



引用格式:刘兴丽,赵双丽,肖乃勇,等. 马铃薯蛋白微凝胶对皮克林乳液乳化特性的影响[J]. 轻工学报,2019,34(5):1-9.

中图分类号:TS201.2 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2019.05.001

文章编号:2096-1553(2019)05-0001-09

# 马铃薯蛋白微凝胶对皮克林乳液乳化特性的影响

## Effect of potato protein microgel on emulsifying properties of Pickering emulsion

刘兴丽<sup>1,2</sup>,赵双丽<sup>1,2</sup>,肖乃勇<sup>1,2</sup>,王磊<sup>1</sup>,焦宇晨<sup>1</sup>,张华<sup>1,2</sup>

LIU Xingli<sup>1,2</sup>, ZHAO Shuangli<sup>1,2</sup>, XIAO Naiyong<sup>1,2</sup>, WANG Lei<sup>1</sup>, JIAO Yuchen<sup>1</sup>, ZHANG Hua<sup>1,2</sup>

1. 郑州轻工业大学 食品与生物工程学院,河南 郑州 450001;

2. 河南省食品生产与安全协同创新中心,河南 郑州 450001

1. School of Food and Biological Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;

2. He'nan Collaborative Innovation Center for Food Production and Safety, Zhengzhou 450001, China

### 关键词:

马铃薯蛋白;微凝胶;  
皮克林乳液;乳化  
特性

### Key words:

potato protein;  
microgel; Pickering  
emulsion; emulsifying  
property

**摘要:**将不同质量分数(2%,4%,6%,8%)的马铃薯蛋白制成微凝胶(PPM2, PPM4, PPM6, PPM8),考察微凝胶的粒径、Zeta-电位、荧光特性、乳化活性、乳化稳定性和微观结构,研究马铃薯蛋白微凝胶对皮克林乳液乳化特性的影响。结果表明:随着马铃薯蛋白质量分数的增加,微凝胶颗粒的粒径显著升高(116.31~181.99 nm);PPM2, PPM4, PPM6的Zeta-电位均在30 mV左右,高于对照组;PPM2, PPM4, PPM6的荧光强度高于对照组,而PPM8的荧光强度低于对照组;与对照组相比,微凝胶可显著提高皮克林乳液的乳化活性和乳化稳定性;对照组和所有马铃薯蛋白微凝胶的微观结构表面光滑,对照组的马铃薯蛋白微观结构呈圆球状,而蛋白微凝胶微观结构呈片状聚集,且随着马铃薯蛋白质量分数的增大,聚集单元也越大。

收稿日期:2019-08-31

基金项目:国家自然科学基金青年科学基金项目(31801578)

作者简介:刘兴丽(1987—),女,河南省新乡市人,郑州轻工业大学讲师,博士,主要研究方向为速冻食品加工与安全控制。

通信作者:张华(1975—),男,河南省郑州市人,郑州轻工业大学教授,博士,主要研究方向为速冻食品加工与安全控制。

**Abstract:** Potato protein microgel (PPM2, PPM4, PPM6, PPM8) were prepared at different mass fractions (2%, 4%, 6%, 8%). The particle size, Zeta-potential, fluorescence characteristic, emulsifying activity, emulsion stability and microstructure of of microgel were investigated. The effect of potato protein microgel on the emulsification characteristics of Pickering emulsion was studied. The results showed that the particle size of the microgel particles increased significantly (116.31 ~ 181.99 nm) with the increase of protein fraction during microgel preparation. The Zeta-potentials of PPM2, PPM4 and PPM6 were about 30 mV and higher than that of the control group. The fluorescence intensity of PPM2, PPM4 and PPM6 was higher than that of the control group, while the fluorescence intensity of PPM8 was lower than that of the control group. Compared with the control group, the microgel significantly improved the emulsion activity and emulsion stability of the Pickering emulsion. The microstructure results showed that the surface of the control group and all potato protein microgel were smooth, the control group was spherical, the potato protein microgel was aggregated in a sheet form, and the aggregation unit was larger with the increase of the potato protein mass fraction.

## 0 引言

皮克林乳液(Pickering emulsion)是指由固态粒子作为乳化稳定剂的乳液,这些固态粒子能很好地吸附到油水界面上,从而形成稳定的乳状液<sup>[1]</sup>.传统乳液在生产过程中需要添加无机高分子类型的表面活性剂来提高其稳定性,而皮克林乳液中的稳定剂可以用天然生物来源的物质代替,如蛋白质、多糖、脂质等<sup>[2]</sup>.近年来,由于消费者对绿色食品的关注逐渐增多,研究者更倾向于利用生物来源的物质来稳定乳液,以增加食品乳液的安全性,这已成为食品领域的研究热点.

蛋白微凝胶是一种具有三维交联网状结构的胶体颗粒,由高度溶胀的交联聚合物通过共价键或其他作用力聚合而成<sup>[3]</sup>.微凝胶具有两亲性,绝大多数的微凝胶都具有表面活性,能够提高食品乳化体系的稳定性.当聚合物内部的拓扑网络结构与其他吸附颗粒发生相互作用时,微凝胶颗粒会发生重排和变形,在界面形成结实的界面膜,降低油水界面的张力,从而提高乳液稳定性<sup>[4-6]</sup>.但是,微凝胶的乳化特性易受到环境因素的影响,依赖于微凝胶的微观结构<sup>[7]</sup>.N. F. N. Silva 等<sup>[8]</sup>研究发现,使用天然交联剂京尼平可以与酪蛋白交联形成微凝胶,且其具有较好的乳化稳定性.M. Destribats 等<sup>[9]</sup>在

较大 pH 值和离子强度范围内将乳清蛋白微凝胶应用于以甘油三酯为主要油相的油包水乳状液中,发现微凝胶可提高乳状液的稳定性.L. Zimmerer 等<sup>[10]</sup>在 pH 值为 4.8 时,用  $\beta$ -乳球蛋白和高甲氧基果胶混合形成微凝胶,发现凝胶微粒可以增强乳状液的稳定性.C. Schmitt 等<sup>[11]</sup>通过控制热处理条件制备的乳清分离蛋白微凝胶在等电点处原位聚集,能使气泡的歧化反应明显降低,从而有效地提高乳化稳定性.目前,提高乳液稳定性的研究主要集中在动物蛋白微凝胶,而植物蛋白微凝胶的研究则相对较少.

马铃薯属于茄科一年生的草本植物,是全球公认并由联合国确认的人类第四大重要的粮食作物<sup>[12]</sup>,仅次于小麦、稻谷和玉米.研究表明<sup>[13]</sup>,马铃薯容易被人体消化、吸收,且马铃薯的蛋白质具有很高的营养价值,相当于鸡蛋的蛋白质所具有的营养成分.基于此,本文拟研究不同质量分数的马铃薯蛋白对微凝胶的颗粒特性、乳化特性和微观结构的影响,阐明由不同质量分数的马铃薯蛋白制备的微凝胶对皮克林乳液的乳化活性、乳化稳定性的影响规律,以期为马铃薯蛋白的功能性研究提供理论依据.

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 实验材料

马铃薯蛋白粉(蛋白含量 90.01%),兰州

沃特莱斯生物科技有限公司产;  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , 天津市大茂化学试剂厂产;  $\text{HCl}$ , 洛阳昊华化学试剂有限公司产; 十二烷基硫酸钠, 天津市风船化学试剂科技有限公司产. 以上试剂均为分析纯.

## 1.2 实验仪器与设备

AL204 分析天平, FE20 Plus pH 测量计, 上海梅特勒-托利多仪器有限公司产; LGJ-10 真空冷冻干燥机, 河南兄弟仪器设备有限公司产; UV-1100 紫外分光光度计, 上海美谱达仪器有限公司产; FA25 均质器, 上海弗鲁克科技发展有限公司产; F-7000 荧光分光光度计, 日本日立公司产; TG16-WS 离心机, 湖南湘仪实验室仪器开发有限公司产; MS7-H550-Pro 磁力搅拌器, 北京大龙兴创实验仪器有限公司产; DFT-100 粉碎机, 上海麦尚科学仪器有限公司产; Vortex-2 旋涡震荡器, 上海沪析实业有限公司产; DZKW-4 恒温水浴锅, 北京中兴伟业仪器有限公司产; Nano-ZS 激光纳米粒度仪, 美国马尔文公司产; Turbiscan Lab 稳定性分析仪, 法国 Formulaction 公司产; JSM-7100F 场发射扫描电镜, 日本电子公司产.

## 1.3 实验方法

**1.3.1 不同质量分数的马铃薯蛋白微凝胶的制备** 用不同质量分数(2%, 4%, 6%, 8%)的马铃薯蛋白制备微凝胶, 分别标记为 PPM2, PPM4, PPM6, PPM8, 以未处理的马铃薯蛋白作为对照. 将马铃薯蛋白称重后, 用磁力搅拌器搅拌约 4 h, 使蛋白与水充分水合, 用 0.1 mol/L 的  $\text{HCl}$  溶液调节其 pH 值为 7.0, 于 90 °C 条件下加热 30 min 后立即放入冰水浴, 冷却至室温. 将冷却的溶液于 3000 r/min 条件下离心 30 min, 除去不溶性沉淀, 取上清液, 再将上清液于 5000 r/min 条件下离心 30 min, 取上清液冷冻干燥, 即得实验用微凝胶. 于 4 °C 条件下储存备用.

**1.3.2 微凝胶粒径、Zeta-电位的测定** 根据

丁徐哲等<sup>[14]</sup>的方法, 并加以改进来进行测定. 分别将微凝胶和对照组样品分散在 0.1 mol/L, pH = 7 的磷酸盐缓冲溶液中, 配制成质量分数为 0.05% 的溶液. 使用激光纳米粒度仪测定样品溶液的平均表观流体力学粒径和 Zeta-电位, 测试温度 25 °C, 平衡时间 120 s.

**1.3.3 微凝胶荧光光谱的测定** 根据孙莹等<sup>[15]</sup>的方法, 并加以改进来进行测定. 分别将微凝胶和对照组样品分散在 0.1 mol/L, pH = 7 的磷酸盐缓冲溶液中, 配制成质量浓度为 1 mg/mL 的溶液. 使用荧光分光光度计测定样品溶液的荧光光谱, 激发波长为 290 nm, 发射波长的范围为 300 ~ 420 nm, 设置发射和激发波长的狭缝为 2.5 nm.

**1.3.4 皮克林乳液乳化活性的测定** 配制质量浓度为 0.001 g/mL 的蛋白微凝胶溶液, 取 7.5 mL 该溶液, 加入 2.5 mL 大豆油, 用高速分散均质机于 19 000 r/min 条件下均质 120 s, 得到新鲜的皮克林乳液.

乳化活性的测定参照崔珊珊等<sup>[16]</sup>的方法, 并加以改进. 皮克林乳液经乳化均质后, 立即从底部吸取 20  $\mu\text{L}$  乳液, 加入到 5 mL 质量分数为 0.1% 的 SDS 溶液中, 漩涡震荡 5 s, 用紫外分光光度计在 500 nm 处测吸光度值  $A_0$ . 均质后的皮克林乳液在室温静置 10 min 后, 从底部吸取 20  $\mu\text{L}$  乳液, 加入到 5 mL 质量分数为 0.1% 的 SDS 溶液中, 用紫外分光光度计在 500 nm 处测吸光度值  $A_{10}$ .

乳化活性的计算公式为

$$\text{乳化活性} = \frac{2 \times 2.203 \times A_0 \times 250}{c \times L \times (1 - \varphi) \times 10\,000}$$

式中,  $A_0$  表示 500 nm 处的吸光度值,  $c$  表示蛋白微凝胶的质量浓度/(g · mL<sup>-1</sup>), 比色皿厚度  $L = 1$  cm,  $\varphi$  表示油相的体积分数.

**1.3.5 皮克林乳液乳化稳定性的测定** 采用与 1.3.4 相同的皮克林乳液制备方法和吸光度

值测定方法,乳化稳定性的计算公式为

$$\text{乳化稳定性} = \frac{A_0}{A_0 - A_{10}} \times 10$$

式中,  $A_0$  和  $A_{10}$  分别表示皮克林乳液静置 0 min 和 10 min 后的吸光度值。

相较于上述传统的皮克林乳液乳化稳定性的测定方法,多重光散射法可以更为直观地观察到皮克林乳液聚集、絮凝、沉降、浮油等失稳现象. 根据许朵霞等<sup>[17]</sup>的方法,利用多重光散射原理,采用稳定性分析仪对皮克林乳液的乳化稳定性进行分析. 红外光源的波长为 880 nm,温度控制在  $(25 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ ,在 60 min 内连续扫描样品,获得透射光和背散射光信号对样品高度的函数曲线图. 实验选用稳定性动力学指数 ( $\Delta BS$  值和  $TSI$  值) 作为评价皮克林乳液乳化稳定性的指标. 其中,  $\Delta BS$  表示背散射光相对值,  $\Delta BS$  绝对值越小,表明皮克林乳液的乳化稳定性越好;而多重不稳定现象对光强度变化的综合作用可以用  $TSI$  来表征,  $TSI$  越大,表明皮克林乳液越不稳定。

**1.3.6 蛋白微凝胶微观结构的测定** 采用场发射扫描电镜观察蛋白微凝胶的微观结构. 将干燥后的待测样品均匀分散于贴有导电双面胶的样品台上,在离子溅射镀膜仪中镀金处理后,观察样品颗粒形貌,工作电压为 10 kV,放大倍数为 2000.

## 1.4 数据处理与分析

所有实验均重复 3 次,取平均值,数据记录为(平均值  $\pm$  标准偏差). 采用 SPSS 24.0 和 Excel 2007 软件进行数据分析和作图. 单因素方差分析中,  $P < 0.05$  即为差异显著,  $P > 0.05$  为差异不显著。

## 2 结果与分析

### 2.1 不同质量分数的马铃薯蛋白对微凝胶颗粒粒径的影响

表 1 为不同质量分数的马铃薯蛋白微凝胶

颗粒的粒径分布和分散系数结果. 由表 1 可知,与对照组相比,不同质量分数的马铃薯蛋白微凝胶的颗粒粒径(116.31 ~ 181.99 nm)均小于对照组的颗粒粒径(298.30 nm),且随着质量分数的增大,微凝胶的颗粒粒径有增大的趋势. 这可能是因为随着马铃薯蛋白质量分数的增大,蛋白质分子间的空间距离降低,颗粒间的相互作用增加,然而,最终微凝胶颗粒的大小还取决于蛋白质分子之间斥力与吸引力的平衡<sup>[18]</sup>.

分散系数表示聚合物的分散性,数值越小表明粒径的分布越均匀. 由表 1 可知,由不同质量分数的马铃薯蛋白制备的微凝胶颗粒,分散系数变化较为不显著;对照组和质量分数为 6% 的马铃薯蛋白制备的微凝胶 PPM6 分散系数较大,均达到了 0.46;而由质量分数为 2% 的马铃薯蛋白制备的微凝胶 PPM2 分散系数较低,为 0.33,表明由质量分数为 2% 的马铃薯蛋白制备的微凝胶样品的粒径分布较为均一。

### 2.2 不同质量分数的马铃薯蛋白对微凝胶颗粒 Zeta - 电位的影响

图 1 为不同质量分数的马铃薯蛋白对微凝胶颗粒电位的影响. 用 Zeta - 电位来表征蛋白质分子表面的电荷, Zeta - 电位的绝对值大于 30 mV,有利于微凝胶颗粒的稳定悬浮<sup>[18]</sup>. 与对照组的 Zeta - 电位相比, PPM2, PPM4, PPM6 的

表 1 不同质量分数的马铃薯蛋白微凝胶颗粒的粒径分布和分散系数结果

Table 1 Particle size distribution and dispersion coefficient results of potato protein microgel particles with different mass fractions

样品	粒径/nm	分散系数
对照组	298.30 $\pm$ 10.98 <sup>a</sup>	0.46 $\pm$ 0.01 <sup>a</sup>
PPM2	116.31 $\pm$ 0.42 <sup>d</sup>	0.33 $\pm$ 0.02 <sup>b</sup>
PPM4	136.43 $\pm$ 6.15 <sup>e</sup>	0.41 $\pm$ 0.03 <sup>a</sup>
PPM6	129.22 $\pm$ 0.69 <sup>e</sup>	0.46 $\pm$ 0.01 <sup>a</sup>
PPM8	181.99 $\pm$ 5.49 <sup>b</sup>	0.42 $\pm$ 0.01 <sup>a</sup>

注:肩标字母相同表示数值之间不具有显著性差异 ( $P > 0.05$ );肩标字母不同表示数值之间具有显著性差异 ( $P < 0.05$ )

Zeta - 电位均在 30 mV 左右,高于未处理的马铃薯蛋白. 经过热处理的蛋白质的二级或三级结构易于发生转变,导致更多带电的氨基酸暴露在分子表面,引起 Zeta - 电位的变化. 较高的表面电荷引起较强的静电排斥,将有助于提高蛋白质微凝胶在悬浮液中的稳定性. 而 PPM8 的 Zeta - 电位较低,这与常翠华<sup>[19]</sup>的研究结果一致. 这可能是因为随着马铃薯蛋白质量分数的增大,蛋白质聚集程度增加,粒子表面带电荷肽段发生结构重排,从而影响颗粒最终的内部、界面结构.

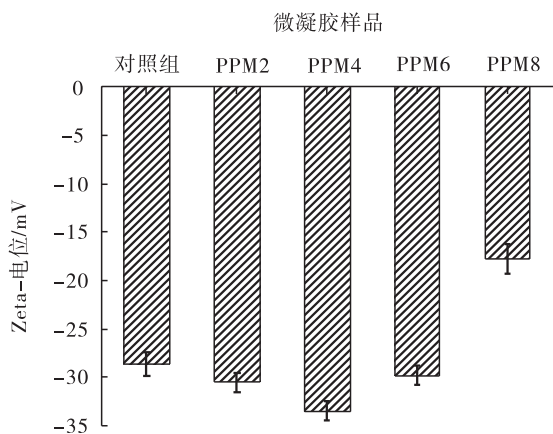


图1 不同质量分数的马铃薯蛋白对微凝胶颗粒 Zeta - 电位的影响

Fig. 1 The effect of potato protein with different mass fractions on the Zeta-potential of microgel particle

### 2.3 不同质量分数的马铃薯蛋白对微凝胶颗粒荧光特性的影响

蛋白质分子中的酪氨酸、色氨酸和苯丙氨酸可以发出荧光,蛋白质中氨基酸的荧光通常在 290 nm 或更长的波长上被激发. 图 2 为不同质量分数的马铃薯蛋白对微凝胶颗粒荧光特性的影响. 与对照组相比,PPM2, PPM4, PPM6 的荧光强度显著高于对照组马铃薯蛋白. 这可能是因为加热导致了马铃薯蛋白结构逐渐展开,酪氨酸、色氨酸和苯丙氨酸残基暴露在溶剂中,使得荧光强度增加,这与马爽<sup>[20]</sup>的研究结果一致. PPM8 的荧光强度有降低的趋势,这可能是

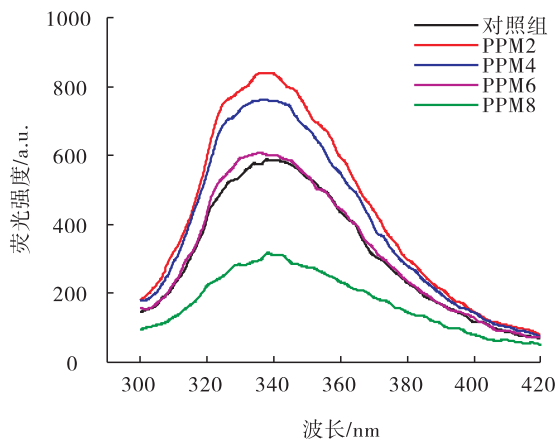


图2 不同质量分数的马铃薯蛋白对微凝胶颗粒荧光特性的影响

Fig. 2 The effects of potato protein with different mass fractions on the fluorescence characteristics of microgel particles

由于在加热制备微凝胶的过程中,加热导致蛋白聚集,具有荧光特性的氨基酸被隐藏起来,从而使得微凝胶荧光强度降低.

### 2.4 不同质量分数的马铃薯蛋白微凝胶对皮克林乳液乳化活性的影响

不同质量分数的马铃薯蛋白微凝胶对皮克林乳液乳化活性的影响情况如图 3 所示. 与对照组相比,马铃薯蛋白微凝胶(尤其是 PPM6)能够使皮克林乳液乳化活性显著增加( $P < 0.05$ ). PPM8 的乳化活性略有降低,但影响并不显著( $P > 0.05$ ). 这可能是因为由低质量分数的马铃薯蛋白制备的微凝胶能够使蛋白质部分展开,分子的柔顺性增加,利于皮克林乳液乳化活性的改善. 然而,由高质量分数的马铃薯蛋白制备的微凝胶会出现蛋白质的聚集,使微凝胶的粒径增加,降低皮克林乳液的乳化活性,也可能是因为热处理影响蛋白质的表面疏水性,进而影响其乳化性能<sup>[21]</sup>.

### 2.5 不同质量分数的马铃薯蛋白微凝胶对皮克林乳液乳化稳定性的影响

不同质量分数的马铃薯蛋白微凝胶对皮克

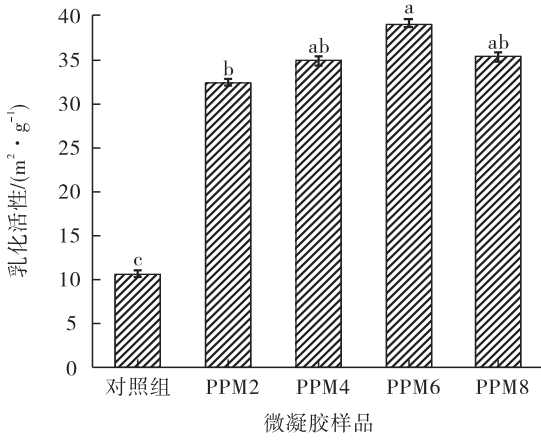


图3 不同质量分数的马铃薯蛋白微凝胶对皮克林乳液乳化活性的影响

Fig. 3 The effect of potato protein microgel with different mass fractions on the emulsification activity of Pickering emulsion

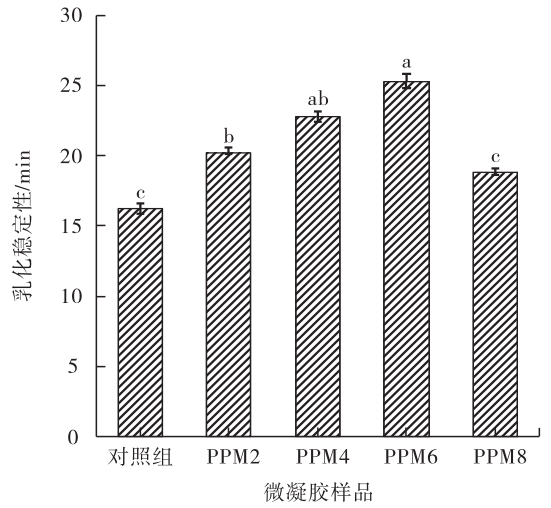


图4 不同质量分数的马铃薯蛋白微凝胶对皮克林乳液乳化稳定性的影响

Fig. 4 The effect of potato protein microgel with different mass fractions on the emulsification stability of Pickering emulsion

林乳液乳化稳定性的影响如图4所示. 由图4可知,皮克林乳液的乳化稳定性与乳化活性的趋势基本一致. 与对照组相比,微凝胶颗粒可显著提高皮克林乳液的乳化稳定性,皮克林乳液的乳化稳定性结果为 PPM6 > PPM4 > PPM8 > PPM2 > 对照组. 这可能是因为马铃薯蛋白经过

加热之后内部复杂结构舒展开,疏水性氨基酸暴露在分子外面,增加了分散相接触的面积,更有利于样品在油水界面的吸附,增强乳液的稳定性,这与潘成磊等<sup>[22]</sup>的研究结果一致.

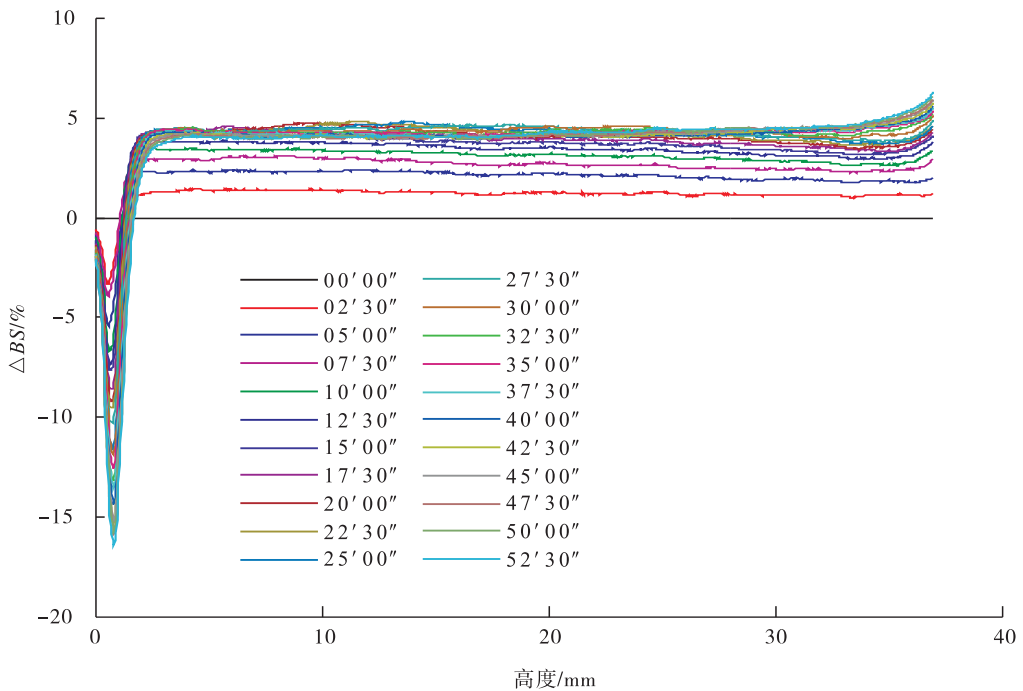


图5 马铃薯蛋白微凝胶对ΔBS值的影响

Fig. 5 The effect of potato protein microgel on ΔBS value

采用多重光散射法研究马铃薯蛋白微凝胶对  $\Delta BS$  值和  $TSI$  值的影响,结果分别如图 5 和图 6 所示. 由图 5 可知,马铃薯蛋白、马铃薯蛋白微凝胶样品制备的皮克林乳液样品顶部和底部均发生变化,底部的  $\Delta BS$  值降低,表明底部出现澄清层;顶部和中部的  $\Delta BS$  增加,表明顶部和中部出现乳析层,粒子有向上迁移的趋势. 这表明本实验制备的皮克林乳液有上浮的现象. 这可能是因为皮克林乳液是不稳定体系,随着贮藏时间的延长会出现絮凝、聚集、沉淀、上浮等现象.

由图 6 可知,在开始 1000 s 左右时,皮克林乳液的  $TSI$  值变化较大,之后趋于稳定,这与传统方法测定的乳液在 20 min 左右趋于稳定的结果一致. 皮克林乳液的乳化稳定性结果为  $PPM2 \approx PPM4 > PPM8 > PPM6 >$  对照组,该结果与前文通过传统方法得到的皮克林乳液的乳化稳定性结果不相同,但与 K. L. Wang 等<sup>[23]</sup>的研究结果一致. 这可能是因为利用传统方法测试皮克林乳液的乳化稳定性时,用肉眼观察并记录下来的只是起沫造成的乳化液滴的上升,

但絮凝和凝聚也是影响皮克林乳液乳化稳定性的因素之一. 而利用多重光散射法记录和计算的不仅是乳化,还有絮凝和聚结. 因此,传统方法得出的结果可能与多重光散射法的评价结果不同,皮克林乳液的乳化稳定性评价方法还需要根据项目的实际需要进行选择.

## 2.6 马铃薯蛋白微凝胶的微观结构分析结果

不同质量分数的马铃薯蛋白微凝胶的微观结构见图 7. 从图 7 可以看出,对照组的马铃薯

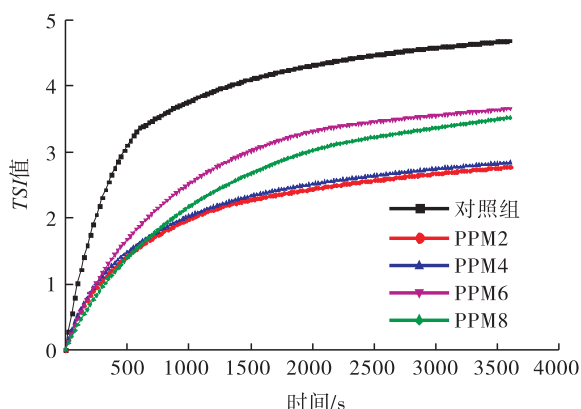


图 6 马铃薯蛋白微凝胶对  $TSI$  值的影响

Fig. 6 The effect of potato protein microgel on  $TSI$  value

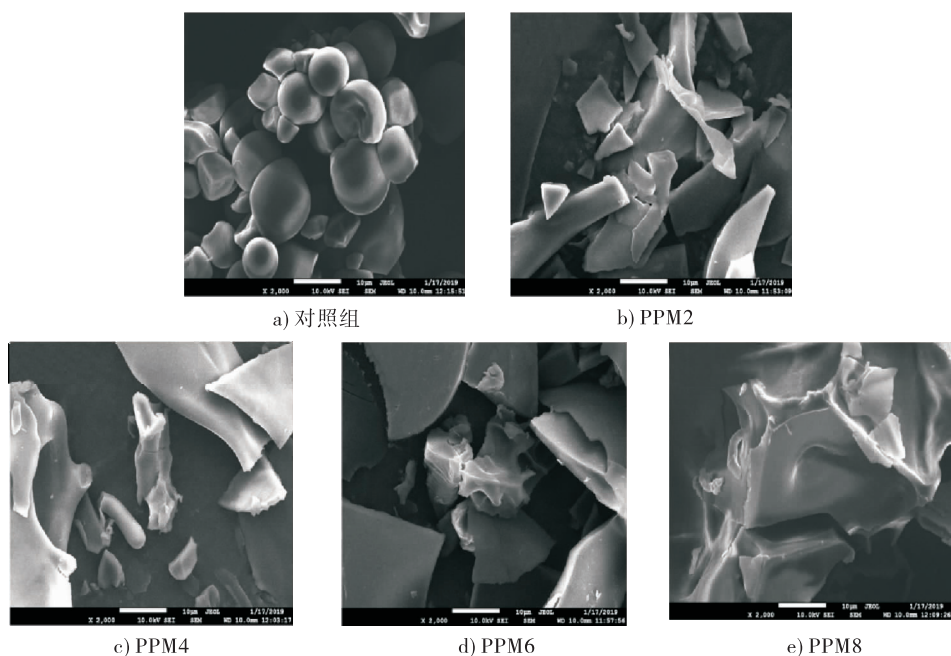


图 7 不同质量分数马铃薯蛋白微凝胶的 SEM 图

Fig. 7 The SEM image of potato protein microgel with different mass fractions

蛋白呈圆球状,而蛋白微凝胶呈片状聚集.对照组和所有蛋白微凝胶的表面光滑,由连接良好的蛋白质分子组成.这与常翠华<sup>[19]</sup>的研究结果相近,在远离等电点时形成表面光滑的蛋白微凝胶.随着马铃薯蛋白质量分数的增大,逐渐形成大的聚集单元,尤其是当马铃薯蛋白质量分数为8%时.这可能是因为随着马铃薯蛋白质量分数的增大,蛋白质分子相互作用力增强,从而形成大分子的聚集.

### 3 结论

本文将不同质量分数的马铃薯蛋白制备成微凝胶,分别考察微凝胶的粒径、Zeta - 电位、荧光特性、乳化活性、乳化稳定性和微观结构,研究马铃薯蛋白微凝胶对皮克林乳液乳化特性的影响.结果表明:随着马铃薯蛋白质量分数的增大,微凝胶颗粒的粒径显著升高(116.31 ~ 181.99 nm);PPM2,PPM4,PPM6的Zeta - 电位均在30 mV左右,高于对照组;PPM2,PPM4,PPM6的荧光强度高于对照组,而PPM8的荧光强度低于对照组;与对照组相比,微凝胶可显著提高皮克林乳液的乳化活性和乳化稳定性,利用传统方法测定的皮克林乳液的乳化稳定性结果为PPM6 > PPM4 > PPM8 > PPM2 > 对照组,而利用多重光散射法测得皮克林乳液的乳化稳定性结果为PPM2 ≈ PPM4 > PPM8 > PPM6 > 对照组;对照组和所有蛋白微凝胶的微观结构表面光滑,对照组的马铃薯蛋白微观结构呈圆球状,而蛋白微凝胶微观结构呈片状聚集,且随着马铃薯蛋白的质量分数的增大,聚集单元也越大.本文为研究蛋白微凝胶对皮克林乳液的影响机制提供了一定的理论依据.

### 参考文献:

- [1] 张亚珍,熊文飞,裴亚琼,等.盐离子对花生粕分离蛋白纳米粒子及其稳定皮克林乳液特性的影响[J/OL].食品科学:(2018-09-10)[2018-12-17].<http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20181214.1348.008.html>.
- [2] 朱雨晴,刘伟,陈兴,等.食品级皮克林乳液的稳定机制及稳定性研究进展[J].食品工业科技,2018,39(7):315.
- [3] 姜帅,李媛媛,赵畅,等.微凝胶在食品中的应用及研究进展[J].食品工业科技,2016,37(22):365.
- [4] MÜLLER C B, RICHTER W. Sealed and temperature-controlled sample cell for inverted and confocal microscopes and fluorescence correlation spectroscopy [J]. Colloid & Polymer Science, 2008, 286(11):1215.
- [5] QUP, BOUCHOUX A, GÉSAN-GUIZIOU G. On the cohesive properties of casein micelles in dense systems [J]. Food Hydrocolloids, 2015, 43(28):753.
- [6] NICOLAI T. Formation and functionality of self-assembled whey protein microgels [J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2016, 137:32.
- [7] SEMENOVA M. Protein-polysaccharide associative interactions in the design of tailor-made colloidal particles [J]. Current Opinion in Colloid and Interface Science, 2017, 28(2):15.
- [8] SILVA N F N, SAINT-JALMES A, DE CARVALHO AF, et al. Development of casein microgels from cross-linking of casein micelles by genipin [J]. Langmuir, 2014, 30(34):10167.
- [9] DESTRI BATS M, ROUVET M, GEHIN-DELVAL C, et al. Emulsions stabilised by whey protein microgel particles: Towards food-grade Pickering emulsions [J]. Soft Matter, 2014, 10(36):6941.
- [10] ZIMMERER L, JONES O G. Emulsification capacity of microgels assembled from  $\beta$ -Lactoglobulin and pectin [J]. Food Biophysics, 2014,



- 9(3):229.
- [11] SCHMITT C, BOVAY C, ROUVET M. Bulk self-aggregation drives foam stabilization properties of whey protein microgels [J]. *Food Hydrocolloids*, 2014, 42(6):139.
- [12] 康亚武. 马铃薯 22-kD 球蛋白的分离纯化及其结构测定的研究 [D]. 长春:吉林农业大学, 2011.
- [13] 马莺. 马铃薯加工业的现状与发展前景 [J]. *中国马铃薯*, 2001, 15(2):123.
- [14] 丁徐哲. 植物蛋白与大豆多糖纳米凝胶的制备及其应用研究 [D]. 上海:复旦大学, 2013.
- [15] 孙莹, 魏冬旭, 姚春艳, 等. 不同处理条件对马铃薯糖蛋白 Patatin 构象的影响研究 [J]. *食品工业科技*, 2017, 38(17):80.
- [16] 崔珊珊, 木泰华, 孙红男, 等. 超高压下酶解处理对甘薯蛋白乳化特性的影响 [J]. *核农学报*, 2016, 30(6):1117.
- [17] 许朵霞, 包亚妮, 闫冰, 等. 乳清分离蛋白与壳聚糖美拉德反应初级阶段产物乳化性研究 [J]. *食品科学*, 2012, 33(7):16.
- [18] 谢晶晶. 大豆分离蛋白与甜菜果胶的静电复合研究及应用 [D]. 武汉:湖北工业大学, 2013.
- [19] 常翠华. 蛋清蛋白界面吸附、聚集行为及应用特性研究 [D]. 无锡:江南大学, 2018.
- [20] 马爽. 高强度超声对乳清蛋白的结构及功能特性的影响研究 [D]. 长春:吉林大学, 2018.
- [21] CHANDRAPALA J, ZISU B, KENTISH S, et al. The effects of high-intensity ultrasound on the structural and functional properties of  $\alpha$ -Lactalbumin,  $\beta$ -Lactoglobulin and their mixtures [J]. *Food Research International*, 2012, 48(2):940.
- [22] 潘成磊, 丁景, 董唯, 等. 热处理温度对猪肝水溶性蛋白乳化性质的影响 [J]. *食品与发酵工业*, 2019, 6(2):1.
- [23] WANG K L, LI G, ZHANG B. Opposite results of emulsion stability evaluated by the TSI and the phase separation proportion [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, 56(34):235.



引用格式:王宏伟,肖乃勇,马颖. 超声处理时间对小麦淀粉聚集态结构及理化性能的影响[J]. 轻工学报,2019,34(5):10-19.

中图分类号:TS254.9 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2019.05.002

文章编号:2096-1553(2019)05-0010-10

# 超声处理时间 对小麦淀粉聚集态结构及理化性能的影响

## Effect of ultrasonic treatment time on aggregation structure and physicochemical properties of wheat starch

王宏伟,肖乃勇,马颖

WANG Hongwei, XIAO Naiyong, MA Ying

郑州轻工业大学 食品与生物工程学院,河南 郑州 450001

School of Food and Biological Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China

### 关键词:

超声处理;小麦淀粉;  
聚集态结构;理化  
性能

### Key words:

ultrasonic treatment;  
wheat starch; aggrega-  
tion structure; physico-  
chemical properties

**摘要:**以小麦淀粉为研究对象,分别对其进行不同时长(0 min, 10 min, 20 min, 30 min)的超声波处理,研究超声处理时长对小麦淀粉聚集态结构、溶解度、膨胀度、糊化特性和流变特性的影响. 结果表明:超声处理破坏了小麦淀粉的颗粒结构、结晶结构、短程有序化结构,导致小麦淀粉聚集态结构的无序化程度加深,且随着超声处理时间的延长,无序化程度加深趋势愈加明显;由于超声处理对淀粉聚集态结构的破坏,所以小麦淀粉随着超声处理时间的延长,其溶解度、膨胀度、峰值黏度、最终黏度和回生值有所提高,但崩解值有所降低,淀粉糊的凝胶强度减弱.

收稿日期:2019-07-14

基金项目:国家自然科学基金青年科学基金项目(31801578);河南省教育厅项目(19B550009)

作者简介:王宏伟(1988—),男,河南省周口市人,郑州轻工业大学讲师,博士,主要研究方向为淀粉及变性淀粉结构、性质和应用.

**Abstract:** Wheat starch was used as the research object, and ultrasonic treatment was carried out at different times (0 min, 10 min, 20 min, 30 min) so as to investigate the effect of ultrasonic treatment on its aggregation structure, solubility, swelling degree, pasting properties and rheological properties. The results showed that ultrasonic treatment disrupted the granular structure, crystalline structure and short-range ordered structure of wheat starch, inducing the amorphization of starch aggregation structure were deeper. And these transformations were more obvious with the increase of ultrasound time. Moreover, due to the destruction of starch aggregation structure, the solubility, swelling degree, peak viscosity, final viscosity and setback value increased, but the disintegration value reduced and the rigidity of starch gel decreased.

## 0 引言

随着经济发展和生活水平的提高,以小麦粉为原料的各种传统食品、精制食品、速冻食品和营养健康食品的生产量急速增长,致使小麦粉的应用范围不断扩大,与之相应的小麦粉的相关研究也不断深入。淀粉作为小麦粉的主要组分(质量分数 > 67%),其结构和理化性能的变化会显著影响小麦粉的品质和应用。小麦原淀粉由于自身理化性能不理想,存在抗剪切能力较弱、耐酸性较差、热稳定性较低、凝沉性较高等不足,其应用范围受到了一定的限制<sup>[1]</sup>。小麦淀粉由直链淀粉和支链淀粉组成,这两种葡萄糖高分子聚合物在淀粉颗粒内部不同尺度水平上以氢键作用排列,形成涵盖短程有序结构、结晶结构、层状结构、生长环和颗粒结构的淀粉聚集态结构<sup>[2-3]</sup>。淀粉的聚集态结构与其理化性能密切相关,并决定了淀粉在功能性食品辅料等领域的应用情况。

超声处理作为一种对淀粉进行物理改性的手段,是指在物质介质中,利用超声波( $2 \times 10^4 \sim 5 \times 10^9$  Hz)使介质粒子产生机械振动、进而引起与淀粉的相互作用的一种新型物理加工技术<sup>[4-5]</sup>。其基本原理为:通过机械效应、空化作用、热效应、化学效应等,促进淀粉分子链段的运动,在破坏淀粉颗粒中原有氢键结构和双螺旋结构的同时,形成新的氢键和有序化结构,通过影响淀粉的聚集态结构来调控淀粉的理化

性能<sup>[6-7]</sup>。超声处理具有环保、高效、安全、能耗低等优势,这种清洁生产和绿色制造的方法有望成为淀粉类食品深加工与精准创制的重要手段之一。

近年来,通过超声处理修饰淀粉结构进而调控其理化性能的研究逐渐引起了国内外业界的关注。M. Sujka 等<sup>[8]</sup>在研究超声处理(20 kHz, 170 W 处理 3 min)前后马铃薯淀粉、玉米淀粉、大米淀粉的颗粒形貌变化时发现,超声处理更容易破坏马铃薯淀粉和小麦淀粉颗粒表面,使其呈现较多的凹陷和裂纹。Q. Huang 等<sup>[9]</sup>和闫巧珍等<sup>[10]</sup>在研究超声处理前后淀粉的结晶形态和相对结晶度大小时发现,淀粉的相对结晶度有可能增大,也有可能降低,这取决于超声处理条件的变化。然而,尽管有超声处理影响淀粉结构和理化性能的研究,但有关超声处理作用于小麦淀粉的研究,特别是超声处理对小麦淀粉聚集态结构和理化性能影响的系统性研究相对较少,不利于充分利用超声场手段从多尺度结构水平调控淀粉的理化性能。鉴于此,为了明晰超声处理时间对小麦淀粉聚集态结构变化与其理化性能之间的关系,掌握超声处理调控小麦淀粉聚集态结构和理化性能的技术特性,本文系统研究并初步总结超声处理时间对小麦淀粉聚集态结构和理化性能的影响规律,以期利用超声场手段从多尺度结构水平调控淀粉的理化性能提供理论参考和现实指导。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

小麦面粉, 郑州金苑面业有限公司产; NaOH, AR级, 国药集团化学试剂有限公司产。

### 1.2 仪器与设备

VCX750型超声破碎仪, 美国 Sonics & Materials 公司产; S3500型激光粒度分析仪, 美国 Microtrac 有限公司产; D8 advance 型 X-射线衍射仪, Vertex 70 型傅里叶红外光谱仪, 德国 Bruker 公司产; BWS465-785S 型便携式拉曼光谱仪, 美国 Bwtek 公司产; RVA4500 型快速黏度测定仪, 澳大利亚波通仪器有限公司产; Discovery 型流变仪, 美国 TA 仪器公司产; TG16-WS 型台式高速离心机, 湖南湘仪实验室仪器开发公司产。

### 1.3 实验方法

**1.3.1 小麦淀粉的提取** 小麦淀粉的提取参考 C. Massaux 等<sup>[11]</sup>的方法, 并稍加改进。首先, 将小麦面粉和蒸馏水混合 ( $m$ (小麦面粉):  $m$ (蒸馏水) = 60:1) 并捏成团, 静置 30 min, 使面筋蛋白充分吸水膨胀。分批次添加适量的蒸馏水揉洗面团直至透明, 过 150 目筛, 去除面筋蛋白和纤维, 获得淀粉乳。将淀粉乳于 3000 r/min 条件下离心 20 min, 获得淀粉乳沉淀, 随之加入 3 倍体积的质量分数为 0.2% 的 NaOH 溶液, 于 4 °C 条件下静置 24 h, 弃掉上清液, 于 3000 r/min 条件下离心 20 min, 弃去上清液与黄褐色沉淀物。上述步骤重复 3 次。最后, 将淀粉溶液洗至 pH 为 7, 抽滤, 于 45 °C 条件下干燥 24 h, 粉碎并过 100 目筛, 即得实验用小麦淀粉。

**1.3.2 小麦淀粉的超声处理** 依据胡爱军等<sup>[12]</sup>的方法进行处理。称取 12 g 干基小麦淀粉, 加入蒸馏水, 配制成质量分数为 6% 的淀粉乳溶液样品, 搅拌均匀, 放置于超声细胞破碎仪

中对其进行超声处理。设置超声处理条件为: 频率 20 kHz, 功率 300 W, 超声 2 s, 间隔 4 s, 温度 35 °C。按此方法对淀粉乳溶液样品分别处理 0 min, 10 min, 20 min 和 30 min, 当温度接近设定温度时, 取出淀粉乳溶液样品搅拌, 冷却至室温时再继续上述条件的超声处理。将超声处理后的淀粉乳溶液样品在 4500 r/min 条件下离心 20 min, 弃去上清液, 将沉淀物置于平板中, 放入 45 °C 热风干燥箱干燥 24 h 后取出, 粉碎过 100 目筛, 装入 PE 塑料袋备用。根据超声处理样品时间的不同, 将超声处理后的小麦淀粉样品分别命名为 WCS-0, WCS-10, WCS-20, WCS-30, 其中 WCS 代表小麦淀粉超声处理, 0, 10, 20, 30 分别代表超声处理作用时间。

**1.3.3 粒径分布分析** 首先称取一定量的小麦淀粉样品于离心管中, 加入适量蒸馏水, 配制成质量分数为 1% 的淀粉乳液, 待乳液混合均匀后再进行淀粉颗粒粒径分布的分析。设置激光粒度仪仪器条件为: 测量粒径范围为 0.02 ~ 2000  $\mu\text{m}$ ; 激光光源为 780 nm 激光固体光源, 散射强度为 3 mW, 扫描区域 0.02° ~ 163°。

**1.3.4 X-射线衍射分析** 依据祖岩岩等<sup>[13]</sup>的分析方法, 称取一定量的小麦淀粉样品放于正方形托盘的圆形螺纹中 (圆形直径约为 10 cm, 厚度约为 115 mm), 将称量纸覆盖在样品上面, 用钢化玻璃片将样品压平, 最后用 X-射线衍射仪进行 X-射线衍射分析。设置 X-射线衍射仪仪器参数为: 波长为 0.154 2 nm 的单色 Cu-K $\alpha$  射线, 管压 40 kV, 管流 30 mA, 扫描区域 4° ~ 60°, 采样步宽 0.02°, 扫描方式为连续。

**1.3.5 傅里叶红外光谱分析** 参考 H. Wang 等<sup>[3]</sup>的方法, 并稍加改动进行分析。首先, 准确称取 2 mg 小麦淀粉样品和已干燥的 150 mg 光谱纯 KBr 粉末于石英研钵中, 用石英锤将其碾碎成均匀粉末, 再均匀地洒在压片所用的容器

中,粉末厚度约为 0.5 mm;然后,将压片所用的容器放在真空压片机中,在 10 MPa 条件下压片 1 min;最后,将样品制片放于傅里叶红外光谱仪内,在 400 ~ 4000  $\text{cm}^{-1}$  波段内对样品进行红外光谱分析. 傅里叶红外光谱仪的参数设置为:采用 DTGS 检测器,分辨率为 4  $\text{cm}^{-1}$ ,以空气为空白对照组,扫描 32 次取平均值后绘制样品的红外光谱图. 依照此方法,每个样品做两个平行实验.

**1.3.6 拉曼光谱分析** 参考 X. Wang 等<sup>[14]</sup>的分析方法,并加以改动进行分析. 称取少量小麦淀粉样品放置于高约 1 cm 的铝盒中,用称量纸将样品表面压平,用配有光纤探头的拉曼光谱仪进行分析. 设置分析条件为:测量光谱范围为 175 ~ 4000  $\text{cm}^{-1}$ ,光谱分辨率 3  $\text{cm}^{-1}$ ,激发功率 100 mW,扫描次数 6 次,曝光时间 10 s.

**1.3.7 小麦淀粉溶解度、膨胀度分析** 准确称取一定质量的干基小麦淀粉于离心管中,配制质量分数为 3% 的淀粉乳溶液,将淀粉乳溶液置于 75  $^{\circ}\text{C}$  水浴中搅拌 30 min,在 3000 r/min 条件下离心 20 min 后取出,分离上清液和沉淀,称量沉淀并将其质量记为  $M_2$ ;将上清液倒于烘干的蒸发皿中,放入 105  $^{\circ}\text{C}$  烘箱烘干至恒重,质量记为  $M_1$ . 按照下列公式计算淀粉样品的溶解度和膨胀度.

$$\text{溶解度} = M_1/M \times 100\%$$

$$\text{膨胀度} = M_2/M - M_1$$

式中, $M$  为干基小麦淀粉的质量/g, $M_1$  为上清液烘干后剩余物的质量/g, $M_2$  为离心后管中沉淀的质量/g.

**1.3.8 糊化特性分析** 使用快速黏度分析仪测试超声处理前后小麦淀粉的糊化特性,具体方法参考 A. Hu 等<sup>[15]</sup>的分析方法,并加以改动. 配制 25 mL 质量分数为 6% 的淀粉乳溶液,首先将淀粉乳溶液放在 25  $^{\circ}\text{C}$  环境温度下保持 1 min;再将淀粉乳溶液置于快速黏度测定仪

上,以 5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的升温速率升至 95  $^{\circ}\text{C}$ ,保温 10 min;最后以 5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的降温速率降至 50  $^{\circ}\text{C}$ ,保温 10 min,从而获得淀粉糊的黏度曲线和特征参数的变化. 糊化过程中的起始转速为 960 r/min,当淀粉乳溶液混合均匀后,均采用 160 r/min 转速进行测定. 将测定的峰值黏度(温度达 95  $^{\circ}\text{C}$  时的最高黏度)、终值黏度(在 50  $^{\circ}\text{C}$  等温时期结束时的黏度)、崩解值(峰值黏度与谷值黏度之差)、回升值(谷值黏度与终值黏度之差)和糊化温度(起始糊化温度,指测试过程中,试样黏度开始有明显增加时的温度)记录下来.

**1.3.9 流变学特性分析** 配制质量分数为 6% 的淀粉乳溶液,将其置于 95  $^{\circ}\text{C}$  水浴锅中加热 30 min,加热过程中不断搅拌(250 r/min),制备淀粉糊溶液. 将制备好的淀粉糊溶液放置在流变仪测试平台上,采用间隙为 1.0 mm,直径为 40 mm 的平板-平板系统,刮净平板外侧多余的淀粉糊溶液样品,加入硅油以防止水分蒸发. 最后在 25  $^{\circ}\text{C}$  条件下,进行振幅扫描检测其线性黏弹区,最终确定应变为 0.5%. 动态流变性测定采用 Oscillation Frequency 模式,于 25  $^{\circ}\text{C}$  条件下进行频率扫描(1 ~ 100 rad/s),测定淀粉糊溶液样品的储能模量  $G'$  和损耗模量  $G''$ .

## 1.4 数据处理与分析

所有实验均重复 3 次以上,数据采用 Microsoft Excel 2013 分析处理,采用 Origin 9.0 作图,统计分析采用 SPSS 22.0 软件,方差分析采用 Duncan 多重比较法进行显著性检验( $P < 0.05$ ),实验所得数据以(平均值  $\pm$  标准差)表示.

## 2 结果与分析

### 2.1 超声处理对小麦淀粉粒径的影响

表 1 和图 1 分别为超声处理前后小麦淀粉颗粒的粒径参数和粒径分布图. 由图 1 可知,小

表1 超声处理前后小麦淀粉颗粒的粒径参数

Table 1 Particle size parameters of native and ultrasound-treated wheat starches

样品	$D_{(0.1)}/\mu\text{m}$	$D_{(0.5)}/\mu\text{m}$	$D_{(0.9)}/\mu\text{m}$	$D_{[3,2]}/\mu\text{m}$	$D_{[4,3]}/\mu\text{m}$	$SpSA /(\text{m}^2 \cdot \text{cm}^{-3})$
WCS-0	$5.75 \pm 1.2^c$	$18.33 \pm 1.5^b$	$27.37 \pm 1.2^b$	$12.42 \pm 1.3^c$	$17.82 \pm 1.6^c$	$0.48 \pm 0.04^a$
WCS-10	$6.59 \pm 1.5^b$	$18.39 \pm 2.1^b$	$27.86 \pm 1.5^b$	$13.21 \pm 1.4^b$	$18.16 \pm 1.2^{bc}$	$0.45 \pm 0.03^b$
WCS-20	$6.69 \pm 1.3^b$	$18.68 \pm 1.2^b$	$29.12 \pm 1.3^a$	$13.62 \pm 1.2^b$	$18.73 \pm 1.5^b$	$0.44 \pm 0.02^b$
WCS-30	$7.08 \pm 1.6^a$	$19.22 \pm 1.1^a$	$29.98 \pm 1.6^a$	$14.26 \pm 1.7^a$	$19.39 \pm 2.1^a$	$0.42 \pm 0.01^c$

注:肩标字母相同表示数值之间不具有显著性差异( $P > 0.05$ );肩标字母不同表示数值之间具有显著性差异( $P < 0.05$ )。

下同

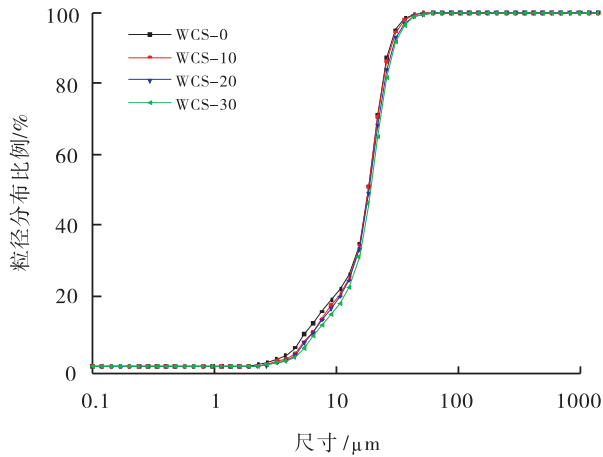


图1 超声处理前后小麦淀粉颗粒的粒径分布图

Fig. 1 Particle size distribution of native and ultrasound-treated wheat starches

麦淀粉经超声作用后,颗粒粒径向大尺度范围分布,且粒径分布范围随着超声作用时间的延长而不断地增加.表1中0.1,0.5和0.9分别代表达到该百分比的粒径,如 $D_{(0.9)}$ 是 $27.37 \mu\text{m}$ ,指的是测试样品中90%的颗粒粒径处于 $27.37 \mu\text{m}$ 以下.由表1可见, $D_{(0.1)}$ 的值从 $5.75 \mu\text{m}$ 增大到 $7.08 \mu\text{m}$ , $D_{(0.5)}$ 的值从 $18.33 \mu\text{m}$ 增大到 $19.22 \mu\text{m}$ , $D_{(0.9)}$ 的值从 $27.37 \mu\text{m}$ 增大到 $29.98 \mu\text{m}$ .这表明经超声处理后,小麦淀粉颗粒粒径呈增大的趋势.表1中 $D_{[3,2]}$ 代表淀粉颗粒的体积平均粒径, $D_{[4,3]}$ 代表淀粉颗粒的表面积平均粒径,这两个指标的数值越接近,表明样品颗粒的形状越规则、粒径分布越集中;反之,则表明颗粒粒径范围分布较宽<sup>[16]</sup>.实验结果表明,随着超声处理时间的增

加,小麦淀粉颗粒的形状变得更加规则.这可能是由于超声过程中热作用的诱导,引起淀粉颗粒的部分溶胀,而后在机械作用和射流作用下形成破碎小颗粒<sup>[17-18]</sup>,这些小颗粒很容易发生聚集或黏附在大颗粒淀粉表面,从而引起淀粉颗粒向大粒径范围移动.

颗粒的比表面积 $SpSA$ 是指单位体积物质的总表面积,是颗粒尺寸大小、分布、形状、表面结构和晶粒内部或团聚体内部空隙等相关参数的综合反映,颗粒的粒径越小,其比表面积就会越大,其表面效应如化学活性、催化反应能力等就越强.由表1可知,随着超声处理时间的增加,小麦淀粉颗粒的比表面积呈现下降的趋势,其原因可能是在超声处理的过程中,小麦淀粉颗粒会发生膨胀,或破碎的颗粒互相聚集形成聚集体,从而引起淀粉颗粒的比表面积降低<sup>[19]</sup>.

## 2.2 超声处理对小麦淀粉结晶结构的影响

淀粉颗粒由结晶区和无定形区组成,结晶区在X衍射曲线中表现出尖峰衍射特征,此区域的晶形完整,晶粒线度大;而对于无定形区,在X衍射曲线中表现出弥散衍射特征,此区域属于短程有序、长程无序状态.淀粉的结晶结构分别有A型、B型、C型,A结晶型属于单斜晶系,结构紧密,中间不会有水分子进入,稳定性较高;B结晶型为每个晶胞含有36个结晶水的六方晶体;而C型是将A型与B型混合在一起的一种晶型结构<sup>[20]</sup>.

图2为超声处理前后小麦淀粉的X-射线

衍射光谱图. 由图 2 可以看出,小麦原淀粉在  $15^\circ$ 、 $23^\circ$  均出现了强烈的衍射峰,并且在  $17^\circ$  和  $18^\circ$  附近出现了双峰,表明小麦原淀粉的结晶结构为 A 型. 经过超声处理后的小麦淀粉,衍射峰位置没有发生改变,但峰强度有所减弱,表明结晶类型没有发生改变,此结果与 Z. Luo 等<sup>[21]</sup> 的发现一致. 表 2 为超声处理前后小麦淀粉的相对结晶度和短程有序度. 由表 2 可知,经超声处理后的小麦淀粉与小麦原淀粉相比,可能由于超声处理可以破坏淀粉分子间和分子内的氢键,对晶体结构产生破坏,弱化强结晶区域,而且随着超声处理时间的增加,淀粉相对结晶度的下降更为明显.

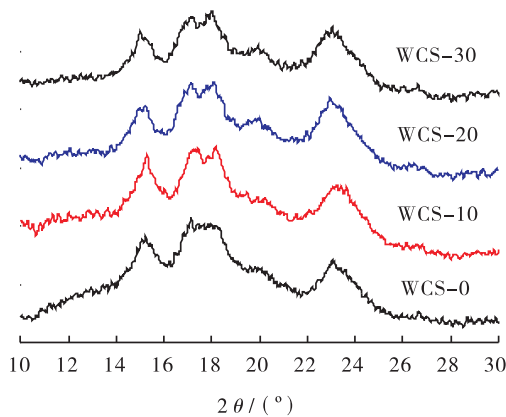


图 2 超声处理前后小麦淀粉的 X-射线衍射光谱图

Fig. 2 X-ray diffraction spectrum of native and ultrasound-treated wheat starches

表 2 超声处理前后小麦淀粉的相对结晶度和短程有序度

Table 2 Relative crystallinity and short-range ordered degree of native and ultrasound-treated wheat starches

样品	相对结晶度/%	半高宽	$R_{1045/1022}$
WCS-0	$31.4 \pm 2.5^a$	$19.9 \pm 0.8^c$	$0.835 \pm 0.002^a$
WCS-10	$30.4 \pm 1.8^a$	$20.8 \pm 0.5^b$	$0.829 \pm 0.004^b$
WCS-20	$28.5 \pm 1.5^b$	$20.8 \pm 0.3^b$	$0.827 \pm 0.007^b$
WCS-30	$26.7 \pm 1.7^c$	$21.7 \pm 0.2^a$	$0.823 \pm 0.006^c$

## 2.3 超声处理对小麦淀粉短程有序化结构的影响

图 3 为超声处理前后小麦淀粉的红外去卷积谱图. 小麦淀粉谱图中  $1045 \text{ cm}^{-1}$  和  $1022 \text{ cm}^{-1}$  处峰强度的变化代表着淀粉聚集态结构中的有序化和无定形区域,故用两处峰强度的比值  $R_{1045/1022}$  表示短程有序化结构的有序程度<sup>[22]</sup>. 由表 2 可知,经过超声处理的小麦淀粉与小麦原淀粉相比, $R_{1045/1022}$  有所下降,淀粉结构更加无序;同时,随着超声处理时间的增加,小麦淀粉的  $R_{1045/1022}$  越来越小,有序化程度越来越低. 这可能是因为超声的空化、高剪切和机械作用破坏了分子链间或内部的氢键,导致淀粉颗粒内螺旋结构的不规则排列或解旋,从而使其短程有序化程度下降.

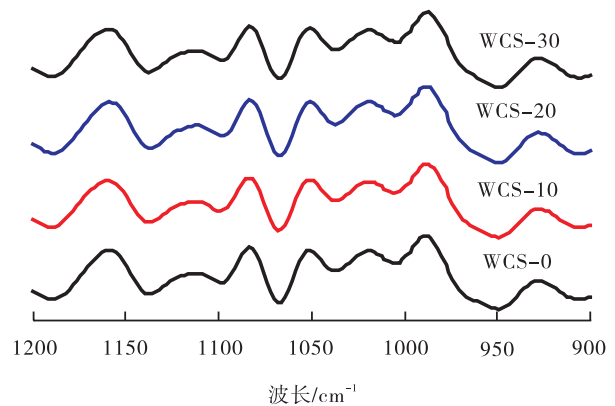


图 3 超声波处理前后小麦淀粉的红外去卷积谱图

Fig. 3 Deconvoluted FTIR spectra of native and ultrasound-treated wheat starches

图 4 为超声处理前后小麦淀粉的拉曼光谱图. 由图 4 和表 2 小麦淀粉的半高宽可知,超声处理前后小麦淀粉特征基团峰出现的位置一致,表明超声处理并没有改变小麦淀粉的化学组成单元,但在拉曼位移为  $480 \text{ cm}^{-1}$  时,其半高宽有所变化. 此处特征峰的半高宽的大小与淀粉的短程有序化结构呈显著负相关,半高宽越大,短程有序化结构的有序度越低<sup>[23]</sup>. 当小麦淀粉经超声处理作用后,随着超声处理时间的

增加,其 $480\text{ cm}^{-1}$ 处峰的半高宽也越来越大,这表明小麦淀粉的短程有序分子结构减少,颗粒无序化程度增加,其主要原因可能是,当小麦淀粉经过超声处理后,其分子内部的氢键遭到破坏,分子变得混乱无序,这与红外研究结果一致。

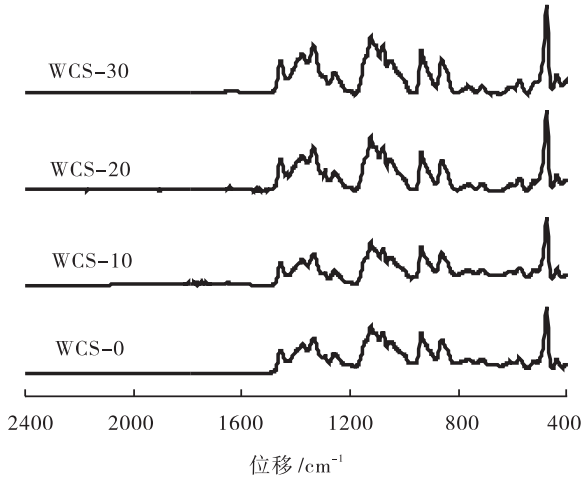
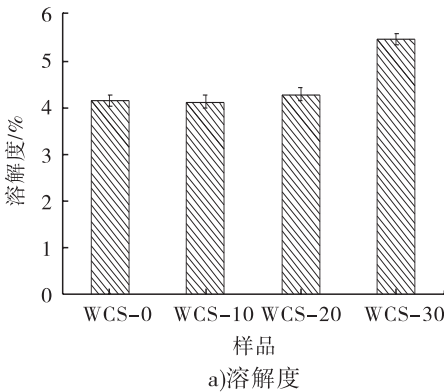


图4 超声处理前后小麦淀粉的拉曼光谱图

Fig. 4 Raman spectra of native and ultrasound-treated wheat starches



## 2.4 超声处理对小麦淀粉溶解度和膨胀度的影响

溶解度和膨胀度反映的是淀粉-水之间的作用力,而研究淀粉在水体系中的吸水性对于加工淀粉类食品具有重要意义.图5为超声处理前后小麦淀粉的溶解度和膨胀度.由图5可知,超声处理后的小麦淀粉与小麦原淀粉相比,溶解度有明显升高的趋势,超声处理时间为30 min时,溶解度增至最大;膨胀度也出现了升高的趋势,但变化不是很明显.这可能是由于超声处理破坏了淀粉的颗粒结构、结晶结构、短程有序化结构,小麦淀粉因其结构被破坏而使淀粉分子变得混乱无序,这提高了小麦淀粉颗粒的亲水性并加强了淀粉分子与水分子间的相互作用,进而提高了小麦淀粉的溶解度和膨胀度。

## 2.5 超声处理对小麦淀粉糊化特性的影响

糊化是淀粉转化成其可用形式(淀粉糊、淀粉凝胶)的一个重要过程,与淀粉的功能特性密切相关<sup>[24]</sup>.表3为超声处理前后小麦淀粉的

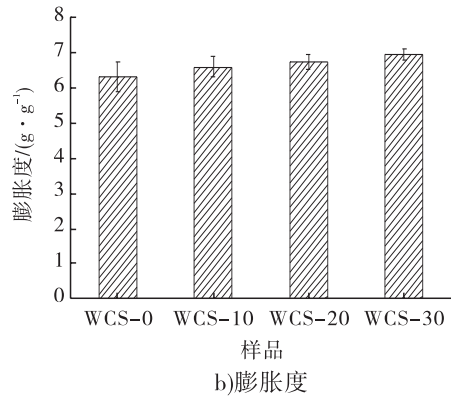


图5 超声处理前后小麦淀粉的溶解度和膨胀度

Fig. 5 Solubility and swelling of native and ultrasound-treated wheat starches

表3 超声处理前后小麦淀粉的糊化特性参数

Table 3 Effect of ultrasonic treatment on pasting characteristics of wheat starch

样品	起糊温度/°C	峰值黏度/(mPa·s)	终值黏度/(mPa·s)	崩解值/(mPa·s)	回生值/(mPa·s)
WCS-0	83.3 ± 1.5 <sup>a</sup>	213.3 ± 8.9 <sup>b</sup>	441.7 ± 4.3 <sup>b</sup>	45.3 ± 3.4 <sup>a</sup>	264.4 ± 3.2 <sup>c</sup>
WCS-10	83.6 ± 1.2 <sup>a</sup>	221.2 ± 7.8 <sup>b</sup>	436.6 ± 5.9 <sup>b</sup>	39.2 ± 5.3 <sup>b</sup>	273.2 ± 2.6 <sup>b</sup>
WCS-20	83.3 ± 1.8 <sup>a</sup>	224.7 ± 10.2 <sup>ab</sup>	472.3 ± 12.4 <sup>a</sup>	27.8 ± 2.4 <sup>c</sup>	285.6 ± 4.2 <sup>a</sup>
WCS-30	83.9 ± 2.1 <sup>a</sup>	232.8 ± 11.4 <sup>a</sup>	468.7 ± 13.8 <sup>a</sup>	23.6 ± 2.8 <sup>c</sup>	279.3 ± 2.7 <sup>ab</sup>



糊化特性参数. 由表 3 可知, 超声处理后小麦淀粉的起糊温度变化不大, 其峰值黏度、最终黏度和回生值有所升高, 而崩解值有所降低. 随着超声作用时间的延长, 这些变化的变化趋势更加明显, 并有显著性差异. 研究表明, 在超声处理过程中, 由超声空化效应引起的微射流力场作用和机械效应造成的高频剪切振动作用, 可能会导致淀粉部分大分子链断裂, 并且会破坏淀粉的结晶结构, 致使淀粉糊化过程中分子缠结点减少、分子量下降、颗粒可膨胀能力下降<sup>[25-26]</sup>, 从而引起淀粉糊峰值黏度的降低. 然而, 在本研究中, 淀粉糊峰值黏度有所上升, 这可能源于形成的大颗粒淀粉具有较强的膨胀能力和保水性能, 从而引起了淀粉糊峰值黏度的升高. 淀粉的最终黏度和回生值与淀粉分子链的重排有关, 超声作用时间的增加即代表能量的累积<sup>[27-28]</sup>. 超声作用时间越长, 其机械效应、空化效应越强, 搅拌、剪切效果越明显, 从而导致超声处理后淀粉长链结构的断裂, 链与链之间更容易重新缔合形成新的三维网络结构, 增强其最终黏度和回生值.

## 2.6 超声处理对小麦淀粉凝胶结构的影响

淀粉或淀粉基食品加工时, 其相变形成的淀粉糊会经历高剪切、搅拌、混匀、泵入等加工

过程, 这可能会引起淀粉糊或凝胶流变学性能的改变, 最终使其产品的特性也发生变化. 动态流变特性, 即动态黏弹性, 指的是在交变的应力或应变作用下, 物料所呈现的力学相应规律. 动态流变仪可对一定温度下淀粉糊的动态流变行为进行连续扫描, 并获得相应参数. 储能模量  $G'$  反映的是物料在形变过程中由于弹性形变而储存的能量. 损耗模量  $G''$  为具有黏弹性的物料在发生形变时, 由于黏性形变(不可逆)而损耗的能量大小, 反映物质黏性大小. 由此, 可根据物料的动态流变行为来判断物料所形成凝胶强度的大小. 淀粉糊或淀粉凝胶的流变行为主要受样品中分子链间相互缠绕能力与紧密度、分子链间的可接触性及所形成网状结构稳定性的影响, 同时淀粉糊化时直链淀粉分子的溶出程度也会在很大程度上影响其流变行为<sup>[29-30]</sup>.

图 6 为超声处理前后小麦淀粉的动态流变曲线. 从图 6 可以看出, 超声处理前后的储能模量和损耗模量均随着角频率的增大而增加; 在相同的角频率下, 小麦淀粉的储能模量明显大于损耗模量, 表明超声处理前后小麦淀粉糊均呈现凝胶性. 图 6 还表明, 超声处理时间会弱化小麦淀粉的凝胶强度, 时间越长, 所形成凝胶的强度也越弱. 这可能是小麦淀粉在超声波作用

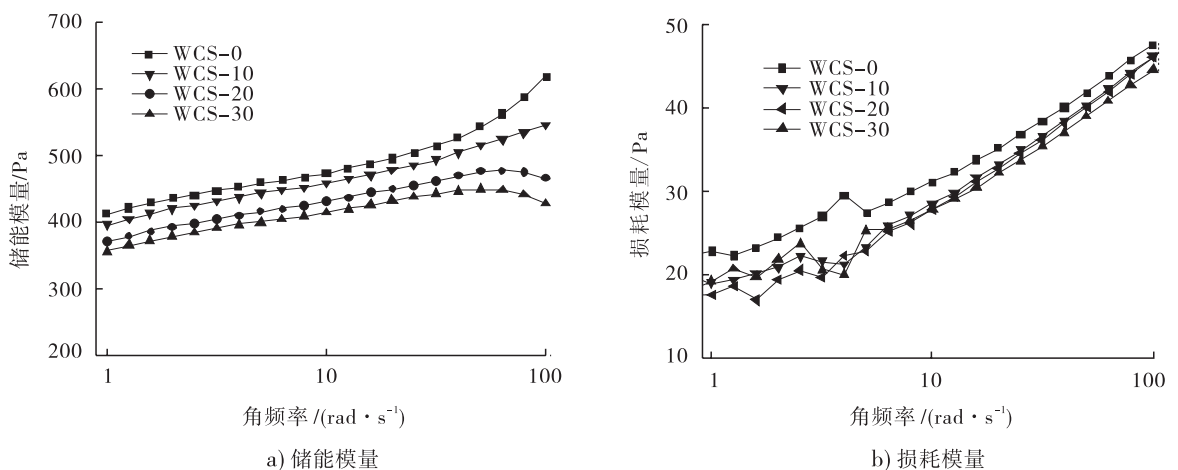


图 6 超声处理前后小麦淀粉的动态流变曲线

Fig. 6 Dynamic rheological curve of wheat starch treated by ultrasonic treatment at different times

过程中,淀粉分子间和分子内的氢键受到超声空化和机械效应的破坏,淀粉颗粒的有序化结构降低,从而形成弱的三维网状结构,降低了凝胶强度.随着超声时间的逐步增加,这种断键作用和空化效应越强,同时,高能量的超声场会促进溶剂分子的运动加快且易与淀粉链发生碰撞,破坏 C—C 键,使支链淀粉发生降解,分子链间缠绕的紧密度下降,从而使凝胶网络松散,网络结构稳定性下降,这与张奎亮等<sup>[7]</sup>的研究结果一致.

### 3 结论

本文研究了超声处理时间(0 min, 10 min, 20 min, 30 min)对小麦淀粉聚集态结构及理化性能的影响.结果表明,随着超声处理时间的增加,小麦淀粉颗粒粒径增大,小麦淀粉的结晶结构和短程有序化结构被破坏,致使淀粉结构无序化程度增加;小麦淀粉溶解度、膨胀度、峰值黏度、最终黏度和回生值有所升高,一定程度上改变了小麦淀粉的理化特性;超声处理后淀粉结构的无序化程度增加,还导致淀粉凝胶网络结构松散,淀粉糊的凝胶强度减弱.

本研究明晰了超声处理小麦淀粉聚集态结构与理化性能之间的关系,为从多尺度结构水平建立超声处理调控小麦淀粉理化性能的方法体系奠定了基础,同时为超声场在淀粉或淀粉基食品中的应用提供了基础数据参考.

### 参考文献:

- [1] 周中凯,张岩,陈晓姍,等.5种小麦淀粉的结构与性质的研究[J].粮食与饲料工业,2013,12(4):23.
- [2] AHMADI-ABHARI S, WOORTMAN A J J, OUDHUIS A A C M, et al. The influence of amylose-LPC complex formation on the susceptibility of wheat starch to amylase[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 97(2):436.
- [3] WANG H, XIAO N, WANG X, et al. Effect of pregelatinized starch on the characteristics, microstructures, and quality attributes of glutinous rice flour and dumplings[J]. Food Chemistry, 2019, 283:248.
- [4] ZHU F. Impact of ultrasound on structure, physicochemical properties, modifications, and applications of starch[J]. Trends in Food Science & Technology, 2015, 43(1):1.
- [5] 吴立夏,林景兰.超声波对淀粉性质影响的研究[J].现代食品,2017(13):122.
- [6] ZHU J, LI L, CHEN L, et al. Study on supramolecular structural changes of ultrasonic treated potato starch granules[J]. Food Hydrocolloids, 2012, 29(1):116.
- [7] 张奎亮,代养勇,侯汉学,等.超声处理对马铃薯淀粉结构特性及理化性质的影响[J].食品科学,2018,39(5):128.
- [8] SUJKA M. Ultrasonic modification of starch: Impact on granules porosity [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2017, 37:424.
- [9] HUANG Q, LI L, FU X. Ultrasound effects on the structure and chemical reactivity of cornstarch granules[J]. Starch-Starke, 2007, 59(8):371.
- [10] 闫巧珍,高瑞雄,侯传丽,等.超声波处理对马铃薯全粉理化性质和消化特性的影响[J].中国粮油学报,2017,32(8):105.
- [11] MASSAUX C, SINDIC M, LENARTZ J, et al. Variations in physicochemical and functional properties of starches extracted from European soft wheat (*Triticum aestivum* L.): The importance to preserve the varietal identity[J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 71(1):32.
- [12] 胡爱军,卢静,郑捷,等.非同频超声处理对红薯淀粉结构及性质的影响[J].天津科技大学学报,2014(1):11.
- [13] 祖岩岩,陈玲.不同消化性能木薯淀粉在不同生长期结构与性质的研究[D].广州:华南理

- 工大学,2016.
- [14] WANG X, WANG H, SONG J, et al. Understanding the structural characteristics, pasting and rheological behaviours of pregelatinised cassava starch [J]. *International Journal of Food Science and Technology*, 2018, 53(9): 2173.
- [15] HU A, LU J, ZHENG J, et al. Ultrasonically aided enzymatical effects on the properties and structure of mung bean starch [J]. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2013, 20: 146.
- [16] 王宏伟. 湿热处理和脂肪酸复合作用调控大米淀粉消化性能及营养功能的研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2017.
- [17] KANG N, ZUO Y J, HILLIOU L, et al. Viscosity and hydrodynamic radius relationship of high-power ultrasound depolymerised starch pastes with different amylose content [J]. *Food Hydrocolloids*, 2016, 52: 183.
- [18] MINAKAWA A F K, FARIA-TISCHER P C S, MALI S. Simple ultrasound method to obtain starch micro- and nanoparticles from cassava, corn and yam starches [J]. *Food Chemistry*, 2019, 283: 11.
- [19] LI M, LI J, ZHU C. Effect of ultrasound pretreatment on enzymolysis and physicochemical properties of corn starch [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 111: 848.
- [20] ZHANG B, ZHAO Y, LI X, et al. Effects of amylose and phosphate monoester on aggregation structures of heat-moisture treated potato starches [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 103: 228.
- [21] LUO Z, FU X, HE X, et al. Effect of ultrasonic treatment on the physicochemical properties of maize starches differing in amylose content [J]. *Starch-Starke*, 2008, 60(11): 646.
- [22] WANG H W, ZHANG B J, CHEN L, et al. Understanding the structure and digestibility of heat-moisture treated starch [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016, 88: 1.
- [23] WANG S, SUN Y, WANG J, et al. Molecular disassembly of rice and lotus starches during thermal processing and its effect on starch digestibility [J]. *Food & Function*, 2016, 7(2): 1188.
- [24] ZHANG B. J, CHEN L, LI X X, et al. Understanding the multi-scale structure and functional properties of starch modulated by glow-plasma: A structure-functionality relationship [J]. *Food Hydrocolloids*, 2015, 50: 228.
- [25] MONROY Y, RIVERO S, GARCÍA M A. Microstructural and techno-functional properties of cassava starch modified by ultrasound [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2018, 42: 795.
- [26] YANG Q Y, LU X X, CHEN Y Z, et al. Fine structure, crystalline and physicochemical properties of waxy corn starch treated by ultrasound irradiation [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2019, 51: 350.
- [27] 毕礼政, 刘钟栋, 杨永美, 等. 超声波-酶法联用制备玉米缓慢消化淀粉研究 [J]. *中国食品添加剂*, 2012(4): 177.
- [28] 明建, 邓科, 谭静. 超声波处理对菱角淀粉糊凝胶质构特性的影响 [J]. *食品科学*, 2009, 30(19): 81.
- [29] 陈洁, 郭泽滨, 刘贵珍, 等. 超声波处理木薯淀粉对其流变特性的影响 [J]. *福建农林大学学报(自然科学版)*, 2013, 42(1): 86.
- [30] 谭洪卓, 谭斌, 刘明, 等. 淀粉流变学特性的研究进展 [J]. *中国粮油学报*, 2008, 23(4): 215.



引用格式:赵双丽,肖乃勇,刘兴丽,等.竹笋膳食纤维对反复冻融面团加工特性和水分分布的影响[J].轻工学报,2019,34(5):20-26.

中图分类号:TS211.4 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2019.05.003

文章编号:2096-1553(2019)05-0020-07

# 竹笋膳食纤维 对反复冻融面团加工特性和水分分布的影响

## Effects of bamboo shoot dietary fiber on the processing characteristics and moisture distribution of repeated freeze-thaw dough

赵双丽,肖乃勇,刘兴丽,张艳艳

ZHAO Shuangli, XIAO Naiyong, LIU Xingli, ZHANG Yanyan

郑州轻工业大学 食品与生物工程学院/食品生产与安全河南省协同创新中心/  
河南省冷链食品质量安全控制重点实验室,河南 郑州 450001

*School of Food and Biological Engineering/He'nan Collaborative Innovation Center of Food Production and Safety/He'nan Key Laboratory of Cold Chain Food Quality and Safety Control, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China*

### 关键词:

竹笋膳食纤维; 冷冻面团; 加工特性; 水分分布

### Key words:

bamboo shoot dietary fiber; frozen dough; processing characteristics; moisture distribution

**摘要:**将竹笋膳食纤维(BSDF)添加到面团中,研究了BSDF对反复冻融面团加工特性和水分分布的影响.结果表明:在反复冻融过程中,不添加BSDF的对照组面团的硬度呈现先增加后减小的趋势,黏度和咀嚼性增大,弹性变小,而添加了BSDF的面团,其硬度、黏度、弹性等各项指标均未受到显著影响;反复冻融次数超过1次时,添加BSDF的面团的弹性模量和黏性模量增大,损耗角正切 $\tan\alpha$ 减小;在反复冻融过程中,对照组面团的深层结合水含量下降,弱结合水和自由水含量上升,而添加了BSDF的面团的深层结合水含量上升,弱结合水含量下降,自由水含量变化不显著.

收稿日期:2019-09-01

基金项目:国家自然科学基金项目(31701541);郑州轻工业大学博士科研启动基金项目(2016BSJJ017)

作者简介:赵双丽(1994—),女,河南省周口市人,郑州轻工业大学硕士研究生,主要研究方向为速冻食品加工与安全控制.

通信作者:张艳艳(1988—),女,河南省驻马店市人,郑州轻工业大学讲师,博士,主要研究方向为速冻食品加工与安全控制.

**Abstract:** Bamboo shoot dietary fiber was added into dough to study the processing characteristics and moisture distribution of the repeated freeze-thaw dough. The results showed that the hardness of the dough in the control group increased first and then decreased, the viscosity and the chewiness increased, the elasticity became smaller. However, the hardness, viscosity and elasticity of the dough added with BSDF had not been significantly affected during the process of repeated freezing and thawing. When the number of repeated freeze-thaw cycles exceeded one time, the modulus of elasticity and viscosity of the BSDF dough increased, and the loss angle tangent decreased. During the process of repeated freezing and thawing, the deep layer bound moisture content of the dough in the control group decreased, while the weakly bound water and free water content increased. However, the addition of BSDF made the deep layer bound moisture content increased, the weakly bound moisture content decreased, and the free moisture content did not change significantly.

## 0 引言

冷冻面团是一种预制食品,但在冷藏、运输和销售过程中,有可能因温度控制不当而使冷冻面团出现反复冻融现象.在贮藏期间,即使偶尔出现小的温度波动,对冷冻面团的性能也有较大的影响<sup>[1]</sup>.由于温度的波动,冰晶可能会重新组合从而导致重结晶,严重影响冷冻面团的品质.目前,市售冷冻面制品普遍存在抗冻裂能力弱、蒸煮质量差(如出现裂口、蒸煮后韧性差、耐煮性差)等缺陷<sup>[2]</sup>.研究发现,膳食纤维的添加可以改善面团的品质<sup>[3]</sup>.N. Aravind等<sup>[4]</sup>、李丹丹等<sup>[5]</sup>分别研究了菊粉在意大利面和馒头中的应用,找到了不影响意大利面和馒头感官的菊粉最大添加量分别为20%和9%.王崇崇等<sup>[6]</sup>研究了小麦麸皮膳食纤维对冷冻面团和馒头品质的影响,找到改善冷冻面团和馒头品质的小麦麸皮膳食纤维的最佳添加量为5%.但是,关于温度波动情况下膳食纤维对冷冻面团品质之影响的研究情况却鲜有报道.

竹笋是禾本科竹亚科植物,其膳食纤维含量占竹笋鲜重的2.23%~4.20%<sup>[7-8]</sup>.竹笋膳食纤维BSDF(bamboo shoots dietary fiber)是良好的膳食纤维来源,具有优良的理化功能性质.现有关BSDF的研究主要集中于BSDF的制备、改性和功能性质的研究<sup>[9-11]</sup>.本研究小组的前期研究发现:BSDF的理化性能优于米糠膳食纤

维和大豆膳食纤维<sup>[12]</sup>;提高面粉品质的BSDF之最适添加量为2%<sup>[13]</sup>.在前期研究的基础上,本文拟研究在反复冻融(变温)过程中,添加BSDF对冷冻面团加工特性(质构特性和流变学特性)的影响,并从冷冻面团水分分布的角度分析BSDF对反复冻融面团加工性能改善的原因,以期为面制品冷冻保藏与运输提供品质维护措施的理论依据.

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

面粉(蛋白质含量9.0%,脂肪含量1.5%,含水量12.8%),中粮(郑州)粮油工业有限公司产;竹笋膳食纤维(含水量85%,平均持水力17.85 mg/g,平均持油力10.14 mg/g,平均膨胀力9.63 mL/g,平均阳离子交换能力0.26 mmol/g, pH = 2时对亚硝酸根吸附量7.78  $\mu$ mol/g,对胆固醇吸附量6.88 mg/g),浙江耕盛堂生态农业有限公司产.

TA.XTplus质构仪,英国Stable Micro System公司产;NM120低场核磁共振成像分析仪,上海纽迈电子科技有限公司产;JSM-6490LV扫描电镜,日本JEOL公司产;UV-1100紫外/可见分光光度计,上海美谱达仪器有限公司产;Vertex70傅里叶红外光谱仪, Bruker公司产;RSS-200压面机,永康市富康电器有限公司产;Discovery流变仪,美国TA仪器公司产.

## 1.2 BSDF 的预处理

将 BSDF 真空冷冻干燥 24 h, 超微粉碎, 过 100 目筛, 备用。

## 1.3 面团的制备

称取 250 g 面粉, 分别加入质量分数为 2.0% 的 BSDF 和质量分数为 1.0% 的食盐(均以面粉质量计), 混合均匀, 然后加入质量分数为 42.0% 的水(以面粉质量计), 和面 5 min. 用电动压面机中延压面两次, 形成最终厚度为 1 mm 的面带, 将其放入托盘中并用保鲜袋密封, 在恒温醒发箱(温度 30℃, 湿度 85%)内醒发 30 min. 用直径为 74 mm 的模具切割醒发好的面团, 并将其放入托盘中, 盖上保鲜膜, 之后置于冰箱中冷冻 40 min 后取出. 将制备好的面团分成 5 组, 分别放入自封袋中, 储藏于 -18℃ 的冰箱内, 以备测试使用. 对照组的面团样品为未添加 BSDF 的面团, 制备方法同上。

## 1.4 面团的反复冻融处理

第 1 周, 把 5 组样品全部取出放在恒温醒发箱内, 于 30℃ 条件下解冻 1 h 后, 再放进 -18℃ 冰箱内, 即冻融 1 次. 第 2 周, 取出其中 4 组样品放在恒温醒发箱内, 于 30℃ 条件下解冻 1 h 后, 再放进 -18℃ 冰箱内, 即冻融 2 次. 第 3 周, 取出其中 3 组样品放在恒温醒发箱内, 于 30℃ 条件下解冻 1 h 后, 再放进 -18℃ 冰箱内, 即冻融 3 次. 第 4 周, 取出其中 2 组样品放在恒温醒发箱内, 于 30℃ 条件下解冻 1 h 后, 再放进 -18℃ 冰箱内, 即冻融 4 次. 第 5 周, 取出最后一组样品放进恒温醒发箱内, 于 30℃ 条件下解冻 1 h 后, 再放进 -18℃ 冰箱内, 即冻融 5 次. 对冻融 1—5 次的面团样品进行质构特性、流变学特性和水分分布的测定. 对照组的面团样品, 其反复冻融处理方法同上。

## 1.5 面团质构特性的测定

将直径 74 mm, 厚度 1 mm 的面团煮熟后,

放入 200 mL, 25℃ 的蒸馏水中静置 30 s 后捞出, 沥干面团表面的水分, 将面团放置于载物台上, 测定面团的质构特性 TPA 参数, 每组样品做 6 个平行实验. 质构特性的测定参照张华等<sup>[10]</sup>的方法, 采用 P/50 铝制圆柱形探头, 参数设定: 接触模式为压缩, 测前速度为 1.00 mm/s, 测试速度为 0.80 mm/s, 测后速度为 0.80 mm/s, 压缩比为 50.00%, 压缩时间为 3.00 s, 触发力为 3.0 g, 两次压缩之间的时间间隔为 1 s。

## 1.6 面团流变学特性的测定

新鲜面团在恒温醒发箱内放置 30 min 后取出, 冷冻和反复冻融面团从冰箱中取出, 用保鲜膜密封, 将面团置于温度为 30℃, 湿度为 85% 的培养箱中解冻 30 min 后, 用动态流变仪测定面团流变学特性. 测定参照张华等<sup>[9]</sup>的方法, 平板直径为 20 mm, 夹缝距离为 1 mm. 将面团放在上下夹具之间静置 5 min, 以使残留的压力松弛, 多余部分用小刀沿上夹具边缘切掉, 然后立刻用刷子沿边刷一层甲基硅油以防止水分蒸发. 频率扫描参数设定如下: 应变为 0.05%, 温度为 25℃, 频率为 0.1~40 Hz。

## 1.7 面团水分分布的测定

低场核磁共振作为一种新型的无损检测方法被广泛用于研究食品中的水分状态、分布、组成和迁移规律等<sup>[14-17]</sup>. 反复冻融面团水分分布的测定根据陈洁等<sup>[18]</sup>的方法, 并略作修改, 同时参照张华等<sup>[9]</sup>的方法进行实验。

## 1.8 数据处理与分析

所有实验均重复测定 3 次, 实验所得数据均用 Excel 软件处理、Origin 8.5 作图. 测量数据以(平均值 ± 标准差)表示,  $P < 0.05$  为具有显著差异,  $P < 0.01$  为具有极显著差异。

## 2 结果与分析

### 2.1 反复冻融过程中 BSDF 对面团质构特性的影响

表 1 为反复冻融过程中 BSDF 对面团质构

表1 反复冻融过程中 BSDF 对面团质构特性的影响

Table 1 The effect of BSDF on the texture of dough during the process of freezing and thawing

冻融次数	硬度/g		黏度/(g·s)		弹性		咀嚼性/g	
	对照组	实验组	对照组	实验组	对照组	实验组	对照组	实验组
1	2185 ± 289 <sup>ab</sup>	3786 ± 600 <sup>a</sup>	-1013 ± 240 <sup>b</sup>	-2348 ± 387 <sup>a</sup>	0.85 ± 0.04 <sup>a</sup>	0.71 ± 0.12 <sup>a</sup>	1305 ± 387 <sup>b</sup>	2719 ± 393 <sup>a</sup>
2	2432 ± 295 <sup>a</sup>	3056 ± 761 <sup>a</sup>	-1445 ± 233 <sup>ab</sup>	-2499 ± 255 <sup>a</sup>	0.75 ± 0.06 <sup>b</sup>	0.66 ± 0.11 <sup>a</sup>	1627 ± 363 <sup>ab</sup>	2072 ± 261 <sup>b</sup>
3	2714 ± 387 <sup>a</sup>	3018 ± 324 <sup>a</sup>	-1642 ± 186 <sup>a</sup>	-2747 ± 506 <sup>a</sup>	0.74 ± 0.05 <sup>b</sup>	0.67 ± 0.07 <sup>a</sup>	1808 ± 208 <sup>a</sup>	2162 ± 347 <sup>ab</sup>
4	1723 ± 303 <sup>b</sup>	2996 ± 842 <sup>a</sup>	-1660 ± 332 <sup>a</sup>	-2045 ± 286 <sup>a</sup>	0.71 ± 0.02 <sup>b</sup>	0.75 ± 0.08 <sup>a</sup>	1546 ± 325 <sup>ab</sup>	2291 ± 277 <sup>ab</sup>
5	1765 ± 324 <sup>b</sup>	2994 ± 642 <sup>a</sup>	-1600 ± 265 <sup>a</sup>	-2260 ± 484 <sup>a</sup>	0.78 ± 0.01 <sup>b</sup>	0.74 ± 0.09 <sup>a</sup>	1740 ± 625 <sup>ab</sup>	2329 ± 415 <sup>ab</sup>

注:表中数据为(平均值 ± 标准差),肩标字母相同表示数值之间不具有显著性差异( $P > 0.05$ );肩标字母不同表示数值之间具有显著性差异( $P < 0.05$ ).下同

特性的影响.由表1可知,随着冻融次数的增加,对照组面团的硬度呈现先增加后减小的趋势,黏度不断增大,弹性变小,咀嚼性变大.这可能是因为冻融次数的增加对面团的破损淀粉含量与面筋蛋白网络结构的影响加深,反复冻融过程会造成冰晶再生长和重结晶,使得淀粉、蛋白等空间构象发生不可逆的变化<sup>[19]</sup>.与对照组面团相比,添加 BSDF 的面团的硬度、黏度和咀嚼性增大,弹性减小.这可能是因为竹笋纤维具有良好的吸水和持水能力,且又含有较多的活性基团,影响了面团的质构特性.但是在反复冻融过程中,添加了 BSDF 的面团,其硬度、黏度和弹性各项指标均未受到显著影响,这表明 BSDF 能够在一定程度上保护面筋蛋白的网络结构,避免其功能特性的损失.

## 2.2 反复冻融过程中 BSDF 对面团流变学特性的影响

弹性模量  $G'$  是指储存在物质中的或经过一个振动周期的正弦形变后所恢复的能量,它代表的是物质的弹性本质;黏性模量  $G''$  是指每个周期的正弦形变所消耗或损失的能量,它代表的是物质的黏性本质<sup>[20]</sup>.面团是一种具有黏弹性的材料,它既有黏性流体的某些性质,也具有弹性固体的某些特性.反复冻融过程中 BSDF 对面团流变学特性的影响如图1所示.由图1可以看出,反复冻融超过1次时,添加 BSDF 的面团的弹性模量和黏性模量增大,损耗角正切

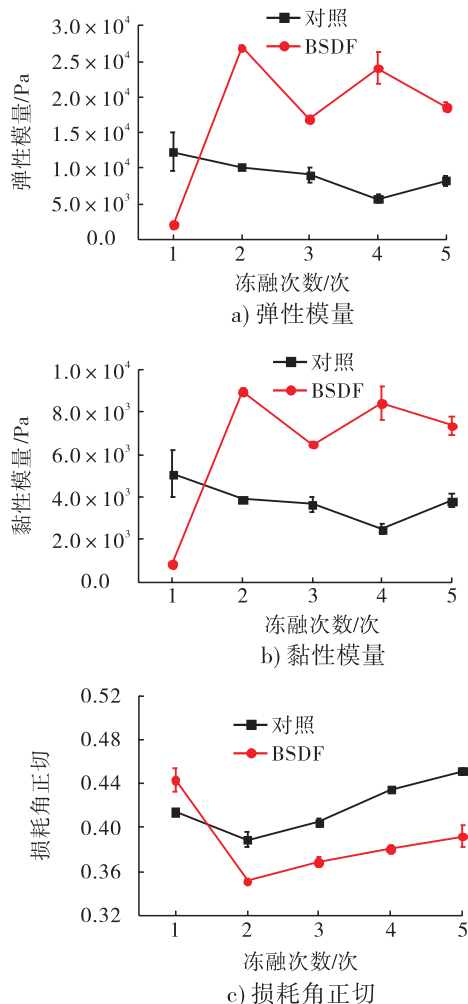


图1 反复冻融过程中 BSDF 对面团流变学特性的影响

Fig. 1 The effect of BSDF on the dough rheology during the process of freezing and thawing

$\tan\alpha$  减小,表明添加 BSDF 有助于增加面团的弹性模量和黏性模量,整体上使得面团更加趋

于流体性质. 较低的  $\tan\alpha$  值表明面团的可塑性较强, 其面筋蛋白的网络结构破坏较小<sup>[21]</sup>. BSDF 能够通过自身的亲水作用及与面粉中淀粉的相互作用形成复合物, 改善面团的面筋网络结构, 阻碍面团中水分迁移, 增强面团的持水性, 从而提高面团的黏弹性. 这可能是添加 BSDF 后, 冷冻面团流变学特性改变的原因<sup>[22]</sup>.

### 2.3 反复冻融过程中 BSDF 对面团水分分布的影响

反复冻融过程中 BSDF 对面团水分分布的影响如图 2 所示. 从冷冻面团的自旋 - 自旋弛豫时间  $T_2$  图谱可以看出, 冷冻面团的  $T_2$  在 1 ~ 100 ms 内分布有 3 个峰, 其中第 1 个峰 ( $T_{21}$ ) 代表深层结合水, 主要是与淀粉或面筋蛋白紧密结合的水; 第 2 个峰 ( $T_{22}$ ) 代表弱结合水, 流动性介于深层结合水和自由水之间, 此部分水结合于蛋白质、淀粉等大分子之间; 第 3 个峰 ( $T_{23}$ ) 代表冷冻面团中的自由水<sup>[23-26]</sup>. 由每个

峰的峰面积计算出各水分的相对百分含量, 如表 2 所示.

从图 2 可以看出  $T_{22}$  为主峰, 这表明冷冻面团的水分分布以弱结合水为主. 添加了 BSDF 的冷冻面团的  $T_{22}$  峰要弱于对照组面团, 这表明含 BSDF 的冷冻面团水分的流动性较弱, 水分与其他组分的结合更为紧密, 冷冻面团的持水力更强.

由表 2 可知, 随着冻融次数的增加, 对照组面团的深层结合水含量下降, 弱结合水和自由水含量上升; 而添加了 BSDF 的面团, 其深层结合水含量上升, 弱结合水含量下降, 自由水含量变化不显著. 这可能是因为反复冻融使水分重新分布, 导致重结晶, 破坏了面团的空间结构, 使得添加 BSDF 的面团的深层结合水含量高于对照组面团. 这表明, 添加 BSDF 在一定程度上可有效地抑制水分的重结晶, 降低冷冻对面团中水分的迁移程度<sup>[9]</sup>.

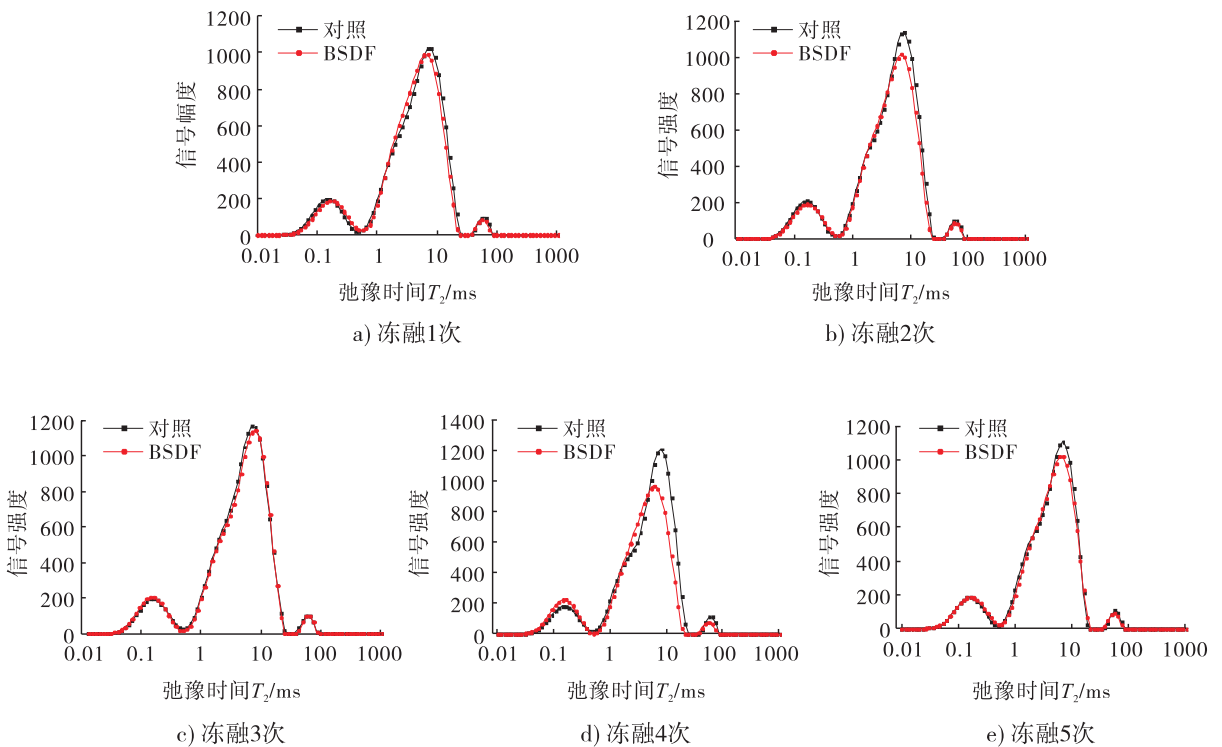


图 2 反复冻融过程中 BSDF 对面团水分分布的影响

Fig. 2 The effect of BSDF on the dough moisture status during the process of freezing and thawing



表2 BSDF对反复冻融面团3种水分相对百分含量的影响

Table 2 Effect of BSDF on water percentages of frozen dough in three states during the process of freezing and thawing

冻融次数	深层结合水		弱结合水		自由水	
	对照组	实验组	对照组	实验组	对照组	实验组
1	11.87 ± 0.87 <sup>b</sup>	11.59 ± 1.34 <sup>b</sup>	86.09 ± 0.83 <sup>a</sup>	86.55 ± 1.37 <sup>a</sup>	2.04 ± 0.12 <sup>b</sup>	1.86 ± 0.11 <sup>a</sup>
2	11.08 ± 0.43 <sup>ab</sup>	11.81 ± 0.49 <sup>b</sup>	86.88 ± 0.91 <sup>a</sup>	86.25 ± 0.53 <sup>ab</sup>	2.04 ± 0.18 <sup>b</sup>	1.94 ± 0.13 <sup>a</sup>
3	10.93 ± 0.78 <sup>ab</sup>	11.06 ± 0.81 <sup>b</sup>	86.82 ± 1.37 <sup>a</sup>	86.96 ± 0.81 <sup>a</sup>	2.10 ± 0.07 <sup>ab</sup>	1.98 ± 0.07 <sup>a</sup>
4	9.86 ± 0.77 <sup>a</sup>	13.22 ± 0.75 <sup>a</sup>	87.93 ± 1.80 <sup>a</sup>	84.91 ± 0.65 <sup>b</sup>	2.31 ± 0.05 <sup>a</sup>	1.77 ± 0.38 <sup>a</sup>
5	9.92 ± 0.55 <sup>a</sup>	13.02 ± 0.27 <sup>a</sup>	86.87 ± 0.59 <sup>a</sup>	85.97 ± 0.31 <sup>ab</sup>	2.31 ± 0.14 <sup>a</sup>	1.91 ± 0.06 <sup>a</sup>

### 3 结论

本实验研究了添加 BSDF 对反复冻融面团加工特性和水分分布的影响。结果表明:与对照组面团相比,在反复冻融过程中,添加 BSDF 可有效地保持面团的硬度、黏度和弹性;面团的弹性模量和黏性模量增大,损耗角正切  $\tan\alpha$  减小;面团中深层结合水含量上升,弱结合水含量下降,自由水含量变化不显著。总之,BSDF 的添加可在一定程度上降低反复冻融对面团中水分的迁移程度,减小反复冻融对面团质构特性的影响。

### 参考文献:

- [1] 王海,陈洁,刘国琴,等.冻融循环对冷冻面团品质的影响[J].农业机械,2012(16):99.
- [2] 叶晓枫,韩永斌,赵黎平,等.冻融循环下冷冻非发酵面团品质的变化及机理[J].农业工程学报,2013,29(21):271.
- [3] 钱海峰,王杰琼,王立,等.高膳食纤维面制主食的研究进展[J].食品工业科技,2015,36(19):385.
- [4] ARAVIND N, SISSONS M J, FELLOWS C M, et al. Effect of inulin soluble dietary fiber addition on technological, sensory, and structural properties of durum wheat spaghetti [J]. Food Chemistry, 2012, 132(2):993.
- [5] 李丹丹,周杰,张静,等.菊糖对馒头品质的影

响[J].安徽农业科学,2011,39(32):20047.

- [6] 王崇崇,马森,王晓曦,等.小麦麸皮膳食纤维对冷冻面团及馒头品质的影响研究[J].粮食与油脂,2017,30(5):45.
- [7] NIRMALA C, BISHT M S, LAISHRAM M. Bioactive compounds in bamboo shoots: Health benefits and prospects for developing functional foods [J]. International Journal of Food Science & Technology, 2014, 49(6):1425.
- [8] CHONGTHAM N, BISHT M S, HAORONGBAM S. Nutritional properties of bamboo shoots: Potential and prospects for utilization as a health food [J]. Comprehensive Reviews in Food Science & Food Safety, 2011, 10(3):153.
- [9] HE M, VAN DAM R M, RIMM E, et al. Whole-grain, cereal fiber, bran, and germ intake and the risks of all-cause and cardiovascular disease-specific mortality among women with type 2 diabetes mellitus [J]. Circulation, 2010, 121(20):2162.
- [10] BURGER K N J, BEULENS J W J, SCHOUW Y T V D, et al. Dietary fiber, carbohydrate quality and quantity, and mortality risk of individuals with diabetes mellitus [J]. Plos One, 2012, 7(8):e43127.
- [11] DESCHASAUX M, POUCHIEU C, HIS M, et al. Dietary total and insoluble fiber intakes are inversely associated with prostate cancer risk [J]. Journal of Nutrition, 2014, 144(4):504.

- [12] 张华,张艳艳,李银丽,等.竹笋膳食纤维对冷冻面团流变学特性、水分分布和微观结构的影响[J].食品科学,2018,39(1):53.
- [13] 张华,张艳艳,赵学伟,等.竹笋膳食纤维对面粉粉质特征及面团质构特性的影响[J].食品工业科技,2017,38(8):82.
- [14] BERTRAM H C, SCHÄFER A, ROSENVOLD K, et al. Physical changes of significance for early post mortem water distribution in porcine *M. longissimus* [J]. *Meat Science*, 2004, 66(4): 915.
- [15] CHEN F L, WEI Y M, BO Z. Characterization of water state and distribution in textured soybean protein using DSC and NMR [J]. *Journal of Food Engineering*, 2010, 100(3): 522.
- [16] SIMONEAU C, MCCARTHY M J, GERMAN J B. Magnetic resonance imaging and spectroscopy for food systems [J]. *Food Research International*, 1993, 26(5): 387.
- [17] THYBO A K, ANDERSEN H J, KARLSSON A H, et al. Low-field NMR relaxation and NMR-imaging as tools in differentiation between potato sample and determination of dry matter content in potatoes [J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2003, 36(3): 315.
- [18] 陈洁,汪磊,吕莹果,等.醒面时间对烩面面团水分分布及麦谷蛋白大聚体的影响[J].中国食品学报,2018,18(6):167.
- [19] JIA C, YANG W, YANG Z, et al. Study of the mechanism of improvement due to waxy wheat flour addition on the quality of frozen dough bread [J]. *Journal of Cereal Science*, 2017, 75: 10.
- [20] Dreese P C. Rheological Studies of flour and gluten dough [D]. Manhattan: Kansas State University, 1987.
- [21] WITCZAK T, WITCZAK M, ZIOBRO R, et al. Effect of inulin and pectin on rheological and thermal properties of potato starch paste and gel [J]. *Journal of Food Engineering*, 2014, 124: 72.
- [22] ZHANG H, ZHANG Y, WANG X, et al. Effects of bamboo shoot dietary fiber on mechanical properties, moisture distribution, and microstructure of frozen dough [J]. *Journal of Chemistry*, 2017(1): 1.
- [23] 吴酉芝,刘宝林. NMR 分析冷冻面团在低温下的水份特性 [J]. *制冷学报*, 2013(1): 97.
- [24] 薛雅萌,赵龙,李宝国.低场核磁共振法测定热烫面团水分迁移特性及超微结构分析 [J]. *食品科学*, 2014, 35(19): 96.
- [25] ZHANG Z, REGENSTEIN J M, ZHOU P, et al. Effects of high intensity ultrasound modification on physicochemical property and water in myofibrillar protein gel [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2017, 34: 960.
- [26] SUN D W, LI B. Microstructural change of potato tissues frozen by ultrasound-assisted immersion freezing [J]. *Journal of Food Engineering*, 2003, 57(4): 337.



引用格式:郭林青,朴永革,朱春阳,等.烟草产香酵母 YG-4 的筛选鉴定及香气成分分析[J].轻工学报,2019,34(5):27-31.

中图分类号:TS414 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2019.05.004

文章编号:2096-1553(2019)05-0027-05

# 烟草产香酵母 YG-4 的筛选鉴定及香气成分分析

## Screening and identification of aroma-producing yeast YG-4 and analysis of its aroma components

郭林青<sup>1</sup>,朴永革<sup>2</sup>,朱春阳<sup>2</sup>,李河霖<sup>2</sup>,马丹<sup>1</sup>,王君婷<sup>1</sup>,马林<sup>1</sup>  
GUO Linqing<sup>1</sup>,PIAO Yongge<sup>2</sup>,ZHU Chunyang<sup>2</sup>,LI Helin<sup>2</sup>,MA Dan<sup>1</sup>,  
WANG Junting<sup>1</sup>,MA Lin<sup>1</sup>

1. 郑州轻工业大学 食品与生物工程学院,河南 郑州 450001;

2. 吉林烟草工业公司技术中心,吉林 长春 130000

1. School of Food and Bioengineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;

2. Technical Center of Jilin Tobacco Industry Company, Changchun 130000, China

### 关键词:

发酵烟末;产香酵母;  
烟用香料;GC-MS

### Key words:

fermented tobacco  
powder; aroma-producing yeast;  
tobacco flavor; GC-MS

**摘要:**将从水果表面中筛选出的 38 株酵母菌株用于烟末发酵,通过感官嗅辨筛选出能够在烟末中产生明显花香韵和甜香韵的一株酵母菌株 YG-4,对其进行形态学鉴定和分子生物学鉴定,并利用 GC-MS 针对该菌株发酵得到的发酵液进行香气成分分析.结果表明:YG-4 菌株初步鉴定为汉逊酵母菌;YG-4 发酵液中的酯类、羧基类、酸类、烃类含量有所降低,但是醇类物质含量明显增加,杂环中的 1-苯基-3-氨基吡唑也略有增加;特别是,苯甲酸苯乙酯、2-戊烯酸、1-苯基-3-氨基吡唑、苯乙醇香味成分含量的增加,有助于增进发酵液香味的改善,产生不同于对照组的特征香味.

收稿日期:2019-02-26

基金项目:吉林烟草工业有限责任公司科技项目(JSZX-2017-03)

作者简介:郭林青(1994—),女,河南省洛阳市人,郑州轻工业大学硕士研究生,主要研究方向为烟草工业生物技术和卷烟工艺.

通信作者:马林(1966—),男,河南省信阳市人,郑州轻工业大学教授,博士,主要研究方向为烟草工业生物技术和卷烟工艺.

**Abstract:** 38 yeast strains screened from the surface of the fruit were used for the fermentation of tobacco powder, and a strain of yeast strain YG-4 capable of producing distinct floral and sweet fragrance was screened by sensory olfactory identification. The strain was further subjected to morphological identification, phenotypic identification and molecular biological identification. And the aroma components in fermented liquid of this strain were analyzed by GC-MS. The results showed that YG-4 strain was identified as *Hanseniaspora* sp. GC-MS analysis showed that the contents of esters, carbonyls, acids and hydrocarbons in YG-4 fermentation liquid decreased. However, the content of alcohols increased significantly. 1-phenyl-3-aminopyrazole in heterocycles also increased slightly. Although the content of some substances decreased, the contents of phenylethyl benzoate, 2-pentenoic acid, 1-phenyl-3-aminopyrazole and phenylethanol all increased, and the increase of these aroma components contributed to the improvement of fermentation broth aroma and produced characteristic aroma different from the control group.

## 0 引言

近年来,生物发酵技术快速发展,且在烟草行业中已有广泛应用.烟叶发酵有助于降低其刺激性和异味,使香气突显、余味舒适、吸味醇和,烟叶质量明显提高<sup>[1-2]</sup>.目前,关于利用微生物发酵技术制备香料的研究较多.德国科学家1994年研究发现,将根霉和假单轴霉的个别菌种的发酵培养物用于处理烟叶,具有增加烟叶香气质和香气量的作用<sup>[3]</sup>.吕欣等<sup>[4]</sup>从烟叶表面筛选得到的产香菌,可快速发酵产香.经增香微生物处理后,烤烟烟叶烟气浓度、香气量、细腻感等主要理化指标均有不同程度的改善.赵铭钦等<sup>[5]</sup>研究发现,在烟叶表面添加优势微生物枯草芽孢杆菌来处理发酵烟叶,可有效产生香气.王娜等<sup>[6]</sup>使用产香酵母菌处理烟叶碎片得到特色烟草浸膏,其香气成分丰富.在已有研究成果中,利用细菌发酵制备烟用香料的文献较多,但是利用酵母菌发酵制备新型烟用香料的文献较少,且微生物发酵菌种多是从烟草本身或相关物质中分离筛选得到.鉴于此,本文拟从水果中分离筛选酵母菌,将其运用于烟末发酵,得到具有产香效果的目的菌株,用于后期配方用香料香韵的改进,以期改善目前天然香料植物资源有限而烟用合成香料香味单一的现状,同时也为今后利用酵母菌发酵制备烟用香

精香料提供思路和借鉴.

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 主要材料、试剂和仪器

主要材料与试剂:烟末,郑州卷烟厂提供;葡萄、苹果等市售新鲜水果,购自郑州市水果市场;二氯甲烷、葡萄糖、无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,天津市致远化学试剂有限公司产;乙酸苯乙酯,上海梯希爱化成工业发展有限公司产;蛋白胨、酵母组基因DNA提取试剂盒,上海生工生物公司产;酵母粉,英国OXOID产.

主要仪器:EL204型电子天平,梅特勒-托利多仪器有限公司产;HZQ-211C型落地恒温振荡器、HWS-12型电热恒温水浴锅,上海一恒科学仪器有限公司产;LX-C35L型压力蒸汽灭菌锅,合肥华泰医疗设备有限公司产;SW-CJ-2D型无菌操作台,苏州净化设备有限公司产;Agilent6890-5973型气相色谱-质谱联仪,安捷伦科技有限公司产;SHL-D(III)循环水式真空泵,郑州凯鹏实验仪器有限公司产;SHSL型调温电热套,天津泰斯特仪器有限公司产.

### 1.2 实验方法

**1.2.1 培养基的构成** 活化培养基:酵母粉 10 g,葡萄糖20 g,蛋白胨 20 g,蒸馏水 1 L.

种子培养基:水 100 mL,烟末 10 g.

WL 鉴别培养基: KCl 0.042 5% (如无特指,文中百分数均为质量分数), FeCl<sub>3</sub> 0.002 2%, CaCl<sub>2</sub> 0.012 5%, MgSO<sub>4</sub> 0.012 5%, MnSO<sub>4</sub> 0.000 25%, 溴甲酚绿 0.002 2%, KH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub> 0.055%, 酵母浸粉 0.5%, 胰蛋白胨 0.5%, 葡萄糖 5%, 琼脂 2%, 调 pH 至 6.5, 于 121 °C 条件下灭菌 20 min.

**1.2.2 产香菌株的分离筛选** 分别将不同种类的新鲜水果取皮 5 g, 放置于盛有 100 mL 无菌水的锥形瓶中. 于 28 °C, 摇床 170 r/min 条件下培养 20 ~ 30 min, 使得水果果皮表面的微生物转移至无菌水中, 取出静置 5 min. 然后进行梯度稀释, 将稀释液各取 1 mL 接入活化培养基. 在培养过程中, 观察菌落的形态, 挑选酵母菌株并使用平板划线法分离和纯化.

移取一环筛选出的酵母菌株, 接入活化培养基, 于 28 °C, 摇床 170 r/min 条件下培养 24 h. 将培养好的酵母菌液按料液比 1 : 10 接入预先配制好的无菌种子培养基中, 在 28 °C, 170 r/min 条件下培养 72 h, 制得发酵液. 重复上述步骤, 制取多组酵母菌种发酵液. 同时, 将 10% 无菌水添加到无菌种子培养基, 作为空白对照组. 每组酵母菌种发酵液和空白对照组均制备 3 组, 用于平行实验. 培养过程中观察并记录发酵液香味变化, 根据感官嗅辨结果, 选出最好的一株.

### 1.2.3 产香菌株的鉴定

**1.2.3.1 菌株的形态学鉴定** 在 28 °C 条件下培养 1.2.2 筛选出的酵母菌株 48 h, 然后挑取单菌落, 于 WL 培养基上进行平板划线, 再置于 28 °C 恒温培养箱中培养 5 d, 对其菌落形态进行观察, 同时进行显微形态观察.

**1.2.3.2 菌株的分子生物学鉴定** 根据酵母基因组 DNA 提取试剂盒说明进行菌株 DNA 提取, 以 ITS1 和 ITS4 分别作为上、下游引物, 进行 5.8s - ITS 区基因序列扩增. PCR 反应体系

如下: 2 × TaqMasterMix 为 25 μL, DNA 模板为 2 μL, ITS1 为 1 μL, ITS4 为 1 μL, ddH<sub>2</sub>O 为 21 μL, 总体系为 50 μL. PCR 反应程序见表 1.

表 1 PCR 反应程序

Table1 PCR reaction procedures

反应温度/°C	作用	反应时间/min
95	预变性	5
95	变性	1
52	退火	2
72	延伸	2(34 个循环)
72	复性	10

将 PCR 扩增产物送至上海生工生物公司进行测序分析, 分析结果对照 NCBI 数据库进行产香菌株的鉴定.

**1.2.4 产香酵母发酵液香气成分分析** 利用分子生物学鉴定出的产香酵母菌株进行发酵液制备, 同时制备对照组, 设定 3 组平行实验. 将发酵好的样品进行蒸馏萃取, 然后进行水浴浓缩, 过滤后导入浓缩瓶中, 加入 1 mL 内标物 (乙酸苯乙酯, 0.6 mg/mL), 将其置于接有冷凝管的水浴锅中, 于 60 °C 下浓缩至 1 mL, 轻轻摇动, 并用 1 mL 一次性无菌注射器抽吸, 通过 0.22 μm 过滤膜过滤到样品瓶中. 重复上述操作, 将所有样品旋转蒸发保存. 对各样品的香气成分采用 GC-MS 进行表征, 以具体分析各样品香味特征的可能主要来源. 对照组发酵液香气成分分析方法同上. GC-MS 分析条件如下.

气相条件: 色谱柱 HP - 5, 进样口温度 260 °C, 进样量 1 μL, 分流比 10 : 1, 延迟 5 min, 升温程序为 50 °C 保持 2 min, 然后以 6 °C/min 的速度升到 280 °C, 持续 10 min.

质谱条件: Aux 260 °C, 四级杆温度 150 °C, 离子源温度 230 °C, 质量扫描范围 30 ~ 550 amu.

## 2 结果与分析

### 2.1 产香菌株的分离筛选结果

经过分离筛选得到 38 株酵母, 将其分别发

酵,并与对照组进行嗅辨分析,筛选出一株能够使烟末发酵液产生明显花香韵和甜香韵,且区别于对照组的酵母菌株 YG-4,该菌株来源于巨峰葡萄的表皮.

### 2.2 产香菌株的鉴定结果

**2.2.1 形态学鉴定结果** 对产香酵母 YG-4 进行形态学鉴定,菌落颜色为黄色边、深绿色顶,表面光滑圆润且不透明,中部突起,干燥,菌落较大;显微镜下呈现梭形,且为单生菌.产香酵母形态学鉴定结果如图 1 所示.



图 1 产香酵母形态学鉴定结果  
Fig. 1 Phenotypic identification of aroma-producing yeast

**2.2.2 分子生物学鉴定结果** 使用酵母菌株鉴定的常规引物 ITS1,ITS4 对产香酵母 YG-4 的总 DNA 进行 PCR 扩增,最终得到了一条约 750 bp 的特异性 PCR 扩增产物,PCR 扩增产物的凝胶电泳结果如图 2 所示,其条带清晰,表明 PCR 产物可用于进行下一步测序.

将得到的长度为 723 bp 的 16S rRNA 基因序列提交到 NCBI,采用 BLAST 程序与已知序列进行相似性分析,NCBI 接收号 lc1 | Query\_47589. 结果发现,接近种类 *Hanseniaspora uvarum*,相似度 98%,覆盖率 99%. 由此可知,产香酵母 YG-4 与 *Hanseniaspora uvarum* 具有高度的同源性,结合形态学鉴定结果,将产香酵母 YG-4 鉴定为汉逊酵母菌属(*Hanseniaspora. sp.*).

### 2.3 产香酵母发酵液香气成分分析结果

对由产香酵母 YG-4 发酵制备的发酵液进行香气成分 GC-MS 分析,结果见表 2. 由表 2

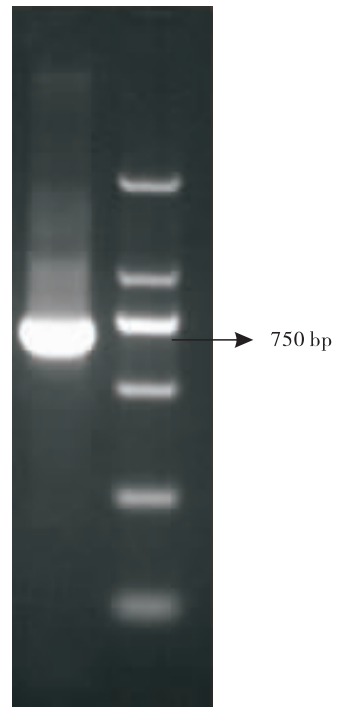


图 2 PCR 扩增产物电泳图谱

Fig. 2 Electrophoresis after PCR amplification

可知,共检测到 32 种对香气有贡献的物质,与空白对照组相比,产香酵母 YG-4 发酵液中的酯类、羰基类、酸类、烃类物质含量降低. 分析其原因可能是在利用产香酵母 YG-4 发酵过程中,菌落中部分酶水解,伴随着处理时间过长、温度设置较低等问题,造成这部分物质含量降低. 产香酵母 YG-4 发酵液中的醇类物质含量增加明显,杂环中的 1-苯基-3-氨基吡唑也略有增加. 从整体上分析,虽然部分香气物质含量有所降低,但是苯甲酸苯乙酯、2-戊烯酸、1-苯基-3-氨基吡唑、苯乙醇含量均有所增加. 苯甲酸苯乙酯带有蜜样香气,2-戊烯酸带有酸甜果香,苯乙醇带有清甜的玫瑰样花香,这些香味成分含量的增加有助于改善发酵液香味,产生不同于对照组的特征香味.

### 3 结论

本文从巨峰葡萄表皮分离筛选得到一株能够使烟末发酵液产生明显花香韵和甜香韵、且区别于对照组的酵母菌株 YG-4,对该菌株进

表2 YG-4 发酵液香气成分分析结果

Table 2 Aroma component analysis of YG-4 fermentation broth

序号	物质名称	香味特征	含量/( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )	
			YG-4	对照组
1	棕榈酸甲酯	蜡质的脂肪香	0.831 2	1.749 5
2	棕榈酸乙酯	蜡质的脂肪香	0.251 0	—
3	邻苯二甲酸二丁酯	微有芳香气味	0.865 7	1.808 7
4	二氢猕猴桃内酯	似杏子的果香、弱凉香	0.113 3	0.316 3
5	苯甲酸苯乙酯	蜜样香气	0.425 3	—
6	棕榈酸三甲基甲硅烷基酯	—	2.131 7	5.540 7
7	三甲基甲硅烷基肉豆蔻酸酯	—	0.469 5	0.903 8
8	醋酸异戊酯	香蕉、苹果样香气	0.220 3	—
9	苯甲醇	玫瑰花香	0.154 5	—
10	香叶基香叶醇	青香	0.162 3	0.545 2
11	叶绿醇	清香、轻度辛辣	0.575 5	1.563 3
12	芳樟醇	铃兰花香、木香	0.089 8	—
13	苯乙醇	弱花香、平和	8.152 0	—
14	香叶基丙酮	青味、增加浓度	0.229 4	0.117 6
15	巨豆三烯酮	清香、甘草香	0.338 8	3.921 8
16	大马土酮	增加浓度、白肋烟味	0.608 3	0.995 6
17	索拉维酮	—	0.097 8	—
18	法尼基丙酮	甜、青烤烟味	0.607 9	1.118 1
19	$\alpha$ -紫罗酮	花香、木香	0.155 0	—
20	金合欢基丙酮	花香、酒香	1.200 2	1.163 7
21	苯乙醛	蜜甜香、似风信子花香	0.157 5	0.148 4
22	柠檬醛	甜香	0.019 3	—
23	2-戊烯酸	—	0.991 5	—
24	1-烯丙基环丙烷羧酸	—	3.150 5	7.983 5
25	正二十烷	—	0.695 0	0.616 2
26	西柏烯	—	1.301 2	—
27	石竹烯	甜的、木香	0.399 1	1.051 5
28	十八烷	—	0.266 8	0.214 9
29	乙基苯	芳香	0.086 9	—
30	新植二烯	清香	18.743 0	25.934 8
31	烟碱	增加烟香	—	0.688 5
32	1-苯基-3-氨基吡唑	—	0.880 3	—

行形态学鉴定和分子生物学鉴定,确认该菌株为汉逊酵母菌. 利用该菌株发酵制备得到的烟末发酵液与空白对照组对比,虽然有部分香气成分含量降低,但是苯乙醇、苯甲醛苯乙酯、2-戊烯酸、1-苯基-3-氨基吡唑含量均有所增加,可能对于发酵液香味有所改善,产生不同于

对照的特征香.

酵母菌在食品上的应用较为广泛,如用于酒类、面包、酸奶等的制作,但是运用到烟草中的相关文献较少,能够查阅到的有许春平等<sup>[7-8]</sup>利用产香酵母发酵烟草花蕾制备及低次烟叶,制备烟用香料;赵世兴等<sup>[9]</sup>利用有生香酵母的组合菌种以烟叶碎片为原料制备天然烟用香料. 本论文主要通过从水果表面筛选优质微生物,从而对烟末进行发酵来改变其特征香味,以期为后续进行配方香料优化提供帮助和依据. 后续工作中我们将利用此烟用香料进行配方改良,也可利用所筛选菌株对其他香原料进行发酵制备新型香料.

#### 参考文献:

- [1] 席元肖,宋纪真,李锋,等. 不同香型烤烟香气前体物及香味成分含量的差异分析[J]. 浙江农业科学,2011,1(2):355.
- [2] 谢和,韩忠礼. 微生物发酵对烤烟内在品质的影响[J]. 山地农业生物学报,1999(4):227.
- [3] 吕欣,王颖,赵德学,等. 增香微生物用于烤烟发酵的初步研究[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版),2011,39(12):186.
- [4] 赵铭钦. 烤烟陈化的生理生化机制与叶面优势微生物的分离筛选及增香效应[D]. 郑州:河南农业大学,2009.
- [5] 褚西宁,白玉明,袁静明. 九株根霉可溶性蛋白和三种酶的电泳图谱比较研究[J]. 真菌学报,1994(2):121.
- [6] 王娜,李丹,程书峰,等. 产香酵母菌处理烟叶碎片制备特色烟草浸膏的工艺研究[J]. 香料香精化妆品,2010(2):4.
- [7] 许春平,孟丹丹,冉盼盼,等. 产香酵母发酵处理烟草花蕾条件优化及烟用香料制备研究[J]. 湖北农业科学,2018(1):100.
- [8] 许春平,杨琛琛,方金辉. 低次烟叶发酵制备烟草香料的研究[J]. 郑州轻工业学院学报(自然科学版),2013,28(1):34.
- [9] 赵世兴. 生物法处理烟叶碎片制备烟草香料的研究[D]. 广州:华南理工大学,2008.



引用格式:马胜楠,王建民,冯亚婕,等. 原子吸收法测定烟灰中金属元素含量的前处理方法改进[J]. 轻工学报,2019,34(5):32-39.

中图分类号:TS452 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2019.05.005

文章编号:2096-1553(2019)05-0032-08

# 原子吸收法测定烟灰中金属元素含量的前处理方法改进

## Improvement of pretreatment method for determination of metal elements in cigarette ash by atomic absorption spectrometry

马胜楠,王建民,冯亚婕,赵怡凡,杨晗钰

MA Shengnan, WANG Jianmin, FENG Yajie, ZHAO Yifan, YANG Hanyu

郑州轻工业大学 食品与生物工程学院,河南 郑州 450001

College of Food and Biological Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China

### 关键词:

卷烟烟灰;灰化;微波消解;原子吸收法;金属元素测量

### Key words:

cigarette ash; ashing; microwave digestion; atomic absorption spectrometry; metal elements determination

**摘要:**针对原子吸收法测定卷烟烟灰中金属元素时,采用直接微波消解法处理样品所得消解液澄清度差、测定结果 *RSD* 偏高的问题,提出了先进行灰化再微波消解的干湿结合前处理方法,并对微波消解酸体系和马弗炉灰化条件进行了优化研究.结果表明:酸体系主要影响测量结果的准确度,当  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  的体积比为 7 : 0.5 : 1.5 时,微波消解效果最好;灰化效果主要影响测量结果的 *RSD*,当样品质量取 0.10 g,灰化温度和时间分别取 600 °C 和 60 min 时, *RSD* 与预测值吻合较好;采用干湿结合法测量 K, Ca, Mg, Fe, Mn, Zn, Cu 7 种元素的含量, *RSD* 较直接微波消解法均大幅下降,加标回收实验结果显示各元素测定结果的 *RSD* 为 1.33% ~ 2.41%,平均回收率为 97.77% ~ 102.05%,说明该方法可重复性和准确度均较好,可为非均质化样品前处理方式的选择所借鉴.

收稿日期:2018-12-26;修回日期:2019-05-09

作者简介:马胜楠(1995—),女,河南省方城县人,郑州轻工业大学硕士研究生,主要研究方向为卷烟工艺.

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 the process of measuring the content of metal elements in cigarette soot by atomic absorption method, if the pre-treatment method was used directly, the clarity of the digesting solution was poor and the RSD of the measurement results were high. In order to solve this problem, a pre-treatment method of combined ashing and microwave digestion was proposed. The digestion acid system of microwave digestion and ashing conditions of the muffle furnace were optimized. The results showed that the acid system mainly affected the accuracy of the measurement results. When the volume ratio of  $\text{HNO}_3$ , HF and  $\text{H}_2\text{O}_2$  was 7 : 0.5 : 1.5, the microwave digestion effect was the best. The ashing mainly influenced the RSD of the results. When the sample quality was 0.10 g, the ashing temperature and time were taken at 600 °C and 60 min, respectively, RSD values matched well with predicted values. Compared with direct microwave digestion, the RSD of potassium, calcium, magnesium, iron, manganese, zinc, and copper elements dropped dramatically, using the dry-wet combination method. The results of recovery experiments showed that the RSD of each element was 1.33% ~ 2.41% and the average recovery was 97.77% ~ 102.05%. Above all, this method had favorable repeatability and accuracy, and could be used for reference in the selection of pretreatment methods for homogenized samples.

## 0 引言

微波消解<sup>[1-2]</sup>是运用原子吸收法测定金属元素含量时常用的样品前处理方法。然而,在运用该方法测量卷烟烟灰中金属元素含量时,无论对酸体系如何进行优化,均存在测量结果稳定性差的问题,与文献报道<sup>[3-5]</sup>的重复性水平存在较大差距。这可能是由于卷烟燃烧形成的烟灰具有非均质性特征,既有卷烟纸和烟丝充分燃烧形成的粉质状烟灰,又有烟丝不完全燃烧产生的具有较强凝聚性的颗粒状烟灰,这种非均质性会造成比较大的取样误差,进而影响测量结果的可重复性。

针对直接微波消解法处理烟灰样品时存在的问题,本文提出一种先进行灰化再微波消解的样品前处理方法,即干湿结合法,并对微波消解酸体系和马弗炉灰化条件进行优化,以期探索一种适用于非均质化样品的前处理方法。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料、试剂与仪器

**1.1.1 材料与试剂** 材料:选择国内7种牌号常规规格市售卷烟作为评价与分析的试验样品,分别以1<sup>#</sup>—7<sup>#</sup>表示;7种卷烟的价格为5~

100元/包;其中7<sup>#</sup>卷烟被用于测量方法的可行性评价。

试剂: $\text{HNO}_3$ (分析纯),烟台市双双化工有限公司产;HF(分析纯),天津市富宇精细化工有限公司产;30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ (分析纯),天津市凯通化学试剂有限公司产;氯化铯、硝酸镧六水合物(纯度99.99%),上海阿拉丁生化科技股份有限公司产;标准储备液为质量浓度1000  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的K, Ca, Mg, Fe, Mn, Zn, Cu 7种标准溶液,北京坛墨质检科技有限公司产;实验用水为超纯水。

**1.1.2 主要仪器设备** AA240FS型原子吸收光谱仪,美国安捷伦公司产;SX3-5-12高效节能陶瓷纤维箱式电阻炉,北京科伟永兴仪器有限公司产;MARS 6CLASSIC微波消解仪,美国CEM公司产;EHD-40电热消解仪,北京东航科仪仪器有限公司产;QUINTIX22 4-1CN电子天平,德国SARTORIUS公司产。

### 1.2 实验方法

将卷烟样品在温度 $(22 \pm 1)^\circ\text{C}$ ,相对湿度 $(60 \pm 2)\%$ <sup>[6]</sup>条件下平衡48 h后,在静燃状态下收集烟灰,待用。

**1.2.1 微波消解酸体系优化** 在查阅文献<sup>[7-9]</sup>及前期探索实验的基础上,选用 $\text{HNO}_3$ 体积(A)、HCl体积(B)、HF体积(C)和 $\text{H}_2\text{O}_2$

体积( $D$ )为试验因素,以7种金属元素测量值为试验指标(越高越好),通过四因素三水平正交试验优化酸体系.因素水平见表1.

试验步骤如下:

1) 将烟灰样品在 550 °C 温度下灰化 5 h<sup>[10-11]</sup>后掺匀、备用.

2) 准确称取 0.1 g(精确至 0.000 1 g)灰化样品置于聚四氟乙烯高压消解罐中,加入混酸,盖上表面皿,放入微波消解仪中消解.消解结束后,将样品(呈无色或淡黄色透明状液体)置于与微波消解仪配套的赶酸仪中,在 130 °C 条件下赶酸 75 min 至近干,并将其转移到 50 mL 的容量瓶中,用 1% HNO<sub>3</sub> 溶液定容,同时作双份空白样品,待测.微波消解程序如表 2 所示.

表 1 微波消解正交试验因素水平表

Table 1 Factor level table for orthogonal test of microwave digestion mL

水平	因素			
	A	B	C	D
1	7	2	1.5	1.5
2	6	1	1.0	1.0
3	5	0	0.5	0.5

表 2 微波消解程序

Table 2 The digestion procedure of microwave

步骤	爬升时间/min	温度/°C	保温时间/min	微波功率/W
1	5	120	5	1200
2	5	160	5	1200
3	5	210	25	1200

表 3 火焰原子吸收光谱仪最佳工作条件

Table 3 The best working conditions of flame atomic absorption spectrometer

被测元素	测定方式	波长/nm	光谱通带/nm	灯电流/μA	时间积分/s	空气流量/(L·min <sup>-1</sup> )	乙炔流量/(L·min <sup>-1</sup> )
K	原子吸收	766.5	0.2	2	2	13.5	2
Ca	原子吸收	422.7	0.5	3	2	13.5	2
Mg	背景校正原子吸收	285.2	0.2	2	2	13.5	2
Fe	背景校正原子吸收	248.3	0.2	10	2	13.5	2
Mn	背景校正原子吸收	279.5	0.2	10	2	13.5	2
Zn	背景校正原子吸收	213.9	1.0	10	2	13.5	2
Cu	背景校正原子吸收	324.8	0.5	10	2	13.5	2

3) 利用空气乙炔-火焰原子吸收法测定 7 种金属元素含量(测定 K, Ca 和 Mg 这 3 种元素时,将消解液稀释 100 倍),火焰原子吸收光谱仪最佳工作条件见表 3,根据预先制作的标准曲线计算测量结果.

为了综合评价酸体系对 7 种金属元素测量结果的影响,采用标准差标准化法<sup>[12]</sup>,按式①将各种元素的测量结果进行无量纲标准化处理,以消除不同元素量纲的差异<sup>[13]</sup>;然后将各元素的标准化数据等权重加和,综合值越高,表示测得的 7 种元素的总含量越高,即消解效果越好.

$$X_{ij}^* = \frac{X_{ij} - \bar{X}_j}{S_j} \quad (1)$$

式中: $X_{ij}^*$ 为标准化后的值, $X_{ij}$ 为第  $j$  个变量的第  $i$  次实验值, $\bar{X}_j$ 为第  $j$  个变量的算术平均值, $S_j$ 为第  $j$  个变量的标准差.

**1.2.2 马弗炉灰化条件优化** 在查阅文献<sup>[14-17]</sup>及前期实验基础上,以样品质量( $X_1$ )、灰化温度( $X_2$ )和灰化时间( $X_3$ )作为影响因素,样品质量变化率( $Y$ )作为试验指标(越高越好)利用均匀试验<sup>[14]</sup>优化马弗炉的灰化条件.均匀试验设计因素水平见表 4,其中样品质量取 3 个水平,灰化温度和时间各取 6 个水平,试验方案由 DPS 自动生成.试验方法为:称取 0.1 g(精确至 0.000 1 g)的卷烟烟灰,置于瓷坩埚中,放入马弗炉,在 600 °C 条件下灰化 60 min.

表4 马弗炉灰化条件均匀试验因素水平

Table 4 Horizontal table for

design factor of uniform test of muffle furnace ashing

水平	因素		
	$X_1/g$	$X_2/^\circ C$	$X_3/min$
初值	0.1	400	10
终值	0.2	650	60
分段值	0.05	50	10

**1.2.3 数据处理方法** 利用 Excel, SPSS 17.0 数据处理软件<sup>[12]</sup>, DPS 数据处理软件<sup>[18]</sup> 进行方差分析, 回归分析, 配对 T 检验等数据统计方法对试验结果进行分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 微波消解酸体系优化结果

**2.1.1 正交试验结果的直观分析** 正交试验结果见表 5。由表 5 可知, 2<sup>#</sup> 试验的平均综合值最高, 即测得的 7 种元素的总含量最高, 且 2<sup>#</sup> 试验对应的消解液澄清且无明显杂质。可见, 2<sup>#</sup> 试验是直观分析得出的最优酸体系组合, 可以将其作为验证实验时的比较对象。

分别对正交试验结果进行极差分析和方差分析, 结果见表 6。由表 6 可知, 各因素影响消

解效果的主次顺序为  $HF > H_2O_2 > HCl > HNO_3$ , 其中 HCl, HF 和  $H_2O_2$  达到了显著或极显著水平,  $P$  值分别为 0.022, 0.000, 0.001; 最佳酸体系组合为  $HNO_3$  7.0 mL, HCl 0 mL, HF 0.5 mL,  $H_2O_2$  1.5 mL。

**2.1.2 验证试验结果与分析** 对 2.1.1 中得到的最佳酸体系组合进行了 5 次验证试验, 结果见表 7。将 7 种元素的测量结果与 2<sup>#</sup> 试验结果进行配对 T 检验, 成对差分均值为 -104.184, 标准差 322.466, 均值的标准误差 121.881,  $T$  值为 -0.855, 自由度为 6,  $P = 0.440$ , 结果为不显著, 故可将该优化结果作为最终的酸体系。利用优化后的酸体系进行微波消解后, 虽然能够提高烟尘样品中金属元素的分离效果和测量结果的准确度, 但仍然存在部分元素中的  $RSD$  偏高的问题, 这可能是因为初选的灰化条件对烟尘样品而言不是最优、样品灰化效果不佳所致。因此, 有必要对烟尘灰化条件进行优化。

### 2.2 马弗炉灰化条件优化结果

马弗炉灰化条件均匀试验方案及结果见表 8, 其中试验结果为 6 次平行试验的平均值。根

表5  $L^9(3^4)$  正交试验设计方案与结果分析Table 5  $L^9(3^4)$  orthogonal test design and result analysis

试验号	因素				标准化综合值							微波消解效果
	A	B	C	D	1*	2*	3*	4*	5*	6*	和值	
1 <sup>#</sup>	1	2	1	3	-3.45	-19.84	-1.68	0.26	-1.92	-3.50	-30.13	有明显的白色粉末, 溶液呈乳白色
2 <sup>#</sup>	1	1	3	2	3.27	4.20	5.51	4.09	4.71	5.52	27.29	澄清溶液, 无明显杂质
3 <sup>#</sup>	2	3	1	2	-1.45	-3.09	1.27	-0.68	0.29	0.61	-3.05	有明显的白色粉末, 溶液呈乳白色
4 <sup>#</sup>	2	1	2	3	-6.58	-2.56	-4.35	-0.63	-1.11	-7.27	-22.49	溶液呈乳白色的浑浊状
5 <sup>#</sup>	2	2	3	1	0.03	4.76	3.42	2.43	1.98	2.29	14.91	溶液透明澄清
6 <sup>#</sup>	3	1	1	1	-0.34	-4.71	-6.12	-0.09	0.77	-0.91	-11.41	溶液呈乳白色的浑浊状
7 <sup>#</sup>	3	3	3	3	1.22	1.07	0.09	1.99	2.70	2.94	10.01	溶液透明澄清
8 <sup>#</sup>	1	3	2	1	5.47	4.39	1.47	4.41	2.98	3.42	22.13	溶液透明澄清, 但有少量白色粉末杂质
9 <sup>#</sup>	3	2	2	2	-0.69	-1.49	-2.10	2.51	-3.62	-1.87	-7.26	有明显的白色粉末, 溶液呈乳白色
$K_1$	19.29	-6.61	-44.59	25.63								
$K_2$	-10.64	-22.48	-7.62	16.98								
$K_3$	-8.65	29.09	52.21	-42.62								
$R$	29.93	51.57	96.80	68.25								

注: 1\*—6\* 代表 6 次重复试验中 7 种元素测量结果经标准化后的综合值

表6 正交试验方差分析

Table 6 Orthogonal test difference analysis table

变异来源	平方和	自由度	均方	F值	P值
HNO <sub>3</sub>	31.132	2	15.566	1.680	0.198
HCl	77.503	2	38.752	4.183	0.022
HF	265.132	2	132.566	14.309	0.000
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	153.428	2	76.714	8.281	0.001
误差	416.892	45	9.264		

据试验结果进行回归分析,  $F$  及  $T$  检验结果表明, 回归方程总体达到显著水平 ( $P = 0.025$ ),  $X_1, X_2, X_1X_2$  和  $X_1X_3$  也达到了极显著或显著水平,  $P$  值分别为 0.003, 0.002, 0.003, 0.028, 即 3 个因素对烟灰样品灰化效果的影响均具有统计学意义, 且样品质量与灰化温度和灰化时间之间存在交互作用. 回归方程的决定系数和调整决定系数分别为 0.999 9 和 0.999 3, Durbin-Watson 统计量  $d = 1.560 2$ , 说明残差无自相关, 拟合效果良好. 通过 DPS 对回归方程进行优化求解得出, 当样品质量为 0.10 g, 灰化温度和时间分别为 600 °C 和 60 min 时, 灰化前后样品质量变化率取得最大值, 约为 6.859 2%.

按照得到的最佳灰化条件进行 12 次平行验证试验, 结果表明, 灰化前后样品的平均质量降低率为  $(6.631 1 \pm 0.184 1)\%$ ,  $RSD$  为 4.37%, 与预测值基本吻合且可重复性较好, 表明按此条件对烟灰进行灰化时效果较好.

### 2.3 可重复性测试结果

分别采用直接微波消解法和干湿结合法对

样品进行前处理, 然后测定烟灰中的金属元素, 每种方法重复 5 次, 结果见表 9, 两种方法独立样本  $T$  检验结果见表 10. 由测定结果的平均值可知, 采用干湿结合法对样品进行前处理后, K, Ca, Mg, Fe 4 种金属元素的测量值较直接微波消解法均降低, Mn, Zn, Cu 3 种金属元素的测量值则升高, 独立样本  $T$  检验结果表明, Fe 含量差异显著, Cu 和 Zn 含量差异极显著. 据文献 [19] 报道, 灰化温度过高会导致测量结果降低, 而本试验的灰化温度低于所有金属元素的沸点, 且测量结果有升有降, 因此可以认为测量结果的差异与灰化导致的目标物损失无关, 但具体原因还需进一步探讨. 对比重复测量结果的  $RSD$  可知, 采用干湿结合法对样品进行前处理后, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Zn, Cu 元素测量结果的  $RSD$  均大幅度降低, 降幅分别为 88.98%, 98.23%, 88.31%, 50.00%, 65.15%, 91.89%, 67.70%, 可见, 采用干湿结合法处理烟灰样品可以显著提高测量结果的可重复性.

### 2.4 准确度和精密度计算结果

随机选择样品做加标回收率实验, 按照前述样品处理方法进行处理. 根据样品中各元素的含量分别向样品中加入一定量加标物质, 测定含量, 计算回收率. 对样品溶液连续测定 6 次, 计算各元素的  $RSD$ , 结果见表 9. 由表 9 可知, 各元素的平均回收率为 97.77% ~ 102.05%,  $RSD$  为 1.33% ~ 2.41%, 表明干湿结

表7 验证试验结果

Table 7 Verifying experimental results

被测元素	试验 1	试验 2	试验 3	试验 4	试验 5	平均值	$RSD/\%$
K	151.60	155.39	152.97	148.84	158.05	153.37	2.30
Ca	213.49	195.16	202.58	199.46	202.73	202.68	3.85
Mg	33.04	33.22	32.26	31.09	35.91	33.1	5.38
Fe	1 576.09	1 671.01	1 746.59	1 572.58	1 750.69	1 663.39	5.25
Mn	1 269.86	1 292.70	1 306.94	1 293.25	1 277.92	1 288.13	1.12
Zn	867.66	834.42	1 238.05	1 194.57	1 310.37	810.45	20.34
Cu	98.06	84.16	98.83	89.17	85.33	91.11	7.63
Mn	151.60	155.39	152.97	148.84	158.05	1 288.13	1.12

注: K, Ca, Mg 元素含量单位为 mg/g; Fe, Mn, Zn, Cu 元素含量单位为  $\mu\text{g/g}$ , 下同

表8 马弗炉灰化条件均匀试验设计方案及结果

Table 8 Design scheme and results of the uniform test of the ash condition of the muffle furnace

试验号	$X_1/g$	$X_2/^\circ C$	$X_3/min$	$Y/\%$
1 <sup>#</sup>	3(0.15)	5(600)	6(60)	6.136 4
2 <sup>#</sup>	2(0.10)	4(550)	1(10)	5.842 2
3 <sup>#</sup>	5(0.20)	6(650)	3(30)	6.074 5
4 <sup>#</sup>	1(0.10)	2(450)	4(40)	4.750 0
5 <sup>#</sup>	4(0.15)	1(400)	2(20)	3.254 2
6 <sup>#</sup>	6(0.20)	3(500)	5(50)	4.875 1

表9 两种前处理方法元素测定结果( $n=5$ )

Table 9 The results of two pretreatment methods( $n=5$ )

被测元素	方法	均值	$RSD/\%$
K	微波消解法	157.38	12.52
	干湿结合法	144.46	1.38
Ca	微波消解法	249.49	40.67
	干湿结合法	241.32	0.72
Mg	微波消解法	36.64	27.45
	干湿结合法	32.16	3.21
Fe	微波消解法	1 546.82	4.00
	干湿结合法	1 467.60	2.00
Mn	微波消解法	1 212.89	2.64
	干湿结合法	1 224.28	0.92
Zn	微波消解法	426.56	28.84
	干湿结合法	762.47	2.34
Cu	微波消解法	66.74	11.33
	干湿结合法	95.15	3.66

表10 两种前处理方法独立样本 T 检验结果

Table 10 The independent sample T test results of two pretreatment methods

被测元素	检验方式	Levene 方差齐性检验				平均值等同性 T 检验				
		F 值	显著性	T 值	自由度	显著性 (双尾)	平均值差值	差值标准误差	差值的 95% 下限	置信区间上限
K	假设方差相等	5.143	0.053	1.459	8.000	0.183	12.920	8.857	-7.504	33.344
	假设方差不等			1.459	4.082	0.217	12.920	8.857	-11.477	37.317
Ca	假设方差相等	3.730	0.102	0.135	6.000	0.897	8.166	60.513	-139.904	156.236
	假设方差不等			0.180	4.004	0.866	8.166	45.392	-117.815	134.147
Mg	假设方差相等	5.510	0.047	0.992	8.000	0.350	4.486	4.523	-5.944	14.916
	假设方差不等			0.992	4.085	0.376	4.486	4.523	-7.970	16.942
Fe	假设方差相等	1.543	0.249	2.586	8.000	0.032	79.226	30.632	8.588	149.864
	假设方差不等			2.586	5.709	0.043	79.226	30.632	3.335	155.117
Mn	假设方差相等	3.940	0.082	-0.750	8.000	0.475	-11.396	15.191	-46.427	23.635
	假设方差不等			-0.750	4.984	0.487	-11.396	15.191	-50.485	27.693
Zn	假设方差相等	34.750	0.000	-6.042	8.000	0.000	-335.912	55.592	-464.106	-207.718
	假设方差不等			-6.042	4.168	0.003	-335.912	55.592	-487.841	-183.983
Cu	假设方差相等	4.356	0.070	-7.635	8.000	0.000	-28.408	3.721	-36.988	-19.828
	假设方差不等			-7.635	5.624	0.000	-28.408	3.721	-37.663	-19.153

合前处理方法的测定结果具有比较高的准确度和精密度.

### 2.5 实际样品测定结果

用所建立的卷烟烟灰金属元素测定方法对 6 种不同价位、不同牌号卷烟烟灰进行金属元素含量测定,测定结果见表 12. 在 6 种卷烟烟灰中,7 种金属元素含量的  $RSD$  均小于 7.89%,说明该方法的可重复性好,精密度较高,能够较准确地测定不同牌号卷烟的金属元素含量.

### 3 结论

本文提出了先进行灰化再微波消解的干湿结合前处理方法,并对微波消解烟灰样品的酸体系和灰化条件进行了优化. 结果表明,当采用  $V(HNO_3) : V(HF) : V(H_2O_2) = 7 : 0.5 : 1.5$  的酸体系和样品质量 0.10 g,灰化温度 600  $^\circ C$  和灰化时间 60 min 的灰化条件时,微波消解效果最好. 对直接微波消解和干湿结合两种前处理方法的对比结果表明,采用干湿结合法测量处理后烟灰样品中 7 种金属元素的含量,其  $RSD$  均大幅降低,加标回收实验结果显示,平均

回收率为 97.77% ~ 102.05%, RSD 为 1.33% ~ 2.41%,大幅度提升了测量结果的准确度和可重

复性.

利用原子吸收法测定烟灰样品中的金属元素时,采用该前处理方法有利于提高测定结果的准确性和可重复性.尤其对于非均匀态的样品,先通过马弗炉灰化可以大幅提高样品的均匀性,有助于提升后续检测的准确度和重复性.目前,直接微波消解法和干湿结合法两种前处理方法测定结果存在差异的具体原因还需进一步探讨,而且文中涉及的金属元素仅为7种,实际的卷烟烟灰中存在大量金属元素,后续工作中将继续探讨其他金属元素的准确测量方法.

表 11 各元素加标回收率及相对标准偏差(n=6)

Table 11 Recovery and relative standard deviation of each element (n=6)

被测元素	样品含量	平均加标量	平均测得量	平均回收率/%	RSD /%
K	144.46	150.75	291.98	97.77	1.53
Ca	241.32	198.29	436.16	98.57	1.52
Mg	32.16	30.00	62.36	100.62	1.35
Fe	1 467.60	1 500.00	2 948.70	98.71	1.51
Mn	1 224.28	1 000.00	2 226.27	100.16	1.33
Zn	762.47	800.00	1 570.78	101.09	1.46
Cu	95.15	100.00	197.10	102.05	2.41

表 12 实际样品烟灰中 7 种金属元素测定结果

Table 12 Determination of 7 metal elements in cigarette ash of different brands

样品编号	指标	K	Ca	Mg	Fe	Mn	Zn	Cu
1 <sup>#</sup>	平均值	160.97	225.71	37.30	1 888.42	1 717.07	432.13	73.11
	RSD/%	0.78	4.74	3.43	2.18	1.06	0.64	3.52
2 <sup>#</sup>	平均值	140.09	226.09	32.68	1 823.92	1 691.74	373.19	93.99
	RSD/%	1.12	1.15	4.88	7.89	0.72	3.37	1.48
3 <sup>#</sup>	平均值	142.28	230.87	38.67	2 031.71	1 321.45	372.04	89.18
	RSD/%	3.19	3.95	2.21	2.86	0.84	0.89	3.13
4 <sup>#</sup>	平均值	135.89	229.11	39.57	1 505.17	1 505.84	304.57	75.99
	RSD/%	2.23	3.68	2.08	2.67	1.47	2.96	1.68
5 <sup>#</sup>	平均值	131.79	232.81	37.68	1 595.96	1 390.55	776.10	93.65
	RSD/%	1.40	2.61	2.70	6.84	1.08	4.93	1.63
6 <sup>#</sup>	平均值	140.30	222.61	39.99	2 521.94	1 380.52	420.05	91.20
	RSD/%	1.51	5.54	1.04	1.67	1.23	2.29	2.23

参考文献:

[1] 胡清源,李力,石杰,等.微波消解-电感耦合等离子体质谱法同时测定烟草中 27 种元素[J].光谱学与光谱分析,2007(6):1210.

[2] 李力,戴亚,胡清源,等.卷烟中的锂、铬、镍、铜、砷、硒、钼、镉、铊和铅含量分析[J].烟草科技,2010(4):35.

[3] 何杰,旦有明,易建华,等.微波消解-电感耦合等离子体直角加速飞行时间质谱法测定 17

种进出口卷烟中的 10 种金属元素[J].安徽农业科学,2013,41(13):5954.

[4] 胡秋芬,张艳宏,王森,等.微波消化-原子吸收法测定卷烟中的钾、钠、钙、镁、铜、铁、锌、铅的研究[J].玉溪师范学院学报,2007(3):48.

[5] 谢玉龙,朱先约,何东香,等.微波消解-ICP-MS法测定卷烟纸中主要元素和重金属元素[J].分析仪器,2018(1):36.

[6] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总

- 局.烟草及烟草制品调节和测试的大气环境:GB/T 16447—2004[S].北京:中国标准出版社,2004.
- [7] 陈曦.高分辨连续光源原子吸收光谱法测定香烟及烟气中的重金属元素[D].北京:北京工业大学,2016.
- [8] 钟宇,姜红,杨敏男,等.电感耦合等离子体质谱法分析烟灰中的微量元素[J].微量元素与健康研究,2017,34(6):58.
- [9] 李力,黄馨,胡清源,等.电感耦合等离子体质谱法测定卷烟用纸中的铜、砷、钼、镉、铈和铅[J].理化检验(化学分册),2011,47(2):163.
- [10] 国家烟草专卖局.烟草及烟草制品 钙的测定 原子吸收法:YC/T 174—2003[S].北京:中国标准出版社,2003.
- [11] 国家烟草专卖局.烟草及烟草制品 镁的测定 原子吸收法:YC/T 175—2003[S].北京:中国标准出版社,2003.
- [12] 余建英,何旭宏.数据统计分析与 SPSS 应用[M].北京:人民邮电出版社,2007.
- [13] 孙红卫,吕春燕,祁爱琴,等.综合评价中数据标准化的原理研究[J].中国卫生统计,2015,32(2):342.
- [14] 张林,张晶璇,范琼尹,等.均匀设计结合多元回归分析用于淫羊藿对大鼠肝毒性的影响[J].中国实验方剂学杂志,2018,24(6):189.
- [15] 张朝晖,STAN O.利用国产 TM-陶瓷纤维马弗炉进行样品预处理附生苔藓对大气中重金属元素的生物富集中子活化方法研究[J].现代科学仪器,2000(2):58.
- [16] 王峰,乙小娟,张慧.微波灰化法测定进出口饲料中的灰分[J].分析测试技术与仪器,2006(2):125.
- [17] 蒋次清,王岚,廖臻,等.微波马弗炉测定烟草中灰分的研究[J].安徽农业科学,2012,40(7):3980.
- [18] 唐启义,唐睿.DPS 数据数理系统(第2卷).现代统计及数据挖掘[M].北京:科学出版社,2017.
- [19] 谷力.测定天然和栽培缬草根金属元素的微波和干灰化消解-FAAS法[J].分析测试学报,2002(6):56.



引用格式:崔春,孟祥士,纪朋,等. 陈皮爆珠对卷烟常规理化指标和感官品质的影响[J]. 轻工学报,2019,34(5):40-46.

中图分类号:TS411 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2019.05.006

文章编号:2096-1553(2019)05-0040-07

# 陈皮爆珠对 卷烟常规理化指标和感官品质的影响

## Effect of tangerine essence breakable capsule on regular physicochemical characteristics and sensory quantity of cigarettes

崔春,孟祥士,纪朋,胡少东,顾亮,李明哲,冯晓民,鲁平,  
高明奇

CUI Chun, MENG Xiangshi, JI Peng, HU Shaodong, GU Liang, LI Mingzhe,  
FENG Xiaomin, LU Ping, GAO Mingqi

河南中烟工业有限责任公司 技术中心,河南 郑州 450000

Technology Center, He'nan Branch of China Tobacco Industry Co., Ltd., Zhengzhou 450000, China

### 关键词:

陈皮香精;卷烟爆珠;  
滤棒;卷烟香气

### Key words:

tangerine essence;  
breakable capsule for  
cigarette; filter;  
cigarette aroma

**摘要:**为进一步改善卷烟感官品质,提取天然陈皮香精,调配滴制成不同质量分数的卷烟爆珠添加于滤棒中,并卷接为陈皮爆珠卷烟样品. 对滤棒和卷烟样品进行理化指标检测和感官质量评价,结果表明:1)在现有爆珠生产工艺条件下,所调配的陈皮香精可以制得质量稳定、均匀的卷烟爆珠. 2)与对照滤棒和对照卷烟样品相比,陈皮爆珠滤棒的压降及卷烟烟支重量、吸阻和总通风率均有所增加;爆珠卷烟样品主流烟气中焦油和CO释放量整体减小,烟碱变化不明显;爆珠捏破后,焦油和CO的释放量有不同程度的增加,烟碱释放量增加不显著. 3)添加陈皮香爆珠可以较好地减弱卷烟的刺激性,改善和丰富卷烟香气,显著提升卷烟的感官质量与抽吸的趣味性.

收稿日期:2019-03-01

作者简介:崔春(1986—),女,河南省驻马店市人,河南中烟工业有限责任公司工程师,硕士,主要研究方向为卷烟材料.

通信作者:高明奇(1984—),男,河南省新乡市人,河南中烟工业有限责任公司工程师,硕士,主要研究方向为卷烟材料.



**Abstract:** In order to further improve the sensory quality of cigarettes, the essence was extracted from the natural tangerine, and dripped as tangerine flavored breakable capsule with different quality fractions. Test cigarettes were rolled with filters containing tangerine flavored breakable capsule. The physicochemical index and sensory quality of test cigarettes were evaluated. The results showed that: 1) Under the existing breakable capsule processing technology, stable and uniform breakable capsule could be prepared with the natural tangerine essence. 2) Compared with the control samples, the pressure drop of filter rods with capsules, the weight, draw resistance and ventilation rate of the cigarette samples increased. The release of tar and CO from the cigarette samples with breakable capsule decreased while the release of nicotine had no significant difference; After breakable capsule was crushed, the release of tar and CO increased to a certain extent, and the release of nicotine had no significant increase; 3) By adding breakable capsule, the stimulation of cigarettes was weakened, the aroma of the cigarettes was improved and enriched, meanwhile, the sensory quality and aspiration of interest of the cigarettes were enhanced significantly.

## 0 引言

近年来,爆珠卷烟在全球市场上日渐畅销.消费者吸烟时,捏碎滤棒中的爆珠再燃吸卷烟,烟气经过滤嘴和爆珠料液释放的特色香味一同作用于口腔,可修饰烟气,增加香气,颇受消费者喜爱.在滤棒中添加爆珠作为一种卷烟赋香的创新技术,能为烟草带来“爆发性”香味<sup>[1]</sup>;而且,相较于将料液添加在烟丝中的传统卷烟加香方式,香料置于密封的爆珠内,在卷烟存储期间不易挥发,可在一定程度上克服传统加香方式料液易损耗、燃吸高温下反应复杂、易产生不良感官作用的缺陷,从而确保卷烟质量的稳定<sup>[2]</sup>.

爆珠在补充、改善、协调卷烟吸食品质和提升、改变卷烟产品风格等方面的功能越来越突出.彭荣淮等<sup>[3]</sup>用复凝聚法制备了薄荷醇微胶囊并应用于卷烟中,评吸结果表明微胶囊较好地增强了卷烟保留薄荷醇的能力,改进了薄荷卷烟的吸味品质.朴洪伟等<sup>[4]</sup>发现,甜橙香胶囊滤棒可减少焦油及7种烟气有害成分的释放量,降低卷烟危害性指数,并使一支烟具有两种不同的香气特征和口味,捏破胶囊后,烤烟型卷烟转变为外香型卷烟,具有清甜香、甜橙香,且烟香协调.陈永森等<sup>[5]</sup>制备了人参皂苷胶囊和

胶囊滤棒,研究表明人参皂苷胶囊滤棒可选择性地降低7种烟气有害成分的释放量和卷烟危害性指数,并可使卷烟香气特征独特新颖,人参皂苷与烟香协调,具有较强的回甜感.朱风鹏等<sup>[6]</sup>分析了爆珠破碎对主流烟气7种有害成分释放量和滤嘴截留效率的影响,发现爆珠卷烟除了苯并芘高于常规卷烟外,其他有害成分单支释放量与常规卷烟没有差异;对于爆珠破碎后单支卷烟有害成分的释放量,巴豆醛单支释放量降低,差异显著.

陈皮为芸香科植物橘及其栽培变种的干燥成熟果皮,经采摘成熟果实、剥取果皮、晒干或低温干燥获得.陈皮主要含有挥发油、黄酮类、有机胺类和微量元素等成分,具理气降逆、调中开胃、燥湿化痰的功效<sup>[7]</sup>.已有文献报道<sup>[8-11]</sup>对陈皮的关键成分进行了分析和提取研究,但有关陈皮香爆珠滤棒对卷烟的影响尚未见文献报道.鉴于此,本文拟制备天然陈皮香爆珠,将其添加于滤棒再卷接为试验卷烟,并对卷烟样品进行理化指标检测,对主流烟气成分的释放量和卷烟香气特征进行研究,以期爆珠卷烟产品的开发、卷烟增香思路的拓展提供参考.

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 材料与仪器

材料:某品牌某规格卷烟烟丝,河南中烟工

业有限责任公司产;爆珠样品,上海华宝生物科技有限公司产;爆珠滤棒(圆周 24.3 mm),牡丹江卷烟材料有限公司产。

主要仪器:ML204 电子分析天平(感量 0.1 mg),瑞士 Mettler Toledo 公司产;PRO-TOS70 卷接机组,常德烟草机械有限责任公司产;SODIMAX 多功能综合测试台,法国 Sodim Instrumentation 公司产;KBF 恒温恒湿箱,德国 Binder 公司产;SM450-PC107 直线型吸油烟机,英国 Cerulean 公司产;6890A 气相色谱仪,美国 Agilent 公司产。

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 陈皮爆珠的制备

1) 陈皮提取物的制备. 将干燥后的陈皮粉碎,过 40 目筛,制得陈皮粉. 向一定量的陈皮粉中加入一定比例体积分数 90% 的乙醇溶液(陈皮粉与乙醇溶液的料液质量体积比为  $m$ (陈皮粉): $V$ (乙醇) = 1 g:20 mL),搅拌均匀后在 60 °C 下水浴热回流 3.0 h. 将上述热回流液在 60 °C,70 kPa 条件下减压浓缩至体积不再变化,所得提取物即为陈皮提取物。

2) 爆珠用陈皮香精的配制. 鉴于目前卷烟爆珠制备工艺的局限性,爆珠内容物溶液须为油性物质. 同时,为使香气更加平衡谐调,需要对陈皮提取物进行二次调配. 本实验爆珠用陈皮香精配方(如无特指,百分数均为质量分数)为:5.0% ~ 10.0% 的陈皮提取物、1.0% ~ 3.0% 的乙酸、0.5% ~ 1.0% 的甜橙油、1.0% ~ 2.0% 的麦芽酚、0.3% ~ 0.5% 的柠檬醛、83.5% ~ 92.2% 的辛酸甘油酯。

3) 陈皮爆珠的制备. 按照表 1 所示配方制备 3 个浓度梯度的爆珠样品. 陈皮爆珠采用分流法-液中点滴法制备工艺生产,即利用冷却油对冲的剪切力切断胶柱,完成爆珠滴制. 具体而言,首先利用两条入射角度不同的冷却油在螺线管中形成剪切力,将下滴过程中的壁材和

芯液切断后形成液滴,滴液最终在冷却油中依靠表面张力的作用凝结成球,再经去油、干燥、筛分等程序后制成陈皮爆珠. 爆珠的物理指标要求如下:圆球形,蓝色,压力值( $1.25 \pm 0.6$ ) kg,质量为每粒( $24.3 \pm 2.0$ ) mg,直径  $D = (3.65 \pm 0.15)$  mm.

1.2.2 陈皮爆珠滤棒和卷烟样品的制备 以现有爆珠滤棒成型机设备,将制备的陈皮爆珠添加到二醋酸纤维素丝束中成型为爆珠滤棒,爆珠置于每支卷烟滤嘴的中心位置,同时在相同条件下成型,无爆珠添加滤棒作为对照样品. 爆珠滤棒的技术要求见表 2.

利用制备的滤棒样品和某品牌某规格配方烟丝卷制成烟支,得到 3 种爆珠卷烟试验样品和未添加爆珠的卷烟对照样品. 爆珠卷烟样品的技术要求见表 3.

1.2.3 主流烟气成分释放量的测定 将卷烟

表 1 不同质量分数陈皮香精爆珠配方

Table 1 Formula of tangerine essence breakable capsule with different quality fractions %

爆珠样品	陈皮提取物	乙酸	甜橙油	麦芽酚	柠檬醛	辛酸甘油酯
1 <sup>#</sup>	5.0	1.0	0.5	1.0	0.3	92.2
2 <sup>#</sup>	7.0	2.0	0.7	1.5	0.4	88.4
3 <sup>#</sup>	10.0	3.0	1.0	2.0	0.5	83.5

表 2 爆珠滤棒样品技术要求

Table 2 Technical requirements of breakable capsule filter rods

物理指标	圆周 /mm	长度 /mm	压降 /Pa	圆度 /mm	硬度 /%
中心值	24.10	100.0	3200	≤0.35	≥86
允差	±0.20	±0.5	±300	—	—

表 3 爆珠卷烟样品技术要求

Table 3 Technical requirements of cigarette samples containing breakable capsule

物理指标	圆周 /mm	长度 /mm	单支样品含烟丝量/mg	20支样品含烟丝量/g	硬度 /%
中心值	24.3	84.0	650	13.0	68
允差	±0.20	±0.5	±40	±0.2	±10

样品置于温度( $22 \pm 1$ ) °C,相对湿度( $60 \pm 2$ )%的恒温恒湿箱中平衡 48 h,参照 GB/T 19609—2004<sup>[12]</sup>, GB/T 23355—2009<sup>[13]</sup>, GB/T 23203.1—2008<sup>[14]</sup>, GB/T 23356—2009<sup>[15]</sup>的方法,检测卷烟样品在未捏破爆珠和捏破爆珠后两种情况下的总粒相物、焦油,烟碱,水分和一氧化碳(CO)的单支释放量。

**1.2.4 卷烟香气特征评价** 将卷烟样品置于温度( $22 \pm 1$ ) °C,相对湿度( $60 \pm 2$ )%的恒温恒湿箱中平衡 48 h,由河南中烟评吸委员会成员依据标准 GB 5606.4—2005<sup>[16]</sup>的方法对卷烟样品的香气特征进行评价。

## 2 结果与分析

### 2.1 陈皮爆珠对滤棒和卷烟样品物理指标的影响

添加陈皮爆珠后,滤棒和卷烟样品的物理指标分别见表 4 和表 5。与未添加爆珠的普通醋纤丝束滤棒相比,爆珠滤棒的压降有所增大。原因是爆珠不具有通透性,会占据滤棒内的流通空间,进而增加滤棒压降。对于卷烟样品而言,添加爆珠对烟支的长度、圆周、硬度等指标

表 4 不同爆珠滤棒的物理指标

Table 4 Physical results of different breakable capsule filter rods

样品	长度/mm	圆周/mm	圆度/mm	压降/Pa	硬度/%
1 <sup>#</sup>	100.17	24.17	0.17	3180	91.9
2 <sup>#</sup>	100.20	24.20	0.18	3170	91.8
3 <sup>#</sup>	100.15	24.09	0.16	3190	92.0
对照	100.18	24.13	0.17	3000	92.1

表 5 不同爆珠卷烟样品的物理指标

Table 5 Physical results of different breakable capsule cigarette samples

样品	重量/(g·支 <sup>-1</sup> )	吸阻/Pa	总通风率/%	硬度/%
1 <sup>#</sup>	0.979	1210	19	65.7
2 <sup>#</sup>	0.972	1250	18	65.9
3 <sup>#</sup>	0.981	1190	18	66.3
对照	0.955	1131	16	65.8

基本无影响,而在烟丝填充量不变的前提下,烟支的重量、吸阻和总通风率均有增大趋势。

以表 4 和表 5 中对照样品的物理指标为均值,采用 Minitab 单样本 T 检验对陈皮爆珠滤棒和卷烟样品物理指标数据进行分析,考察数据增大趋势是否显著,结果见表 6。由表 6 可知,添加陈皮爆珠后,对滤棒压降、卷烟烟支重量、吸阻和总通风率有显著性影响( $P < 0.05$ ),说明与未添加爆珠的常规滤棒和卷烟相比,爆珠滤棒的压降、卷烟烟支重量、吸阻和总通风率有显著增加。

表 6 爆珠滤棒及卷烟样品物理指标  
单样本 T 检验结果

Table 6 Results of single sample T-test for physical results of breakable capsule filter rods and cigarettes with breakable capsule

指标	T 值	P 值
滤棒压降	31.18	0.001
烟支重量	8.19	0.007
烟支吸阻	4.86	0.020
烟支总通风率	7.00	0.010

### 2.2 陈皮爆珠对卷烟主流烟气成分释放量的影响

对卷烟样品进行主流烟气释放量检测,结果见表 7。从表 7 可知,与对照样品相比,添加陈皮爆珠的卷烟样品总粒相物、焦油和 CO 释放量均有减小,这与文献[5]的研究结果一致,而烟碱的释放量变化不大。以表 7 中对照样品的主流烟气有害成分释放量为均值,采用 Minitab 单样本 T 检验对陈皮爆珠卷烟主流烟气有害成分释放量数据进行分析,考察数据减小趋势是否显著,结果见表 8。由表 8 可知,添加陈皮爆珠后,对卷烟焦油和 CO 的释放量有显著性影响( $P < 0.05$ ),烟碱的释放量确实没有显著性差异。说明与常规卷烟相比,爆珠卷烟的焦油和 CO 释放量有减小趋势,烟碱的释放量差异性并不显著。其原因可能是添加爆珠后,

表7 陈皮爆珠卷烟爆珠破碎和

未破碎两种情况下主流烟气成分释放量

Table 7 Deliveries of components in mainstream smoke of cigarettes with crushed or uncrushed

样品	爆珠是否破碎	breakable capsule		mg/支		
		总粒相物	实测焦油	烟碱	CO	实测水分
对照		13.54	10.70	1.07	10.81	1.77
1 <sup>#</sup>	否	13.20	10.34	1.09	10.04	1.77
	是	13.81	10.82	1.07	10.72	1.92
2 <sup>#</sup>	否	13.29	10.43	1.07	10.07	1.79
	是	13.70	10.74	1.08	10.83	1.88
3 <sup>#</sup>	否	13.28	10.39	1.04	10.13	1.85
	是	13.94	10.91	1.06	10.90	1.97

表8 爆珠卷烟主流烟气成分释放量

单样本 T 检验结果

Table 8 Results of single sample T-test for component deliveries in mainstream smoke of cigarettes with breakable capsule

主流烟气成分	T 值	P 值
焦油	-12.04	0.003
烟碱	-0.229	0.840
CO	-27.591	0.001

导致滤棒压降增加,使卷烟烟气在滤嘴内流速放缓,而且爆珠的存在使烟气流的路径也有所改变,导致滤嘴对烟气的直接拦截、扩散沉积、惯性碰撞等过滤作用增强,提高了过滤效率。

采用 Minitab 配对 T 检验对表 7 中陈皮爆珠未破碎和破碎后的卷烟主流烟气成分释放量数据进行分析,结果见表 9。以爆珠破碎和未破碎情况下卷烟样品主流烟气成分释放量的比值作图,如图 1 所示。由图 1 可知,焦油、烟碱和 CO 释放量的比值均大于 1.0,说明爆珠破碎后 3 种成分的释放量均呈上升趋势。但配对 T 检验的数据表明,爆珠是否破碎对焦油和 CO 释放量的影响有显著性差异 ( $P < 0.05$ ),而对烟碱释放量的影响没有显著性差异。说明爆珠破碎后仅焦油和 CO 释放量有增加趋势,烟碱的

释放量虽有增加,但差异性并不显著。这一结果与文献[4]报道一致,表明捏破爆珠后滤嘴对烟气的过滤能力明显减弱。爆珠破碎之后释放了滤嘴内部通道空间,烟气流动受到的阻力显著减小,滤嘴通透性明显增加,导致烟气流速加快和路径变宽,进而导致滤嘴对烟气的直接拦截、惯性碰撞、扩散沉积等过滤作用减弱。

### 2.3 陈皮爆珠对卷烟感官品质的影响

爆珠滤棒可向卷烟主流烟气中释放致香成分和保润成分,进而增加香气,改善舒适性和余味<sup>[17]</sup>。对 3 种爆珠卷烟样品进行感官品质评价,结果见表 10。卷烟评吸人员一致认为,添加了陈皮爆珠后,3 种卷烟样品的香气特征均发生了明显变化,陈皮香凸显,杂气减少,但烟香

表9 卷烟样品爆珠未破碎和破碎情况下主流烟气成分释放量配对 T 检验结果

Table 9 Results of paired T-test for component deliveries in mainstream smoke of cigarettes with crushed or uncrushed breakable capsule

主流烟气成分	T 值	P 值
焦油	-6.78	0.011
烟碱	-0.23	0.420
CO	-27.59	0.001

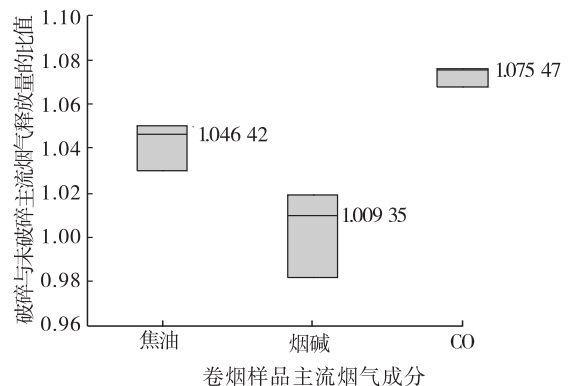


图1 陈皮爆珠破碎与未破碎情况下卷烟样品主流烟气成分释放量的比值

Fig. 1 Ratios of deliveries of components in mainstream smoke between cigarettes with crushed or uncrushed breakable capsule

谐调性并不一致.其中,1<sup>#</sup>卷烟样品的陈皮香比较明显,烟气的香气丰富性有一定提升,清甜香和焦甜香感受增强,有回甜感,刺激性降低,杂气减少,烟气细腻度提高,余味有所改善;2<sup>#</sup>卷烟样品的陈皮香明显,烟气香气丰富性显著增加,清甜香和焦甜香感受明显增强,有明显的回甜感,刺激性显著降低,杂气减少,烟气细腻度显著提高,余味明显改善;3<sup>#</sup>卷烟样品的陈皮香十分明显,烟气香气谐调性降低,刺激性增大,杂气减少,但烟气谐调性差,有令人不舒服的甜腻感,余味不如对照样品.表10的结果也表明,适宜浓度的陈皮爆珠对改善卷烟感官品质、提升卷烟品质具有显著作用.此外,以爆珠形式添加于卷烟中,抽吸时选择自由灵活,口味多且独具个性,增加了卷烟抽吸的趣味性.

表10 不同爆珠卷烟样品感官品质评价结果

Table 10 Sensory quality evaluation of different breakable capsule cigarette samples 分

样品	光泽	香气	谐调	杂气	刺激性	余味	合计
满分	5	32	6	12	20	25	100
1 <sup>#</sup>	5.0	29.22	5.0	10.45	17.82	22.78	90.27
2 <sup>#</sup>	5.0	29.51	5.0	10.77	17.96	22.73	90.97
3 <sup>#</sup>	5.0	29.15	4.5	10.63	17.63	22.41	89.32
对照	5.0	29.02	5.0	10.57	17.94	22.02	89.55

### 3 结论

本文以提升传统卷烟感官品质为目的,运用自主设计并优化的提取方法获得了天然陈皮香精,并调配滴制成不同质量分数的爆珠添加于滤棒中,卷接为天然陈皮爆珠卷烟样品.对添加陈皮爆珠的滤棒和卷烟样品分别进行理化指标检测和感官质量评价,得出如下结论:

1)在现有爆珠生产工艺条件下,该陈皮香精可以制得质量稳定、均匀的卷烟爆珠.

2)与对照滤棒和卷烟样品相比,添加陈皮爆珠后,滤棒的压降、卷烟烟支重量、吸阻和总通风率有增大趋势,爆珠卷烟样品主流烟气焦

油和CO释放量整体减小,烟碱变化不明显;爆珠捏破后,烟气焦油和CO的释放量有不同程度的增加,烟碱释放量增加不显著.

3)添加适宜浓度的陈皮爆珠可以较好地减弱卷烟的刺激性,改善和丰富卷烟香气,显著提升卷烟的感官质量与抽吸的趣味性.

综上,本文研究制得了一种凸显卷烟陈皮香韵、改善吸食品质、降低卷烟危害的新型陈皮爆珠,填补了相关空白,为卷烟增香拓展了思路,对卷烟新产品的开发具有积极意义.

### 参考文献:

- [1] 薛秀云.爆珠卷烟市场前景广阔[N].东方烟草报,2017-11-03(003).
- [2] 安裕强,顾树强.爆珠添加技术发展历史和当前国内应用现状与展望[C]//中国烟草学会2016年度优秀论文汇编.北京:中国烟草学会,2016.
- [3] 彭荣淮,徐华军,雍国平,等.相分离-凝聚法制备薄荷醇微胶囊实验[J].烟草科技,2003(8):27.
- [4] 朴洪伟,金勇华,金钟国,等.甜橙香胶囊滤棒对烟气有害成分及卷烟香气特性的影响[J].郑州轻工业学院学报(自然科学版),2015,30(3/4):48.
- [5] 陈永森,崔成哲,朱良华,等.“人参皂苷”胶囊滤棒对卷烟有害成分及香气特征的影响[J].安徽农业科学,2015,43(35):131.
- [6] 朱凤鹏,李雪,罗彦波,等.爆珠破碎对主流烟气有害成分释放量和滤嘴截留的影响[J].烟草科技,2017,50(4):37.
- [7] 邓锋,梁蔚阳.陈皮质量研究进展[J].今日药学,2012,22(10):638.
- [8] 黄少宏,梁惠明,彭敏,等.新会陈皮含量测定研究[J].食品与药品,2016(3):195.
- [9] 郭念欣,李颖春,谢伟桥,等.广陈皮与陈皮HPLC指纹图谱的建立与鉴别[J].中国实验

方剂学杂志,2011(7):90.

[10] 罗世坤,王家欢,徐兰英,等. 陈皮中川陈皮素的提取分离及改性[J]. 食品科学,2014(24):20.

[11] 信维平,孙建华,祁宏. 陈皮中陈皮甙的提取和应用的研究[J]. 食品研究与开发,2006(1):23.

[12] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. 卷烟 用常规分析吸烟机测定总粒相物和焦油:GB/T 19609—2004[S]. 北京:中国标准出版社,2004.

[13] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. 卷烟 总粒相物中烟碱的测定 气相色谱法:GB/T 23355—2009[S]. 北京:中国标准出版社,2009.

[14] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. 卷烟 总粒相物中水分的测定 第1部分:气相色谱法:GB/T 23203.1—2008[S]. 北京:中国标准出版社,2008.

[15] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. 卷烟 烟香气相中一氧化碳的测定 非散射红外法:GB/T 23356—2009[S]. 北京:中国标准出版社,2009.

[16] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. 卷烟 第4部分 感官技术要求:GB 5606.4—2005[S]. 北京:中国标准出版社,2005.

[17] 包秀萍,王松峰,何雪峰,等. 薄荷油微胶囊的制备及其在卷烟中的应用[J]. 河南农业科学,2013,42(3):146.



引用格式:陈志军,雷李玲,杨清香,等.超疏水铜表面的制备及其润湿行为研究[J].轻工学报,2019,34(5):47-54.

中图分类号:TB34 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2019.05.007

文章编号:2096-1553(2019)05-0047-08

# 超疏水铜表面的制备及其润湿行为研究

## Study on preparation and wetting behavior of superhydrophobic copper surface

陈志军,雷李玲,杨清香,赵俊红,张健威

CHEN Zhijun, LEI Liling, YANG Qingxiang, ZHAO Junhong, ZHANG Jianwei

郑州轻工业大学 材料与化学工程学院,河南 郑州 450001

College of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China

### 关键词:

刻蚀;超疏水铜表面;  
接触角;润湿行为

### Key words:

etching;  
superhydrophobic  
copper surface;  
contact angle;  
wetting behavior

**摘要:**以铜为基体材料,采用简单的化学刻蚀法,用 HCl, HNO<sub>3</sub>, HF 组成的混酸溶液(化学刻蚀液 A)和 FeCl<sub>3</sub>, HCl 组成的混合溶液(化学刻蚀液 B)两种不同的刻蚀液制备具有超疏水性能的铜表面,研究其润湿行为,并选择化学刻蚀液 B,考察刻蚀时间、FeCl<sub>3</sub> 添加量、烘干温度、HCl 添加量 4 个主要因素对所得铜表面润湿行为的影响.结果表明:1)使用两种刻蚀液所得铜表面的接触角分别为 158.6°和 153.6°,该表面具有超疏水性能;2)刻蚀时间、FeCl<sub>3</sub> 添加量、烘干温度、HCl 添加量与接触角均先呈正相关后呈负相关关系,所得最大接触角分别为 153.6°, 152.6°, 153.5°, 152.0°,相应上述条件分别为 100 min, 2 g/L, 120 °C, 3 mL/L.

收稿日期:2019-02-14

基金项目:国家自然科学基金项目(21401170, 21271160, 91022011, 21371092);河南省科技重大专项项目(181100310300)

作者简介:陈志军(1963—),男,河南省信阳市人,郑州轻工业大学教授,博士,主要研究方向为功能材料及材料表界面物理化学.

**Abstract:** With copper as the base material, using simple chemical etching, the mixed acid solution of HCl, HNO<sub>3</sub>, HF (chemical etching solution A) and mixed solution of FeCl<sub>3</sub>, HCl (chemical etching solution B) was used to prepare the copper surface with superhydrophobic properties, and the wetting behavior was studied. The chemical etching solution B was selected to investigate the influence of main factors (etching time, FeCl<sub>3</sub> addition amount, drying temperature, HCl addition amount) on the surface wetting behavior of the obtained copper. The results showed that the contact angles of the copper surface obtained by using the two electrolytes were 158.6° and 155.6°, respectively, and the surface had superhydrophobic properties. The etching time, FeCl<sub>3</sub> addition amount, drying temperature, HCl addition amount and contact angle were positively correlated and then negatively correlated. The maximum contact angles were 153.6°, 152.6°, 153.5° and 152.0°, respectively. The corresponding conditions were 100 min, 2 g/L, 120 °C, 3 mL/L.

## 0 引言

表面润湿性的控制对许多生物工程和工业应用具有重要意义,尤其是超疏水性(水接触角 > 150°)和超亲水性(水接触角 < 5°)这两种极端润湿状态.超疏水表面是指与水的接触角大于 150°的固体表面<sup>[1-2]</sup>.固体表面的润湿性是由表面化学组成和微观几何结构决定的<sup>[3-4]</sup>,广泛应用于自清洁、防水防腐、防止电流传导、水油分离、抗菌防腐、减阻和抗冰敷等<sup>[5]</sup>.通常,制备超疏水表面的过程包括两步:一是在材料表面产生一定的粗糙结构,二是在粗糙表面物理沉积或化学接枝低表面自由能的物质<sup>[6]</sup>.在材料表面产生粗糙结构的方法主要有化学刻蚀法<sup>[7-9]</sup>、化学气相沉积法<sup>[10-11]</sup>、溶胶—凝胶法<sup>[12-13]</sup>和阳极氧化法<sup>[14-15]</sup>,在粗糙表面化学接枝的低表面自由能物质一般是氟硅烷等<sup>[6]</sup>.但是,这些方法存在以下缺点:制备成本高,操作过程复杂,其超疏水性与其它材料性能很难相容,这限制了其实际应用.因此,采用成本低且容易操作的方法实现材料表面的超疏水性,已经成为超疏水表面制备的难题之一.

金属材料表面的超疏水性不仅可以赋予其自清洁性,甚至会影响水在其表面的相行为,从而缓解金属表面的结冰,这对高压线路抗冰灾具有重大的应用价值.因此,铜和铝表面的超疏水研究已成为业内研究热点之一<sup>[7,16]</sup>.彭华乔

等<sup>[7]</sup>采用化学刻蚀法,用 HCl 溶液刻蚀制备了超疏水铝表面,接触角最高达 156°.R. J. Liao 等<sup>[16]</sup>采用化学刻蚀法,用 CuCl<sub>2</sub> 溶液刻蚀得到了超疏水铝表面,接触角高达 161.9°,有效地缓解了铝表面的结冰程度.唐娜等<sup>[17]</sup>将铜网浸渍于一定浓度的 CuCl<sub>2</sub> 和 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的混合液中反应一定时间,在铜网表面构筑了 μm 级颗粒粗糙表面,并用一定浓度的正十二硫醇对其进行疏水修饰,制备出了具有超疏水特性的铜网,接触角达 154°.曹琨等<sup>[18]</sup>以泡沫铜为基底,通过沉积法构筑花簇状 ZnO 晶体微纳米尺度的粗糙结构表面,并用十八烷基三乙氧基硅烷进行修饰,制备出了具有超疏水性能的泡沫铜,接触角达 150°.目前,实现铜表面的超疏水性均采用两步法,即先用化学刻蚀法刻蚀,再化学接枝低表面能分子<sup>[17]</sup>.

本文拟选择铜为基体材料,采用简单的化学刻蚀法,用 HCl, HNO<sub>3</sub>, HF 组成的混酸溶液(化学刻蚀液 A)和 FeCl<sub>3</sub>, HCl 组成的混合溶液(化学刻蚀液 B)两种不同的刻蚀液制备具有超疏水性能的铜表面,研究其润湿行为,并选择化学刻蚀液 B,考察几种主要因素对所得铜表面润湿行为的影响,以期为扩大铜材料在工业和生活中的应用范围提供理论支持.

## 1 材料与方方法

### 1.1 主要材料与仪器

主要材料与试剂:铜(30 mm × 20 mm ×



0.8 mm, 30 mm × 20 mm × 0.6 mm), 郑州市丰登金属材料有限公司产; FeCl<sub>3</sub>, 天津市华东试剂厂产; HF, 天津市风船化学试剂科技有限公司产; HNO<sub>3</sub> (质量分数为 65%), 郑州派尼化学试剂厂产; HCl (质量分数为 37%), 开封市芳晶化学试剂有限公司产. 以上试剂均为分析纯.

主要仪器: SL200B 接触角仪, 上海梭伦信息科技有限公司产; JSM-6360LV 场发射扫描电子显微镜, 日本 JEOL 公司产; D8 Advance X-射线衍射仪, 德国 Bruker 公司产.

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 化学刻蚀液的配制与化学刻蚀方法

化学刻蚀液 A 的配制: 准确量取 15 mL HCl, 5 mL HNO<sub>3</sub> 和适量的 HF 倒入烧杯中, 搅拌混合均匀, 放置 15 min, 冷却至室温, 备用.

将尺寸为 30 mm × 20 mm × 0.6 mm 的铜片在乙醇和丙酮中分别超声清洗 2 次, 每次 15 min, 然后在去离子水中超声清洗 15 min. 将清洗后的铜片浸入到预先配制好的刻蚀液 A 中, 刻蚀浸泡 100 min. 最后再置于去离子水中超声清洗 10 min, 晾干, 放入 120 °C 烘箱中保持 2 h 左右, 备用.

化学刻蚀液 B 的配制: 量取适量的 FeCl<sub>3</sub> 倒入烧杯中, 加入一定量的 HCl, 搅拌混合均匀, 室温放置 15 min, 备用.

将尺寸为 30 mm × 20 mm × 0.8 mm 的铜片在乙醇和丙酮中分别超声清洗 2 次, 每次 15 min, 然后在去离子水中超声清洗 15 min. 将清洗后的铜片浸入到预先配制好的刻蚀液 B 中, 刻蚀浸泡 100 min. 最后再置于去离子水中超声清洗 10 min, 晾干, 放入 120 °C 烘箱中保持 2 h 左右, 备用.

上述实验均在室温下进行.

### 1.2.2 4 种主要因素对接触角之影响的分析

在前期实验的基础上, 采用控制变量法, 选择化学刻蚀液 B, 考察刻蚀时间、FeCl<sub>3</sub> 添加量、烘

干温度、HCl 添加量对所得铜表面接触角的影响, 主要步骤如下.

当 FeCl<sub>3</sub> 添加量为 2.0 g/L, 烘干温度为 120 °C, HCl 添加量为 3.0 mL/L 时, 考察不同刻蚀时间 (40 min, 60 min, 80 min, 100 min, 120 min, 140 min) 对所得铜表面接触角的影响.

当刻蚀时间为 100 min, 烘干温度为 120 °C, HCl 添加量为 3.0 mL/L 时, 考察不同 FeCl<sub>3</sub> 添加量 (0 g/L, 0.5 g/L, 1.0 g/L, 1.5 g/L, 2.0 g/L, 2.5 g/L, 3.0 g/L, 3.5 g/L) 对所得铜表面接触角的影响.

当刻蚀时间为 100 min, FeCl<sub>3</sub> 添加量为 2.0 g/L, HCl 添加量为 3.0 mL/L 时, 考察不同烘干温度 (80 °C, 100 °C, 120 °C, 140 °C, 160 °C) 对所得铜表面接触角的影响.

当刻蚀时间为 100 min, 烘干温度为 120 °C, FeCl<sub>3</sub> 添加量为 2.0 g/L 时, 考察不同 HCl 添加量 (0 mL/L, 1 mL/L, 2 mL/L, 3 mL/L, 4 mL/L, 5 mL/L) 对所得铜表面接触角的影响.

### 1.3 表征与测试方法

采用场发射扫描电子显微镜对样品的形貌进行表征: 电压为 10 kV, 放大倍数为 7000 ~ 15 000. 采用接触角仪对样品表面接触角进行测定: 水滴大小为 4 μL. 采用 X-射线衍射仪对样品的组成进行测定: 电压、电流、扫描范围和步长分别设置为 35 kV, 20 mA, 5° ~ 90°, 0.02°.

## 2 结果与讨论

### 2.1 用化学刻蚀液 A 刻蚀所得铜表面分析

**2.1.1 表面形貌分析** 图 1 为经化学刻蚀液 A 刻蚀前后铜表面的 SEM 图. 由图 1a) 可以看出, 未经处理的铜表面有许多突起结构, 这可能是表面残留的杂质和加工过程中出现的粗糙结构所致. 由图 1b) 可以看出, 经过经化学刻蚀液 A 刻蚀处理后的铜表面产生了较均匀分布的突

起结构,这些突起结构由更加细小的微突起组成,在这些微突起的相互连接处形成了许多微小的孔洞.这种结构与荷叶表面的结构相似,是由微纳米双重粗糙度组成的结构,被认为是超疏水性形成的根本原因.

图2为经化学刻蚀液A刻蚀前后铜样品表面的XRD图.由图2可知,经化学刻蚀液A刻蚀后,铜表面的出峰位置与金属铜一致<sup>[19]</sup>,峰更加明显,说明经化学刻蚀液A刻蚀后,铜表面晶体结构基本不变.

**2.1.2 润湿行为分析** 图3为经化学刻蚀液A刻蚀前后水滴在铜表面的光学图,图4为经化学刻蚀液A刻蚀前后水滴在铜表面的接触角图.由图3和图4可以看出,经化学刻蚀液A刻

蚀前,水滴在铜表面铺开,接触角较小,为 $80^\circ$ ;而经化学刻蚀液A刻蚀后,水滴在超疏水铜表面呈现理想的球形,具有较大的接触角,为 $158.6^\circ$ .

**2.2 用化学刻蚀液B刻蚀所得铜表面分析**

**2.2.1 表面形貌和结构分析** 图5为经化学刻蚀液B刻蚀前后铜表面的SEM图.由图5可以看出,刻蚀前铜表面有许多狭小的沟状区域,这可能是在铜片生产过程中产生的划痕所造成的,总体相对比较平坦.经化学刻蚀液B刻蚀处理后的铜表面上均匀地产生了一层突起结构,这可能是由于铜表面结晶不完善的部分或者缺陷部分被刻蚀掉的缘故.每一突起结构表面又是由许多更加细微的突起组成,这些结构

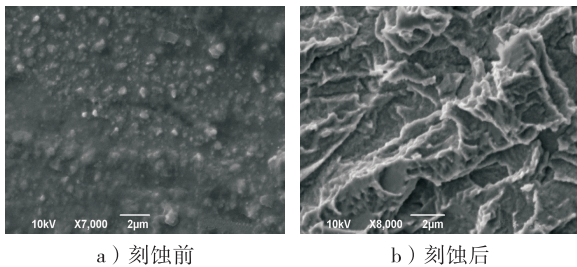


图1 经化学刻蚀液A刻蚀前后铜表面的SEM图  
Fig.1 SEM images of copper surface before and after etching by chemical etching solution A

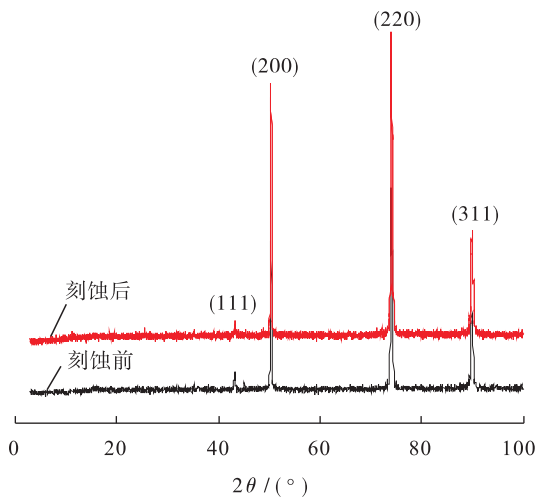


图2 化学刻蚀液A刻蚀前后铜表面的XRD图  
Fig.2 XRD pattern of the copper surface before and after etching by chemical etching solution A

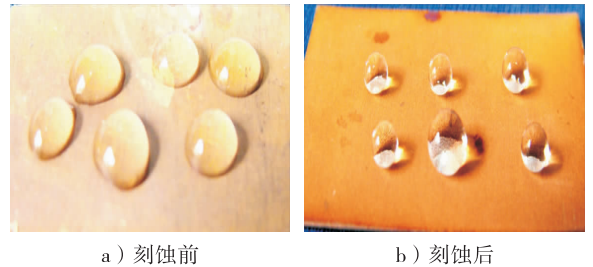


图3 化学刻蚀液A刻蚀前后水滴在铜表面的光学图  
Fig.3 Optical images of water droplets on the copper surface before and after etching by chemical etching solution A

Fig.3 Optical images of water droplets on the copper surface before and after etching by chemical etching solution A

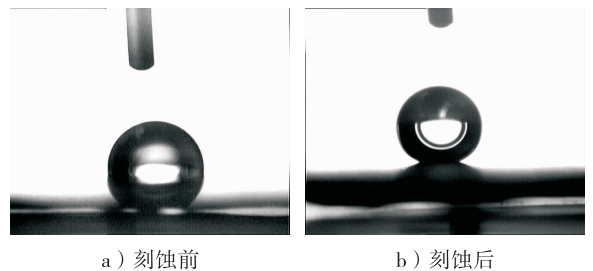


图4 化学刻蚀液A刻蚀前后水滴在铜表面的接触角图  
Fig.4 The contact angle images of water droplets on the copper surface before and after etching by chemical etching solution A

Fig.4 The contact angle images of water droplets on the copper surface before and after etching by chemical etching solution A

使铜表面产生了双重粗糙度相结合的阶层结构,与荷叶表面结构相似。

图 6 为用化学刻蚀液 B 刻蚀前后铜表面的 XRD 图. 由图 6 可以看出,经化学刻蚀液 B 刻蚀后,铜表面的出峰位置与金属铜一致<sup>[7]</sup>,峰强度更加明显,说明经化学刻蚀液 B 刻蚀后,铜表面晶体结构基本不变。

**2.2.2 润湿行为分析** 图 7 为经化学刻蚀液 B 刻蚀前后水滴在铜表面的光学图,图 8 为经化学刻蚀液 B 刻蚀前后水滴在铜表面的接触角图. 由图 7 和图 8 可以看出,经化学刻蚀液 B 刻蚀前,水滴在铜表面可以铺开,接触角较小,为 85.1°;经化学刻蚀液 B 刻蚀后,水滴在超疏水铜表面呈现理想的球形,具有较大的接触角,为 153.6°。

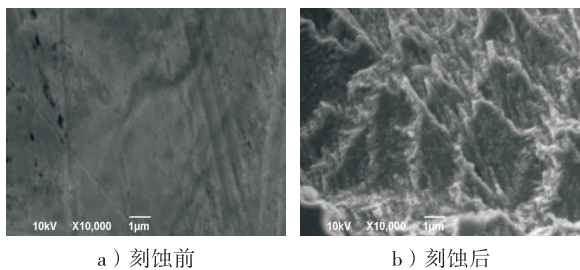


图 5 化学刻蚀液 B 刻蚀前后铜表面的 SEM 图  
Fig. 5 SEM images of the copper surface before and after etching by chemical etching solution B

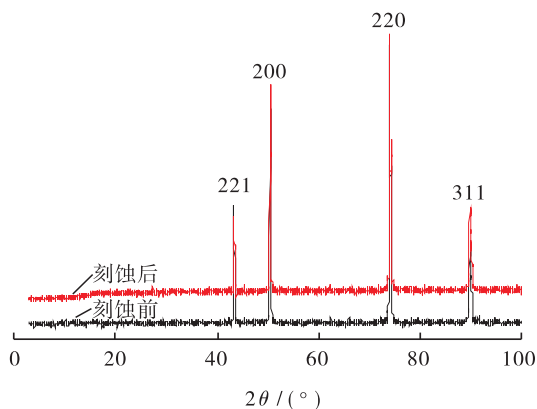
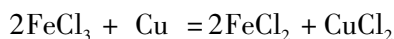


图 6 化学刻蚀液 B 刻蚀前后铜表面的 XRD 图  
Fig. 6 XRD pattern of the copper surface before and after etching by chemical etching solution B

$\text{FeCl}_3$  对铜的腐蚀性很强,可用来刻蚀铜. $\text{FeCl}_3$  与铜之间可发生如下氧化还原反应:



根据溶解 - 再沉积机制<sup>[20-21]</sup>,可以认为,铜在靠近溶解处的表面上迅速析出,从而重新沉积在金属基体上. 根据前文分析,虽然化学刻蚀液 A 刻蚀的铜表面接触角为 158.6°,与化学刻蚀液 B 刻蚀的铜表面接触角(153.6°)相差不是很大,可是化学刻蚀液 A 的腐蚀性太强,不易控制,HF, HCl,  $\text{HNO}_3$  混合会放热,比较危险,且废液对环境的污染也比较大. 因此,笔者选择化学刻蚀液 B(即  $\text{FeCl}_3$  和 HCl 混合溶液)来进一步研究几种主要因素对刻蚀的超疏水铜表面接触角的影响。

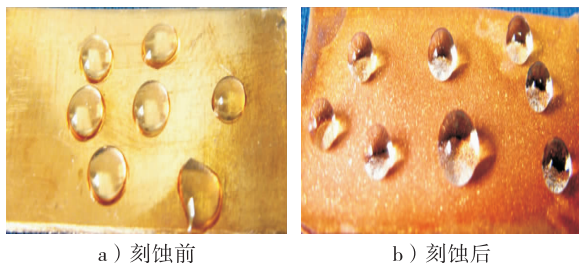


图 7 化学刻蚀液 B 刻蚀前后水滴在铜表面的光学图

Fig. 7 Optical photos of water droplets on the copper surface before and after etching by chemical etching solution B

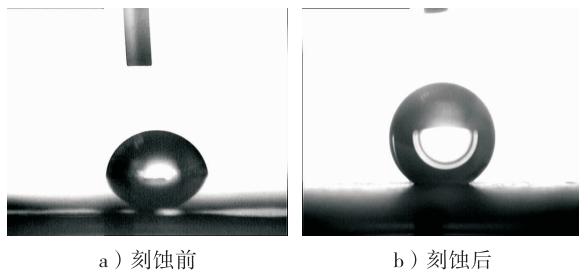


图 8 化学刻蚀液 B 刻蚀前后水滴在铜表面的接触角图

Fig. 8 The contact angle images of water droplets on the copper surface before and after etching by chemical etching solution B

### 2.3 4种主要因素对所得铜表面接触角的影响

#### 2.3.1 刻蚀时间对所得铜表面接触角的影响

图9为接触角与刻蚀时间的关系曲线. 由图9可以看出,随着刻蚀时间的延长,接触角逐渐增大,在刻蚀时间为100 min时达到最大值,为153.6°. 之后,随着刻蚀时间的增长,接触角又出现减小的趋势. 这可能是因为当刻蚀时间较短时,通过刻蚀产生的粗糙结构并不能很稳定地捕获空气,从而造成疏水性较差;当刻蚀时间延长到100 min时,在铜的表面上产生了一层均匀的双重粗糙度相结合的阶层结构,该结构能够稳定地捕获空气,使得铜表面疏水性良好. 随着刻蚀时间的进一步增长,较稳定的部分铜晶体被刻蚀掉,使双重粗糙度相结合的阶层结构被破坏,接触角又出现减小的趋势.

#### 2.3.2 FeCl<sub>3</sub>添加量对超疏水铜表面接触角的影响

图10为接触角与FeCl<sub>3</sub>添加量的关系曲线. 由图10可以看出,随着FeCl<sub>3</sub>添加量的增加,接触角出现增大的趋势. 当FeCl<sub>3</sub>添加量为2 g/L时,接触角达到最大值,为152.6°. 继续增加FeCl<sub>3</sub>的添加量,接触角开始减小. 这可能是由于该刻蚀方法主要是铜与Fe<sup>3+</sup>的氧化还原反应,当Fe<sup>3+</sup>的添加量较少时,只能形成不规则的块状结构和简单且分界不明显的更细

小的粗糙结构,而不能形成本研究所需的阶层结构,达不到超疏水状态;当适量添加Fe<sup>3+</sup>时,可以形成双重粗糙度相结合的阶层结构,实现了铜表面的超疏水性能;随着Fe<sup>3+</sup>添加量的进一步增加,刻蚀程度过大,理想的阶层结构被破坏,降低了铜表面的疏水性能.

#### 2.3.3 烘干温度对所得铜表面接触角的影响

图11为接触角与烘干温度的关系曲线. 由图11可以看出,接触角随着温度升高而呈先增大的趋势,在120 °C时达到最大值,为153.5°. 随着温度进一步升高,接触角开始减小. 这可能是由于当烘干温度较低时,铜表面的水分不能彻

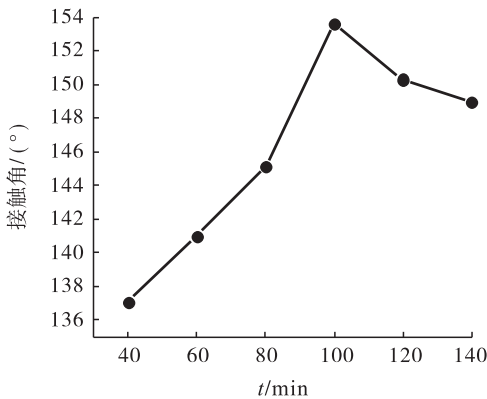


图9 接触角与刻蚀时间的关系曲线  
Fig. 9 The relationship curve of contact angle and etching time

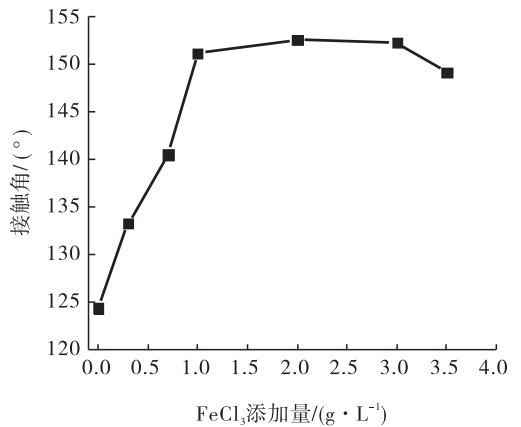


图10 接触角与FeCl<sub>3</sub>添加量的关系曲线  
Fig. 10 The relationship curve of contact angle and FeCl<sub>3</sub> adding amount

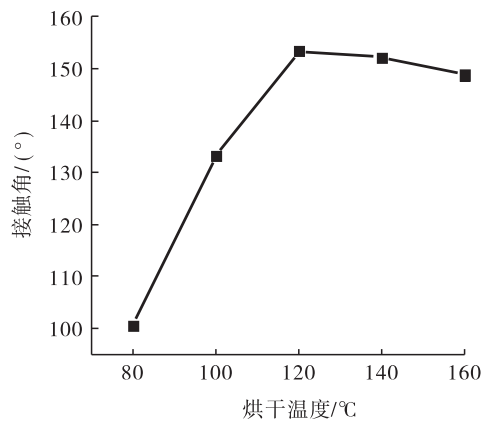


图11 接触角与烘干温度的关系曲线  
Fig. 11 The relationship curve of contact angle and dry temperature

底被烘干,影响其表面的疏水性;当温度适中时,双重粗糙度相结合的阶层结构表面的水分被彻底烘干,使铜表面达到超疏水状态;当温度进一步升高,铜表面的理想结构被破坏,疏水性也随之减弱.上述结果可由不同烘干温度下铜表面的 SEM 图佐证,见图 12.

**2.3.4 HCl 添加量对所得铜表面接触角的影响** 图 13 为接触角与 HCl 添加量的关系曲线.由图 13 可以看出,随着 HCl 添加量的增加,接触角逐渐增大,当 HCl 添加量为 3 mL/L 时达

到最大值,为 152.0°. 随着 HCl 添加量的进一步增加,接触角出现减小的趋势.这可能是由于加入少量的 HCl 既可起到催化剂的作用,又可加速铜的刻蚀,同时,HCl 还可以抑制  $FeCl_3$  的水解.当 HCl 添加量较少时,在同样的时间内抑制双重粗糙度相结合的阶层结构的形成,铜表面也就达不到超疏水状态;当 HCl 添加量适当的情况下,相同时间下就能形成双重粗糙度相结合的阶层结构,铜表面实现了超疏水性能;当过量添加 HCl 时,形成的理想阶层结构会被破坏,铜表面的疏水性能也随之下降.

### 3 结论

本文采用化学刻蚀法,选择由 HCl,  $HNO_3$ , HF 组成的化学刻蚀液 A 和由  $FeCl_3$ , HCl 组成的化学刻蚀液 B 作为电解液刻蚀铜,分别制备出了具有超疏水性能的铜表面,接触角分别为 158.6°和 153.6°,接触角相差不大,考虑到化学刻蚀液 A 存在腐蚀性太强、不易控制等问题,选择化学刻蚀液 B 进一步研究刻蚀时间、 $FeCl_3$  添加量、烘干温度、HCl 添加量等因素对所得铜表面接触角的影响,结果表明:刻蚀时间、 $FeCl_3$  添加量、烘干温度、HCl 添加量与接触角均先呈正相关后呈负相关关系,所得最大接触角分别为 153.6°,152.6°,153.5°,152.0°,相应上述条件分别为 100 min, 2 g/L, 120 °C, 3 mL/L.

本文方法省去了传统复杂的表面修饰步骤,所得的铜表面为纳米-微米级粗糙结构,可应用于自清洁、防水防腐、防止电流传导等领域,并且方法操作简单、成本低、可量化生产,在工业上有较好的应用前景.

### 参考文献:

[1] 郑晖,魏玉萍,程静,等.天然高分子表面活性剂[J].高分子通报,2006(10):59.  
 [2] 王学江,杨祥魁,徐树民,等.超疏水铜表面处

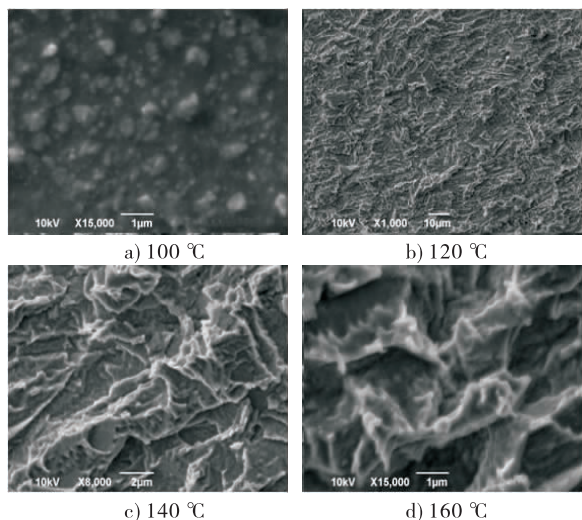


图 12 不同烘干温度下铜表面的 SEM 图  
 Fig. 12 SEM images of copper surfaces at different drying temperatures

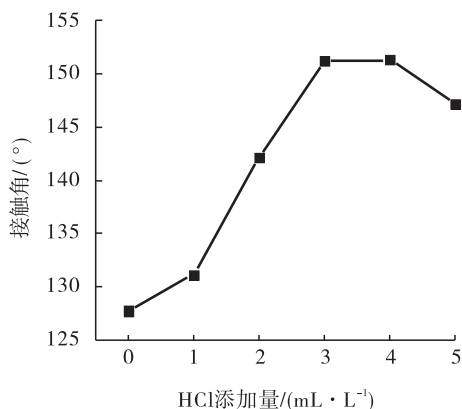


图 13 接触角与 HCl 添加量的关系曲线  
 Fig. 13 The relationship curve of contact angle and HCl addition amount

- 理技术的研究[J]. 电镀与环保, 2018(1):19.
- [3] 刘壮, 闫晨, 毛麒麟, 等. 在铜基底上制备超疏水表面方法综述[J]. 信息记录材料, 2018, 19(3):2.
- [4] 江雷. 从自然到仿生的超疏水纳米界面材料[J]. 科技导报, 2005, 23(2):60.
- [5] 王宪. 超疏水铜表面的制备及润湿性研究[D]. 株洲: 湖南工业大学, 2014.
- [6] SU B, TIAN Y, JIANG L. Bioinspired interfaces with superwettability: From materials to chemistry[J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(6): 1727.
- [7] 彭华乔, 罗振军, 李开宇, 等. 盐酸刻蚀制备铝合金超疏水表面的工艺及自清洁性研究[J]. 应用化工, 2019, 32(4):621.
- [8] 杨统林, 邱祖民, 肖建军, 等. 超疏水铁表面的制备及其自清洁性能研究[J]. 现代化工, 2018, 38(6):87.
- [9] RUAN M, LI W, WANG B S, et al. Preparation and anti-icing behavior of superhydrophobic surfaces on aluminum alloy substrates [J]. Langmuir; the Acs Journal of Surfaces and Colloids, 2013, 29(27):8482.
- [10] 屈孟男, 何金梅. 沉积碳纳米微球制备超疏水表面[J]. 应用化工, 2011, 40(8):1314.
- [11] HANG T, HU A M, LING H Q, et al. Superhydrophobic nickel films with micro-nano hierarchical structure prepared by electrodeposition [J]. Appl Surf Sci, 2010, 256(8): 2400.
- [12] MANCA M, CANNVALE A, DE MARCO L, et al. Durable superhydrophobic and antireflective surfaces by trimethylsilanized silica nanoparticles-based sol-gel processing [J]. Langmuir; the Acs Journal of Surfaces and Colloids, 2009, 25(11): 6357.
- [13] RAO A V, LATTHE S S, MAHADIK S A, et al. Mechanically stable and corrosion resistant superhydrophobic sol-gel coatings on copper substrate [J]. Appl Surf Sci, 2011, 257(13): 5772.
- [14] LI J, DU F, LIU X L, et al. Superhydrophobicity of bionic alumina surfaces fabricated by hard anodizing [J]. J Bionic Eng, 2011, 8(4):369.
- [15] WANG H, DAI D, WU X D. Fabrication of superhydrophobic surfaces on aluminum [J]. Appl Surf Sci, 2008, 254(17): 5599.
- [16] LIAO R J, ZUO Z P, GUO C, et al. Fabrication of superhydrophobic surface on aluminum by continuous chemical etching and its anti-icing property [J]. Appl Surf Sci, 2014, 317:701.
- [17] 唐娜, 王洋, 项军, 等. 超疏水铜网的制备及其在油水分离中的应用 [J]. 功能材料, 2019, 2(50): 2139.
- [18] 曹琨, 胡玲寓, 刘春森. 超疏水泡沫铜的制备及油水分离应用研究 [J]. 表面技术, 2018, 47(8):71.
- [19] GUO Z, FANG J, WANG L, et al. Fabrication of superhydrophobic copper by wet chemical reaction [J]. Thin Solid Films, 2007, 515(18): 7190.
- [20] MONAMA G R, MDLULI S B, MASHAO G, et al. Palladium deposition on copper(II) phthalocyanine/metal organic framework composite and electrocatalytic activity of the modified electrode towards the hydrogen evolution reaction [J]. Renewable Energy, 2018, 119:62.
- [21] WANG Q, MERKEL J F. Studies on the redeposition of copper in Jin bronzes from Tianma-Qucun, Shanxi, China [J]. Studies in Conservation, 2001, 46(4):242.



引用格式:张灿利,张晨骏,曲洋,等. 多孔 P(ST-DVB)微球的制备及其粒径和分布影响因素研究[J]. 轻工学报,2019,34(5):55-60.

中图分类号:TQ317 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2019.05.008

文章编号:2096-1553(2019)05-0055-06

# 多孔 P(ST-DVB)微球的制备及其粒径和分布影响因素研究

Studies on the preparation of porous poly(styrene-divinyl benzene) microspheres and its influence factors of particle size and distribution

张灿利,张晨骏,曲洋,王永刚

ZHANG Canli, ZHANG Chenjun, QU Yang, WANG Yonggang

## 关键词:

聚(苯乙烯-二乙烯基苯)微球; span80; 电解质; 单分散多孔微球

洛阳理工学院 环境工程与化学学院, 河南 洛阳 471023

School of Environmental Engineering and Chemistry, Luoyang Institute of Science and Technology, Luoyang 471023, China

## Key words:

poly(styrene-divinyl benzene) microsphere; span80; electrolyte; monodisperse porous microsphere

**摘要:**以苯乙烯为单体、二乙烯基苯为交联剂、过氧化苯甲酰胺为引发剂、span80为表面活性剂,采用表面活性剂反胶团法制备单分散多孔聚(苯乙烯-二乙烯基苯)微球,并对影响该微球粒径及其分布的主要因素(表面活性剂用量、搅拌速度和电解质种类)进行研究.结果表明:微球的  $T_g$  为 170 °C;随着 span80 用量的增加,微球的粒径先减小后增大;随着搅拌速度的增大,微球的粒径减小;随着加入的电解质对乳液作用强度的增大,微球粒径减小.

收稿日期:2018-10-18

基金项目:洛阳理工学院青年基金项目(2017QZ04)

作者简介:张灿利(1990—),男,河南省孟津市人,洛阳理工学院助教,主要研究方向为高分子聚合物微球.

通信作者:张晨骏(1990—),男,河南省洛阳市人,洛阳理工学院讲师,主要研究方向为化工机械制造与应用.

**Abstract:** Using styrene as monomer, divinyl benzene as crosslinker and benzoyl peroxide as initiator, span80 as surfactant, monostyrene porous poly(styrene-divinyl benzene) microparticles were prepared by surfactant reverse micelle method. The main factors (surfactant dosage, stirring speed and electrolyte type) affecting the particle size and distribution of the microspheres were investigated. The results showed that the  $T_g$  of the microspheres was 170 °C. With the increase of the amount of span80, the particle size of the microspheres first decreased and then increased. With the increase of the stirring speed, the particle size of the microspheres decreased. With the increase of the strength of the added electrolyte, the particle size of the microspheres decreased.

## 0 引言

当今,材料制备的发展方向有两个趋势:一是从单质材料向复合材料发展;二是从结构材料向功能材料与多功能材料并重的方向发展.功能高分子材料就是迅速发展起来的一类新型材料,它指的是对物质、能量和信息具有传输、转换或贮存作用的高分子及其复合材料<sup>[1-4]</sup>.目前,功能高分子材料的研究和应用已进入世界科技和工业经济的各个领域,其制备方法也多种多样.上世纪后半叶,R. A. Phillips等<sup>[4]</sup>在太空飞船的失重环境中,利用种子乳液聚合法制备出了粒径为2~30 μm的聚苯乙烯(PS)微球,这使其成为聚合物微球合成的开山之作. PS微球经过多年的发展,已出现了多种制备方法,其中较成熟的有乳液聚合法、悬浮聚合法、种子溶胀法、分散聚合法、表面活性剂反胶团法等<sup>[5]</sup>.其中,表面活性剂反胶团法是一种可制备分散性好、孔径较大的高分子微球的有效方法,该方法主要在于向油相中加入含量较高的表面活性剂,使其在油相内形成大量的反胶团聚集体,当油相分散到水相以后,原本油相液滴内的反胶团聚集体可从水相中吸收水分而溶胀,进而形成一种水/表面活性剂/油(W/S/O)的乳液.当聚合反应结束后,反胶团中的水相分离形成大孔.这就解决了之前制备方法中的问题,比如多孔聚合物微球因粒径较小、分散性较差、孔径较小,在实际应用中活性分子只能以扩散方式通过介质,造成分离时间长、容易失活等问题.

功能化高分子微球是指表面功能化的微米

级高分子聚合物微球.单分的功能化高分子微球内部具有三维空间立体结构,孔径、比表面积都比较大,其化学性质稳定,不溶于酸、碱及乙醇、丙酮、烃类等有机溶剂,耐氧性和耐热性较好,且球体具有良好的装填性能<sup>[6-8]</sup>.因此,功能化高分子微球可广泛应用于医药、化学工业、分析化学、废水处理等领域<sup>[9]</sup>.特别是在化学工业领域,功能化高分子微球作为催化剂载体,在均相催化反应中具有重大的研究和应用价值,其中以PS微球的研究应用最为广泛.H. Ogino等<sup>[10]</sup>运用常规溶胀法成功制备出4.1~7.5 μm的二乙烯基苯-聚苯乙烯微球,并将其作为包裹材料运用于凝胶渗透色谱;N. Ruzehaji等<sup>[11]</sup>利用多步溶胀法成功制备出了粒径为几十μm的聚苯乙烯-二乙烯基苯微球.美国、日本、欧洲等国家和地区已出现商品化的功能化高分子微球,国内上海、苏州、杭州等地区也有相关产品销售,但是普遍存在分散性差、价格相对昂贵等问题<sup>[10-12]</sup>.鉴于此,本文拟以苯乙烯为单体、二乙烯基苯为交联剂、过氧化苯甲酰胺为引发剂、span80为表面活性剂,采用表面活性剂反胶团法制备微米级单分散多孔聚(苯乙烯-二乙烯基苯)P(ST-DVB)微球,并对影响该聚合物微球粒径和分布的因素进行研究,以期为进一步拓展聚合物微球改性后在吸附方面的应用研究提供参考.

## 1 材料与方法

### 1.1 主要试剂与仪器

主要试剂:苯乙烯(ST,化学纯),使用前用



1 mol/L NaOH 溶液除去阻聚剂,国药集团化学试剂有限公司产;二乙烯基苯(DVB,工业纯)、过氧化苯甲酰胺(BPO,分析纯),使用前减压蒸馏除去阻聚剂,上海麦克林生物化学有限公司产;span80(化学纯),异辛烷(IO),无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,无水 MgSO<sub>4</sub>,无水 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,无水乙醇,均为分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司产;聚乙烯醇(PVA,纯度 ≥ 97%,平均聚合度 1750 ± 50),天津市风船化学试剂有限公司产;对苯二酚(HQ,分析纯),北京市北郊农场化工厂产;十二烷基硫酸钠(SDS,分析纯),阿拉丁试剂(上海)有限公司产。

主要仪器: DSC - 100C 差示扫描量热仪,上海皆准仪器设备有限公司产;XHC - SVA 全自动金相显微镜,北京华测阳光科学技术有限公司产;AL - 204 电子天平,梅特勒托利多有限公司产;DF - 101S 数显恒温水浴锅,河南省予华仪器有限公司产;ZNCL 智能恒温磁力搅拌器,巩义市予华仪器有限公司产;SXJQ - 1 数显搅拌器,郑州长城科工贸有限公司产;SHZ - D III 循环水真空泵,郑州英峪予华仪器有限公司产;KQ - 200VDE 超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司产;DZF6050 真空干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司产;S - 2150 电子扫描显微镜,日立高新技术公司产。

## 1.2 多孔 P(ST-DVB) 微球样品的制备

将 3.0 g PVA, 0.015 g SDS, 0.010 g HQ, 0.1 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 100 mL 蒸馏水置于 250 mL 四颈瓶中,在水浴温度 35 °C 条件下搅拌至完全溶解;将 3.0 g ST, 1.0 g DVB, 0.8 g IO, 一定量的 span80 和 0.16 g BPO 置于 100 mL 烧杯中,搅拌至 BPO 完全溶解后加入到 250 mL 四颈瓶中,在同一条件下搅拌 30 min 形成 O/W 乳液;升高水浴温度至 75 °C,在 N<sub>2</sub> 氛围下反应 18 h,将所得多孔聚合物微球用蒸馏水和无水乙醇各洗涤 3 次,置于 50 °C 真空干燥箱中 8 h,即得所

需样品。

## 1.3 计算和表征方法

多孔 P(ST-DVB) 微球粒径的标准偏差  $\delta$  和分散系数  $\varepsilon$  的计算方法如下:

$$\delta = \left[ \frac{\sum_{i=1}^n (D_i - D)^2}{n - 1} \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$\varepsilon = \frac{\delta}{D}$$

式中,  $D_i$  为单个微球直径,  $D$  为微球的平均直径,  $n$  为微球数目。

利用差示扫描量热仪分析样品的耐热性,程序控温 5 °C/min;使用电子扫描显微镜对样品的结构进行表征与分析,扫描电压 15 kV。

## 1.4 主要影响因素的考察方法

本文采用控制变量法,主要考察表面活性剂 span 80 的用量、搅拌速度、电解质的种类 3 个主要因素对微球粒径及其分布的影响。

## 2 结果与讨论

### 2.1 多孔 P(ST-DVB) 微球的性能分析

**2.1.1 耐热性分析** 图 1 为多孔 P(ST-DVB) 微球的 DSC 曲线。由图 1 可以看出,本文制备的多孔 P(ST-DVB) 微球的  $T_g$  为 170 °C,适用于多数有机催化反应场合  $T = 80 \sim 150$  °C 的要求<sup>[13]</sup>。

**2.1.2 形貌分析** 图 2 为多孔 P(ST-DVB) 微球的 SEM 图。由图 2a) 可以看出,所得多孔 P(ST-DVB) 微球有良好的球形度。为了进一步

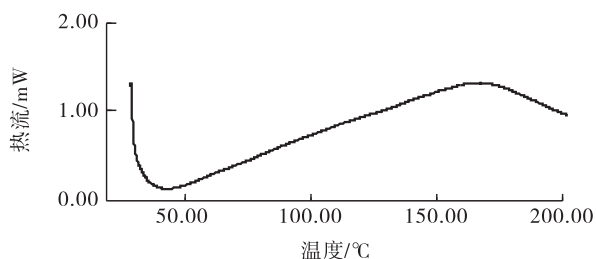


图 1 P(ST-DVB) 微球的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curve of P(ST-DVB) microspheres

观察微球的表观形貌及成孔情况,选取该球任意一个区域,放大至 15 000 倍,其 SEM 图如图 2b) 所示. 从图 2b) 可以看出,微球的表面是具孔结构,这说明多孔 P(ST-DVB) 微球可以用作催化剂的负载材料.

**2.1.3 粒径分布情况分析** 图 3 为多孔 P(ST-DVB) 微球的粒径分布图. 由图 3 可以看出,多孔 P(ST-DVB) 微球的粒径分布均匀,呈正态分布. 对 200 个微球进行统计计算,其平均直径  $D = 125 \mu\text{m}$ ,分散系数  $\varepsilon = 0.023$ .

**2.2 对影响多孔 P(ST-DVB) 微球粒径及分布的主要因素的分析结果**

**2.2.1 表面活性剂 span80 的用量对多孔 P(ST-DVB) 微球粒径及分布的影响** 图 4 为不同 span80 用量下所得微球的光学显微镜图. 由图 4 可以看出,span80 用量对微球的粒径起关键作用. 当  $m(\text{span80}) : m(\text{ST}) = 0.1$  时,制得

的微球粒径在  $90 \mu\text{m}$  左右,粒径分布较为均匀,有少部分的粘结;当  $m(\text{span80}) : m(\text{ST}) = 0.2$  时,制得的微球粒径分布很不均匀;当  $m(\text{span80}) : m(\text{ST}) = 0.3$  时,制得的微球粒径减小,保持在  $40 \mu\text{m}$  左右,粒径分布较为均匀;但当  $m(\text{span80}) : m(\text{ST}) = 0.4$  时,所制得的微球粒径急剧增大,约  $125 \mu\text{m}$ ,且分布较均匀. 由此可知,微球的粒径随 span80 用量的增大呈先减小后增大趋势. 这是由于在临界胶束浓度以下,随着表面活性剂用量的增加,在微粒表面吸附的表面活性剂相应增加,单体液滴凝聚的可能性减小,微球粒径变小,粒径分布变宽. 当  $m(\text{span80}) : m(\text{ST}) = 0.4$  (即 span80 用量为 40%) 时,体系形成了反向微乳液,随着反应的进行,固相增多,液相减少,聚合反应结束后,反胶团中水和聚合物发生相分离,水相形成孔结构. 同时,反相微乳液的稳定性较好,增溶的单体溶液量增加,因而微球的粒径增大,粒径分布变窄.

**2.2.2 搅拌速度对多孔 P(ST-DVB) 微球粒径及分布的影响** 图 5 为不同搅拌速度下所得微

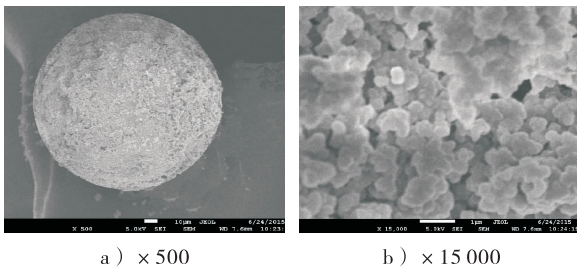


图 2 多孔 P(ST-DVB) 微球的 SEM 图

Fig. 2 SEM photographs of P(ST-DVB) microspheres

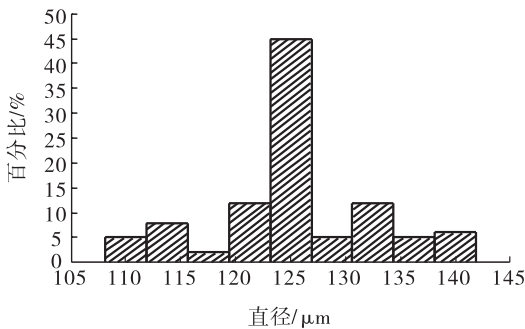


图 3 多孔 P(ST-DVB) 微球的粒径分布图

Fig. 3 Particle size distribution of P(ST-DVB) microspheres

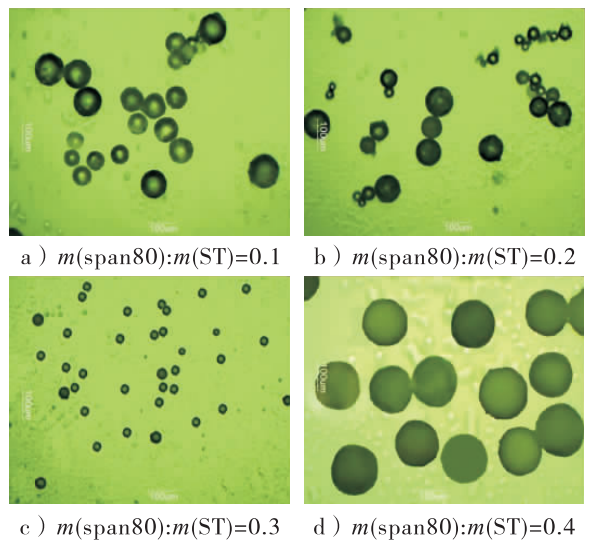


图 4 不同 span80 用量下所得微球的光学显微镜图

Fig. 4 Optical microscope photographs of microspheres obtained under different span80 dosages

球的光学显微镜图. 由图 5 可以看出,搅拌速度为 250 r/min 和 350 r/min 时,所得微球粘连较少,粒径分布较均匀,且搅拌速度为 250 r/min 时所得微球的粒径分布最为均匀. 当搅拌速度较小( $v = 150$  r/min)时,体系不能形成稳定的乳液,且微球不容易分散,进而互相粘结,观察不到独立的微球. 当搅拌速度过大( $v = 350$  r/min)时,搅拌棒的叶片剪切力也较大,因此吸附在种球上的聚合物链段容易在离心力作用下断裂并脱离,脱离的链段易粘结成新核,最终使制得的微球粒径变小,分散性变差.

**2.2.3 不同电解质种类对多孔 P(ST-DVB)微球粒径及分布的影响** 图 6 为不同电解质种类下所得微球的光学显微镜图. 由图 6 可以看出,

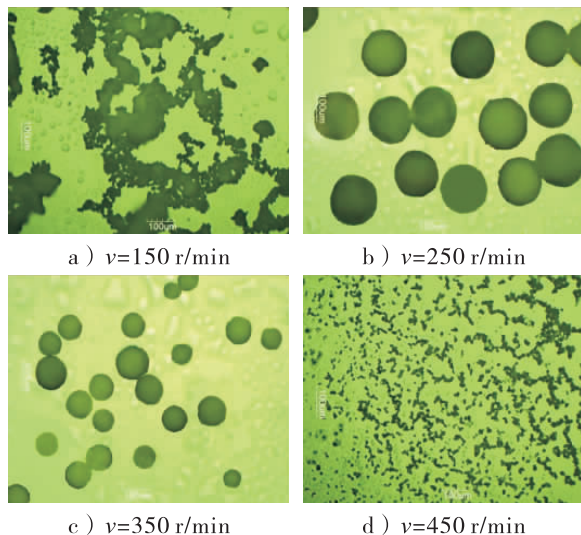
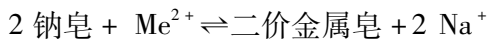


图 5 不同搅拌速度下所得微球的光学显微镜图

Fig. 5 Optical microscope photographs of microspheres obtained under different speeds

以  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  为电解质所制得的微球粒径最大,平均粒径为 125  $\mu\text{m}$ ; 以  $\text{MgSO}_4$  为电解质所制得的微球粒径次之,平均粒径为 110  $\mu\text{m}$ ; 以  $\text{K}_2\text{SO}_4$  为电解质所制得的微球粒径最小,平均粒径为 40  $\mu\text{m}$ . 3 种电解质所制得的微球粒径分布均较为均匀. 对比图 6(a) 与 6(b) 可知,加入  $\text{MgSO}_4$  所制得的微球其粒径小于加入  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  所制得的微球的粒径,这主要是由于  $\text{Mg}^{2+}$  对微乳液的作用强度  $> \text{Na}^+$ , 即高价阳离子具有比较高的表面电荷密度,其盐析能力较强,能够更有效地降低助表面活性剂 SDS 的亲水亲油平衡值,即加入  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  等二价正离子 ( $\text{Me}^{2+}$ ) 后,在助表面活性剂 SDS 下稳定存在的 O/W 型乳液变成了 W/O 型乳液,即钠皂和  $\text{Me}^{2+}$  反应生成另一种构型的二价金属皂<sup>[13]</sup>:



显然,在加入高价  $\text{Mg}^{2+}$  后,乳液易发生 Winsor I  $\rightarrow$  II 的转变. 加入  $\text{K}_2\text{SO}_4$  制得的微球粒径小于加入  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  制得的微球粒径,这是因为在元素周期表上, K 和 Na 虽为同类元素,但  $\text{K}^+$  的离子半径小于  $\text{Na}^+$ , 在溶液中其离子活性更大,对微乳的作用也更大,因此制得的微球粒径较小. 由此可以得出,加入的电解质对乳液作用强度越大,所制备出的微球的粒径就越小.

### 3 结论

本文以 ST 为单体、DVB 为交联剂、BPO 为引发剂、span80 为表面活性剂,采用表面活性剂

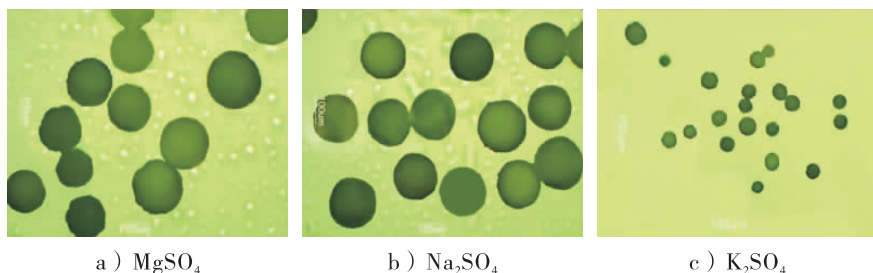


图 6 不同电解质种类下所得微球的光学显微镜图

Fig. 6 Optical microscope photographs of microspheres obtained under different electrolyte

反胶团法制备了平均粒径约为 125  $\mu\text{m}$  的单分散多孔 P(ST-DVB) 微球, 并对影响该微球粒径及其分布情况的主要因素进行了研究, 结果表明: 微球的  $T_g$  为 170  $^{\circ}\text{C}$ ; 随着表面活性剂 span80 用量的增加, 微球的粒径先减小后增大; 随着搅拌速度的增大, 微球的粒径减小; 加入的电解质对乳液作用强度越大, 微球粒径越小。

下一步可根据上述研究结果制备出适宜粒径和孔径的单分散多孔 P(ST-DVB) 微球, 对其表面进行化学改性后接上对应的活性基团, 相信这将有望扩大该类微球的应用范围, 如用作工业催化剂载体、污水处理中重金属离子吸附剂、医药靶向活性物质载体等。

#### 参考文献:

- [1] 梁文莉. 2014 年度国内国防制造技术大盘点 [J]. 国防制造技术, 2014 (4): 5.
- [2] ANAIRIAN C, DRAGAN E. Composite microspheres based on chitosan and poly (vinyl amine) and their sorption capacity for  $\text{Cu}^{2+}$  [J]. Cellulose Chemistry and Technology, 2014, 48(5/6): 495.
- [3] 康继超, 魏树礼. 单分散、大粒径聚苯乙烯微球的研制 [J]. 北京医科大学学报, 1997, 29 (3): 238.
- [4] PHILLIPS R A., VANDERHOFF J H. Adjustable rate mortgages and housing demand: The impact of initial rate discounts [J]. The Journal of Real Estate Finance and Economics, 1992, 5 (3): 269.
- [5] ZHANG J A, HE Q, WU M Y, et al. Preparation and application of functional inorganic/polymer hollow microspheres via double in situ mini-emulsion polymerization [J]. Journal of Macromolecular Science: Part A, 2015, 52(5): 387.
- [6] CHOI S, LEE J, KANG Y. Three-dimensional porous grapheme-metal oxide composite microspheres: preparation in Li-ion batteries [J]. Nano Research, 2017, 8(5): 1584.
- [7] BIJAYAKUMAR P, HIRAM G, JAMESKEITH A. Silica microspheres are superior to polystyrene for microvesicle analysis by flow cytometry [J]. Thrombosis Research, 2015, 135(5): 1000.
- [8] 苏文强, 杨开吉, 沈静. DADMA/AM/AA 反相微乳液聚合体系的稳定性 [J]. 石油化工高等学校学报, 2006, 14(9): 56.
- [9] OOSTERLINCK F, VINCKIER I, MOURS M. Morphology development of a PS/PMMA polymer blend during flow in dies [J]. Rheologica Acta, 2013, 44(6): 631.
- [10] OGINO H, SAKAZAKI F, OKUNO T, et al. Oxidized dietary oils enhance immediate- and/or delayed-type allergic reactions in BALB/c mice [J]. Allergology International, 2015, 64(1): 66.
- [11] RUZEHAJI N, AVOUAC J, ELHAI M, et al. Combined effect of genetic background and gender in a mouse model of bleomycin-induced skin fibrosis [J]. Arthritis Research & Therapy, 2015, 17(1): 145.
- [12] 张凯, 雷毅, 王宇光, 等. 单分散聚苯乙烯微球的制备及影响因素研究 [J]. 功能高分子学报, 2002, 15(2): 189.
- [13] 徐敏, 景文珩, 邢卫红. 聚苯乙烯微球制备过程中界面张力的影响因素 [J]. 南京工业大学学报, 2007, 29(5): 1.
- [14] 李燕, 周炜清, 马光辉. 超大孔聚(苯乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯)共聚微球的制备及孔结构的调控 [J]. 过程工程学报, 2010, 10 (3): 608.
- [15] ÖZGEN F F, SCHMIDT S. Rieske non-heme iron dioxigenases: Applications and future perspectives [M]. Berlin: Springer International Publishing, 2019.
- [16] 董银卯. 化妆品配方工艺手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.



引用格式:洪至康,廖传华,朱跃钊. 褐煤超临界水气化制  $H_2$  的实验研究[J]. 轻工学报, 2019, 34(5):61-67.

中图分类号:TK91 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2019.05.009

文章编号:2096-1553(2019)05-0061-07

# 褐煤超临界水气化制 $H_2$ 的实验研究

Experimental study on the hydrogen production by gasification of lignite in supercritical water

洪至康,廖传华,朱跃钊

HONG Zhikang, LIAO Chuanhua, ZHU Yuezhao

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:

褐煤;超临界水;气化; $H_2$  产率;催化效果

## Key words:

lignite; supercritical water; gasification; hydrogen yield; catalytic effect

**摘要:**以褐煤为原料,采用间歇式高温高压反应釜,考察不同反应温度、反应压力和水煤质量比对褐煤超临界水气化制  $H_2$  产率的影响,再对加入不同质量分数的 Fe 粉、Ni 粉对制  $H_2$  的催化效果进行研究。结果表明,反应温度的提高可以在很大程度上提高  $H_2$  的产率,适宜的反应温度为  $405\text{ }^\circ\text{C}$ ;反应压力对制  $H_2$  的影响效果不明显,但较高的反应压力会略提高  $CH_4$  的产率,适宜的反应压力为  $23\text{ MPa}$ ;较高的水煤质量比有利于产生  $H_2$ ,但成本也会随之提高,适宜的水煤质量比为  $10:1$ ;金属催化剂 Fe 粉和 Ni 粉的加入可明显提高  $H_2$  的产率,当质量分数较低时, Ni 粉的催化效果优于 Fe 粉,当质量分数较高时, Fe 粉的催化效果更好。

收稿日期:2018-12-03

作者简介:洪至康(1994—),男,安徽省芜湖市人,南京工业大学硕士研究生,主要研究方向为新能源技术。

通信作者:廖传华(1972—),男,湖北省洪湖市人,南京工业大学教授,博士,主要研究方向为可再生能源与低碳技术和工业减排技术。

**Abstract:** The effect of different reaction temperature, reaction pressure and the ratio of water to lignite on the  $H_2$  production by gasification of lignite in supercritical water was investigated by using lignite as raw material and intermittent high temperature and high pressure reactor. Then, the catalytic effect of Fe powder and Ni powder with different mass fractions on the production of  $H_2$  was studied separately. The experimental results showed that the increase of reaction temperature could greatly improve the yield of  $H_2$ . The suitable reaction temperature was 405 °C. The effect of reaction pressure on  $H_2$  production was not obvious, but the higher reaction pressure would slightly increase the yield of  $CH_4$ , the appropriate reaction pressure was chosen as 23 MPa; higher ratio of water to lignite was conducive to the production of  $H_2$ , but the cost would also increase, the appropriate ratio of water to lignite was selected as 10 : 1; the addition of metal catalyst Fe powder and Ni powder could significantly improve the yield of  $H_2$ . When the mass fraction was low, the catalytic effect of Ni powder was better than that of Fe powder. When the mass fraction was higher, the catalytic effect of Fe powder was better.

## 0 引言

在全球经济快速发展的过程中,化石能源起着非常重要的作用,但化石能源的快速消耗和日益短缺,以及大量使用造成的环境问题,给人类带来的压力也越来越大,各国政府都投入了大量的人力开发新能源.氢能因具有清洁、高效、无污染等特点,被视为本世纪最具发展潜力的新型能源之一.近年来,采用褐煤超临界水气化SCWG (supercritical water gasification) 技术制  $H_2$  以其节能、环保、高效等优点得到快速发展<sup>[1-2]</sup>.

水在超临界条件 ( $T_c = 374.15$  °C,  $P_c = 22.05$  MPa) 下的理化性质介于气态与液态之间,既有气体的渗透能力又有液体的溶解能力.在超临界水环境中,有机物和气体分子可以以任意比溶解,形成均相或拟均相的反应环境,集热解和萃取为一体,有利于提高转化率,反应体系中过量水的存在有利于水煤气反应向生成  $H_2$  的方向进行.改变反应条件很容易改变超临界水 SWG (supercritical water) 的性质,在不同的条件下煤气化的反应会有所不同.目前,研究人员主要集中在对超临界水的影响因素进行相关研究<sup>[3-9]</sup>.闫秋会等<sup>[5]</sup>利用连续式系统装置将质量分数为 1% 的煤在超临界水中气化制

$H_2$ ,发现  $H_2$  的产量明显比常规气化高.李永亮等<sup>[6]</sup>利用连续管流式超临界气化装置进行了高含量煤超临界水中气化制  $H_2$  实验,成功地将质量分数为 16% 的煤输送至反应器并稳定高效产气.曹亚琴等<sup>[7]</sup>研究了  $K_2CO_3$  的添加量对烟煤超临界水催化气化的影响,发现,  $K_2CO_3$  的添加量对煤的转化率和气相收率均有很大影响. J. Wang 等<sup>[8]</sup>于高压釜中将煤在超临界水中气化,并研究了  $Ca(OH)_2$  对劣质煤的催化影响,发现,  $Ca(OH)_2$  不仅促进了煤的气化,而且可以吸收  $CO_2$ ,降低焦炭和  $CO_2$  产量. S. Y. Lin 等<sup>[9]</sup>进行了煤/CaO 混合物和高压水蒸气 (0.1 ~ 6 MPa) 反应制取  $H_2$  的实验,发现,通过高压  $N_2$  将煤粉/CaO 混合物吹入反应器的方法在工艺上很难将物料送入超临界反应系统中,高湿含量的物料还需要经过高能耗的干燥过程.

褐煤在超临界水中气化时主要发生蒸汽重整、水汽转化、CO 的甲烷化反应和  $CO_2$  的甲烷化反应 4 个反应<sup>[10]</sup>.褐煤由于其煤化程度低,煤的组成成分复杂,目前采用褐煤在超临界水中气化制  $H_2$  的实验研究较少,在较低温度下的制  $H_2$  效果也不够理想.因此,本文拟通过考察不同反应温度、反应压力和水煤质量比等外界条件对褐煤 SCWG 制  $H_2$  的影响,以 Fe 粉和 Ni

粉作为催化剂来提高褐煤 SCWG 制 H<sub>2</sub> 的效率,比较两种催化剂的催化效果,初步讨论反应的催化机理,以期为寻找高效廉价的催化剂进而促进褐煤 SCWG 的工业化发展提供参考。

## 1 材料与方 法

### 1.1 主要原料、试剂和仪器

主要原料、试剂:采用大同褐煤为原料,褐煤中的各元素占比分别为 C 52.31%, H 5.79%, O 38.79%, N 0.20%, S 0.01%;各工业成分占比分别为水分 6.54%,挥发分 78.68%,灰分 0.75%,固定碳 14.05%。将褐煤经粉碎机粉碎,过筛(0.3~0.5 mm)后与一定量的蒸馏水均匀混合,备用;还原 Fe 粉(粒径约 5 μm)、还原 Ni 粉(粒径约 5 μm),分析纯,均由清河县汇广金属材料有限公司产。

主要仪器:SP6890 气相色谱仪,山东鲁南瑞虹化工仪器有限公司产;wnk-10 湿式流量计,日本品川产。

### 1.2 实验参数的测定和计算方法

反应产生的主要气体成分有 H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub> 和少量的烃类及其衍生物,通过研究实验产生的气体中 H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub> 的气化产率及其变化,即计算各气体的气体产量与煤质量的比值,可以衡量实验在不同外界条件下的制 H<sub>2</sub> 效果。采用气相色谱仪检测气体成分和各组分比例,检测条件为:检测器为 TCD,载气为氩气;用湿式流量计测定实验气体的体积。

### 1.3 3 种外界条件对褐煤 SCWG 反应的影响考察方法

在反应压力为 23 MPa,水煤质量比为 10:1,停留时间为 20 min 的条件下,考察反应温度对褐煤 SCWG 反应的影响。在反应温度为 405 ℃,水煤质量比为 10:1,停留时间为 20 min 的条件下,考察反应压力对褐煤 SCWG 反应的影响。在反应温度为 405 ℃,反应压力为

23 MPa,停留时间为 20 min 的条件下,考察水煤质量比对褐煤 SCWG 反应的影响。

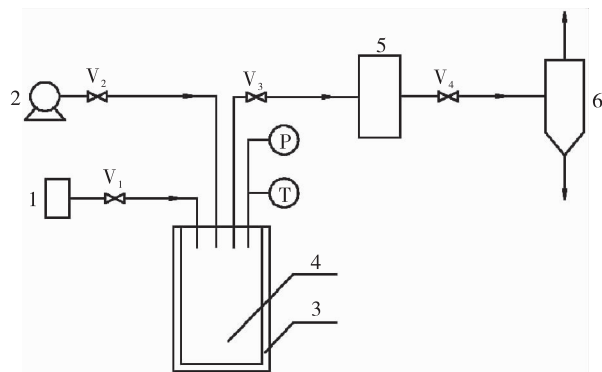
在上述实验的基础上,分别考察不同质量分数的 Fe 粉和 Ni 粉对褐煤超临界水气化制 H<sub>2</sub> 的催化效果。

### 1.4 数据处理方法

采用 Excel 2013 进行实验数据的整理,再利用 Origin 8.0 得出数据的曲线图,从而更直观地观察各因素对反应的影响。

### 1.5 实验装置和操作方法

反应装置是自行设计的间歇式高温高压反应釜,实验装置工艺流程见图 1。本装置材料为 316 L 不锈钢,设计压力和温度分别为 50 MPa 和 600 ℃,反应釜容积为 1 L,加热方式为电炉辐射加热,加热速率为 5 ℃/min。将均匀混合后的水煤浆置于该装置后密封,通入氩气对装置进行检漏,并置换出其中的空气。开启加热炉对反应釜进行加热,采用恒流泵进行加压,使反应釜达到所需的反应压力。待反应结束后,将冷却水通入反应釜内的冷却盘管,以实现快速冷却。在反应完成后采用水冷的方式对反应釜进行冷却,待釜内温度降至室温后,通过排气阀收集气相产物,经湿式流量计计量后,用密封气袋收集,



1.氩气瓶; 2.恒流泵; 3.加热器; 4.反应釜; 5.冷却器; 6.气液分离器; V<sub>1</sub>—V<sub>4</sub>为减压阀

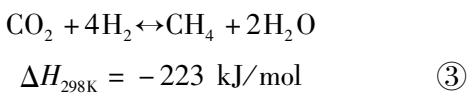
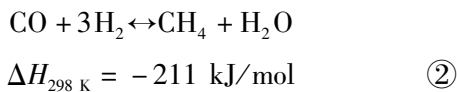
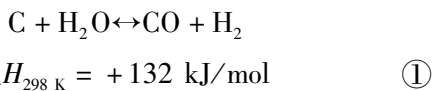
图 1 间歇式超临界水气化反应装置工艺流程图  
Fig. 1 The process flow chart of batch intermittent supercritical water gasification reactor

便于实验结果的测定。

## 2 结果与分析

### 2.1 反应温度对褐煤气化所得气体产率的影响

反应温度对褐煤气化所得气体产率的影响见图2。由图2可以看出,随着反应温度的提高,气化效率明显提高,各组分气体产率均有所提高。 $H_2$ 产率由380℃的5.1 mL/g提高到480℃的15.78 mL/g。但由于未加催化剂, $H_2$ 产率仍很低。在380℃时, $CH_4$ 产率为23.25 mL/g, $CO$ 为3.63 mL/g, $CO_2$ 为108.22 mL/g;当温度达到480℃时, $CH_4$ 产率提高到44.07 mL/g, $CO$ 提高到3.96 mL/g, $CO_2$ 提高到171.25 mL/g。这是由于随着反应温度的持续提高,首先有利于煤中的大分子分解(如热解和水解反应)产生 $H_2$ , $CH_4$ 等主要气体<sup>[11]</sup>;在高温下,煤中的C会与水蒸汽发生如下反应



其中,反应①正方向是吸热反应,更高的反应温度有利于反应的进行;反应②和③正方向是放热反应<sup>[12]</sup>,更高的反应温度有利于 $H_2$ 的

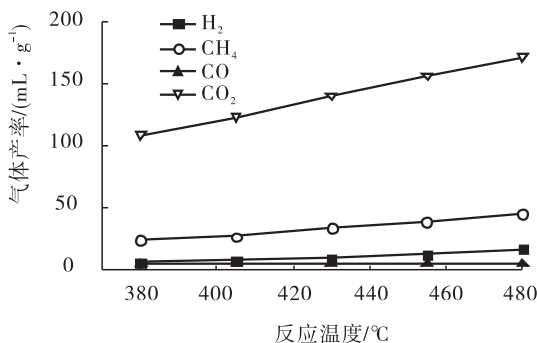


图2 反应温度对褐煤气化所得气体产率的影响  
Fig. 2 Effect of reaction temperature on gas yield from lignite gasification

产生。由此可见,反应温度对 $H_2$ 的产生有重要影响,高温对 $H_2$ 产率的提高十分有利。但反应温度受设备等方面因素的制约,不可能无限升高,综合考虑选择适宜的反应温度为405℃。

### 2.2 反应压力对褐煤气化所得气体产率的影响

反应压力对褐煤气化所得气体产率的影响见图3。由图3可以看出,反应压力的提高,对各气体组分产率的影响不大, $H_2$ 产率增加不明显。 $CH_4$ 的产率略有提高,从23 MPa的26.18 mL/g提高到29.66 mL/g。这是因为高压有利于甲烷化反应,从而产生更多 $CH_4$ 。因此,反应压力的提高对气化效率的提高有一定的促进作用,但影响不大,综合考虑选择适宜的反应压力为23 MPa。

### 2.3 水煤质量比对褐煤气化所得气体产率的影响

水煤质量比对褐煤气化所得气体产率的影响见图4。由图4可以看出,随着水煤质量比的增大, $H_2$ 的产率有增加趋势,由5:1时的5.06 mL/g提高到30:1的8.63 mL/g; $CH_4$ 的产率有所降低,由29.67 mL/g降低到23.12 mL/g。因此提高水煤质量比有利于 $H_2$ 的产生,但不利于 $CH_4$ 的产生。这是因为,水煤质量比越大,水含量越大,水蒸汽重整和水汽转

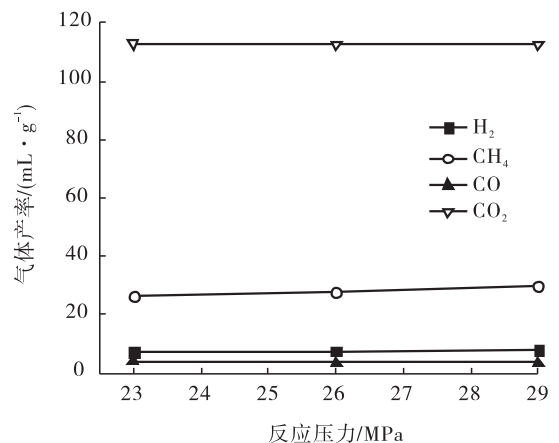


图3 反应压力对褐煤气化所得气体产率的影响  
Fig. 3 Effect of reaction pressure on gas yield from lignite gasification



化反应增强,同时抑制了甲烷化反应.然而,随着水煤质量比的继续提高,由于煤量降低,反应的产气量会快速降低.综合考虑可选取 10 : 1 为适宜的水煤质量比.

### 2.4 不同质量分数催化剂对褐煤气化所得气体产率的影响

从以上实验数据可知,在未加入催化剂时,各气体产率都很低,尤其是目标气体 H<sub>2</sub>. 因此考虑加入催化剂来提高 H<sub>2</sub> 的产率.

#### 2.4.1 不同质量分数的 Fe 粉 (Fe 粉与煤不同的质量比) 对褐煤气化所得气体产率的影响

在反应温度为 405 °C, 反应压力为 23 MPa, 水煤质量比为 10 : 1, 停留时间为 20 min 的条件下,加入不同质量分数的 Fe 粉作为催化剂,考察 Fe 粉对褐煤 SCWG 反应的影响. 不同质量分数 Fe 粉对褐煤气化所得气体产率的影响见图 5. 由图 5 可以看出,Fe 粉对煤气化效率的催化作用很明显,各组分气体产率都得到提高. 当 Fe 粉质量分数为 15% 时, H<sub>2</sub> 产率达到了 102.6 mL/g, 与未添加催化剂相比提高了十几倍, CH<sub>4</sub> 亦达到了 89 mL/g, 但 CO 气体产率仍不高. 当 Fe 粉质量分数为 30% 时, H<sub>2</sub> 产率提高到 254.8 mL/g, CH<sub>4</sub> 产率提高到 126.79 mL/g, 但 CO 产率随 Fe 粉质量分数的提高有降低的

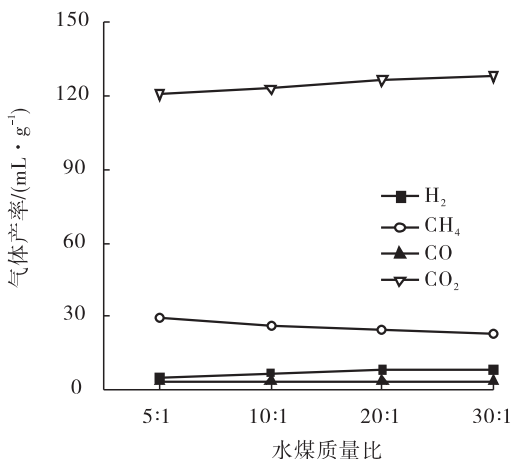


图 4 水煤质量比对褐煤气化所得气体产率的影响

Fig. 4 Effect of ratio of water to lignite on gas yield from lignite gasification

趋势. 继续提高 Fe 粉质量分数, H<sub>2</sub> 产率增长逐渐缓慢, 当 Fe 粉质量分数为 35% 时, 催化效果较好. 这是由于 Fe 在反应过程中呈碱性, 会形成中间产物甲酸盐, 它能促进水汽转化, 提高反应速率, 抑制焦油、焦炭生成; 甲酸盐会与水反应, 得到 H<sub>2</sub> [13]. 反应机理见图 6.

总反应方程式可以表示为



此外, 碱性化合物中的 OH<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 等都有催化作用, 会促进水汽转化, 提高 H<sub>2</sub> 产率.

#### 2.4.2 不同质量分数的 Ni 粉 (Ni 粉与煤不同的质量比) 对褐煤气化所得气体产率的影响

在反应温度为 405 °C, 反应压力为 23 MPa, 水煤质量比为 10 : 1, 停留时间为 20 min 的条件下, 考察了不同质量分数的 Ni 粉对褐煤 SCWG

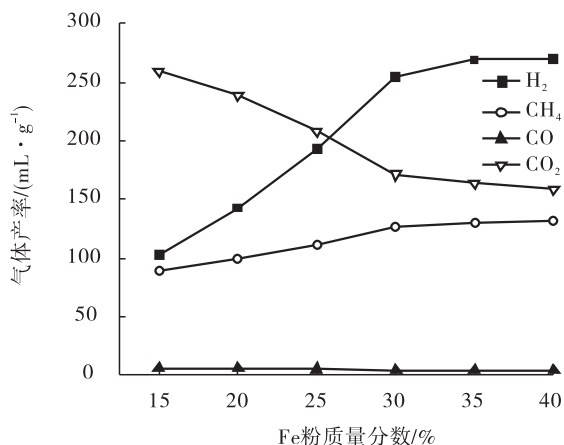


图 5 不同质量分数 Fe 粉对褐煤气化所得气体产率的影响

Fig. 5 Effect of Fe powder with different mass fractions on gas yield from lignite gasification

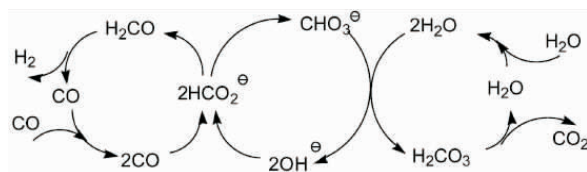


图 6 催化水汽转换反应机理

Fig. 6 The mechanism of catalytic water vapor shift reaction

反应的影响. 不同质量分数的 Ni 粉对褐煤气化所得气体产率的影响见图 7. 由图 7 可以看出, Ni 粉同样对煤气化效率有很大的催化作用. 随着 Ni 粉质量分数的不断提高, 催化效果增长缓慢, 当 Ni 粉质量分数为 15% 时,  $H_2$  产率为 121.01 mL/g,  $CH_4$  产率为 92.67 mL/g, 催化效果优于 Fe 粉; 然而, 当质量分数超过 30% 后, 各气体产率基本不变. 这是由于 Ni 能促进蒸汽重整反应和甲烷化反应, 在反应过程中, Ni 原子能吸附碳氢化合物, 会与其中的氢键结合形成金属氢化物. 而这种氢化物又具有可变性, 在加热时可释放出  $H_2$ , 从而提高  $H_2$  的产率<sup>[14]</sup>. 同时也有研究表明, Ni 催化剂在蒸汽重整苯酚反应中, 有以下两种开环机理<sup>[15]</sup>:

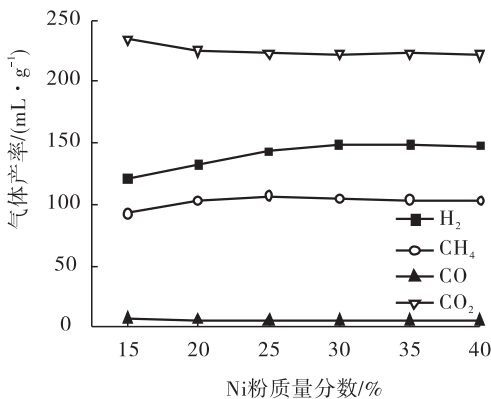
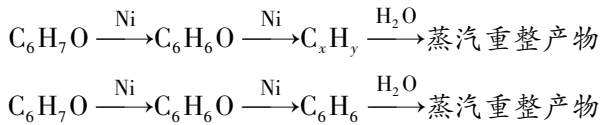


图 7 不同质量分数 Ni 粉对褐煤气化所得气体产率的影响

Fig. 7 Effect of Ni powder with different mass fractions on gas yield from lignite gasification

在上述反应中, 在 Ni 的催化作用下, 苯酚的 H—O 键先断裂, 然后 C—H 键断裂引起 C—C 键的断裂, 使苯酚发生开环反应形成  $C_xH_y$  或  $C_6H_6$ , 从而进一步发生蒸汽重整反应得到重整产物.

由以上可知, 在较低质量分数时, Ni 粉对提高  $H_2$  产率具有更好的促进作用; 在较高质量

分数时, Fe 粉的催化效果更好. 出现这种催化效果差异可能是因为在较低质量分数时 Ni 的催化效果已达到饱和.

### 3 结论

本文以褐煤为原料, 采用间歇式高温高压反应釜, 考察了不同反应温度、反应压力和水煤质量比等外界条件对褐煤 SCWG 制  $H_2$  的影响, 并研究了分别添加不同质量分数的 Fe 粉和 Ni 粉作为催化剂来提高褐煤 SCWG 制  $H_2$  效率的催化效果, 同时初步对反应的催化机理进行讨论, 得到如下结论:

1) 在设备允许范围内, 反应温度的提高可以在很大程度上提高  $H_2$  的产率, 选取适宜的反应温度为 405 °C;

2) 反应压力对制  $H_2$  效果影响不明显, 较高的反应压力会略提高  $CH_4$  的产率, 选取适宜的反应压力为 23 MPa;

3) 提高水煤质量比在一定程度上有利于  $H_2$  的产生, 但制  $H_2$  成本也会随之提高, 综合考虑选取适宜的水煤质量比为 10 : 1;

4) 金属催化剂 Fe 粉和 Ni 粉的加入可明显提高  $H_2$  的产率, 在质量分数较低时, Ni 粉的催化效果优于 Fe 粉; 在质量分数较高时, Fe 粉的催化效果更好.

Ni 粉和 Fe 粉作催化剂的催化机理是: 通过促进反应的蒸汽重组和水汽转化来提高气体的产率, 但要深入地认识其作用机理仍需进一步的实验研究. 对不同催化剂的研究和应用是提高褐煤 SCWG 制  $H_2$  效率的重要研究方向, 明确催化机理并高效利用, 是未来仍需继续攻关的难题.

### 参考文献:

- [1] 郑少华, 李明通, 冉孟胶, 等. 超临界水对褐煤、长焰煤气化的实验研究[J]. 华北科技学

- 院学报,2013,10(3):20.
- [2] 王奕雪,陈秋玲,谷俊杰,等. 生物质超临界水气化制氢催化剂研究进展[J]. 化学研究与应用,2013,25(1):7.
- [3] 姜炜,程乐明,张荣,等. 连续式超临界水反应器中褐煤制氢过程影响因素的研究[J]. 燃料化学学报,2008,36(6):660.
- [4] 孙冰洁,杜新,张荣,等. KOH 对超临界水中褐煤连续制氢的影响[J]. 燃料化学学报,2010,38(5):518.
- [5] 闫秋会,郭烈锦,梁兴,等. 连续式超临界水中煤/CMC 催化气化制氢实验研究[J]. 太阳能学报,2005,26(6):874.
- [6] 李永亮,郭烈锦,张明颢,等. 高含量煤在超临界水中气化制氢的实验研究[J]. 西安交通大学学报,2008,42(7):919.
- [7] 曹雅琴,李金来,谷俊杰,等. 烟煤在超临界水中催化气化的研究[J]. 煤炭转化,2011,34(2):17.
- [8] WANG J, TAKARADA T. Role of calcium hydroxide in supercritical water gasification of low-rank coal [J]. Energy & Fuel, 2001, 15(2):356.
- [9] LIN S Y, HARADAA M, SUZUKIBY, et al. Hydrogen production from coal by separating carbon dioxide during gasification [J]. Fuel, 2002,81(16):2079.
- [10] 夏凤高. 褐煤超临界水催化气化制甲烷[D]. 昆明:昆明理工大学,2013.
- [11] 刘颀. 超临界水中生物质和煤气化制氢性能的研究[D]. 西安:西安建筑科技大学,2013.
- [12] 翁晓霞. 超临界水中煤热解及催化气化机理研究[D]. 天津:天津大学,2013.
- [13] 罗威,廖传华,陈海军,等. 适宜操作条件提高松木屑超临界水气化制氢效果[J]. 农业工程学报,2015,31(24):256.
- [14] 刘理力,廖传华,陈海军,等. 松木屑超临界水气化制甲烷产气性能试验[J]. 林业工程学报,2016,1(4):96.
- [15] 罗威. 松木屑超临界水气化制氢实验研究[D]. 南京:南京工业大学,2016.



引用格式:韩光鲁,陈哲,樊凯奇,等.用于分离废水中苯酚/苯胺的渗透汽化膜材料研究进展[J].轻工学报,2019,34(5):68-77.

中图分类号:TQ028 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2019.05.010

文章编号:2096-1553(2019)05-0068-10

# 用于分离废水中苯酚/苯胺的渗透汽化膜材料研究进展

## Research progress on pervaporation membrane materials for separation of phenol/aniline from wastewater

韩光鲁,陈哲,樊凯奇,张学波,郝彬,任静怡

HAN Guanglu, CHEN Zhe, FAN Kaiqi, ZHANG Xuebo, HAO Bin, REN Jingyi

郑州轻工业大学 材料与化学工程学院,河南 郑州 450001

College of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China

### 关键词:

苯酚;苯胺;渗透汽化技术;分离;膜材料;金属-有机框架材料

### Key words:

phenol; aniline; pervaporation technology; separation; membrane material; metal-organic frame material

**摘要:**从聚合物膜、无机膜和有机无机杂化膜着手,综述了近20年利用渗透汽化技术进行苯酚-水体系和苯胺-水体系分离的膜材料研究之进展.指出,聚合物膜材料的通量和分离因子较低,且普遍存在 trade-off 效应,而聚醚共聚酯酰胺(PEBA)的通量和分离因子都保持在较高的水平,可采用共混、杂化等改性方法提高其分离性能;无机膜材料存在机械性能较差、不易加工且成本高等缺点,相关研究内容较少;有机无机杂化膜可以结合聚合物膜和无机膜的优点,有效地解决聚合物膜的 trade-off 效应,但由于无机粒子与高分子相容性不好,使得该类膜容易产生缺陷导致分离因子降低.未来杂化膜将成为研究热点,可以通过寻找与高分子相互作用更强的粒子,使掺杂粒子与高分子的相容性更好、分散更均匀,进而提高杂化膜分离性能;作为杂化膜掺杂粒子中较好的多孔材料的选择,除发展新型的金属-有机框架 MOFs 材料外,对 MOFs 进行改性,设计更有效的运输通道也是一种研究趋势.

收稿日期:2018-12-21

基金项目:国家自然科学基金项目(21606211);河南省基础与前沿技术研究计划项目(152300410127);河南省高等学校大学生创新训练计划项目;郑州轻工业学院博士科研基金项目(2014BSJJ056)

作者简介:韩光鲁(1985—),男,山东省菏泽市人,郑州轻工业大学讲师,博士,主要研究方向为膜材料的制备及应用.

**Abstract:** Starting from polymer membranes, inorganic membranes and organic-inorganic mixed matrix membranes, the progress of membrane materials for the separation of phenol-water and aniline-water systems by pervaporation technology in the past 20 years was reviewed. It was pointed out that the flux and separation factor of polymer membrane materials were low, and the trade-off effect was common, while the flux and separation factor of polyether copolyamide (PEBA) were kept at a high level, hybridization and other modification methods could be used to improve the separation performance; inorganic membrane materials had the disadvantages of poor mechanical properties, difficult processing and high cost, and related research contents were less; organic-inorganic mixed matrix membranes could combine the advantages of polymer membranes and inorganic membranes. The trade-off effect of the polymer membranes was effectively solved, but the compatibility of the inorganic particles with the polymer was not good, so that the membranes was prone to defects and the separation factor was lowered. In the future, the matrix membranes will become a hot research topic. By searching for particles that interact more strongly with the polymer, the compatibility of the doped particles with the polymer will be better, the dispersion will be more uniform, and the separation performance of the mixed matrix membranes will be improved. As the selection of porous materials, in addition to the development of new metal-organic framework MOFs materials, the modification of MOFs, the design of more efficient transport channels and so on are also a trend / development.

## 0 引言

苯酚和苯胺广泛应用于塑料、医药、染料、合成纤维、石油化工等行业中,是重要的有机化工原料. 苯酚具有极强的腐蚀性和毒性,会对皮肤、中枢神经、肝肾功能造成严重损害,而苯胺有毒且是一种致癌物质. 由于苯酚和苯胺的大规模使用,产生了大量含苯酚或苯胺的废水,这些废水对环境和人体健康造成了严重威胁. 因此,水中苯酚/苯胺的分离和回收对工业生产和环境保护都具有重要意义.

渗透汽化 PV (pervaporation) 是一种新型膜分离技术,广泛应用在共沸点混合物、近沸点混合物、有机混合物、水中微量有机污染物、热敏性化合物分离等领域. 对于水中苯酚/苯胺的分离和回收,传统的萃取和精馏工艺耗能高、污染大,而渗透汽化技术在节能、环保等方面具有明显的优势. 通过对渗透汽化技术应用于水中苯酚/苯胺脱除领域已有研究成果进行梳理,本文拟对聚合物膜、无机膜和有机无机杂化膜 3 种渗透汽化膜材料在苯酚-水体系和苯胺-水体系分离中的应用研究进展进行综述,以期渗透汽化膜分离技术在废水处理方面的应用推广

提供借鉴.

## 1 聚合物膜

聚合物是应用最广泛的渗透汽化膜材料,聚合物膜材料的选择一般遵循相似相容、溶剂相互作用参数和溶解度参数原则. 与溶剂脱水相反,从水中回收低浓度有机物的渗透汽化过程需使分子自由度较大的有机物优先通过膜,因此,此类膜一般由疏水性材料制成<sup>[1]</sup>,通常选择极性低、表面能低、溶解度参数与苯酚和苯胺接近的聚合物<sup>[2-3]</sup>. 目前,已应用于苯酚-水体系和苯胺-水体系渗透汽化分离的聚合物膜材料主要有聚氨酯 PU (polyurethane)、聚酰亚胺 PI (polyimide) 和聚酰胺 PA (polyurethane polyamide) 等.

### 1.1 PU 膜

PU 是指在大分子主链中含有氨基甲酸酯基团的嵌段聚合物,具有优异的机械性能、良好的化学稳定性和热稳定性. PU 有一种软硬段交替的特殊结构<sup>[5]</sup>,可以通过选择不同的软硬段单体与比例来适应不同分离体系的需要. 由于其软段对芳香族化合物具有很强的亲和力,因此 PU 膜在水中苯酚脱除领域也有广泛应用.

M. Hoshi 等<sup>[6]</sup>通过聚丁二醇 (PTMG) 和 4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯 (HMDI) 反应合成交联的聚氨酯 [HMDI-PTMG (2900)] 材料,并将其夹于两片多孔聚丙烯层之间,制成三明治夹心结构复合膜,研究了不同的苯酚浓度、pH 值、操作温度、透过侧压力和膜的厚度对渗透通量和分离因子的影响,料液温度和 pH 值对膜的苯酚吸附量和膜溶胀度的影响,以及操作温度与渗透通量之间的关系.结果表明,通过 PU 膜将苯酚从水溶液中分离出来是可行的,膜对苯酚的选择性以苯酚在 PU 材料中的高溶解度为基础.

T. Gupta 等<sup>[7]</sup>制备了以端羟基聚丁二烯 (HTPB) 为软段的新型聚氨酯脲 (PIUU) 均质膜,并研究了其渗透汽化性能.结果显示,随着料液中苯酚质量分数的增加和操作温度的升高,总渗透通量和苯酚的渗透通量均有所增加,而分离因子有所下降.在操作温度为 70 °C,料液中苯酚质量分数为 7% 时,渗透通量达  $33.8 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ .这表明操作温度和苯酚质量分数的增加,促进了苯酚在膜内的扩散,这是 PIUU 膜的溶胀度增大所致.

## 1.2 PI 膜

PI 是一类主链中具有酰亚胺环结构的高分子材料,由二酐和二胺经过缩聚反应制成,PI 在气体分离方面应用广泛<sup>[8]</sup>,具有很好的耐热性和机械性能,也是作为渗透汽化膜材料的很好的选择.

F. Pithan 等<sup>[9]</sup>用含氟单体六氟二酐 (6FDA) 合成 PI,并用十三氟-1-辛醇 TDFO 进一步修饰,制备了高含氟量的 PI 膜,由于含氟基团的加入,进一步提高了该膜的疏水性.

M. Krea 等<sup>[10]</sup>分别用聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 和 6FDA 合成了 P-系列和 F-系列高硅氧烷含量的 PI 共聚物膜,并将其用于渗透汽化脱除水中的苯酚,吸附实验表明了这两种膜

对苯酚均有非常高的亲和力;渗透汽化测试发现,随着两种膜中硅氧烷含量的增加,膜的渗透通量明显提高而分离因子几乎保持不变.—CF<sub>3</sub>基团的引入,导致 F-系列 PI 膜自由体积分数增大,表现出了比 P-系列 PI 膜更高的渗透通量.在操作温度为 60 °C,料液苯酚质量分数为 5% 时,不同硅氧烷含量的两种 PI 膜对苯酚都表现出了良好的选择性 ( $\alpha = 18 \sim 23$ ) 和高苯酚渗透通量 ( $0.64 \sim 1.15 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ).

N. C Pradhan 等<sup>[11]</sup>利用氯化锂对 PI 膜进行了改性,用 DMF 作为铸膜液溶剂,将氯化锂溶解于铸膜液中,成膜后再用水将氯化锂浸出,从而在膜上留下孔洞.电镜扫描结果显示,经过氯化锂改性的 PI 膜上出现了许多沟槽和凹陷.PV 测试表明这些膜可以选择性地渗透水,膜渗透通量随着苯酚浓度的增加而上升,渗透通量的增加是由苯酚质量分数升高时,膜的增塑作用增强所致.

## 1.3 PA 膜

PA 是指主链节含有极性酰胺基团 (—CO—NH—) 的高聚物. PA 类材料具有良好的力学性能、耐热性、耐磨损性和耐化学药品性,是优良的渗透汽化备选材料之一.其中,PA 嵌段共聚物通常将刚性聚酰胺与柔性聚醚结合在一起,既可以是疏水性的,也可以是亲水性的<sup>[12]</sup>,具有很好的可调控性和成膜能力,在渗透汽化领域得到了广泛应用.

聚醚共聚酰胺 PEBA (polyether block amide) 是一种疏水亲有机物材料,是由硬聚酰胺和软聚醚组成的线形链状结构聚合物,不同的聚醚和聚酰胺含量会使 PEBA 表现出不同的特性. PEBA 对苯酚和苯胺均具有较高亲和力,因此在渗透汽化脱除水中苯酚的研究中,将 PEBA 作为膜材料成为该领域的研究热点之一.

W. Kujawski 等<sup>[13]</sup>将 PEBA, PERVAP-1060 和 PERVAP-1070 这 3 种膜进行了渗透汽化性

能的比较:在苯酚脱除方面,PEBA膜的选择性明显优于另外两种膜;在60℃,苯酚质量分数为2%时,苯酚的渗透通量达 $150 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ .

X. Hao等<sup>[14]</sup>从渗透通量和选择性两个方面研究了不同苯酚质量分数(最高1%)和不同操作温度对膜分离性能的影响,苯酚渗透通量随料液中苯酚质量分数的增加而升高,分离因子则随之下降.而操作温度的上升则会使苯酚的渗透通量和选择性同时升高.料液中苯酚质量分数为0.86%,操作温度为80℃时,渗透液中苯酚质量分数达到最高(19.7%).此外,在苯酚质量分数为1%的水溶液吸附实验中,膜中每g聚合物对苯酚的吸收量高达0.18g,几乎是吸水量的8倍.值得注意的是,由于渗透液中苯酚质量分数远高于室温下其在水中的溶解度,因此会发生相分离,这使得通过结晶方式对苯酚进一步提纯成为可能.X. Zhang等<sup>[15]</sup>利用渗透汽化-结晶耦合工艺(PVCC)进一步实现了高纯度苯酚晶体的回收.

C. Li等<sup>[16]</sup>则研究了利用渗透汽化-分级冷凝(PVFC)耦合系统来实现高纯度苯胺晶体的回收:在80℃条件下,料液苯胺质量分数为1%时,苯胺的渗透通量达 $1\,222.5 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ,分离因子为51.这表明PEBA-2533膜对苯胺有良好的选择吸附性和优先透过性能.

#### 1.4 有机硅膜

有机硅聚合物是分子链中含有硅元素的聚合物,其半无机、半有机的特殊分子结构决定了有机硅聚合物的特殊性质.有机硅聚合物是疏水性材料,而且对芳香族化合物具有很好的吸附性能,因此也被用于制作渗透汽化脱除苯酚/苯胺的膜材料<sup>[17-18]</sup>.PDMS是最常见的有机硅材料,但其机械性能较差,需要进行交联改性.

P. Wu等<sup>[19]</sup>在PDMS上分别引入了几种功能性基团对其进行改性,研究了不同官能团种类和含量对PDMS膜渗透汽化性能的影响.结果表明,

二甲胺基和乙醚负载的PDMS膜表现出了高渗透通量和高选择性的最佳平衡.在70℃条件下,苯酚质量分数为2%时,两种膜的苯酚渗透通量分别为 $3.8 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 和 $4.9 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ ,分离因子分别为23.7和21.0,与纯PDMS膜相比,两种膜的渗透汽化性能有了大幅提升.

M. Bennett等<sup>[20]</sup>用多孔聚丙烯作为支撑体制备了PHMS交联的PDMS复合膜,并将该复合膜用于水中苯酚的脱除,在对PDMS膜进行功能化改性时发现,在PDMS膜上引入碱性基团可促进膜与弱酸性苯酚的相互作用,从而显著提高苯酚的渗透性和选择性.

马克等<sup>[21]</sup>以正硅酸四乙酯为交联剂制备了均质PDMS膜,发现交联硫化温度对膜渗透汽化性能影响较大,较高的交联温度使膜对苯酚的选择性增强,而渗透通量下降.在交联硫化温度为40℃,苯酚质量浓度为 $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,下游侧压力为6kPa时,膜的渗透通量为 $87 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ,分离因子为4.75.

对上述聚合物膜在苯酚-水体系和苯胺-水体系的渗透汽化分离性能进行总结,结果见表1.用于上述体系分离的聚合物材料都具有疏水性,这为选择合适的膜材料提供了指导.从表1可知,多数聚合物膜材料的渗透通量和分离因子较低,大部分渗透通量在 $600 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 以下,而分离因子大多分布在100以下. PEBA膜的渗透通量和分离因子都保持在较高的水平上,可采用共混、杂化等改性方法提高其分离性能.还应注意的是,聚合物材料普遍存在trade-off效应,即渗透通量较高时,分离因子反而较低;而当分离因子较高时,渗透通量却达不到要求.这是聚合物膜材料面临的亟待解决的难题.

## 2 无机膜

与聚合物膜相比,无机膜具有更好的化学稳定性和热稳定性,使用寿命长而且性能稳定.但由于其机械性能较差,几乎不能单独成膜,因

表1 几种聚合物膜的渗透汽化分离性能对比

Table 1 Comparison of pervaporation separation performance of several polymer membranes

文献	膜名称	料液组成	苯酚或苯胺质量分数/%	料液温度/°C	渗透通量/(g · m <sup>-2</sup> · h <sup>-1</sup> )	分离因子
[4]	PMSF	苯胺 + H <sub>2</sub> O	3	40	0.5	23
[6]	HMDI-PTMG	苯酚 + H <sub>2</sub> O	1	60	90	11.7
[7]	PIUU	苯酚 + H <sub>2</sub> O	7	70	33.8	101
[10]	PSI	苯酚 + H <sub>2</sub> O	3	60	570	20
[13]	PEBA	苯酚 + H <sub>2</sub> O	2	60	150	41.7
[14]	PEBA	苯酚 + H <sub>2</sub> O	0.8	80	260	28
[16]	PEBA	苯胺 + H <sub>2</sub> O	1	80	1 222.5	51
[19]	PDMS	苯胺 + H <sub>2</sub> O	2	70	204	21
[21]	PDMS	苯酚 + H <sub>2</sub> O	0.01	60	87	4.75

此常被作为分离层固定多孔支撑体上制成复合膜. 常用的无机膜材料有金属、金属氧化物、陶瓷、沸石、多孔玻璃等<sup>[22]</sup>.

沸石分子筛是一种具有微孔结构的硅铝酸盐固体, 稳定性好, 而且规则的孔道结构使其具有很好的选择性, 可通过调节 Si/Al 比例来改变其表面特性. 沸石分子筛可作为固体吸附剂从水中脱去苯酚<sup>[23]</sup>, 用沸石分子筛作为 PV 膜材料很早就有文献报道.

A. A. Alomair 等<sup>[24]</sup>将沸石粉末填充进厚度为 1.5 mm 的金属多孔支撑体中, 制备了 A 型沸石和斜发沸石两种亲水性分子筛膜, 两种膜都具有合适的极性和孔径(0.41 ~ 0.60 nm)分离水中苯酚的优势. 其中, A 型沸石膜的分离因子  $\alpha = 16.51$ , 略高于斜发沸石膜的 15.16, 而后的水渗透通量(303.47 g · m<sup>-2</sup> · h<sup>-1</sup>)显著高于 A 型沸石膜(70.57 g · m<sup>-2</sup> · h<sup>-1</sup>). 与大多数沸石膜一样, 这两种膜也都存在 trade-off 效应.

目前, 用于苯酚 - 水和苯胺 - 水体系分离的渗透汽化无机膜材料的研究成果较少. 其原因一是无机膜材料具有机械性能较差、不易加工且成本高等劣势, 二是苯酚分子的动力学直径较大, 故利用分子筛的筛分机理将苯酚从水中分离的难度较大. 这些都限制了无机膜材料在该领域的应用.

### 3 有机无机杂化膜

为了将无机膜和聚合物膜的优点结合起来, S. Kulprathipanja 等<sup>[25]</sup>在 1988 年首次申请了杂化膜 MMMs (mixed matrix membranes) 的专利. 自 MMMs 的概念提出以来, 各种填充物改性膜材料得到了广泛的研究和应用, 如: 分子筛、金属氧化物、碳纳米管 (MWNTs)、氧化石墨烯 (GO)、二氧化硅、金属 - 有机框架 (MOFs) 等<sup>[26-32]</sup>, 陆续被加入到聚合物基质中以提高其渗透汽化性能, 对用于分离水中苯酚或苯胺的几种杂化膜材料渗透汽化分离性能的归纳与总结见表 2.

#### 3.1 分子筛

分子筛是一种多孔性材料, 有规则的孔道, 可根据孔道和孔隙的大小来分离不同尺寸的分子. 一些疏水性分子筛对苯酚和苯胺具有很好的选择性, 并且具有尺寸合适的孔道为苯酚和苯胺分子提供扩散通道, 苯酚和苯胺在孔道内被优先吸附, 水分子的通过会受阻<sup>[33-34]</sup>.

D. Li 等<sup>[35]</sup>将经 *n*-辛基三乙氧基硅烷 (OTES) 处理过的 ZSM-5 颗粒与交联的 PDMS 溶液混合分散均匀, 以聚偏氟乙烯 (PVDF) 作为支撑体制备出了中空纤维复合膜. 通过电镜扫描表征发现, 与原始 ZSM-5 沸石相比, 用 OTES 接枝过的 ZSM-5 在膜中分散更均匀, 膜表面较为光滑, 没有明显缺陷. 接触角实验结果



表2 几种杂化膜的渗透汽化分离性能对比

Table 2 Comparison of pervaporation separation performance of several mixed matrix membranes

文献	膜名称	料液组成	苯酚或苯胺 质量分数/%	无机填充物 掺杂量/%	料液温度/°C	渗透通量 /( $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ )	分离因子
[35]	ZSM-5/PDMS	苯酚 + H <sub>2</sub> O	0.1	40	80	5.78	4.56
[36]	MCM-41/PEBA	苯酚 + H <sub>2</sub> O	0.5	4	70	1020	35
[38]	$\beta$ -CD/PEBA	苯酚 + H <sub>2</sub> O	0.5	0.5	50	83.62	43.3
[40]	MWNTs/PU	苯酚 + H <sub>2</sub> O	0.5	0.1	80	175.56	2.8
[42]	ZIF-8/PEBA	苯酚 + H <sub>2</sub> O	8	10	70	1310	53
[32]	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /PEBA	苯胺 + H <sub>2</sub> O	0.5	2	70	5640	3.07

表明,ZSM-5 颗粒的加入使 PDMS/PVDF 复合膜表面的疏水性进一步提高. 在 80 °C 条件下, 用质量分数为 0.1% 的苯酚溶液对膜进行渗透汽化性能测试, 当 ZSM-5 负载量为 40%, 涂膜时间为 60 min 时, 分离因子和苯酚的渗透通量分别达到 4.56 和  $5.78 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ .

王敏敏等<sup>[36]</sup>将全硅型 MCM-41 分子筛填充到 PEBA 中, 制备出了 PEBA/MCM-41 杂化膜, 并研究了分子筛填充量对膜性能的影响. 通过溶胀实验发现, 由于 MCM-41 分子筛对苯酚优先吸附的特性, 填充 MCM-41 分子筛的膜溶胀程度比纯 PEBA 膜高. 当填充物质量分数为 4% 时, 膜的溶胀度和苯酚的吸附量达到最高, 膜的溶胀程度比纯 PEBA 膜增大了 43%, 每 g 膜苯酚吸附量为 0.166 g, 此时渗透通量也达到  $1.02 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ .

### 3.2 $\beta$ -环糊精

$\beta$ -环糊精( $\beta$ -CD)是一种环状低聚糖疏水性材料, 空腔内径为 6.0 ~ 6.5 nm, 对芳香族化合物具有良好的选择性, 苯酚会与  $\beta$ -CD 相互作用促进其通过疏水孔道<sup>[37]</sup>.

张时雨等<sup>[38]</sup>将  $\beta$ -CD 填充到 PEBA-2533 中制备了  $\beta$ -CD/PEBA 杂化膜, 在溶胀实验中发现, 由于  $\beta$ -CD 对苯酚的高选择性, 膜的溶胀度随着  $\beta$ -CD 填充量的增加而增大. 渗透汽化测试发现, 当膜中  $\beta$ -CD 填充量增大时, 苯酚的渗透通量先增大后减小, 而水的渗透通量逐渐增

大. 这是由于  $\beta$ -CD 填充量过高使得膜中羟基数量大大增加, 羟基与水分子的相互作用增强导致膜的透水性增加. 在 50 °C 条件下, 膜中  $\beta$ -CD 负载质量分数为 0.5% 时, 苯酚的渗透通量和分离因子分别达  $83.62 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$  和 43.3.

### 3.3 碳纳米管

多壁碳纳米管 MWNTs (multi-walled carbon nanotubes) 具有一种独特的一维管状结构<sup>[39]</sup>, 机械性能和热稳定性良好. 由于其具有合适的孔径和疏水性, 因此被用于制备亲有机物的渗透汽化膜.

王玉等<sup>[40]</sup>用  $\beta$ -环糊精修饰羟基化碳纳米管 (MWNTs-OH) 以提高其在聚合物中的分散性, 将改性后的碳纳米管作为填充物加入到 PU 膜中, 分别制备出物理改性的 P-MWNTs-OH/PU 膜和化学改性的 C-MWNTs-OH/PU 膜, 并将它们用于渗透汽化脱除水中质量分数为 0.5% 的苯酚. 研究发现, 随着料液温度的上升, 渗透通量和分离因子都在上升, 这可能是由于苯酚与 PU 膜软段和  $\beta$ -环糊精都有很强的亲和力. 80 °C 条件下, C-MWNTs-OH/PU 膜的分离因子较高, 为 3.6, 渗透通量为  $101.73 \text{ kg} \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ , 而 P-MWNTs-OH/PU 膜的渗透通量较大, 达到  $175.56 \text{ kg} \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ , 分离因子为 2.8.

### 3.4 金属-有机框架

金属-有机框架 MOFs (metal organic frameworks) 是一类由多价金属盐与有机配体通过碳-金属键构成的晶体材料,兼具有机材料和无机材料的优点. MOFs 凭借孔隙率高、孔径可调、可设计结构、与聚合物膜材料良好的相容性等优点,成为了渗透汽化杂化膜领域的研究热点.

沸石咪唑酯骨架(ZIFs)是 MOFs 的一个子类,具有很好的热稳定性和化学稳定性,其中 ZIF-8 具有疏水的内部孔道且孔径灵活可调节<sup>[41]</sup>,对聚合物有良好的相容性,ZIF-8 对苯酚和其他有机物有很好的吸附性能,受到了广泛的关注.

C. Ding 等<sup>[42]</sup>合成了疏水性 ZIF-8 颗粒,将其加入到 PEBA 中,电镜扫描表征显示,掺入 ZIF-8 颗粒的 PEBA 膜断面较为粗糙,在低负载量(质量分数从 5% ~ 10%)下 ZIF-8 分散均匀. 对该杂化膜的渗透汽化性能研究结果表明,ZIF-8 的掺入增强了膜的疏水性,在操作温度为 70 °C,料液中苯酚质量分数为 8% 时,ZIF-8 负载质量分数为 10% 的 PEBA 膜的苯酚渗透通量从纯 PEBA 膜的  $846 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$  增加到  $1310 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ,分离因子也从 39 增加到 53.

与聚合物膜相比,无机粒子的加入,使 MMMs 具有更高的选择性,同时,由于有聚合物作为基质,MMMs 具有比无机膜更好的机械性能,所以 MMMs 兼具聚合物膜和无机膜的优点. 另外,从文献报道结果可知,MMMs 膜可以有效地解决聚合物膜的 trade-off 效应,在渗透通量提高的同时,分离因子能够保持在较高的水平,甚至有所提高. 在聚合物相中引入无机掺杂物时,需要注意以下问题:第一,填充物的粒径需控制在纳米级范围内,这有利于其在聚合物相中的分散;第二,填充物与聚合物相界面容

易出现缺陷而降低膜的分离因子,可通过对填充物进行化学修饰,增强其与高分子相间的相容性;第三,通过合理的化学改性避免纳米颗粒在膜内的团聚.

## 4 结语

利用渗透汽化技术分离水中苯酚或苯胺,具有很好的应用前景,但使用寿命短<sup>[43]</sup>、综合性能不达标等因素,制约了渗透汽化优先透过苯酚/苯胺膜的工业化应用. 本文针对聚合物膜、无机膜和有机无机杂化膜 3 种膜材料综述了利用渗透汽化技术进行苯酚-水体系和苯胺-水体系分离的研究进展,指出:多数聚合物膜材料的渗透通量和分离因子较低,但 PEBA 膜的渗透通量和分离因子都保持在较高的水平上,可采用共混、杂化等改性方法进一步提高其分离性能. 但是聚合物材料普遍存在 trade-off 效应,这是聚合物膜材料面临的亟待解决的难题. 无机膜材料存在机械性能较差、不易加工且成本昂贵等缺点,因此相关应用和研究都较少. 有机无机杂化膜可以综合聚合物膜和无机膜的优点,有效地解决聚合物膜的 trade-off 效应,但由于无机粒子与高分子材料的相容性尚存在一些问题,使得杂化膜填充物与高分子相界面容易出现缺陷而降低膜的分离因子.

有机无机杂化膜因其具有明显优势,已成为膜材料领域的研究热点. 未来需要寻找与高分子相互作用更强的粒子,以使掺杂粒子与高分子相容性更好、分散更均匀. MOFs 材料因具有有机配体,表现出独特的性能,可成为杂化膜掺杂粒子中较好的多孔材料,发展新型 MOFs 材料,并对现有 MOFs 进行改性,从而设计更有效的运输通道等,有望成为未来的研究方向.

### 参考文献:

- [1] ONG Y K, SHI G M, LE N L, et al. Recent

- membrane development for pervaporation processes [ J ]. *Progress in Polymer Science*, 2016, 57: 1.
- [ 2 ] 方军,黄继才,郭群晖. 有机物优先透过的渗透汽化分离膜[ J ]. *膜科学与技术*, 1998(5): 3.
- [ 3 ] LIPNIZKI F, HAUSMANN S, TEN P K, et al. Organophilic pervaporation: prospects and performance [ J ]. *Chemical Engineering Journal*, 1999, 73(2): 113.
- [ 4 ] MISHIMA S, NAKAGAWA T. Pervaporation properties of humic acid-added membranes [ J ]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 94(2): 461.
- [ 5 ] ENNEKING L, STEPHAN W, HEINTZ A. Sorption and diffusivity measurements of cyclohexane + benzene and cyclohexene + toluene mixtures in polyurethane membranes. model calculations of the pervaporation process[ J ]. *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie*, 1993, 97(7): 912.
- [ 6 ] HOSHI M, KOGURE M, SAITOH T, et al. Separation of aqueous phenol through polyurethane membranes by pervaporation [ J ]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1997, 65(3): 469.
- [ 7 ] GUPTA T, PRADHAN N C, ADHIKARI B. Synthesis and performance of a novel polyurethaneurea as pervaporation membrane for the selective removal of phenol from industrial waste water[ J ]. *Bulletin of Materials Science*, 2002, 25(6): 533.
- [ 8 ] O' BRIEN K C, KOROS W J, HUSK G R. Polyimide materials based on pyromellitic dianhydride for the separation of carbon dioxide and methane gas mixtures[ J ]. *Journal of Membrane Science*, 1988, 35(2): 217.
- [ 9 ] PITHAN F, STAUDT-BICKEL C, LICHTENTHALER R N. Synthesis of highly fluorinated copolyimide membranes for the removal of high boiling organics from process water and wastewater by pervaporation [ J ]. *Desalination*, 2002, 148(1): 1.
- [ 10 ] KREA M, ROIZARD D, MOULAI-MOSTEFA N, et al. New copolyimide membranes with high siloxane content designed to remove polar organics from water by pervaporation[ J ]. *Journal of Membrane Science*, 2004, 241(1): 55.
- [ 11 ] PRADHAN N C, SEKHAR S C, SOBHAN N, et al. Separation of phenol-water mixture by membrane pervaporation using polyimide membranes [ J ]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 83(4): 822.
- [ 12 ] JONQUIÈRES A, CLÉMENT R, LOCHON P. Permeability of block copolymers to vapors and liquids[ J ]. *Progress in Polymer Science*, 2002, 27(9): 1803.
- [ 13 ] KUJAWSKI W, WARSZAWSKI A, RATAJCZAK W, et al. Application of pervaporation and adsorption to the phenol removal from wastewater [ J ]. *Separation and Purification Technology*, 2004, 40(2): 123.
- [ 14 ] HAO X, PRITZKER M, FENG X. Use of pervaporation for the separation of phenol from dilute aqueous solutions[ J ]. *Journal of Membrane Science*, 2009, 335(1/2): 96.
- [ 15 ] ZHANG X, LI C, HAO X, et al. Recovering phenol as high purity crystals from dilute aqueous solutions by pervaporation[ J ]. *Chemical Engineering Science*, 2014, 108: 183.
- [ 16 ] LI C, ZHANG X, HAO X, et al. Efficient recovery of high-purity aniline from aqueous solutions using pervaporation-fractional condensation system[ J ]. *AIChE Journal*, 2015, 61(12): 4445.
- [ 17 ] SAWAI J, HIGUCHI K, MINAMI T, et al. Permeation characteristics of 4-substituted phenols

- and anilines in aqueous solution during removal by a silicone rubber membrane [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 152(1): 133.
- [18] SAWAI J, ITO N, MINAMI T, et al. Separation of low volatile organic compounds, phenol and aniline derivatives, from aqueous solution using silicone rubber membrane [J]. *Journal of Membrane Science*, 2005, 252(1): 1.
- [19] WU P, FIELD R W, ENGLAND R, et al. A fundamental study of organofunctionalised PDMS membranes for the pervaporative recovery of phenolic compounds from aqueous streams [J]. *Journal of Membrane Science*, 2001, 190(2): 147.
- [20] BENNETT M, BRISDON B J, ENGLAND R, et al. Performance of PDMS and organofunctionalised PDMS membranes for the pervaporative recovery of organics from aqueous streams [J]. *Journal of Membrane Science*, 1997, 137(1): 63.
- [21] 马克, 陈寅生, 李茜. PDMS 渗透蒸发膜的制备及其处理含酚废水的研究 [J]. *环保科技*, 2009, 15(4): 31.
- [22] 田岳林. 无机膜与有机膜分离技术应用特性比较研究 [J]. *过滤与分离*, 2011, 21(1): 45.
- [23] DAMJANOVIC L, RAKIC V, RAC V, et al. The investigation of phenol removal from aqueous solutions by zeolites as solid adsorbents [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 184(1): 477.
- [24] ALOMAIR A A, AL-JUBOURI S M, HOLMES S M. A novel approach to fabricate zeolite membranes for pervaporation processes [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(18): 9799.
- [25] KULPRATHIPANJA S, NEUZIL R W, LI N N. Separation of fluids by means of mixed matrix membranes: US 4740219 [P]. 1988-04-26.
- [26] BHAT S D, NAIDU B V K, SHANBHAG G V, et al. Mesoporous molecular sieve (MCM-41)-filled sodium alginate hybrid nanocomposite membranes for pervaporation separation of water-isopropanol mixtures [J]. *Separation and Purification Technology*, 2006, 49(1): 56.
- [27] MUKHERJEE R, DE S. Adsorptive removal of phenolic compounds using cellulose acetate phthalate-alumina nanoparticle mixed matrix membrane [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 265: 8.
- [28] JAE-HYUN C, JONGGEON J, WOO-NYON K, et al. Incorporation of multiwalled carbon nanotubes into poly(vinyl alcohol) membranes for use in the pervaporation of water/ethanol mixtures [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 111(5): 2186.
- [29] WANG N, JI S, ZHANG G, et al. Self-assembly of graphene oxide and polyelectrolyte complex nanohybrid membranes for nanofiltration and pervaporation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 213: 318.
- [30] VERKERK A W, VAN MALE P, VORSTMAN M A G, et al. Description of dehydration performance of amorphous silica pervaporation membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2001, 193(2): 227.
- [31] HAN G L, ZHOU K, LAI A N, et al. [Cu<sub>2</sub>(bdc)<sub>2</sub>(bpy)]<sub>n</sub>/SPES-C mixed matrix membranes for separation of methanol/methyl tert-butyl ether mixtures [J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 454: 36.
- [32] 刘琨, 胡志明, 方星, 等. 硬脂酸改性  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 填充 PEBAX 膜渗透汽化分离苯胺 [J]. *高校化学工程学报*, 2018, 32(2): 319.
- [33] 李永生, 王金渠. 沸石膜的合成、表征与应用 [J]. *化学通报*, 2001(12): 755.
- [34] BOWEN T C, NOBLE R D, FALCONER J L.

- Fundamentals and applications of pervaporation through zeolite membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2004, 245(1): 1.
- [35] LI D, YAO J, SUN H, et al. Recycling of phenol from aqueous solutions by pervaporation with ZSM-5/PDMS/PVDF hollow fiber composite membrane[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 427: 288.
- [36] 王敏敏, 张新儒, 李馨然, 等. PEBA/MCM-41 杂化膜的制备及其对苯酚/水渗透汽化分离性能的研究[J]. *膜科学与技术*, 2015, 35(6): 40.
- [37] WILSON L D, MOHAMED M H, BERHAUT C L. Sorption of aromatic compounds with copolymer sorbent materials containing  $\beta$ -cyclodextrin [J]. *Materials*, 2011, 4(9): 1528.
- [38] 张时雨, 邹昀, 韦藤幼, 等.  $\beta$ -环糊精/聚醚共聚乙酰胺填充膜的制备及渗透汽化分离水中微量苯酚[J]. *化工学报*, 2016, 67(11): 4662.
- [39] PENG F, PAN F, SUN H, et al. Novel nanocomposite pervaporation membranes composed of poly(vinyl alcohol) and chitosan-wrapped carbon nanotube [J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, 300(1): 13.
- [40] 王玉, 李榕, 叶宏, 等. 碳纳米管填充聚氨酯膜的制备及渗透汽化性能研究[J]. *广东化工*, 2014, 41(21): 27.
- [41] FAIREN-JIMENEZ D, MOGGACH S A, WHARM-BY M T, et al. Opening the gate: framework flexibility in ZIF-8 explored by experiments and simulations[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(23): 8900.
- [42] DING C, ZHANG X, LI C, et al. ZIF-8 incorporated polyether block amide membrane for phenol permselective pervaporation with high efficiency[J]. *Separation and Purification Technology*, 2016, 166: 252.
- [43] 丁建武, 张伟东. 渗透汽化膜分离技术的工业应用进展[J]. *船电技术*, 2017, 37(10): 68.



引用格式:宛宇,张春燕,李茂生,等.一种仿生多模式移动机构的设计与功能仿真[J].轻工学报,2019,34(5):78-87.

中图分类号:TP242 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2019.05.011

文章编号:2096-1553(2019)05-0078-10

# 一种仿生多模式移动机构的设计与功能仿真

## Design and function simulation of a bionic multi-mode mobile mechanism

### 关键词:

仿生机构设计;多模式移动机构;螺旋理论;构型设计;虚拟样机技术;功能仿真

宛宇,张春燕,李茂生,刘香玉

WAN Yu,ZHANG Chunyan,LI Maosheng,LIU Xiangyu

上海工程技术大学机械与汽车工程学院,上海 201620

School of Mechanical and Automotive Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China

### Key words:

bionic mechanism design; multi-mode mobile mechanism; screw theory; configuration design; virtual prototype technology; function simulation

**摘要:**设计了一种其构造集滑行、爬行、滚动多种运动模式的仿生多模式移动机构;基于仿生原理,以四足步行、扑翼飞行、圆形滚动生物的运动方式为仿生对象,抽象出与仿生对象等效的运动结构单元,并通过螺旋理论进行构型设计分析,结合空间几何对称原理和变自由度思想将两个等效单元体对称布置组成多模式移动机构.仿真结果表明,该机构能够实现预期的运动模式,设计合理,具有良好的稳定性和机动性.

收稿日期:2019-04-29

基金项目:上海市研究生科研创新项目基金(18KY0122)

作者简介:宛宇(1994—),男,湖北省黄冈市人,上海工程技术大学硕士研究生,主要研究方向为机器人机构设计.

通信作者:张春燕(1980—),女,安徽省淮北市人,上海工程技术大学教授,博士,主要研究方向为 CAD/CAM 机电一体化及机器人机构设计.

**Abstract:** A bionic multi-mode moving mechanism was designed, which can realize the sliding, crawling and rolling sports modes. Based on the principle of bionics, the four-legged walking, flapping wing, and circular rolling creatures were used as bionic objects to abstract the motion structural unit equivalent to the bionic object. Through the screw theory of configuration design analysis, combined with the spatial geometric symmetry principle and the variable degree of freedom idea, the two equivalent unit bodies were symmetrically arranged to form a multi-mode mobile mechanism. The simulation results showed that the mechanism could achieve the expected motion mode, reasonable design, good stability and maneuverability.

## 0 引言

自然界中生物的移动方式多种多样,每一种生物都有其特有的一种或多种移动方式,并可根据实际需要进行运动模式的切换,譬如马有慢走、小跑、奔跑、腾空4种运动模式,在平地与山坡运动时其四肢规律均不相同,却可随地形任意变换.所谓仿生机构设计就是借助仿生学原理,模仿某些动物的身体构造,将这些动物的一些行动优势再现于机构设计中.如何集成多种运动于同一机体从而形成多模式移动机构,是仿生机构设计的重点与难点<sup>[1]</sup>.相对于传统的轮式、腿式、履带式等单一模式移动机构,集多种运动模式于一体的多模式移动机构,具有良好的多重地形适应能力,可广泛应用于星球探索、灾后救援、军事作战等领域<sup>[2]</sup>,引起各国相关研究机构的密切关注<sup>[3]</sup>.近年来,研究者们从仿生的角度设计了许多典型的移动机构<sup>[4-8]</sup>.文献[4-6]根据“构型—功能—控制”的思路进行多模式移动机构设计,却忽略了机构构型设计与功能之间的密切联系.该设计仅仅着眼于控制,无法实现特殊环境的多模式转换.文献[7-8]仅根据生物物理结构进行仿生设计,形式和结构都比较单一,无法给出仿生设计的数学模型,且未形成一套系统的构型设计方法.因此,迫切需要找到既能满足实际应用要求,又运算简便、结构简单的机构构型设计方法.

鉴于此,本文拟从仿生原理和空间几何学出发,结合机构的构型综合理论,设计一种新型

仿生多模式移动机构,并运用螺旋理论对机构的构型设计进行分析<sup>[9]</sup>,以期实现集滑行、爬行、滚动多运动模式于一机,具有多重地形适应能力,且易于操控、结构可靠、行走稳定、便于制造的设计目标,为仿生机构设计提供一种新思路.

## 1 仿生多模式移动机构设计

### 1.1 设计思想与流程

自然界中不少动物的运动关节依据地形需要经过千百年的进化,已形成了各自的优势,这对于仿生机构运动关节的设计具有一定的借鉴意义.仿生多模式移动机构的设计,不仅根据生物的物理外形,还可以根据运动关节的构造机理进行,从中抽象出具有相同功能的运动关节,以此为基本结构单元,构造多模式移动机构<sup>[10]</sup>.研究发现,大多数生物的运动关节可看成是由转动副(R)通过不同的空间位置排列组合而成.转动副相对其他运动副具有全周转、空间范围广等优点.通过运动副轴线位置的变化,转动副关节连接的构型具有可在一定空间中任意活动的特点.一般的做法是,在多模式移动机构设计的过程中,由生物的运动关节抽象出等效的、由转动副组成的结构单元,并将其作为基础构造支链,然后利用螺旋理论对转动副形成的运动支链进行拓扑;根据并联机构的构型综合理论,结合仿生、对称、等效、阵列等设计思想<sup>[11]</sup>,合理布置运动副轴线位置关系,形成结构简单、容易控制的多模式移动并联机构.

本设计以四足步行、扑翼飞行、圆形滚动3

种生物运动方式为仿生对象,依据以转动副为基础构造运动副的原则,抽象出等效的单元机构;再根据空间几何对称关系,集成出一种具有滑行、爬行、滚动功能的仿生多模式移动机构.图1为基于等效单元体结构多模式移动机构设计示意图,设计流程如图2所示.

### 1.2 等效单元体结构设计

等效单元体是一个单环闭链机构,可用螺旋理论进行构型设计分析.一个螺旋包含轴线位置、方向、大小、节距4个因素.空间中运动副的轴线所在位置可以看成是节距为零的螺旋,即线矢量<sup>[9]</sup>.对于多个运动副形成的支链,通过螺旋理论可以判断各个运动副所在轴线的位关系,以及该支链受到的约束.因此,运用螺旋理论可以对运动支链的运动副不断地进行拓展,最终得到满足设计要求的运动支链.

在机构学中,运动支链相邻运动副之间的

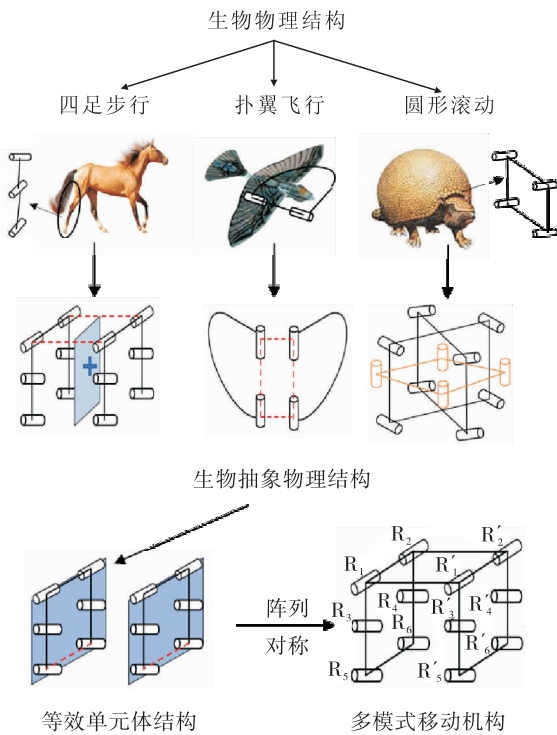


图1 基于等效单元体结构多模式移动机构设计示意图

Fig. 1 Schematic diagram of multi-mode mobile mechanism based on equivalent unit structure

空间几何关系有共面和异面两种,而共面又分为平行和相交两种,其中转动副和螺旋副用运动轴线的螺旋表示,移动副用移动方向的螺旋表示.机构在运动过程中,相邻运动副轴线位置在空间中的几何关系不发生变化.为了实现串联运动支链的结构多样性,可以通过支链运动螺旋系不同的线性组合改变支链的结构,如改变支链运动螺旋系中螺旋的数目或者运动副的排列次序,将转动副与移动副相互转化,将单自由度运动副结合为多自由度运动副,或者将定平台与动平台互换等<sup>[5]</sup>.

两个空间邻接转动副2R轴线的空间几何关系如图3所示.以转动副R为基础运动副,在2R的基础上进行邻接扩展,构造包含3个转动副R的运动支链,并对这些3R运动分支进行分支约束系的计算.由空间线几何理论可知,3R在空间可形成7种不同约束几何条件的分支和结构位型,即7种空间姿态(见图4),图中

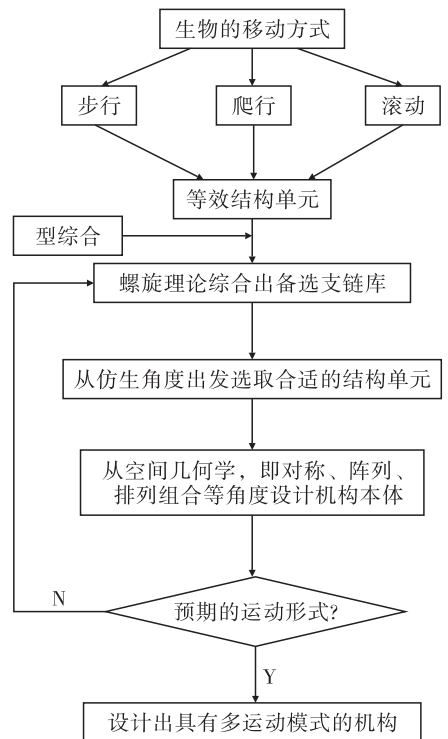


图2 多模式移动机构设计流程图

Fig. 2 Flow chart of multi-mode mobile mechanism design



$I$ 代表相交, $S$ 代表交错,转动副  $R$  的单位螺旋  $\$ = (s; r \times s) = [L_i, M_i, N_i; P_i, Q_i, R_i]$ ,其中  $s = (L_i, M_i, N_i)$ 代表转动副轴线在 3 个坐标轴上的方向余弦, $r$ 是螺旋轴线上任意一点的位置矢量.

通过螺旋理论对这 7 种不同的 3R 运动分支进行分析,每一分支的运动螺旋、约束螺旋、约束类型如表 1 所示,其中, $F$ 表示力; $C$ 表示力偶; $H$ 表示偶量;运动螺旋和约束螺旋中的小写字母表示标量常数,在同一坐标系中,它们的大小决定空间中运动轴线的位置.

由 3R 运动分支在空间中形成的 7 种不同的运动支链类型,可构造出不同空间邻接关系的运动副的备选支链库,分析这些分支的约束螺旋进行单环机构的构造,并作为多模式移动机构的构造单元.

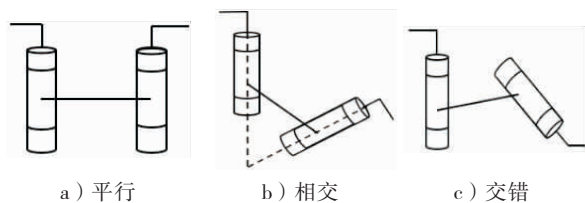


图 3 两个空间邻接转动副 2R 轴线的空间几何关系

Fig. 3 The axial relationship between two spatially adjacent rotating pairs 2R

考虑构造多模式移动并联机构的对称性,对这些分支约束螺旋系两两组合取交集,研究分支组合能够得到的公共约束类型和个数(见图 5).通过约束螺旋的交集关系,得到不同约束类型、不同杆件数、不同配置的单环机构组成方案<sup>[16]</sup>.

为了使形成的多模式移动机构结构简单、易于控制且有良好的机动性能,组成机构的单环构型应具有结构对称、运动副之间的运动关系简单等优点.结合图 1 所示的等效单元体结构,从仿生的角度出发,在表 1 备选支链库 a—g 中选取图 4d)所示的 3R 运动分支(轴线关系为  $R//R(S)R$ )为构造支链,结合对称、阵列的思想,使得螺旋  $\$1$  与  $\$2, \$4$  与  $\$3$  轴线平行,  $\$3$  与  $\$6$  轴线相互平行且与  $\$2$  法平面共面,综合出一种由 6R 组成的平面单环机构,该机构为等效单元体. 3R 运动支链及组成单环机构轴线关系如图 6 所示.图 7 为等效单元体机构简图及运动副表达.

### 1.3 等效单元体运动螺旋分析

为了分析等效单元体运动螺旋,建立如图 7 所示的等效单元体的固定坐标系  $O-XYZ$ ,坐标原点  $O$  与转动副中心点  $A$  点重合.图中单向

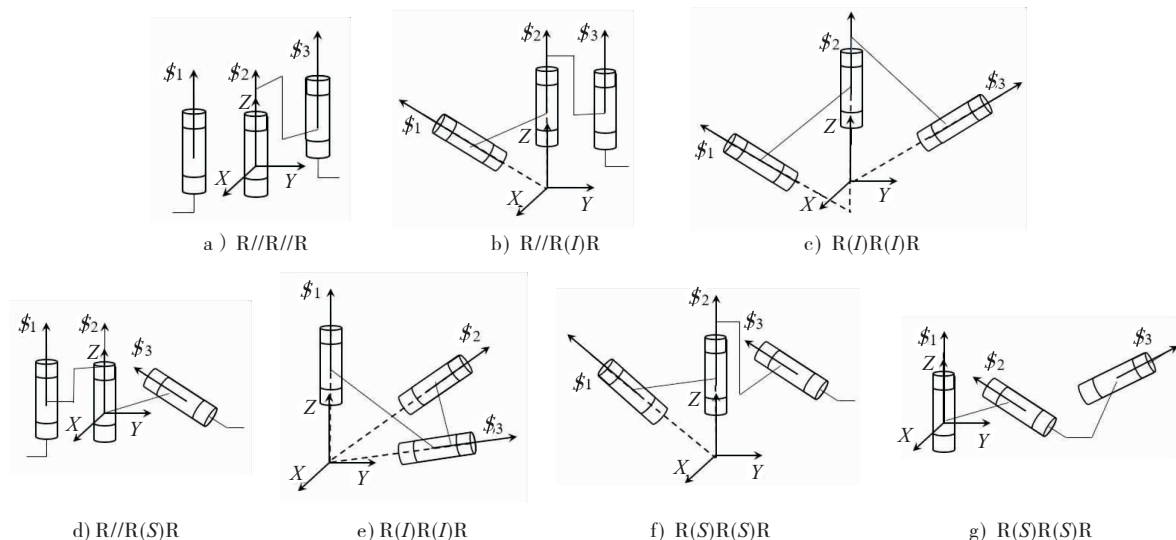


图 4 3R 分支的 7 种空间姿态

Fig. 4 7 postures in space 3R branch

表1 7种运动支链螺旋表达

Table 1 Screw expressions of 7 kinematic branched chains

空间姿态	运动螺旋	约束螺旋	约束类型
a	$\$1 = [a, b, c; 0, 0, 0]^T$ $\$2 = [0, 0, 1; 0, 0, 0]^T$ $\$3 = [d, e, f; r, p, q]^T$	$\$1 = [0, 0, 1; 0, 0, 0]^T$ $\$2 = [0, 0, 0; 0, 1, 0]^T$ $\$3 = [0, 0, 0; 1, 0, 0]^T$	2F1C
b	$\$1 = [a, b, c; 0, 0, 0]^T$ $\$2 = [0, 0, 1; 0, 0, 0]^T$ $\$3 = [0, 0, 0; p, q, 0]^T$	$\$1 = [0, 0, 0; -\frac{b}{a}, 1, 0]^T$ $\$2 = [-\frac{q}{p}, 1, 0; 0, 0, 0]^T$ $\$3 = [0, 0, 1; 0, 0, 0]^T$	2F1C
c	$\$1 = [a, b, c; 0, 0, 0]^T$ $\$2 = [0, 0, 1; 0, 0, 0]^T$ $\$3 = [d, e, f; -er, dr, 0]^T$	$\$1 = [-\frac{d}{a}, 1, 0; 0, 0, 0]^T$ $\$2 = [-\frac{bd-ae}{aer}, 0, 0; -\frac{b}{a}, 1, 0]^T$ $\$3 = [1, 0, 0; 0, 0, 0]^T$	2F1C
d	$\$1 = [0, 0, 1; p, q, 0]^T$ $\$2 = [0, 0, 1; 0, 0, 0]^T$ $\$3 = [a, b, c; s, t, r]^T$	$\$1 = [0, 0, 1; -\frac{b}{a}, 0, 0]^T$ $\$2 = [-\frac{q}{p}, 1, 0; -\frac{-qs+pt}{ap}, 0, 0]^T$ $\$3 = [0, 0, 0; -\frac{b}{a}, 1, 0]^T$	1F1C1H
e	$\$1 = [a, b, c; 0, 0, 0]^T$ $\$2 = [0, 0, 1; 0, 0, 0]^T$ $\$3 = [d, e, f; 0, 0, 0]^T$	$\$1 = [0, 0, 1; 0, 0, 0]^T$ $\$2 = [0, 0, 0; 0, 1, 0]^T$ $\$3 = [0, 0, 0; 1, 0, 0]^T$	2F1C
f	$\$1 = [a, b, c; 0, 0, 0]^T$ $\$2 = [0, 0, 1; 0, 0, 0]^T$ $\$3 = [d, e, f; p, q, r]^T$	$\$1 = [0, 0, 1; -\frac{br}{bd-ae}, \frac{ar}{bd-ae}, 0]^T$ $\$2 = [0, 1, 0; -\frac{bq}{bd-ae}, \frac{aq}{bd-ae}, 0]^T$ $\$3 = [0, 0, 1; -\frac{bp}{bd-ae}, \frac{ap}{bd-ae}, 0]^T$	1F2H
g	$\$1 = [0, 0, 1; 0, 0, 0]^T$ $\$2 = [a, b, c; p, q, r]^T$ $\$3 = [d, e, f; s, t, u]^T$	$\$1 = [0, 0, 1; -\frac{er-bu}{-bd+ae}, \frac{du-dr}{bd-ae}, 0]^T$ $\$2 = [0, 1, 0; -\frac{qq-bt}{-bd+ae}, \frac{at-dq}{bd-ae}, 0]^T$ $\$3 = [0, 0, 1; -\frac{ep-bs}{-bd+ae}, \frac{as-dp}{bd-ae}, 0]^T$	1F2H

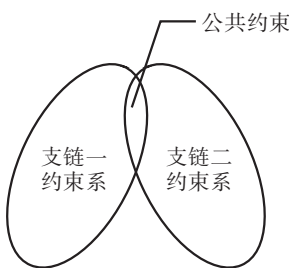


图5 单环机构的公共约束

Fig. 5 Common constraints of a single ring mechanism

箭头代表空间单环四杆机构的运动副螺旋,  $\$A$ ,  $\$B$ ,  $\$C$  和  $\$D$  轴线平行于  $X$  轴,  $\$E$  轴线与  $\$F$  轴线重合且沿着  $Y$  轴方向. 杆  $AB$  和杆  $CD$  的长度相等且定义为  $r_1$ , 杆  $BC$  和杆  $AD$  的长度定义为  $r_2$ . 视杆  $BC$  为机构运动平台, 则连杆  $AD$  通过两条支链与杆  $BC$  相连.  $\$F$ ,  $\$A$  和  $\$B$  构成支链一,  $\$E$ ,  $\$D$  和  $\$C$  构成支链二.

在初始位形下, 支链一的运动螺旋系为

$$\$A = [1, 0, 0; 0, 0, 0]$$

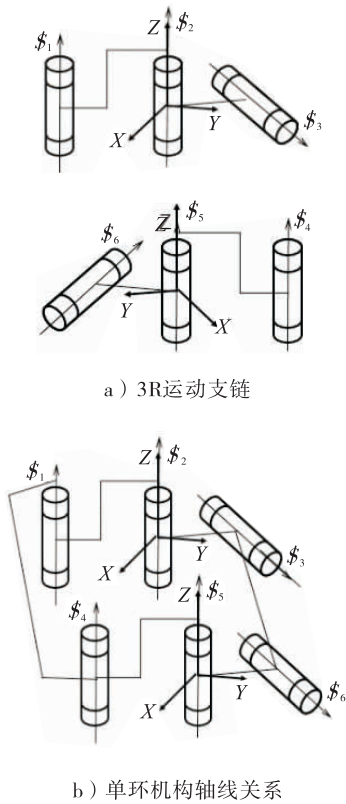


图6 3R运动支链及组成单环机构轴线关系  
Fig.6 The relation between the motion branch of 3R and the axis of the motion pair of the component body

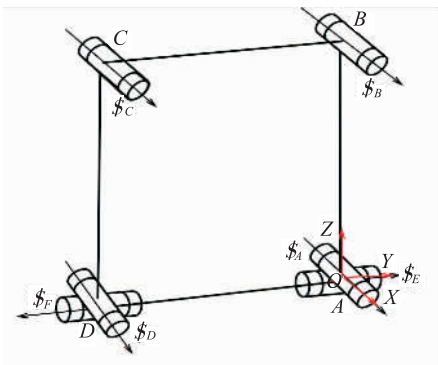


图7 等效单元体机构简图及运动副表达  
Fig.7 Schematic diagram of equivalent element body and motion pair expression

$$S_F = [0, 1, 0; 0, 0, 0]$$

$$S_B = [1, 0, 0; 0, r_1, 0]$$

取反螺旋,可得支链一的约束螺旋系为

$$S_{r11} = [1, 0, 0; 0, 0, 0]$$

$$S_{r12} = [0, 0, 1; 0, 0, 0]$$

$$S_{r13} = [0, 0, 0; 0, 0, 1]$$

支链二的运动螺旋为

$$S_D = [1, 0, 0; 0, 0, r_2]$$

$$S_E = [0, 1, 0; 0, 0, 0]$$

$$S_C = [1, 0, 0; 0, r_1, r_2]$$

取反螺旋,支链二的约束螺旋系为

$$S_{r21} = [1, 0, 0; 0, 0, 0]$$

$$S_{r22} = [0, 0, 1; -r_2, 0, 0]$$

$$S_{r23} = [0, 0, 0; 0, 0, 1]$$

故可得单环四杆机构的公共约束为

$$S_{c1} = [1, 0, 0; 0, 0, 0]$$

$$S_{c2} = [0, 0, 0; 0, 0, 1]$$

公共约束数  $\lambda = 2$ , 机构的介数为  $d = 6 - \lambda = 4$ , 由修正的 G-K 公式可以计算空间四杆机构的瞬时自由度

$$M = d(n - g - 1) + \sum_{i=1}^g f_i + v - \xi = 4(4 - 4 - 1) + 6 + 0 - 0 = 2$$

式中,  $M$  是机构的自由度,  $n$  为机构中包含机架在内的总的构件数目,  $g$  为运动副的数目,  $f_i$  为第  $i$  个运动副的自由度。

综上, 得出机构的自由度为 2, 验证了该方法设计出等效单元体的正确性。

### 1.4 机构结构设计

多模式移动机构在变模式过程中自由度会发生变化; 在运动过程中, 机构出现约束奇异或机构的约束系在奇异位形发生降秩, 也会使机构自由度发生变化, 从而改变机构运动模式。如非邻接转动副共线、移动副方向相同等, 均会使机构原约束螺旋奇异位形和运动螺旋系发生改变, 机构在该瞬时具有不同自由度或者不同类型的 1 个以上的运动模式。

本文基于上述思想, 从仿生多模式移动角度出发, 根据目标机构所需的各运动模式(滑行、滚动、爬行)的自由度个数, 推出机构整体

的约束螺旋系,得到组成机构的多种运动分支的约束螺旋.根据支链约束需要满足的几何条件等要求,进行运动支链的空间分布配置,采用两个等效单元体对称布置组成多模式移动并联机构(见图8).

由于机构完全对称布置,螺旋轴线共轴,所以机构总体自由度即为两个等效单元体机构的自由度之和,建立如图9所示的机构物理模型,机构具有滑行、爬行、滚动3种运动模式,3种模式下机构具有的自由度数目分别为2,2,4.

为实现机构的3种运动模式,依据机构各模式下运动步态布置电机,并进行电机分时控制.多模式移动机构仿生步态和电机分布如图10所示.在机构每个转动副处各装一个电机,通

过电机控制来实现不同运动模式及运动模式之间的切换.滑行模式下,电机  $M_3$  和  $M_9$  或者  $M_4$  和  $M_{10}$  工作;爬行模式下,电机  $M_3, M_4, M_5, M_6, M_7, M_8, M_9$  和  $M_{10}$  工作;滚动模式下,电机  $M_1$  和  $M_{11}$  或  $M_3$  和  $M_9$  工作.未工作的电机都被锁定,旨在使该处的运动副失效,二者是对应关系.

## 2 可行性分析与仿真验证

### 2.1 可行性分析

通过电机分时控制实现不同运动模式及运动模式之间的相互切换.当机构处于滑行和滚动状态时,电机  $M_5, M_6, M_7$  和  $M_8$  被锁定,  $M_3$  和  $M_9$  为主动副进行驱动,其余转动副为被动副,此时机构只有8个转动副在运动,其中2个为

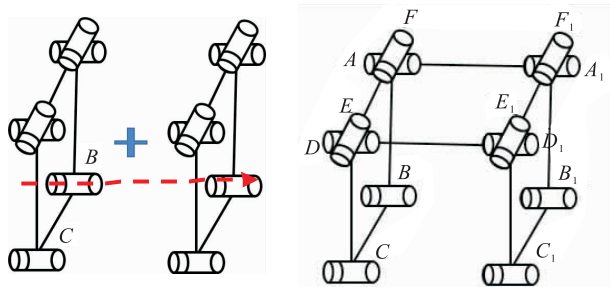


图8 多模式移动并联机构

Fig. 8 Schematic diagram of multi-mode mobile parallel mechanism

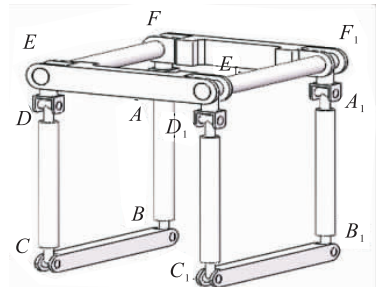


图9 仿生多模式移动机构

Fig. 9 Bionic multi-mode mobile mechanism

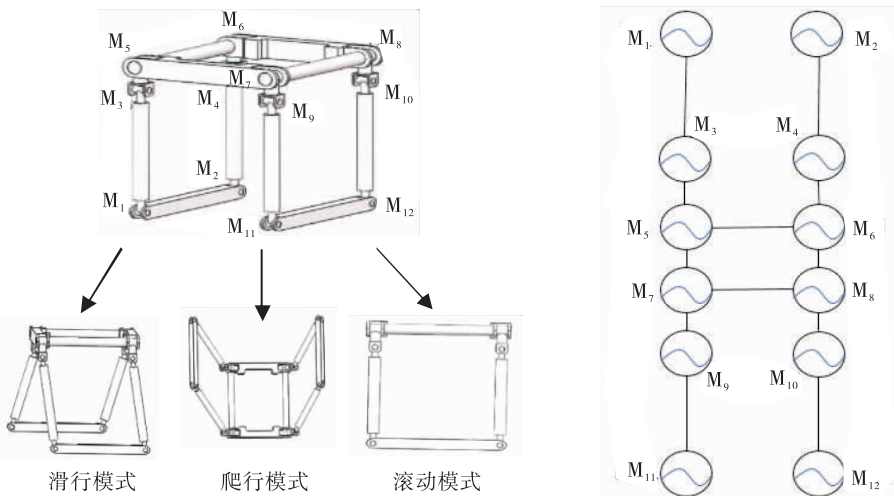


图10 多模式移动机构仿生步态和电机分布

Fig. 10 Bionic gait and motor distribution of multi-mode mobile mechanism

主动副,6个为被动副,机构自由度为2;当机构处于爬行状态时,电机 $M_3, M_5, M_6, M_7, M_8$ 和 $M_9$ 工作, $M_3$ 和 $M_9$ 为主动副,其余转动副为被动副,此时机构的自由度为4.机构中心平面对称,每种运动模式下机构运动螺旋和自由度可

由等效单元体表示.为验证机构在不同模式下的自由度是否符合设计要求,建立3种运动模式下机构的螺旋模型(见图11),对各种模式下机构自由度进行验算,结果见表2.由表2可见,各运动模式下的自由度都能实现预期运动.

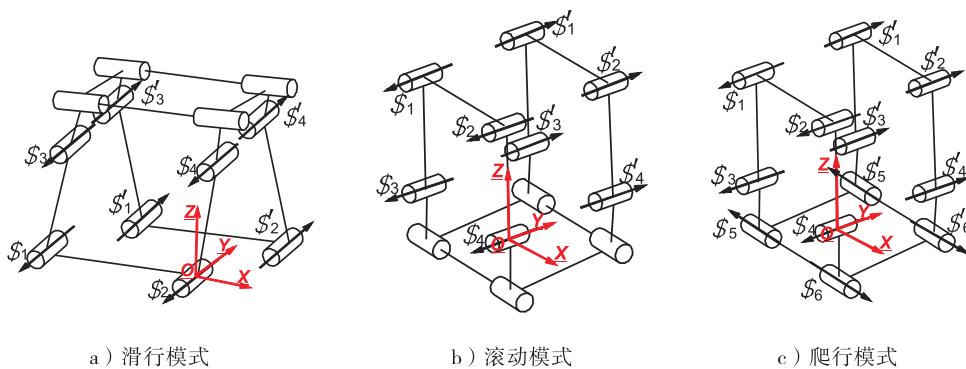


图 11 3种运动模式下机构的螺旋模型

Fig. 11 Spiral model of the mechanism under three motion modes

表 2 多模式移动机构各运动模式下运动螺旋及自由度

Table 2 Movement spirals and degrees of freedom of multi-mode mobile mechanism in each movement mode

运动模式	运动螺旋	公共约束螺旋	自由度	运动方式
滑行模式	$\$1 = [0, 1, 0; 0, 0, r_2]$ $\$2 = [0, 1, 0; 0, 0, 0]$ $\$3 = [0, 1, 0; r_1, 0, r_2]$ $\$4 = [0, 1, 0; r_1, 0, 0]$ $\$'_1 = [0, 1, 0; 0, 0, c_1]$ $\$'_2 = [0, 1, 0; 0, 0, d_1]$ $\$'_3 = [0, 1, 0; f_1, 0, e_1]$ $\$'_4 = [0, 1, 0; g_1, 0, 0]$	$\$1^r = [0, 1, 0; 0, 0, 0]$ $\$2^r = [0, 0, 0; 1, 0, 0]$ $\$3^r = [0, 0, 0; 0, 0, 1]$	$M = 3(7 - 8 - 1) + 8 + 0 - 0 = 2$	绕Y轴转动,沿X轴移动
滚动模式	$\$1 = [0, 1, 0; r_1, 0, r_2]$ $\$2 = [0, 1, 0; r_1, 0, 0]$ $\$3 = [0, 1, 0; 0, 0, r_2]$ $\$4 = [0, 1, 0; 0, 0, 0]$ $\$'_1 = [0, 1, 0; f_1, 0, e_1]$ $\$'_2 = [0, 1, 0; g_1, 0, 0]$ $\$'_3 = [0, 1, 0; 0, 0, c_1]$ $\$'_4 = [0, 1, 0; 0, 0, d_1]$	$\$1^r = [0, 1, 0; 0, 0, 0]$ $\$2^r = [0, 0, 0; 1, 0, 0]$ $\$3^r = [0, 0, 0; 0, 0, 1]$	$M = 3(7 - 8 - 1) + 8 + 0 - 0 = 2$	绕Y轴转动,沿X轴移动
爬行模式	$\$1 = [0, 1, 0; c, 0, d]$ $\$2 = [0, 1, 0; d, 0, 0]$ $\$3 = [0, 1, 0; 0, 0, a]$ $\$4 = [0, 1, 0; 0, 0, 0]$ $\$5 = \$6 = [1, 0, 0; 0, 0, 0]$ $\$'_1 = [0, 1, 0; f_1, 0, e_1]$ $\$'_2 = [0, 1, 0; g_1, 0, 0]$ $\$'_3 = [0, 1, 0; 0, 0, c_1]$ $\$'_4 = [0, 1, 0; 0, 0, d_1]$ $\$'_5 = [1, 0, 0; 0, 0, c_1]$ $\$'_6 = [1, 0, 0; 0, 0, d_1]$	$\$1^r = [0, 0, 0; 0, 0, 1]$ $\$2^r = [0, 1, 0; 0, 0, 0]$	$M = 2(10 - 12 - 1) + 10 + 0 - 0 = 4$	绕X,Y轴转动和移动

### 2.2 虚拟样机仿真验证

为验证分析结果,在 ADAMS 环境下建立机构滑行、爬行、滚动模式的运动学模型并进行仿真,结果如图 12—17 所示。

**2.2.1 滑行模式仿真分析** 在滑行模式下,电机  $M_3$  和  $M_9$  为主动副,进行驱动,其余转动副为被动副,利用地面与两足之间的摩擦力交替运动保持前进.图 12 为该机构直线滑行一周期内的各运动阶段的状态:在 a) —e) 阶段,机构先以右前方的趋势向前滑行,但在  $Y$  轴方向有少量偏移;在 f) —j) 阶段,机构再以左前方的趋势向前滑行,在  $Y$  轴方向得到恢复,最终实现机构直线滑行模式。

图 13 为直线滑行模式下机构重心在  $X, Y, Z$  轴方向的位移曲线.从图 13 可以看出,机构

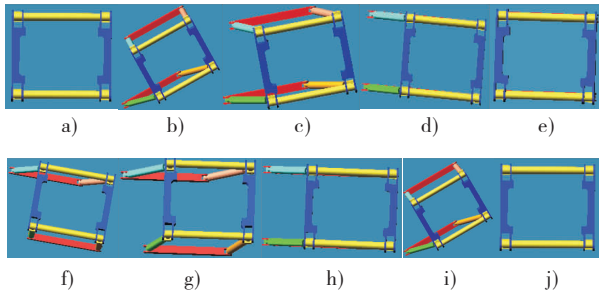


图 12 机构直线滑行一周期内各运动阶段的状态

Fig. 12 The motion states of the mechanism in a period of linear silding

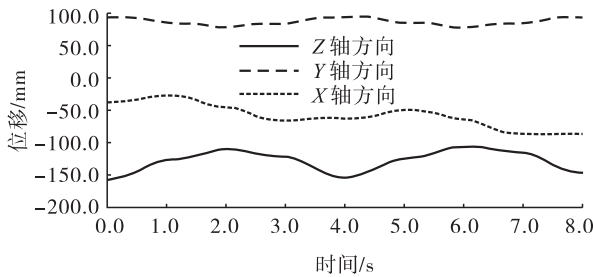


图 13 直线滑行模式下机构重心在  $X, Y, Z$  方向的位移曲线

Fig. 13 Displacement of center of gravity in the  $X, Y$  and  $Z$  directions in linear silding mode

在  $Z$  轴方向无位移;在  $X$  轴方向以一定周期向前移动;在  $Y$  轴方向有较小位移,为误差累积.因此,在直线滑行模式下,机构沿  $Y$  轴,  $Z$  轴方向的移动可忽略不计,机构可以沿着  $X$  轴方向作稳定的直线滑行。

**2.2.2 爬行模式仿真分析** 当机架上电机  $M_5, M_6, M_7$  和  $M_8$  同步输入,  $M_9$  和  $M_{10}, M_3$  和  $M_4$  同步转动,其余运动副为被动副时,机构实现爬行模式.图 14 为该机构直线爬行一周期内的各运动阶段的状态,通过仿真验证了该机构沿直线运动的爬行模式。

图 15 为直线爬行模式下机构重心在  $X, Y, Z$  轴方向的位移曲线.从图 15 可以看出,一个周期内机构在  $Z$  轴方向无位移;  $X$  轴方向以一定的周期向前移动,即机构整体向前翻滚;在  $Y$  轴方向呈周期性变换,即机构质心在做周期性变化.这说明机构在直线爬行过程中具有很好的稳定性。

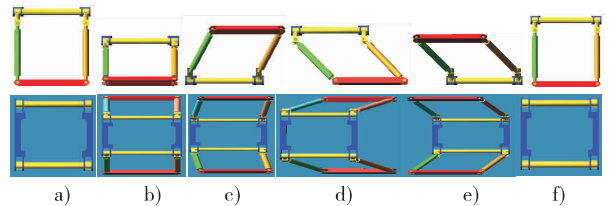


图 14 机构直线爬行一周期内各运动阶段的状态

Fig. 14 The motion states of the mechanism in a period of linear crawling

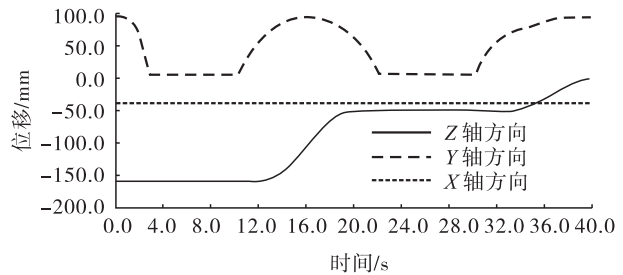


图 15 直线爬行模式下机构重心在  $X, Y, Z$  方向的位移曲线

Fig. 15 Displacement of center of gravity in the  $X, Y$  and  $Z$  directions in linear crawling mode

**2.2.3 滚动模式仿真分析** 当电机  $M_3$  和  $M_4$  同步输入时,机构可以等效为平面四杆模型,机构输出为滚动模式.图 16 所示为该机构直线滚动一周期内的各运动阶段的状态,通过仿真验证了该机构在  $XOZ$  平面可实现滚动模式.

图 17 为直线滚动模式下机构重心在  $X, Y, Z$  轴方向的位移曲线.从图 17 可以看出,一个周期内机构在  $Z$  轴方向无位移; $X$  轴方向以一定的周期向前移动,即机构整体向前翻滚;在  $Y$  轴方向呈周期性变换,即机构质心在做周期性变化.这说明机构能够以一定的规律进行直线翻滚运动,且具有很好的机动性.

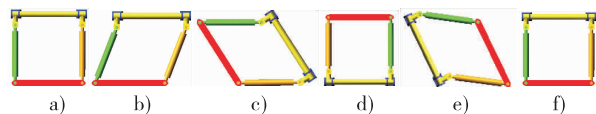


图 16 机构直线滚动一周期内各运动阶段的状态

Fig. 16 The motion states of the mechanism in a period of linear rolling

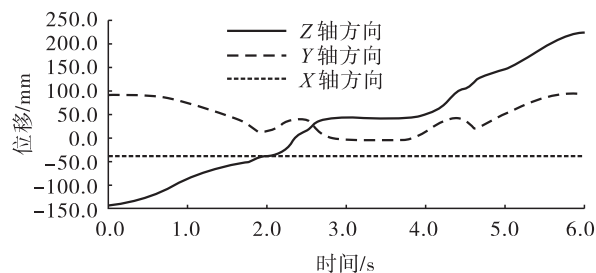


图 17 直线滚动模式下机构重心在  $X, Y, Z$  方向的位移曲线

Fig. 17 Displacement of center of gravity in the  $X, Y$  and  $Z$  directions in linear rolling mode

### 3 结语

本文根据不同生物的运动特性和运动关节的结构特征,提取出等效单元体结构;基于螺旋理论,以  $2R$  (转动副) 为基础,拓扑出空间  $3R$  运动支链,依据空间  $3R$  运动支链的运动副轴线的位置关系,综合出空间单环  $6R$  机构;结合

空间几何对称原理和变自由度思想,模仿生物外形,采用两个平面单环机构在空间对称布置组成多模式移动机构.仿真结果表明,该机构能够实现预期的运动模式,设计合理,运动稳定可靠,具有良好的机动性能.

### 参考文献:

- [1] 罗仕鉴,张宇飞,边泽,等.产品外形仿生设计研究现状与进展[J].机械工程学报,2018,54(21):138.
- [2] 卢孔宝,陈华勇.灾后救援机器人的机械结构设计[J].浙江水利水电学院学报,2018,30(2):54.
- [3] WANG Z, TIAN Y, YAO Y. A novel underactuated tetrahedral mobile robot [J]. Journal of Mechanisms & Robotics, 2018, 10(4):044506.
- [4] HU Y, GUO W Z, GAO F, et al. The design of legged mobile welding robot [C] // Proceedings of the 22nd CISM IFToMM Symposium. Heidelberg: Springer, 2018: 102.
- [5] 田耀斌.多模式移动连杆机构理论研究[D].北京:北京交通大学,2015.
- [6] 苗志怀.多模式步滚移动两足并联机构的研究[D].北京:北京交通大学,2014.
- [7] 王丹,赵强,尹伟萌.仿生可重构式机器人移动平台机构及动态特性分析[J].机械设计,2018,35(11):61.
- [8] 陶俊杰,臧红彬,蔡勇.新型仿生猎豹机器人的机构设计与功能仿真[J].机械设计与制造,2015(4):214.
- [9] 黄真,赵永生,赵铁石.高等空间机构学[M].2版.北京:高等教育出版社,2014.
- [10] 王乃玥.单环过约束机构的设计及运动分岔特性研究[D].北京:北京交通大学,2017.
- [11] 刘超.空间单闭链两足步行连杆机构的研究[D].北京:北京交通大学,2013.
- [12] 孔宪文,戈斯林.并联机构构型综合[M].北京:机械工业出版社,2013.



引用格式:陆晨,黄立新,朱建柳. 基于 Simulink/Carsim 的轮式移动机器人的联合仿真及其横向稳定性研究[J]. 轻工学报,2019,34(5):88-95.

中图分类号:TP224 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2019.05.012

文章编号:2096-1553(2019)05-0088-08

# 基于 Simulink/Carsim 的轮式移动机器人的联合仿真及其横向稳定性研究

## Co-simulation and lateral stability study of wheeled mobile robot based on Simulink/Carsim

陆晨<sup>1</sup>,黄立新<sup>1</sup>,朱建柳<sup>2</sup>

LU Chen<sup>1</sup>,HUANG Lixin<sup>1</sup>,ZHU Jianliu<sup>2</sup>

1. 上海工程技术大学 机械与汽车工程学院,上海 201620;

2. 上海交通职业技术学院,上海 200431

1. School of Mechanical and Automotive Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China;

2. Shanghai Communications Polytechnic College, Shanghai 200431, China

### 关键词:

Simulink/Carsim 联合仿真;PID 闭环控制系统;双移线试验;稳定性

### Key words:

Simulink/Carsim co-simulation;PID closed-loop control system;double shift line test;stability

**摘要:**针对轮式移动机器人横向稳定性能较差的问题,搭建 Simulink 电机模型与车轮转向模型,利用自带的 PID 闭环控制系统实现实际车速和车轮转角自由调节,根据 Carsim 和 Simulink 的接口参数设置实现轮式移动机器人传动系统模型与电机模型和转向模型的信号传递,进而实现轮式移动机器人 Simulink/Carsim 联合仿真. 双移线试验结果表明,联合仿真下的轮式移动机器人横向稳定性高于传统移动机器人.

收稿日期:2019-03-28

作者简介:陆晨(1995—),男,江苏省无锡市人,上海工程技术大学硕士研究生,主要研究方向为机器人技术.

通信作者:黄立新(1963—),女,上海市人,上海工程技术大学教授,博士,主要研究方向为机器人技术.



**Abstract:** Aiming at the problem of poor lateral stability of wheeled mobile robots, the Simulink engine model and wheel steering model were built, and the actual speed and wheel angle were freely adjusted by the built-in PID closed-loop control system. According to the interface parameters of Carsim and Simulink, the signal transmission of the wheeled mobile robot transmission system model, the engine model and the steering model was implemented. The Simulink/Carsim joint simulation of the wheeled mobile robot was realized. The double shift line test results showed that the lateral stability of the wheeled mobile robot under joint simulation was higher than that of the traditional mobile robot.

## 0 引言

1962 年第一台工业机器人 Unimate 的诞生拉开了机器人时代的帷幕<sup>[1-2]</sup>. 移动机器人是机器人技术的重要进展,能通过各种传感器感知其内、外部状态,代替人类完成特定任务<sup>[3]</sup>. 移动机器人具有移动灵活、结构简单、控制稳定等优点<sup>[4]</sup>,在物流、救灾、探测、建筑、采矿等领域应用广泛,是现代制造企业的重要设备,为工业的柔性化和高效化提供了重要支撑<sup>[5]</sup>;而现代工业日新月异的发展也对移动机器人提出了更高的性能要求. 如何获得更稳定的控制系统和更好的稳定性能,成为业界对未来机器人关注的热点.

为提高移动机器人的稳定性能,学者们对其进行了大量研究<sup>[6-10]</sup>. S. Y. Xia 等<sup>[6]</sup>利用链式法则建立轮式仿人机器人动力学模型,通过 Matlab 对其在 3 种不同情况下的移动稳定性能进行仿真研究,并对其仿真结果的参数进行优化. 马玲等<sup>[7]</sup>提出一种移动机器人位置 PID 反馈控制系统,搭建两轮移动机器人动力学模型,优化传统 PID 控制算法,修正左右两轮的反馈增量,运用 Matlab 软件对移动机器人进行轨迹跟踪误差仿真,提高了移动机器人的移动稳定性能. 楼巍等<sup>[8]</sup>提出一种模糊控制系统,并引入基于模糊系统的轨迹控制算法,通过 Matlab 进行仿真验证,提高了移动机器人的移动稳定性能. 以上研究主要是针对移动稳定性能,而横向稳定性能的研究相对较少. 轮式移动机器人在执行任务时,由于路况复杂、干扰因素太多,会

导致其运动轨迹、速度变化较大<sup>[9]</sup>,此时若其横向稳定性能较差,很容易出现侧翻危险. 相对于链式法则、模糊控制系统等建模复杂、算法难度较大的技术方法,直接利用 Carsim 内部自带轮式移动机器人模型和 Simulink 自带模块化的 PID 控制系统,可免去建立移动机器人模型和 PID 控制系统的繁琐过程. 因此,本文拟基于 Simulink/Carsim 建立轮式移动机器人联合仿真动力学模型,引入 PID 闭环控制系统,以期优化轮式移动机器人的横向稳定性能.

## 1 轮式移动机器人联合仿真模型的建立

本文基于 Simulink 搭建轮式移动机器人电机模型与车轮转向模型,引入 PID 闭环控制系统,无需人为操纵,移动机器人根据前方摄像头探测得出的目标节气门开度和目标车轮转角来控制其自身的节气门开度、车速和车轮转角. 采用 Carsim 建立轮式移动机器人模型,而后利用接口将其与 Simulink 的电机模型和车轮转向模型连接,建立轮式移动机器人联合仿真模型.

### 1.1 Simulink 电机模型

由基尔霍夫电压定律可得,单个电机定子各项绕组的电压平衡方程<sup>[11-12]</sup>为

$$\begin{bmatrix} u_A \\ u_B \\ u_C \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} R_A & 0 & 0 \\ 0 & R_B & 0 \\ 0 & 0 & R_C \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} i_A \\ i_B \\ i_C \end{bmatrix} + \frac{d}{dt} \begin{bmatrix} L_A & L_{AH} & L_{AC} \\ L_{BA} & L_B & L_{BC} \\ L_{CA} & L_{CB} & L_C \end{bmatrix} \begin{bmatrix} i_A \\ i_B \\ i_C \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} e_A \\ e_B \\ e_C \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} u_n \\ u_n \\ u_n \end{bmatrix}$$

其中,  $u_A, u_B, u_C$  为三相定子电压;  $R_A, R_B, R_C$  为三相定子相电阻;  $i_A, i_B, i_C$  为三相定子相电流;  $L_A, L_B, L_C$  为三相定子自感;  $L_{AB}, L_{AC}, L_{BA}, L_{BC}, L_{CA}, L_{CB}$  为三相定子互感;  $e_A, e_B, e_C$  为三相定子电动势.

该电机三相定子绕组采用星形连接, 无中线, 因此有

$$i_A + i_B + i_C = 0$$

$$u_n = \frac{u_A + u_B + u_C}{3} - \frac{e_A + e_B + e_C}{3}$$

$$L_A = L_B = L_C = L$$

$$L_{AB} = L_{AC} = L_{BA} = L_{BC} = L_{CA} = L_{CB} = M$$

单个电机电磁转矩方程为

$$T_e = \frac{e_A i_A + e_B i_B + e_C i_C}{\omega}$$

动力学方程为

$$T_e = T_L + B\Omega + J \frac{d\Omega}{dt}$$

其中,  $T_e$  为电磁转矩,  $\omega$  为转子的电角速度,  $T_L$  为负载转矩,  $B$  为阻尼系数,  $\Omega$  为转子的机械角速度,  $J$  为转子的转动惯量.

将 PID 控制系统<sup>[13]</sup> 引入 Simulink 电机模型, PID 闭环电机控制原理如图 1 所示. 其主要工作原理是: 将依据前方摄像头探测的实际情况(例如, 遇到障碍物需减少节气门开度; 或前方路况良好, 适当增加目标节气门开度等) 计算出的目标节气门开度与实际节气门开度的差值输入 PID 控制系统, 加上原实际节气门开度, PID 控制系统输出最终节气门开度, 即当前实际节气门开度, 将其与目标节气门开度的差值再输入 PID 控制器, 如此循环, 形成闭环控制系统. 将最终输出的节气门开度加至轮式移动机器人车轮, 从而实现自由调节实际车速<sup>[14]</sup>. 根据 PID 闭环电机控制的工作原理所搭建的 PID 电机闭环控制系统模型如图 2 所示, Simulink 电机模型如图 3 所示. 将电机模型最终输出的节气门开度加至 Carsim 模型.

### 1.2 Simulink 车轮转向模型

将 PID 转向控制系统加入 Simulink 车轮转向模型, PID 闭环转向控制原理如图 4 所示. 其主要工作原理是: 将前面摄像头探测的实际情

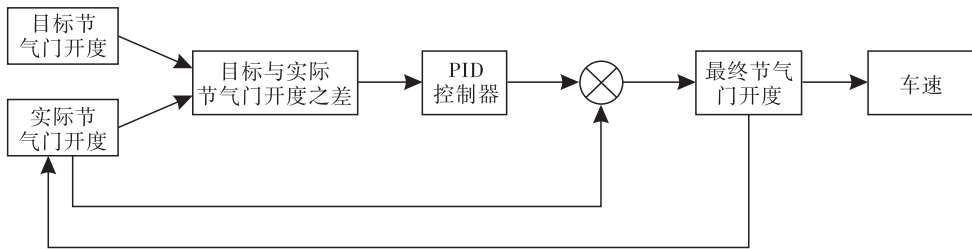


图 1 PID 闭环电机控制原理示意图

Fig. 1 Schematic diagram of PID closed-loop motor control principle

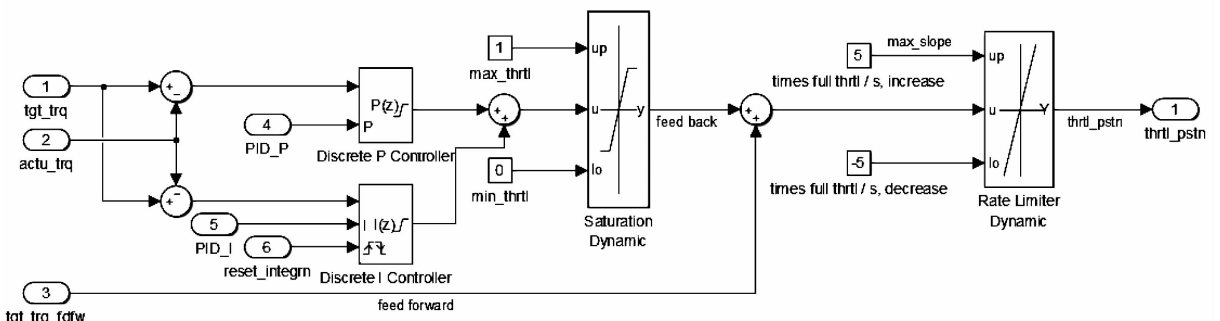


图 2 PID 电机闭环控制系统模型仿真图

Fig. 2 Simulation diagram of PID motor closed-loop control system model

况(例如直道进入弯道行驶、弯道进入直道行驶或者在曲率不一的弯道间切换)计算得出的纵向预瞄距离对比横向预瞄距离,由前后纵向预瞄距离形成左右横向预瞄距离补偿,输入至 PID 控制系统,加上原目标转角,形成最终车轮转角.由车轮实际转角得出的横向预瞄距离再次与纵向预瞄距离对比,形成预瞄距离补偿输入至 PID 控制器,如此循环,实时调节车轮转角,形成闭环控制系统.最终输出的车轮转角加至轮式移动机器人车轮,从而控制横向稳定性<sup>[15]</sup>.根据 PID 闭环转向控制的工作原理而搭建的 PID 车轮转向控制模型如图 5 所示,将车轮转向模型最终输出的实际转角加至 Carsim 模型.

### 1.3 Carsim 传动系统模型

Carsim 的传动系统结构如图 6 所示,在进行传动系统建模时,将 Carsim 中几个部件用 Simulink 电机模型替换,以精简发动机到车轮之

间的大部分部件,构建的轮式移动机器人传动系统结构如图 7 所示.将发动机输出的节气门开度信号和 4 个半轴转速信号直接发至 Simulink 电机模型,最终通过电机模型处理后,把相应的节气门开度、车轮转角输出到 4 个车轮上.

### 1.4 Simulink 电机、转向模型与 Carsim 模型接口

根据电机性能,以及 Carsim 和 Simulink 接口参数的输入输出设置,实现轮式移动机器人传动系统模型与电机模型的信号传递,最后通过电机模型将转矩输出到 4 个车轮上.

参考某轮式移动机器人的整体参数来搭建轮式移动机器人 Simulink/Carsim 联合仿真平台,主要参数为:外形长 5456 mm,宽 2387 mm,高 1757 mm,轴距 2360 mm,前轮距 1800 mm,后轮距 1805 mm,总质量 800 kg,前悬架为麦弗逊型,后悬架为拖曳臂型,前制动器为通风盘型,后制动器为鼓型,轮胎规格 235/80/R16,前

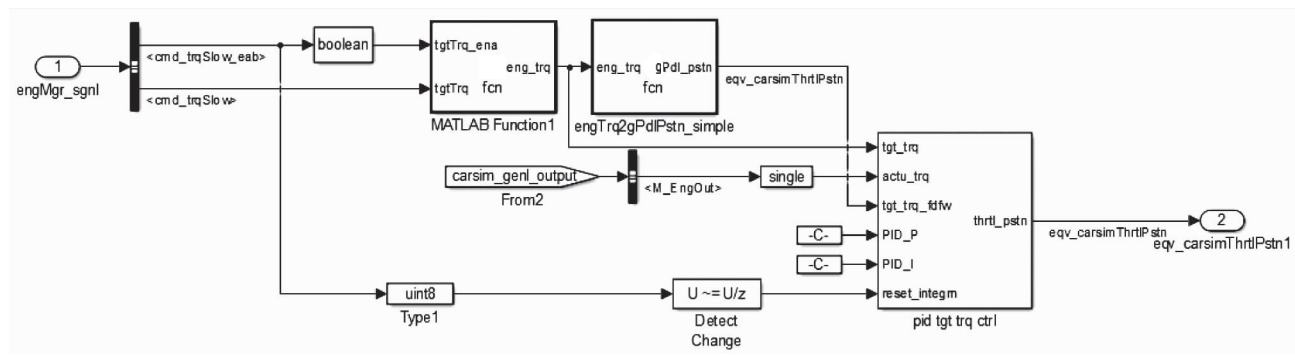


图 3 Simulink 电机模型仿真图

Fig. 3 Simulation diagram of simulink motor model

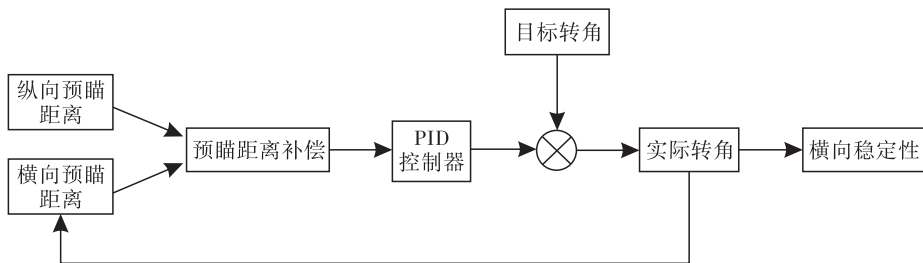


图 4 PID 闭环转向控制原理示意图

Fig. 4 Schematic diagram of PID closed-loop steering control principle

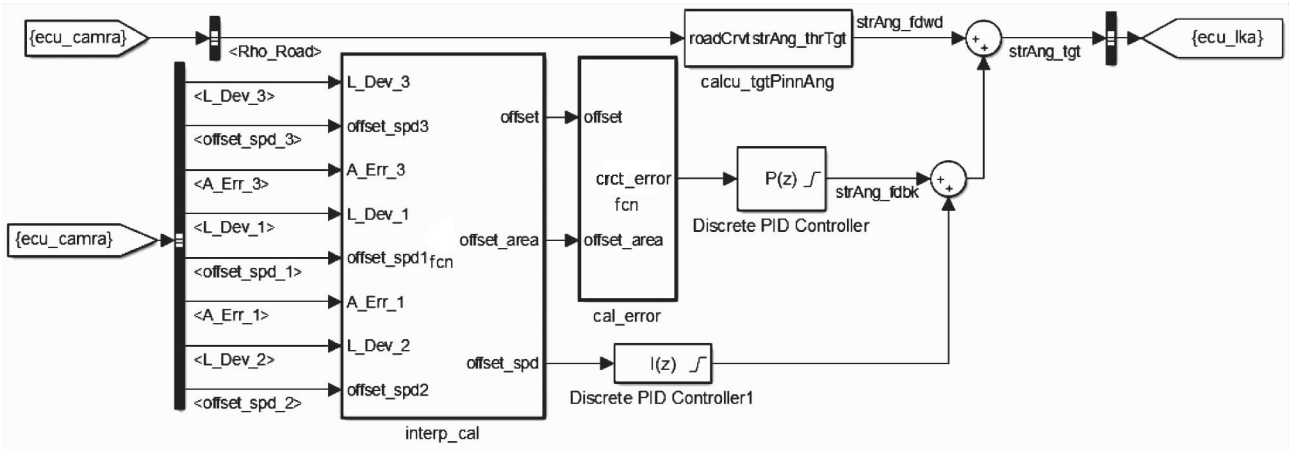


图5 Simulink 车轮转向模型仿真图

Fig. 5 Simulation diagram of simulink wheel steering model

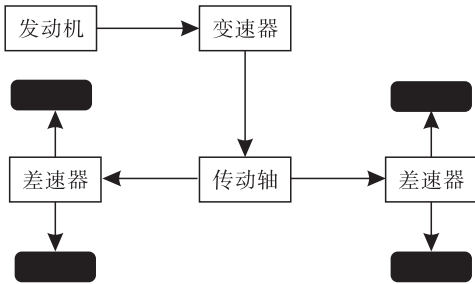


图6 Carsim 的传动系统结构

Fig. 6 The drive train structure of Carsim

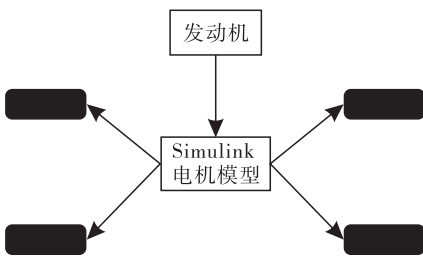


图7 轮式移动机器人传动系统结构

Fig. 7 Wheeled mobile robot transmission system structure

设置 Simulink 模型输入输出变量参数<sup>[16]</sup>, 如表 1 所示. 在 Carsim 主界面的 run control with simulink 界面中选择 send to simulink 选项, 可以把 Carsim 的参数变量发送至 Simulink 模型. Simulink/Carsim 联合仿真模型示意图如图 8 所示.

表1 Simulink 与 Carsim 联合仿真  
输入/输出主要参数变量

Table 1 Simulink/Carsim co-simulation  
input/output main parameter variables

输入/输出	变量参数名称	备注
输入	IMP_THROTTLE	节气门开度
	IMP_STEER_ANGLE	车轮转角
输出	L_DRV_1	横向预瞄距离 1
	L_DRV_2	横向预瞄距离 2
	L_DRV_3	横向预瞄距离 3
	lateral acceleration	侧向加速度
	roll	质心侧倾角
	longitudinal speed	纵向速度
	Lateral distance to path	侧向偏移量
	yaw rate	横摆角速度

置前驱驱动, 最大功率 35 kW, 最大扭矩 165 N·m. 将其中的整体规格参数、悬架参数、轮胎参数和驱动形式输入至 Carsim 中的传动模型即可.

在 Carsim 主界面的 run control with simulink 界面中选择 models: Simulink, 在内部界面

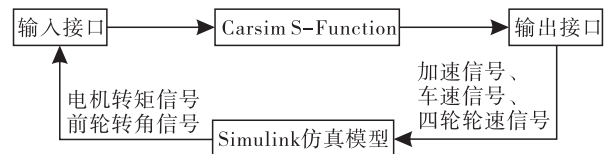


图8 Carsim/Simulink 联合仿真模型示意图  
Fig. 8 Schematic diagram of Simulink/Carsim co-simulation model

## 2 Simulink/Carsim 联合仿真与结果分析

轮式移动机器人横向稳定性能试验包括鱼钩试验、麋鹿试验、双移线试验等。根据实际情况,选择双移线试验分别对本文提出的轮式移动机器人联合仿真模型和传统的 Carsim 自带轮式移动机器人模型进行对比测试,得出的纵向加速度、质心侧倾角、纵向速度、侧向偏移量和横摆角速度的大小能直接反映移动机器人的横向稳定性能。在 Carsim 的 Simulated Test Specifications 界面的 procedure 界面中设置双移线试验典型仿真工况,对搭建的模型进行联合仿真,结果如图 9 所示。

由图 9 可以看出,两种轮式移动机器人模型在双移线试验工况下都能按照预定的车速完成仿真试验,二者的变化趋势基本一致,但 Simulink/Carsim 联合仿真模型的峰值一直低于传统 Carsim 自带轮式移动机器人仿真模型。这是由于加入 PID 控制后,移动机器人根据前方摄像头探测的实际情况得出的目标节气门开度与目标车轮转角来控制其自身的节气门开度、车速和车轮转角,尤其是在弯道的时候,联合仿真下的移动机器人的侧向加速度、质心侧倾角、纵向速度、侧向偏移量和横摆角速度都要比传统移动机器人小。因此在双移线试验下,基于联合仿真的轮式移动机器人在横向稳定性上要高于传统移动机器人。

## 3 结语

本文建立轮式移动机器人 Simulink 电机模型和转向模型,引入 PID 控制系统,无需人为操纵即可实现实际车速和车轮转角的自由调节。根据 Carsim 和 Simulink 的接口参数的输入输出设置来实现轮式移动机器人模型与电机模型和转向模型的信号传递,建立轮式移动机器人

联合仿真动力学模型。双移线试验工况仿真结果表明,该模型输出的侧向加速度、质心侧倾角、纵向速度、侧向偏移量、横摆角速度要比传统移动机器人模型的参数小,说明联合仿真下的轮式移动机器人的横向稳定性能高于传统移动机器人的横向稳定性。基于该仿真分析的移动机器人参数可以为后期优化轮式移动机器人的横向稳定性能提供一定的参考。

## 参考文献:

- [1] 谭民,王硕. 机器人技术研究进展[J]. 自动化学报,2013,36(7):963.
- [2] 谭松敏,卢迎彬,王丽佳,等. 分层特征移动机器人行人跟踪[J]. 浙江大学学报(工学版),2016,50(9):1677.
- [3] 王国彪,陈殿生,陈科位,等. 仿生机器人研究现状与发展趋势[J]. 机械工程学报,2015(13):27.
- [4] 张元亨,张森,普杰信,等. 未知负载轮式移动机器人轨迹跟踪控制[J]. 火力与指挥控制,2018,43(3):30.
- [5] 张长勇,王兴财,步亚,等. 移动机器人搬运物料目标定位优化仿真[J]. 计算机仿真,2018,35(2):257.
- [6] XIA S Y, ZHAN Q, RAHMANI A. ZMP based motion stability analysis of a wheeled humanoid robot with bending torso[J]. Applied Mechanics and Materials,2016,851:497.
- [7] 马玲,牟彬瑞. 移动机器人运动轨迹控制算法研究[J]. 工业仪表与自动化装置,2018(4):132.
- [8] 楼巍,陈磊,严利民. 基于模糊辨识的移动机器人轨迹控制算法的研究[J]. 仪表技术,2013(1):18.
- [9] 李蕾,刘建鹏. 采用改进神经网络 PID 控制的移动机器人轨迹追踪控制研究[J]. 井冈山大学学报(自然科学版),2019,40(1):68.
- [10] 陈建兵,向青青. 分布式驱动电动汽车 Simulink/Carsim 联合仿真平台的建立[J]. 机械科学与技术,2018,37(10):1496.

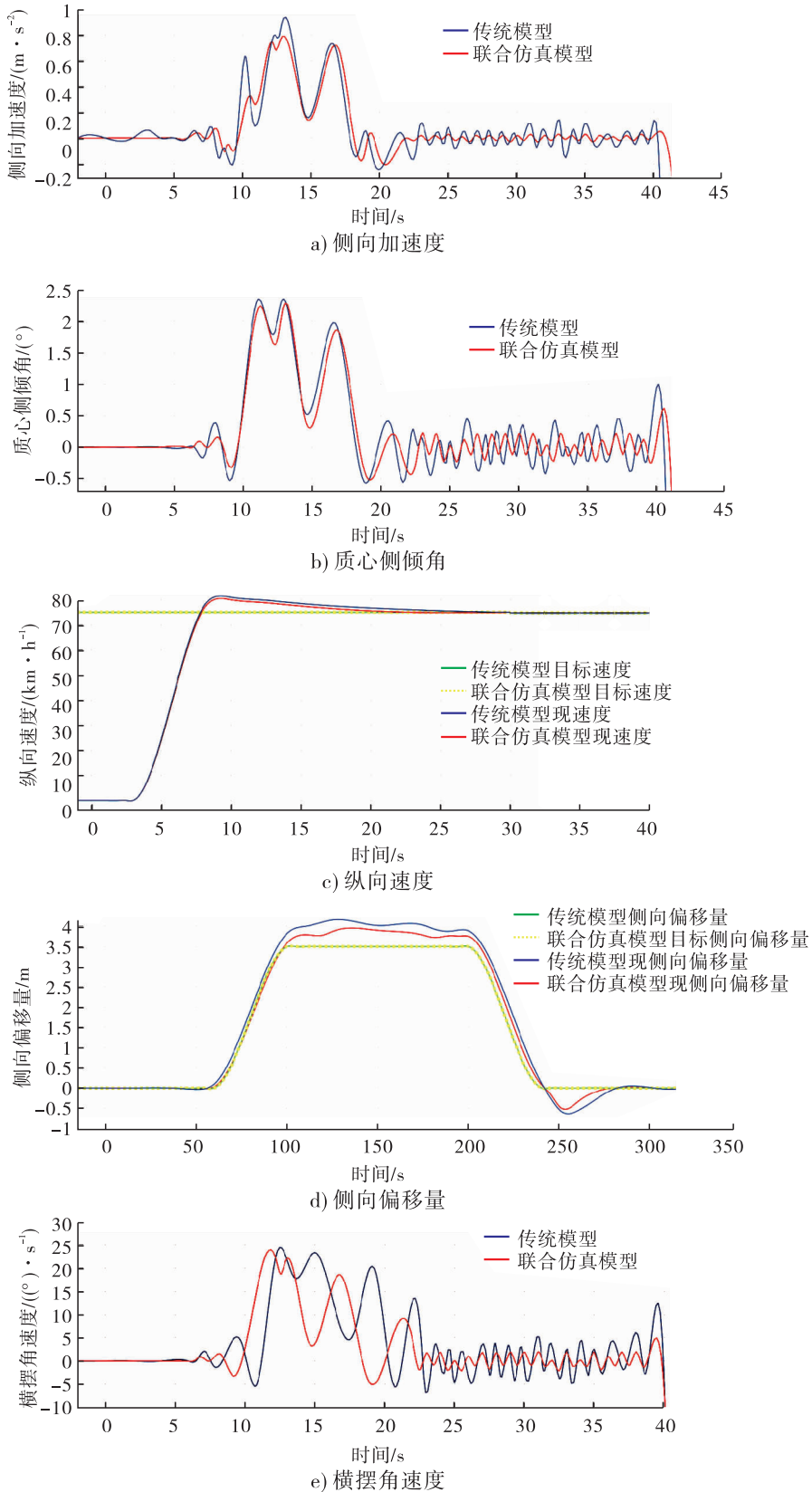


图9 双移线工况仿真结果

Fig.9 Simulation of double shift condition

- [11] 夏长亮. 无刷直流电机控制系统[M]. 北京: 科学出版社, 2009: 88 - 90.
- [12] 张奎, 雷勇. 无刷直流电机智能 PID 控制系统建模与仿真[J]. 测控技术, 2015, 34(4): 81.
- [13] 李桢, 赵宏权. PID 调节概念及基本原理[J]. 科技信息(科学教研), 2007(29): 46.
- [14] 刘光星, 贺刚, 张毅. 模糊 PID 控制在电机调速系统中的应用[J]. 电子测试, 2019(2): 21.
- [15] 罗小丽, 范桂林. 无刷直流电机模糊 PI 自适应控制系统仿真研究[J]. 微电机, 2018, 51(12): 67.
- [16] DUMITRIU D N, CHIROIU V, MUNTEANU L. Car vertical dynamics simulations using both an in-house 7 DOF model simulator and Carsim commercial software[J]. UPB Scientific Bulletin, Series D: Mechanical Engineering, 2015, 77(1): 77.

---

## 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:高文涛,袁祖强,贾文华,等. 基于 AMESim 的多路阀结构参数对系统性能的影响研究[J]. 轻工学报,2019,34(5):96-102.

中图分类号:TH137 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2019.05.013

文章编号:2096-1553(2019)05-0096-07

# 基于 AMESim 的多路阀结构参数对系统性能的影响研究

Study on the influence of structure parameters of multi-way valve based on AMESim on system performance

高文涛<sup>1</sup>,袁祖强<sup>1</sup>,贾文华<sup>2</sup>,张凯<sup>1</sup>

GAO Wentao<sup>1</sup>,YUAN Zuqiang<sup>1</sup>,JIA Wenhua<sup>2</sup>,ZHANG Kai<sup>1</sup>

1. 南京工业大学 工程机械研究所,江苏 南京 211800;

2. 南京工程学院 机械工程学院,江苏 南京 211167

1. Institute of Engineering Machinery, Nanjing Tech University, Nanjing 211800, China;

2. College of Mechanical Engineering, Nanjing Institute of Technology, Nanjing 211167, China

## 关键词:

挖掘机负载敏感比例多路阀; AMESim 模型; 动态特性

## Key words:

load sensitive proportional multi-way valve for excavator; AMESim model; dynamic characteristics

**摘要:**为了解决挖掘机工作过程中存在的换向冲击、流量滞环大、阀芯卡滞问题,基于负载敏感比例多路阀的工作原理,在比例减压阀和主阀之间通过增加阻尼孔以匹配主阀和先导阀的速度,并推导出比例减压阀控制主阀的数学模型,建立负载敏感比例多路阀的 AMESim 模型,验证其动态特性。仿真结果显示:随着黏性摩擦力的增大,系统的稳定性会增加,同时系统响应时间也会增加,因此黏性摩擦力不能设置过大,以  $5000 \text{ N} \cdot (\text{m/s})$  为宜;在比例减压阀与主阀之间添加阻尼孔,能够提高多路阀的稳定性、减小系统压力冲击、提高元件使用寿命;主阀位移的振荡幅值会随着弹簧刚度的增加而增加,使系统的稳定性变差,因此弹簧刚度的设计不可过大,以  $30\,000 \text{ N/m}$  为宜;主阀阀芯质量对系统响应几乎没有影响,设计时考虑其强度和耐腐蚀性即可。

收稿日期:2018-01-02

基金项目:国家自然科学基金项目(51505211)

作者简介:高文涛(1993—),男,山东省菏泽市人,南京工业大学硕士研究生,主要研究方向为液压挖掘机。

通信作者:袁祖强(1958—),男,江苏省南京市人,南京工业大学教授,主要研究方向为工程机械。



**Abstract:** In order to reduce the commutation impact, flow hysteresis and valve core sticking in the excavator working process, based on the working principle of load-sensitive proportional multiplexing valve, the speed of main valve and pilot valve is matched by adding a damping hole between the proportional pressure relief valve and the main valve. The mathematical model of proportional pressure relief valve is deduced, and the AMESim model of load-sensitive proportional multiplexing valve is established to verify its dynamic characteristics. The simulation results show that with the increase of viscous friction force, the stability of the system will increase, and the response time of the system will also increase, so viscous friction force can not be set too large, with  $5000 \text{ N} \cdot (\text{m/s})$  as the suitable; adding a damping hole between the proportional pressure relief valve and the main valve can improve the stability of the multi-way valve; with the increase of spring stiffness, the oscillation amplitude of main valve displacement increases, which causes the stability deterioration, so the design of spring stiffness should not be too large with  $30\ 000 \text{ N/m}$  as the suitable; the quality of the main valve spool has little effect on the system response. In design only its stiffness and corrosion resistance should be taken into consideration.

## 0 引言

负载敏感比例多路阀是集定差减压阀、压力补偿阀、换向阀等于一体的多功能阀,能够实现多执行机构负载的独立控制,具有结构紧凑、管路连接简单可靠等优点,是工程机械中主要的控制元件,在液压系统中被广泛应用.在多路阀研究方面,檀润华<sup>[1]</sup>分析了随动机构的工作原理,通过构建数学传递函数分析了多路阀的动态特性,为先导阀的输出压力与多路阀的调速特性匹配提供了参考.罗艳蕾等<sup>[2]</sup>通过对传统多路阀的仿真研究发现,压力补偿阀中节流口参数的变化对系统流量有一定的影响,多路阀在工作过程中的流量波动很大.张圣峰等<sup>[3]</sup>通过建立仿真模型研究了 LS 油路中节流孔及弹簧刚度对节流阀的影响.在国外,早期普遍应用一种六通型多路阀<sup>[4]</sup>,但这种多路阀在工作过程中容易受到负载压力的影响,可操作性不强.在以上这些研究中,多路阀在工作过程常出现换向冲击、流量滞环大、阀芯卡滞等异常现象<sup>[5]</sup>.

本文以某型号的挖掘机负载敏感比例多路阀为研究对象,分析其结构原理,推导出其比例减压阀控制主阀的数学模型,并通过仿真分析得到负载敏感比例多路阀的动态响应特性,以及阀

的结构参数对多路阀动态特性的影响,以期减小系统压力冲击,提高液压元件寿命.

## 1 比例减压阀控制主阀的模型构建

负载敏感比例多路阀的工作原理是用比例减压阀来控制主阀.图 1 为比例减压阀控制主阀的结构简图.其工作原理是,通过比例减压阀控制主阀左右两腔压力的变化和主阀的换向:当比例减压阀的输入信号为零时,比例减压阀不起作用,主阀阀芯在弹簧力的作用下保持在中间位置;当比例减压阀的输入信号不为零时,比例减压阀输出恒定的压力推动主阀芯运动<sup>[6]</sup>.为解决多路阀在工作过程中常出现的换向冲击、流量滞环大,阀芯卡滞等问题,本文在比例减压阀与主阀之间增加阻尼孔  $R_1$ ,用于改善多路阀的性能,达到匹配主阀和先导阀速度的目的.

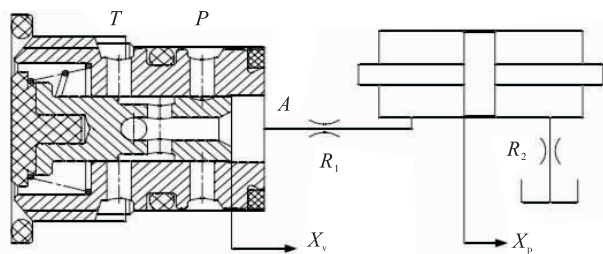


图 1 比例减压阀控制主阀的结构简图

Fig. 1 Structural sketch of main valve controlled by proportional pressure relief valve

### 1.1 比例减压阀控制主阀的数学模型

由于弹簧的存在,主阀芯在运动时首先需要克服弹簧的预紧力和静摩擦力,另外,当主阀阀口打开时还需克服弹簧力、瞬态液动力、稳态液动力等,因此比例减压阀控制主阀的数学模型比较复杂。

主阀入口流量方程为

$$q_{R_1} = A_h \frac{dX_p}{dt} + \frac{V_c dP_1}{\beta_e dt} + C_{ip}(p_1 - p_2) + C_{ep}P_1$$

其中,  $A_h$  为主阀阀芯端口面积/ $\text{mm}^2$ ,  $X_p$  为主阀阀芯位移/ $\text{mm}$ ,  $V_c$  为主阀左侧腔体体积/ $\text{m}^3$ ,  $\beta_e$  为有效体积弹性模量/ $\text{MPa}$ ,  $C_{ip}$  为缸体内泄漏系数,  $C_{ep}$  为缸体外泄漏系数,  $p_1$  为左侧腔体压力/ $\text{bar}$ ,  $p_2$  为右侧腔体压力/ $\text{bar}$ 。

阻尼孔  $R_2$  流量方程为

$$q_{R_2} = K_a^2 \frac{\pi}{2\nu\rho} (d_{R_2})^3 \delta p_{R_2}$$

其中,  $K_a$  为阀口流量增益,  $\nu$  为介质运动黏度/ $(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$ ,  $d_{R_2}$  为阻尼孔直径/ $\text{mm}$ ,  $\rho$  为液压油密度/ $(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$ ,  $\delta$  为阻尼孔两侧压差/ $\text{bar}$ 。

主阀出口流量方程为

$$q_{R_2} = A_h \frac{dX_p}{dt} - \frac{V_c dp_2}{\beta_e dt} + C_{ip}(p_1 - p_2) - C_{ep}P_2 \quad (1)$$

对式①进行拉普拉斯变换得

$$Q_{R_2} = A_h X_p(S)S - \frac{V_c P_2(S)}{\beta_e} + C_{ip}(P_1(S) - P_2(S)) - C_{ep}P_1(S) \quad (2)$$

阻尼孔  $R_1$  的流量方程为

$$q_{R_1} = K_a^2 \frac{\pi}{2\nu\rho} (d_{R_1})^3 \delta p_{R_1} \quad (3)$$

由式②③可得

$$P_2(S) =$$

$$\frac{A_h X_p(s) - \frac{V_c P_2(S)S + C_{ip}(P_1(S) - P_2(S)) - C_{ep}P_2(S)}{\beta_e}}{K_a}$$

主阀芯力平衡方程为

$$(P_1 - P_2)A_h = M_p \frac{d^2 X_p}{dt^2} + D_2 \frac{dX_p}{dt} + KX_p \quad (4)$$

式中:  $K$  为主阀弹簧刚度/ $(\text{N} \cdot \text{mm}^{-1})$ ,  $M_p$  为主阀芯质量/ $\text{kg}$ ,  $D_2$  为主阀芯与阀体孔之间的黏性摩擦系数。

对式④进行拉普拉斯变换得

$$(P_1(S) - P_2(S))A_h = M_p X_p(S)S^2 + D_2 X_p(S)S + KX_p(S)$$

由此可得比例减压阀控制主阀的标准型传递函数为

$$\frac{X_p(S)}{P_a(S)} = \frac{\frac{A_h}{M_p}}{S^2 + \frac{(2A_h^2 + K_1 D_2)S}{K_1 M_p} + \frac{K}{M_p}} \quad (5)$$

由式⑤可知,该传递函数为二阶振荡环节,其固有频率为

$$\omega_n = \sqrt{\frac{K}{M_p}}$$

阻尼比为

$$\xi = \frac{A_h^2}{K_1 M_p \sqrt{\frac{K}{M_p}}} + \frac{D_2}{2M_p \sqrt{\frac{K}{M_p}}}$$

式中,  $K_1$  为系数,其值大小与阻尼孔直径成三次方关系,阻尼孔直径越大,阻尼比越小。由于主阀芯端口面积  $A_h$  与设计因素有关<sup>[7]</sup>,且不易改变,因此在本文中不做研究。

### 1.2 比例减压阀控制主阀的 AMESim 模型

根据负载敏感比例多路阀的组成,从 AMESim 的模型库中选取与之相应的液压元件,并按照原理图连接;然后为不同的元件选取各自对应的数学模型,设置各子模型对应的参数,如直径、质量、摩擦力等;最后设定仿真参数,运行仿真。液压系统的主要参数为:液压源流量  $80 \text{ L/min}$ ,主阀芯直径  $20 \text{ mm}$ ,主阀芯杆径  $12 \text{ mm}$ ,主阀芯最大限制位移  $81 \text{ mm}$ ,零位移处空腔长度  $0 \text{ mm}$ ,黏性摩擦系数  $10 \text{ N} \cdot (\text{m/s})$ , AMESim 模型如图 2 所示。

## 2 多路阀的动态特性仿真与分析

由上文推导出的比例减压阀控制主阀的传

递函数可知,主阀弹簧刚度、主阀芯和阀体孔之间的黏性摩擦系数、阻尼孔直径、弹簧刚度、主阀芯质量对多路阀的性能有影响,因此本文针对以上参数进行仿真研究。

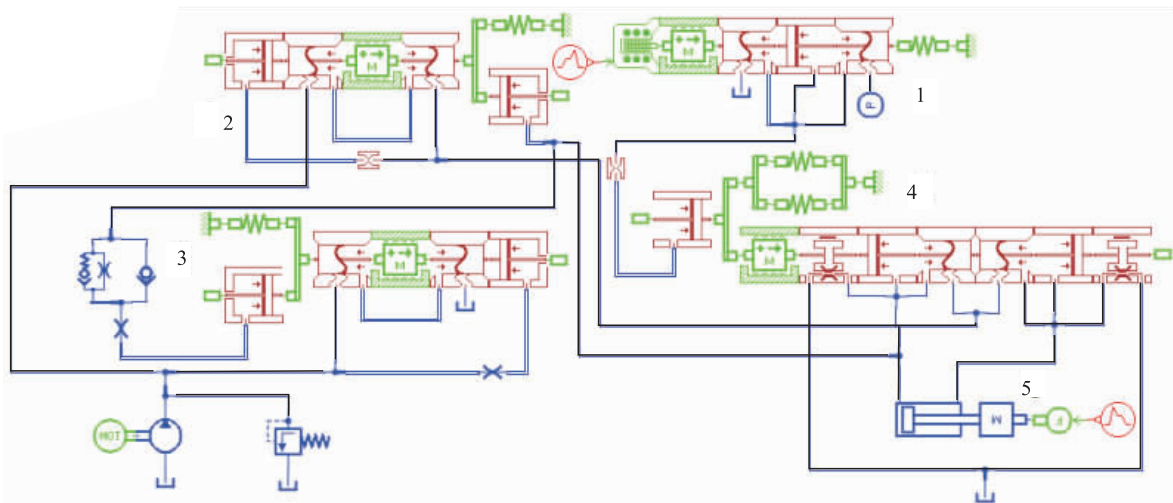
### 2.1 黏性摩擦力对系统响应的影响

多路阀使用手册规定,设置主阀芯静摩擦力为 30 N,库伦摩擦力为 20 N. 改变主阀芯和阀体孔之间的黏性摩擦系数分别为  $2000 \text{ N} \cdot (\text{m/s})$ ,  $3000 \text{ N} \cdot (\text{m/s})$ ,  $4000 \text{ N} \cdot (\text{m/s})$ ,  $5000 \text{ N} \cdot (\text{m/s})$ ,得到一组主阀芯位移响应曲线,如图 3 所示. 由图 3a) 可以看出,当黏性摩擦系数为  $2000 \text{ N} \cdot (\text{m/s})$  时,系统达到稳定的

时间为  $0.05 \text{ s}$ ;当黏性摩擦系数为  $5000 \text{ N} \cdot (\text{m/s})$  时,系统达到稳定的时间为  $0.15 \text{ s}$ ,阀芯的稳定速度变慢. 图 3b) 为图 3a) 在系统达到稳定状态时的放大图,通过图 3b) 可知,当黏性摩擦系数为  $2000 \text{ N} \cdot (\text{m/s})$  时,主阀芯的振荡幅值为  $0.3 \text{ mm}$ ;当黏性摩擦系数增大到  $5000 \text{ N} \cdot (\text{m/s})$  时主阀芯的振荡幅值为  $0.1 \text{ mm}$ . 因此,随着黏性摩擦力的增大,液压油流速变缓,使得阀的稳定性增强。

### 2.2 阻尼孔直径对系统响应的影响

在液压系统中,由于管路中的流体具有惯性作用,在系统开启和关闭时会造成液压冲击,



1.比例减压阀 2.二通流量补偿器 3.三通流量补偿器 4.主阀 5.负载

图 2 负载敏感比例多路阀 AMESim 仿真模型

Fig. 2 AMESim simulation model of load-sensitive proportional multiplexer valve

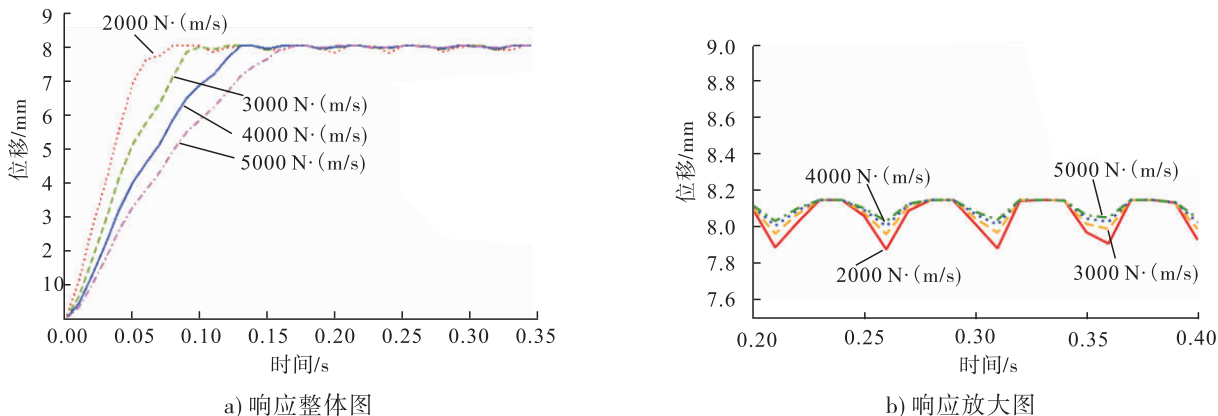


图 3 黏性摩擦系数对系统响应的影响

Fig. 3 Effect of viscous friction coefficient on system response

导致系统不稳定,甚至使管路连接处出现松动,降低液压元件的使用寿命<sup>[8-11]</sup>. 本文在比例减压阀至主阀控制腔的管路中添加阻尼孔,可以与控制阀之间形成半桥结构,减小超调量,增强系统稳定性. 图4为阻尼孔直径分别为1.8 mm,2.2 mm,2.6 mm,3.0 mm时主阀芯位移响应曲线图. 图5为压力冲击曲线. 从图4可以看出:当阻尼孔直径为1.8 mm时系统响应时间为0.15 s,速度为0.053 m/s;当阻尼孔直径增大到3 mm时,系统响应时间为0.08 s,速度为0.1 m/s. 即,随着阻尼孔直径的增大,系统响应时间减小,响应速度增加. 但是从图5可以看出当阻尼孔直径为1.8 mm时,系统的压力振荡幅值为8 bar,阻尼孔直径为3.0 mm时,系统压力振荡幅值为16 bar. 可见,随着阻尼孔直径

增加,液压油流动时惯性变大,导致系统的压力冲击变大. 这不利于系统的稳定.

### 2.3 弹簧刚度对系统响应的影响

弹簧力是阀开启过程中的主要阻力,也是阀芯在复位过程中的主要动力. 弹簧刚度是影响弹簧力的主要因素,设置主弹簧的刚度分别为30 000 N/m,40 000 N/m,50 000 N/m,经过仿真得到图6所示的系统响应曲线. 从图6可以看出:当弹簧刚度为30 000 N/m时,系统响应时间为0.07 s;当弹簧刚度增大到50 000 N/m时,系统响应时间增加到0.09 s. 因此,3种弹簧刚度对主阀的位移响应时间基本没有影响,但是弹簧刚度的增加导致主阀的振荡幅值由0.2 mm变为0.5 mm,系统的稳定性变差.

### 2.4 主阀阀芯质量对系统响应的影响

取主阀芯质量分别为0.1 kg,0.2 kg,0.3 kg,分别得到如图7—图9所示的主阀芯质量对系统响应的影响曲线. 从图7可以看出,当主阀芯质量为0.1 kg时,系统响应时间大约为0.2 s,主阀芯位移约为8.1 mm. 由图8和图9可以看出,当主阀芯质量分别为0.2 kg和0.3 kg时,系统响应时间也约为0.2 s,主阀芯位移仍为8.1 mm. 由此可以看出,阀芯质量大小对系统响应时间和主阀芯开度几乎没有影响,但是质量太小会导致波动频率升高,引起系统稳定性下降. 因此在进行多路阀阀芯设计时,

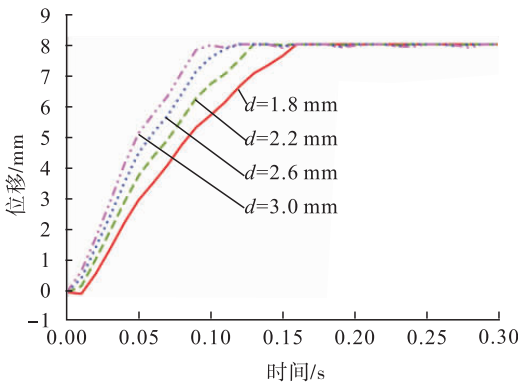


图4 不同阻尼孔直径对系统响应的影响

Fig. 4 Effect of different diameter of damper holes on system response

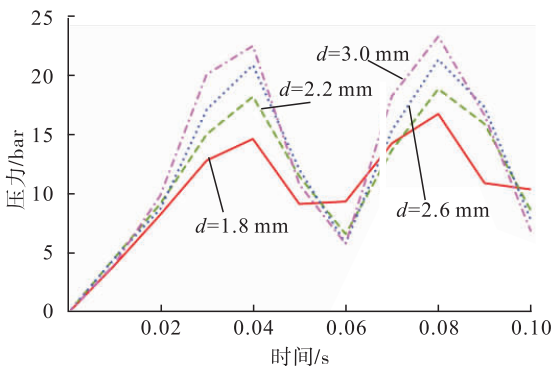


图5 不同阻尼孔直径对系统压力冲击的影响

Fig. 5 Effects of different diameter of damper holes on system pressure impact

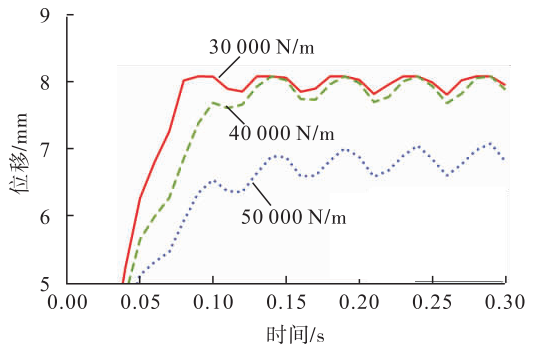


图6 弹簧刚度对系统响应的影响

Fig. 6 Effect of spring stiffness on system response

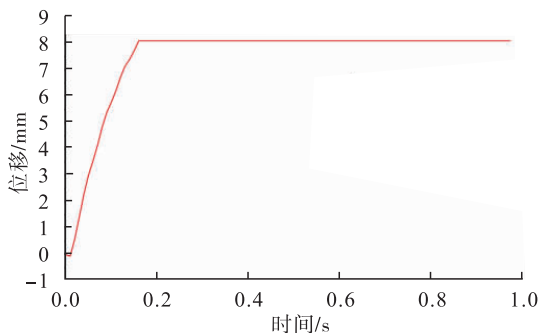


图7 主阀芯质量为 0.1 kg 时对系统响应的影响

Fig. 7 Effect of main spool mass of 0.1 kg on system response

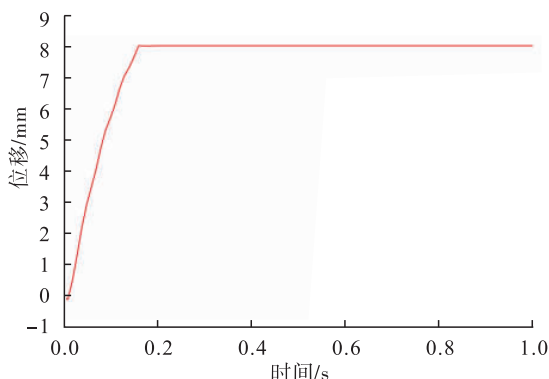


图8 主阀芯质量为 0.2 kg 时对系统响应的影响

Fig. 8 Effect of the main spool mass of 0.2 kg on system response

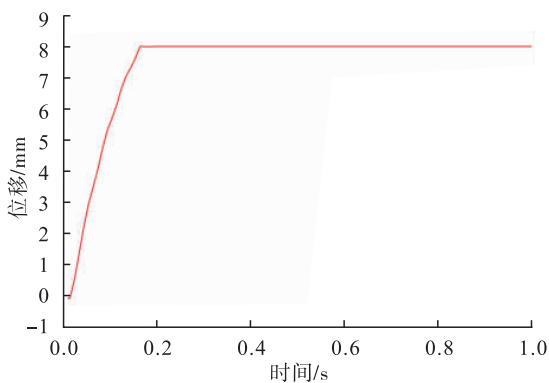


图9 主阀芯质量为 0.3 kg 时对系统响应的影响

Fig. 9 Effect of main spool mass of 0.3 kg on system response

需要考虑主阀阀芯的强度和耐腐蚀性. 该仿真曲线也验证了大部分多路阀主阀芯质量在 0.1 kg 至 0.3 kg 之间<sup>[6]</sup>.

### 3 验证试验

根据图 2 负载敏感比例多路阀的 AMESim 模型搭建试验系统. 由于试验条件限制, 未加工出不同质量的阀芯, 另外在试验条件下无法改变黏性摩擦系数, 因此, 主要针对对多路阀影响比较大的参数即阻尼孔直径和弹簧刚度进行验证试验. 在试验中分别测试阻尼孔直径为 1.8 mm, 2.2 mm, 2.6 mm, 3.0 mm 时对阀芯开启时间和腔体的影响, 得出不同直径阻尼孔情况下压力超调、峰值时间和调整时间如表 1 所示.

测试刚度分别为 30 000 N/m, 40 000 N/m, 50 000 N/m 时弹簧刚度对系统的响应时间, 得到不同弹簧刚度对系统的响应时间和主阀芯的振荡幅值如表 2 所示.

从表中数据可以看出试验结果与仿真结果基本一致, 即通过调节阻尼孔直径可以改变压力超调量, 从而提高系统稳定性. 但是随着弹簧刚度增大, 多路阀的稳定性降低. 因此在实际应用中弹簧刚度不可设计过大.

### 4 结论

本文基于负载敏感比例多路阀的工作原理推导出了比例减压阀控制主阀的数学模型, 建

表 1 阻尼孔直径对系统性能的影响情况数据

Table 1 Damping hole diameter impact data on the system

阻尼孔直径 /mm	压力超调 /bar	峰值时间 /s	调整时间 /s
1.8	7.2	0.14	0.18
2.2	9.4	0.12	0.15
2.6	13.5	0.11	0.14
3.0	15.7	0.09	0.12

表 2 弹簧刚度对系统的响应数据

Table 2 Spring stiffness response data on the system

弹簧刚度/(N · m <sup>-1</sup> )	振荡幅值/mm	响应时间/s
30 000	0.20	0.07
40 000	0.32	0.08
50 000	0.50	0.09

立了直观的 AMESim 模型,并通过仿真分析,得到负载敏感比例多路阀的动态响应特性,考察了相关结构参数对多路阀动态特性的影响,仿真结果显示,阻尼孔直径、黏性摩擦力和主阀弹簧刚度对阀的动态响应有重要影响,增加阻尼孔后改善了多路阀工作过程中的稳定性,减小了系统压力冲击,提高了液压元件使用寿命.本研究应用于实际工况时,可从以下几个方面进行多路阀的设计:

1)随着黏性摩擦力的增大,系统的稳定性增加,但是系统响应时间会增加,速度变慢,因此在多路阀的设计过程中,黏性摩擦系数不能设置过大,以  $5000 \text{ N} \cdot (\text{m/s})$  为宜.

2)在比例减压阀与主阀之间添加阻尼孔,能够减小系统超调量,提高系统稳定性,还可减小工作过程中的冲击,有利于延长多路阀的使用寿命.

3)随着弹簧刚度的增加,主阀位移的振荡幅值会增加,稳定性变差,因此弹簧刚度的设计不可过大,以  $30\ 000 \text{ N/m}$  为宜.

4)主阀阀芯质量对系统响应几乎没有影响,因此设计时可主要考虑主阀芯的强度和耐腐蚀性.

#### 参考文献:

[1] 檀润华. 减压阀式先导阀与多路换向阀的匹

配[J]. 河北工学院学报,1988(2):75.

- [2] 罗艳蕾,李渊,邱雪,等. 基于 AMESim 的挖掘机负荷传感多路阀建模和仿真[J]. 机床与液压,2012,40(3):142.
- [3] 张圣峰,徐兵,刘伟,等. LUDV 多路阀中节流阀的仿真分析[J]. 机电工程,2011,28(9):1036.
- [4] 杨华勇. 挖掘机电液流量匹配控制系统特性分析[J]. 机械工程学报,2012(14):157.
- [5] 郑树伟. 液压阻尼对多路阀特性的影响分析[D]. 秦皇岛:燕山大学,2014.
- [6] 张利平. 液压阀原理、使用与维护[M]. 北京:化学工业出版社,2009.
- [7] 王炎,胡军科,杨波. 负载敏感泵的动态特性分析与仿真研究[J]. 现代制造工程,2008,12(10):84.
- [8] 胡玉龙,刘会勇,罗杨,等. 负载敏感比例多路阀的建模与仿真[J]. 机床与液压,2017,45(1):118.
- [9] 夏庆超. 某系列负载敏感比例多路阀静动态特性研究[D]. 秦皇岛:燕山大学,2013.
- [10] 梁全,苏齐莹. 液压系统 AMESim 计算机仿真指南[M]. 北京:机械工业出版社,2014.
- [11] 罗艳蕾,吴莹莹,张卓慧. 负荷传感多路阀主阀的动态特性分析[J]. 机床与液压,2017,45(7):43.



引用格式:王世佳,何世权.应用于脱硫废水处理的蒸发器模拟仿真[J].轻工学报,2019,34(5):103-108.

中图分类号:TK05 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2019.05.014

文章编号:2096-1553(2019)05-00103-06

# 应用于脱硫废水处理的蒸发器模拟仿真

## Simulation of evaporator applied to desulfurization wastewater treatment

王世佳,何世权

WANG Shijia, HE Shiquan

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:

脱硫废水处理;蒸发器;模拟仿真

### Key words:

desulfurization  
wastewater treatment;  
evaporator; simulation

**摘要:**应用 Fluent 软件,对多效蒸发器中的一效蒸发器进行仿真模拟,依据设计出的蒸发器的基本结构和工程实际情况,合理简化其物理模型,建立蒸发器全流道双流模型,通过流固耦合分析,掌握蒸发器流场的流速情况和压力特性。仿真结果表明,换热器内部流动压力损失大,流动均匀性不合理,液体阻力表现明显;内部液体流动均匀性和一致性相对较差,外部气流的均匀性和一致性较好。实验验证与仿真模拟结果的误差在允许范围内,说明仿真模拟结果是可靠的。要改善蒸发器内部压力损失过大与流动不均匀问题,需对其内部结构进行合理优化。

收稿日期:2019-04-01

作者简介:王世佳(1994—),女,江苏省扬州市人,南京工业大学硕士研究生,主要研究方向为蒸发器的机构优化。

通信作者:何世权(1966—),男,安徽省肥东县人,南京工业大学教授,博士,主要研究方向为化工过程机械、阀门与流体密封和流体机械。

**Abstract:** The one effect evaporator in the multi effect evaporator was simulated using the FLUENT. According to the basic structure of the designed evaporator and the actual situation of the project, the physical model was simplified reasonably and the full flow channel double flow model of the evaporator was established. Through the fluid structure coupling analysis, the flow rate and pressure characteristics of the flow field of the evaporator were mastered. The simulation results showed that the internal flow pressure loss of heat exchanger was large, the flow uniformity was unreasonable, and the liquid resistance performance was obvious; the internal liquid flow uniformity and consistency were relatively poor, and the external air flow uniformity and consistency were good. The error between experimental verification and simulation results was within the allowable range, which showed that the simulation results were reliable. In order to improve the problem of excessive pressure loss and uneven flow in the evaporator, it is necessary to optimize its internal structure reasonably.

## 0 引言

目前,我国大多数燃煤电厂采用石灰石-石膏湿法烟气脱硫技术,该技术在运行过程中,会产生大量腐蚀设备和影响脱硫效果的有害物质,为了降低有害物质的浓度,保证脱硫系统的正常运行,需要排出一部分脱硫废水<sup>[1]</sup>. 由于脱硫废水具有含盐量高、高悬浮物和重金属物均超标等特点,并且在经过常规处理后,依然具有高硬度与强腐蚀性,所以难以实现再利用. 脱硫废水的处理制约着电厂废水的再利用,成为电厂废水处理中的一大问题,亟待研究与解决. 目前,大多数发电厂采用化学沉淀法处理脱硫废水,主要通过氧化、中和、沉淀、絮凝和其他相关工艺去除脱硫废水中的重金属和悬浮固体<sup>[2-3]</sup>,但研究人员通过分析部分燃煤电厂脱硫废水处理系统的运行结果,发现出水中的悬浮污泥(SS)和化学需氧量(COD)排放无法达到标准<sup>[4]</sup>. 另外,在污泥脱水处理中,还存在诸如板式和框式压滤机的高故障率及操作、维护困难的问题.

因此,近年来国内外业内许多人已开始研究脱硫零排放处理技术,业内公认,零排放是理想的封闭用水系统<sup>[5]</sup>. 蒸发法是废水零排放处理中常用的方法之一,该方法也适用于脱硫废水的处理. 随着水处理技术的不断进步,蒸发法中的多效蒸发过程得到了迅速发展. 由于其传

热系数高、操作灵活性大、进水预处理简单、能耗相对较低,被广泛用于化学、制药、海水淡化和废水处理等领域<sup>[6-7]</sup>. 因此,研究用于处理脱硫废水的蒸发器,对于实现脱硫废水零排放有着极其重要的意义.

宋小曼等<sup>[8]</sup>采用 Fluent 软件,将换热管采用旋转三角形排布方式,设计了换热管分别为椭圆管和圆管的水平管降膜蒸发器,就管间距和管间压力大小对换热效果的影响进行研究,发现,该蒸发器管间压力过大,蒸发器的换热效果不佳. 因此,在进行蒸发器内部仿真模拟时,控制换热管间压力的大小,使其合理、适用,可改善换热效果. 闫鸿志等<sup>[9]</sup>针对液位控制和干斑效应等实际操作问题,对降膜蒸发器的设计进行优化,构建了水-水降膜蒸发器的仿真模型,并采用有限元方法,获得了沿管程的温度、热流变化情况,得出流体均匀性对换热效果有一定影响的结论. 因此,在对蒸发器进行优化时,应注意管间流体的流动性. 目前,已有研究多针对脱硫废水的各式降膜蒸发器,且多是工艺方面的研究,对其内部结构进行深入研究报道尚不多见. 鉴于此,本文拟应用 Fluent 软件,对多效蒸发器中的一效蒸发器进行模拟仿真,依据蒸发器的基本结构和工程实际,合理简化其物理模型,建立蒸发器全流道双流模型,通过流固耦合分析研究蒸发器的结构传热性能,以期为其结构优化,进而解决蒸发器加热室内



存在的流体流场分布不均所引起的换热不均等问题提供依据.

## 1 一效蒸发器加热室模型的建立

### 1.1 几何模型

根据 300 MW 机组提供的脱硫废水量及基本工艺参数,设计了一种处理脱硫废水的多效蒸发器,选择其中的一效蒸发器作为建立几何模型的研究对象.一效蒸发器加热室的内径为 1200 mm,壁厚 12 mm,其中热交换管的尺寸为:换热管外径 38 mm,换热管长度 3 m;溶液进出口接管外径 40 mm,壁厚 2 mm;蒸汽接管外径 95 mm,壁厚 2.5 mm.实际设计计算出的加热室内换热管约为 1000 根,为提高后续模拟仿真过程的效率,将模型简化为包含 25 根换热管的加热室进行研究.由此建立的几何模型如图 1 所示.

### 1.2 数值模拟

**1.2.1 网格划分** 为了模拟蒸汽内外的流动,对一效蒸发器内部的加热室建立双流道模型.将预处理软件 ICEM 用于生成非结构化网格,整个流场中总共约有 516 万个流体单元.网格划分结果如图 2 所示.

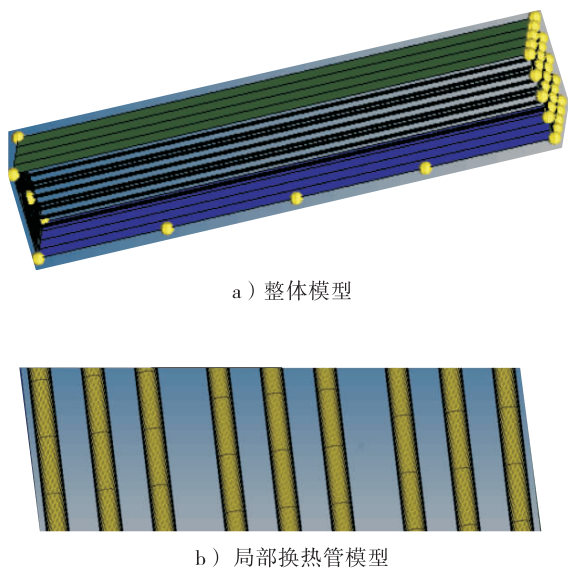


图 1 一效蒸发器加热室几何模型

Fig.1 Geometric model of heating chamber of one-effect evaporator

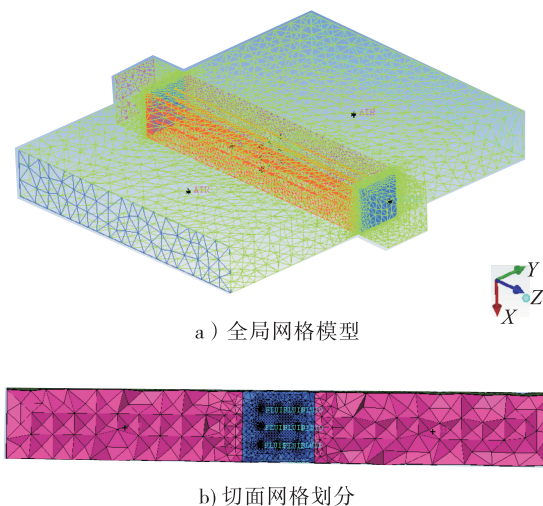


图 2 网格划分结果

Fig.2 Meshing results

由图 2a)可以看出,空气侧的网格换热是主流区,几何空间较大,故网格尺寸也大;靠近蒸发器换热面,网格逐渐加密,蒸发器网格相对细化.这是因为,蒸发器是换热段,既有气体又有液体通过,对网格要求极高.

由图 2b)可知,从切面网格能够看到内部体网格结构和生成形式,承接全局网格;可以更好地看到蒸发器周围网格明显细化,区域性明显,可提高计算精度.

**1.2.2 物理模型** 物理模型的建立基于 N-S 方程,即 Navier-Stokes 方程,该方程描述了黏性不可压缩流体动量守恒,它的矢量形式为

$$\rho \frac{dv}{dt} = \nabla p + \rho F + \mu \Delta v$$

在直角坐标系中写作

$$\begin{cases} \rho \frac{du}{dt} = -\frac{\partial p}{\partial x} + \rho X + \mu \Delta u \\ \rho \frac{dv}{dt} = -\frac{\partial p}{\partial y} + \rho Y + \mu \Delta v \\ \rho \frac{dw}{dt} = -\frac{\partial p}{\partial z} + \rho Z + \mu \Delta w \end{cases}$$

热交换器物理模型中的风阻性能和蒸发性能参数推导如下.

当外部流场通过蒸发器时,存在压力损失和传热现象,可分别由压力损失系数和传热系数表

示. 蒸发器被认为是无限薄的, 并且假设通过蒸发器的压力损失与流体的动态压力成比例, 表示为压力损失系数. 此时, 压力损失可以表示为通过蒸发器的正常风速的函数

$$K_l = \frac{\Delta P}{\frac{1}{2}\rho v^2}$$

其中,  $\rho$  为流体密度;  $K_l$  为压力损失系数, 可以是常数或分段多项式函数  $K_l = A_1 + A_2v + A_3v^2 + \dots + A_8v^7$ .

从蒸发器到周围环境的热量流动为

$$q = h(T_{air,d} - T_{ext})$$

其中,  $q$  为热流量/(W · m<sup>-2</sup>);  $T_{air,d}$  为蒸发器下流空气温度;  $T_{ext}$  为蒸发器中液体参考温度/K;  $h$  为对流传热系数, 其多项式函数为

$$h = h_1 + h_2v + h_3v^2 + \dots + h_8v^7$$

其中,  $h_i$  为多项式系数,  $v$  为流过蒸发器的流体速度/(m · s<sup>-1</sup>).

为了模拟蒸发器的热性能, 必须提供对流传热系数  $h$  关于通过蒸发器的风速  $v$  的函数表达式. 因此, 设热平衡方程为

$$q = \frac{mC_p\Delta T}{A}$$

进而有

$$q = \frac{mC_p\Delta T}{A} = h(T_{air,u} - T_{ext})$$

其中,  $m$  为流体流量/(kg · s<sup>-1</sup>),  $C_p$  为流体的比热容,  $\Delta T$  为流体的温升,  $A$  为蒸发器前端面积/m<sup>2</sup>,  $T_{air,u}$  为蒸发器上流空气温度.

因此, 对流传热系数  $h$  可以写成

$$h = \frac{mC_p(T_{air,u} - T_{air,d})}{A(T_{air,d} - T_{ext})}$$

**1.2.3 边界条件与数值计算方法** 仿真计算中, 边界条件合理设定是最重要的一环, 合理且有效的边界条件, 可以使计算速度加快, 收敛效果好, 节省计算周期. 所谓边界, 就是计算控制域边界, 包括进口边界、出口边界、壁面边界、轴

对称边界、周期边界等. 常见的边界设定条件有流量条件、速度条件、压力条件等. 本文定义空气侧速度入口边界, 速度值为10 m/s, 常温常压; 定义空气侧压力出口边界, 常温常压; 定义液体侧速度入口边界, 速度值为4 m/s, 常压; 定义液体侧压力出口边界, 常温常压; 定义气体-液体交界面, 进出口设定 interior; 双流液体进出口选 interior.

本文采用 VOF 方法模拟 Fluent 软件中的两相流以跟踪气液两相界面, 并采用非稳态溶液法模拟管内外流体的形成过程. 计算方法为 Simple 算法, 并将动量方程离散化为二阶迎风格式.

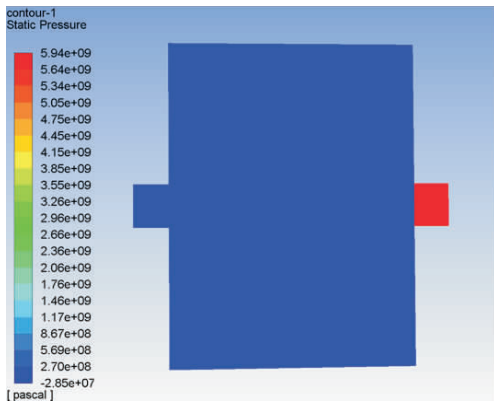
## 2 仿真结果与分析

### 2.1 数值模拟仿真

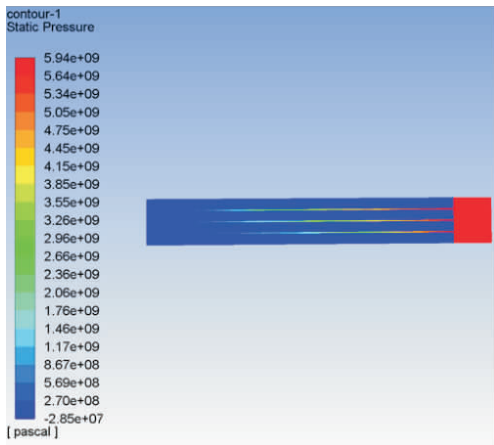
对多效蒸发器中的一效蒸发器进行仿真模拟, 得出蒸发器流场的压力和速度特性, 结果如图3—图6所示. 图3为蒸发器加热室内部的压力云图. 由图3可知, 流体在流过整体流体空间时, 在  $X=0$  截面处无明显压力损失, 即无明显阻力变化. 因此, 选取  $Y=0$  截面作为研究对象, 将换热管等分, 通过不同管段的压力描述加热室内部压力变化(见图4).

由图4可知, 液体一侧流体在流过  $Y=0$  截面时, 换热器内部流动压力损失大, 流动均匀性稍显不合理, 液体阻力表现明显, 因此通过优化蒸发器内部结构而不必增加液体一侧换热流量, 即可提高流动整体均匀性. 可通过在换热管间增加导流板的方式进行结构优化, 也可以更改进口处管路走向. 但优化进口管路对外接口结构要求较高, 成本也可能会增加. 因此, 初期优化不建议改变连接处或者液体一侧的边界.

图5为加热室内部的速度云图. 由图5可知, 在  $X=0$  截面处, 流体速度无明显变化, 流体均匀性较好; 在  $Z=0$  的速度截面处, 空气一



a) X=0截面



b) Y=0截面

图3 加热室内部压力云图

Fig.3 Pressure nephogram inside heating chamber

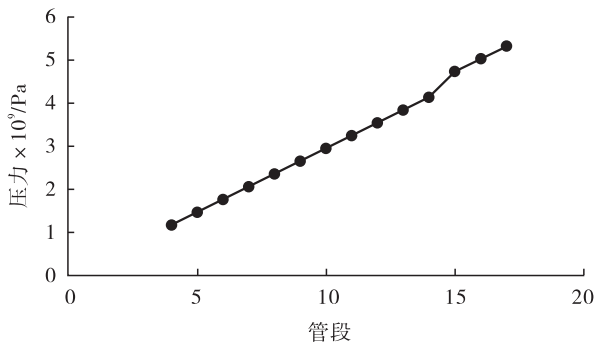
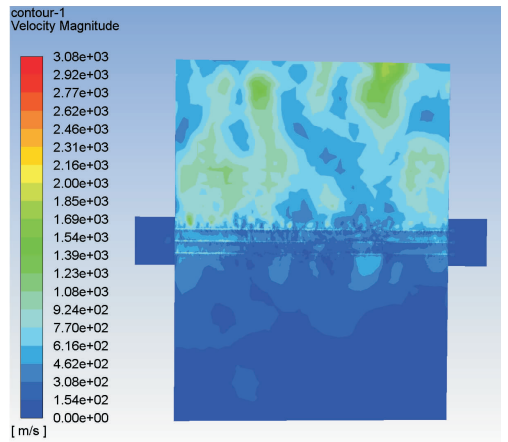


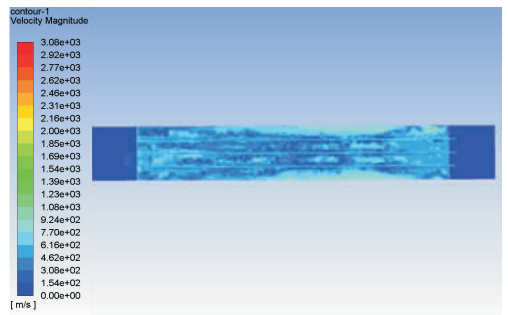
图4 加热室内部压力变化图

Fig.4 Change digram of internal pressure in heat exchanger tube

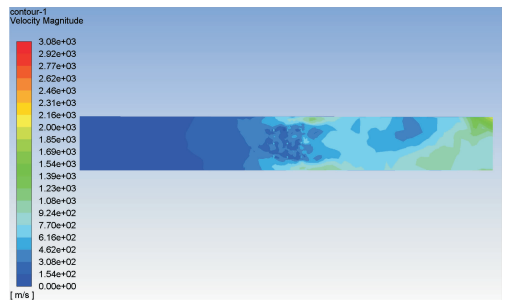
侧通过性较好,均匀性和一致性可以得到保证,与 Y=0 截面处的流动效果大同小异,然而 Z=0 截面处的速度均匀性直接影响换热效果. 因



a) X=0截面



b) Y=0截面



c) Z=0截面

图5 速度云图

Fig.5 Velocity nephogram

此选取 Z = 0 截面作为研究对象,其内部速度变化如图6所示.

根据图5和图6的分析可知:空气一侧通过性较好,均匀性和一致性可以得到保证;液体一侧通过性较好,均匀性和一致性相对较差.从中可以明显看出:管内液体流速均匀,管外蒸汽流速较差,影响整体流动均匀性.

## 2.2 实验验证

根据某300 MW机组的基本工艺参数及脱硫废水量,计算并设计出合适的蒸发器进行废水

的蒸发处理. 蒸发器加热室的基本结构参数为: 换热管数目 1620, 换热管外径 38 mm, 加热室内径 1.2 m, 加热室高度 1.5 m, 溶液进出口外径 40 mm, 壁厚 2 mm, 蒸汽接管外径 95 mm, 壁厚 2.5 mm, 冷凝水出口外径 12 mm, 壁厚 1 mm.

根据结构参数, 建立蒸发器的简单模型, 选取常温下的水作为换热管外流体、85 °C 低温蒸汽作为换热管内流体(即热源), 对设计的蒸发器模型进行实验验证, 流体速度数值对比见图 7. 由图 7 可知, 关于蒸发器加热室内的流体速度变化趋势, 数值模拟与实验所得结果基本相同, 数值间的误差在允许范围内. 因此, 数值模拟所得结果是可靠的.

### 3 结语

本文以废水处理系统中的重要装置蒸发器作为研究对象, 利用 Fluent 软件对其内部流场进行仿真模拟, 并辅以实验进行验证, 分析蒸发器流场的流动和压力特性. 仿真结果表明, 换热

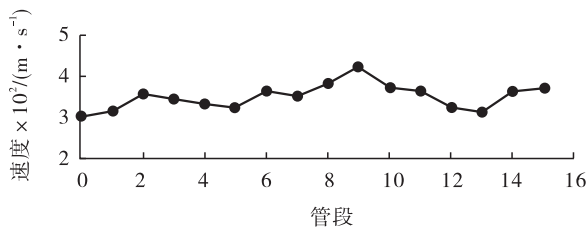


图 6 加热室内速度变化

Fig. 6 Variation of internal velocity in heating chamber

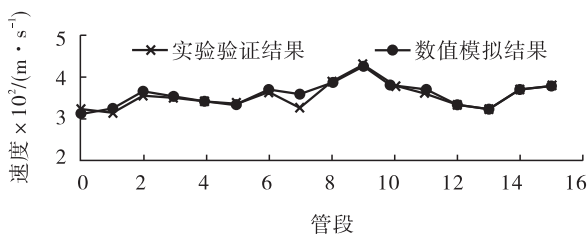


图 7 流体速度数值对比

Fig. 7 Numerical comparison of fluid velocity

器内部流动压力损失大, 流动均匀性不合理, 液体阻力表现明显; 内部液体流动均匀性和一致性较为一般, 外部气流的均匀性和一致性较好. 实验验证了仿真模拟结果是可靠的. 由仿真结果可知, 应对该类蒸发器内部结构进行合理优化, 以改善流体均匀性——在换热管间添加导流板能增加局部风速, 从而减小局部压力, 可作为优化思路进行下一步研究.

### 参考文献:

- [1] 杨发祥. 浅谈电厂脱硫废水及其处理工艺[J]. 中国高新技术企业, 2010(4): 105.
- [2] 孙晶. 火电厂湿式烟气脱硫废水处理技术的试验研究[D]. 保定: 华北电力大学, 2007.
- [3] 裴俊峰, 吴伟, 王凤茹. 沁北电厂脱硫废水系统技术改造实例介绍[J]. 华中电力, 2011, 24(1): 49.
- [4] 祝业青, 傅高健, 顾兴俊. 脱硫废水处理装置运行现状及优化建议[J]. 江苏电机工程, 2014, 33(1): 72.
- [5] BARRINGTON D J, HO G. Towards zero liquid discharge: The use of water auditing to identify water conservation measures [J]. Journal of Cleaner Production, 2014, 66: 571.
- [6] 祝斯. 多效蒸发脱盐处理实验研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2012.
- [7] LIANG L, HAN D, MA R, et al. Treatment of high-concentration wastewater using double-effect mechanical vapor recompression [J]. Desalination, 2013, 314(4): 139.
- [8] 宋小曼, 杨丽, 王伟洁. 水平管降膜蒸发器管外液体流动数值模拟[J]. 煤气与热力, 2018, 38(2): 10.
- [9] 闫鸿志, 胡斌, 王如竹. 水-水降膜蒸发器的模拟仿真和优化[J]. 化工学报, 2018, 69(S2): 68.