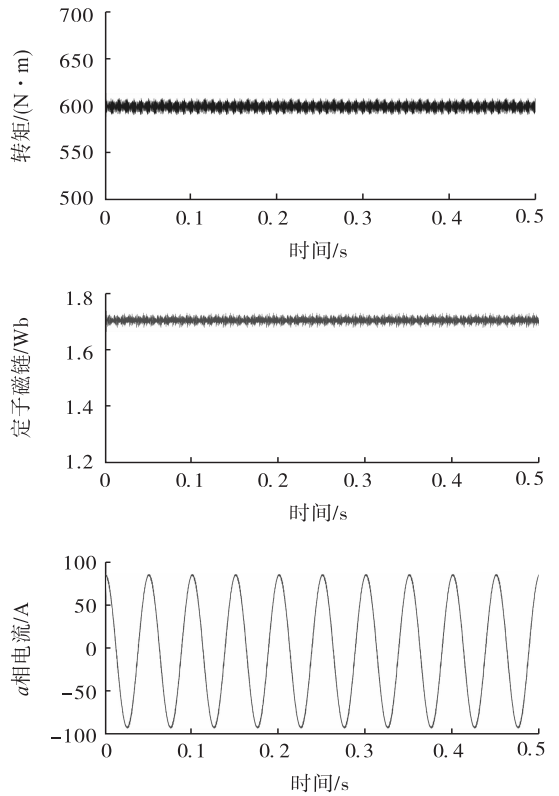
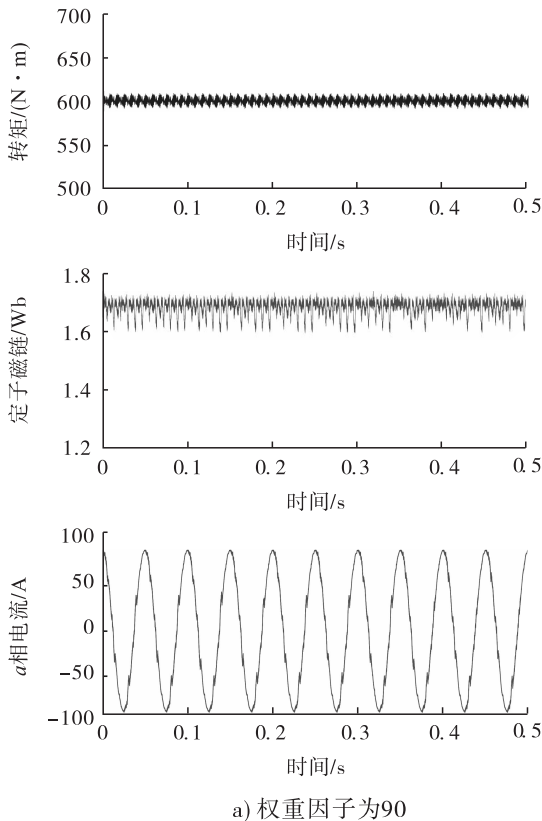
为了验证本文设计方法的有效性和正确性,采用 Matlab/Simulink,对常规方法和本文方法进行稳态、动态仿真研究.仿真时电机转速为 400 r/min.仿真系统参数如下:直流电压  $U_{dc} = 600$  V,  $d$  轴电感  $L_d = 4$  mH,  $q$  轴电感  $L_q = 9$  mH,极对数  $n = 3$ ,定子电阻  $R_s = 0.05$   $\Omega$ ,永磁体磁链  $\Psi_f = 1.5$  Wb.

#### 3.1 稳态仿真结果与分析

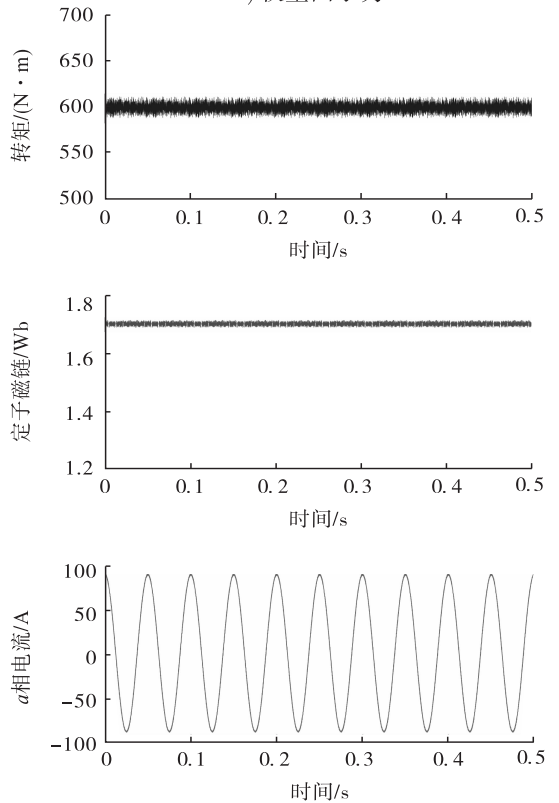
采用常规方法和本文方法时的稳态转矩和磁链控制仿真效果分别如图 3 和图 4 所示,其中,转矩指令设为 600 N·m,定子磁链指令  $\Psi_s^* =$

$$\sqrt{\Psi_f^2 + L_q^2 \left( \frac{2T_e^*}{3n_p \Psi_f} \right)^2}.$$

由图 3 可以看出,对常规方法而言,权重因子对转矩和定子磁链的影响较明显.当权重因



b) 权重因子为288



c) 权重因子为800

图3 常规方法取不同权重因子的稳态仿真结果

Fig. 3 Steady state simulation results of the conventional method with different weighting factors

子较小时,控制目标侧重于减小转矩控制误差,因此,定子磁链的脉动较大,导致  $a$  相电流  $i_a$  也出现了明显的畸变;当增大权重因子到 288 时,转矩和  $a$  相电流的畸变明显较小,但定子磁链出现了一定程度的脉动;当增大权重因子到 800 时,定子磁链和  $a$  相电流的畸变明显较小,而转矩产生了明显的脉动. 因此,为了同时得到最优的转矩和定子磁链控制效果,需要优化设计权重因子,而目前尚没有成熟的权重因子设计理论. 由图 4 可以看出,本文方法由于不需要使用权重因子,因此,其转矩和定子磁链都得到了较好的控制,控制效果优于常规的预测转矩控制方法,同时,也简化了系统的设计过程.

### 3.2 动态仿真结果与分析

转矩指令在 0.25 s 由  $100 \text{ N} \cdot \text{m}$  突增为  $600 \text{ N} \cdot \text{m}$  时,考虑到权重因子为 800 时,常规

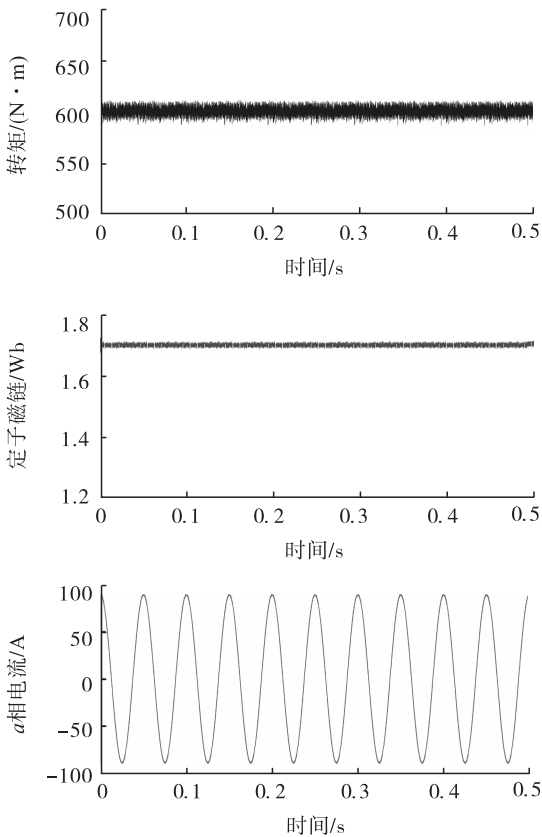


图 4 本文方法的稳态仿真结果

Fig.4 Steady state simulation results of the proposed method

方法控制效果较好,因此,选择其为最优权重因子进行动态仿真,两种方法的转矩动态响应结果如图 5 所示,其中转矩和定子磁链虚线区域局部放大见小图.

由图 5 可以看出,两种方法在转矩阶跃变化时都具有较好的动态响应过程,在转矩阶跃过程中,两种方法的磁链脉动和转矩脉动都得到较优的控制效果,这也进一步验证了本文方法的有效性,而本文方法不需要使用权重因子,可简化系统的设计过程.

## 4 结语

针对常规 PMSM 预测转矩控制方法计算量大、需要设计权重因子等问题,提出了一种改进的无权重因子的 PMSM 预测转矩控制方法. 首先,该方法基于 PMSM 在静止坐标系上的数学模型,建立了静止坐标系上的预测转矩控制方法,从而大大减小了计算量;其次,提出了一种新的目标函数设计方法,将转矩和定子磁链误差转化为动态标么值,从而消除了权重因子,简化了系统的设计过程. 仿真结果表明,改进的设计方法不仅避免了设计权重因子,减小了计算量,且具有较好的转矩控制效果.

### 参考文献:

- [1] 盖江涛,黄守道,黄庆,等. 基于负载观测的永磁电机驱动系统自抗扰控制[J]. 电工技术学报,2016,31(18):29.
- [2] 田素立,赵瑞杰,李朝锋,等. 永磁同步电机角度软锁相环估算方法研究[J]. 电力系统保护与控制,2017,45(18):108.
- [3] 左月飞,张捷,刘闯,等. 基于自抗扰控制的永磁同步电机位置伺服系统一体化设计[J]. 电工技术学报,2016,31(11):51.
- [4] 耿洁,陈振,刘向东,等. 永磁同步电机的自适应逆控制[J]. 电工技术学报,2011,26(6):51.

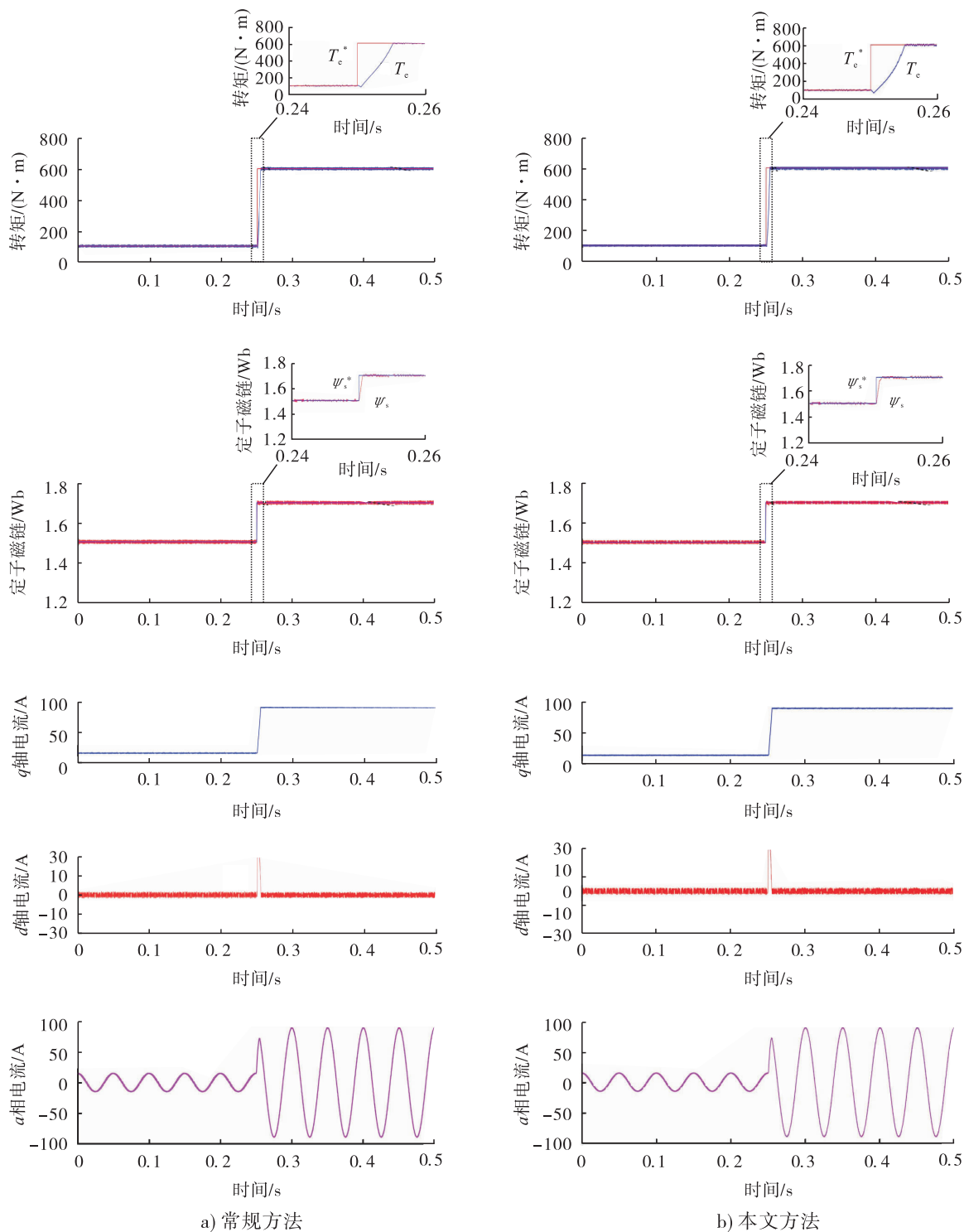


图5 两种方法的动态仿真结果

Fig. 5 Dynamic state simulation results of the two methods

- [5] 薛花,姜建国. 基于无源性的同步电动机自适应控制[J]. 电工技术学报,2009,24(10):33.
- [6] 宋争光,夏长亮,王志强,等. 基于超扭曲算法的永磁同步电机直接转矩控制[J]. 电工技术

学报,2017,32(15):89.

- [7] 王利兵,毛承雄,陆继明,等. 基于反馈线性化原理的直驱风力发电机组控制系统设计[J]. 电工技术学报,2011,26(7):1.

- [8] 张永昌,杨海涛,魏香龙. 基于快速矢量选择的永磁同步电机模型预测控制[J]. 电工技术学报,2016,31(6):66.
- [9] RIAR B S, GEYER T, MADAWALA U K. Model predictive direct current control of modular multilevel converters: modeling, analysis, and experimental evaluation [J]. IEEE Transactions on Power Electronics, 2015, 30 (1): 431.
- [10] RODRIGUEZ J, PONT J, SILVA C A, et al. Predictive current control of a voltage source inverter [J]. IEEE Transactions on Industrial Electronics, 2007, 54 (1): 495.
- [11] SIAMI M, KHABURI D A, RODRIGUEZ J. Torque ripple reduction of predictive torque control for PMSM drives with parameter mismatch [J]. IEEE Transactions on Power Electronics, 2016, 32(9):7160.
- [12] ROJAS C A, RODRIGUEZ J, VILLARROEL F, et al. Predictive torque and flux control without weighting factors [J]. IEEE Transactions on Industrial Electronics, 2013, 60(2):681.
- [13] 徐艳平,李园园,周钦. 永磁同步电机双模型预测转矩控制策略[J]. 电力电子技术, 2018, 52(6):37.
- [14] 徐海奇,何凤有,曹晓冬,等. 三相四开关逆变器供电永磁同步电机预测转矩控制[J]. 电机与控制应用, 2015, 42(2):16.
- [15] 李志伟. 永磁同步电机的模型预测控制研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨理工大学, 2016.
- [16] 沈攀,谷鑫,李新旻,等. 改进的永磁同步电机双矢量模型预测转矩控制[J]. 新型工业化, 2019, 9(1):1.
- [17] 陈炜,曾思珂,张国政,等. 永磁同步电机改进型三矢量模型预测转矩控制[J]. 电工技术学报, 2018, 33(z2):420.
- [18] 田朱杰,吴晓新,於锋,等. 计及开关频率优化的永磁同步电机模型预测转矩控制[J]. 电机与控制应用, 2018, 45(11):21.





引用格式:赵赫,郑安平,李银华,等. 基于长光程近红外光声光谱的微量气体探测研究[J]. 轻工学报,2019,34(6):89-95.

中图分类号:O433.1 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2019.06.012

文章编号:2096-1553(2019)06-0089-07

# 基于长光程近红外光声光谱的微量气体探测研究

## Research on trace gas detection based on long pass and near infrared photoacoustic spectrum

赵赫,郑安平,李银华,齐汝宾

ZHAO He, ZHENG Anping, LI Yinhua, QI Rubin

郑州轻工业大学 电气信息工程学院/河南省信息化电器重点实验室,河南 郑州 450002

*College of Electric Information Engineering/He'nan Key Lab of Information based Electrical Appliances, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China*

### 关键词:

光声光谱;共振式光声池;长光程;近红外

### Key words:

photoacoustic spectrum; resonant photoacoustic cell; long pass; near infrared

**摘要:**针对采用高功率激光光源或外加功率放大设备以提高光声光谱探测灵敏度时存在系统成本较高和复杂度较大的缺点,基于普通一阶共振式光声池,引入 Herriott 型多次反射池技术,设计了一种基于长光程近红外光声光谱的微量气体探测系统.该系统通过 Herriott 结构使光束穿过光声池的光程增加,提高待测气体的吸收光强,并利用光声信号在光声池内共振增强的特性,实现在不增加光源功率的情况下有效增加光声转换功率,提高系统探测灵敏度.以  $\text{NH}_3$  为例进行的验证实验结果表明,在平均时间为 100 s 时,对  $\text{NH}_3$  的最低检测限达  $2.69 \times 10^{-7}$ ,  $1\sigma$  归一化等效噪声吸收系数为  $9.87 \times 10^{-11} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ ,该系统结构简单,成本低廉,可以广泛应用于微量气体探测领域.

收稿日期:2019-03-07

基金项目:河南省科技攻关项目(162102210154);河南省高等学校重点科研项目(15A535002);郑州轻工业学院博士基金项目(2014BSJJ003);郑州市产学研合作计划支持项目(18A007)

作者简介:赵赫(1995—),男,河南省长垣县人,郑州轻工业大学硕士研究生,主要研究方向为激光测量技术.

通信作者:郑安平(1964—),男,河北省承德市人,郑州轻工业大学教授,主要研究方向为检测技术及应用.

**Abstract:** Aiming at the shortcomings of higher system cost and complexity when using high-power laser light sources or external power amplification equipment to improve the sensitivity of photoacoustic spectrum detection, based on the ordinary first-order resonant photoacoustic cell and the introduction of Herriott multiple reflection cell technology, a trace gas detection system based on long optical path near infrared photoacoustic spectrum was designed. The system increased the optical path of the beam through the photoacoustic cell through the Herriott structure, and improved the absorption light intensity of the gas to be measured. The resonance of the photoacoustic signal was enhanced in the photoacoustic cell, which effectively increased the conversion power of photoacoustic without increasing the power of the light source, and improved the detection sensitivity of the system. The results of verification experiments using  $\text{NH}_3$  as an example showed that when the average time was 100 s, the minimum detection limit of  $\text{NH}_3$  was  $2.69 \times 10^{-7}$ , and the normalized equivalent noise absorption coefficient of  $1\sigma$  was  $9.87 \times 10^{-11} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ . It showed that the system had simple structure and low cost, and could be widely used in the field of trace gas detection.

## 0 引言

1880年, Bell发现了光声效应, 受限于当时的光源技术, 光声光谱技术并未得到快速发展. 随着近代激光光源的发展, 光声光谱技术也得到了快速发展. 光声光谱技术具有灵敏度高、抗干扰能力强、选择性好等特点, 同时, 作为一种新型微量气体探测技术, 已越来越多地被应用于能源<sup>[1-2]</sup>、电力<sup>[3-4]</sup>、工业气体排放<sup>[5-6]</sup>、大气环境监测<sup>[7-8]</sup>、生命健康诊断<sup>[9-10]</sup>等气体探测领域的研究中, 是具有广阔应用前景的气体探测技术之一. 光声光谱的探测灵敏度主要由分子吸收光强和声传感器灵敏度决定. 1968年, E. L. Kerr等<sup>[11]</sup>以脉冲红宝石激光器作为光源构造光声光谱系统, 探测了空气中的水分子. 1971年, L. B. Kreuzer<sup>[12]</sup>以 He-Ne 激光器为光源, 对  $\text{CH}_4$  的探测极限达到  $10^{-8}$ . 2017年, Y. F. Ma等<sup>[13]</sup>采用掺铒光纤功率放大和石英音叉的方法, 对  $\text{NH}_3$  的探测极限达到  $4.81 \times 10^{-7}$ . 2018年, M. Giglio等<sup>[14]</sup>采用宽带分布式反馈量子级联激光器和石英音叉的方法, 对  $\text{N}_2\text{O}$  的探测极限达到  $6 \times 10^{-8}$ . 当前, 以激光为光源的光声光谱系统主要采用高功率量子级联激光器<sup>[15-16]</sup>, 外加功率放大设备的普通红外半导体激光器<sup>[17-19]</sup>为光源, 系统成本较高, 复杂

度较大, 增加了光声光谱技术在实际场合中的应用难度.

鉴于此, 本文拟基于一阶共振光声池结合 Herriott 多次反射池技术, 构建微量气体探测系统, 以期在不增加光源功率的情况下, 有效增加光声转换功率, 降低系统成本、提高系统灵敏度.

## 1 基于长光程近红外光声光谱的微量气体探测系统的设计

### 1.1 理论基础

光声光谱微量气体探测技术是根据气体分子吸收光谱和光声效应建立起来的一种间接吸收光谱技术<sup>[20-21]</sup>. 当光强为  $I_0$  的光束通过气体分子后, 部分光能被气体分子吸收. 由于光源光功率和光束光程是影响分子吸收光强的主要因素, 当采用普通半导体光源时, 增加光程可以弥补光源功率低的缺点. 根据比尔-朗伯吸收定律, 被吸收的光强  $I$  为

$$I = I_0 [1 - \exp(-\alpha l)]$$

式中,  $\alpha$  表示吸收系数,  $l$  表示分子的吸收光程,  $c$  为待测气体的体积分数.

吸收光能后的部分分子从低能态跃迁到高能态<sup>[22-23]</sup>, 由于分子间的热碰撞, 能量又快速地转化为热量. 这个过程使气体的内部压强产生变化, 周期性调制光源时, 气体压强的周期性

变化形成了声音信号. 采用一阶纵向共振式光声池作为光声过程的发生气室,当光源调制频率等于光声池共振频率时,光声信号将在谐振腔内形成驻波. 通过声传感器探测到的光声信号为

$$V = SC_{\text{cell}}P_0c$$

式中,  $P_0$  为光功率,  $S$  为声传感器灵敏度,  $C_{\text{cell}}$  为光声池池常数.

## 1.2 光声池设计

光声池作为光声效应的发生场所,是产生光声信号的关键部件,为将共振式光声池和多次反射池技术结合,提高光束在光声池内的光声转换功率,笔者根据圆柱形谐振腔内声共振原理,设计了一个一阶纵向共振光声池,光声池内部结构如图 1 所示. 池体由铝板加工而成,具

有较高的热传导能力和耐腐蚀性. 谐振腔内壁抛光,以减少池内光声信号的损耗,提高光声池的品质因数. 光声池的谐振腔长为 10 cm, 直径为 1 cm. 共振模式下,驻波波腹在谐振腔的中部,将驻极体声传感器安置在此处以探测光声信号,谐振腔两侧各采用一个长为 5 cm, 半径为 2.5 cm 的缓冲气室,减小了从两个气体流入流出端耦合入光声池的外界噪声和气体湍流噪声,提高了系统信噪比.

为了进一步提高光声转换效率,结合 Herriott 多次反射池,我们设计了一对凹面反射镜,光路仿真结果如图 2a) 所示. 反射镜安装在谐振腔进出光窗口的两侧,采用红光激光器调试光路,调试结果如图 2b) 所示. 根据实际调节结果,两侧反射镜共有 15 个光斑,表明气体分子的吸收光程增大了 15 倍.

## 1.3 系统结构设计

根据光声原理,结合所设计的 Herriott 长光程结构和一阶纵向共振光声池,笔者研制了一种高灵敏度的气体探测系统,系统结构设计如图 3 所示. 系统运行机理:光声池共振频率为  $f$ , 信号发生器 (FLUK284) 输出 10 Hz 的锯齿波扫描信号叠加频率  $f$  的正弦波为光源调制信号,调节电流驱动器 (LDX3525B) 和温度控制器 (LDT5525B) 的工作模式和参数,使激光器扫过

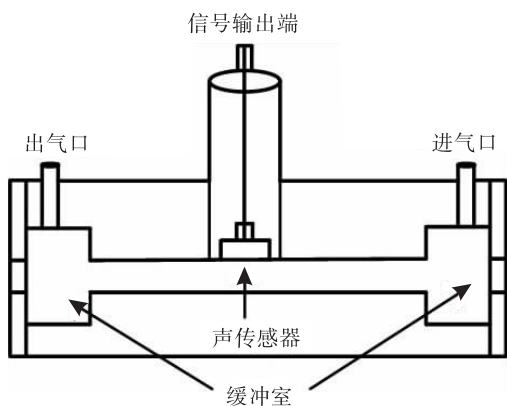
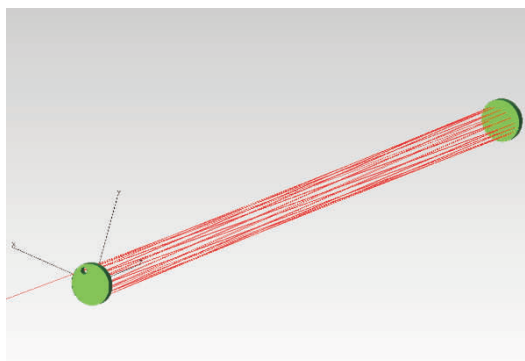
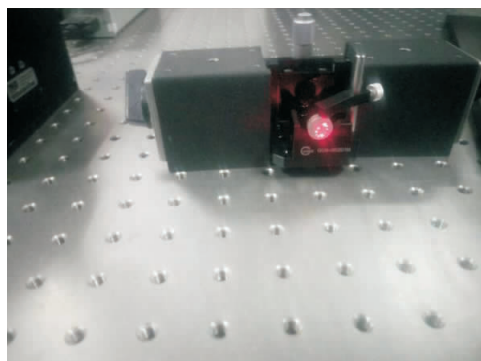


图 1 光声池内部结构

Fig. 1 The structure of photoacoustic cell



a) 光路仿真



b) 光斑实物图

图 2 反射镜仿真与调试结果

Fig. 2 The simulation and debugging result of mirrors

待测气体的吸收峰. 通过配气仪向光声池内通入待测气体, 驱动激光器后, 光束在谐振腔内多次反射, 驻极体声传感器 (MPA201) 将检测到光声信号, 但此时获得的光声信号非常微弱; 通过信号调理器 (MC102) 对光声信号做滤波放大处理, 信号发生器再输出一个频率为  $2f$  的正弦信号, 通过锁相放大器 (SR830) 解调出光声信号的二次谐波; 计算机通过采集卡将光声信号的二次谐波采集到计算机上, 并通过基于 Lab-view 设计的上位机软件对光声信号实时显示和记录.

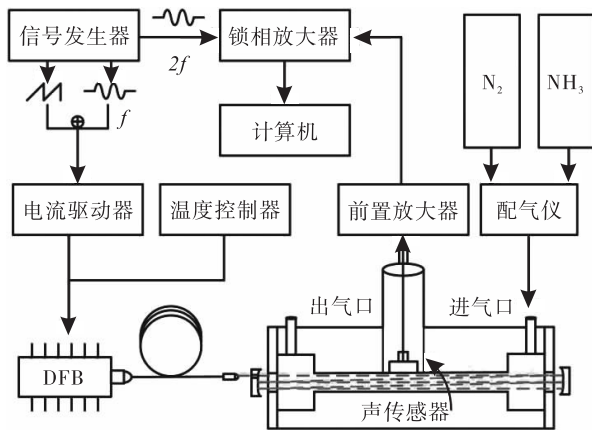


图3 系统结构设计图

Fig. 3 The design diagram of system structure

#### 1.4 系统参数设计

$\text{NH}_3$  是一种工业常用气体, 由于其具有毒性和易爆性, 在实际应用中需要对  $\text{NH}_3$  进行实时探测. 本文以  $\text{NH}_3$  为对象, 对光声系统进行了研究. 根据 HITRAN 数据库可知,  $\text{NH}_3$  在  $1\ 531.6\ \text{nm}$  附近有较强吸收, 故采用日本古河公司的 DFB 激光器 FRL15DCWD 作为光源, 并通过光纤准直器将光束耦合入光声池中, 构建了光声光谱微量氨气探测系统. DFB 激光器输出功率为  $30\ \text{mW}$ ; 电流驱动器 (LDX3525B) 工作模式采用  $50\ \text{mA/V}$ , 电流偏置设置为  $200\ \text{mA}$ ; 温度控制器 (LDT5525B) 设置为  $19.5\ ^\circ\text{C}$ .

为了获得光声信号调制参数, 对光声池特

性进行了研究. 通过配气仪向光声池内通入一定体积分数的  $\text{NH}_3$ , 调节调制信号幅度, 使激光器扫过  $\text{NH}_3$  在  $1\ 531.6\ \text{nm}$  附近的吸收峰, 改变调制信号的频率, 获得的光声池频率响应曲线如图 4 所示. 由图 4 可以看出, 当信号调制频率在  $1160\ \text{Hz}$  时, 光声信号的幅值为极大值, 故光声池的共振频率为  $f_{\max} = 1160\ \text{Hz}$ . 因此, 光源调制信号频率应选择  $1160\ \text{Hz}$ .

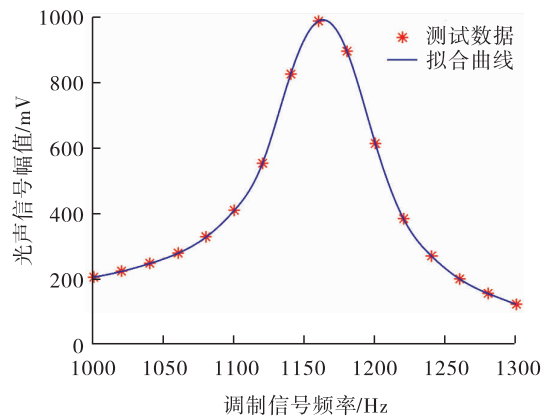


图4 光声池频率响应曲线

Fig. 4 The photoacoustic cell frequency response curve

## 2 实验结果与分析

为验证所设计的 Herriott 反射结构对光声信号的增强程度, 以  $99.99\%$  的高纯  $\text{N}_2$  作为背景气体, 采用配气仪配比出体积分数为  $3 \times 10^{-4}$  的  $\text{NH}_3$ , 并使系统工作在共振模式下, 分别采集单光程和长光程时的光声信号, 结果如图 5 所示. 由图 5 可以看出, 长光程的光声信号幅值大约是单光程的光声信号幅值的  $5.27$  倍, 光声信号放大倍数不及光程增大的倍数. 这是由于光声池两侧窗片采用普通石英制作, 未镀有增透膜, 具有较大反射率.

为验证系统对  $\text{NH}_3$  的响应特性, 通过配气仪配比出体积分数分别为  $5 \times 10^{-5}$ ,  $1 \times 10^{-4}$ ,  $1.5 \times 10^{-4}$ ,  $2 \times 10^{-4}$ ,  $2.5 \times 10^{-4}$ ,  $3 \times 10^{-4}$  的  $\text{NH}_3$ , 分别检测  $\text{NH}_3$  各个体积分数下的光声信号, 结果如图 6 所示. 取  $\text{NH}_3$  各个体积分数下

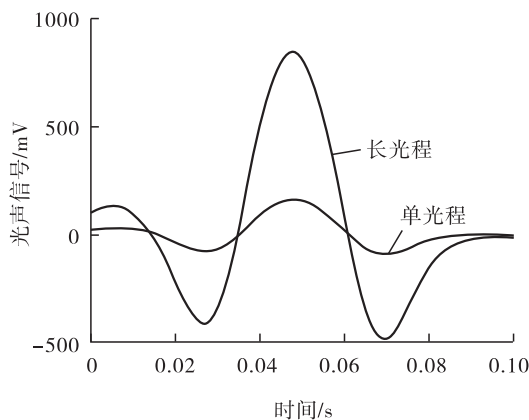


图5 单光程和长光程的光声信号对比  
Fig. 5 The contrast of single pass and long pass photoacoustic signals

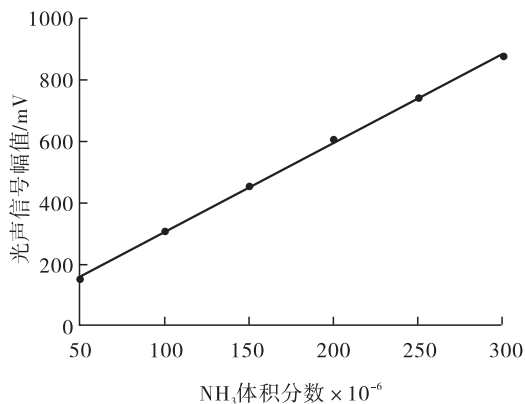


图7 光声信号二次谐波的峰值拟合曲线  
Fig. 7 The fitted curve of second harmonic of photoacoustic signals

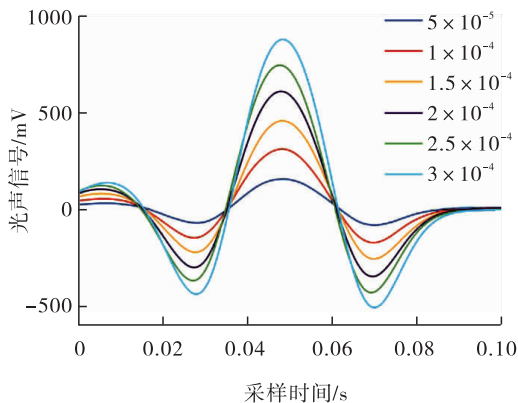


图6 不同  $\text{NH}_3$  体积分数时的二次谐波  
Fig. 6 Second harmonic signals of  $\text{NH}_3$  gas mixture with different concentrations

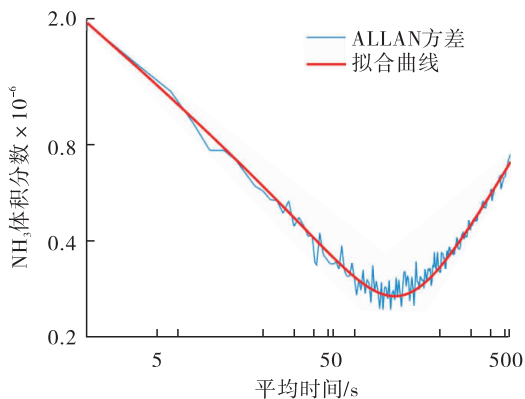


图8 系统的Allan方差

Fig. 8 Allan variance of the system

的光声信号二次谐波的峰值,线性拟合后如图7所示.数据点为  $\text{NH}_3$  各个体积分数下的光声信号二次谐波的峰值,曲线为  $\text{NH}_3$  体积分数反演曲线.由图7可以看出,当  $\text{NH}_3$  的体积分数为  $10^{-6}$  时,光声光谱系统对  $\text{NH}_3$  响应度为  $2.89 \text{ mV}$ ,从而该系统可实现对  $\text{NH}_3$  的定量检测.

为验证系统对  $\text{NH}_3$  的探测极限,采用配气仪配置出体积分数为  $5 \times 10^{-5}$  的  $\text{NH}_3$ ,通入光声池后,持续采集光声信号  $1 \text{ h}$ ,将光声信号二次谐波的峰值换算成  $\text{NH}_3$  体积分数,并计算

Allan 方差,结果如图8所示.由图8可以看出,系统噪声随着平均时间的增加而变化,当平均时间为  $100 \text{ s}$  时,系统的探测能力达到最低检测限  $2.69 \times 10^{-7}$ ,  $1\sigma$  归一化等效噪声系数为  $9.87 \times 10^{-11} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ ,说明系统灵敏度高.

### 3 结语

本文采用共振式光声池结合 Herriott 型光程池的方法,设计了一种适合实际应用的低成本、高灵敏度的光声光谱微量气体探测系统.该系统增加光程使光声信号放大了  $5.27$  倍,系统

在平均时间 100 s 的条件下,对  $\text{NH}_3$  的最低探测极限达  $2.69 \times 10^{-7}$ ,  $1\sigma$  归一化等效噪声系数为  $9.87 \times 10^{-11} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ ,从而避免了使用高功率激光光源或外加功率放大设备,并达到了高灵敏度的探测极限,弥补了普通近红外分布式半导体激光光源光功率弱和普通驻极体电容声传感器灵敏度低的缺点.为了使系统更便于使用,便携式探测系统的研发将是下一步的工作重点.

### 参考文献:

- [1] KNOBELSPIES S, BIERER B, PEREZ A O, et al. Low-cost gas sensing system for the reliable and precise measurement of methane, carbon dioxide and hydrogen sulfide in natural gas and biomethane [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 236(29): 885.
- [2] ROCHA M V, STHEL M S, SILVA M G, et al. Quantum-cascade laser photoacoustic detection of methane emitted from natural gas powered engines [J]. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 2012, 106(3): 701.
- [3] ZHA S L, LIU K, TAN T, et al. Application of photoacoustic spectroscopy in multi-component gas concentration detection [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2017, 46(6): 612002.
- [4] 张英, 余鹏程, 李军卫, 等. 基于光声光谱的  $\text{SF}_6$  分解组份在线监测装置 [J]. *武汉大学学报(工学版)*, 2016, 49(01): 105.
- [5] 龚雨含, 粘山坡, 王崇皓, 等. 基于三光路光声光谱法检测烟气氮氧化物 [J]. *仪表技术与传感器*, 2014, (10): 85.
- [6] THALER K M, BERGER C, LEIX C, et al. Photoacoustic spectroscopy for the quantification of  $\text{N}_2\text{O}$  in the off-gas of wastewater treatment plants [J]. *Analytical Chemistry*, 2017, 89(6): 3795.
- [7] LIU Q, NIU M S, WANG G S, et al. Development of a photoacoustic spectroscopy system for the measurement of absorption coefficient of atmospheric aerosols [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2013, 33(7): 1729.
- [8] ZHOU Y, CAO Y, ZHU G D, et al. Detection of nitrous oxide by resonant photoacoustic spectroscopy based on mid infrared quantum cascade laser [J]. *Acta Physica Sinica*, 2018, 67(8): 084201.
- [9] POPA C, BRATU A M, MATEI C, et al. Qualitative and quantitative determination of human biomarkers by laser photoacoustic spectroscopy methods [J]. *Laser Physics*, 2011, 21(7): 1336.
- [10] 姜琛昱, 孙美秀, 李迎新, 等. 激光光谱技术在呼吸气体分析中的发展与未来 [J]. *中国激光*, 2018, 45(2): 197.
- [11] KERR E L, ATWOOD J G. The laser illuminated absorptivity spectrophone: A method for measurement of weak absorptivity in gases at laser wavelengths [J]. *Appl Opt*, 1968, 7(5): 915.
- [12] KREUZER L B. Ultralow gas concentration infrared absorption spectroscopy [J]. *Journal of Applied Physics*, 2003, 42(7): 2934.
- [13] MA Y F, HE Y, YAO T, et al. Ppb-level detection of ammonia based on QEPAS using a power amplified laser and a low resonance frequency quartz tuning fork [J]. *Optics Express*, 2017, 25(23): 29356.
- [14] GIGLIO M, ELEFANTE A, PATIMISCO P, et al. Quartz-enhanced photoacoustic sensor for ethylene detection implementing optimized custom tuning fork-based spectrophone [J]. *Optics Express*, 2019, 27(4): 4271.

- [15] 谭松,刘万峰,王利军,等. 基于中红外分布反馈量子级联激光器的光声光谱技术用于痕量甲烷气体检测[J]. 光谱学与光谱分析,2012,32(5):1251.
- [16] 马欲飞,何应,于欣,等. 基于中红外量子级联激光器和石英增强光声光谱的CO超高灵敏度检测研究[J]. 物理学报,2016,65(6):65.
- [17] DONG L, SPAGNOLO V, LEWICKI R, et al. Ppb-level detection of nitric oxide using an external cavity quantum cascade laser based QEPAS sensor [J]. Optics Express, 2011, 19(24):24037.
- [18] KE C, GONG Z, YU Q. Fiber-amplifier-enhanced resonant photoacoustic sensor for sub-ppb level acetylene detection [J]. Sensors & Actuators A Physical, 2018, 274:184.
- [19] 何应,马欲飞,佟瑶,等. 光纤倏逝波型石英增强光声光谱技术[J]. 物理学报,2018,67(2):75.
- [20] 陈珂,袁帅,官振峰,等. 基于激光光声光谱超高灵敏度检测SF<sub>6</sub>分解组分H<sub>2</sub>S[J]. 中国激光,2018,45(9):138.
- [21] 陈奕钊,鞠昱,韩立. 光声光谱与TDLAS技术在不同气压下的特性研究[J]. 光谱学与光谱分析,2017,37(1):27.
- [22] 毛知新,文劲宇. 变压器油中溶解气体光声光谱检测技术研究[J]. 电工技术学报,2015,30(7):135.
- [23] 查申龙,刘锟,朱公栋,等. 基于共振型高灵敏度光声光谱技术探测痕量乙炔气体浓度[J]. 光谱学与光谱分析,2017,37(9):2673.

(上接第47页)

- [5] 王玉华. 醇化过程中烟叶重要中性致香物质变化研究[D]. 北京:中国农业科学院,2014.
- [6] 王晓辉,赵云川,李炎强,等. 陈化过程中云南烤烟复烤片烟B2F和C3F某些理化指标的变化[J]. 烟草科技,2004(10):18.
- [7] 夏炳乐,颜春雷. 生物酶制剂提高烟叶醇化质量[J]. 烟草科技,2007(11):13.
- [8] 陈云堂,郭东全,王娟娟. 辐照技术在中国烟草中的应用研究进展[J]. 中国烟草科学,2011,32(2):90.
- [9] 范坚强,宋纪真,赖成连,等. 密封降氧抑制醇化过程中烟片颜色转深试验[J]. 烟草科技,2005(12):3.
- [10] 赖成连,张增基,赖荣华,等. 仓储方式对初烤烟叶质量的影响[J]. 烟草科技,2008(11):59.
- [11] 宋纪真,陈永龙,张增基,等. 包装材料对烤烟叶片自然醇化的影响[J]. 烟草科技,2003(5):10.
- [12] 刘磊,王涛,史绍新,等. 复烤片烟自然醇化过程中品质变化研究进展[J]. 河南农业科学,2015(8):9.



引用格式:程华祥,陈捷. 二级行星减速器传动系统的动力学研究[J]. 轻工学报,2019,34(6):96-102.

中图分类号:TH132 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2019.06.013

文章编号:2096-1553(2019)06-0096-07

# 二级行星减速器传动系统的动力学研究

## Study on the dynamics of two-stage planetary reducer transmission system

程华祥,陈捷

CHENG Huaxiang, CHEN Jie

南京工业大学 机械与动力工程学院,江苏 南京 211816

College of Mechanical and Power Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China

### 关键词:

行星减速器;动力学仿真;阻尼系数;啮合冲击

### Key words:

planetary reducer;  
dynamics simulation;  
damping factor;  
meshing impact

**摘要:**针对实际工况下行走式减速器齿轮传动不平稳导致的较大振动和噪声问题,以二级行星减速器为对象,通过 Pro/E 软件建立三维模型,基于多体动力学仿真软件 ADAMS 建立动力学模型,对减速器传动系统进行动力学研究.结果表明:根据推导的传动比公式,进行各部件理论转速与仿真转速对比,验证了该模型的正确性.对多组阻尼系数进行仿真分析可知,适当的阻尼系数能提高系统的稳定性,最优阻尼系数为 0.1%K. 基于最优阻尼系数进行动力学仿真分析可知,二级行星轮与齿圈啮合冲击是振动的主要来源.在实际生产中,可以通过选择不同的润滑方式来减小齿轮啮合冲击.

收稿日期:2019-05-22

基金项目:国家自然科学基金项目(51635003)

作者简介:程华祥(1994—),男,安徽省池州市人,南京工业大学硕士研究生,主要研究方向为机械动力学仿真.

通信作者:陈捷(1971—),女,云南省保山市人,南京工业大学教授,主要研究方向为测试与控制理论、设备寿命检测与健康监测.



**Abstract:** In order to solve the problem of large vibration and noise caused by the unsteady gear transmission of the traveling reducer under actual working conditions, the two-stage planetary reducer was taken as the object. A three-dimensional model was established through Pro/E software and a dynamic model was established based on the multi-body dynamics simulation software ADAMS to study the dynamics of the reducer transmission system. The results showed that according to the formula of transmission ratio, the theoretical speed of each component was compared with the simulation speed, and the correctness of the model was verified. The simulation analysis of multi-group damping coefficients showed that appropriate damping coefficients could improve the stability of the system, and the optimal damping coefficient was 0.1%  $K$ . According to the dynamic simulation analysis based on the optimal damping coefficient, the meshing impact of the secondary planetary wheel and gear ring were the main source of vibration. In actual production, different lubrication methods could be selected to reduce the meshing impact of the gear.

## 0 引言

目前,行走式减速器被广泛应用于推土机、起重机、挖掘机等各种机械工具类车辆的行走驱动.行走式减速器通常有定轴齿轮结构和行星齿轮结构.相对于定轴减速器,行星减速器采用行星齿轮传动,具有体积小、结构紧凑、传动效率高等特点<sup>[1]</sup>.

通常,行星减速器工作环境恶劣,传动系统有较大振动和噪声,需从轮齿受力方面分析减速器的振动特性.朱芸等<sup>[2]</sup>基于集中参数法建立齿轮传动系统的动力学模型,计算了其轴承处的加速度响应,并与台架试验测试结果进行对比,彼此一致性较好,验证了该建模理论的可靠性.钟伟楠<sup>[3]</sup>基于集中参数法,建立了18自由度的动力学模型,对系统的振动响应进行分析发现,系统振动信号的耦合现象与系统的固有特性和输入转速有关.迟壮<sup>[4]</sup>基于有限元分析方法,利用ANSYS软件的APDL参数化语言完成了减速器三维建模的前处理,并通过接触力的定义来模拟啮合过程,发现啮合过程中存在冲击、不均载等现象.王占贵等<sup>[5]</sup>利用ANSYS-Workbench对行星减速器进行瞬态动力学分析,研究了齿轮系统部件的应力、应变、速度和加速度随着时间的瞬态响应变化.T. M. Ericson等<sup>[6]</sup>运用实验模态法研究了行星齿轮

的力学特性,并分别验证了集中参数法和有限元分析方法的可行性.代东昌等<sup>[7]</sup>提出运用Hertz接触理论求轮齿接触力的建模方法,研究发现,当载荷较小时,轮齿间会产生碰撞振动的现象,随着转速的增加,碰撞力幅值逐渐增大;随着负载逐渐增加,齿面依次经历了双侧碰撞、单侧碰撞、正常啮合3个阶段.秦涛等<sup>[8]</sup>基于虚拟样机技术,建立了齿轮传动系统动力学模型,设置了3种不同间隙进行仿真分析发现,间隙的存在会造成输出和啮合力的明显振荡.以上对齿轮传动系统的动力学分析方法中,集中参数法形象直观、易于建模,但是求解结果不可靠;有限元分析方法精度很高,但是需要考虑的因素较多,过程比较复杂,运算量大.

鉴于此,本文拟基于虚拟样机技术,联合Pro/E和ADAMS软件建立二级行星减速器的动力学模型,分析轮齿啮合力对振动特性的影响,以期为行星减速器的稳定性和可靠性研究提供理论依据和参考.

## 1 二级行星减速器的基本结构

二级行星减速器被用于行走式工程机械,其结构简图和各齿轮参数如图1和表1所示(其中, $a_i$ 表示*i*级太阳轮, $b_i$ 表示*i*级太阳轮内齿圈, $c_i$ 表示*i*级行星轮, $x_i$ 表示*i*级行星架, $i=1,2$ ).二级齿轮传动均由1个太阳轮、3个行

星轮和1个齿圈组成,其中齿圈1与齿圈2固定,因此转速相等.动力由花键套输入,传给太阳轮1,经齿轮啮合传给行星架1,由于行星架1与太阳轮2固定,行星架1又将动力传输到太阳轮2.行星架2固定,动力由齿圈输出,实现减速增矩.减速器的传动比计算如下.

假设给齿圈一个大小相等、方向相反的角度,使齿圈相对静止,由太阳轮输入、齿圈输出,转化成太阳轮输入、行星架输出.根据行星齿轮公式<sup>[9]</sup>计算可得以下公式.

$$\text{第一级: } i_{a_1x_1}^{b_1} = 1 - i_{a_1b_1}^{x_1} = 1 + \frac{z_{b_1}}{z_{a_1}}$$

$$\text{第二级: } i_{a_2x_2}^{b_2} = 1 - i_{a_2b_2}^{x_2} = 1 + \frac{z_{b_2}}{z_{a_2}}$$

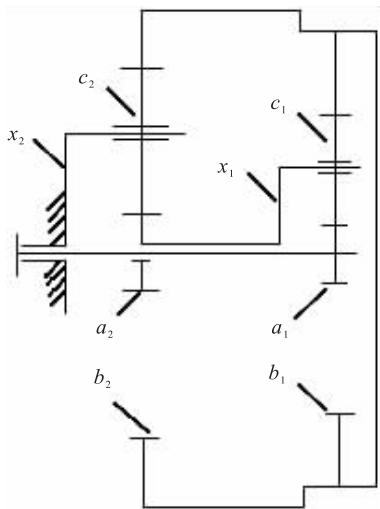


图1 二级行星减速器结构简图

Fig.1 Structure diagram of two-stage planetary reducer

表1 二级行星减速器各齿轮参数

Table 1 Parameters of each gear of the two-stage planetary reducer

名称	齿数	模数	齿顶高系数	顶隙系数
一级太阳轮	11	3	1	0.25
一级行星轮	38	3	1	0.25
一级内齿圈	88	3	1	0.25
二级太阳轮	18	5	1	0.25
二级行星轮	25	5	1	0.25
二级内齿圈	69	5	1	0.25

转化机构总的传动比为

$$i_{ax}^b = i_{a_1x_1}^{b_1} \times i_{a_2x_2}^{b_2}$$

实际传动比为

$$i_{\text{实}} = i_{ab}^x = 1 - i_{ax}^b$$

根据表1中的数据,可得出实际传动比  $i_{\text{实}} = 42.5$ .

## 2 动力学模型的建立

通过 Pro/E 软件进行三维建模,导出 X. T. 文件,保证其导入到 ADAMS 中的完整性.在 ADAMS 中配置参数建立的二级行星减速器动力学模型如图2所示.

### 2.1 约束参数的设置

花键套与太阳轮1,行星架1与太阳轮2,行星架2与地面,齿圈1与齿圈2施加固定副.花键套与地面、行星轮与行星架、行星架与地面、齿圈1与地面施加旋转副.

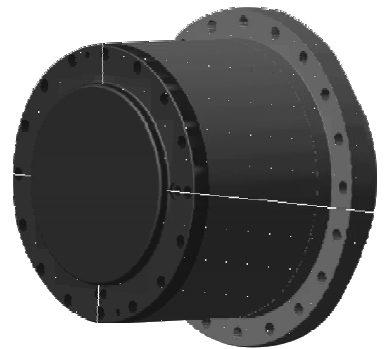


图2 二级行星减速器动力学模型

Fig.2 Dynamic model of two-stage planetary reducer

### 2.2 接触力参数设置

冲击函数法是根据 Impact 函数来计算接触力,而接触力则是由相互切入的弹性力和相对速度的阻尼力组成<sup>[10]</sup>.接触力公式为

$$F = \begin{cases} Kx^e + \text{step}(x, 0, 0, d_{\max}, C_{\max}) \frac{dx}{dt} & x \geq 0 \\ 0 & x < 0 \end{cases}$$

其中,  $K$  为接触刚度系数;  $x$  为接触渗透量;  $e$  为非线性力指数;  $d_{\max}$  为最大允许穿透深度;  $C_{\max}$

为最大接触阻尼系数.

根据 Hertz 理论计算刚度系数<sup>[11]</sup>:

$$K = \frac{4}{3} R^{\frac{1}{2}} E^*$$

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$$

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1 - V_1^2}{E_1} + \frac{1 - V_2^2}{E_2}$$

其中,  $R_1, R_2$  分别为两齿轮的曲率半径;  $E_1, E_2$  分别为两齿轮所用材料的弹性模量;  $V_1, V_2$  分别为两齿轮所用材料的泊松比;  $R, E^*$  分别为一对啮合齿轮的整体啮合半径和弹性模量.

查阅相关文献<sup>[12]</sup>, 金属材料的非线性力指数一般取 1.5 较为合适. 根据表 1 中的齿轮尺寸参数可知, 最大允许穿透深度为 0.1 mm, 最大接触阻尼系数一般为 0.01%  $K \sim 1\% K$ .

### 3 二级行星减速器仿真分析

#### 3.1 转速仿真分析

设置太阳轮 1 驱动速度为 1400 r/min, 可得函数表达式为  $step(time, 0, 0 D, 0.1, 8400 D)$ , 表示在 0 ~ 0.1 s 范围内, 驱动转速从 0 r/min 增加到 1400 r/min 后进行匀速旋转, 仿真时间 5 s, 期间各齿轮的角速度变化情况如图 3 和图 4 所示.

由图 3 和图 4 可以看出, 太阳轮 1 在 0.1 s 后匀速旋转; 行星架 1 在 0.1 s 后的角速度幅值有轻微波动, 说明齿轮传递动力受到了啮合冲击; 内齿圈 1 在 0.1 s 后角速度运行平稳, 说明减速器的整体运行稳定. 对应的各部件角速度值对比见表 2. 由表 2 可知, 各部件角速度仿真

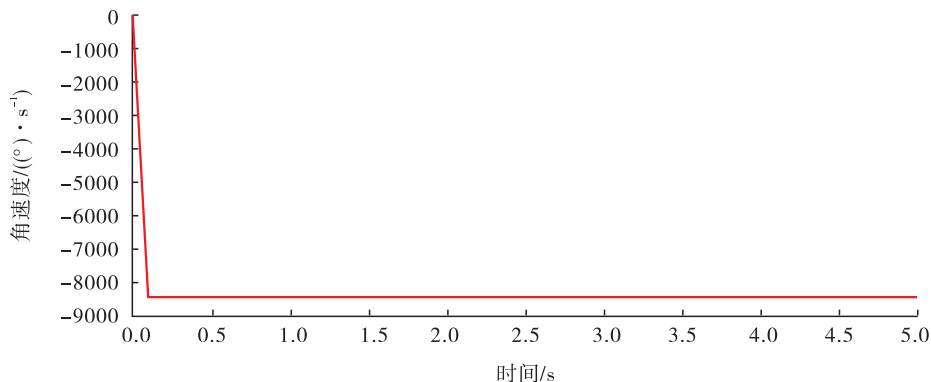


图 3 太阳轮 1 角速度变化情况

Fig. 3 The angular velocity of the solar wheel 1

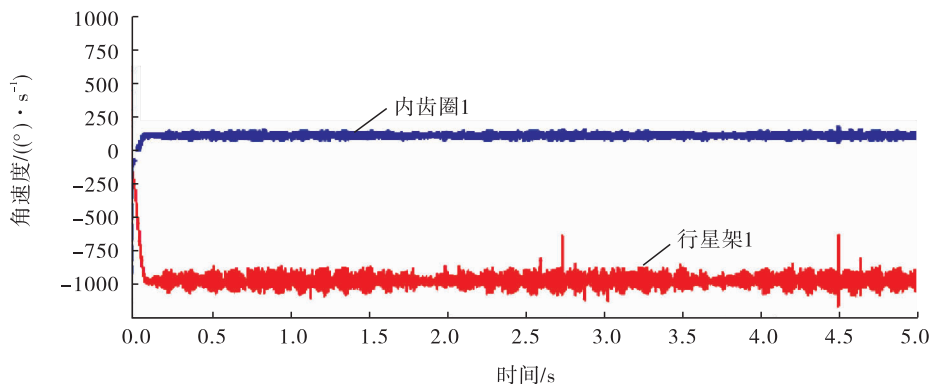


图 4 行星架 1 和内齿圈 1 角速度变化情况

Fig. 4 Angular velocity change of planetary frame 1 and gear ring 1

值与理论值的最大误差不超过 1% ,验证了基于 ADAMS 软件建立的模型的正确性.

### 3.2 阻尼系数仿真分析

保持其他参数不变,设置阻尼系数分别为 0.01% K,0.1% K,1% K 进行仿真,对应的齿圈

表 2 各部件角速度值对比

Table 2 Comparison of angular velocity of each component

部件	理论值 $/(r \cdot \min^{-1})$	仿真值 $/(r \cdot \min^{-1})$	误差/%
太阳轮 1	1400	1400	0
行星架 1	126.20	125.98	0.23
内齿圈 1	32.94	32.82	0.36
总传动比	42.50	42.66	0.38

输出角速度如图 5 所示.

由图 5 可以看出,当阻尼系数  $C = 0.01\% K$  时,齿圈角速度值波动较大,齿圈运动不平稳;当阻尼系数  $C = 0.1\% K$  时,角速度值平缓,齿圈输出速度稳定;当阻尼系数  $C = 1\% K$  时,角速度值波动明显,齿圈输出转速不稳定. 综上可知,适当增大齿轮间的啮合阻尼有助于增加齿圈运动的平稳性,但阻尼系数过大或过小都会导致齿圈运动不平稳.

### 3.3 啮合力仿真分析

设置驱动速度为 1400 r/min,负载为 100 000 N · m,太阳轮与行星轮属于外啮合,行星轮与齿圈属于内啮合,各级齿轮啮合力的仿真结果如图 6—图 9 所示.

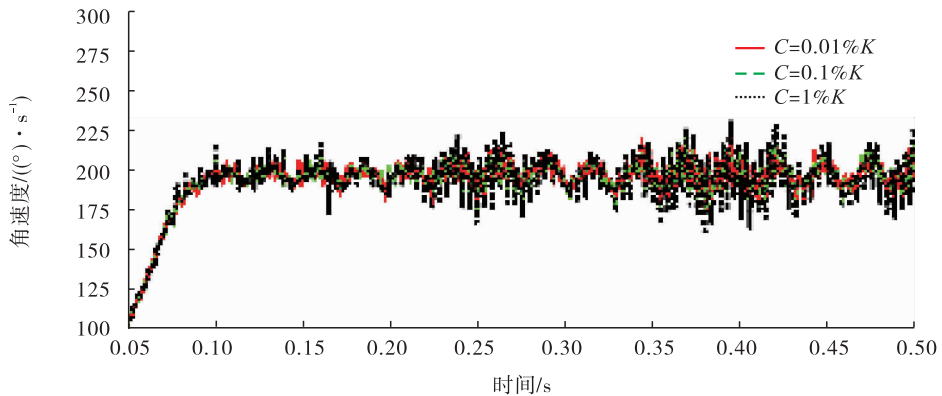


图 5 各阻尼参数对应齿圈输出角速度

Fig. 5 Each damping parameter corresponding to the output angular velocity of the gear ring

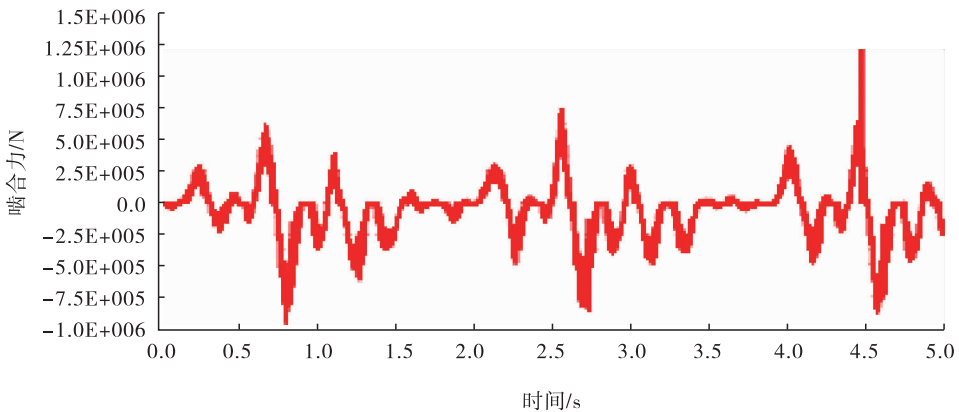


图 6 一级外啮合力图

Fig. 6 External meshing diagram of first order

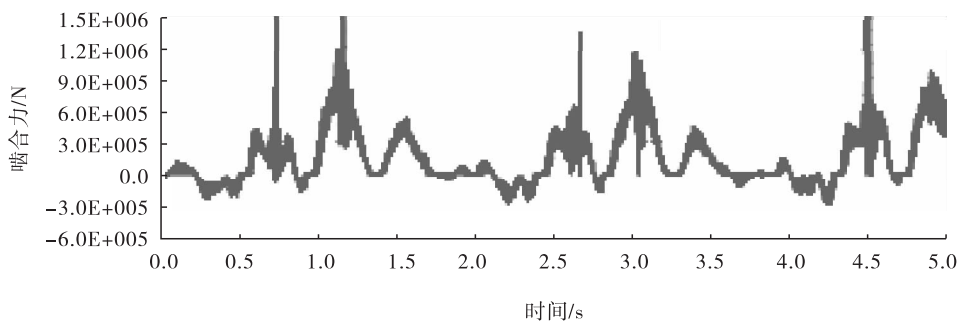


图7 一级内啮合力图

Fig. 7 Internal meshing diagram of first order

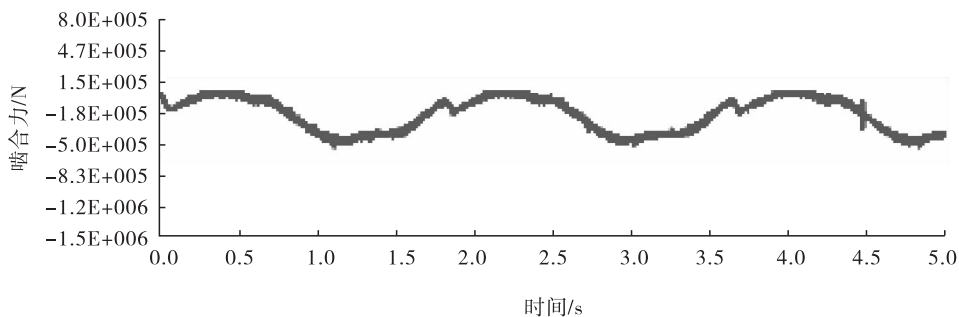


图8 二级外啮合力图

Fig. 8 Secondary external meshing force diagram

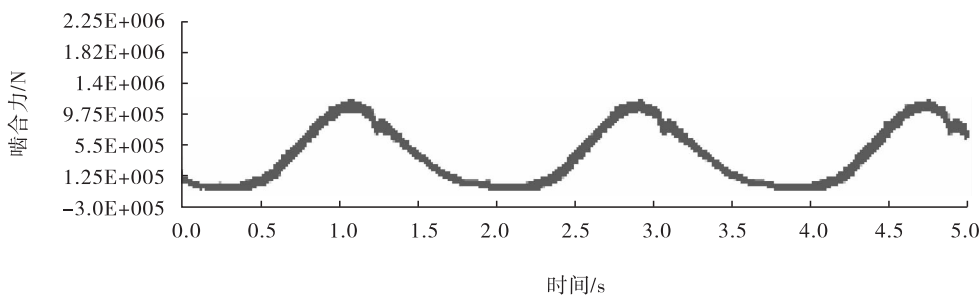


图9 二级内啮合力图

Fig. 9 Secondary internal meshing force diagram

由图6—图9可以看出,轮齿外啮合和内啮合的啮合力呈现周期性变化.由于一级传动是太阳轮输入,行星架和齿圈同时输出,导致动力分配不均,出现啮合力变化大、曲线总体波动较大的现象.二级齿轮啮合曲线平缓、变化平稳,说明受力均匀,承载能力强,低速级受力大,符合功率平衡的要求.内啮合的啮合力明显大于外啮合的啮合力,说明刚度系数越大,行星轮和齿圈受力更大,相对更容易发生故障.对二级

内啮合力的时域图进行FFT变换,得到的二级内啮合频域图如图10所示.

由图10可以看出,啮合力出现波峰的频率为37.87 Hz,75.74 Hz,113.61 Hz,151.48 Hz,189.35 Hz,227.22 Hz,264.09 Hz,正好对应啮合频率37.87 Hz的一倍频及其多倍频.这表明二级行星轮与齿圈的啮合冲击是传动系统不稳定的主要来源,可以通过减小啮合冲击来降低减速器振动.实际工况下,可以采用不同的润滑

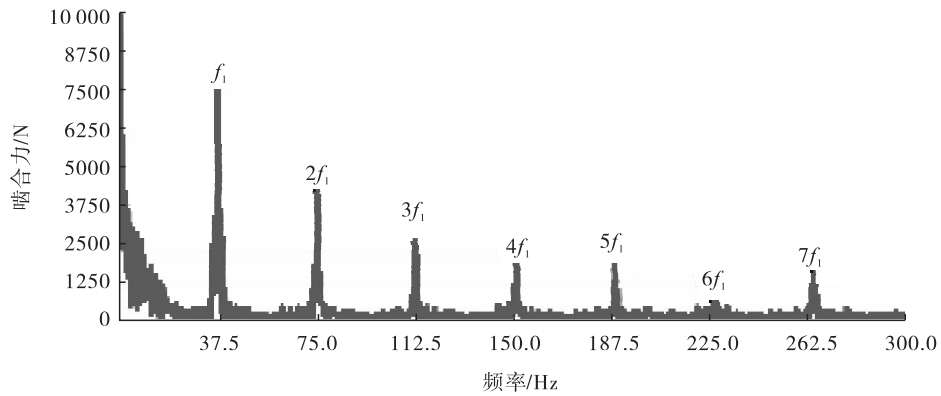


图 10 二级内啮合频域图

Fig. 10 Secondary internal meshing frequency domain diagram

方式来达到降低减速器振动造成的影响。

## 4 结语

本文针对行走式减速器齿轮传动不平稳产生的较大振动和噪声问题,基于虚拟样机技术,建立了二级行星减速器的动力学模型,并对其传动系统进行了动力学研究,即研究了转速、阻尼系数和啮合力对减速器平稳性的影响。根据推导的传动比公式,将理论转速与仿真转速进行对比,其最大误差不超过1%,验证了该模型的正确性。对多组阻尼系数仿真分析可知,齿轮副间适当的阻尼系数能提高系统的稳定性,最佳阻尼系数为0.1%K。基于最优阻尼系数进行动力学仿真分析得出,啮合力出现波峰的频率正好对应啮合频率37.87 Hz的一倍频及其多倍频,因此,二级行星轮与齿圈的啮合冲击是振动的主要来源。在实际生产中,可以通过不同的润滑方式来减小齿轮的啮合冲击。该结果为行走式减速器下一步的结构优化与工程分析提供了理论依据。

## 参考文献:

- [1] 陈芳,李长胜. 基于 LMS Virtual Lab 行星减速器齿轮力学性能仿真[J]. 煤矿机械,2019,40(2):157.
- [2] 朱芸,尤强强. 齿轮传动系统建模与动态响应

特性分析[J]. 机械传动,2018,42(10):154.

- [3] 钟伟楠. 基于集中参数模型齿轮传动系统振动仿真与实验研究[D]. 广州:华南理工大学,2018.
- [4] 迟壮. 基于有限元的行星减速器参数化动力学建模[J]. 中国民航大学学报,2018,36(5):56.
- [5] 王占贵,霍明明. ANSYS Workbench 在带式输送机传动减速器瞬态动力学分析[J]. 煤矿机械,2019,40(2):69.
- [6] ERICSON T M, PARKER R G. Planetary gear modal vibration experiments and correlation against lumped-parameter and finite element models[J]. Journal of Sound and Vibration, 2013,332(9):2350.
- [7] 代东昌,周建星,张建杰,等. 齿轮传动系统碰撞振动特性研究[J]. 机械设计与制造,2019(1):8.
- [8] 秦涛,孟凡净,刘德政. 基于虚拟样机技术的行星齿轮传动系统仿真分析[J]. 制造业自动化,2018,40(1):51.
- [9] 饶振纲. 行星齿轮传动设计[M]. 2版. 北京:化学工业出版社,2014.
- [10] 郭延鑫,韩振南,常慧贞,等. 风电齿轮箱轮齿裂纹故障建模与仿真研究[J]. 机械设计与制造,2019(4):99.
- [11] 高准,杨瑞超,李良. 基于 Hertz 接触力模型的齿轮传动系统力学分析与仿真[J]. 机械工程师,2018(10):125.
- [12] 吴学勤. 行星齿轮传动的故障动力学研究[D]. 南昌:南昌航空大学,2017.



引用格式:沈鑫成,孙后环,吴旭龙.基于粒子群优化算法的风机叶片铺层厚度优化与分析[J].轻工学报,2019,34(6):103-108.

中图分类号:TK83 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2019.06.014

文章编号:2096-1553(2019)06-0103-06

# 基于粒子群优化算法的 风机叶片铺层厚度优化与分析

## Optimization and analysis of layup thickness of wind turbine blade based on PSO algorithm

沈鑫成,孙后环,吴旭龙

SHEN Xincheng, SUN Houhuan, WU Xulong

南京工业大学 机械与动力工程学院,江苏 南京 211816

School of Mechanical and Power Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China

关键词:

风机叶片;铺层厚度;  
粒子群优化算法

Key words:

wind turbine blade;  
layup thickness;  
particle swarm  
optimization (PSO)  
algorithm

**摘要:**针对风机叶片工作时最大应力集中分布在叶片距离叶根部分1/3处,极易引起叶片疲劳破坏的问题,运用粒子群优化(PSO)算法结合有限元方法对某型号1.5 MW风机叶片根部危险区域铺层厚度进行优化设计,建立最大应力数学模型,以铺层厚度为设计变量,通过迭代搜索得到最优解。结果表明:风机叶片危险区域最大应力减小了5.25 MPa,风机叶片最大变形减小了78 mm,优化后叶片的一阶固有频率为0.73 Hz,一阶屈曲因子为2.79,满足了振动和稳定要求,提高了叶片的疲劳寿命。

收稿日期:2019-06-09

基金项目:江苏省六大人才高峰高层次人才资助项目(2012-ZBZZ-047)

作者简介:沈鑫成(1995—),男,江苏省南通市人,南京工业大学硕士研究生,主要研究方向为流体机械。

通信作者:孙后环(1965—),男,江苏省徐州市人,南京工业大学教授,主要研究方向为微机控制自动化和机电一体化。

**Abstract:** The maximum stress of the blade occurs in the 1/3 region of the blade, which may cause the fatigue failure of the blade. The particle swarm optimization (PSO) algorithm combined with the finite element method was used to optimize the layer thickness of a 1.5 MW wind turbine blade root dangerous area. The maximum stress mathematical model was established and the layer thickness was used as variable. The optimal solution was obtained through iterative search. The results showed that the maximum stress in the dangerous area of the blade was reduced by 5.25 MPa, the maximum deformation of the blade was decreased by 78 mm, the optimized first-order natural frequency of the blade was 0.73 Hz and the first-order buckling factor was 2.79, which satisfied the requirements of vibration and stability and improved the blade's fatigue life.

## 0 引言

随着资源消耗的提高及风机技术的发展,风机叶片的优化设计逐渐引起国内外业内专家的关注.从风机叶片的参数设计到风机叶片的制作,每一个环节的优化改进都将对风机技术的发展产生重要影响.风机叶片在工作过程中受到复杂的交变载荷作用,因而风机的设计寿命一般为20 a,且在整个工作过程中,风机风轮的循环次数超过108次<sup>[1]</sup>.风机叶片的疲劳破坏是叶片损伤的主要失效方式<sup>[2]</sup>,静力学分析结果显示,叶片的最大应力集中分布在叶片距离根部1/3处的区域,故在实际工况中,叶片大多率先在应力集中的该区域达到疲劳破坏.

针对复合材料风机叶片存在的整体性能问题,通常以实际工程应用为基础,对复合材料风机叶片的结构参数或铺层方案等进行优化.冯消冰等<sup>[3]</sup>考虑到实际工程应用,限制铺层角度,运用遗传算法对复合纤维风机叶片根部进行铺层优化设计,获得较理想的铺层结构.田德等<sup>[4]</sup>以叶片质量最小为目标,运用粒子群优化算法对10 MW海上风电机组叶片进行铺层厚度优化,优化后叶片质量下降了约10%.张龙等<sup>[5]</sup>考虑弯扭耦合效应,采用弯扭耦合试验和有限元仿真的方法分析了刚度权值和载荷系数对叶片结构的影响,以刚度权值为约束条件,以叶片曲率最小为优化目标进行铺层优化设计,得到了满足叶片曲率的最优铺层顺序.但是,上述文献在对风机叶片进行优化时,没有考虑影响叶片疲

劳寿命最关键的因素,即叶片所受载荷,而叶片的疲劳寿命又关系到风机的使用寿命.粒子群优化(PSO)算法<sup>[6]</sup>是一种基于群体的具有全局寻优能力的智能优化工具,适合用于科学研究及工程应用,操作简单、易于实现.鉴于此,本文拟以叶片最大应力最小为优化目标,基于原始铺层角度和铺层顺序,运用PSO算法对某型号1.5 MW风机叶片根部危险区域铺层厚度进行优化设计,以期减小应力集中区域的最大应力,有效增加风机叶片在循环载荷下的工作时间,优化风机叶片的抗疲劳性能,为风机叶片的生产制作提供理论支持.

## 1 基于粒子群优化算法的风机叶片铺层厚度优化

### 1.1 风机叶片结构设计理论

**1.1.1 铺层设计表达方式** 风机叶片采用玻璃钢复合材料,制作过程中叶片的蒙皮、主梁和腹板均采用铺层设计.铺层顺序、铺层角度和铺层厚度是影响复合材料力学性能和结构性能的关键因素<sup>[7]</sup>.

为了准确高效地进行生产制作,对铺层设计制定了简洁、方便的表达方式,一般直接通过代号来表示铺层角度和铺层顺序.在风机叶片设计中,为了满足强度、刚度的要求,同时也为了减小制作的复杂程度,叶片的铺层角度通常取 $0^\circ$ ,  $\pm 45^\circ$ 和 $90^\circ$ <sup>[8]</sup>.在描述铺层顺序时,按照铺层的顺序,使用中括号表达各个铺层角度的层数,铺层设计表达方式如图1所示.



90°	0°	0°
0°	+45°	+45°
90°	-45°	-45°
0°	90°	90°
90°	90°	90°
0°	-45°	90°
90°	+45°	90°
0°	0°	0°

a)  $[90^{\circ}/0^{\circ}]_4$       b)  $[0^{\circ}/\pm 45^{\circ}/90^{\circ}]_s$       c)  $[0^{\circ}/\pm 45^{\circ}/90^{\circ}/0^{\circ}]$

图1 铺层设计表达方式

Fig. 1 Expressions of layer design

**1.1.2 强度理论** 单层的复合材料板粘合在一起组成复合材料层合板,其具有正交各向异性的特性,每个单层板都有各自的强度,整个复合材料层合板的强度受到各个单层板之间相互作用的影响.风机叶片近似于复合材料层合板,叶片在强度校核时,首先需要确定单层板的应力,然后基于强度准则进行强度判断;复合材料层合板在发生破坏时,一般都是各单层板逐层开始发生破坏,因此,基于单层板强度理论可预估层合板的强度<sup>[9]</sup>.在强度准则校核中,一般使用 Tsai-Wu(蔡-吴)张量强度准则,该准则的一般表达式为

$$F_i \sigma_i + F_{ij} \sigma_{ij} \sigma_j = 1 (i, j = 1, 2, 6) \quad (1)$$

式中,  $F_i$  和  $F_{ij}$  为表征材料强度性能的参数,它们是对称张量.

式①可简化为

$$F_1 \sigma_1 + F_2 \sigma_2 + F_{11} \sigma_1^2 + F_{22} \sigma_2^2 + F_{66} \sigma_6^2 + 2F_{12} \sigma_1 \sigma_2 = 1$$

式中,  $F_1, F_2, F_{11}, F_{22}, F_{66}, F_{12}$  都为材料的强度性能参数.

## 1.2 叶片铺层厚度优化

**1.2.1 优化方案** 风机叶片在制作过程中根据风机叶片铺层设计原则<sup>[10]</sup>进行铺层设计.以叶片初始铺层顺序方案为基础,铺层的角度设定为  $0^{\circ}, \pm 45^{\circ}$  和  $90^{\circ}$ .对风机叶片根部至叶片  $1/3$  处的这一部分叶片,以减小叶片的最大应

力为目标,对铺层厚度进行优化,并将风机叶片根部至叶片  $1/3$  处的区域划分为叶根过渡区域、最大弦长区域和其他区域,其中叶片的初始铺层采用等厚度铺层设计.叶片根部不同部位处的初始铺层方案如表1所示.

表1 叶片根部不同部位处的初始铺层方案

Table 1 Initial layer scheme of the root of the blade

位置	铺层方案	循环次数
叶根过渡区域	$[0^{\circ}/(\pm 45^{\circ})/90^{\circ}]$	6
最大弦长区域	$[0^{\circ}/0^{\circ}/(\pm 45^{\circ})/0^{\circ}/0^{\circ}]$	4
其他区域	$[0^{\circ}/(\pm 45^{\circ})/(\pm 45^{\circ})/90^{\circ}]$	4

**1.2.2 优化设计** 通过粒子群优化算法,以某型号 1.5 MW 风力机叶片最大应力最小为优化目标,通过有限元模型<sup>[11]</sup>静强度分析得到叶片的最大应力和其所在位置,将模型的最大应力作为粒子群优化算法的优化对象,设置铺层厚度为自变量,得到计算最优解.基于粒子群优化算法和有限元方法的优化设计的流程如图2所示.

以最大应力最小为优化目标,其等效数学模型可表示为

$$f(x) = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

约束条件的数学模型可表示为

$$g_j(X) \leq 0 \quad j = 1, 2, \dots, m$$

$$h_k(X) = 0 \quad k = 1, 2, \dots, m$$

$$x_L \leq x_i \leq x_U \quad i = 1, 2, \dots, n$$

其中,  $X = (x_1, x_2, \dots, x_n)$  为铺层中每个单层铺层的厚度,即为设计变量;  $f(x) = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$  为优化目标函数;  $x_L$  为铺层中单层铺层的最小厚度;  $x_U$  为铺层中单层铺层的最大厚度.

**1.2.3 优化结果** 设置优化迭代次数为 30 次,经优化计算后得出风机叶片各区域铺层厚度的结果如表2所示.

优化结果为各区域铺层厚度分布,可满足风机叶片最大应力处应力最小的要求,参考该表进行风力机叶片复合材料层合板制作和叶片三维模型建模.

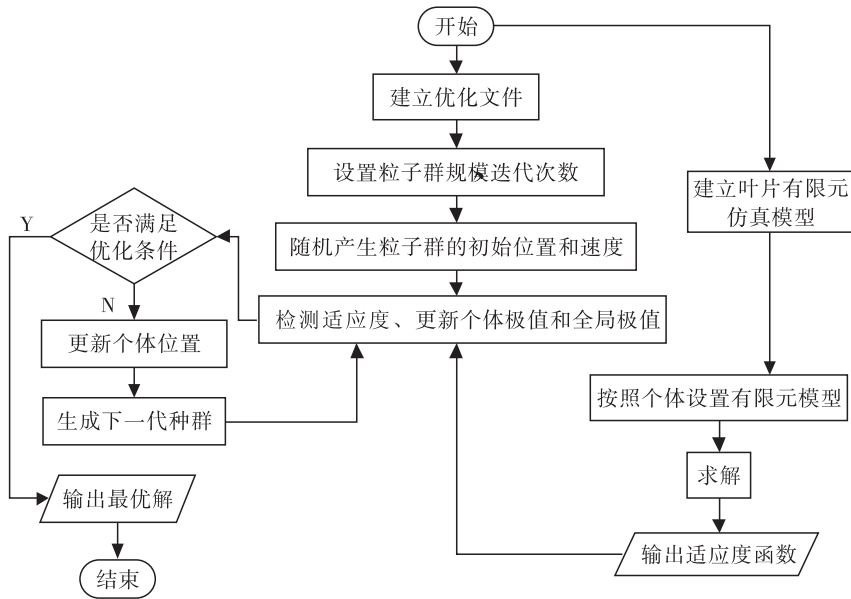


图2 基于粒子群优化算法和有限元方法的风机叶片铺层厚度优化流程图

Fig. 2 Optimal flow chart of layer thickness of the blade based on PSO and FEM

表2 优化后风机叶片各区域铺层厚度

Table 2 Layer thickness in each area after optimization mm

层数	叶根过渡区域	最大弦长区域	其他区域
1	0.408	0.407	0.421
2	0.512	0.406	0.536
3	0.512	0.556	0.536
4	0.408	0.548	0.536
5	0.406	0.439	0.536
6	0.509	0.406	0.397
7	0.508	0.416	0.397
8	0.397	0.561	0.526
9	0.406	0.558	0.548
10	0.501	0.403	0.545
11	0.509	0.416	0.556
12	0.408	0.413	0.432
13	0.406	0.512	0.441
14	0.512	0.538	0.528
15	0.509	0.382	0.539
16	0.408	0.397	0.539
17	0.397	0.389	0.545
18	0.512	0.548	0.432
19	0.512	0.551	0.441
20	0.406	0.404	0.526
21	0.396	0.551	0.547
22	0.512	0.556	0.551
23	0.512	0.407	0.548
24	0.396	0.409	0.431

## 2 优化结果分析

### 2.1 应力与应变结果分析

在额定工况,即额定风速  $v = 12 \text{ m/s}$ , 转速  $n = 19.1 \text{ r/min}$  的条件下,优化前后风机叶片的应力云图对比如图3所示,优化前后位移云图对比如图4所示。

由图3可知,额定工况下,风机叶片优化前的最大应力为  $54.89 \text{ MPa}$ ,优化后的最大应力为  $49.64 \text{ MPa}$ ,比优化前减小了  $5.25 \text{ MPa}$ ,优化幅度达到  $9.6\%$ 。风机叶片最大应力的降低能够有效地增加叶片在循环载荷下的工作时间,增加风机叶片的抗疲劳能力,延长其寿命<sup>[12]</sup>。

由图4可知,风机叶片优化前的最大应变为  $1\ 071.2 \text{ mm}$ ,优化后的最大应变为  $993.2 \text{ mm}$ ,比优化前减小了  $78 \text{ mm}$ ,优化幅度达到  $7.2\%$ ,有效地降低了叶片的最大应变。由于风机工作过程中叶片的应变会影响塔架的稳定性,所以叶片最大应变量的减小能够增加风机整体的稳定性。

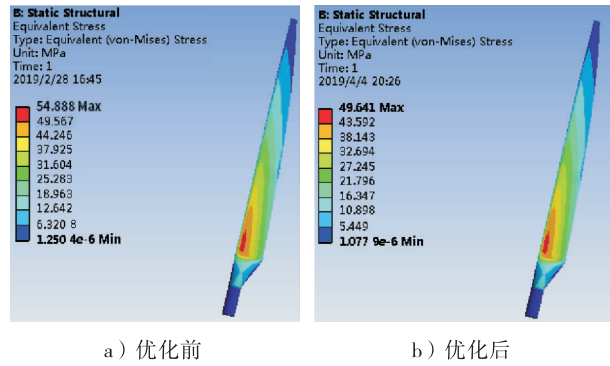


图3 应力云图对比

Fig. 3 Stress cloud map comparison

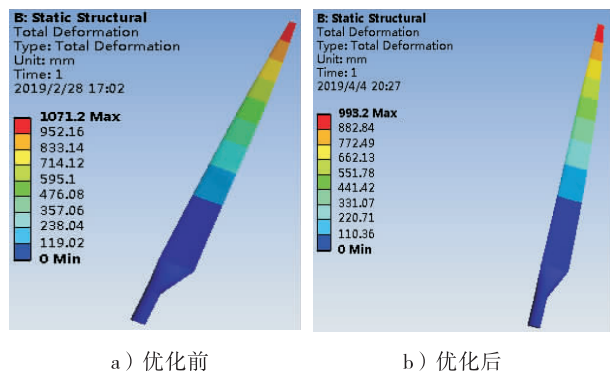


图4 位移云图对比

Fig. 4 Displacement cloud map comparison

## 2.2 叶片振动和稳定性校核

经铺层优化设计后,风机叶片的结构发生了细微的改变,因此,叶片的固有频率也会发生相应的变化,故需要对叶片是否会发生共振进行验证.由优化前的风机叶片的模态分析<sup>[13]</sup>可知,叶片在自由振动下的第一阶模态时,其固有频率最小,因而取其自由振动下的第一阶模态进行验证.优化后风力机叶片的第一阶模态振型图如图5所示.由图5可知,在自由状态下,优化后叶片的第一阶固有频率为0.73 Hz,由于叶片的激振频率为0.318 Hz,优化后叶片的固有频率是其激振频率的2倍以上,因而优化后的叶片不会发生共振,满足了叶片设计的要求.

风机叶片可能发生失稳的区域在叶片的最大弦长处,需要验证优化后叶片是否会发生失

稳.设置叶片在额定状态下进行屈曲分析,优化后风机叶片的第一阶屈曲振型图如图6所示.由图6可知,第一阶屈曲因子为2.79,优化后叶片的屈曲因子均大于1,说明优化后叶片不会发生失稳破坏,满足叶片设计要求.

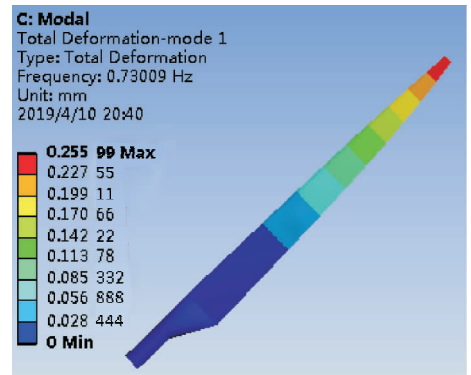


图5 优化后风机叶片的第一阶模态振型图

Fig. 5 First modal analysis of blades after optimization

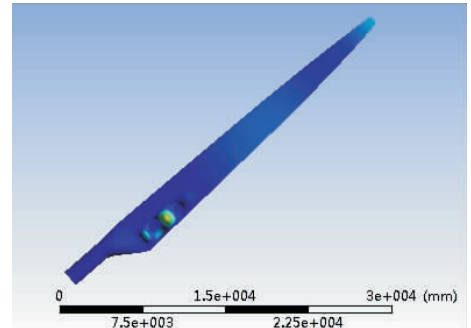


图6 优化后风机叶片的第一阶屈曲振型图

Fig. 6 First buckling analysis of blades after optimization

## 3 结语

本文针对某型号1.5 MW风机叶片距离叶根1/3处的区域所受应力最大、容易引起疲劳破坏的问题,以减小叶片最大应力为目标,基于粒子群优化算法和有限元分析方法对叶片进行铺层厚度优化设计,建立最大应力数学模型,以铺层厚度为设计变量,通过迭代搜索得到最优解.优化后,叶片距离叶根1/3处的最大应力减

小了 5.25 MPa,最大应变减小了 78 mm,且叶片不会发生共振与失稳现象,有效减小了其发生疲劳破坏的可能性,为风力机叶片的设计和制作提供了一定的思路和参考.该方法仅以最大应力为优化目标对铺层厚度进行了优化,后续可以从叶片形状、叶片质量等方面开展铺层优化研究,从而进一步提高风机叶片的整体结构性能.

#### 参考文献:

- [1] 江成生.兆瓦级风电机组叶片疲劳寿命的预测方法研究[D].银川:宁夏大学,2015.
- [2] 解玉平.2 MW 风力发电机叶片的设计建模和疲劳寿命分析[D].烟台:烟台大学,2017.
- [3] 冯消冰,黄海,王伟.大型风机复合材料叶片铺层优化设计[J].玻璃钢/复合材料,2013(3):3.
- [4] 田德,罗涛,林俊杰,等.基于额定载荷的10 MW 海上风电叶片铺层优化[J].太阳能学报,2018,39(8):2195.
- [5] 张龙,贾普荣,王波,等.考虑弯扭耦合效应的复合材料叶片铺层优化方法[J].西北工业大学学报,2018,36(6):1093.
- [6] 张岩,吴水根. MATLAB 优化算法[M].北京:清华大学出版社,2017.
- [7] 朱启晨,陈勇,肖贾光毅.复合材料风扇叶片铺层设计方法研究[J].航空发动机.2018,44(3):49.
- [8] 王慧敏.复合纤维风机叶片铺层结构优化设计及应用[D].呼和浩特:内蒙古工业大学,2014.
- [9] 谢少军.风力机叶片铺层结构的强度特性研究及设计优化[D].杭州:浙江工业大学,2012.
- [10] 赵丹平,徐宝清.风力机设计原理及方法[M].北京:北京大学出版社,2012.
- [11] 丁欣硕. ANSYS Workbench 17.0 有限元分析从入门到精通[M].北京:清华大学出版社,2017.
- [12] REINHARD V. On reliability estimation based on fuzzy lifetime data[J]. Journal of Statistical Planning and Inference,2009,139(5):1750.
- [13] DOMNICA S M, IOAN C, IONUT T. Structural optimization of composite from wind turbine blades with horizontal axis using finite element analysis [J]. Procedia Technology, 2016, 22(22):726.