



引用格式: 祁立波, 尚珊, 傅宝尚, 等. 鱿鱼松夹心酥的制作工艺及焙烤过程中的风味变化研究[J]. 轻工学报, 2020, 35(1): 1-12.

中图分类号: TS254.9 文献标识码: A

DOI: 10.12187/2020.01.001

文章编号: 2096-1553(2020)01-0001-12

鱿鱼松夹心酥的制作工艺及焙烤过程中的风味变化研究

Study on the process of crispy cake with shredded squid stuffing and its flavor changes during baking

祁立波¹, 尚珊¹, 傅宝尚¹, 敖晓林¹, 粟薇¹, 温成荣¹, 张延杰²

QI Libo¹, SHANG Shan¹, FU Baoshang¹, AO Xiaolin¹, SU Wei¹, WEN Chengrong¹, ZHANG Yanjie²

1. 大连工业大学 国家海洋食品工程技术研究中心/食品工程技术转移中心有限公司, 辽宁 大连 116034;

2. 咀香园健康食品(中山)有限公司, 广东 中山 528436

1. National Engineering Research Center of Seafood/Food Engineering Technology Transfer Center Co., Ltd., Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, China;

2. Juxiangyuan Healthy Food Co., Ltd., Zhongshan 528436, China

摘要:以鱿鱼丝为夹心原料,开发了一种新型鱿鱼松夹心酥烘焙产品。采用单因素试验和正交试验,结合色泽、硬度和感官评价,研究不同添加量的白砂糖、棕榈油和蛋液对鱿鱼松夹心酥酥皮品质的影响,并采用真空辅助风味蒸发-固相微萃取联用技术,结合电子鼻检测鱿鱼松夹心酥在焙烤过程中的风味物质变化。结果表明:以低筋面粉质量为100%计,鱿鱼松夹心酥酥皮的最佳配方为白砂糖添加量10%,棕榈油添加量35%,蛋液添加量25%,照此配方制作的鱿鱼松夹心酥具有良好的色泽和质构品质;鱿鱼松夹心酥的质量和硬度在焙烤过程中随着水分含量的减少呈下降趋势;共鉴定出65种易挥发的风味物质,其中醇类13种,醛类16种,酮类7种,杂环类6种,其余23种;醇类、醛类、酮类为鱿鱼松夹心酥焙烤过程中生成的主要的风味物质,随着焙烤时间的增加,醇类物质含量逐渐下降,醛类物质含量呈先上升后下降的趋势,酮类物质含量变化较小。

关键词:

鱿鱼松夹心酥;烘焙食品;色泽;硬度;风味物质

Key words:

crispy cake with shredded squid stuffing; baked goods; color; hardness; flavor compound

收稿日期: 2019-08-26

作者简介: 祁立波(1974—),女,辽宁省大连市人,国家海洋食品工程技术研究中心高级工程师,主要研究方向为农(水)产品精深加工。

Abstract: A novel baking product called crispy cake with shredded squid stuffing was developed by using squid as stuffing material. Using single factor and orthogonal experiment, combining with color, hardness and sensory evaluation, the effect of different substitution of white granulated sugar, palm oil and egg liquid on crispy layer quality was studied and flavor component changes during baking process was studied by vacuum assisted flavor evaporation-solid phase micro extraction (VAFE-SPME) with electronic nose. The results showed that when low gluten flour content was counted as 100%, the crispy layer composed of 10% sugar, 35% palm oil and 25% egg liquid could contribute to the optimal recipe with fine texture and color. The quality and hardness declined along with the decrease of water content during baking. A total of 65 volatile flavor compounds were identified during the baking process including thirteen kinds of alcohols, sixteen kinds of aldehydes, seven kinds of ketones, six kinds of heterocyclic compounds and twenty-three kinds of others. Alcohols and aldehydes were the main flavor compounds during baking. With the increase of baking time, the total content of alcohols declined gradually, aldehydes increased first and then declined and the content of ketones changed slightly.

0 前言

高蛋白低脂肪的头足类动物鱿鱼是一种具有良好风味的水产品资源^[1-2]。鱿鱼具有多种功效,食用鱿鱼可以降低血液中的胆固醇,并且能缓解疲劳、恢复视力、改善肝脏功能;鱿鱼中还富含牛磺酸和DHA, EPA等多不饱和脂肪酸,有预防和治疗动脉粥样硬化等作用^[3]。因此,将鱿鱼应用于功能性食品的开发具有较好的发展前景^[4]。

风味是烘焙食品品质的重要指标之一,因此需要对挥发性风味物质进行鉴定和定量分析。气相色谱质谱联用(GC-MS)是目前常用的分析手段,以此为基础用于提取分析挥发性成分的方法主要有:动态顶空技术与气质联用,同时蒸馏萃取技术SDE与气质联用,固相微萃取技术SPME与气质联用,溶剂辅助蒸发萃取SAFE与气质联用。其中,多种提取技术与气质联用的顶空固相微萃取(动态顶空技术)与气质联用(HS-SPME-GC-MS)被广泛应用于挥发性成分的萃取与分析^[5]。但食品组分复杂,包括油脂、蛋白、碳水化合物等复杂基质,这些食品基质有可能干扰SPME方法对于挥发性风味物质的萃取,进而影响风味化合物GC-MS分析的灵敏度和重复性^[6]。

鉴于此,本文拟制作鱿鱼松夹心酥,以酥皮的硬度、色泽为指标,通过研究不同添加量的棕榈油、白砂糖和蛋液对鱿鱼松夹心酥酥皮品质的影响,结合感官评价,开发出一种新型的质构和色泽均良好的鱿鱼松夹心酥;利用SAFE的真空液氮冷凝装置来萃取和浓缩鱿鱼松夹心酥的风味化合物,将复杂样品基质转化为以水为基质的风味萃取液,采用真空辅助风味蒸发-固相微萃取联用技术(VAFE-SPME)进行痕量风味物质的富集,结合GC-MS对香气成分进行分析,明确鱿鱼松夹心酥的特征性香气成分,期为鱿鱼焙烤食品的开发、标准化生产和相关产品的产业化形成提供参考。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与试剂

材料:鱿鱼丝,购于大连熟食市场;惠宜低筋小麦面粉、白砂糖、鸡蛋、食用盐、小苏打,购于沃尔玛超市;棕榈油,河北金海粮油工业有限公司产;单油酸甘油酯油,辽宁科海食品化学工程有限公司产。

试剂:2,4,6-三甲基吡啶(色谱级),北京宝希迪有限公司产;Fluka烷烃(C8—C20),昀冠(上海)生物科技有限公司产。

1.2 仪器与设备

SCC - WE101 型万能蒸烤箱,德国 Rational 公司产;TAXT Plus 物性测试仪,英国 SMS 公司产;UltraScan Pro 型测色仪,美国 Hunterlab 公司产;YP6001N 型电子天平,上海精密科学仪器有限公司产;AB204 - N 型电子分析天平,常熟市双杰测试仪器厂产;C100 型真空封口机,莫迪维克包装设备(上海)有限公司产;JYLC022 型料理机,九阳股份有限公司产。

1.3 样品制作方法

馅料的制作:将鱿鱼丝放置于托盘中,自然晾干后使用拍打器将其拍打松散,再用搅拌机搅拌,即得本实验所需的鱿鱼松馅料。

酥皮的制作:先用手持打蛋器将混合了单油酸甘油酯油的棕榈油与白砂糖打发 2 min,至白色发起状态;然后加入鸡蛋全液快速打发 5 min;加入一定量的食用盐、小苏打继续搅打 2 min,使其充分混匀;再加入低筋小麦面粉,手动搅拌使其充分混匀,形成酥皮面团;最后取一定质量的酥皮面团,用擀面杖擀制成 5 mm 厚的酥皮。

鱿鱼松夹心酥的制作:称取一定质量的馅料与饼皮,将馅料包入饼皮中,进行整型处理,将整型后的鱿鱼松夹心酥放入到烤箱中,于 180 ℃ 条件下焙烤 5 min,焙烤结束后取出烤盘,晾凉,进行包装。

1.4 单因素试验

在前期预实验的基础上,将焙烤条件固定为 180 ℃,5 min,单独制作酥皮部分。以酥皮的硬度和色泽为指标,以低筋面粉质量为 100% 计,其他原辅料按在低筋面粉中的占比进行添加,棕榈油添加量梯度为 20%,25%,30% 和 35%,白砂糖添加量梯度为 10%,20%,30% 和 40%,蛋液添加量梯度为 15%,20%,25% 和 30%,确定棕榈油、白砂糖和蛋液这 3 个因素的正交试验水平范围。

1.5 正交试验

在单因素试验的基础上,以酥皮的硬度和感官为评价指标,设计三因素三水平的 $L_9(3^3)$ 正交试验,优化酥皮制作的工艺条件。正交试验的因素水平见表 1。

表 1 正交试验的因素水平表

Table 1 The orthogonal experimental factor level table

水平	因素		
	棕榈油添加量 (A)	蛋液添加量 (B)	白砂糖添加量 (C)
1	25	15	10
2	30	20	20
3	35	25	30

1.6 测定方法

1.6.1 硬度测定 选择物性测试仪的 HDP-BS 探头进行酥皮的硬度测定。设定硬度测定条件为:力量感元 30 kg,测前速度 1 mm/s,测中速度 1 mm/s,测后速度 10 mm/s,触发力 5 g,数据捕获频率 200.00 Hz。

1.6.2 质量测定 选用电子天平对不同焙烤时间的酥皮进行称量,同时记录其质量。

1.6.3 色泽测定 使用测色仪对酥皮正面和底面的颜色进行测定,测定模式为小孔反射。

1.6.4 感官评定 由 10 名经过培训的硕士研究生进行感官评定,最终评分结果取平均值。满分为 100 分,酥皮感官评分标准见表 2。

1.6.5 风味成分测定 1) 电子鼻测定方法。称取 2 g 粉碎后的鱿鱼松夹心酥原样,放入 40 mL 顶空瓶中,在样品表面铺上一层薄脱脂棉防止粉末进入电子鼻吸气口,加盖密封后,放入 60 ℃ 恒温箱中,预热 20 min,待检。将电子鼻吸气口插入预热后的样品顶空瓶中进行风味成分的测定,设置测定时间为 70 s,使用空气清洗探头时间为 40 s。

2) GC-MS 测定方法。采用 VAFE-SPME 对鱿鱼松夹心酥风味成分进行萃取。将鱿鱼松夹

表2 酥皮感官评分标准
Table 2 The sensory evaluation
standard of crispy layer

项目	特征	得分/分
形态	外型良好, 薄厚一致, 无收缩、变形、起泡	24 ~ 30
	表面起泡, 整体缺角、变形、收缩、粘边均不严重	18 ~ 24
	表面起泡, 破碎现象十分严重	< 18
色泽	整体呈均匀的浅黄色到金黄色, 无焦边, 有良好的油润感	8 ~ 10
	色泽较为均匀	6 ~ 8
	色泽较差, 有过焦、过白现象, 无光泽	< 6
口感	轻咬即破碎, 有颗粒感且破碎时声响较小	24 ~ 30
	较易破碎, 声响较大, 碎块较多	18 ~ 24
	酥松感较小或无酥性	< 18
组织	断面呈多孔状, 孔状细密, 无空洞, 层次良好	16 ~ 20
	断面略有孔, 层次较清晰, 组织微糙	12 ~ 16
	质地僵硬, 无层次感, 基本无大孔	< 12
滋味与 气味	香味浓, 无异味	8 ~ 10
	香味淡, 无异味	6 ~ 8
	有油脂酸败的哈喇味或其他异味	< 6

心酥原样研磨成粉末, 经称量后加入圆底烧瓶中, 固定 0 min 样品的称取质量为 50 g。根据焙烤过程中鱿鱼松夹心酥质量的变化趋势, 将每个焙烤阶段的鱿鱼松夹心酥研磨成粉末后, 各称取 50 g 样品加入圆底烧瓶中。在圆底烧瓶中加入 2 mL 去离子水, 加入 100 μ L 质量浓度为 50 mg/L 的 2,4,6-三甲基吡啶作为内标, 设置样品水浴温度 60 $^{\circ}$ C, 循环水浴温度 40 $^{\circ}$ C, 真空萃取时间 20 min。抽真空结束后, 将 VAFE 萃取液用去离子水定容至 5 mL, 取 400 μ L 定容后的萃取液, 加入 10 mL 棕色气质进样瓶中。

GC-MS 条件参数设定: 使用 Agilent 19091S-433HP-5MS 柱子(质量分数为 5% 的苯甲基氧化硅, 30 m \times 250 μ m \times 0.25 μ m) 对化合物进行分离; 载气为 He, 恒流模式(1.5 mL/min, 44.058 cm/s); 升温程序为初始温度 40 $^{\circ}$ C 保持 2 min, 从 2 $^{\circ}$ C/min 升至 50 $^{\circ}$ C, 50 $^{\circ}$ C/min 升至 150 $^{\circ}$ C, 150 $^{\circ}$ C/min 升至 250 $^{\circ}$ C; 进样口和检测

器温度设置为 250 $^{\circ}$ C; 质谱扫描范围 15 ~ 300 m/z ; 离子源和四极分析器分别设置为 230 $^{\circ}$ C 和 150 $^{\circ}$ C, VAFE-SPME 选择不分流进样。

用 W10N14 谱库对风味化合物的保留指数(RI)进行定性。保留指数通过正构烷烃标品(C8—C20)在升温程序上的保留时间进行计算。

采用内标法进行定量, 以 2,4,6-三甲基吡啶作为内标物, 定量公式为

$$\text{组分含量} =$$

$$\frac{\text{单位峰面积}}{\text{内标峰面积}} \times \text{内标物含量}$$

1.7 数据处理与分析

实验数据均采用 Microsoft Excel 2010 软件进行统计处理, 采用 SPSS 16.0 软件进行分析处理, 采用 Origin 8.5 软件进行图片处理。

2 结果与分析

2.1 单因素试验结果

2.1.1 棕榈油添加量对酥皮品质的影响 棕榈油可以提高酥皮的酥松程度, 一般含油量较高的饼干大多酥松可口, 含油量低的饼干则显得干硬。棕榈油添加量对酥皮品质的影响情况如图 1 所示。由图 1a) 可知, 随着棕榈油添加量的增加, 酥皮的硬度逐渐减小, 酥脆感增强。这可能是因为油脂可以调节面筋的形成, 影响面筋的组织结构, 从而改善本文设计产品鱿鱼松夹心酥的口感和风味^[7]。由图 1b) 可知, 当棕榈油的添加量为 30% 时, 酥皮的亮度值(L^*)降低, 红值(b^*)和黄值(a^*)增高。因此, 选择棕榈油的添加量为 25% ~ 35% 作为正交试验水平范围。

2.1.2 蛋液添加量对酥皮品质的影响 蛋液在烘焙食品中具有影响其起泡性、凝固性、乳化性等作用, 蛋液的增加可使面皮硬度减小、面皮酥脆, 但在烘焙过程中, 过多的蛋液易产生难以接受的糊色^[8-9]。蛋液添加量对酥皮品质的影

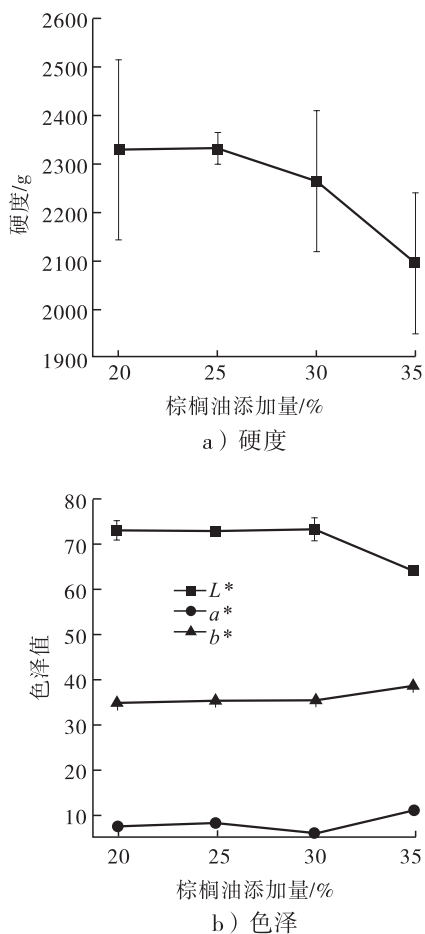


图1 棕榈油添加量对酥皮品质的影响

Fig. 1 Effect of palm oil additive amount on crispy layer

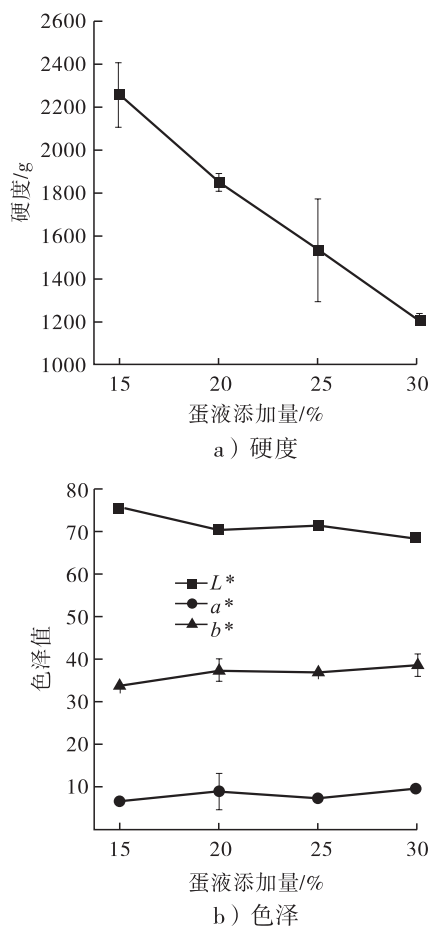


图2 蛋液添加量对酥皮品质的影响

Fig. 2 Effect of egg liquid additive amount on crispy layer

响情况如图2所示.由图2a)可知,随着蛋液添加量的增加,酥皮的硬度逐渐减小,酥脆感增强.由图2b)可知,随着蛋液添加量的增加,酥皮的亮度值(L^*)持续降低,红值(b^*)和黄值(a^*)持续增高,酥皮的褐变程度加深.因此,选择蛋液的添加量为20%~30%作为正交试验水平范围.

2.1.3 白砂糖添加量对酥皮品质的影响 糖具有增加甜味、提高香味和色泽的作用,常被用于烘焙食品中.但随着白砂糖添加量的增加,面皮的褐变程度加重,产生不易被接受的焦糊色.白砂糖添加量对酥皮品质的影响情况如图3所示.由图3a)可知,当白砂糖添加量为10%时,面皮焙烤后易松散,难以保持完整,因此未测得

硬度值,但是此时具有酥松的口感.随着白砂糖添加量的增加,酥皮的硬度增大,酥脆感降低,口感变差.由图3b)可知,随着白砂糖添加量的增加,酥皮的亮度值(L^*)和红值(b^*)降低,黄值(a^*)增大.因此,选择白砂糖的添加量为10%~30%作为正交试验水平范围.

2.2 正交试验结果

以酥皮感官评分和硬度为指标的正交试验结果分别见表3和表4.由表3可知,3个因素的最优组合为 $A_1B_2C_2$;由表4可知,3个因素的最优组合为 $A_3B_3C_1$.以感官评分和硬度为指标的方差分析结果分别见表5和表6.由表5和表6可知,当以感官评分为指标时,未发现因素显著性;但以硬度为指标进行方差分析时,发现白

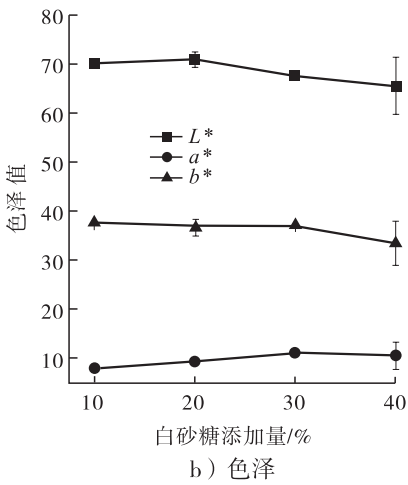
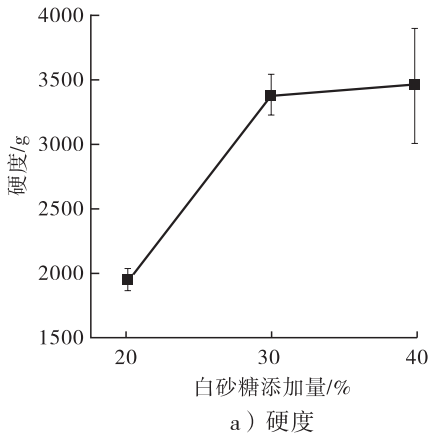


图3 白砂糖添加量对酥皮品质的影响

Fig. 3 Effect of white sugar additive amount on crispy layer

表3 以酥皮感官评分为指标的正交试验结果

Table 3 The orthogonal experimental results with sensory score of crispy layer as indicator

试验号	因素			感官评分/分
	A	B	C	
1	1	1	1	82.00
2	1	2	2	83.00
3	1	3	3	82.00
4	2	1	2	84.00
5	2	2	3	79.83
6	2	3	1	79.67
7	3	1	3	78.50
8	3	2	1	83.50
9	3	3	2	82.83
k_1	82.33	81.50	81.72	
k_2	81.17	82.11	83.28	
k_3	81.61	81.50	80.11	
极差 R	1.17	0.61	3.16	
最优组合	A_1	B_2	C_2	

表4 以酥皮硬度为指标的正交试验结果

Table 4 The orthogonal experimental results with hardness of crispy layer as indicator

试验号	因素			硬度/g
	A	B	C	
1	1	1	1	1 641.20
2	1	2	2	3 064.52
3	1	3	3	4 102.91
4	2	1	2	4 117.50
5	2	2	3	3 421.85
6	2	3	1	887.77
7	3	1	3	4 754.06
8	3	2	1	815.40
9	3	3	2	1 802.41
k_1	2 936.21	3 504.25	1 114.79	
k_2	2 809.04	2 433.92	2 994.81	
k_3	2 457.29	2 264.36	4 092.94	
极差 R	478.92	1 239.89	2 978.15	
最优组合	A_3	B_3	C_1	

表5 以感官评分为指标的方差分析结果

Table 5 Variance analysis results with sensory score as indicator

差异来源	偏差平方和	自由度	F 比	F 临界值	显著性
A	2.08	2	0.18	19.00	
B	0.74	2	0.06	19.00	
C	15.04	2	1.29	19.00	
空列	11.67	2	1.00	19.00	
误差	11.67	2			

表6 以硬度为指标的方差分析结果

Table 6 Variance analysis results with hardness as indicator

差异来源	偏差平方和	自由度	F 比	F 临界值	显著性
A	369 264.64	2	0.58	6.94	
B	2 711 684.14	2	4.23	6.94	
C	13 609 742.12	2	21.25	6.94	*
空列	911 982.11	2	1.43	6.94	
误差	1 281 246.75	4			

注: * 表示差异显著 ($P < 0.05$)

砂糖对酥皮硬度具有显著影响. 对酥皮的酥性和成型性进行综合考虑, 为使鱿鱼松夹心酥的口感达到良好的酥松效果, 以硬度作为主要的考虑指标, 选择 C_1 (白砂糖添加量为 10%) 为最佳水平; 虽然棕榈油添加量和蛋液添加量对酥

皮硬度影响不显著,但为了保证酥皮包馅过程中易于成型,选择 A_3 (棕榈油添加量为35%)和 B_3 (蛋液添加量为25%)为最佳水平. 综上,经正交试验优化后的酥皮最佳配方为:白砂糖添加量10%,棕榈油添加量35%,蛋液添加量25%.

2.3 焙烤过程中鱿鱼松夹心酥的质量和硬度变化

焙烤过程中鱿鱼松夹心酥的质量和硬度变化情况如图4所示. 由图4a)可知,在焙烤前5 min,由于此阶段鱿鱼松夹心酥的整体温度相对较低,水分含量减少相对缓慢,从而使得鱿鱼松夹心酥的质量变化相对较小. 5 min之后,鱿鱼松夹心酥的整体温度与焙烤温度保持平衡,使得水分含量能够保持相对平稳的下降趋势,因而质量变化也呈下降的趋势. 这与D. Fahloul等^[10]的研究结果一致. 由图4b)可知,随着焙烤的进行,鱿鱼松夹心酥整体的硬度也呈现出

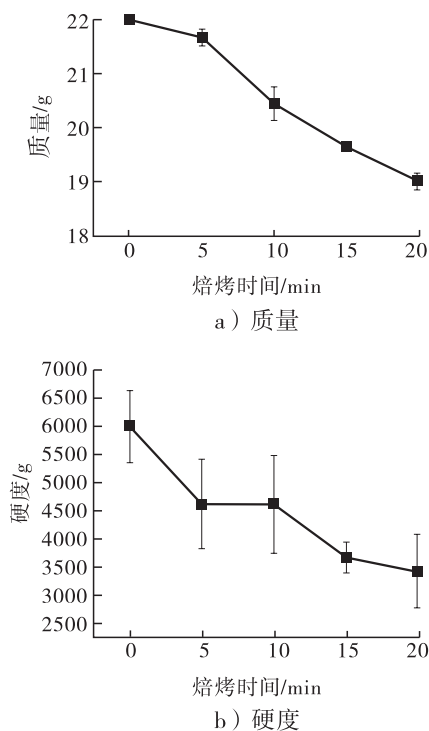


图4 焙烤过程中鱿鱼松夹心酥的质量和硬度变化
Fig. 4 Weight and hardness changes during baking of crispy cake with shredded squid stuffing

逐渐减小的趋势. 在5~10 min时,鱿鱼松夹心酥的硬度保持不变,而15 min后,鱿鱼松夹心酥的硬度下降趋势趋于平缓. 这可能是因为焙烤过程中,随着鱿鱼松夹心酥受热,水分迅速蒸发,鱿鱼松夹心酥的体积逐渐增大,其内部变得蓬松,酥脆性逐渐形成. 同时,酥皮中添加的蛋液具有起泡性和乳化性,在焙烤过程中也影响了鱿鱼松夹心酥的酥松程度^[11].

2.4 焙烤过程中鱿鱼松夹心酥的风味物质测定结果

2.4.1 电子鼻测定结果

电子鼻的每一个气敏传感器对某种特定类别的气味或气体具有高度响应性并可给出响应值,可用来表示某种气味或气体的强度^[12-14]. 1#—10#气敏传感器对应10项不同的气味或气体,分别是芳香成分、氮氧化物、芳香气味、氢气、芳香成分与烷烃类、甲烷、硫化物、乙醇、芳香成分与有机硫化物、烷烃类.

根据传感器的响应程度绘制出鱿鱼松夹心酥焙烤过程中电子鼻测定结果的雷达图如图5所示. 由图5可知,在焙烤过程中,每个时间段风味物质都具有一定变化. 在焙烤0 min时,8#气敏传感器响应值最大,表明此时醇类物质较多,且其对焙烤0 min的鱿鱼松夹心酥的整体风味贡献较大;焙烤5 min后,8#气敏传感器响应值在整体轮廓中变小,10#气敏传感器响应值较为突出,表明鱿鱼松夹心酥经过焙烤加热后,烷烃类物质开始生成,而醇类物质逐渐减少;焙烤10 min后,3#,5#,7#气敏传感器响应值增大,表明此时可能生成了芳香物质、硫化物,改变了鱿鱼松夹心酥的整体风味轮廓;焙烤15 min后,9#气敏传感器响应值增大,表明此时可能生成了芳香物质和有机硫化物;焙烤20 min后,1#和9#气敏传感器响应值变小,表明此时可能是芳香气味在焙烤中挥发所导致.

2.4.2 GC-MS 测定结果 焙烤过程中挥发性风味物质的变化趋势如图6所示. 由图6可知, 鱿鱼松夹心酥焙烤过程中的风味物质主要以醇类、醛类为主. 随着焙烤时间的增加, 醇类物质含量逐渐降低, 醛类物质含量呈先上升后下降的趋势, 酮类物质含量变化较小; 在 0 min 时未检测到杂环类物质, 随着焙烤时间的增加, 杂环类物质含量上升; 其他类物质的含量随着焙烤

时间的增加呈波动上升的趋势.

焙烤过程中挥发性风味物质经 VAFE-SPME 萃取和 GC-MS 测定, 定性、定量分析的结果见表7. 由表7可知, 焙烤过程中, 在鱿鱼松夹心酥中共检测到65种易挥发的风味物质, 其中, 醇类物质13种, 醛类物质16种, 酮类物质7种, 杂环类物质6种. 从鱿鱼松夹心酥焙烤第15 min 开始, 逐渐产生了吡嗪类物质, 包括6-

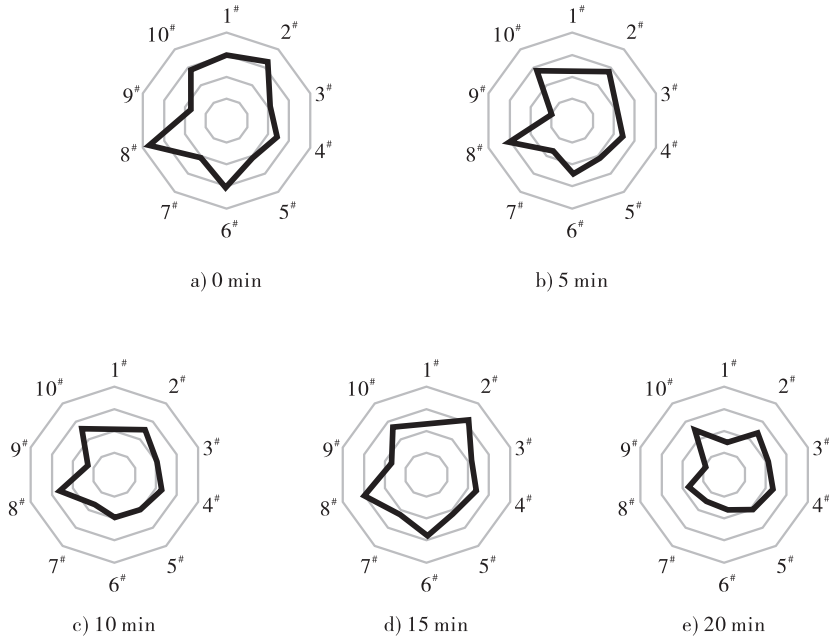


图5 焙烤过程中电子鼻测定结果的雷达图

Fig.5 Radar chart of electronic nose measurement results during baking

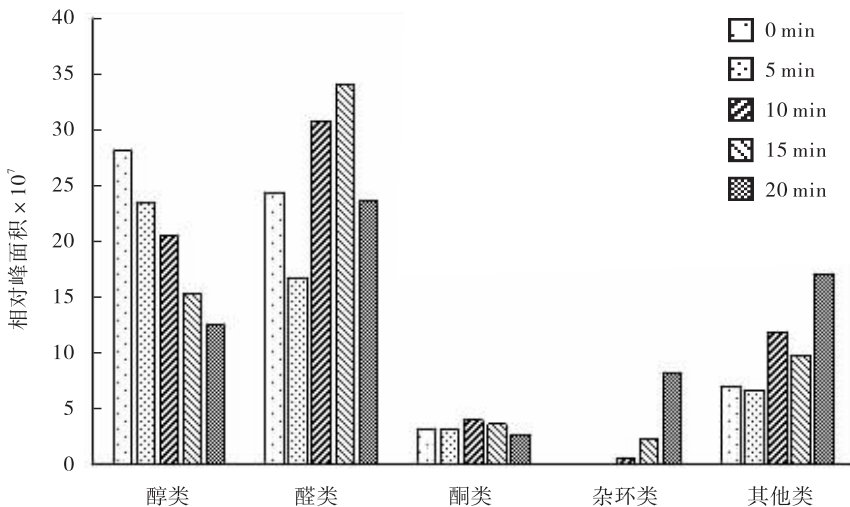


图6 焙烤过程中挥发性风味物质的变化趋势

Fig.6 The volatile flavor compounds change trend during baking

二甲基-吡嗪,三甲基吡嗪,3-乙基-2,5-二甲基吡嗪等。吡嗪由于拥有较低的阈值,通常被认为是食品中重要的风味物质^[16],被描述为“坚果、烤香味、烤土豆味”,产生于焙烤过程中,也被称之为“美拉德香气化合物”。吡嗪的形成主要通过 Strecker 降解反应和羰氨反

应^[17]。鲑鱼松夹心酥的面皮中加入了鸡蛋,鸡蛋含有大量氨基酸^[18],焙烤第 20 min 时,检测出鲑鱼松夹心酥中含有糠醛。糠醛能在高含糖量食物的焙烤过程中形成,使其产生烤香、焦香类焙烤风味^[15]。A. A. Lami 等^[19]在饼干焙烤过程中发现,E,E-2,4-癸二烯醛和壬醛是主要

表7 焙烤过程中挥发性风味物质含量表

Table 7 Volatile flavor compound content table during baking

μg/g

类别	化合物名称	时间/min				
		0	5	10	15	20
醇类	正己醇	4.32 ± 0.94	3.61 ± 0.75	1.03 ± 0.16	0.28 ± 0.02	0.14 ± 0.06
	1-庚醇	0.77 ± 0.31	0.76 ± 0.18	0.57 ± 0.11	0.37 ± 0.01	0.43 ± 0.12
	1-辛烯-3-醇	1.32 ± 0.50	1.88 ± 0.39	1.77 ± 0.23	1.24 ± 0.02	1.27 ± 0.26
	2-乙基-1-己醇	0.55 ± 0.22	0.26 ± 0.16	0.30 ± 0.05	0.18 ± 0.02	0.27 ± 0.10
	2,4-二甲基环己醇	0.18 ± 0.06	0.31 ± 0.18	0.28 ± 0.04	0.23 ± 0.01	0.28 ± 0.07
	3,5-辛二烯-2-醇	0.24 ± 0.10	0.26 ± 0.07	0.32 ± 0.07	0.23 ± 0.02	0.20 ± 0.06
	(E)2-辛烯-1-醇	0.38 ± 0.16	0.30 ± 0.17	0.53 ± 0.12	0.42 ± 0.01	0.47 ± 0.13
	1-辛醇	1.21 ± 0.52	0.88 ± 0.54	1.38 ± 0.21	0.88 ± 0.32	1.15 ± 0.30
	芳樟醇	2.95 ± 1.18	1.53 ± 1.25	2.03 ± 0.33	1.17 ± 0.05	1.08 ± 0.36
	1-壬醇	0.77 ± 0.33	0.48 ± 0.39	0.85 ± 0.24	0.46 ± 0.05	0.42 ± 0.24
	1-薄荷醇	0.09 ± 0.05	0.35 ± 0.50	0.08 ± 0.02	0.06 ± 0.01	ND
	萜烯-4-醇	0.35 ± 0.16	0.22 ± 0.13	0.32 ± 0.03	0.23 ± 0.01	0.27 ± 0.07
	对-薄荷茶-1(7), 8(10)-二烯-9-醇	0.17 ± 0.11	0.15 ± 0.02	0.22 ± 0.05	0.18 ± 0.00	0.30 ± 0.13
	醛类	己醛	4.76 ± 1.71	2.62 ± 0.56	1.69 ± 0.35	0.62 ± 0.07
庚醛		0.43 ± 0.15	0.32 ± 0.05	0.46 ± 0.17	0.27 ± 0.02	0.25 ± 0.07
(E)-庚烯醛		0.35 ± 0.22	0.12 ± 0.06	0.40 ± 0.18	0.28 ± 0.02	0.37 ± 0.08
苯甲醛		0.55 ± 0.32	0.40 ± 0.46	1.15 ± 0.30	1.06 ± 0.09	1.12 ± 0.58
辛醛		1.19 ± 0.80	0.47 ± 0.14	1.56 ± 0.93	1.41 ± 0.17	ND
(E,E)-2,4-庚二烯醛		0.15 ± 0.08	0.18 ± 0.13	0.16 ± 0.05	0.10 ± 0.02	0.18 ± 0.06
苯乙醛		ND	ND	ND	0.34 ± 0.03	0.40 ± 0.12
(E)-2-辛烯醛		0.59 ± 0.37	0.12 ± 0.05	0.63 ± 0.54	0.55 ± 0.35	ND
壬醛		1.69 ± 0.88	0.48 ± 0.08	1.63 ± 1.16	0.8 ± 0.33	0.39 ± 0.27
龙脑烯醛		0.07 ± 0.04	0.04 ± 0.02	0.07 ± 0.02	0.04 ± 0.00	0.04 ± 0.01
(E,E)-2,6-壬二醛		0.06 ± 0.04	0.26 ± 0.06	0.11 ± 0.11	0.02 ± 0.00	0.04 ± 0.00
癸醛		0.26 ± 0.19	0.31 ± 0.48	0.31 ± 0.31	0.08 ± 0.01	0.08 ± 0.04
苯甲醛		0.53 ± 0.25	0.35 ± 0.08	0.42 ± 0.13	0.32 ± 0.02	0.24 ± 0.27
4-(1-甲基乙基)- (E)-2-癸醛		0.09 ± 0.06	0.06 ± 0.02	0.27 ± 0.15	0.34 ± 0.08	0.50 ± 0.20
(E,E)-2,4-癸二烯醛	0.62 ± 0.52	2.17 ± 0.51	7.39 ± 2.16	6.64 ± 0.51	7.39 ± 2.94	
2-十一烯醛	0.08 ± 0.07	0.03 ± 0.03	0.14 ± 0.05	0.12 ± 0.02	0.18 ± 0.10	
酮类	2-庚酮	0.09 ± 0.02	0.18 ± 0.03	0.26 ± 0.06	0.21 ± 0.01	0.26 ± 0.03
	2,3-辛二酮	0.15 ± 0.06	0.26 ± 0.07	0.34 ± 0.10	0.25 ± 0.01	0.25 ± 0.07
	6-甲基-5-庚烯-2-酮	0.77 ± 0.27	0.62 ± 0.13	0.51 ± 0.14	0.29 ± 0.01	0.18 ± 0.05
	3,5-辛二烯-2-酮	0.33 ± 0.12	0.29 ± 0.22	0.55 ± 0.34	0.50 ± 0.05	0.49 ± 0.18

续表7

类别	化合物名称	时间/min				
		0	5	10	15	20
	香芹酮	0.05 ± 0.03	0.02 ± 0.01	ND	ND	ND
	6,10-二甲基-5,9-双十一烯-2-酮	0.06 ± 0.03	0.05 ± 0.03	0.11 ± 0.05	0.07 ± 0.01	0.05 ± 0.04
	2,6-双(1,1-二甲基乙基)-2,5-环己二烯-1,4-二酮	0.05 ± 0.03	0.06 ± 0.04	0.09 ± 0.02	0.06 ± 0.01	0.09 ± 0.03
杂环类	糠醛	ND	ND	ND	ND	0.05 ± 0.04
	2,6-二甲基-吡嗪	ND	ND	ND	0.74 ± 0.25	1.65 ± 0.50
	三甲基-吡嗪	ND	ND	ND	ND	1.72 ± 0.61
	2-乙烯基-6-甲基-吡嗪	ND	ND	ND	ND	0.38 ± 0.13
	3-乙基-2,5-二甲基吡嗪	ND	ND	0.29 ± 0.06	0.18 ± 0.01	0.25 ± 0.08
	2-乙基3,5-二甲基吡嗪	ND	ND	ND	0.15 ± 0.01	0.16 ± 0.08
	1,2-苯二甲酸双(1-异丁基)酯	0.01 ± 0.00	0.01 ± 0.00	0.03 ± 0.01	0.01 ± 0.01	0.02 ± 0.01
邻苯二甲酸二丁酯	ND	ND	0.01 ± 0.01	ND	ND	
1-甲基-3-(1-甲基乙基)-苯	0.04 ± 0.02	ND	ND	ND	ND	
萘	0.11 ± 0.06	ND	ND	ND	ND	
N,N-二丁基-甲酰胺	0.11 ± 0.10	0.09 ± 0.03	0.11 ± 0.05	0.06 ± 0.01	0.07 ± 0.04	
未知	0.48 ± 0.18	0.53 ± 0.12	0.41 ± 0.05	0.30 ± 0.01	0.27 ± 0.06	
2,2,8-三甲基癸烷	ND	0.11 ± 0.06	0.10 ± 0.04	0.07 ± 0.03	0.12 ± 0.11	
3-乙基-2-甲基1,3-己二烯	0.21 ± 0.08	0.20 ± 0.06	0.40 ± 0.11	0.31 ± 0.01	0.36 ± 0.10	
未知	0.26 ± 0.11	0.29 ± 0.03	0.46 ± 0.09	ND	ND	
2-甲基苯乙烯	0.05 ± 0.02	0.14 ± 0.18	0.06 ± 0.02	0.04 ± 0.01	0.61 ± 0.82	
十一烷	ND	ND	ND	ND	0.04 ± 0.00	
其他类	4-乙酰基-1-甲基环己烯	0.06 ± 0.03	0.04 ± 0.00	0.04 ± 0.01	0.02 ± 0.00	0.03 ± 0.00
	(Z)-3-十二烯	ND	0.18 ± 0.18	0.17 ± 0.08	0.10 ± 0.01	0.10 ± 0.05
	十二烷	0.52 ± 0.58	0.46 ± 0.43	1.22 ± 0.63	0.84 ± 0.20	0.97 ± 0.43
	2,6,11-三甲基-十二烷	ND	0.02 ± 0.00	0.04 ± 0.02	0.05 ± 0.02	0.08 ± 0.03
	茴香脑	0.71 ± 0.40	0.42 ± 0.11	0.75 ± 0.39	0.50 ± 0.11	0.36 ± 0.23
	1-十三炔	0.22 ± 0.14	0.20 ± 0.17	1.09 ± 0.32	0.95 ± 0.11	1.05 ± 0.45
	十三烷	0.10 ± 0.03	0.13 ± 0.01	0.20 ± 0.07	0.15 ± 0.02	0.12 ± 0.07
	2,3,5,8-四甲基-癸烷	0.05 ± 0.04	0.02 ± 0.01	0.05 ± 0.04	0.02 ± 0.00	ND
	2,6,10-三甲基-十二烷	0.08 ± 0.05	0.07 ± 0.01	0.14 ± 0.05	0.10 ± 0.02	0.12 ± 0.06
	(E)-3-十四烯	ND	0.03 ± 0.01	0.08 ± 0.03	0.04 ± 0.01	0.06 ± 0.00
	十四烷	0.16 ± 0.10	0.03 ± 0.01	0.17 ± 0.03	0.14 ± 0.01	0.12 ± 0.06
	十六烷	0.02 ± 0.01	0.06 ± 0.07	0.02 ± 0.00	0.01 ± 0.00	ND

注:ND表示未检出

的醛类.在鱿鱼松夹心酥焙烤过程中,E,E-2,4-癸二烯醛随着脂质降解而增加,对鱿鱼松夹心酥提供了重要的油脂风味;壬醛在焙烤过程中先下降后上升又下降,而壬醛存在于鱿鱼中^[20],在焙烤初始阶段,其可能因为挥发而导致含量减少,继而又通过脂质氧化作用而回升,最后由于在焙烤过程中与面团蛋白质进一步发

生反应而使得其含量下降^[21-26].

3 结论

本文所研制的鱿鱼松夹心酥将海鲜与面点相结合,获得一种营养丰富、口感纯正的酥饼;同时,对制作工艺的优化和焙烤过程中的风味变化进行了研究.结果表明:以低筋面粉质量为

100%计,鱿鱼松夹心酥酥皮的最佳配方为白砂糖添加量10%,棕榈油添加量35%,蛋液添加量25%,在此配方下制作出的鱿鱼松夹心酥具有良好的色泽和质构品质;鱿鱼松夹心酥在焙烤过程中,质量和硬度随着水分含量的减少呈下降的趋势;从鱿鱼松夹心酥中共鉴定出65种易挥发的风味物质,其中醇类13种,醛类16种,酮类7种,杂环类6种,其余23种;醇类、醛类、酮类为鱿鱼松夹心酥焙烤过程中主要的风味物质,随着焙烤时间的增加,醇类物质总量逐渐下降,醛类物质含量呈现先上升后下降的趋势,酮类物质含量变化较小。本研究为基于海洋资源的烘焙食品的开发与加工提供了创新之路,也为业内掌握酥饼焙烤过程中风味物质的变化规律提供了参考。

参考文献:

- [1] MARKAIDA U, GILLY W F. Cephalopods of Pacific Latin America [J]. Fisheries Research, 2016, 173(2): 113.
- [2] 陈意. 鱿鱼的营养及食用价值[J]. 食品与药品, 2006, 8(6): 75.
- [3] 王玉明, 任兵兴, 马琴, 等. 摄食鱿鱼对小鼠脂质代谢的影响[J]. 中国海洋大学学报(自然科学版), 2009, 39(3): 409.
- [4] 王玉明, 杜磊, 任兵兴, 等. 摄食鱿鱼对人体血脂的影响[J]. 食品科学, 2011, 32(7): 286.
- [5] 王术娥. 罗非鱼营养、挥发性成分及质构特性研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2010.
- [6] 曾祯, 陈琳. 顶空固相微萃取气质联用分析伊犁翠雀花中挥发性成分[J]. 广州化学, 2017, 42(6): 37.
- [7] 王海蓝. 鸡味手指饼干的研制[J]. 江苏农业科学, 2014, 42(6): 245.
- [8] 乔立文, 杨新宇, 杨严俊. 热处理对于鸡蛋全蛋液功能性质的影响[J]. 食品工业科技, 2011(11): 134.
- [9] 高雪丽. 甘草曲奇饼干加工技术研究[J]. 许昌学院学报, 2016, 35(5): 97.
- [10] FAHLOUL D, TRYSTRAM G, DUQUENOY A, et al. Modelling heat and mass transfer in band oven biscuit baking [J]. LWT-Food Science and Technology, 1994, 27(2): 124.
- [11] 徐珍珍, 苏宇杰, 乔立文, 等. 蛋清蛋黄混合蛋液的功能性质及其在烘焙制品中的研究[J]. 食品工业科技, 2013, 34(17): 130.
- [12] GHASEMI-VARNAMKHAHI M, LOZANO J. Electronic nose as an innovative measurement system for the quality assurance and control of bakery products: A review [J]. Engineering in Agriculture Environment & Food, 2016, 9(4): 365.
- [13] 纪飞, 李静, 李臻峰, 等. 电子鼻在食品领域的应用[J]. 安徽农业科学, 2014(25): 8747.
- [14] 贾洪锋, 王鑫, 邓红, 等. 电子鼻在食品气味分析中的应用[J]. 粮油食品科技, 2013, 21(1): 38.
- [15] ZHANG Y Y. Effects of sugars in batter formula and baking conditions on 5-hydroxymethylfurfural and furfural formation in sponge cake models [J]. Food Research International, 2012, 49(1): 439.
- [16] SHU C K. Pyrazine formation from serine and threonine [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1999, 47(10): 4332.
- [17] MAEDA T, KIKUMA S, ARAKI T, et al. The effects of mixing stage and fermentation time on the quantity of flavor compounds and sensory intensity of flavor in white bread [J]. Food Science & Technology Research, 2009, 15(2): 117.
- [18] POZO-BAYÓN M A, RUÍZ-RODRÍGUEZ A, PERNIN K, et al. Influence of eggs on the aroma composition of a sponge cake and on the aroma release in model studies on flavored

- sponge cakes [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2007, 55(4): 1418.
- [19] LAMIA A A, BARBARA R, PIERRE G, et al. The fate of furfurals and other volatile markers during the baking process of a model cookie [J]. *Food Chemistry*, 2008, 111(3): 758.
- [20] JIN Y F, DENG Y, YUE J, et al. Significant improvements in the characterization of volatile compound profiles in squid using simultaneous distillation-extraction and GC × GC-TOFMS [J]. *CyTA-Journal of Food*, 2015, 13(3): 434.
- [21] HANSEN A, SCHIEBERLE P. Generation of aroma compounds during sourdough fermentation: Applied and fundamental aspects [J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2005, 16(1/3): 85.
- [22] RAO M R R, CHANDRASEKHARA N, RANGANATH K A. Trends in food science and technology: An official journal of the european federation of food science and technology (EFFoST) and the international union of food science and technology (IUFoST) [J]. *Trends in Food Science and Technology*, 1989, 16(1/3): 479.
- [23] KERMASHA S, GOETGHEBEUR M, DUMONT J, et al. Analyses of phenolic and furfural compounds in concentrated and non-concentrated apple juices [J]. *Food Research International*, 1995, 28(3): 245.
- [24] WHITFIELD F B. Effect of phospholipid on the formation of volatile heterocyclic compounds in heated aqueous solutions of amino acids and ribose [J]. *Journal of the Science of Food & Agriculture*, 1988, 42(3): 261.
- [25] BEAL A D, MOTTRAM D S. Compounds contributing to the characteristic aroma of malted barley [J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 1994, 42(12): 2880.
- [26] FALLICO B, ARENA E, ZAPPALÀ M. Role of oil in colour development and hydroxymethylfurfural formation [J]. *Food Chemistry*, 2003, 81(4): 569.



引用格式:傅宝尚,敖晓林,祁立波,等.“佛跳墙”高汤熬制过程中的营养与风味变化[J].轻工学报,2020,35(1):13-20.

中图分类号:TS254.9 文献标识码:A

DOI:10.12187/2020.01.002

文章编号:2096-1553(2020)01-0013-08

“佛跳墙”高汤熬制过程中的营养与风味变化

Nutritional and flavor changes during the boiling process of “Fotiaoqiang” soup-stock

傅宝尚,敖晓林,祁立波,王崇人,秦磊,胡琴

FU Baoshang, AO Xiaolin, QI Libo, WANG Chongren, QIN Lei, HU Qin

大连工业大学 国家海洋食品工程技术研究中心,辽宁 大连 116034

National Engineering Research Center of Seafood, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, China

关键词:

佛跳墙;高汤;
营养;风味

Key words:

Fotiaoqiang;
soup-stock;
nutrition; flavor

摘要:对不同熬制时间的“佛跳墙”高汤进行感官评定,并测定高汤中的蛋白质、脂肪、游离氨基酸和游离核苷酸的含量,以考察高汤熬制过程中营养与风味成分的变化。结果表明:当熬制到第10 h时,高汤的感官评分最高,为92分,此时高汤中的蛋白质和脂肪的质量分数也最高,分别为39.2%和40.9%;从高汤中共检测出21种游离氨基酸和6种游离核苷酸,高汤中呈鲜味的游离氨基酸和游离核苷酸的质量浓度相对稳定。

收稿日期:2019-08-02

基金项目:国家重点研发计划项目(2016YFD0400404)

作者简介:傅宝尚(1989—),男,辽宁省大连市人,大连工业大学助理工程师,主要研究方向为农(水)产品加工。

通信作者:祁立波(1974—),女,辽宁省大连市人,大连工业大学高级工程师,主要研究方向为农(水)产品加工。

Abstract: The sensory evaluation of “Fotiaoqiang” soup-stock was investigated at different boiling time. The contents of protein, lipid, free amino acid and free nucleotide were determined to discover the nutritional and flavor changes during soup-stock slow boiling. The results showed that the highest sensory evaluation score was 92 when the soup-stock boiling time was the 10 th hour with the highest protein and lipid concentration of 39.2% and 40.9% respectively. 21 kinds of free amino acid and 6 kinds of free nucleotide were detected in the soup-stock and the concentration of free amino acid and free nucleotide representing umami taste was relatively stable.

0 引言

“佛跳墙”原名“福寿全”，是中餐中著名的汤品，已有百年以上的悠久历史。关于“佛跳墙”命名的传说是：古代文人秀才品尝过此汤品之后，立刻赋诗赞美“坛启荤香飘四邻，佛闻弃禅跳墙来”，因此取名“佛跳墙”。制作“佛跳墙”的用料和烹调技巧非常繁杂，其中海珍（如鲍鱼、鱼唇、鱼肚、干贝等）品类较多^[1]。汤在烹调里通常被用作辅料，高汤也叫作鲜汤，可以细分为毛汤、奶汤和清汤，通常由厨师依据经验熬制，并将其使用于其他菜品的烹调中。其中，毛汤能够完善并柔和各种菜肴的味道，奶汤经常出现在高端宴会的奶汤类菜品里，清汤主要是用在汤菜类的烹调中。“佛跳墙”高汤熬制的材料与方法对其风味和营养起着决定性作用，其原材料主要挑选牛肉、猪肉、猪皮、猪蹄、鸡肉等，熬煮时原料的预处理、工具的筛选、火候和时间的把控等，都极为重要。高汤的熬制决定了最终产品的品质，是“佛跳墙”整个制作过程中最基本、最重要的部分，因而需要研究其加工工艺，以促进产品的工业化生产。

目前，高汤的生产受到广泛关注，其分支高汤类调味品业发展迅速，高汤类新型调味料受到人们的追捧，发展前景十分可观。现在，业界已有大量针对高汤成分和提取原料等方面的研究^[2]。早些年，在国外就已经有人通过实验，计算出了蘑菇高汤料中总氮量对蛋白质的换算系数为4.8，而肉类和海鲜类等高汤料中总氮量对蛋白质的换算系数为6.25^[3]。M. W. Taylor

等^[4]提取并分析了高汤中的5'-核苷，并利用液相色谱测定了其在高汤中的含量为37.5 ng/mg。S. O. Ajlouni 等^[5]从高汤中提取出3种可溶性糖（甘露醇、海藻糖和磷酸核糖），并利用高效液相色谱法测定了它们在高汤干物质中的占比分别为26.97%、3.14%和0.59%。

主成分分析法 PCA（principal component analysis）是将多个变量通过线性变换筛选出具有代表性的少数几个变量，从而更加简单地反映不同物质之间差异的一种多元统计分析方法，被广泛运用于分子动力学模拟、数学建模和数理分析中。Y. Xu 等^[6]利用主成分分析法对贮藏过程中影响大菱鲆新鲜度和腐败程度的潜在指标进行了评价，指出影响大菱鲆腐败程度的主要指标为挥发性盐基氮。S. Wang 等^[7]利用主成分分析法对来自不同产地的3种中华绒螯蟹3个可食用部位的风味品质进行研究发现，肌肉呈味核苷酸物质在阳澄湖蟹中最高，其次是崇明螃蟹和野生螃蟹。

鉴于此，本文拟以“佛跳墙”高汤为研究对象，在对不同熬制时间的高汤进行感官评定的同时，测定高汤中的蛋白质和脂肪的含量，采用主成分分析法对高汤中的游离氨基酸和游离核苷酸进行主成分分析，考察、分析高汤熬制过程中的营养和风味成分的变化，以期“佛跳墙”高汤的熬制和加工提供理论依据和参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料、试剂和仪器

1.1.1 实验材料 猪筒骨、猪蹄、猪皮、猪腱

肉、金华火腿片、牛腱肉、鸡架、鸡爪、鸭肉、干贝、桂圆肉、陈皮、白胡椒粒、桂皮、黄酒,均采购于大连长兴市场,贮存于 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰箱,备用。

1.1.2 实验试剂 CuSO_4 ,无水乙醇,硼酸,无水乙醚,天津市大茂化学试剂厂产; K_2SO_4 ,天津市光复科技发展有限公司产;氯仿,上海国药集团产; CH_3OH ,浓 H_2SO_4 , NaOH ,浓 HCl ,天津市科密欧化学试剂有限公司产。以上试剂均为分析纯。

1.1.3 实验仪器 PH-601型电热恒温干燥箱,上海跃进医疗器械厂产;C22-L86型电磁炉,九阳股份有限公司产;AB+5500+QTRAP型超高效液相色谱质谱联用仪,美国Sciex公司产;JJ200型电子天平,常熟市双杰测试仪器厂产;K9840型自动凯氏定氮仪,意大利VELP产;C100型真空包装机,莫迪维克包装设备(上海)有限公司产;SB-800DT型超生波清洗机,宁波新芝生物及科技股份有限公司产;LG1.5型真空冷冻干燥机,沈阳航天新阳速冻设备制造有限公司产。

1.2 实验方法

1.2.1 高汤的熬制 高汤的熬制工艺流程为:原料预处理→熬制→过滤。具体熬制步骤如下。

1)原料预处理:在锅中加入10 kg水,按照质量比为3:1,即物料总质量为3.3 kg(后述详细物料用量为该物料占物料总质量的百分比),称取猪筒骨34.2%,鸡架17.1%,鸭肉8.5%,鸡爪3.5%,猪蹄10.2%,猪皮3.5%,猪腱肉8.5%,牛腱肉8.5%,金华火腿片0.6%,干贝1.1%,黄酒3.5%,桂圆肉0.3%,陈皮0.1%,白胡椒粒0.2%,桂皮0.2%。其中,新鲜原料须洗净、切块后焯水。

2)熬制:将所有原料放入锅中,电磁炉功率调至120 W后开始熬制。

3)过滤:将熬制后的高汤晾凉,使用200目的筛子进行过滤。

1.2.2 最优熬制时间的确定 评分法是把样品的品质以数字的形式标度,通过感官参评人员打分,实现实验的目的。如果打分过程中出现评分粗糙的现象,需增加参评人员的数量^[8]。本实验感官评定小组由固定成员组成,参评人员6人,包括食品专业研究生、本科生。分别对熬制2 h,4 h,6 h,8 h,10 h,12 h,14 h的高汤取样,并进行感官评定,以确定最优的熬制时间。高汤感官评分标准见表1。

1.2.3 高汤的理化检测方法 蛋白质质量分数的测定:参照GB/T 5009.5—2010,采用凯氏定氮法^[9]。

表1 高汤感官评分标准

项目	特征	得分/分
颜色外观	颜色纯正均匀,乳白色正常,无沉淀和悬浮物,浮油少	16~20
	颜色较好,轻微偏浅,较均匀,沉淀、悬浮物和浮油较少	11~15
	颜色一般,偏离正常色泽较多,可见沉淀,悬浮物和浮油较多	6~10
	颜色不好,不均匀,偏透明,沉淀、悬浮物和浮油较多	0~5
香气	食用前,可闻到良好的肉香味	16~20
	具有较好的肉香味,少有不良气味	11~15
	愉悦风味较少,肉香味和主料特征味较淡,被某些不良风味所掩盖	6~10
	愉悦风味较少,具有较多的不良或不受欢迎的气味	0~5
滋味	味道鲜美,回味良好	16~20
	味道较鲜美,腥味较重,回味较好	11~15
	味道一般,腥味偏重,有不良风味、回味较差	6~10
	味道不好,回味不良的感觉强烈	0~5
质地	汤汁醇厚、顺滑、均匀,黏稠感较好	16~20
	汤汁较醇厚、顺滑,略微有颗粒感,黏稠度较好	11~15
	汤汁较稀,感觉不够醇厚,颗粒感较强,黏稠度一般	6~10
	汤汁不醇厚,颗粒感强烈,黏稠度差	0~5
整体	好,没有其他不悦的感官体验	16~20
	整体感觉较好,感官有轻微的不悦感	11~15
	整体感觉一般,感官存在一定的不悦感	6~10
	整体感觉较差,感官有较多并且明显的不悦感	0~5

脂肪质量分数的测定:参照 GB/T 5009.6—2003,采用索氏提取法^[10]。

游离氨基酸和游离核苷酸的测定:采用高效液相色谱法。量取 200 μL 高汤,加入 800 μL 去离子水中,于 80 $^{\circ}\text{C}$ 条件下震荡 1 min 后超声处理 5 min,于 14 000 r/min 条件下离心 10 min;将上清液稀释 5 倍,取 100 μL 稀释后的上清液,添加 100 μL 内标液,再加入 800 μL 氯仿甲醇混合溶液($V(\text{氯仿}):V(\text{甲醇})=2:1$),于 4 $^{\circ}\text{C}$ 条件下静置 10 min,再于 14 000 r/min 条件下离心 10 min;取 200 μL 上清液蒸干,再用 200 μL 上述氯仿甲醇混合溶液复溶,于 14 000 r/min 条件下离心 10 min,利用高效液相色谱进行游离氨基酸和游离核苷酸的检测。

1.2.4 高汤风味物质的主成分分析(PCA)法

利用 MetaboAnalyst 网站提供的主成分分析法,对“佛跳墙”高汤中的游离氨基酸和游离核苷酸进行主成分分析。

1.3 数据处理与分析

实验数据均采用 Microsoft Excel 2010 软件进行统计处理,采用 SPSS 16.0 软件进行分析处理,采用 Origin 8.5 软件进行图片处理。

2 结果与分析

2.1 最优熬制时间的选择结果

图 1 为不同熬制时间的高汤的感官评分结果。从图 1 可以看出,不同熬制时间的高汤的感官评分呈先增加后减少的趋势,且变化显著。熬制 2~10 h 内,高汤的感官评分不断升高,最高为 92 分,而熬制 10 h 后,高汤的感官评分略有下降,主要体现在高汤的颜色加深、有哈喇气味。这可能是因为,在 2~10 h 熬制过程中,原材料肉类等中的有用物质不断渗出浸入高汤中,随着有用物质(如蛋白质、脂肪等)逐渐降解,使得高汤熬制体系中发生美拉德反应、焦糖化反应等,从而生成高汤的风味物质^[11]。但过

长时间的熬制则可能会导致上述反应生成的副产物含量增加,如次黄嘌呤核苷酸长期加热水解生成次黄嘌呤,产生苦味^[12]。同时,有效的风味物质在过长时间的高温环境下,不断累积至过量或分解,可导致高汤的颜色加深^[13],高汤逐渐发黑、发苦,不愉悦气味逐渐增多,感官品质降低,导致感官参评人员对其接受度不高,从而使得感官评分变低。综上所述,选择 10 h 作为高汤最佳熬制时间较为合适。

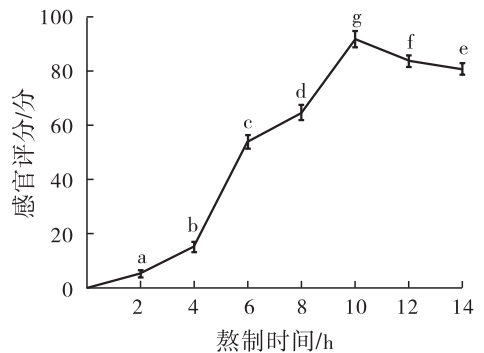


图 1 不同熬制时间的高汤的感官评分结果

Fig. 1 Sensory score results of soup-stock at different boiling time

2.2 高汤熬制过程中蛋白质质量分数的变化

高汤熬制过程中蛋白质质量分数的变化如图 2 所示。从图 2 可以看出,在高汤熬制的 2~10 h 内,随着熬制时间的增长,高汤中可溶性蛋白质的质量分数不断增加,最高为 39.2%,但 10 h 后高汤中可溶性蛋白质的质量分数呈现降低并趋于平稳的趋势。在熬制的 10 h 内,高汤中蛋白质质量分数的增加,可能是因为在高汤熬制过程中,原料中的鸭肉、猪腱肉、牛腱肉等富含蛋白质的肉类不断受热,肌纤维收缩并溶解,使得蛋白质不断溶出,从而导致高汤中蛋白质的质量分数不断增加^[14]。在 10 h 后,高汤中蛋白质的质量分数出现降低的趋势,这可能是部分蛋白质不断受热、分解、变性形成氨基酸所致^[15]。

2.3 高汤熬制过程中脂肪质量分数的变化

高汤熬制过程中脂肪质量分数的变化如图

3 所示. 由图 3 可以看出, 在高汤熬制的 2 ~ 10 h 内, 随着熬制时间的延长, 高汤中脂肪的质量分数不断增加, 最高为 40.9%, 但 10 h 后高汤中脂肪的质量分数呈现降低的趋势. 这可能是因为: 高汤熬制时使用了大量含脂肪的肉类做为原材料, 这些肉类在持续受热过程中, 其脂肪不断溶出到高汤中, 从而导致脂肪的质量分数不断增加; 后期由于长时间的高温作用和一定的外界条件, 漂浮在高汤最上层的脂肪发生氧化, 进而导致脂肪的质量分数稍有下降^[16].

2.4 高汤熬制过程中游离氨基酸质量浓度的主成分分析结果

图 4 和图 5 分别为高汤熬制过程中游离氨

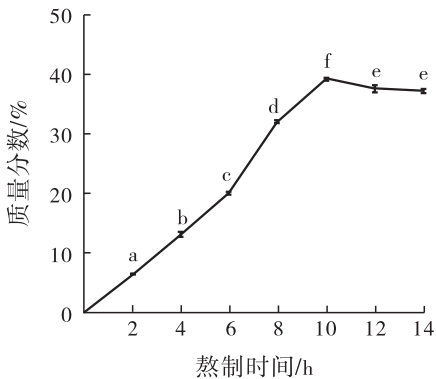


图 2 高汤熬制过程中蛋白质质量分数的变化

Fig. 2 Changes of protein mass fraction in soup-stock boiling process

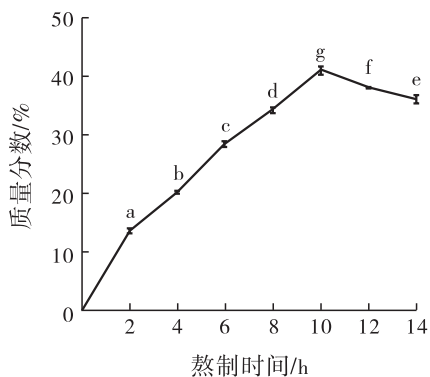


图 3 高汤熬制过程中脂肪质量分数的变化

Fig. 3 Changes of fat mass fraction in soup-stock boiling process

基酸质量浓度的得分图和载荷图, 从图 4 和图 5 可以看出, 随着高汤熬制时间的延长, 高汤中游离氨基酸的质量浓度存在明显变化. 表 2 为高汤熬制过程中游离氨基酸质量浓度的变化. 由

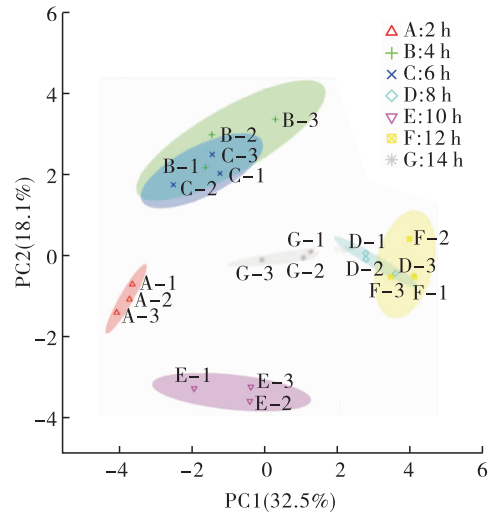


图 4 高汤熬制过程中游离氨基酸质量浓度的得分图

Fig. 4 Score chart of free amino acid concentration in soup-stock boiling process

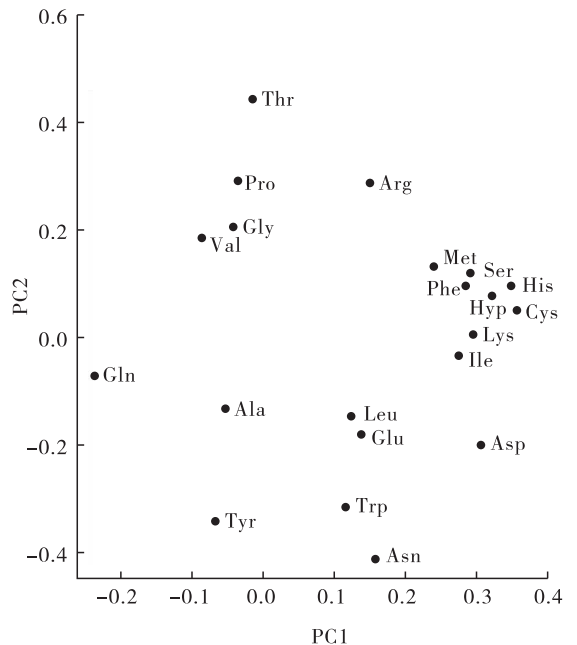


图 5 高汤熬制过程中

游离氨基酸质量浓度的载荷图

Fig. 5 Loading plot of free amino acids concentration in soup-stock boiling process

表2可知,从高汤中共检测到21种游离氨基酸,其中呈鲜味的游离氨基酸主要有谷氨酸和天冬氨酸^[17],在不同的熬制时间段,这两种游离氨基酸的总质量浓度分别占游离氨基酸总质量浓度的23%,22%,20%,23%,21%,23%和21%;呈甜味的游离氨基酸主要有甘氨酸、丙氨酸、丝氨酸、脯氨酸和羟脯氨酸^[18],在不同的熬制时间段,这5种游离氨基酸的总质量浓度分别占游离氨基酸总质量浓度的28%,29%,27%,28%,23%,24%和25%。呈鲜味的游离氨基酸和呈甜味的游离氨基酸的质量浓度在高汤中占有相对稳定的比例,这赋予高汤良好的风味。

2.5 高汤熬制过程中游离核苷酸质量浓度的主成分分析结果

图6和图7分别为高汤熬制过程中游离核苷酸质量浓度的得分图和载荷图。从图6和图

7可以看出,随着高汤熬制时间的延长,高汤中游离核苷酸的质量浓度存在明显变化。表3为高汤熬制过程中游离核苷酸质量浓度的变化。由表3可知,从高汤中共检测到6种游离核苷酸,其中呈鲜味的游离核苷酸主要有鸟嘌呤核苷酸和次黄嘌呤核苷酸^[19]。在不同的熬制时间段,这两种游离核苷酸的总质量浓度分别占游离核苷酸总质量浓度的18%,18%,13%,14%,10%,13%和16%。熬制“佛跳墙”高汤使用的原材料含有畜骨和禽骨,这些骨类物质中含有较多的鸟嘌呤核苷酸和次黄嘌呤核苷酸。在高汤熬制过程中,随着熬制时间的延长,鸟嘌呤核苷酸和次黄嘌呤核苷酸不断地溶入到高汤中,形成肌苷酸钠和鸟苷酸钠,这两种物质被称为“呈味核苷酸二钠”,赋予“佛跳墙”高汤特定的鲜味^[20]。

表2 高汤熬制过程中游离氨基酸质量浓度变化

Table 2 Changes of free amino acids concentration in soup-stock boiling process $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$

游离氨基酸名称	熬制时间/h						
	2	4	6	8	10	12	14
赖氨酸	281.63 ± 22.37 ^{ab}	318.43 ± 18.69 ^b	291.97 ± 13.73 ^{ab}	319.83 ± 9.68 ^c	304.37 ± 0.31 ^{bc}	266.53 ± 15.42 ^a	300.13 ± 11.42 ^{ab}
精氨酸	849.87 ± 29.25 ^b	1 011.33 ± 13.05 ^d	936.87 ± 15.44 ^c	733.70 ± 52.06 ^a	784.50 ± 30.44 ^a	857.20 ± 39.71 ^b	765.13 ± 36.22 ^a
组氨酸	162.50 ± 11.11 ^b	173.13 ± 8.51 ^b	171.17 ± 1.29 ^b	224.33 ± 19.35 ^d	133.70 ± 4.64 ^a	210.50 ± 0.70 ^d	191.63 ± 2.56 ^c
谷氨酸	186.17 ± 4.35 ^f	51.21 ± 1.64 ^e	25.48 ± 1.33 ^{bc}	29.94 ± 2.65 ^d	27.79 ± 2.79 ^{cd}	22.15 ± 1.08 ^b	15.47 ± 1.05 ^a
苯丙氨酸	117.13 ± 3.40 ^{abc}	109.10 ± 7.05 ^{ab}	139.43 ± 4.80 ^d	121.30 ± 14.63 ^{bc}	106.47 ± 5.05 ^a	120.30 ± 4.10 ^{bc}	123.70 ± 1.99 ^c
色氨酸	20.98 ± 1.84 ^d	15.26 ± 2.18 ^{bc}	9.76 ± 1.64 ^a	12.15 ± 1.82 ^{ab}	22.87 ± 2.22 ^d	23.80 ± 3.71 ^d	16.84 ± 1.07 ^c
异亮氨酸	18.13 ± 6.00 ^a	30.12 ± 3.52 ^{bc}	33.62 ± 0.78 ^{bc}	52.60 ± 2.23 ^e	35.58 ± 4.45 ^{cd}	28.98 ± 1.79 ^b	41.33 ± 1.23 ^d
亮氨酸	186.63 ± 17.37 ^c	143.30 ± 11.03 ^b	127.57 ± 7.81 ^a	187.97 ± 6.23 ^c	146.27 ± 7.57 ^b	119.07 ± 5.05 ^a	143.57 ± 16.92 ^b
酪氨酸	66.12 ± 4.31 ^c	62.05 ± 3.24 ^{bc}	26.58 ± 7.24 ^a	57.24 ± 4.26 ^b	125.60 ± 0.26 ^d	23.67 ± 3.60 ^a	63.92 ± 4.79 ^{bc}
甲硫氨酸	21.09 ± 1.18 ^a	43.56 ± 6.08 ^c	58.92 ± 7.38 ^d	58.82 ± 5.28 ^d	42.20 ± 2.09 ^c	42.17 ± 1.15 ^c	31.48 ± 4.97 ^b
缬氨酸	40.04 ± 5.95 ^b	25.63 ± 7.87 ^a	38.02 ± 2.99 ^b	25.32 ± 9.88 ^a	19.39 ± 5.34 ^a	23.65 ± 4.71 ^a	28.78 ± 4.36 ^{ab}
脯氨酸	46.69 ± 10.03 ^b	98.58 ± 19.08 ^d	40.28 ± 7.69 ^b	67.53 ± 10.58 ^c	22.62 ± 2.54 ^a	10.65 ± 5.35 ^a	41.92 ± 2.18 ^b
苏氨酸	124.23 ± 4.75 ^d	151.40 ± 6.98 ^e	121.47 ± 1.76 ^d	100.83 ± 0.95 ^c	83.64 ± 2.07 ^a	92.92 ± 2.44 ^b	102.83 ± 2.84 ^c
半胱氨酸	8.48 ± 0.06 ^{ab}	8.73 ± 0.04 ^c	9.03 ± 0.03 ^d	8.53 ± 0.03 ^{abc}	8.37 ± 0.02 ^a	8.62 ± 0.08 ^{bc}	8.67 ± 0.27 ^{bc}
天冬酰胺	82.79 ± 3.79 ^d	60.86 ± 3.77 ^b	53.85 ± 1.20 ^a	69.06 ± 2.64 ^c	83.43 ± 2.02 ^d	69.38 ± 4.01 ^c	66.46 ± 0.44 ^c
天冬氨酸	144.33 ± 2.11 ^b	112.83 ± 9.99 ^a	118.07 ± 8.43 ^a	164.63 ± 3.10 ^c	143.87 ± 1.97 ^b	174.94 ± 5.06 ^d	119.30 ± 4.44 ^a
甘氨酸	774.00 ± 40.05 ^c	618.53 ± 22.24 ^d	580.77 ± 6.23 ^c	566.93 ± 8.03 ^c	436.33 ± 20.94 ^a	484.20 ± 15.94 ^b	497.47 ± 11.14 ^b
谷氨酰胺	953.03 ± 25.63 ^e	564.87 ± 18.86 ^a	687.77 ± 37.88 ^{bc}	782.77 ± 4.25 ^d	630.80 ± 37.24 ^b	695.80 ± 21.13 ^c	650.40 ± 19.49 ^b
丙氨酸	264.20 ± 5.86 ^d	192.40 ± 15.42 ^b	211.67 ± 4.28 ^{bc}	235.27 ± 14.00 ^c	207.97 ± 1.50 ^b	143.10 ± 32.19 ^a	165.30 ± 4.23 ^a
丝氨酸	195.10 ± 3.70 ^c	215.20 ± 19.47 ^d	154.67 ± 4.28 ^{ab}	236.27 ± 9.75 ^c	140.63 ± 9.83 ^a	214.67 ± 6.76 ^d	160.83 ± 7.69 ^b
羟脯氨酸	51.79 ± 1.23 ^b	57.71 ± 0.73 ^c	46.54 ± 0.72 ^a	57.16 ± 1.61 ^c	43.67 ± 3.20 ^a	63.50 ± 2.33 ^d	64.33 ± 1.83 ^d
鲜味氨基酸	1 097.37 ± 27.74 ^c	677.70 ± 28.85 ^a	805.83 ± 46.31 ^b	947.40 ± 7.35 ^d	774.67 ± 39.21 ^b	870.77 ± 26.19 ^c	769.70 ± 23.93 ^b
甜味氨基酸	1 331.79 ± 60.88 ^c	1 182.42 ± 76.93 ^d	1 033.93 ± 23.20 ^c	1 163.15 ± 43.97 ^d	851.22 ± 38.01 ^a	916.12 ± 62.56 ^b	929.85 ± 27.07 ^b
苦味氨基酸	1 743.04 ± 101.50 ^b	1 888.35 ± 75.15 ^c	1 774.99 ± 55.71 ^b	1 734.45 ± 120.10 ^b	1 678.47 ± 60.28 ^a	1 673.70 ± 78.80 ^a	1 675.03 ± 80.56 ^a

注:肩标小写字母不同表示数值之间具有显著性差异($P < 0.05$),下同

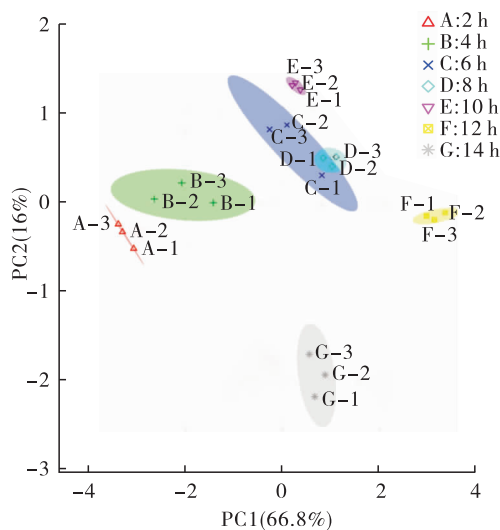


图6 高汤熬制过程中游离核苷酸质量浓度的得分图

Fig. 6 Score plot of free nucleotides concentration in soup-stock boiling process

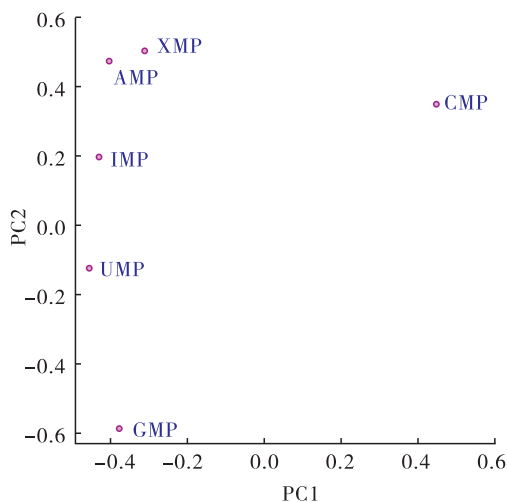


图7 高汤熬制过程中游离核苷酸质量浓度的载荷图

Fig. 7 Loading plot of free nucleotides concentration in soup-stock boiling process

3 结论

本文以“佛跳墙”高汤为研究对象,通过感官评定及对高汤中的蛋白质、脂肪、游离氨基酸和游离核苷酸含量的测定,考察了“佛跳墙”高汤熬制过程中的营养与风味成分变化.结果表明:当熬制到第10 h时,高汤的感官评分最高,为92分,此时高汤中的蛋白质和脂肪的质量分数也最高,分别为39.2%和40.9%;从高汤中共检测出21种游离氨基酸,包括2种呈鲜味氨

基酸(谷氨酸和天冬氨酸)和5种呈甜味氨基酸(甘氨酸、丙氨酸、丝氨酸、脯氨酸和羟脯氨酸),以及6种游离核苷酸(其中鸟嘌呤核苷酸和次黄嘌呤核苷酸为呈鲜味核苷酸),且高汤中呈鲜味的游离氨基酸和游离核苷酸的质量浓度相对稳定.

“佛跳墙”是中华传统菜中的著名汤品,本研究对其高汤熬制过程中的营养物质和风味物质进行了数据化分析,将有助于该类菜品的产业化及其生产的规模化、标准化.

表3 高汤熬制过程中游离核苷酸质量浓度的变化

Table 3 Changes of free nucleotides concentration in soup-stock boiling process $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$

游离核苷酸名称	熬制时间/h						
	2	4	6	8	10	12	14
鸟嘌呤核苷酸	24.87 ± 1.35 ^c	31.05 ± 0.77 ^d	21.38 ± 0.89 ^b	21.43 ± 1.64 ^b	18.53 ± 0.21 ^a	19.78 ± 0.62 ^{ab}	41.35 ± 1.29 ^c
次黄嘌呤核苷酸	125.77 ± 13.34 ^{de}	156.03 ± 11.78 ^f	136.97 ± 11.75 ^e	94.90 ± 14.66 ^{bc}	84.50 ± 3.69 ^b	109.47 ± 5.82 ^{cd}	48.75 ± 0.96 ^a
黄嘌呤核苷酸	18.78 ± 0.86 ^a	20.18 ± 0.11 ^a	22.65 ± 0.34 ^b	33.34 ± 1.41 ^d	31.94 ± 0.60 ^d	29.57 ± 0.51 ^c	21.81 ± 1.06 ^b
腺嘌呤核苷酸	615.57 ± 59.95 ^{bc}	760.30 ± 53.62 ^d	904.10 ± 50.65 ^e	551.47 ± 14.02 ^b	823.77 ± 12.39 ^d	641.00 ± 29.19 ^c	381.00 ± 28.61 ^a
尿嘧啶核苷酸	23.30 ± 1.26 ^c	18.62 ± 0.51 ^a	24.48 ± 0.55 ^c	23.87 ± 2.31 ^c	19.37 ± 0.37 ^{ab}	23.99 ± 3.25 ^c	22.01 ± 1.90 ^{bc}
胞嘧啶核苷酸	10.61 ± 0.41 ^a	25.03 ± 3.70 ^b	51.60 ± 5.02 ^e	53.65 ± 3.14 ^e	43.55 ± 1.23 ^d	103.77 ± 1.56 ^f	35.68 ± 3.00 ^c
鸟嘌呤核苷酸 + 次黄嘌呤核苷酸	150.64 ± 14.69 ^d	187.08 ± 12.55 ^e	158.35 ± 12.64 ^d	116.33 ± 16.30 ^{bc}	106.08 ± 3.90 ^{ab}	129.24 ± 6.44 ^c	90.10 ± 2.25 ^a

参考文献:

- [1] 茅伯铭. 福建名菜佛跳墙[J]. 四川烹饪, 2002(6):35.
- [2] 杨铭铎, 沈春燕, 张根生. 高汤的研发现状及其发展趋势[J]. 扬州大学烹饪学报, 2006, 23(4):23.
- [3] CHANG E B T, HAYES W A, CHANG S T, et al. The biology and cultivation of edible mushrooms [M]. Pittsburgh: Academic Press, 1978:137.
- [4] TAYLOR M W, HERSHEY H V, LEVINE R A, et al. Improved method of resolving nucleotides by reversed-phase high-performance liquid chromatography [J]. J Chromatogr, 1981, 219(1): 133.
- [5] AJLOUNI S O, BEELMAN R B, THOMPSON D B, et al. Changes in soluble sugars in various tissues of cultivated mushrooms, *Agaricus bisporus*, during postharvest storage [J]. Developments in Food Science, 1995, 37(6):1865.
- [6] XU Y X, LIU Y, JIANG C C, et al. Determination of volatile compounds in turbot (*Psetta maxima*) during refrigerated storage by head-space solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2014, 94(12):2464.
- [7] WANG S, HE Y, WANG Y, et al. Comparison of flavour qualities of three sourced *Eriocheir sinensis* [J]. Food Chemistry, 2015, 200:24.
- [8] 马永强. 食品感官检验[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009: 108 - 183.
- [9] 中国国家标准化管理委员会. 食品安全国家标准 食品中蛋白质的测定: GB/5009. 5—2010[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
- [10] 中国国家标准化管理委员会. 食品中脂肪的测定方法: GB/T5009. 6—2003[S]. 北京: 中国标准出版社, 2003.
- [11] 李向高, 郑毅男. 红参加工中梅拉德反应及其产物的研究[J]. 吉林农业大学学报, 1997, 24(4):274.
- [12] 瞿明勇. 排骨汤和鸡汤的烹制工艺及营养特性[D]. 武汉: 华中农业大学, 2008.
- [13] 项雷文, 汪惠勤, 陆华珍, 等. 板蓝根热加工过程中氨基酸组分分析[J]. 氨基酸和生物资源, 2007, 29(3):57.
- [14] 孙承锋, 周楠, 朱亮, 等. 卤猪肉加工过程中游离脂肪酸、游离氨基酸及核苷酸变化分析[J]. 现代食品科技, 2016, 32(6):200.
- [15] 赵双娟. 卤鸭滋味物质在加工和储藏过程中的变化研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2012.
- [16] 张静妍. 牛骨汤与排骨藕汤常压及高压炖制工艺研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2014.
- [17] 李学鹏, 谢晓霞, 朱文慧, 等. 食品中鲜味物质及鲜味肽的研究进展[J]. 食品工业科技, 2018, 39(22):319.
- [18] 黄梅桂, 余龙霞, 赵静雯, 等. 甜面酱中氨基酸营养价值及甜味分析[J]. 中国调味品, 2017, 42(7):11.
- [19] 刘源, 王文利, 张丹妮. 食品鲜味研究进展[J]. 中国食品学报, 2017, 17(9):1.
- [20] 魏卓. I+G 结晶过程在线浓度检测及工艺改进探讨[D]. 广州: 华南理工大学, 2016.



引用格式:杨旭,张志平,王光路,等. 脱脂米糠联产丁醇、植酸盐、米糠蛋白和米糠膳食纤维工艺的研究[J]. 轻工学报,2020,35(1):21-27.

中图分类号:TS210.9 文献标识码:A

DOI:10.12187/2020.01.003

文章编号:2096-1553(2020)01-0021-07

脱脂米糠联产丁醇、植酸盐、米糠蛋白和米糠膳食纤维工艺的研究

Study on co-production of butanol, phytate, rice bran protein and rice bran dietary fiber with defatted rice bran

杨旭^{1,2}, 张志平^{1,2}, 王光路^{1,2}, 宋丽丽^{1,2}, 张靖楠^{1,2}
YANG Xu^{1,2}, ZHANG Zhiping^{1,2}, WANG Guanglu^{1,2}, SONG Lili^{1,2},
ZHANG Jingnan^{1,2}

1. 郑州轻工业大学 食品与生物工程学院, 河南 郑州 450001;

2. 郑州市代谢工程和系统生物学重点实验室, 河南 郑州 450001

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

2. Zhengzhou Key Laboratory of Metabolic Engineering and Systems Biology, Zhengzhou 450001, China

关键词:

脱脂米糠; 丁醇;
植酸盐; 米糠蛋白;
米糠膳食纤维

Key words:

defatted rice bran
(DRB); butanol;
phytate; rice bran
protein; rice bran
dietary fiber

摘要:通过高温 α -淀粉酶液化、液态发酵、酸浸、碱性蛋白酶酶解、喷雾干燥等工艺操作,以脱脂米糠(DRB)为原料联产丁醇、植酸盐、米糠蛋白和米糠膳食纤维,研究DRB综合利用过程的工艺条件和所制备产品的理化性质。结果表明:适宜DRB综合利用的工艺流程顺序为DRB高温液化发酵产丁醇、分离植酸盐、提取米糠蛋白和米糠膳食纤维。所得产物中,丁醇在发酵液中的质量浓度达14.03 g/L;植酸盐为白色粉末,提取率6.20%, P_2O_5 含量达到39.77%,符合中国药典药用植酸盐标准;米糠蛋白提取率12.11%,氨基酸总含量达63.32%,必需氨基酸组成与鸡蛋蛋白相当,过敏性低,适合用作儿童食品的添加蛋白;米糠膳食纤维提取率25.00%,膳食纤维纯度72.00%,可作为功能食品添加剂添加到各类保健食品中。

收稿日期:2019-07-03

基金项目:郑州轻工业大学博士启动科研基金项目(0123-13501050066);郑州轻工业大学2018众创空间孵化项目(0123/13306000016)

作者简介:杨旭(1982—),男,河南省信阳市人,郑州轻工业大学讲师,博士,主要研究方向为食品生物技术。

Abstract: Defatted rice bran was taken as material, by high temperature alpha amylase liquefaction, liquid fermentation, acid leaching, alkaline protease hydrolysis and spray drying process, the butanol, phytate, rice bran protein and rice bran dietary fiber were co-produced. The process conditions and physicochemical properties of the products were studied. The results showed that the extraction sequence suitable for defatted rice bran was DRB liquefaction at high temperature, butanol fermentation, phytate, extract rice bran protein and rice bran dietary fiber separation. The mass concentration of butanol in the fermentation broth was up to 14.03 g/L. The extraction rate of phytate was 6.20%, while the content of P_2O_5 was 39.77%, which fully met the standard of Chinese Pharmacopoeia. The extraction rate of rice bran protein was 12.11%, while the content of total amino acids was 63.32%. The composition of essential amino acids was comparable to that of egg protein, which had low allergy and was suitable for use in children's food. The extraction rate of rice bran dietary fiber was 25.00%, while the content of dietary fiber was 72.00%, which could be added to various health foods as functional food additives.

0 引言

脱脂米糠 DRB (defatted rice bran) 又称米糠粕, 是生产米糠油的副产品。脱脂过程使米糠中的脂肪酶失去活性, 同时有效杀灭了米糠中的真菌、细菌等微生物, 使得米糠可以稳定保存。当前绝大部分 DRB 被用作饲料原料, 经济价值较低。为了提高 DRB 的经济价值, 已有研究者尝试以米糠为原料, 陆续开发出米糠油、米糠蛋白、米糠营养素 SRBN (rice bran nutrients)、米糠营养纤维 RBNF (rice bran nutrient fiber) 等功能食品^[1-2]。

由于石化工业的发展, 化学法生产丁醇成为主流工艺, 但是, 随着石化能源的日趋减少和环境保护的需要, 生物发酵法生产丁醇日益受到重视^[3]。目前的研究主要是以玉米、木薯、DRB 等淀粉质原料, 或者秸秆、玉米芯等木质纤维素原料, 在厌氧条件下发酵得到丁醇等产物^[4-5]。DRB 中含有约 30% ~ 40% (如无特指, 文中百分数均为质量分数) 的淀粉、少量水溶性的蛋白质和无机盐, 其对发酵产业广泛使用的淀粉质原料 (尤其是可食用淀粉质) 和其他营养元素具有很强的替代性。发酵培养基中, 氮源和无机盐的使用成本约占到发酵成本的 38%, 采用廉价替代品可大幅降低发酵成本^[6]。因此, 开发合理的工艺将米糠中的淀粉类营养成分进行发酵, 生产高

附加值产品丁醇, 既可以降低发酵成本, 同时又避免了资源的浪费。研究表明, DRB 是提取植酸盐 (或称为菲汀) 的最佳原料^[5]。而植酸盐被广泛应用于医药、食品、印刷和油脂工业, 同时也是目前工业化生产植酸或者肌醇的理想原料^[7-8]。DRB 中含有约 12% ~ 20% 的低过敏性米糠蛋白^[9], 低过敏性米糠蛋白易与植酸、碳水化合物等结合在一起^[10], 阻碍蛋白的消化吸收, 故宜将其从 DRB 中分离、提取出来, 以提高米糠蛋白的利用价值。目前, 世界各国将膳食纤维产品作为癌症、糖尿病等患者的主要功能食物^[11], 部分面制品中也添加了适量的膳食纤维^[12]。DRB 中富含纤维素与半纤维素, 是制造米糠膳食纤维的良好原料。有研究指出, 米糠膳食纤维中 90% 以上为不溶性纤维^[13], 具有极强的亲水性、亲油性和金属离子吸附性^[14], 该理化性质对人体健康大有裨益。

为了弥补单一提取米糠相关产品的不足, 本文以 DRB 为原料, 研究通过 DRB 多梯度综合转化开发丁醇、植酸盐、米糠蛋白和米糠膳食纤维等高附加值化学品的可行性, 并对整个综合利用过程进行物料衡算, 以期进一步提高 DRB 的综合利用程度。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

DRB 原料 (相关指标检测显示其含水分

13.55%,蛋白质 13.00%,总糖 37.32%,灰分 8.02%),购买于郑州桑园饲料批发市场;液化酶(100 000 U/mL)、糖化酶(100 000 U/mL),诺维信(中国)生物技术有限公司产;碱性蛋白酶,杰能科(中国)生物工程有限公司产;各种分析纯化学试剂,国药集团化学试剂有限公司产.

丙酮丁醇梭菌(*Clostridium acetobutylicum*),由郑州轻工业大学食品与生物工程学院保存.

1.2 仪器与设备

LDZF-30KB-Ⅲ型高压灭菌锅,上海申安医疗器械厂产;YQX型厌氧培养箱,上海跃进医疗器械有限公司产;TDL-5-A型高速台式离心机,上海安亭科学仪器厂产;CFO80-S型真空干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司产;SY-6000型小型喷雾干燥机,南京比朗仪器有限公司产;Agilent 1260型高效液相色谱仪,美国安捷伦科技公司产;GC7980型气相色谱仪,上海天美科学仪器有限公司产.

1.3 方法

1.3.1 工艺流程与操作方法 DRB综合利用工艺流程如图1所示.

DRB高温液化:将DRB和水按照质量比

1:5混合均匀后,加入1%(以DRB质量计)的高温 α -淀粉酶,在90℃恒温水浴锅中液化2h,冷却后离心(3000 r/min,10 min),上清液直接用于发酵产丁醇,沉淀用于提取植酸盐、米糠蛋白和米糠膳食纤维.

发酵产丁醇:培养基为DRB高温液化后的离心上清液,其中,总糖含量为7.36%.丙酮丁醇梭菌种子活化时间24h,接种量7%,厌氧发酵温度38℃,发酵周期72h.发酵过程中定时取样测定pH值、溶剂(乙醇、丙酮和丁醇)质量浓度和总糖质量分数.

分离提取植酸盐、米糠蛋白和米糠膳食纤维:将DRB高温液化后的离心沉淀加入5倍质量的水,调节其pH值至3.9~4.0,在60℃温度下搅拌反应5.0h,过滤得到滤饼A.用水清洗滤饼A后过滤,将两次上清液合并,用10%Ca(OH)₂溶液调节pH值至4.5后,用10%氨水调节pH值至9.0,过滤,再将得到的滤饼用水冲洗3次后烘干,即得植酸盐样品.加入滤饼A 5倍质量的水,调节pH值至5.0,加入适量糖化酶,于60℃条件下糖化2h,过滤,即得滤饼B.加入滤饼B 5倍质量的水,调节pH值至9.0,加入适量碱性蛋白酶,于60℃条件下酶解2h,离心,得到滤饼C和滤液C.加入滤饼C 4倍

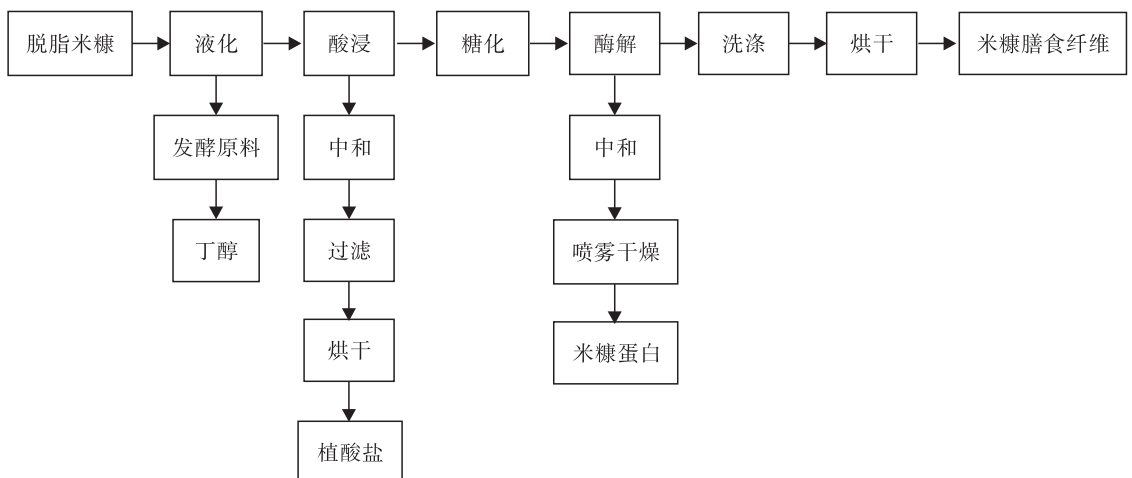


图1 DRB综合利用工艺流程图

Fig. 1 Flow chart of DRB comprehensive utilization process

质量的95%乙醇溶液(加热到60℃),常温静置1h,过滤,用水清洗滤饼后烘干,即得米糠膳食纤维样品.调节滤液C的pH值至7.0,减压浓缩后喷雾干燥,即得米糠蛋白样品.其中,喷雾干燥条件:进口温度165℃,进风频率52.0 Hz,出口温度80~85℃,进料频率40.0 Hz,喷雾器频率90.0 Hz.过程中保持温度恒定,防止出现潮粉和结块现象.

1.3.2 蛋白质和氨基酸组成分析 蛋白质含量测定按照国标《食品中蛋白质的测定》(GB/T 5009.5—2003)^[15]进行.

氨基酸组成分析按照国标《饲料中氨基酸的测定》(GB/T 18246—2000)^[16]进行.

1.3.3 溶剂(乙醇、丙酮和丁醇)质量浓度的测定 在气相色谱仪上,采用气相色谱法测定溶剂的质量浓度.采用毛细管色谱柱,进样口温度220℃,FID温度230℃,柱箱温度70℃,进样量1 μL. H₂流速30 mL/min,空气流速300 mL/min,内标物为异丁醇.

1.3.4 米糠膳食纤维和植酸盐含量测定 米糠膳食纤维含量测定按照国标《食品中膳食纤维的测定》(GB/T 5009.88—2008)^[17]进行.

植酸盐含量测定:目前有关植酸盐含量的检测没有统一的标准,由于植酸的收率直接受到磷含量的影响,所以衡量植酸盐的关键指标便是磷含量.植酸盐中的磷含量通常以P₂O₅的含量来表示.

2 结果与分析

2.1 发酵产丁醇结果分析

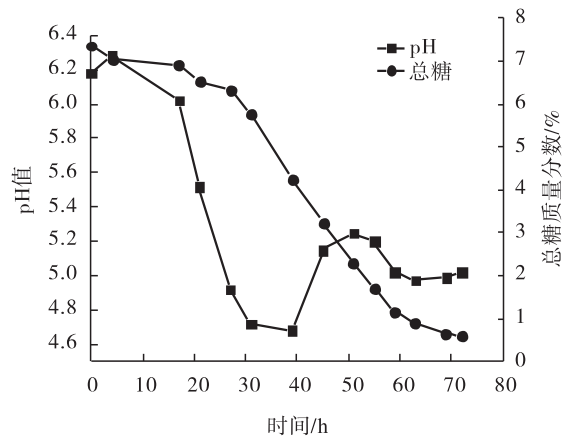
本文以DRB液化上清液为原料发酵产丁醇,因为DRB液化上清液中的蛋白质与其分解物可起到缓冲pH的作用,所以直接采用自然pH进行发酵.

发酵产丁醇过程见图2.由图2a)可以看出,DRB液化上清液的初始pH值为6.18,总糖

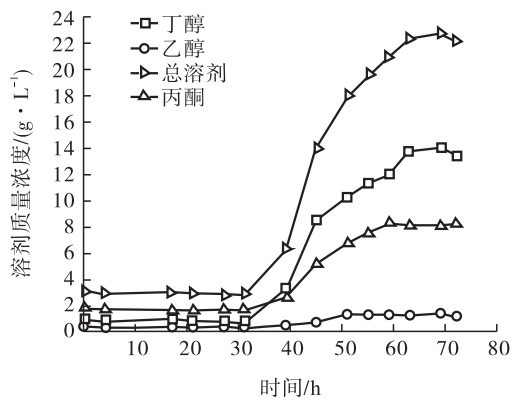
质量分数为7.36%.在40h内pH值急剧下降到最低点,为4.68,这一阶段是发酵代谢途径的大量产酸期,总糖被消耗产生有机酸(丁酸、乙酸等),几乎没有溶剂生成(见图2b)).由图2还可以看出,40h后进入产溶剂阶段,pH值上升,基本维持在5.30~6.00之间,有机酸转化为溶剂,且溶剂的产生速度较快.发酵69h时,溶剂的质量浓度达到最大值,丙酮、乙醇、丁醇和总溶剂的质量浓度分别为7.11 g/L, 1.48 g/L, 14.03 g/L和22.62 g/L,此时总糖质量分数降低至0.64%,总糖利用率达到91.30%.

2.2 植酸盐的提取结果分析

DRB中植酸含量高,易与蛋白质结合影响蛋白质的溶出,并且,DRB中的色素与蛋白提取



a) pH值和总糖的变化



b) 溶剂的生成

图2 发酵产丁醇过程

Fig. 2 Fermentation process of butanol

过程中的褐变反应均会影响米糠蛋白等的色泽^[18]. 本文工艺中采用了提前分离植酸盐的方法,能够在很大程度上解决上述两方面的问题^[19]. 本文所得的植酸盐、米糠膳食纤维和米糠蛋白样品的外观如图3所示. 由图3可以看出,植酸盐样品为白色粉末,米糠膳食纤维样品为金黄色颗粒,米糠蛋白样品为微黄色粉末. 这表明按照本文描述的方法进行加工,过程中未发生严重的颜色反应,所得样品的品相较好.

另一方面,常规的植酸盐提取工艺一般直接采用酸浸法. 在酸性条件下,DRB中的可溶性淀粉等杂质会随着植酸盐一起浸出,从而影响产品的纯度和质量^[20]. 本文工艺中,高温 α -淀粉酶的作用导致大量淀粉水解,既可增加后续植酸盐的浸出率,又可提高产品的纯度. 植酸盐相关国家标准和本文植酸盐样品指标见表1. 由表1可知,本文提取的植酸盐样品中, P_2O_5 含量达到39.77%,完全符合中国药典药用植酸盐标准.

2.3 米糠蛋白的提取结果分析

DRB和米糠蛋白中的氨基酸组成见表2. 由表2可知,DRB中氨基酸的总含量为13.00%,

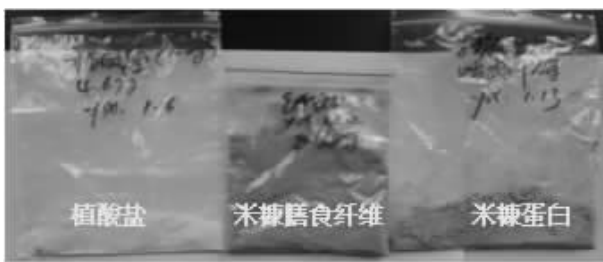


图3 植酸盐、米糠膳食纤维和米糠蛋白样品的外观

Fig. 3 The appearance of phytate, rice bran dietary fiber and rice bran protein sample

表1 植酸盐相关国家标准和本文植酸盐样品指标
Table 1 The national standard of phytate and the index of the sample in this article

物质	指标		
	外观	P_2O_5 /%	水分/%
药用植酸盐(中国药典)	白色粉末	≥ 34	< 18
植酸盐(本文产品)	白色粉末	39.77	9.70

而米糠蛋白样品中的氨基酸得到了有效浓缩,其总含量达到63.32%.

米糠蛋白中的必需氨基酸组成见表3. 由表3可知,本文提取的米糠蛋白样品中的必需氨基酸组成符合FAO/WHO(由联合国粮食和农业组织(FAO)和联合国世界卫生组织(WHO)共同创建)推荐模式中2~5岁儿童的需求^[21],同时也与鸡蛋蛋白中的氨基酸组成基本相当. 米糠蛋白是已知的谷物蛋白中过敏性最低的蛋白质^[22],其消化率在90%以上,因此,米糠蛋白非常适合添加到儿童食品中.

2.4 米糠膳食纤维的提取结果分析

跟酸碱法提取工艺相比,酶法提取膳食纤维得率较高,且膳食纤维产品的持水力、持油力

表2 DRB和米糠蛋白中的氨基酸组成

Table 2 Amino acid composition in defatted rice bran and rice bran protein %

氨基酸名称	含量		氨基酸名称	含量	
	DRB	米糠蛋白		DRB	米糠蛋白
天冬氨酸	1.35	5.84	异亮氨酸	0.51	2.66
苏氨酸	0.54	2.59	亮氨酸	1.05	5.26
丝氨酸	0.62	3.03	酪氨酸	0.24	3.16
谷氨酸	2.28	10.36	苯丙氨酸	0.74	3.40
甘氨酸	0.77	3.50	赖氨酸	0.72	3.32
丙氨酸	0.90	4.22	组氨酸	0.46	2.10
胱氨酸	0.15	0.47	精氨酸	1.08	5.68
缬氨酸	0.80	3.78	脯氨酸	0.57	2.72
蛋氨酸	0.22	1.23	总和	13.00	63.32

表3 米糠蛋白中的必需氨基酸组成

Table 3 Essential amino acid composition in rice bran protein g/(100 g)

必需氨基酸名称	FAO/WHO 推荐模式			米糠蛋白	鸡蛋蛋白
	成人	婴儿	2~5岁儿童		
亮氨酸	7.0	9.3	6.6	8.31	9.3
赖氨酸	5.5	6.6	5.8	5.24	5.6
缬氨酸	5.0	5.5	3.5	5.97	6.8
苏氨酸	4.0	4.3	4.3	4.09	5.2
色氨酸	1.0	1.7	1.1	1.32	1.6
异亮氨酸	4.0	4.6	2.8	4.20	5.0
胱氨酸+蛋氨酸	> 3.5	4.2	2.5	2.68	6.3
苯丙氨酸+酪氨酸	> 6.0	7.2	6.3	10.36	5.6

和膨胀力均得到了提高^[23]. 经过液化酶、糖化酶和碱性蛋白酶的作用, 本文提取的米糠膳食纤维纯度达到了 72.00%, 可作为功能食品添加剂添加到各类保健食品当中.

2.5 物料衡算结果

为了计算原料的消耗量以及各种中间产物、副产物和最终产物的产量, 明晰生产过程中各个阶段的组成与消耗, 进而为其他工艺和设备计算打下基础, 本文通过物料衡算对工艺参数进行数据统计, 进一步梳理 DRB 的综合利用过程, 结果如图 4 所示. 由图 4 可以看出, 适宜 DRB 综合利用的工艺流程顺序为 DRB 高温液化发酵产丁醇、分离植酸盐、提取米糠蛋白和米糠膳食纤维; 所得产物中, 溶剂总质量浓度达 22.62 g/L, 米糠蛋白提取率为 12.11%, 米糠膳食纤维提取率为 25.00%, 植酸盐提取率为 6.20%. 本实验的整个工艺流程极大地提高了 DRB 的综合利用程度和经济价值.

3 结论

本文通过不同生产工艺的组合, 对 DRB 综合利用联产得到了丁醇、植酸盐、米糠蛋白和米

糠膳食纤维, 并对工艺流程的可行性和提取产物的性能进行了分析. 结果表明: 适宜 DRB 综合利用的工艺流程顺序为 DRB 高温液化发酵产丁醇、分离植酸盐、提取米糠蛋白和米糠膳食纤维. 所得产物中, 丁醇质量浓度为 14.03 g/L; 植酸盐为白色粉末, 提取率 6.20%, P_2O_5 含量达到 39.77%, 符合中国药典药用植酸盐标准; 米糠蛋白提取率 12.11%, 氨基酸总含量达 63.32%, 必需氨基酸组成与鸡蛋蛋白相当, 过敏性低, 适合用作儿童食品的添加蛋白; 米糠膳食纤维提取率 25.00%, 膳食纤维纯度 72.00%, 可作为功能食品添加剂添加到各类保健食品当中.

该工艺过程综合考虑了各个产物的性质, 避免了不同提取顺序的产物相互之间产生影响, 达到了梯级综合利用的目的, 提高了 DRB 的综合利用程度和经济价值. 所得相关产物(丁醇、植酸盐、米糠蛋白和米糠膳食纤维)都得到了有效的浓缩, 为市场化利用提供了技术支持. 同时, DRB 综合利用过程的物料衡算结果也为 DRB 工业化生产提供了数据支撑.

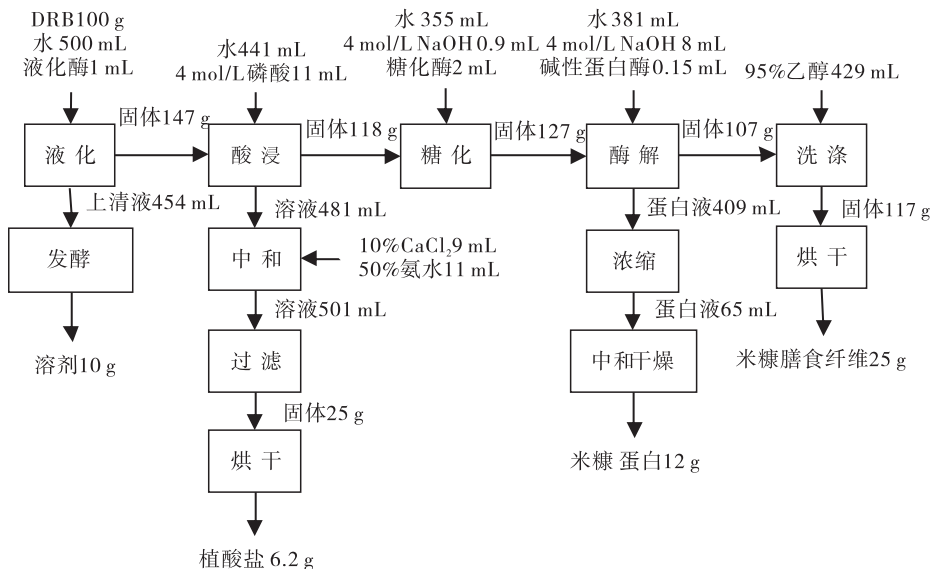


图 4 DRB 综合利用过程的物料衡算结果

Fig. 4 Mass balance result of DRB comprehensive utilization process

参考文献:

- [1] 祁静. 高吸附性米糠纤维的制备及其吸附特性的研究[D]. 无锡:江南大学,2016.
- [2] GUL K, YOUSUF B, SINGH A K, et al. Rice bran:nutritional values and its emerging potential for development of functional food:A review [J]. *Bioactive Carbohydrates and Dietary Fibre*,2015,6(1):24.
- [3] ZHOU H L, SU Y, WAN Y H. Phase separation of an acetonebutanol-ethanol (ABE)-water mixture in the permeate during pervaporation of a dilute ABE solution [J]. *Separation and Purification Technology*,2014(132):354.
- [4] 华连滩,王义强,彭牡丹,等. 生物发酵产丁醇研究进展[J]. *微生物学通报*,2014,41(1):146.
- [5] 刘晓洁,沈兆兵,刘莉,等. 渗透汽化原位分离耦合拜氏梭菌丁醇发酵的研究[J]. *食品科学*,2015,36(17):118.
- [6] 王勇. 以廉价生物质生产L-乳酸新方法研究[D]. 北京:北京化工大学,2017.
- [7] 徐浩,张海玲,顾广东,等. 米糠加工及综合利用研究进展[J]. *粮油食品科技*,2017,25(5):37.
- [8] 王永斌. 米糠中功能性成分的研究现状与发展趋势[J]. *中国食物与营养*,2006,(5):17.
- [9] 尤翔宇,吴晓娟,吴伟,等. 过氧自由基氧化对米糠蛋白结构和功能性质的影响[J]. *食品科学*,2019,40(4):34.
- [10] PRAKASH J. Rice bran proteins:Properties and food uses [J]. *Critical Reviews in Food Technology*,1996,36(6):537.
- [11] 刘颖,宋丹丹,付薇,等. 响应面试验优化米糠膳食纤维脂肪替代物的制备工艺[J]. *食品科学*,2016,37(4):37.
- [12] 黄冬云. 米糠膳食纤维的酶法改性及功能性质研究[D]. 无锡:江南大学,2014.
- [13] SAUNDERS R M. The properties of rice bran as a foodstuff [J]. *Cereal Foods World*,1990,35(7):632.
- [14] ZAFAR M N, ASLAM I, NADEEM R, et al. Characterization of chemically modified biosorbents from rice bran for biosorption of Ni(II) [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*,2015,46(1):82.
- [15] 中国国家标准化管理委员会. 食品中蛋白质的测定:GB/T 5009.5—2003[S]. 北京:中国标准出版社,2003.
- [16] 中国国家标准化管理委员会. 饲料中氨基酸的测定:GB/T 18246—2000[S]. 北京:中国标准出版社,2000.
- [17] 中国国家标准化管理委员会. 食品中膳食纤维的测定:GB/T 5009.88—2008 食品中膳食纤维的测定[S]. 北京:中国标准出版社,2008.
- [18] SENGUPTA R, BHATTACHARYYA D K. Enzymatic extraction of mustard seed and rice bran [J]. *Journal of the American Oil Chemists Society*,1996,73(6):687.
- [19] XIA N, WANG J, YANG X, et al. Preparation and characterization of protein from heat-stabilized rice bran using hydrothermal cooking combined with amylase pretreatment [J]. *Journal of Food Engineering*,2012,110(1):95.
- [20] 胡彬,柴程,战虎. 酶法降解米糠中植酸的工艺研究[J]. *食品研究与开发*,2017(20):119.
- [21] MORITA T, KIRIYAMA S. Mass Production Method for rice protein isolate and nutritional evaluation [J]. *Journal of Food Science*,2010,58(6):1393.
- [22] WANG M, HETTIARACHCHY N S, QI M, et al. Preparation and functional properties of rice bran protein isolate [J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*,1999,47(2):411.
- [23] CHEN J, GAO D, YANG L, et al. Effect of microfluidization process on the functional properties of insoluble dietary fiber [J]. *Food Research International*,2013,54(2):1821.



引用格式:陈雪珍,陈燕红. 薏米红豆超微全粉面包工艺配方的响应面优化[J]. 轻工学报, 2020,35(1):28-34.

中图分类号:TS213.2 文献标识码:A

DOI:10.12187/2020.01.004

文章编号:2096-1553(2020)01-0028-07

薏米红豆超微全粉面包工艺配方的响应面优化

Optimization of bread prepared with superfine coix rice and red bean powder using response surface methodology

陈雪珍,陈燕红

CHEN Xuezheng, CHEN Yanhong

福建闽北职业技术学院 食品与生物工程系,福建 南平 353000

Department of Food and Biological Engineering, Fujian Minbei Vocational Technical College, Nanping 353000, China

关键词:

薏米; 红豆; 超微全粉; 面包; 响应面优化

Key words:

coix rice; red bean; superfine powder; bread; response surface methodology

摘要:以比容和感官评分为指标,采用单因素试验法分析了薏米超微全粉添加量、红豆超微全粉添加量、蔗糖添加量、酵母添加量对薏米红豆超微全粉面包品质的影响,并采用响应面分析法对薏米红豆超微全粉面包的工艺配方进行了优化.结果表明:以混合粉为基重,薏米红豆超微全粉面包的最佳工艺配方为薏米超微全粉添加量15%,红豆超微全粉添加量15%,蔗糖添加量16%,酵母添加量1.4%.根据该工艺配方,通过二次发酵法制作的薏米红豆超微全粉面包比容为5.4 mL/g,综合评分为85.85分,面包营养、色泽、口感俱佳,符合现代人的健康需求.

收稿日期:2019-05-21

基金项目:福建省2015年高等学校焙烤食品加工技术精品资源共享课程建设项目

作者简介:陈雪珍(1982—),女,福建省南平市人,福建闽北职业技术学院讲师,主要研究方向为食品加工.

Abstract: Single factor experiment was used to analyze the effects of the addition of superfine coix rice powder, superfine red bean powder, sucrose and yeast on bread quality. The bread specific volume and sensory score were used as evaluation indexes, and the processing formula of superfine coix rice and red bean powder bread was optimized by response surface analysis. The results showed that the optimum technological formula of superfine coix rice and red bean powder bread was as follows: the weight of mixed powder as base, the addition amount of superfine coix rice powder was 15%, the addition amount of superfine red bean powder was 15%, the addition amount of sucrose was 16%, and the addition amount of yeast was 1.4%. Under this condition, the specific volume of superfine coix rice and red bean powder bread made by secondary fermentation was 5.4 mL/g, the comprehensive score was 85.85, the nutrition, color and taste of the bread were good, which met the health needs of modern people.

0 引言

薏米又叫薏苡仁、苡仁、六谷子,为禾本科植物薏苡的种仁。薏米营养丰富,含碳水化合物 52%~80%,蛋白质 13%~17%,脂肪 4%~7%,其中,蛋白质含量是普通大米的 3 倍多,亚麻油酸占总脂肪含量的 34%,而薏仁酯为价值很高的保健食品^[1]。浦城薏米是福建省浦城县特产,也是中国国家地理标志产品,色白,饱满,圆,腹沟深宽,煮后糯软、黏香、细腻,具有“糯、甘、稠”的特有品质^[2]。红豆营养丰富,所含蛋白质和膳食纤维均高于粮谷类,还富含烟酸、维生素 B₁、B₂ 等成分,具有补血、利尿、消肿等功效。薏米、红豆常与粮谷类搭配食用,以达到蛋白质互补、健脾祛湿等功效^[3]。

超微粉碎技术利用外加机械力或流体动力将物料颗粒粉碎成微米甚至纳米级微粉,被广泛应用于医药、食品生产的天然植物制粉或制剂过程中^[4]。运用超微粉碎技术对谷物进行处理,产物微粉既具有良好的溶解性、分散性、吸附性、化学反应活性等,又可改善食品口感,最大限度地保留天然植物的属性和功能,并可使谷物的营养成分被更好地消化吸收^[5]。例如,陈慧等^[6]利用超微粉碎技术制备全麦粉,使其成为农产品加工中的一种品质良好的添加原料;韩雪等^[7]系统研究了超微粉碎技术在谷类中的应用,大大提高了谷类功能性成分的利用率。目

前,对红豆和薏米的开发利用主要集中在单一营养成分上,而且利用传统粉碎技术较难细化地利用红豆种皮^[8-9]。若采用超微粉碎技术,将薏米和红豆粉碎后制成全粉谷类物料,并将其组合应用于烘焙食品的制作,对于开发新型、健康的谷物类食品具有重要意义。基于此,本文拟采用超微粉碎技术将薏米和红豆制成超微全粉,采用单因素试验法和响应面法优化薏米红豆超微全粉面包的工艺配方,以提升面包的品质和口感,促进机体对全谷物营养成分的吸收,进而为提升浦城薏米、红豆的经济价值,促进其深加工产品的开发提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

薏米,福建省浦城县产;红豆,福建远山农业发展有限公司产;面包专用粉(顶级),广东白苑粮油实业有限公司产;酵母、面包改良剂,安琪酵母股份有限公司产;烘焙乳粉,安徽诺达乳业产;无盐黄油,新西兰 Anchor 公司产;蔗糖、鸡蛋、食用盐,均为市售。

1.2 仪器与设备

AE224 电子天平,上海舜宇恒平科学仪器有限公司产;SS-0.5 和面机,SPR-18S 面包醒发箱,SEC-3Y 烤箱,珠海三菱机械有限公司产;L18-Y928S 九阳破壁料理机,九阳股份有限公司产;KY-9050A 恒温电热鼓风干燥

机,上海喆图科学仪器有限公司产;HBM-101超微粉碎机,瑞安市瀚博机电有限公司产。

1.3 实验方法

1.3.1 超微全粉的制备

将薏米、红豆洗净,过滤烘干,分别利用九阳破壁料理机粗粉碎,每次粉碎15 s,间隔2 min,粉碎时间45 s;将制得的薏米、红豆粗粉进行60℃热风干燥,至粗粉的水分含量达6%以下;用超微粉碎机对粗粉进行粉碎处理,每次投样量600 g,温度5℃,粉碎时间20 min^[8-9],即制得超微薏米全粉和超微红豆全粉。

1.3.2 面包制作工艺

采用二次发酵法制作面包。

种子面团的制作:将种子面团配方(所有原料质量的60%)内的面包专用粉、烘焙乳粉、蔗糖、面包改良剂、酵母等干性材料放至搅拌缸内,慢速搅匀后,加入鸡蛋、水等湿性材料,搅匀,改中速搅拌至面团表面光滑,加入种子面团配方中的无盐黄油,继续搅拌至面筋完全扩展;继而发酵种子面团,醒发箱温度28~30℃,湿度70%~75%,时间4~6 h。

主面团的制作:将主面团配方中的水、蔗糖、鸡蛋、面包改良剂加入搅拌缸搅拌均匀;加入发酵好的种子面团,搅拌至面筋初步形成,加入无盐黄油混合后,再加入食盐,搅拌至面团细腻光滑;分割成50 g/个,搓圆,整形;主面团发酵时的醒发箱温度28~30℃,湿度70%~75%,时间40~60 min;最后醒发温度38℃,湿度80%~85%,时间50~65 min。

烘烤:饰面刷蛋液,放进焙烤箱,烘烤温度上火180~185℃,下火170~175℃,时间12 min,冷却即得面包成品^[10]。

1.3.3 单因素试验设计

配方设计以质量分数计,以薏米红豆超微全粉替代相应质量分数的面包专用粉,总用量100%,固定面团制作配方,保持面包改良剂

1.0%和盐1.5%的质量分数不变,以面包比容和感官评分为指标,分别考察不同添加量的薏米超微全粉(5%,10%,15%,20%,25%)、红豆超微全粉(5%,10%,15%,20%,25%)、蔗糖(10%,12%,14%,16%,18%)、酵母(0.8%,1.0%,1.2%,1.4%,1.6%)这4个因素对薏米红豆超微全粉面包品质的影响^[11]。

1.3.4 响应面试验设计

根据单因素试验结果,对薏米超微全粉添加量(A)、红豆超微全粉添加量(B)、蔗糖添加量(C)、酵母添加量(D)这4个因素进行四因素三水平 Box-Behnken Design (BBD) 试验,以得到薏米红豆超微全粉面包工艺的最优配方^[11]。响应面试验各因素水平如表1所示。

表1 响应面试验各因素水平表

Table 1 Table of factors in response

水平	因素			
	A	B	C	D
-1	10	10	14	1.2
0	15	15	16	1.4
1	20	20	18	1.6

1.3.5 面包品质评定方法

1.3.5.1 感官评定 依据国标《粮油检验 小麦粉面包烘焙品质试验 中种发酵法》(GB/T 14612—2008)^[12]和中国农科院《面包烘焙品质评分标准》^[13],分别从面包体积(满分35分)、面包外观(满分10分)、包芯色泽(满分5分)、包芯质地(满分20分)、面包纹理结构(满分25分)、口感(满分5分)6个方面进行评分。选取10位食品专业没有个人嗜好偏见的参评人员,对不同面包样品进行评分并记录。

1.3.5.2 面包比容测定 参照国标《面包》(GB/T 20981—2007)^[14]比容测定方法二,采用小米置换法。面包比容的计算公式为

$$P = V/m$$

式中, P 为面包比容/($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$), V 为面包体积/ mL , m 为面包质量/ g .

1.3.5.3 综合评分 面包品质综合评分以总分 100 分计,其中面包比容占 15% (比容 7.0 mL/g 为满分,每减少 0.1 mL/g 扣 0.5 分),感官评分占 85%.

1.4 数据处理与分析

采用 Design-Expert 8.0.6 软件进行试验设计、数据处理和分析,试验数据以(平均值 \pm 标准偏差)表示,显著性 $P < 0.05$.

2 结果与分析

2.1 单因素试验结果分析

2.1.1 薏米超微全粉添加量对薏米红豆超微全粉面包品质的影响 薏米超微全粉添加量对面包品质的影响如图 1 所示.由图 1 可以看出,随着薏米超微全粉添加量的增加,面粉中面筋蛋白的含量降低,面团的混合筋力减弱.虽然比容随之降低,但在面包改良剂的作用下,当薏米超微全粉添加量在 $5\% \sim 15\%$ 之间时,面包的比容下降趋势较小,而此时由于薏米超微全粉有较强的吸水性,面包柔软性增加;当薏米超微全粉的添加量为 $10\% \sim 20\%$ 时,面包的口感、滋味和气味都得到一定程度的改善;但当薏米超微全粉添加量超过 25% 时,随着薏米超微全粉添加量的增加,面粉筋度降低、持气性变差,使

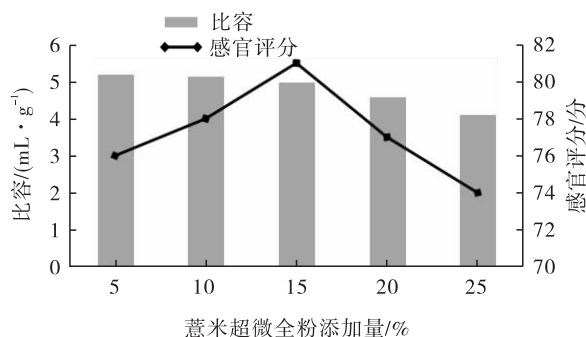


图 1 薏米超微全粉添加量对面包品质的影响

Fig.1 The effect of the addition amount of superfine coix rice powder on bread quality

得面包内部结构粗糙、孔洞大小不一,面包比容和感官评价分值均明显下降^[15].因此,选择薏米超微全粉添加量为 $10\% \sim 20\%$ 作为响应面试验水平范围较适宜.

2.1.2 红豆超微全粉添加量对薏米红豆超微全粉面包品质的影响 红豆富含膳食纤维,其种皮含红色素,增加红豆超微全粉添加量可降低面粉面筋蛋白的含量,使得混合粉色泽加深,面团吸水量增加,面团黏性增强,软柔性增强^[8].红豆超微全粉添加量对面包品质的影响如图 2 所示.由图 2 可以看出,当红豆超微全粉添加量在 $5\% \sim 15\%$ 之间时,对面包比容的影响较小,对面包口感的影响也不大;而当红豆超微全粉添加量增加至 15% 时,面包的综合感官评分最佳;但当红豆超微全粉添加量超过 25% 时,面团发黏,面筋弹性、持气性变差,面包表皮易坍塌、组织结构粗糙且内部有较大孔洞,感官评分明显降低^[11].因此,选择红豆超微全粉添加量为 $10\% \sim 20\%$ 作为响应面试验水平范围较适宜.

2.1.3 蔗糖添加量对薏米红豆超微全粉面包品质的影响 蔗糖是酵母生长和繁殖产气的营养物质,适量的蔗糖可使面团体积膨胀、柔软且易于伸展,发酵产物也使得面包具有诱人的芳香风味^[9].蔗糖添加量对面包品质的影响如图 3 所示.由图 3 可以看出,随着蔗糖添加量的增

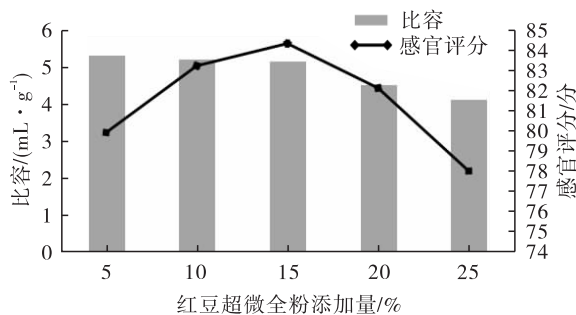


图 2 红豆超微全粉添加量对面包品质的影响

Fig.2 The effect of the addition amount of superfine red bean powder on bread quality

加,面包比容和感官评分都呈现出先上升后下降的趋势.这可能是因为:当加糖过少时,酵母生长速度慢、产气力小,面包质感硬、粗糙、体积小;而当加糖过多时,则会产生较大的渗透压,酵母细胞脱水萎缩、活力降低,抑制发酵,使得面筋扩展力不足,面包体积小、组织粗糙^[8].因此,选择蔗糖添加量为14%~18%作为响应面试验水平范围较适宜.

2.1.4 酵母添加量对薏米红豆超微全粉面包品质的影响 酵母可使面包体积膨大,产生疏松、柔软的结构,发酵过程中产生的乙醇和乳酸可在高温烘烤中生成酯类物质,增加面包的风味和香气^[16].酵母添加量对面包品质的影响如图4所示.由图4可以看出,随着酵母添加量的增加,薏米红豆超微全粉面包的比容和感官评分均出现先上升后下降的趋势.这可能是因为酵母添加量对面包的体积和口感影响极大.当酵母添加量较小时,面团发酵力不足,面包出现结构紧实、体积小、风味不足等缺点;当酵母添加量太大时,面团发酵速度快,产气量增多,面团内部气孔多且大小不均匀,面筋网络结构、持气性差,面包表皮易坍塌,发酵风味不佳,口感降低^[16].只有适量添加酵母才能使得面包的组织结构、体积、色泽、滋味和气味最佳.因此,选择酵母添加量为1.2%~1.6%作为响应面试验水平范围较适宜.

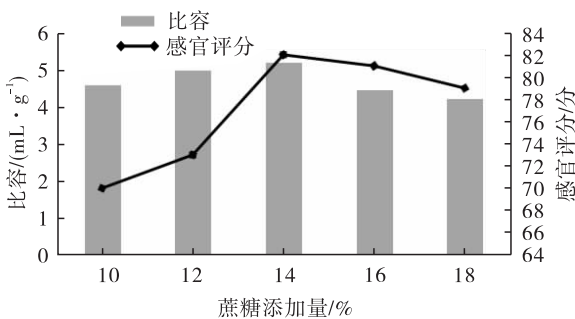


图3 蔗糖添加量对面包品质的影响

Fig. 3 The effect of the addition amount of sucrose on bread quality

2.2 响应面优化试验结果分析

响应面优化试验设计与结果见表2.

将响应面试验结果利用 Design-Expert 软件进行回归拟合,得到各因素对响应值的二次多项回归模型为 $Y = 83.23 + 3.37A + 1.16B + 0.75C - 0.61D - 1.32AB - 1.54AC - 0.13AD - 0.73BC - 0.69BD + 1.55CD - 4.33A^2 - 0.87B^2 - 0.87C^2 - 0.76D^2$.

响应面二次多项回归方程的方差分析结果见表3.该模型的 $F = 9.67, P < 0.0001$,表明该模型极显著;回归系数 $R^2 = 0.9683$,表明建立的模型可以较好地拟合试验的真实情况,自变量与响应值之间关系显著,该二次方程模型可以用来分析和预测薏米红豆超微全粉面包的最佳工艺配方^[17].由 A, B, C, D 的 P 值可知,各因素添加量对薏米红豆超微全粉面包感官综合品质影响的程度为:薏米超微粉添加量 > 红豆超微粉添加量 > 蔗糖添加量 > 酵母添加量. A 对薏米红豆超微全粉面包的感官综合品质影响显著, A^2 对薏米红豆超微全粉面包的感官综合品质影响极显著. AB, AC 交互项的影响显著 ($P < 0.05$),表明薏米超微全粉和红豆超微全粉添加量、薏米超微全粉和蔗糖添加量对产品的影响存在交互作用,且有显著影响.以混合粉为基重,薏米红豆超微全粉面包的最佳工艺配方为薏米超微全粉添加量 15%,红豆超微全粉添加

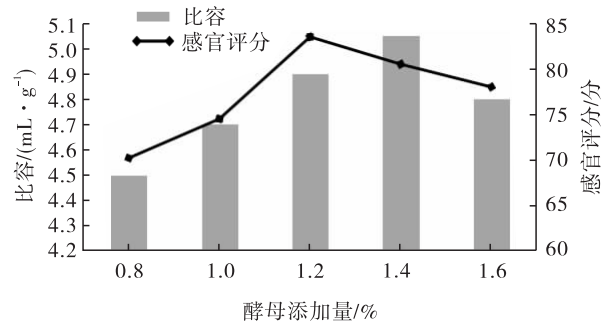


图4 酵母添加量对面包品质的影响

Fig. 4 The effect of the addition amount of yeast on bread quality

表2 响应面优化试验设计与结果

Table 2 Design and results of response surface methodology experiments

试验号	因素				综合评分/分
	A	B	C	D	
1	-1	0	0	-1	80.99
2	0	0	0	0	75.03
3	0	0	-1	-1	78.69
4	0	0	0	0	73.55
5	-1	-1	0	0	83.96
6	1	-1	0	0	67.98
7	-1	1	0	0	81.58
8	0	0	1	1	73.64
9	0	-1	1	0	75.87
10	0	0	1	-1	83.34
11	0	1	0	-1	80.12
12	1	0	0	-1	76.89
13	0	0	-1	1	73.62
14	1	0	-1	0	70.03
15	0	-1	0	-1	70.91
16	0	1	1	0	84.49
17	-1	0	1	0	80.89
18	1	0	1	0	74.76
19	1	0	0	1	69.02
20	0	-1	0	1	71.57
21	0	1	0	1	77.03
22	0	0	0	0	81.02
23	1	1	0	0	71.97
24	0	0	0	0	84.62
25	0	0	0	0	80.01
26	-1	0	0	1	77.21
27	-1	0	-1	0	65.34
28	0	-1	0	-1	67.87
29	0	1	-1	0	70.11

量15%,蔗糖添加量16%,酵母添加量1.4%。依据该工艺配方,采用二次发酵制作的薏米红豆超微全粉面包比容为5.4 mL/g,综合评分为85.85分。这与预测值情况基本一致,同时验证了回归模型的可靠性。与普通面包相比,薏米红豆超微全粉面包的品质有了明显的改善,增加了杂粮、杂豆膳食纤维,表皮色泽鲜亮微红,柔软且有薏米、红豆淡淡的香气,内部结构呈均匀蜂窝状,口感、营养等符合现代人的健康需求。

表3 响应面二次多项回归方程的方差分析

Table 3 Analysis of variance of response surface quadratic regression equation

差异来源	平方和	自由度	方差	F值	P>F	显著性
模型	948.65	14	67.75	9.67	<0.000 1	**
A	274.88	1	274.88	39.21	<0.000 1	**
B	33.24	1	33.24	4.69	0.043 3	
C	13.96	1	13.96	2.02	0.180 2	
D	9.26	1	9.26	1.36	0.261 1	
AB	32.89	1	32.89	4.73	0.044 5	*
AC	32.03	1	32.03	4.59	0.049 8	*
AD	0.33	1	0.33	0.06	0.837 9	
BC	6.48	1	6.48	0.97	0.351 2	
BD	14.69	1	14.69	2.14	0.170 1	
CD	34.24	1	34.24	4.83	0.042 3	
A ²	490.45	1	490.45	69.98	<0.000 1	**
B ²	23.12	1	23.12	3.27	0.087 6	
C ²	14.26	1	14.26	2.06	0.168 9	
D ²	10.11	1	10.11	1.47	0.250 4	
残差	101.77	14	6.76			
失拟误差	61.89	10	6.17	0.76	0.654 3	
纯误差	39.88	4	7.98			

注:**为差异极显著($P < 0.01$); *为差异显著($P < 0.05$)

3 结论

本文以面包比容和感官评分为评价指标,通过单因素试验,分别确定了响应面试验中薏米超微全粉添加量、红豆超微全粉添加量、蔗糖添加量和酵母添加量的水平范围;之后,通过响应面优化试验确定了薏米红豆超微全粉面包的最佳工艺配方为:以混合粉为基重,薏米超微全粉添加量为15%,红豆超微全粉添加量为15%,蔗糖添加量为16%,酵母添加量为1.4%。依据该工艺配方,通过二次发酵制作的薏米红豆超微全粉面包比容为5.4 mL/g,综合评分为85.85分,同时,该面包增加了杂粮、杂豆膳食纤维,营养、色泽、口感俱佳,符合现代人的健康需求。

参考文献:

[1] 李欢欢,肖志刚. 薏米营养及活性成分研究现

- 状[J]. 农产品加工,2018(20):54.
- [2] 赵晓红. 薏米的营养、医用价值及制作饮料的发展前景[J]. 山西食品工业,2002(3):35.
- [3] 于章龙,段欣,武晓娟,等. 红小豆功能特性及产品开发研究现状[J]. 食品工业科技,2011(1):360.
- [4] 杨再,陈俊平,陈佳铭. 超微粉碎技术的原理和应用[J]. 饲料博览(技术版),2007(10):36.
- [5] 王丽宏,张延,张宝彤. 超微粉碎技术的特点及应用概况[J]. 饲料博览,2013(10):13.
- [6] 陈慧,张进萍,陆娅,等. 应用超微粉碎技术制备全麦粉[J]. 粮食与油脂,2008(8):8.
- [7] 韩雪,郭祯祥. 超微粉碎技术在谷物加工中的应用[J]. 粮食与饲料工业,2016(3):13.
- [8] 程晶晶,王军. 红小豆超微全粉对馒头品质的影响[J]. 食品研究与开发,2017,38(17):80.
- [9] 王军,程晶晶,王周利,等. 黑小豆超微全粉对面团流变学特性及馒头品质的影响[J]. 中国食品学报,2019,19(1):103.
- [10] 吕银德. 焙烤食品加工技术[M]. 北京:中国工业出版社,2012:75.
- [11] 孙元琳,陕方,宋俞,等. 响应面分析法优化黑小麦全麦面包工艺配方研究[J]. 郑州轻工业学院学报(自然科学版),2013,28(5):5.
- [12] 中国国家标准化管理委员会. 粮油检验 小麦粉面包烘焙品质试验 中种发酵法:GB/T 14612—2008[S]. 北京:中国标准出版社,2008.
- [13] 中国农业科学院. 面包烘焙品质评分标准[S]. 北京:中国标准出版社,2008.
- [14] 中国国家标准化管理委员会. 面包:GB/T 20981—2007[S]. 北京:中国标准出版社,2007.
- [15] 刘丽萍,刘岩. 苦瓜薏米保健面包的研制[J]. 粮油加工,2010(3):82.
- [16] 豆康宁,李超敏,赵永敢,等. 面包原辅料对面团发酵体积的影响研究[J]. 食品工业,2013,34(12):44.
- [17] 涂向辉,朱晶,许晓兰. 响应面分析法优化方便杂粮米饭热风干燥工艺[J]. 沈阳师范大学学报(自然科学版),2017,35(2):198.

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:顾建峰,臧云浩,高峰. 钒氧化物修饰杂原子 B-Beta 分子筛催化剂的制备及其对丙烷脱氢的催化性能研究[J]. 轻工学报,2020,35(1):35-46.

中图分类号:TB324 文献标识码:A

DOI:10.12187/2020.01.005

文章编号:2096-1553(2020)01-0035-12

钒氧化物修饰杂原子 B-Beta 分子筛催化剂的制备及其对丙烷脱氢的催化性能研究

Study on preparation of vanadium oxide modified heteroatom B-Beta molecular sieve catalyst and its catalytic performance on propane dehydrogenation

顾建峰,臧云浩,高峰

GU Jianfeng, ZANG Yunhao, GAO Feng

东莞理工学院 生态环境与建筑工程学院,广东 东莞 523808

School of Environment and Civil Engineering, Dongguan University of Technology, Dongguan 523808, China

关键词:

杂原子 B-Beta 分子筛;
钒氧化物;丙烷脱氢
反应;负载

Key words:

heteroatom B-Beta
molecular sieve;
vanadium oxide;
propane dehydrogena-
tion; loading

摘要:以工业柱层硅胶、硼酸等为主要原料,采用水热法合成了 NaB-Beta, NaB-ZSM-5, Si-Beta, HB-Beta 和 HB-ZSM-5 5 种形式的杂原子分子筛;以其为载体,采用浸渍法负载钒氧化物 VO_x 制备了一系列丙烷脱氢催化剂样品,并对其丙烷脱氢催化性能和结构进行分析和表征. 结果表明:以 HB-Beta 分子筛为载体、负载 8% (质量分数)的 VO_x 制得的样品(8 VO_x /HB-Beta)丙烷脱氢的催化活性最好,在 600 °C 条件下反应 30 min,丙烷转化率为 43%,丙烯选择性为 78%,丙烯收率为 34%;HB-Beta 分子筛更有利于钒氧化物 VO_x 的分散,进而形成单分散的钒氧化物 VO_x . 这些高分散的钒氧化物和载体一定的酸量,是该类丙烷脱氢催化剂具有高活性的关键因素.

收稿日期:2019-12-03

基金项目:东莞理工学院博士科研启动专项项目(GC300501-069)

作者简介:顾建峰(1982—),男,河南省商丘市人,东莞理工学院高级工程师,博士,主要研究方向为分子筛催化剂的制备与应用.

Abstract: Using columnar silica gel and boric acid as the main raw materials, five types of heteroatom molecular sieves, NaB-Beta, NaB-ZSM-5, Si-Beta, HB-Beta and HB-ZSM-5 were synthesized by hydrothermal method. As a carrier, a series of propane dehydrogenation catalyst samples were prepared by impregnating VO_x , and their propane dehydrogenation catalytic performance and structure were analyzed and characterized. The results showed that the sample (8 VO_x /HB-Beta) prepared with HB-Beta molecular sieve as the carrier and 8% (mass fraction) of VO_x had the best catalytic activity for propane dehydrogenation. The reaction was carried out at 600 °C for 30 min, the conversion rate was 43%, the propylene selectivity was 78%, and the propylene yield was 34%. HB-Beta molecular sieve was more conducive to the dispersion of vanadium oxide VO_x , and then monodispersed vanadium oxide VO_x was formed. These highly dispersed vanadium species and a certain amount of acid on the carrier were the key factors for the high activity of this type of propane dehydrogenation catalyst.

0 引言

丙烷脱氢制丙烯不仅可以实现炼厂气和油田伴生气中低碳烯烃资源的优化利用,还可以缓解丙烯供求日趋加剧的矛盾,具有重要的研究意义.当前,丙烷脱氢制丙烯的工艺主要有丙烷直接脱氢(PDH)和丙烷氧化脱氢^[1-2]两种. PDH的催化剂主要为负载型Pt催化剂^[1-4]和负载型Cr催化剂^[1,5],丙烷氧化脱氢的催化剂主要为V负载催化剂^[1,6]. B. Schimmoeller等^[7]研究发现,烷烃氧化脱氢的催化活性受活性物种钒氧化物 VO_x 的影响,其在载体上表现出的单体、低聚体和高聚体形式对应的催化活性也不同. H. Y. Kim等^[8]研究发现,当 VO_x 的负载量超过单层覆盖率(8~9 V/nm²)时,丙烷脱氢的催化活性将会显著降低. 为了获得更高的催化活性,很多学者都在寻找一种有利于钒氧化物 VO_x 更好分散的载体结构,目前研究主要围绕具有均一孔径的高比表面积的材料展开,如MCM-41, SBA-15, Al_2O_3 , ZrO_2 等^[9-12],这些材料作为载体制备的丙烷脱氢催化剂,展示出相对优异的催化活性.

分子筛材料以其独特的性质在丙烷脱氢催化剂中显示出较好的发展前景. 其中,载体分子筛多为拓扑结构,骨架基本由硅和氧原子或硅、金属和氧原子组成. 这些以非 Al_2O_3 为载体的新型脱氢催化剂具有良好的脱氢活性和稳定

性. 姜健准等^[13]研究开发了ZSM-5负载Pt基丙烷脱氢催化剂,在反应温度600 °C,丙烷的重时空速3 h⁻¹和常压条件下,反应40 h,丙烷转化率约为40%,丙烯选择性约为94%. P. L. D. Cola等^[14]在NaZSM-5, NaZSM-11, Na-Beta, Na-MOR, K-L, Na-Y等含Zn的沸石上,通过浸渍法负载质量分数0.5%的Pt,将所制得的脱氢催化剂用于丙烷脱氢反应,发现不同的载体对丙烷脱氢反应性能影响明显,其中,0.5Pt/2.6Zn-Beta催化剂在反应温度550 °C条件下,丙烷转化率接近热力学平衡值(29%),丙烯选择性大于90%. C. Chen等^[15]以脱铝后的Beta分子筛(SiBeta)作为V催化剂载体制备了丙烷脱氢催化剂,并将其用于丙烷脱氢反应,在反应温度600 °C的条件下,丙烷转化率接近40%,丙烯选择性约90%,这表明Beta分子筛作为载体具有优异的丙烷脱氢催化性能.

一般的硅铝酸盐分子筛的酸性太强,以其为载体制备的丙烷脱氢催化剂芳构化严重,丙烯选择性太差,需要添加助剂等进行酸性调变. 而纯硅分子筛酸性又太弱,一般不利于丙烷脱氢的进行. 因此,开发一种酸性适中的分子筛催化剂就显得很有意义. 鉴于此,本文拟采用水热法一步合成新型低酸量的杂原子硼硅酸盐B-Beta分子筛,以其为载体,通过浸渍法负载钒氧化物 VO_x 制得一系列催化剂样品,通过对样品丙烷脱氢催化性能的分析 and 结构表征,为

丙烷脱氢催化剂的开发提供一种新的思路。

1 材料与amp;方法

1.1 主要试剂与仪器

主要试剂:工业柱层硅胶(工业级, SiO_2 质量分数为 93%), 青岛美高化工有限公司产; NaOH (分析纯), 天津化学试剂三厂产; NH_4NO_3 (分析纯), 天津科威有限公司产; 四乙基氢氧化铵(分析纯), 天津光复精细化工研究所产; 硼酸(分析纯), 偏钒酸铵(分析纯), 国药集团化学试剂有限公司产; H-Beta 分子筛, 南开大学催化剂有限公司产; 丙烷(高纯), 比欧西气体(天津)有限公司产; N_2 (高纯), 天津六方高科气体有限公司产。实验用水均为去离子水。

主要仪器: 不锈钢反应釜(120 mL), 南开大学精工厂产; JJ-1 型电动搅拌器, 江苏金坛市环宇科学仪器厂产; SK2-2-12 型管式电炉, 天津中环实验电炉有限公司产; DG-204 型电热恒温鼓风干燥箱, 天津天宇实验仪器有限公司产; AK-1140 型电子天平, 梅特勒-托利多仪器有限公司产; Rigaku D/max-2500 型 X 射线衍射仪, 日本理学株式会社产; QuantachromeNOVA-2000e 型氮气吸附仪, CHEM BET-3000 型氨气程序升温脱附仪和氢气程序升温还原仪, 美国康塔公司产; Perkin-Elmer PHI-5600 型 X 射线光电子能谱仪, 美国珀金埃尔默公司产; JASCO V-570 型紫外可见漫反射仪, 日本日立仪器公司产; Q600 型同步 DSC/TGA 分析仪, 德国耐驰公司产。

1.2 分子筛的制备

NaB-Beta 分子筛的合成: 采用水热合成法, 以四乙基氢氧化铵为模板剂, 分别以硼酸和柱层硅胶为硼源和硅源, 合成物料比为 $n(\text{Na}_2\text{O}) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{B}_2\text{O}_3) : n(\text{TEAOH}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1.9 : 30 : 1.0 : 3.5 : 300$ 。常温下, 将一定量的 NaOH 加入盛有一定量水的烧杯

中, 一边搅拌一边依次加入一定量的硼酸、柱层硅胶和四乙基氢氧化铵, 搅拌陈化 2 h 得到凝胶。将该凝胶转移至带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中, 于 150 °C 温度下晶化 72 h。所得产物经抽滤、洗涤、干燥, 再置于 550 °C 电炉中焙烧 5 h 脱除模板剂, 即得 Na 型 B-Beta 分子筛原粉, 记为 NaB-Beta 分子筛。

NaB-ZSM-5 分子筛的合成: 以四乙基氢氧化铵为模板剂, 分别以硼酸和柱层硅胶为硼源和硅源, 合成物料比为 $n(\text{Na}_2\text{O}) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{B}_2\text{O}_3) : n(\text{TEAOH}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 3.0 : 30 : 1.0 : 3.5 : 300$ 。其他合成步骤和条件同 NaB-Beta 分子筛的合成方法, 所得产物记为 NaB-ZSM-5 分子筛。

纯 Si-Beta 分子筛的合成: 以四乙基氢氧化铵为模板剂, 柱层硅胶为硅源, 合成物料比为 $n(\text{Na}_2\text{O}) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{TEA}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 2.3 : 30 : 6 : 300$ 。其他合成步骤和条件同 NaB-Beta 分子筛的合成方法, 所得产物记为 Si-Beta 分子筛。

氢型 B-Beta 和氢型 B-ZSM-5 分子筛的制备: 称取一定量的 NaB-Beta 和 NaB-ZSM-5 分子筛原粉置于烧杯中, 分别用 1.0 mol/L 的 NH_4NO_3 溶液按照分子筛和溶液质量比 1 : 10 搅拌混合, 80 ~ 90 °C 下重复离子交换 3—4 次。所得产物经抽滤, 干燥, 再置于 500 °C 电炉中焙烧 3 h, 即得氢型 B-Beta 和氢型 B-ZSM-5 分子筛, 分别记为 HB-Beta 和 HB-ZSM-5。

1.3 VO_x 负载催化剂的制备

$n\text{VO}_x$ /分子筛的制备: 分别以 HB-Beta, H-Beta, Si-Beta 和 HB-ZSM-5 分子筛为载体, 以 NH_4VO_3 为 VO_x 的前驱体, 在 80 °C 条件下, 采用浸渍法将不同质量浓度的 NH_4VO_3 负载到各载体上, 磁力搅拌 3 h, 然后将所得产物置于 100 °C 的烘箱中干燥 24 h, 最后置于 600 °C 管式电炉中焙烧 3 h。根据需要制备不同 V_2O_5 负

载量的催化剂,命名为 $n\text{VO}_x/\text{分子筛}$,其中 n 代表钒氧化物 VO_x 的质量分数/%。

$n\text{VO}_x/\text{HB-Beta}$ 系列催化剂的制备:在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下,将一定量的 HB-Beta 分子筛加入到不同质量浓度的 NH_4VO_3 溶液中,共浸 12 h 后,干燥,置于 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 马弗炉中焙烧 3 h。根据需要制备不同 VO_x 负载量的催化剂,命名为 $n\text{VO}_x/\text{HB-Beta}$,其中 n 代表钒氧化物 VO_x 的质量分数/%。

1.4 催化剂样品的表征和测试方法

采用 X-射线衍射仪进行样品的物相分析:辐射源 $\text{Cu K}\alpha$,管电流 100 mA,管电压 40 kV,扫描速度 $2^\circ/\text{min}$,扫描范围 $3^\circ \sim 50^\circ$ 。

采用吸附仪进行样品的比表面积和孔结构比表面积测定:样品在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下抽真空预处理 4 h,然后在液氮 ($-196\text{ }^\circ\text{C}$) 中进行静态氮吸附,以 BET 公式计算求得相应的比表面积。

采用紫外-可见 (UV-Vis) 漫反射光谱仪对样品存在价态进行分析:将一定量的样品粉末置于石英管中,经 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 空气焙烧 1 h 后冷却至室温,在干燥空气气氛中测定样品的 UV-Vis 谱,波长范围 $190 \sim 800\text{ nm}$,波长精度 0.1 nm 。

采用傅立叶变换红外光谱仪对样品的结构进行分析:将样品与 KBr 混合压成 20 mm 厚的薄片,在 $400 \sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 范围内扫描,记录红外光谱图。

采用 H_2 -程序升温还原法 ($\text{H}_2\text{-TPR}$) 测试样品的还原性能:取 200 mg 样品,在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下,通高纯 He 吹扫 1 h 后冷却至室温,切换通入体积分数分别为 5% 和 95% 的 H_2 和 Ar 混合气。待仪器基线平稳后,以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温,用 TCD 热导检测耗氢量。

采用 NH_3 -程序升温脱附法 ($\text{NH}_3\text{-TPD}$) 测试样品的酸强度:准确称量 200 mg,40 ~ 80 目的样品置于样品管中,以 He 为载气,以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 $600\text{ }^\circ\text{C}$,吹扫 1 h 后降温至 $80\text{ }^\circ\text{C}$,通入体积分数分别为 5% 和 95% 的 NH_3

和 Ar 混合气,直至吸附饱和约 30 min,然后转至纯 Ar 吹扫,除去物理吸附的 NH_3 ,以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 $700\text{ }^\circ\text{C}$,用 TCD 热导检测脱附氨信号,通过脉冲滴定测得样品的酸性。

采用光电子能谱仪 (XPS) 进行负载元素结合能分析:以 $\text{Mg K}\alpha$ 作为 X 射线源,操作电压为 13 kV,功率 250 W,真空度优于 10^{-7} Pa ,样品结合能以 C1s ($E_b = 284.6\text{ eV}$) 为内标进行荷电校正。

采用热重-差热分析仪对样品的重量变化进行测定:准确称量 50 mg 样品置于样品管中,在 N_2 氛围下,升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,采集温度区间为常温 $\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$,用 TCD 热导连续检测。

1.5 催化剂的活性分析方法

采用固定床微反装置进行丙烷脱氢反应催化剂的活性分析:反应管内径 6 mm,长 400 mm,催化剂装填量 400 mg,反应前将反应器升温至 $35\text{ }^\circ\text{C}$, N_2 吹扫 2 h,然后将反应器温度降至常温开始反应。反应条件设置为反应温度 $450 \sim 600\text{ }^\circ\text{C}$,原料气体组成为 $V(\text{N}_2) : V(\text{C}_3\text{H}_8) = 40 : 2$,空速 $3600\text{ mL}/(\text{h} \cdot \text{g})$ 。通过气相色谱仪 (HP-Plot 型毛细光柱, FID 检测) 对反应产物进行在线分析,利用面积归一法进行计算。

丙烷转化率、丙烯选择性和丙烯收率的具体计算方法分别如下:

$$\text{丙烷转化率} = \frac{\text{丙烷反应物质的量}}{\text{反应器中丙烷物质的量}} \times 100\%$$

$$\text{丙烯选择性} = \frac{\text{丙烯生成物质的量}}{\text{丙烷反应物质的量}} \times 100\%$$

$$\text{丙烯收率} = \text{丙烷转化率} \times \text{丙烯选择性} =$$

$$\frac{\text{丙烯生成物质的量}}{\text{反应器中丙烷物质的量}} \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 不同催化剂样品对丙烷脱氢反应性能的影响分析

2.1.1 不同分子筛基催化剂样品 不同分子

筛载体负载相同量的 VO_x 制备的催化剂对丙烷脱氢反应性能的影响如图 1 和图 2 所示. 从图 1 可以看出,在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下反应 30 min,各催化剂的丙烷转化率从高至低依次为 $8VO_x/\text{HB-Beta} > 8VO_x/\text{H-Beta} > 8VO_x/\text{Si-Beta} > 8VO_x/\text{HB-ZSM-5}$. 从图 2 可以看出,在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下反应 30 min,各催化剂的丙烯选择性从高至低依次为 $8VO_x/\text{HB-ZSM-5} > 8VO_x/\text{Si-Beta} >$

$8VO_x/\text{HB-Beta} > 8VO_x/\text{H-Beta}$. 由此可得出,丙烯收率从高至低依次为 $8VO_x/\text{HB-Beta} > 8VO_x/\text{Si-Beta} > 8VO_x/\text{H-Beta} > 8VO_x/\text{HB-ZSM-5}$. 以 HB-Beta 分子筛为载体制备的丙烷脱氢催化剂 $8VO_x/\text{HB-Beta}$,其丙烷转化率为 43%,丙烯选择性为 78%,丙烯收率为 34%,表明其具有良好的催化性能. 这是由于丙烷脱氢反应是一个酸催化反应,催化剂中适当酸量的存在对脱氢反应的进行极为重要. 但是,催化剂中过量酸性中心的存在,在促进丙烷脱氢反应的同时,也加速了丙烷裂解、氢解等副反应的发生,降低了催化反应的产物选择性. 通过丙烷脱氢反应的数据可知,HB-Beta 分子筛是制备丙烷脱氢催化剂的一个优异载体.

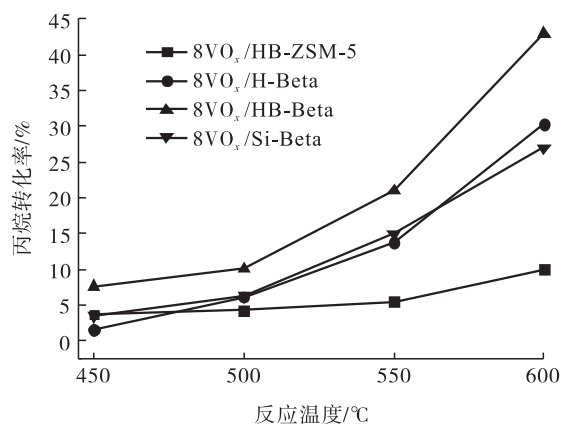


图 1 不同载体制备的催化剂丙烷转化率随温度变化图

Fig. 1 Graph of propane conversion of catalysts prepared with different supports as a function of temperature

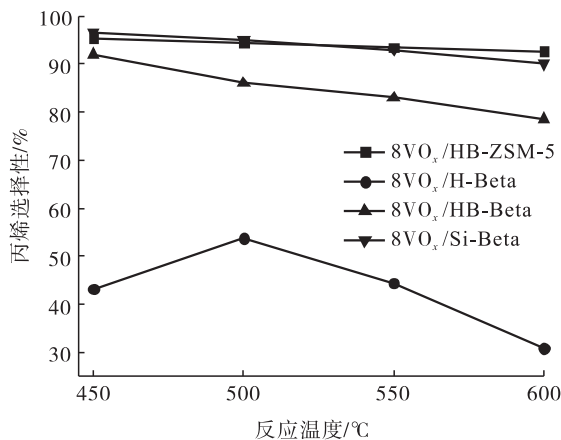


图 2 不同载体制备的催化剂丙烯选择性随温度变化图

Fig. 2 Graph of propylene selectivity of catalysts prepared with different supports as a function of temperature

2.1.2 $nVO_x/\text{HB-Beta}$ 催化剂样品 $nVO_x/\text{HB-Beta}$ 催化剂对丙烷脱氢反应性能的影响如图 3 所示. 从图 3 可以看出,各催化剂的丙烷转化率均随反应温度的升高而升高,丙烯选择性则呈现相反的变化趋势,即随着反应温度的升高、反应速率的加快,致丙烯选择性降低. 随着 VO_x 负载量的增加,丙烯转化率呈现先升高后降低的趋势,当 VO_x 负载量为 8% 时,丙烷转化率达到最高,为 43%,丙烯选择性也高达 78%,

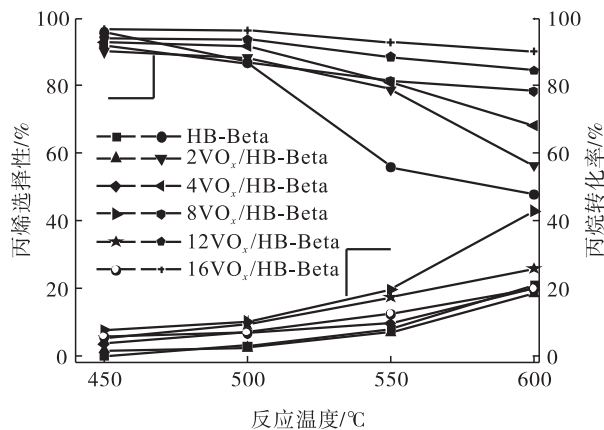


图 3 $nVO_x/\text{HB-Beta}$ 催化剂对丙烷脱氢反应性能的影响

Fig. 3 Effect of $nVO_x/\text{HB-Beta}$ catalyst on the performance of propane dehydrogenation

显示了对丙烷脱氢优异的催化活性. 这可能是由于 VO_x 是 $\text{VO}_x/\text{HB-Beta}$ 催化剂的主要活性中心, 丙烷脱氢反应主要发生在 VO_x 表面, 其负载量越大则催化活性越高. 但是, VO_x 负载量的增加, 在有利于丙烷脱氢反应的同时, 也降低了催化剂的比表面积, 还加速了催化剂表面氢解副反应的发生, 降低了丙烯选择性. 值得注意的是, 当 VO_x 负载量高达 16% 时, $\text{VO}_x/\text{HB-Beta}$ 催化剂的丙烷转化率明显降低, 只有 19.8%. 这可能是由于高负载量的 VO_x 堵塞了载体的孔道, 降低了催化剂的比表面积, 使 VO_x 物种活性位与催化剂载体之间没能产生良好的构效关系. 同时, 高负载量的 VO_x 会形成 V_2O_5 , 不利于丙烷转化为丙烯, 并增加了反应过程中积碳前驱体的产生, 导致催化剂表面积碳量增加, 所有这些都不利于丙烷脱氢反应的进行. 因此, 在本实验中, 最佳的丙烷脱氢催化剂的 VO_x 负载量为 8.0%.

图 4 为 $8\text{VO}_x/\text{HB-Beta}$ 催化剂样品对丙烷脱氢反应活性的影响. 从图 4 可以看出, 虽然 $8\text{VO}_x/\text{HB-Beta}$ 催化剂的初始活性比较高, 但反应的稳定性相对较差, 反应 12 h 后, 丙烷的转化率从 43% 降至 17%, 其丙烯的选择性由 76.4% 增至近 95%. 这可能是由于反应过程中产生的积碳将催化剂表面活性中心覆盖, 尤其是载体的酸性位, 使得一系列副反应受到抑制, 从而提高了催化反应的选择性. 从这种意义来讲, 积碳类似一种助剂, 可以提高催化剂的脱氢选择性^[13].

2.2 催化剂样品的表征结果分析

2.2.1 样品的物相分析

图 5 为 $n\text{VO}_x/\text{HB-Beta}$ 催化剂样品的 XRD 图. 从图 5 可以看出, 当 VO_x 的负载量小于 16% 时, 催化剂样品在 2θ 为 $10^\circ \sim 70^\circ$ 范围内没有出现 V_2O_5 的特征衍射峰, 说明钒能够在 HB-Beta 载体表面高度分散. 当 VO_x 的负载量达到 16% 时, 出现了 V_2O_5 的

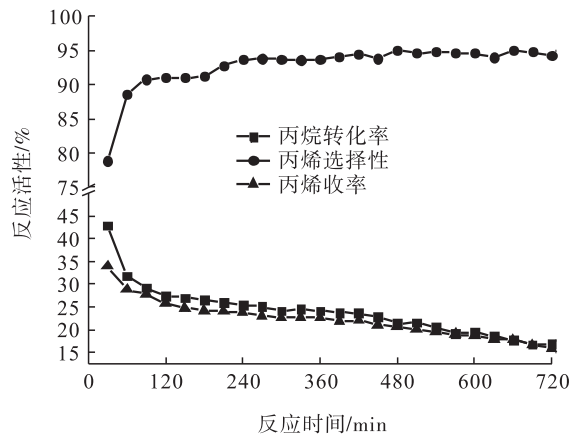


图 4 $8\text{VO}_x/\text{HB-Beta}$ 催化剂样品对丙烷脱氢反应活性的影响

Fig. 4 Effect of $8\text{VO}_x/\text{HB-Beta}$ catalyst samples on the activity of propane dehydrogenation

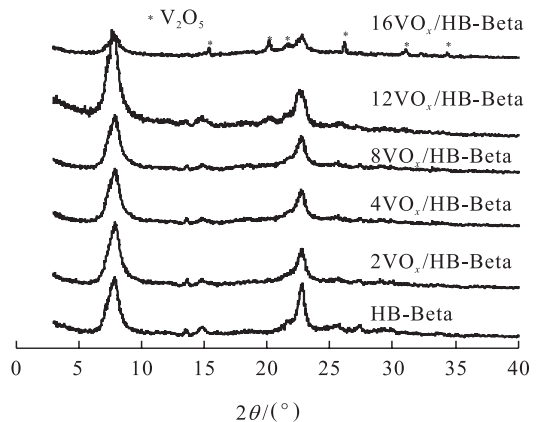


图 5 $n\text{VO}_x/\text{HB-Beta}$ 催化剂样品的 XRD 图

Fig. 5 XRD pattern of $n\text{VO}_x/\text{HB-Beta}$ catalyst samples

特征衍射峰, 同时载体结晶度明显降低. 这表明, 在具有较高催化活性的 $8\text{VO}_x/\text{HB-Beta}$ 催化剂上, 存在着高度分散的较高浓度的钒物种, 这可能是其表现出较好催化活性的原因.

2.2.2 样品的 BET 结果分析

表 1 为 $n\text{VO}_x/\text{HB-Beta}$ 催化剂样品的 BET 表征结果. 从表 1 可知, HB-Beta 作为一种孔道有序的微孔分子筛, 比表面积高达 $559 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. 催化剂样品的比表面积随着 VO_x 负载量的增加而降低. 这可能是由于钒物种的增加覆盖了分子筛表面、堵塞了分子筛孔道的缘故.

2.2.3 样品的价态分析 为了研究负载量对钒配位环境的影响,测定了不同催化剂样品的 UV-Vis 漫反射光谱,结果如图 6 和图 7 所示. 根据文献[16]的研究结果,265 nm 处的峰可归属为高度单分散四配位 V^{5+} 物种 (VO_4), 340 nm 处的峰可归属为低聚的四配位 V^{5+} 物种, 378 nm 处的谱带可归属为聚合的四配位 V^{5+} 物种, 450 nm 处的谱带可归属为 V_2O_5 微晶.

基于此,由图 6 可以看出, $8VO_x/HB$ -Beta 催化剂上的钒氧物种,主要以高度分散的四配位 V^{5+} 物种和低聚的四配位 V^{5+} 物种的形式存在,

表 1 nVO_x/HB -Beta 催化剂样品的 BET 表征结果

Table 1 BET characterization results of nVO_x/HB -Beta catalyst samples

样品	VO_x 质量分数/%	比表面积(S_{BET})/ ($m^2 \cdot g^{-1}$)
HB-Beta	0	559
$2VO_x/HB$ -Beta	2.1	369
$4VO_x/HB$ -Beta	3.8	247
$8VO_x/HB$ -Beta	8.5	226
$16VO_x/HB$ -Beta	16.4	205
$20VO_x/HB$ -Beta	19.2	187

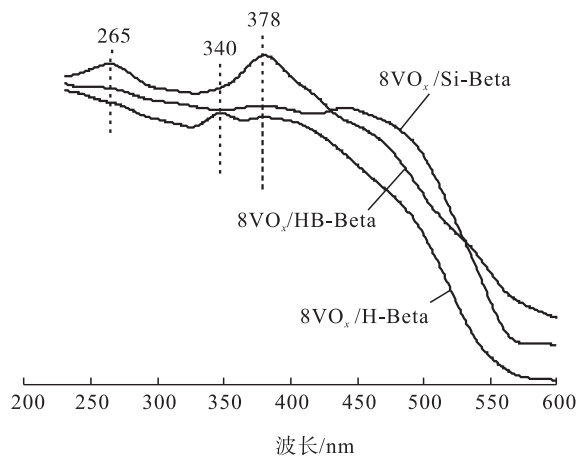


图 6 不同载体制备的催化剂样品的 UV-Vis 漫反射光谱图

Fig. 6 UV-Vis diffuse reflectance spectra of catalyst samples prepared with different supports

而基本上无高度聚合的 V^{5+} 物种或 V_2O_5 微晶. 但 $8VO_x/H$ -Beta 催化剂在 265 nm 处的谱带强度大为减弱,其谱带主要出现在 300 nm 以上,这表明 $8VO_x/H$ -Beta 催化剂的钒氧物种主要以高聚的四配位 V^{5+} 物种形式存在. 对于 $8VO_x/Si$ -Beta 来说,UV-Vis 光谱上没有体现出所设想的四配位 V^{5+} 物种的明显存在,原因可能是过多的水覆盖了信号峰.

由图 7 可以看出, VO_x/HB -Beta 系列催化剂在 265 nm, 340 nm, 375 nm 和 440 nm 附近都出现了紫外吸收峰,分别归属为高度分散的钒氧四面体和多聚 $V-O-V$ 中氧与配位钒之间的电荷转移^[17-20]. 当 VO_x 负载量小于 8% 时,催化剂样品只在 265 nm 和 375 nm 附近出现紫外吸收峰,说明当催化剂中钒含量较低时,钒主要以高分散的低四配位的钒氧四面体形式存在. 375 nm 处的峰一般归属为准六配位的孤立态 V^{5+} ,这一物种与四配位的 V^{5+} 物种之间通过吸水、脱水相互转化^[21]. 当催化剂中 VO_x 负载量增加到 16% 时,在 440 nm 附近出现了新的吸收峰,归于类似晶体的 V_2O_5 结构,这说明随着 VO_x 负载量的增加,钒物种的聚合度增大. 对于 VO_x/HB -Beta 催化剂样品在丙烷脱氢

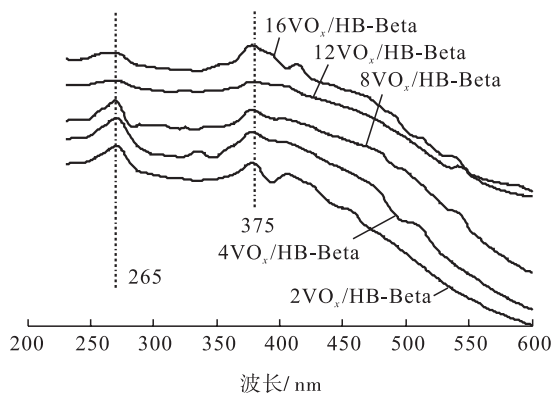


图 7 不同负载量催化剂样品的 UV-Vis 漫反射光谱图

Fig. 7 UV-Vis diffuse reflectance spectra of catalyst samples with different loadings

反应中的催化活性,8VO_x/HB-Beta 表现出了最高的丙烷转化率和很好的丙烯选择性,说明高分散的、四配位的钒氧四面体比多聚钒氧物种的丙烷脱氢的催化性能好. 这种高分散的四配位钒氧物种可能是负载过程中 B-Beta 分子筛骨架脱硼产生的空位被钒占据产生的,这种缺陷较多的 Beta 分子筛更有利于形成四配位的钒氧化物,而这些物种对丙烷脱氢反应是有利的.

2.2.4 样品的结构分析 图 8 为 *n*VO_x/HB-Beta 催化剂样品的 FT-IR 谱图. 随着 VO_x 负载量的增加,在 960 cm⁻¹[22-23] 处存在的有争议的红外振动峰,其强度随钒负载量的升高先减弱后增强,并向低波数移动. 在 940 cm⁻¹ 附近处出现一个较大的吸收峰,归于 Si—O—V 键的振动吸收峰[24]. 诱发此畸变的原因可能有两个:一是外来客体分子如金属离子等与载体间产生的键合作用;二是晶体本身结构发生变化,导致硅氧四面体的畸变. 负载 VO_x 的催化剂样品中,此处的谱峰向低波数发生位移(蓝移),并且强度增强,联系前面的表征进行推测,在负载 VO_x 的催化剂样品中,一部分钒进入了分子筛的骨架中,即使对 16VO_x/HB-Beta 催化剂样品,在 1017 cm⁻¹ 和 831 cm⁻¹ 处也没有发现归属于晶态 V₂O₅ 中的 V=O 伸缩振动峰和 V—O—V 的弯曲振动峰[25]. 另外,起 Lewis 酸作用的骨架三配位 B^[3] 在 1385 cm⁻¹ 处的吸收峰随着钒负载量的增加,其强度发生了变化,说明分子筛的骨架振动发生了改变.

2.2.5 样品的酸度分析 对于 VO_x 负载分子筛

制备的丙烷脱氢催化剂,不同分子筛载体的 NH₃-TPD 谱图见图 9. 由图 9 可以看出,不同的分子筛载体因其孔道和酸性存在差异,在丙烷脱氢反应中的活性表现不同,具体数据见表 2. 从表 2 可知,分子筛酸量大小依次为 H-Beta >

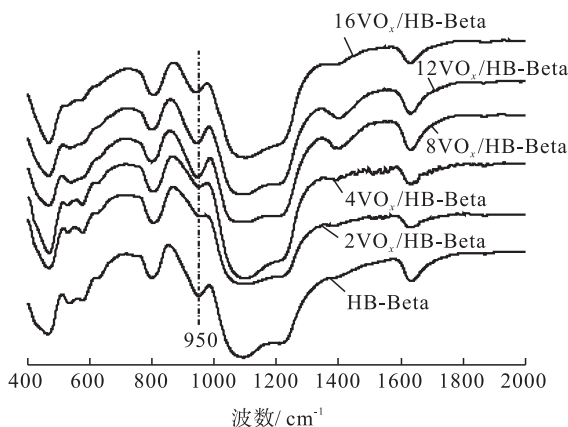


图 8 *n*VO_x/HB-Beta 催化剂样品的 FT-IR 谱图

Fig. 8 FT-IR spectrum of *n*VO_x/HB-Beta catalyst samples

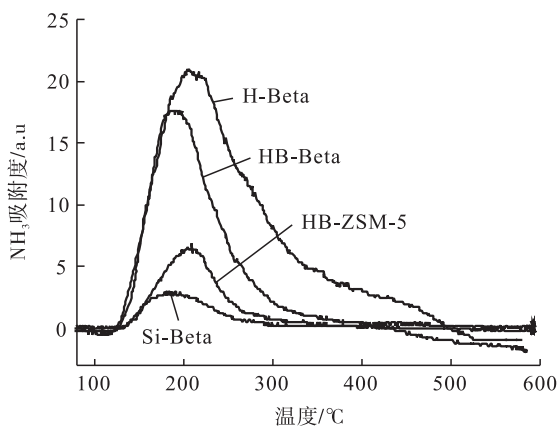


图 9 不同分子筛载体的 NH₃-TPD 图

Fig. 9 NH₃-TPD patterns of different molecular sieve carriers

表 2 不同分子筛载体的比表面积和 NH₃-TPD 实验结果表

Table 2 Specific surface area of different molecular sieve carriers and NH₃-TPD experimental result table

样品	<i>S</i> _{BET} / (m ² · g ⁻¹)	峰 I		峰 II		总 NH ₃ 吸附量 (mmol · g ⁻¹)
		<i>T</i> ₁ /°C	NH ₃ 吸附量 (mmol · g ⁻¹)	<i>T</i> ₂ /°C	NH ₃ 吸附量 (mmol · g ⁻¹)	
HB-Beta	658	187	0.230	385	0.010	0.240
HB-ZSM-5	465	205	0.055	—	—	0.055
H-Beta	695	226	0.298	375	0.092	0.390
Si-Beta	630	180	0.028	—	—	0.028

HB-Beta > HB-ZSM-5 > Si-Beta.

$n\text{VO}_x/\text{HB-Beta}$ 催化剂样品的 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 曲线见图 10. 从图 10 可以看出,负载 VO_x 之前的 HB-Beta 分子筛分别在 187 °C 和 385 °C 处出现较大的脱附峰和微小的脱附峰,分别对应其表面的弱酸 (Acidw) 脱附峰和强酸 (Acids) 脱附峰,可分别归属为骨架内 $\text{B}^{[3]}$ 和杂质产生的吸收峰. 负载 VO_x 之后,分子筛表面酸量发生了很大的变化,对 $4\text{VO}_x/\text{HB-Beta}$ 催化剂样品而言,其 NH_3 脱附峰面积发生了很大的变化,在 220 °C 左右处出现了一个宽峰,说明分子筛负载钒物种后覆盖了其酸中心,并导致低温脱附峰向高温偏移. 增大钒负载量分别至 8% 和 12% 时,发现催化剂样品的脱附峰发生了变化,除了在 180 ~ 220 °C 之间出现较大的脱附峰外,还在 265 °C 左右出现了一个新的中强酸脱附峰,可归属于钒占据缺陷位与分子筛形成的四面体结构的 $(\text{SiO})_3\text{V}=\text{O}^{[26]}$,这说明钒的引入调变了分子筛的酸强度和酸量.

2.2.6 样品的还原性能分析 表 3 为不同催化剂样品的理化性质表征结果. 从表 3 可知,随着钒的引入,分子筛表面的总酸量由 0.24 mmol/g (HB-Beta) 降低至 0.052 mmol/g ($16\text{VO}_x/\text{HB-Beta}$),新出现的中强酸中心的 NH_3 吸附量呈现先增大后降低的趋势. 综上可

见,钒的引入调变了分子筛表面的酸强度和酸中心数,并且在其表面产生了部分中强酸度的酸中心,对丙烷脱氢反应是有利的. 将丙烷脱氢在 600 °C 条件下反应 3 h 的催化剂 $8\text{VO}_x/\text{HB-Beta}$, $8\text{VO}_x/\text{H-Beta}$ 和 $8\text{VO}_x/\text{Si-Beta}$ 进行了 TG-DSC 积碳分析,结果显示,积碳和载体的酸性呈正比关系,酸性大的载体积碳更为严重,这种积碳导致了催化剂活性的下降.

图 11 为 $n\text{VO}_x/\text{HB-Beta}$ 催化剂样品的 $\text{H}_2\text{-TPR}$ 谱图. 从图 11 可以看出, $2\text{VO}_x/\text{HB-Beta}$ 样品在 565 °C 处出现了一个宽的 $\text{H}_2\text{-TPR}$ 峰,归属于 V^{5+} 还原为 V^{4+} 消耗的 H_2 峰. 增加 VO_x 的

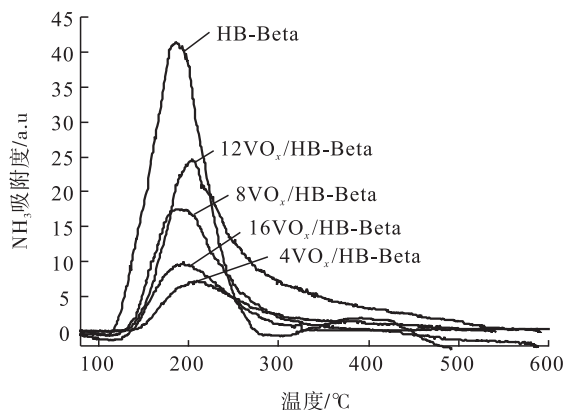


图 10 $n\text{VO}_x/\text{HB-Beta}$ 催化剂样品的 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 图

Fig. 10 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ curves of $n\text{VO}_x/\text{HB-Beta}$ catalyst samples

表 3 不同催化剂样品的理化性质表征结果

Table 3 Characterization results of physical and chemical properties of different catalyst samples

样品	总酸量 ^a /(mmol · g ⁻¹)	$T_{\text{max}}^{\text{b}}/\text{°C}$	H/V	n(Si) : n(B) (ICP)	积碳量 ^c /%
HB-Beta	0.240	—	—	8.8	3.3
$2\text{VO}_x/\text{HB-Beta}$	—	569	0.2	22.6	—
$4\text{VO}_x/\text{HB-Beta}$	0.062	578	0.5	26.8	—
$8\text{VO}_x/\text{HB-Beta}$	0.081	564	0.8	—	4.0
$12\text{VO}_x/\text{HB-Beta}$	0.100	636	0.9	12.3	—
$16\text{VO}_x/\text{HB-Beta}$	0.052	649	1.2	10.8	—
$20\text{VO}_x/\text{HB-Beta}$	—	—	1.3	26.4	—
$8\text{VO}_x/\text{H-Beta}$	—	—	—	—	5.8
$8\text{VO}_x/\text{Si-Beta}$	—	—	—	—	3.1

注:^a表示通过 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 计算所得;^b表示该值为通过 $\text{H}_2\text{-TPR}$ 得到的最大耗氢温度;^c表示该值为丙烷脱氢反应 3 h 后样品的热重分析结果

负载量, $4\text{VO}_x/\text{HB-Beta}$ 样品的 H_2 还原峰向高温 $590\text{ }^\circ\text{C}$ 方向发生偏移, 同时有一个较小的低温 ($530\text{ }^\circ\text{C}$) 还原峰出现. 继续增加 VO_x 的负载量可以发现, $8\text{VO}_x/\text{HB-Beta}$ 样品在 $564\text{ }^\circ\text{C}$ 处出现一个较大的 H_2 还原峰, $12\text{VO}_x/\text{HB-Beta}$ 样品分别在 $554\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $665\text{ }^\circ\text{C}$ 出现还原峰, $16\text{VO}_x/\text{HB-Beta}$ 样品的 H_2 还原峰面积变大, 还原温度变高. 而 V_2O_5 粉末的两个 H_2 -TPR 峰分别位于 $675\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $708\text{ }^\circ\text{C}$ [29], 可见, $n\text{VO}_x/\text{HB-Beta}$ 催化剂中 V_2O_5 的还原温度比纯 V_2O_5 粉末要低得多, 表明 VO_x 负载到 HB-Beta 分子筛后更容易被还原. 笔者将 $568\sim 590\text{ }^\circ\text{C}$ 处的 H_2 还原峰归属于分子筛表面高分散的四配位的 V^{5+} 的还原, 将 $665\text{ }^\circ\text{C}$ 附近的 H_2 还原峰归属于聚合的或类晶态的钒氧物种的还原 [27-30]. 这说明, 高分散的准四配位的钒氧四面体比多聚的钒氧物种更容易被还原, 在丙烷氧化脱氢反应中表现了优异的催化性能.

随着 VO_x 负载量的增加, H_2 消耗量也呈递增趋势但并不呈线性关系. 这是由于 VO_x 负载量较高时, 钒氧化物的状态不是单纯的一种物种, 其中存在少量的更易于还原的钒氧物种, 如 $16\text{VO}_x/\text{HB-Beta}$, 最高的还原峰温度向低温偏移, 预示着消耗更多的 H_2 [31]. 通过 H_2 -TPR 的耗 H_2 量, 可以计算 H/V 值来获得催化剂上钒氧物种确切的存在价态. 一般 $H/V=2$ 代表钒氧化物的 V^{5+} 完全还原为 V^{3+} . 结合表 3 可知, 所有样品的 H/V 值都小于 2, 这归属于四配位的 V^{5+} 还原 ($\text{V}^{5+}\rightarrow\text{V}^{4+}$). 对活性较好的 $8\text{VO}_x/\text{HB-Beta}$ 样品, 其 $H/V=0.8$, 可推测出其表面绝大部分为高分散的四配位 V^{5+} 物种, 这种高分散的四配位 V^{5+} 物种归为丙烷脱氢的活性位.

2.2.7 样品负载元素结合能分析 用 X-射线电子能谱 (XPS) 对 $8\text{VO}_x/\text{HB-Beta}$ 样品的表面 VO_x 的价态进行分析, 结果见图 12. 从图 12 可以看出, 该催化剂样品的 $\text{O}1s$ 和 $\text{V}2p_{3/2}$ 峰

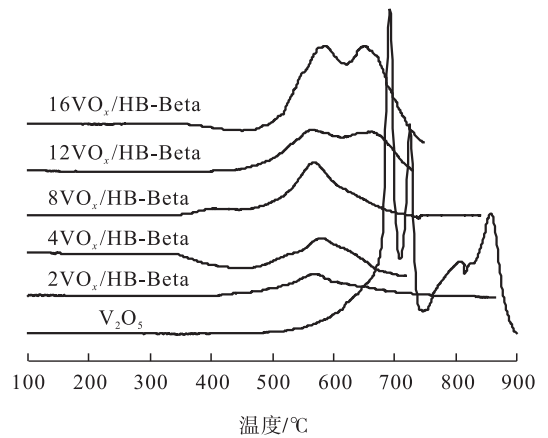


图 11 $n\text{VO}_x/\text{HB-Beta}$ 催化剂样品的 H_2 -TPR 谱图

Fig. 11 H_2 -TPR spectrum of $n\text{VO}_x/\text{HB-Beta}$ catalyst samples

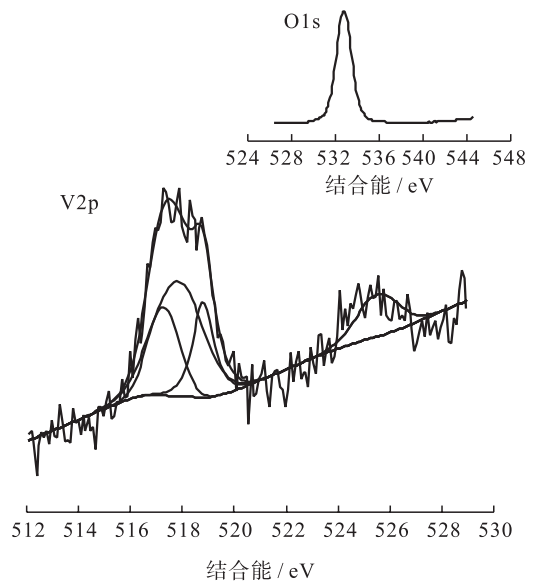


图 12 $8\text{VO}_x/\text{HB-Beta}$ 催化剂样品的 XPS 谱图

Fig. 12 XPS spectrum of $8\text{VO}_x/\text{HB-Beta}$ catalyst samples

分别位于 532.7 eV 和 517.6 eV , 分别归属为 $\text{V}=\text{O}$ 键和 V^{5+} 物种 [32-35]. 说明该催化剂表面为高分散的进入分子筛骨架的四配位 V^{5+} 物种.

3 结论

本文采用水热法合成了 NaB-Beta, NaB-ZSM-5, Si-Beta, HB-Beta 和 HB-ZSM-5 5 种形式的杂原子分子筛, 以其为载体, 采用浸渍法负载 VO_x , 制备了一系列丙烷脱氢催化剂样品. 将

催化剂样品用于丙烷脱氢反应,并对其催化活性进行分析,结果表明,弱酸性的杂原子 B-Beta 分子筛 HB-Beta 负载 VO_x 后所得催化剂样品 $8\text{VO}_x/\text{HB-Beta}$ 具有相对优异的催化性能,在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下反应 30 min ,其丙烷转化率为 43% ,丙烯选择性为 78% . 对催化剂样品的表征结果显示,弱酸性的、较多缺陷的 HB-Beta 分子筛更有利于 VO_x 的负载,形成单分散的钒氧化物 VO_x ,这是催化剂高活性的关键. 以此杂原子 HB-Beta 分子筛为载体制备的钒基丙烷脱氢催化剂,有望成为新型丙烷脱氢催化剂一个更好的研究方向.

参考文献:

- [1] HUZ P, YANG D D, WANG Z, et al. State-of-the-art catalysts for direct dehydrogenation of propane to propylene [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2019, 40(9):1233.
- [2] 李思漩,张惠民,夏蕾,等. 丙烷脱氢制丙烯催化剂研究进展[J]. 现代化工, 2018, 38(2):14.
- [3] BENDNAROVA L, LYMAN C E, RYTTER E, et al. Effect of support on the size and composition of highly dispersed Pt-Sn particles [J]. Journal of Catalysis, 2002, 211(2):335.
- [4] BARIAS O A, HOLMEN A, BLEKKAN E A. Propane dehydrogenation over supported Pt and Pt-Sn catalysts: Catalyst preparation, characterization, and activity measurements [J]. Journal of Catalysis, 1996, 158(1):1.
- [5] SANTHOSH K M, HAMMER N, RØNING M, et al. The nature of active chromium species in Cr-catalysts for dehydrogenation of propane: New insights by a comprehensive spectroscopic study [J]. Journal of Catalysis, 2009, 261(1):116.
- [6] LIU G, ZHAO Z J, WU T, et al. Nature of the active sites of $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts for propane dehydrogenation [J]. ACS Catalysis, 2016, 6(8):5207.
- [7] SCHIMMOELLER B, JIANG Y, PRATSINIS S E, et al. Structure of flame-made vanadia/silica and catalytic in the oxidative dehydrogenation of propane [J]. Journal of Catalysis, 2010, 274(1):64.
- [8] KIM H Y, LEE H M, PALA R G, et al. Oxidative dehydrogenation of methanol to formaldehyde by isolated vanadium, molybdenum, and chromium oxide clusters supported on rutile $\text{TiO}_2(110)$ [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(36):16083.
- [9] PIECK C L, BAÑARES M A, FIERRO J L G. Propane oxidative dehydrogenation on VO_x/ZrO_2 catalysts [J]. Journal of Catalysis, 2004, 224(1):1.
- [10] LIU Y M, CAO Y, YI N, et al. Vanadium oxide supported on mesoporous SBA-15 as highly selective catalysts in the oxidative dehydrogenation of propane [J]. Journal of Catalysis, 2004, 224(2):417.
- [11] KONDRATENKO E, CHERIAN M, BAERNS M, et al. Oxidative dehydrogenation of propane over V/MCM-41 catalysts: Comparison of O_2 and N_2O as oxidants [J]. Journal of Catalysis, 2005, 234(1):131.
- [12] HARLIN M E, NIEMI V M, KRAUSE A O I, et al. Effect of Mg and Zr modification on the activity of $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts in the dehydrogenation of butanes [J]. Journal of Catalysis, 2001, 203(1):242.
- [13] 姜健准,冯静,刘晓玲,等. 纳米薄片 PtSnNa/MFI 催化剂的制备及其丙烷脱氢性能研究 [J]. 石油化工, 2019, 48(4):327.
- [14] COLA P L D, GLASER R, WEITKAMP J. Non-oxidative propane dehydrogenation over Pt-Zn-containing zeolites [J]. Applied Catalyst A, 2006, 306(1):85.
- [15] CHEN C, SUN M L, HU ZP, et al. Nature of active phase of VO_x catalysts supported on SiBeta for direct dehydrogenation of propane to pro-

- pylene[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2020, 41(2):276.
- [16] LUO Q X, ZHANG X K, HOU B L, et al. Catalytic function of $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ for oxidative dehydrogenation of propane support microstructure-dependent mass transfer and diffusion [J]. Catal Sci Technol, 2018, 8(19):4864.
- [17] ZHANG S G, HIGASHIMOTO S, YAMASHITA H, et al. Characterization of vanadium Oxide/ZSM-5 zeolite catalysts prepared by the solid-state reaction and their photocatalytic reactivity: In situ photoluminescence, XAFS, ESR, FT-IR, and UV-vis investigations [J]. Journal of Physical Chemistry B, 1998, 102(29):5590.
- [18] CHAO K J, WU C N, CHANG H, et al. Incorporation of Vanadium in mesoporous MCM-41 and microporous AFI zeolites [J]. Journal of Physical Chemistry B, 1997, 101(33):6341.
- [19] KOMATOWSKI J, WICHTERLOVA B, ROZWADOWSKI M, et al. Simultaneous occurrence of differently coordinated framework heteroatoms in one zeolite: MFI type vanadium silicalite, KVS-5 [J]. Studies in Surface Science and Catalysis, 1994, 84(1):117.
- [20] AMOLD A B J, NIEDERER J P M, NIESSEN T E W, et al. The influence of synthesis parameters on the vanadium content and pore size of [V]-MCM-41 materials [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 1999, 28(1):353.
- [21] KHODAKOV A, OLTHOF B, BELL A T, et al. Structure and catalytic properties of supported vanadium oxides: Support effects on oxidation dehydrogenation reactions [J]. Journal of Catalysis, 1999, 181(2):205.
- [22] BOCCUTI M R, RAO K M, ZECCHINA A, et al. Spectroscopic characterization of silicalite and titanium-silicalite [J]. Studies in Surface Science and Catalysis, 1989(48):133.
- [23] CAMBLOR M A, CORMA A, PEREZ-PARIENTE J. Infrared spectroscopic investigation of titanium in zeolites: A new assignment of 960 cm^{-1} band [J]. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1993(6):557.
- [24] LIU Y M, CAO Y, YI N, et al. Vanadium oxide supported on mesoporous SBA-15 as highly selective catalysts in the oxidative dehydrogenation of propane [J]. Journal of Catalysis, 2004, 224(2):417.
- [25] CENTI G, TRIFIRO F. Catalytic behavior of V-containing zeolites in the transformation of propane in the presence of oxygen [J]. Applied Catalyst A, 1996, 143(1):3.
- [26] MOREY M, DAVIDSON A, ECKERT H, et al. Pseudotetrahedral $\text{O}_{3/2}\text{V}=\text{O}$ centers immobilized on the walls of a mesoporous, cubic MCM-48 support: Preparation, characterization, and reactivity toward water as investigated by 51V NMR and UV-Vis spectroscopies [J]. Chemistry of Materials, 1996, 8(2):486.
- [27] HU P, LANG W Z, YAN X, et al. Vanadium-doped porous silica materials with high catalytic activity and stability for propane dehydrogenation reaction [J]. Applied Catalyst A, 2018, 553:65.
- [28] BERNDT H, MARTIN A, BRUCKNER A, et al. Structure and catalytic properties of VO_x/MCM materials for the partial oxidation of methane to formaldehyde [J]. Journal of Catalysis, 2000, 191(2):384.
- [29] KERANEN J, AUROUX A, EK S, et al. Preparation, characterization and activity testing of vanadia catalysts deposited onto silica and alumina supports by atomic layer deposition [J]. Applied Catalyst A, 2002, 228(1):213.
- [30] KORANNE M M, GOODWIN J G, MARCELIN G. Characterization of silica- and alumina-supported vanadia catalysts using temperature programmed reduction [J]. Journal of Catalysis, 1994, 148:369.



引用格式:史崇瑛,崔超杰,李会林,等. 光敏性 $H_2[Ag_2(W_{10}O_{32})(BPY)_4]$ 复合材料的制备及其光催化氧化环己烷性能的研究[J]. 轻工学报,2020,35(1):47-54.

中图分类号:O641.4 文献标识码:A

DOI:10.12187/2020.01.006

文章编号:2096-1553(2020)01-0047-08

光敏性 $H_2[Ag_2(W_{10}O_{32})(BPY)_4]$ 复合材料的制备及其光催化氧化环己烷性能研究

Study on the preparation of photosensitive $H_2[Ag_2(W_{10}O_{32})(BPY)_4]$ composite and its photocatalytic oxidation of cyclohexane

史崇瑛,崔超杰,李会林,聂周缓,郑凯君

SHI Dongying, CUI Chaojie, LI Huilin, NIE Zhouhuan, ZHENG Kaijun

郑州轻工业大学 材料与化学工程学院,河南 郑州 450001

School of Materials and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China

关键词:

十聚钨酸盐;金属-有机框架;光催化性能;环己烷

Key words:

decatungstate; metal-organic framework; photocatalytic performance; cyclohexane

摘要:以 $[(n-C_4H_9)_4N]_4[W_{10}O_{32}]$, $AgNO_3$ 和 4,4'-联吡啶(BPY)为原料,通过水热法合成首例光敏性 $H_2[Ag_2(W_{10}O_{32})(BPY)_4]$ 复合材料(命名为 AgW-BPY),并对其结构、光学性质及非均相光催化氧化环己烷的性能进行了研究.结果表明:光敏性 $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ 多酸阴离子与 MOF 框架之间的共价键作用,使 $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ 多酸阴离子不易从 MOF 框架中溶脱,实现了 $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ 多酸阴离子的非均相固载;AgW-BPY 的禁带宽度值为 2.30 eV,具有作为光催化剂的潜能;在室温可见光照射下,AgW-BPY 对分子氧氧化环己烷生成环己酮和环己醇具有良好的光催化活性,转化效率为 76.1%,经 3 次循环实验后,转化率仍为 74.5%.

收稿日期:2019-04-30

基金项目:国家自然科学基金项目(21701147);郑州轻工业大学博士启动基金项目(2016BSJJ026)

作者简介:史崇瑛(1986—),女,河南省禹州市人,郑州轻工业大学讲师,博士,主要研究方向为多酸@MOFs 复合材料的构筑及其光催化性能.

Abstract: Using $[(n-C_4H_9)_4N]_4[W_{10}O_{32}]$, $AgNO_3$ and 4,4'-bipyridine (BPY) as raw materials, the first photosensitive $H_2[Ag_2(W_{10}O_{32})(BPY)_4]$ material was synthesized by hydrothermal method (named AgW-BPY), and its structure, optical properties and performance of heterogeneous photocatalytic oxidation of cyclohexane were studied. The results showed that the covalent bond between the photosensitivity $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ polyacid anion and the MOF framework made $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ polyacid anion difficult to dissolve from the MOF framework, and the heterogeneous immobilization of anions $W_{10}O_{32}^{4-}$ polyacid was successfully realized; AgW-BPY had a band gap value of 2.30 eV, which had the potential as a photocatalyst; under visible light irradiation at room temperature, AgW-BPY had good photocatalytic activity for molecular oxygen oxidize cyclohexane to cyclohexanone and cyclohexan, the conversion efficiency was 76.1%, and the conversion rate was still 74.5% after 3 cycles of experiments.

0 引言

作为一种稳定、廉价和高效的光催化剂,多金属氧酸盐(简称“多酸”,缩写为 POMs)用于催化氧化有机反应是该研究领域的热门课题^[1-2]. 在温和的光照条件下,以 O_2 作为氧源, POMs 光催化氧化有机反应即可发生,这为“可持续化学”开启了新的氧化路线^[3-4]. 在种类繁多的 POMs 中,十聚钨酸盐是一种性能优良的光敏性多酸,可以光催化活化各类有机分子(如烷烃、烯烃、胺、醇、醛、酮、醚等)的 C—H 键,进而制得一系列有机化合物^[5]. 近几年,研究者逐渐开始尝试将十聚钨酸盐固载在非均相载体(如 SiO_2 , TiO_2 , 离子交换树脂或聚合物膜等),以制得高效可循环的光催化系统^[6-7]. 然而,这些光催化系统通常存在分散不均匀、结构不明确、活性位点易中毒、担载量低、多酸容易从载体上流失等缺点^[8]. 因此,寻找合适的担载剂以克服上述缺点,是十聚钨酸盐多相光催化领域的重要挑战之一.

金属-有机框架(MOFs)是一类新型的多孔晶态材料,不仅具有结构多样性、可设计性、可剪裁性和较大的比表面积,而且形状和尺寸可调,可用于封装其他客体分子以构筑稳定的多功能材料^[9-10]. 目前,已有许多种类的多酸(如 Keggin 型、Dawson 型和 Lindqvist 型)成功地被引入到 MOFs 中,所得材料结构新颖、性能

优良. 2015 年, D. Y. Shi 等^[11]首次以 Keggin 型多酸 $[SiW_{11}RuO_{39}(H_2O)]^{5-}$, Cu^{2+} 离子和 4,4'-联吡啶为原料合成了一例 $[SiW_{11}RuO_{39}(H_2O)]^{5-}/MOF$ 复合材料 CR-BPY1, 该复合材料对 N-苯基-四氢异喹啉与硝基甲烷的碳-碳偶联反应具有高达 90% 的转化效率^[11]. 2019 年, D. Y. Shi 等^[12]合成了首例双功能性 Keggin 和 Lindqvist 混合型 Cu_{24} 簇多酸/MOF 复合材料 ZZULI-1, 该复合材料能够实现水的高效光催化分解, 包括既产氢又产氧的两个半反应(最优的产氢效率为 $6614 \mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$, 最优的产氧效率为 $172 \mu mol \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$). 与其他 POMs 相比, 十聚钨酸盐对温度和酸度更加敏感, 在反应过程中容易发生结构转变, 转化成为 Keggin 型的多酸^[13], 故十聚钨酸盐/MOFs 材料的制备是合成化学中颇具挑战性的问题之一.

环己酮作为重要的工业溶剂和化工原料, 被广泛应用于橡胶、涂料、医药、农药、油漆等行业. 因此, 将环己烷氧化成环己酮和环己醇的反应引起了许多研究者的关注^[14-15]. 在工业生产过程中, 由于分子氧的三重态性质阻碍了其单线态有机化合物的结合, 大多数利用分子氧氧化法制备环己酮和环己醇的反应条件都比较苛刻^[16]. 为了解决上述问题和光功能性十聚钨酸盐固载困难的问题, 本文拟以 $[(n-C_4H_9)_4N]_4[W_{10}O_{32}]$, $AgNO_3$ 和 4,4'-联吡啶(BPY)为原料, 采用水热合成方法制备一

例光敏性 $H_2[Ag_2(W_{10}O_{32})(BPY)_4]$ 材料,并对其结构、光学性质和非均相光催化氧化环己烷的性能进行研究,以期考察制备十聚钨酸盐/MOFs 的可行性并实现其分子氧氧化环己烷生成环己酮和环己醇良好的光催化活性。

1 材料与方法

1.1 主要试剂与仪器

主要试剂: $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, 4,4'-联吡啶,国药集团化学试剂有限公司产;四丁基溴化铵, $AgNO_3$, 百灵威科技有限公司产;无水 CH_3CH_2OH , 无水 CH_3OCH_3 , CH_3CN , HCl , 天津市科密欧化学试剂有限公司产;环己烷,北京伊诺凯科技有限公司产;高纯 O_2 , 河南源正科技发展有限公司产。以上试剂均为分析纯。

主要仪器:XTS20 型光学显微镜,北京泰克仪器有限公司产;Smart APEX CCD 型单晶 X-射线衍射仪,德国 Bruker 公司产;D/Max 2400 型粉末 X-射线衍射仪,日本 Rigaku 公司产;Vario EL III 型 EDS 元素分析仪(EA),德国 Elementar 公司产;Nex ION 300D 型电感耦合等离子体质谱仪(ICP),美国 PerkinElmer 公司产;NEXUS EURO 型红外光谱仪,美国 Thermo Nicolet 公司产;U-4100 型紫外/可见/近红外光谱仪,日本日立公司产;7890A-5975C 型气相色谱-质谱联用仪(GC-MS),美国 Agilent 公司产。

1.2 样品的制备

$[(n-C_4H_9)_4N]_4[W_{10}O_{32}]$ 的制备^[17]:将 16.0 g $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ 溶于 100 mL 沸水中制得澄清溶液 A;剧烈搅拌下,将 33.5 mL 沸腾的 HCl 溶液($3 mol \cdot L^{-1}$)逐滴加入到溶液 A 中,在滴加 HCl 的瞬间会产生白色沉淀,伴随着剧烈搅拌白色沉淀立即消失,继续煮沸 1~2 min 得到黄色透明热溶液;将 6.4 g 四丁基溴化铵溶于 10 mL 热水中,将所得热溶液缓慢加入到

上述黄色透明热溶液中,产生白色或浅黄色沉淀;用布氏漏斗趁热抽滤,得白色或浅黄色固体,再依次用 3 份 40 mL 的沸水、2 份 60 mL 的乙醇和 2 份 100 mL 的乙醚淋洗滤饼,收集沉淀,置于空气中干燥,即得约 15 g 的 $[(n-C_4H_9)_4N]_4[W_{10}O_{32}]$ 样品。

$H_2[Ag_2(W_{10}O_{32})(BPY)_4]$ 的制备:将 20.0 mg $[(n-C_4H_9)_4N]_4[W_{10}O_{32}]$ (0.006 mmol), 15.0 mg $AgNO_3$ (0.088 mmol), 10.0 mg 4,4'-联吡啶(0.064 mmol), 3.0 mL 蒸馏水和 1.0 mL 乙腈组成的混合溶液置于 25 mL 反应釜中,室温下搅拌 12 h,然后用 $1 mol \cdot L^{-1}$ 的 HCl 调节混合溶液的 pH 值至 3.1;将上述混合液置于 120 °C 烘箱中,反应 3 d 后,冷却至室温,得到浅黄色块状晶体;再将上述晶体经水洗、室温干燥,得化合物 $H_2[Ag_2(W_{10}O_{32})(BPY)_4]$ 样品(命名为 AgW-BPY),产率约为 43%。

1.3 测试方法

1.3.1 样品晶体结构的测定 选取单晶化合物 AgW-BPY,利用单晶 X-射线衍射仪对其晶体结构进行测定,采用经过石墨单色的 $Mo K\alpha$ 射线($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)为衍射源,利用 SMART 和 SAINT 程序收集衍射数据。采用直接法解出所有非氢原子的坐标,再用全矩阵最小二乘法精修所得非氢原子坐标,并对所有非氢原子进行各向异性修正,强度数据均需进行 L_p 因子校正和经验吸收校正。桥连配体上的氢原子通过理论加氢的方式确定。所有计算均使用 SHELXTL-97 程序包完成^[18]。

1.3.2 样品的光催化性能测试 1) 第 1 次光催化实验:将一定量的 AgW-BPY (2 μmol)、环己烷(200 μmol)和无水 CH_3CN (1.5 mL)置于 10 mL 的 Pyrex 反应瓶中(反应方程式见图 1)。在常温常压 O_2 氛围条件下,以 500 W 氙灯作为光源,将反应瓶置于距离光源 10 cm 处,磁力搅拌反应 12 h,并利用循环水系统降低反应体系

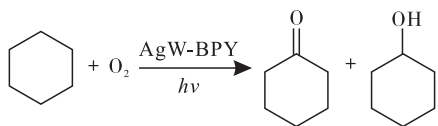


图1 光催化实验反应方程式

Fig. 1 Reaction equation of photocatalytic experiment

的热量. 反应结束后, 将反应液进行离心分离后, 在 GC-MS 仪上分析液态有机相, 并计算产率.

2) 循环光催化实验: 用 1.5 mL 的无水 CH_3CN 清洗第 1 次光催化实验离心分离出的固相 AgW-BPY, 再次进行上述光催化反应, 第 2 次的光催化转化率也经 GC-MS 仪进行分析与计算. 第 3 次循环实验步骤同上.

3) 对照实验: 对照实验操作与第 1 次光催化实验操作步骤基本类似, 只需去除其中一个反应条件(如不加催化剂 AgW-BPY, 不通 O_2 或者不光照).

1.3.3 其他测试方法 利用红外光谱仪对样品的结构进行分析: KBr 压片, 测试范围 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$.

利用 X-射线衍射仪对样品的物相进行分析: Cu 靶, 2θ 为 $5^\circ \sim 50^\circ$.

通过普通光学显微镜对样品的晶体形貌进行观察: 变倍比 $1:6.5$, 放大倍数 $7 \sim 45$.

采用 EDS 方法对样品进行元素分析: 标准偏差 $\leq 0.1\%$ 绝对误差.

使用 GC-MS 仪测定样品的组成: DB-1701 石英毛细管柱 ($60 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$), 载气为高纯氮, 进样量 $1 \mu\text{L}$, 电离方式为电子轰击 (IE).

采用紫外/可见/近红外光谱仪测试样品的漫反射光谱: 以 BaSO_4 为标准参比, 测试范围 $190 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$.

2 结果与讨论

2.1 样品结构表征

图 2 为化合物 AgW-BPY 的晶体形貌图. 从

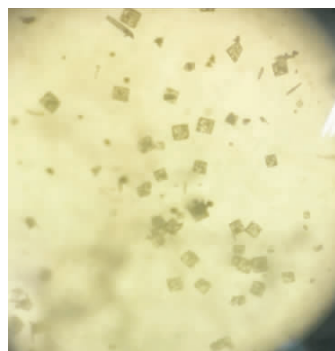


图2 化合物 AgW-BPY 的晶体形貌图

Fig. 2 Photograph of the crystalline sample for AgW-BPY

图 2 可以看出, AgW-BPY 为浅黄色透明块状晶体, EA 和 ICP 分析结果如下: $\text{C}_{40} \text{H}_{34} \text{N}_8 \text{O}_{32} \text{Ag}_2 \text{W}_{10}$, 其理论值 (%) 为 C 15.05, H 1.07, N 3.51, Ag 6.76, W 57.58; 实验值 (%) 为 C 15.12, H 1.10, N 3.43, Ag 6.81, W 57.49.

由化合物 AgW-BPY 的单晶结构分析结果 (CCDC 号 1912107) 可知, 化合物 AgW-BPY 属于正交晶系、Pbca 空间群. 图 3 为化合物 AgW-BPY 的 3D 结构图. 由图 3 可以看出, 化合物 AgW-BPY 的分子结构单元 (图 3a)) 包含 2 个 BPY 配体、1 个 Ag (I) 阳离子和 $1/2$ 个 $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$ 多酸阴离子. 在该分子结构单元中, Ag(I) 阳离子采取四配位四面体的几何构型, 其中 3 个 N 原子来自 3 个 BPY 配体, 1 个 O 原子来自 $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$ 多酸阴离子 (图 3b)). 这些 Ag(I) 阳离子、BPY 配体和 $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$ 多酸阴离子通过配位共价键连接形成二维框架结构 (图 3c) 和图 3d)), 二维框架结构再通过互相穿插, 最终形成含有十聚钨酸盐的三维 MOF 材料 (图 3e). 值得注意的是, 该 AgW-BPY 是首例将光敏性 $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$ 多酸阴离子通过配位共价键与 MOF 框架结合的化合物, $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$ 多酸阴离子与 MOF 框架之间的共价键作用, 使得 $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$ 多酸阴离子不易从 MOF 框架中溶脱, 成功实现了 $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$ 多酸阴离子的非均

相固载.

图4为AgW-BPY样品的XRD图.将图4与EA和ICP测试结果相结合,可进一步证实化合物AgW-BPY纯相的形成.

图5为化合物AgW-BPY和 $[(n-C_4H_9)_4N]_4[W_{10}O_{32}]$ 的IR图.由图5可以看出,化合物AgW-

BPY分别在 965 cm^{-1} , 899 cm^{-1} 和 795 cm^{-1} 处出现了 $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ 多酸阴离子的3个特征振动吸收带,它们分别归属于 $\nu(W-O_t)$, $\nu(W-O_b)$ 和 $\nu(W-O_c)$ 键的伸缩振动^[19], 3000 cm^{-1} 附近的吸收带归属为不饱和 $\nu(C-H)$ 的伸缩振动^[20],而 $\delta(C-H)$ 的弯曲振动吸收带则出现在

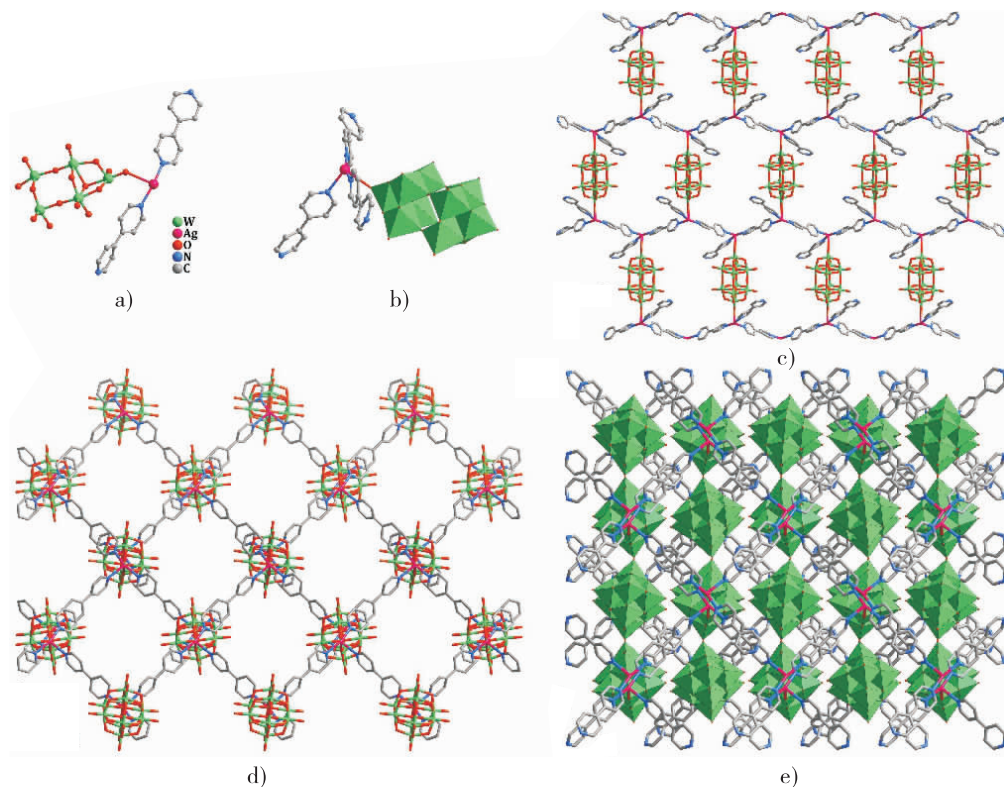


图3 化合物AgW-BPY的3D结构图

Fig. 3 The 3D framework structure of AgW-BPY

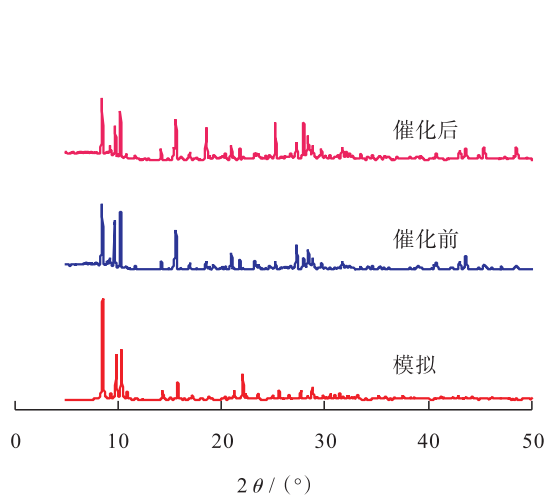


图4 AgW-BPY样品的XRD图

Fig. 4 The XRD pattern of AgW-BPY

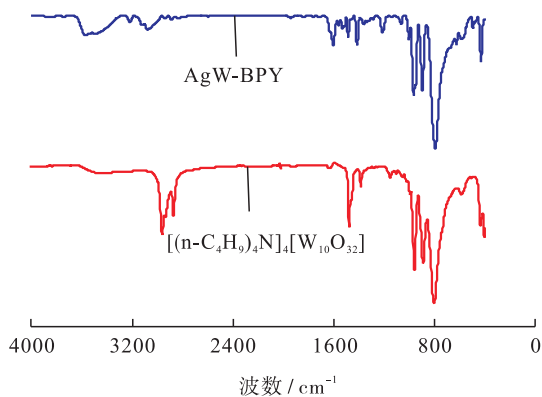


图5 化合物AgW-BPY和

$[(n-C_4H_9)_4N]_4[W_{10}O_{32}]$ 的IR图

Fig. 5 IR spectra of AgW-BPY and

$[(n-C_4H_9)_4N]_4[W_{10}O_{32}]$

1660 ~ 1170 cm^{-1} 处,与化合物 AgW-BPY 的晶体结构分析结果一致。

2.2 样品光学性质分析

图 6 为化合物 AgW-BPY, $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$ 和 BPY 配体的紫外-可见漫反射光谱图。由图 6 可以看出,与多酸原料 $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$ 对比,化合物 AgW-BPY 在 400 nm 附近出现强烈的吸收带,且部分红移到可见光区,该吸收带对应于化合物 AgW-BPY 中的 $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$ 多酸阴离子中 $\text{O} \rightarrow \text{W}$ 的电荷转移跃迁。此外,化合物 AgW-BPY 在 500 nm 附近的吸收带对应于 BPY 配体上 $\text{N} \rightarrow \text{Cu}$ 的电荷转移跃迁^[21]。为了获得化合物 AgW-BPY 的禁带宽度,通过 Kubelka-Munk 方程 $[F = (1 - R)^2 / 2R]$ 将测试所得透射比 (R) 进行转化,然后用 F 对能量作图,并对所得曲线线性部分作一条切线,切线与横坐标轴相交点的数值即为禁带宽度,如图 7 所示。由图 7 可以看出,化合物 AgW-BPY 的禁带宽度值为 2.30 eV,接近半导体的带隙范围。从禁带宽度数值可以初步判断该化合物在近紫外-可见光区(该区域与太阳光的发射光谱部分重叠)对光有较好的响应,这为开展以太阳光为光源、AgW-BPY 参与的光催化反应提供了可能性^[22]。

2.3 样品的光催化性能分析

化合物 AgW-BPY 光催化氧化环己烷的循环实验和对照实验结果见表 1。由表 1 可知,将反应体系置于无光处或者在该体系中不加光催化剂 AgW-BPY 或 O_2 时,反应不会发生。这说明光源、 O_2 和光催化剂 AgW-BPY 对环己烷的氧化反应都是必需条件。特别地,固体 AgW-BPY 容易从反应体系中过滤出来,并被用于多次循环催化氧化反应,经 3 次循环实验后,光催化氧化环己烷的转化率基本保持不变(从第 1 次实验的 76.1% 变至第 3 次的 74.5%),且 AgW-BPY 的 X-射线衍射峰与催化反应之前的 X-射线衍射峰和基于单晶测试的理论模拟值基本吻合

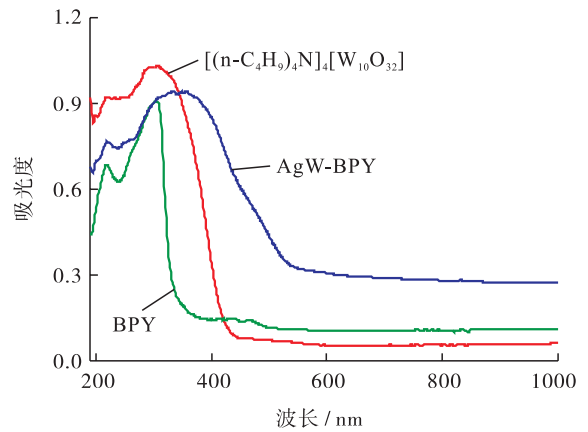


图 6 化合物 AgW-BPY, $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$ 和 BPY 的紫外-可见漫反射光谱图

Fig. 6 UV-Vis diffuse reflectance spectra of AgW-BPY, $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$ and BPY

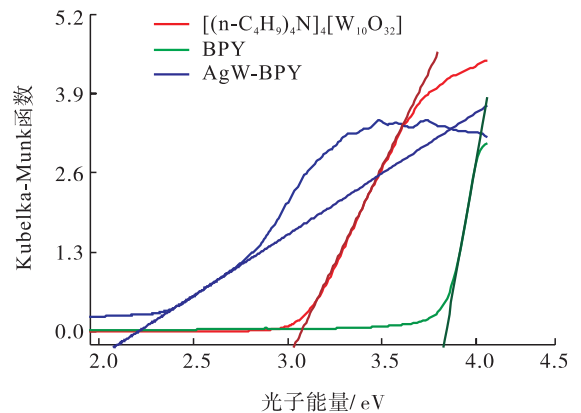


图 7 化合物 AgW-BPY, $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$ 和 BPY 的禁带宽度图

Fig. 7 Band gap width chart of AgW-BPY, $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$ and BPY

表 1 化合物 AgW-BPY 光催化氧化环己烷的循环实验和对照实验结果

Table 1 Cycle experiments and control experiments results of photocatalytic oxidation of cyclohexane by compound AgW-BPY

实验	催化剂和反应条件	转化率 / %	n (环己酮) : n (环己醇)
循环实验	AgW-BPY (第 1 次)	76.1	1.04
	AgW-BPY (第 2 次)	75.3	1.06
	AgW-BPY (第 3 次)	74.5	1.07
对照实验	无 AgW-BPY	无产物	无产物
	无 O_2	无产物	无产物
	无光照	无产物	无产物

(见图4). 这说明,经3次循环催化之后,化合物 AgW-BPY 的框架结构基本保持不变. 因此,化合物 AgW-BPY 可以作为一种性能优良的多相光催化剂. 此外,化合物 AgW-BPY 的多相催化效率能够与多酸原料 $[(n-C_4H_9)_4N]_4[W_{10}O_{32}]$ 相媲美^[23]; 循环实验结果也证明,本文提出的光敏性 $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ 多酸阴离子的 MOFs 固载方法优于以往其他固载剂对 $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ 多酸阴离子的多相固载方法^[24].

3 结论

本文通过水热法合成了首例光敏性 $H_2[Ag_2(W_{10}O_{32})(BPY)_4]$ 复合材料(命名为 AgW-BPY), 研究了其结构、光学性质及非均相光催化氧化环己烷的性能, 结果表明: 1) 将光敏性 $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ 多酸阴离子与 MOF 中的金属阳离子通过强配位共价键结合在一起, 是一种固载十聚钨酸盐的新思路, 这不仅能够防止 $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ 多酸阴离子的溶脱, 还可以保持 $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ /MOF 复合材料的结构稳定性; 2) AgW-BPY 的禁带宽度值为 2.30 eV, 该化合物具有作为光催化剂的潜能; 3) 在室温可见光照射下, AgW-BPY 对分子氧氧化环己烷生成环己酮和环己醇具有良好的光催化活性, 转化效率为 76.1%, 经 3 次循环实验后, 转化率仍达 74.5%. 从经济适用性角度考虑, 该成果大大降低了催化剂的合成成本, 光催化体系 AgW-BPY 在未来高效地催化分子氧氧化有机物方面具有广阔的工业化应用前景.

参考文献:

[1] RAVELLI D, DONDI D, FAGNONI M, et al. Photocatalysis: A multi-faceted concept for green chemistry[J]. Chem Soc Rev, 2009, 38(7): 1999.

[2] OKADA M, FUKUYAMA T, YAMADA K, et al.

Sunlight photocatalyzed regioselective β -alkylation and acylation of cyclopentanones[J]. Chem Sci, 2014, 5(7): 2893.

- [3] MOLINARI A, BRATOVICIC A, MAGNACCA G, et al. Matrix effects on the photocatalytic oxidation of alcohols by $[n-Bu_4N]_4W_{10}O_{32}$ incorporated into sol-gel silica[J]. Dalton Trans, 2010, 39(33): 7826.
- [4] MOLINARI A, MALDOTTI A, BRATOVICIC A, et al. Photocatalytic properties of sodium decatungstate supported on sol-gel silica in the oxidation of glycerol[J]. Catalysis Today, 2013, 206: 46.
- [5] TANIELIAN C. Decatungstate photocatalysis[J]. Coordination Chemistry Reviews, 1998, 178/180: 1165.
- [6] BIGI F, CORRADINI A, QUARANTELLI C, et al. Silica-bound decatungstates as heterogeneous catalysts for H_2O_2 activation in selective sulfide oxidation[J]. Journal of Catalysis, 2007, 250(2): 222.
- [7] MALDOTTI A, MOLINARI A, BIGI F. Selective photooxidation of diols with silica bound $W_{10}O_{32}^{4-}$ [J]. Journal of Catalysis, 2008, 253(2): 312.
- [8] SUN C Y, LIU S X, LIANG D D, et al. Highly stable crystalline catalysts based on a microporous metal-organic framework and polyoxometalates[J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(5): 1883.
- [9] LIU J W, CHEN L F, CUI H, et al. Applications of metal-organic frameworks in heterogeneous supramolecular catalysis[J]. Chemical Society Reviews, 2014, 43(16): 6011.
- [10] CHEN C X, WEI Z W, JIANG J J, et al. Dynamic spacer installation for multirole metal-organic frameworks: A new direction toward multifunctional MOFs achieving ultrahigh methane storage

- working capacity [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(17): 6034.
- [11] SHI D Y, HE C, QI B, et al. Merging of the photocatalysis and copper catalysis in metal-organic frameworks for oxidative C—C bond formation [J]. *Chem Sci*, 2015, 6(2): 1035.
- [12] SHI D Y, ZHENG R, LIU, C S, et al. Dual-functionalized mixed Keggin- and Lindqvist-type Cu_{24} -based POM@MOF for visible-light-driven H_2 and O_2 evolution [J]. *Inorg Chem*, 2019, 58(11): 7229.
- [13] SHI D Y, HE C, SUN W L, et al. A photosensitizing decatungstate-based MOF as heterogeneous photocatalyst for the selective C—H alkylation of aliphatic nitriles [J]. *Chem Commun*, 2016, 52(25): 4714.
- [14] MOLINARI A, AMADELLI R, CARASSITI V, et al. Photocatalyzed oxidation of cyclohexene and cyclooctene with $(\text{n-Bu}_4\text{N})_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}$ and $(\text{n-Bu}_4\text{N})_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}/\text{Fe}^{\text{III}}$ [meso-tetrakis(2,6-dichlorophenyl)porphyrin] in homogeneous and heterogeneous systems [J]. *Eur J Inorg Chem*, 2000, 2000(1): 91.
- [15] TZIRAKIS M, LYKAKIS I, ORFANOPOULOS M. Decatungstate as an efficient photocatalyst in organic chemistry [J]. *Chem Soc Rev*, 2009, 38(9): 2609.
- [16] WU W F, FU Z H, TANG S B, et al. $(\text{n-Bu}_4\text{N})_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}$ -catalyzed selective oxygenation of cyclohexane by molecular oxygen under visible light irradiation [J]. *Appl Catal B Environ*, 2015, 164: 113.
- [17] FOURNIER M, KLEMPERER W, SILAVWE N. *Inorganic syntheses* [M]. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1990.
- [18] SHELDRICK G M. SHELX-97, program for crystal structure solution [D]. Göttingen: University of Göttingen, 1997.
- [19] SHI D Y, ZHAO J W, CHEN L J, et al. Four types of 1D or 2D organic-inorganic hybrids assembled by arsenotungstates and $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{Ln}^{\text{III/IV}}$ heterometals [J]. *CrystEngComm*, 2012, 14(9): 3108.
- [20] ZHAO J W, SHI D Y, CHEN L J, et al. Two 1-D multi-nickel substituted arsenotungstate aggregates [J]. *CrystEngComm*, 2011, 13(10): 3462.
- [21] SHI D Y, ZHENG R, SUN M J, et al. Semiconductive copper(I)-organic frameworks for efficient light-driven hydrogen generation without additional photosensitizers and cocatalysts [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56(46): 14637.
- [22] SHI D Y, ZENG L, MING Z, et al. A breathing MOF: Direct crystallographic observation of the site-selective $\text{C}(\text{sp}^3)\text{—H}$ functionalization [J]. *RSC Adv*, 2016, 6(57): 51936.
- [23] RAVELLI D, PROTTI S, FAGNONI M. Decatungstate anion for photocatalyzed “window ledge” reactions [J]. *Acc Chem Res*, 2016, 49(10): 2232.
- [24] MALDOTTI A, MOLINARI A, VARANI G, et al. Immobilization of $(\text{n-Bu}_4\text{N})_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}$ on mesoporous MCM-41 and amorphous silicas for photocatalytic oxidation of cycloalkanes with molecular oxygen [J]. *J Catal*, 2002, 209(1): 210.



引用格式:刘卫涛,张桂伟,平丹,等.聚苯胺基 ZnFe-N-C 的制备及其电还原 CO₂ 催化性能研究[J].轻工学报,2020,35(1):55-62.

中图分类号:O645 文献标识码:A

DOI:10.12187/2020.01.007

文章编号:2096-1553(2020)01-0055-08

聚苯胺基 ZnFe-N-C 的制备及其电还原 CO₂ 催化性能研究

Study on preparation of polyaniline-based ZnFe-N-C and its catalytic performance for electrocatalytic reduction of CO₂

刘卫涛,张桂伟,平丹,刘孟可,张金鸽,韩敬莉,樊凯奇,吴诗德

LIU Weitao, ZHANG Guiwei, PING Dan, LIU Mengke, ZHANG Jinge, HAN Jingli, FAN Kaiqi, WU Shide

郑州轻工业大学 材料与化学工程学院,河南 郑州 450001

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

关键词:

原位聚合;聚苯胺;电催化剂;CO₂ 还原

Key words:

in-situ polymerization; polyaniline; electrocatalyst; CO₂ reduction

摘要:以苯胺为单体、过硫酸铵为引发剂、ZnCl₂ 和 FeCl₃ 为金属源,采用一步原位化学聚合法制备 ZnFe-PANI 催化剂前驱体,再经高温热解-酸化-二次热解合成 ZnFe-N-C 催化剂,利用 XRD, SEM, Raman 等方法对催化剂的形貌、结构进行表征,并采用电还原 CO₂ 反应考察其催化性能.结果表明:金属掺杂对 N-C 材料的形貌和结构影响不大,但可使其结构稳定性增强、缺陷位数目和活性位数目增多、电化学活性面积增大,有利于反应性能的提高;当前驱体中 $n(\text{Zn}) : n(\text{Fe}) = 3 : 1$ 时,所得样品 ZnFe-N-C-3-1 的催化性能最好,在 0.5 V 的过电压下,电还原 CO₂ 产物 CO 法拉第效率高达 55%.

收稿日期:2019-12-02

基金项目:国家自然科学基金项目(21808213);郑州轻工业大学校内科研基金项目(13306000028);郑州轻工业大学博士基金项目(2018BSJJ024,2018BSJJ025)

作者简介:刘卫涛(1989—),男,河南省周口市人,郑州轻工业大学助教,硕士,主要研究方向为新型催化材料、传热强化与节能.

通信作者:吴诗德(1979—),男,河南省杞县人,郑州轻工业大学副教授,主要研究方向为功能材料.

Abstract: Using aniline as monomer, ammonium persulfate as initiator, ZnCl_2 and FeCl_3 as metal sources, ZnFe-PANI catalyst precursor was prepared by one-step in-situ chemical polymerization method, and then ZnFe-N-C catalyst was synthesized by high temperature pyrolysis-acidification-secondary pyrolysis. The morphology and structure of the catalyst were characterized by XRD, SEM, Raman and other methods, and its catalytic performance was investigated by the electroreduction reaction of CO_2 . The results showed that metal doping had little effect on the morphology and structure of N-C materials, but enhanced its structural stability, increased the number of defect sites and active sites, and the area of electrochemical activity, which was conducive to the improvement of reaction performance; When the molar ratio of Zn and Fe was 3 : 1 in the precursor, the obtained sample ZnFe-N-C-3-1 had the best catalytic performance. At an overvoltage of 0.5 V, the Faraday efficiency of the CO_2 product by electroreduction was as high as 55%.

0 引言

空气中 CO_2 含量的急剧增长严重影响了自然界的碳循环平衡,对全球气候和生态环境提出了严峻的挑战;但 CO_2 作为一种潜在碳源,具有无毒、廉价易得、可再生等优点.将过量的 CO_2 转化生成高附加值的化学品对人类的可持续发展具有重要意义^[1].近年来,利用太阳能、风能等清洁能源产生的电能,对 CO_2 进行电催化还原 (CO_2RR) 生成具有附加值的小分子化合物,已引起业界广泛关注.这种方法可以同时实现温室气体的减少和燃料等相关化工产品的可持续生产,具有反应条件温和、反应过程可控、工艺简单、有效利用可再生能源等优势^[2].为了获得更高的能量转化效率,促进规模化应用,电还原反应必须在低过电位下快速、选择性地发生,因此,高活性、高选择性和高稳定性电催化剂的开发是 CO_2RR 研究的关键.

A. S. Varela 等^[3-5] 研究发现,过渡金属-氮共掺杂碳 (M-N-C) 催化剂,是电还原 CO_2 生成 CO 的有效催化剂,其反应性能与金属颗粒尺寸密切相关.其中,过渡金属原子与氮原子以配位形式 (M-N_x) 存在.目前,已报道的 M-N-C 催化剂的制备,主要采用将金属、氮源(如氨气、乙腈、三聚氰胺、尿素等)、碳源(如碳黑、碳纳米管、石墨烯等)3种前驱体混合物高温热解的方法^[3,6-7],但其所得产物中,金属负载量较

低且活性位 M-N_x 常被包埋在碳骨架中,催化剂活性位均匀性较差,易导致 CO_2RR 电流密度较低、过电位较高且稳定性较弱.与其他材料相比,聚苯胺 (PANI) 具有高共轭结构、含氮丰富 ($n(\text{N}) : n(\text{C}) = 0.17$)、价格低廉等优点,是制备 N-C 材料的有效前驱体,有利于氮掺杂位在碳材料表面的均匀分布和反应活性位密度的增加,进而形成更有序且更稳定的碳基活性层^[8].通过在 PANI 制备过程中加入少量过渡金属,有望制得催化性能良好的 CO_2RR 催化剂 M-N-C.

基于此,本文拟以苯胺 (Ani) 为单体,过硫酸铵 (APS) 为引发剂, ZnCl_2 和 FeCl_3 为金属源,采用一步原位化学聚合法制备 ZnFe-PANI 催化剂前驱体,再经高温热解-酸化-二次热解合成 ZnFe-N-C 催化剂,并对其催化性能进行研究,以期为其他金属 M, N 共掺杂碳催化剂的制备提供一条切实可行的途径,并为新型高效 CO_2RR 电催化剂的合理设计和可控制备提供参考.

1 材料与方 法

1.1 试剂与仪器

主要试剂: HCl , H_2SO_4 , ZnCl_2 , FeCl_3 , Ani, APS 和 KHCO_3 , 均为分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司产;质量分数为 5% 的 Nafion 溶液,美国 Sigma-aldrich 公司产;高纯 Ar, N_2 和

CO₂, 纯度均为 99.999%, 河南源正科技发展有限公司产。

主要仪器: CP114 型电子天平, 奥豪斯仪器有限公司产; KQ-300DE 型数控超声清洗机, 昆山市超声仪器有限公司产; DFY-5L 型低温恒温反应浴、78-1 磁力搅拌器, 巩义市予华仪器有限责任公司产; OTF-1200X 型高温管式炉, 合肥科晶技术有限公司产; H 型电解池, 武汉高仕睿联科技有限公司产; CHI660D 型电化学工作站, 上海辰华仪器有限公司产; D/Max-2500 型 X-射线衍射仪, 日本理学株式会社产; JSM-6490LV 型扫描电子显微镜, 日本电子株式会社产; LabRam HR 型显微拉曼光谱仪, 法国 H. J. Y 公司产; Chemisorb 2720 型多功能吸附-脱附仪, 美国麦克仪器公司产; A91PLUS 型气相色谱仪, 常州磐诺仪器有限公司产; Bruker DPX 400 型核磁共振仪, 美国布鲁克公司产。

1.2 催化剂的制备

称取 2.044 5 g ZnCl₂ 和 1.351 4 g FeCl₃ 加入到 200 mL 1 mol/L 的 HCl 溶液中, 搅拌均匀后, 再加入 2 mL 的 Ani, 形成溶液 A; 称取 20 mL 1 mol/L 的 APS, 记为溶液 B。将溶液 B 倒入溶液 A 中, 于 0 °C 条件下搅拌反应 24 h, 经离心、洗涤、干燥后得到催化剂前驱体 ZnFe-PANI。将 ZnFe-PANI 置于高温管式炉中, 于 N₂ 氛围条件下 800 °C 煅烧 2 h 后取出, 置于 80 °C 水浴锅中, 用 50 mL 2 mol/L 的 H₂SO₄ 酸化 5 h 后, 再在 N₂ 氛围条件下 800 °C 煅烧 2 h, 制得所需催化剂, 记为 ZnFe-N-C-3-1, 其中, $n(\text{Zn}) : n(\text{Fe}) = 3 : 1$ 。在该碳化过程中金属被还原, 还原后与 N 配位形成 M-N_x 催化活性位。

保持反应条件和金属总物质的量 20 mmol 不变, 调控 $n(\text{Zn}) : n(\text{Fe}) = 1 : 1$ 和 $n(\text{Zn}) : n(\text{Fe}) = 1 : 3$, 制得的催化剂分别记为 ZnFe-N-C-1-1 和 ZnFe-N-C-1-3。此外, 该制备过程中不

加金属盐、只加 ZnCl₂ 或 FeCl₃ 得到的前驱体分别记为 PANI, Zn-PANI 和 Fe-PANI, 其制备的催化剂分别记为 N-C, Zn-N-C 和 Fe-N-C。

1.3 样品的表征

采用 X-射线衍射仪对样品的物相组成和晶体结构进行分析: Cu K α ($\gamma = 0.154$ nm) 射线源, 工作电压 40 kV, 电流 40 mA, 扫描范围 10° ~ 80°, 扫描速度 10°/min。

采用扫描电子显微镜观察样品的表面形貌: 加速电压 0.5 ~ 30 kV, 30 kV 下分辨率小于 3.0 nm。

采用显微拉曼光谱仪表征样品的石墨化程度, 设定 Ar 离子激光器的激发波长为 532 nm。

采用多功能吸附-脱附仪进行 CO-TPD 实验: 将一定量的催化剂样品置于多功能吸附-脱附仪中, 于 150 °C, 25 mL/min He 气氛中吹扫 2 h, 降温至室温后切换成 25 mL/min 的 CO 并吸附 1 h, 待吸附饱和后, 切换为 25 mL/min 的 He 吹扫样品表面 1 h, 以除去物理吸附态 CO; 以 10 °C/min 升温至 800 °C 进行程序升温脱附实验, 采用 TCD 检测器收集实验过程的信号。

1.4 电化学性能测试

CO₂RR 性能测试装置为 H 型电解池, 采用三电极体系和电化学工作站对所得催化剂样品进行电化学性能测试。其中, 将涂覆有催化剂的玻璃碳电极作为工作电极 (WE), Ag/AgCl 电极作为参比电极 (RE), Pt 片作为对电极 (CE), 以 0.5 mol/L 的 KHCO₃ 溶液 (pH = 7.3) 为电解液, 电解反应过程中产生的气相产物 (包括 H₂, CO 和 CH₄) 用气相色谱仪进行检测: 常温常压条件下, 先向电解池中通入 30 min 的 CO₂ 使之达到饱和, 同时排除电解液中的空气, 然后施加工作电压, 每 10 min 进一次样, 考察不同工作电压下气体产物的组成和含量。不同工作电压下的液相产物 (包括 HCOOH, CH₃OH 和 CH₃CH₂OH) 用核磁共振仪 (NMR) 进行检测:

取 500 μL 电解后溶液,100 μL D₂O 和 200 μL DMSO 置于核磁管内,混合均匀后进行核磁 H 谱的测试.

1.4.1 工作电极的制备 称取 5 mg 催化剂样品,将其分散在 500 μL 无水乙醇和 25 μL 质量分数为 5% 的 Nafion 混合溶液中,超声振荡 30 min,得到均匀的催化剂分散液;使用移液枪准确量取 20 μL 分散液,分 4 次逐渐滴加到玻碳电极表面,自然晾干后备用.

1.4.2 电化学性能曲线的测定 采用循环伏安法(CV)对电极进行初始活化并进行双电层电容测试,扫描速率为 50 mV/s. 以 20 mV/s, 40 mV/s, 60 mV/s, 80 mV/s, 100 mV/s, 120 mV/s 等扫描速率,对催化剂连续进行测试,得到不同扫描速率下的 CV 曲线,进而计算得到双电层电容(Cdl)值,该值与催化剂的电化学活性面积(ECSA)成正比.

采用线性扫描伏安法(LSV)记录工作电极上电流随电压的变化情况,其中,测试电压为 -1.4 ~ 0 V,扫描速率为 5 mV/s. 该施加电压转化为相对可逆氢电极(RHE)电压的公式为

$$E(\text{V vs. RHE}) =$$

$$E(\text{V vs. Ag/AgCl}) + 0.197 + 0.0591 \times \text{pH}$$

CO₂RR 产物 CO 法拉第效率的计算公式如下:

$$FE_{\text{CO}} = \frac{[\text{CO}] \times 10^{-6} \times V_{\text{CO}_2} \times 10^{-6} \times 96485.3 \times n \times 101300}{8.314 \times 298.15 \times 60 \times i} \times 100\%$$

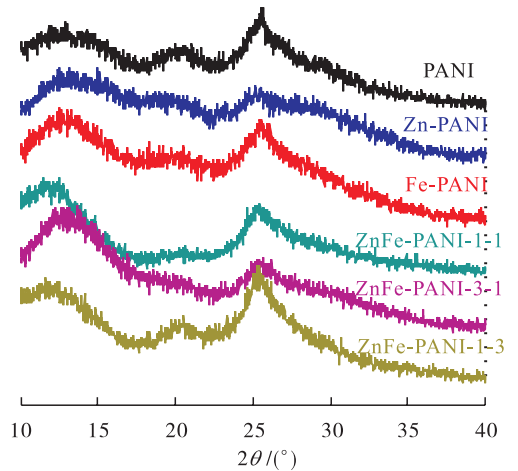
其中, V_{CO_2} 为气体流速,取值 30 mL · min⁻¹; 转移电子数 $n = 2$; $[\text{CO}]$ 为还原气体中产物 CO 的体积分数/%; i 为该电压下的电流值/A.

2 结果与讨论

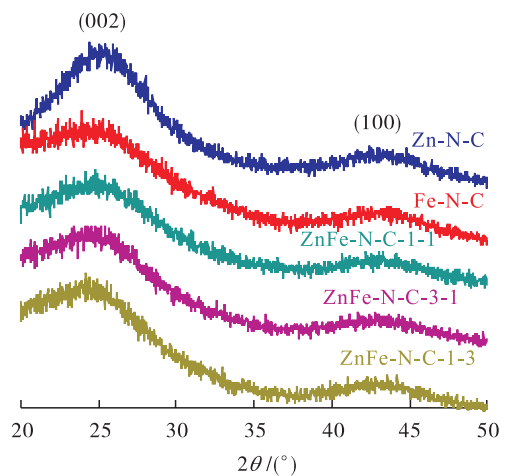
2.1 催化剂晶体结构表征分析

采用 X-射线衍射仪对催化剂样品的物相组成和晶体结构进行分析,结果如图 1 所示. 从

图 1a)可以看出,所有催化剂前驱体 M-PANI 均表现出 PANI 的特征峰^[9],说明金属掺杂对 PANI 的晶体结构没有明显影响. 从图 1b)可以看出,所制备的催化剂样品 M-N-C 均在 2θ 为 26°和 43°处出现明显的衍射峰,分别对应于 C(002) 和 C(100)晶面的特征峰^[10]. 此外,图中并未出现金属或金属衍生物的特征峰,说明酸洗过程已经除去了样品中对析氢副反应有利的金属基纳米颗粒,而以配位形式存在的 M—N_x—C 活性位结构则保留在催化剂碳层中,构成所需的催化剂结构.



a) 催化剂前驱体M-PANI的XRD图



b) 催化剂样品M-N-C的XRD图

图 1 催化剂前驱体 M-PANI 及其对应的催化剂样品 M-N-C 的 XRD 图

Fig. 1 The XRD patterns of catalyst precursors M-PANI and its corresponding catalysts M-N-C

2.2 催化剂表面形貌和结构分析

采用扫描电子显微镜对催化剂样品的表面形貌进行表征,结果如图 2 所示.从图 2 可以看出,纯的 PANI 为相互交联的纳米棒状结构,与文献[11]描述一致;高温煅烧后得到的 N-C 样品仍部分保留纳米棒状形貌,但发生严重聚集;金属掺杂后,所得样品 ZnFe-PANI-3-1 仍然呈现出纳米棒状结构,但是变得更细更长.这说明金属掺杂对 PANI 形貌和结构没有明显影响,其煅烧后得到的催化剂 ZnFe-N-C-3-1 样品表现出均匀的纳米棒状交联的网状结构.相较于 N-C 样品,金属掺杂后得到的 ZnFe-N-C-3-1 催化剂表现出更好的结构稳定性,有利于比表面积的增加和活性位暴露程度的增加.

2.3 催化剂石墨化程度表征分析

采用显微拉曼光谱仪对催化剂样品 N-C 和 ZnFe-N-C-3-1 的石墨化程度进行表征,结果如图 3 所示.从图 3 可以看出,两个样品在 1345 cm⁻¹ 和 1565 cm⁻¹ 左右均出现振动峰,分别对应于碳材料的 D 峰和 G 峰,其中 D 峰由

C—C 键的无序振动引起,G 峰由 C—C 键的对称振动引起^[12].通常,D 峰和 G 峰的强度比 I_D/I_G 可用于表征碳材料结构的缺陷程度. I_D/I_G 值越大,材料中的缺陷位数目越多^[13].计算结果显示:ZnFe-N-C-3-1 样品的 I_D/I_G 值为 1.02,纯 N-C 样品的 I_D/I_G 值为 1.00.由此可知,相较于纯 N-C,ZnFe-N-C-3-1 样品具有更多的缺陷位数目,这有利于活性位密度的增大,进而有利于催化反应性能的提高.

2.4 催化剂表面活性位数目表征分析

采用 CO-TPD 对催化剂样品纯 N-C 和 ZnFe-N-C-3-1 表面的活性位数目及其对 CO 的吸附强度进行表征,结果如图 4 所示.通常,脱附峰面积越大,说明催化剂上活性位数目越多;脱附峰温度越低,说明对 CO 的吸附能力越弱,越有利于 CO 的生成^[14-15].从图 4 可以看出,相较于纯 N-C,ZnFe-N-C-3-1 样品具有更低的脱附峰温度和更大的脱附峰面积,因此更有利于产物 CO 的生成,进而有利于反应性能的提高.

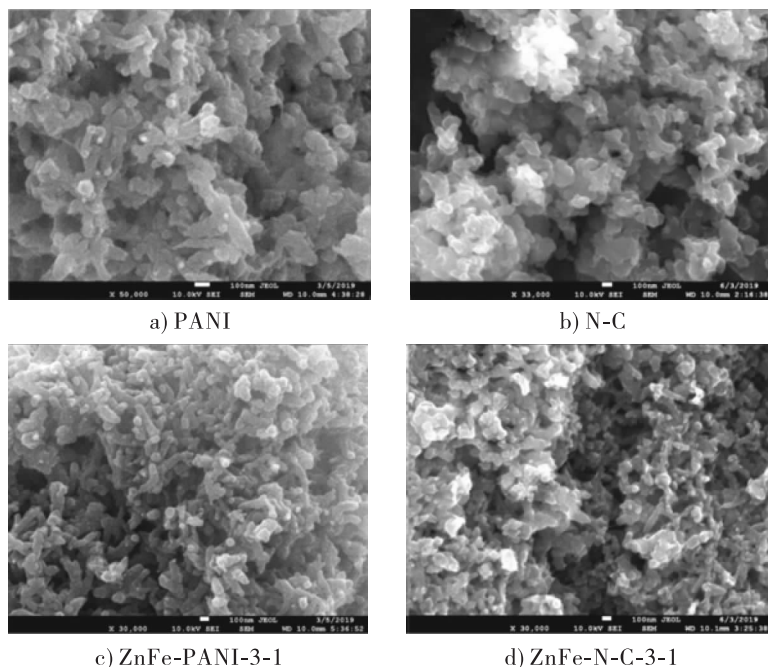


图 2 催化剂样品的 SEM 图

Fig. 2 The SEM images of catalyst samples

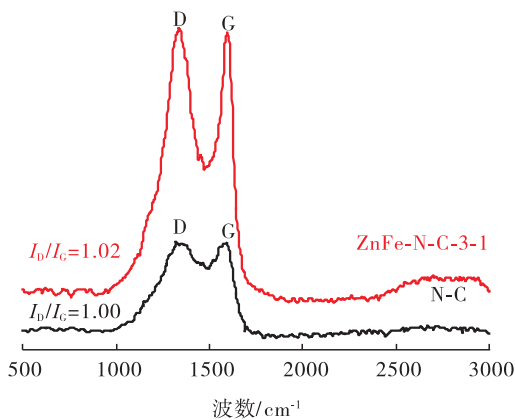


图3 催化剂样品 N-C 和 ZnFe-N-C-3-1 的 Raman 光谱图

Fig. 3 The Raman spectra of N-C and ZnFe-N-C-3-1 catalysts samples

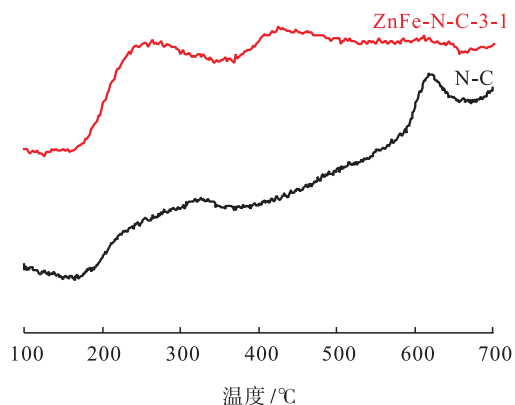
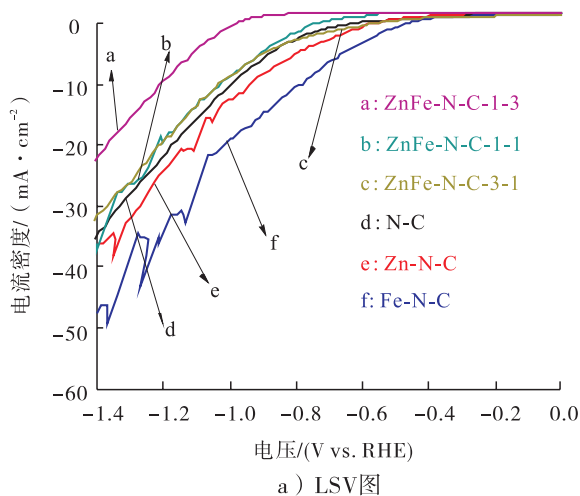


图4 样品纯 N-C 和 ZnFe-N-C-3-1 的 CO-TPD 图

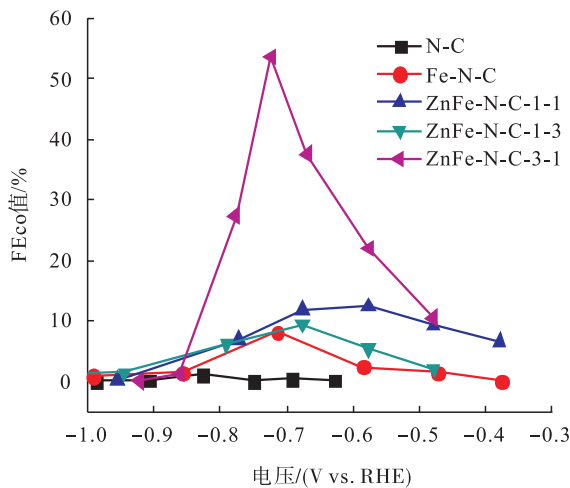
Fig. 4 The CO-TPD profiles of the samples of N-C and ZnFe-N-C-3-1

2.5 电化学性能分析

图5是样品的LSV图和产物CO的法拉第效率 FE_{CO} 图。从图5a)可以看出,所有样品的电流密度均随还原电压的增大基本呈增大的趋势,与文献[16]的描述一致。其中,Fe-N-C,Zn-N-C,ZnFe-N-C-3-1样品的起始电压较小,电流密度相对较大,3个样品电催化还原 CO_2 的起始电压分别为 -0.4 V 、 -0.5 V 、 -0.55 V 。从图5b)可以看出,所有样品的 FE_{CO} 值均随还原电压的增大而逐渐增大;达到最大值后,由于析氢副反应的发生^[17],随着电压的继续增大样品



a) LSV图



b) 法拉第效率 FE_{CO} 图

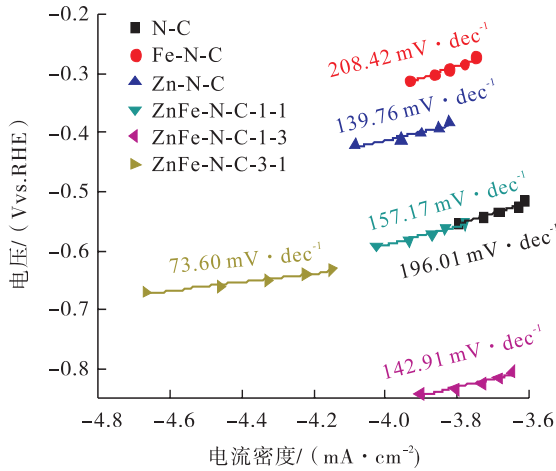
图5 样品的 LSV 图和产物 CO 的法拉第效率 FE_{CO} 图

Fig. 5 The LSV curves of samples and FE_{CO} curves of the CO product

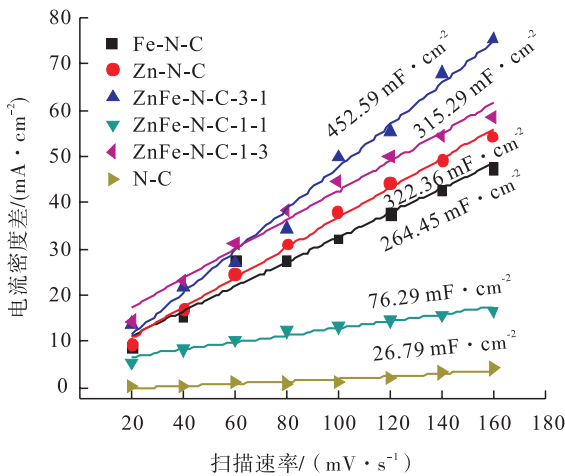
的 FE_{CO} 值又逐渐减小。其中,ZnFe-N-C-3-1样品表现出最好的催化选择性,在 0.5 V 过电压下,其 FE_{CO} 值最高,为 55% 。此外,N-C样品表现出的电流密度较高但 FE_{CO} 值较小的现象,说明其还原过程主要为 H_2 的生成。因此,结合催化剂的电流密度和 FE_{CO} 值,选择适宜的催化剂为ZnFe-N-C-3-1。

图6为催化剂样品的塔菲尔(Tafel)曲线和双电层电容曲线。一般来讲,Tafel曲线斜率越小,在动力学上对反应越有利^[18]。从图6a)可以看出,相较于纯N-C样品的Tafel斜率

($196.01 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$), ZnFe-N-C-3-1 样品的 Tafel 斜率大幅减小,仅为 $73.60 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$,远远小于临界值 $118 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ [19],这说明,金属掺杂可明显加快电化学反应速率,且反应的速率控制步骤为中间物 CO_2^- 的生成步骤. 催化剂的 ECSA 值与 Cdl 值成正比,即 Cdl 值越大,则 ECSA 值也越大,对反应越有利. 从图 6b) 可以看出, ZnFe-N-C-3-1 样品的 Cdl 值最大,为 $452.59 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$,即该样品的 ECSA 值较大,有利于反应性能的提高,与本研究电还原 CO₂ 催化性能测试结果一致.



a) Tafel 曲线



b) 双电层电容曲线

图 6 催化剂样品的 Tafel 曲线和双电层电容曲线

Fig. 6 The Tafel plots and double electric layer capacitance curves of the catalyst samples

3 结论

本文采用一步原位化学聚合法,以苯胺为单体、过硫酸铵为引发剂,在聚合过程中加入金属源 ZnCl_2 和 FeCl_3 ,得到 ZnFe-PANI 催化剂前驱体,再经高温热解-酸化-二次热解,合成所需的 ZnFe-N-C 催化剂,并考察了前驱体中 Zn 与 Fe 物质的量比对催化剂结构和电还原 CO₂ 催化性能的影响. 结果表明,金属掺杂对 N-C 材料的形貌和结构影响不大,但使其结构稳定性增强,缺陷位数目和活性位数目增多,电化学活性面积增大,有利于反应性能的提高;当前驱体中 $n(\text{Zn}) : n(\text{Fe}) = 3 : 1$ 时, ZnFe-N-C-3-1 样品的催化性能最好,在 0.5 V 的过电压条件下,CO₂RR 产物 CO 法拉第效率高达 55%. 本研究结果可为开发高性能 CO₂RR 催化剂提供新的设计思路和理论支持.

参考文献:

- [1] HU B, GUILD C, SUIB S L. Thermal, electrochemical, and photochemical conversion of CO₂ to fuels and value-added products [J]. Journal of CO₂ Utilization, 2013(1):18.
- [2] JHONG H, MA S, KENIS P J. Electrochemical conversion of CO₂ to useful chemicals: Current status, remaining challenges, and future opportunities [J]. Current Opinion in Chemical Engineering, 2013, 2(2):191.
- [3] VARELA A S, RANJBAR SAHRAIE N, STEINBERG J, et al. Metal-doped nitrogenated carbon as an efficient catalyst for direct CO₂ electroreduction to CO and hydrocarbons [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2015, 54(37):10758.
- [4] CASTELO-QUIBÉN J, ABDELWAHAB A, PÉREZ-CADENAS M, et al. Carbon-iron electro-catalysts for CO₂ reduction: The role of the

- iron particle size [J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2018, 24: 240.
- [5] 何庭, 马静, 张翼. 铁氮共掺杂石墨烯应用于电催化还原二氧化碳的研究[C]//中国化学会催化委员会第九届全国环境催化与环境材料学术会议——助力两型社会快速发展的环境催化与环境材料会议论文集. 长沙:[出版者不详], 2015.
- [6] ZHAO C, DAI X, YAO T, et al. Ionic exchange of metal-organic frameworks to access single nickel sites for efficient electroreduction of CO₂ [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(24): 8078.
- [7] CHEN Z, MOU K, YAO S, et al. Zinc-coordinated nitrogen-codoped graphene as an efficient catalyst for selective electrochemical reduction of CO₂ to CO [J]. *Chem Sus Chem*, 2018, 11(17): 2944.
- [8] WU G, MORE K L, JOHNSTON C M, et al. High-performance electrocatalysts for oxygen reduction derived from polyaniline, iron, and cobalt [J]. *Science*, 2011, 332(6028): 443.
- [9] QIAO H, LI R, YU Y, et al. Fabrication of PANI-coated ZnFe₂O₄ nanofibers with enhanced electrochemical performance for energy storage [J]. *Electrochimica Acta*, 2018(273): 282.
- [10] LIU W, ZHANG L, LIU X, et al. Discriminating catalytically active FeN_x species of atomically dispersed Fe-N-C catalyst for selective oxidation of the C—H bond [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(31): 10790.
- [11] 王世双. 金属氧化物/聚苯胺/碳材料三元复合材料的构建及其在超级电容器中的应用[D]. 扬州:扬州大学, 2016.
- [12] 兰蒙. 基于层状双金属氢氧化物的碳基杂化催化材料的制备, 结构及性能[D]. 北京:北京化工大学, 2015.
- [13] GENG D, CHEN Y, CHEN Y, et al. High oxygen-reduction activity and durability of nitrogen-doped graphene [J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(3): 760.
- [14] VON-DEAK D, SINGH D, KING J C, et al. Use of carbon monoxide and cyanide to probe the active sites on nitrogen-doped carbon catalysts for oxygen reduction [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012(113): 126.
- [15] BI W, LI X, YOU R, et al. Surface immobilization of transition metal ions on nitrogen-doped graphene realizing high-efficient and selective CO₂ reduction [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(18): 1706617.
- [16] 裘建平. 三维 Ag 和 TiO₂ 纳米管电极电催化还原 CO₂ [D]. 杭州:浙江工业大学, 2016.
- [17] 刘丽. Cu 基催化剂的制备及其电还原 CO₂ 合成醇的研究[D]. 上海:华东师范大学, 2018.
- [18] 张文河, 马承愚, 乔锦丽, 等. Cu_xO (CuO-Cu₂O) 纳米球催化剂制备及对 CO₂ 电催化还原性能影响的研究 [J]. *环境工程*, 2016(3): 102.
- [19] 赵喆. 基于硫化铜纳米片的电催化还原 CO₂ 研究[D]. 天津:天津理工大学, 2018.



引用格式:刘瑞雪,李迎博,李义梦,等.壳聚糖-柠檬酸/聚丙烯酰胺双网络水凝胶的构筑与性能研究[J].轻工学报,2020,35(1):63-71.

中图分类号:TB324 文献标识码:A

DOI:10.12187/2020.01.008

文章编号:2096-1553(2020)01-0063-09

壳聚糖-柠檬酸/聚丙烯酰胺双网络水凝胶的构筑与性能研究

Study on preparation and properties of chitosan-citrate/polyacrylamide double-network hydrogel

刘瑞雪,李迎博,李义梦,周腾

LIU Ruixue, LI Yingbo, LI Yimeng, ZHOU Teng

郑州轻工业大学 材料与化学工程学院,河南 郑州 450001

School of Materials and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China

关键词:

壳聚糖;双网络水凝胶;流变性能;力学性能;抗溶血

Key words:

chitosan; double-network hydrogel; rheological property; mechanical property; anti-hemolytic

摘要:以壳聚糖(CS)、柠檬酸(CA)、丙烯酰胺(AAm)为原料,采用两步法制备壳聚糖-柠檬酸/聚丙烯酰胺(CS-CA/PAAm)双网络水凝胶,并对不同PAAm含量下其流变性能、力学性能、微观形貌等进行分析与表征.结果表明:当PAAm含量为34.6%时,该凝胶的储能模量最大,为50 kPa,由脆性凝胶变为断裂伸长率高达110%、压缩形变能力为90%的柔韧性凝胶,且在应变为60%的条件下循环压缩3次而几乎没有滞后圈,表现出良好的流变性能和力学性能.该水凝胶具有更加致密多孔的微观结构,随着PAAm的引入(0~34.6%),水凝胶的溶胀率从644%降低到84%,溶胀平衡时间由54 h缩短至25 h,且溶血率均小于5%,符合国标要求,安全性良好.

收稿日期:2019-04-03;修回日期:2019-06-03

基金项目:国家自然科学基金项目(21474092);河南省留学归国人员择优资助项目(002422)

作者简介:刘瑞雪(1971—),女,河南省范县人,郑州轻工业大学副教授,博士,主要研究方向为高分子水凝胶、功能高分子材料.

Abstract: Using chitosan (CS), citrate (CA), and acrylamide (AAm) as raw materials, a two-step method was used to prepare the chitosan-citrate/polyacrylamide (CS-CA/PAAm) double-network hydrogel, and the rheological properties, mechanical properties and micro-morphology of the hydrogel with different PAAm contents were analyzed and characterized. The results showed that when the PAAm content was 34.6%, the storage modulus of the hydrogel was up to 50 kPa, and the brittle hydrogel became a flexible hydrogel with an elongation at break of up to 110% and a compressive deformation capacity of 90%. And under the condition of 60% strain, there were almost no hysteresis loops after cyclic compression 3 times, showing good rheological and mechanical properties. The hydrogel had a more dense and porous microstructure. With the introduction of PAAm (0 ~ 34.6%), the swelling rate of the hydrogel was reduced from 644% to 84%, and the swelling equilibrium time was shortened from 54 h to 25 h. The hemolysis rate was less than 5%, which met the national standard requirements and had good safety.

0 引言

水凝胶作为一种富含水且具有三维孔洞结构的聚合物软材料,具有某些与生物组织相似的性质,因此被广泛应用于生物组织工程等领域^[1-2].壳聚糖(CS)是一类多糖,由 β -(1-4)-2-氨基-脱氧- β -D-葡聚糖重复结构单元组成,具有亲水性、抗菌性、无毒性良好的生物相容性,常用于制备生物医学材料^[3].CS基水凝胶作为一种潜在的仿生物材料,因其具有与生物组织相似的特性,有望应用于隐形眼镜^[4]、伤口敷料^[5]、组织工程^[6]等领域而被广泛关注.Z. Shariatnia 等^[7]系统地讨论了CS基水凝胶的合成方法及其应用,特别是对CS基水凝胶在组织工程、药物缓释、伤口敷料中的应用做了详细阐述.J. Li 等^[8]制备了较为复杂的纳米纤维结构的CS,并使其与聚(丙烯酸-丙烯酰胺)的聚电解质链形成动态交联网络,用该方法制备的凝胶拉伸强度达120 kPa. E. S. Dragan 等^[9]制备了一种CS/聚丙烯酰胺(PAAm)互穿网络的水凝胶,但是该水凝胶的制备过程对体系pH值和温度的要求较高.M. Zeng 等^[10]使用两步连续自由基聚合的方法也制备过CS/PAAm互穿网络的水凝胶,其方法是,首先将CS在60℃条件下接枝丙烯酸,发生自由基聚合反应形成第一网络,随后用第一网

络浸泡丙烯酰胺(AAm)溶液,再次经自由基聚合反应形成机械性能显著提高的互穿网络水凝胶.受此启发,可采用经典的两步法^[11]制备双网络水凝胶,并且设想在第一网络中采用1-乙基-(3-二甲基氨基丙基)碳二亚胺盐酸盐/N-羟基丁二酰亚胺,即EDC/NHS催化方法^[12]活化体系中的羧基与氨基,进而制备生物相容性更好的双网络水凝胶.

本文拟以柠檬酸(CA)为交联剂,EDC/NHS为催化剂,于室温下制备性能可调的CS第一网络,然后用CS第一网络浸泡AAm溶液,经自由基聚合反应引入PAAm的柔性链,从而获得性能可调的双网络水凝胶CS-CA/PAAm,并对该水凝胶的流变性能、力学性能、溶胀性能、溶血性能等进行研究,以期拓宽CS-CA/PAAm在生物医用方面的应用范围.

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

主要试剂:CS,无水柠檬酸,NHS,EDC,过硫酸铵(APS),N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBA),阿拉丁试剂上海股份有限公司产;AAm,上海麦克林生化科技有限公司产.以上试剂均为分析纯.抗凝兔血,武汉纯度生物科技有限公司产.

主要仪器:DHG-9140A型电热恒温鼓风

干燥箱,上海精宏实验设备有限公司产;DZF-6030型真空干燥箱,上海新苗医疗器械制造有限公司产;AK-1140型电子天平,梅特勒-托利多仪器有限公司产;HAKE MARS III型哈克旋转流变仪,美国 Thermo Fisher 公司产;HY型微机控制万能材料试验机,深圳三思纵横科技股份有限公司产;JSM-7001E型扫描电镜,日本JEOL公司产;DF-101S型集热式恒温加热磁力搅拌器,巩义市予华仪器有限责任公司产;EFZ UV-4802H型紫外可见分光光度计,尤尼科(上海)仪器有限公司产。

1.2 CS-CA/PAAm 双网络水凝胶的制备

1.2.1 制备方法

CS-CA 单网络水凝胶的制备:称取一定量的 CS 溶液(将 CS 溶于质量分数为 2% 的醋酸),加入一定量的 CA 溶液,搅拌至固体完全溶解后,加入不同质量分数的 NHS 溶液,混合均匀,再加入一定量的 EDC 溶液,快速搅拌均匀后,静置,形成 CS-CA 单网络水凝胶,备用。

CS-CA/PAAm 双网络水凝胶的制备:将上述 CS-CA 单网络水凝胶浸泡在配制好的不同质量分数的 AAm 溶液(含有 APS, MBA)中,待其充分溶胀 12 h 后,再于 60 °C 条件下恒温反应

12 h,形成 CS-CA/PAAm 双网络水凝胶,备用。

1.2.2 催化体系用量的确定

CS 与 CA 在 EDC 和 NHS 的催化作用下,形成单网络水凝胶.在该体系中,EDC/NHS 催化 CS 中的氨基与柠檬酸中的羧基反应,形成酰胺键,从而形成有效交联,合成示意图见图 1^[13]. 根据文献[14]报道,当 $m(\text{EDC}) : m(\text{NHS}) = 2 : 1$ 时,具有最佳的催化效率.因此,在制备 CS-CA 单网络水凝胶的过程中,以 $m(\text{EDC}) : m(\text{NHS}) = 2 : 1$ 为依据,通过改变 EDC 和 NHS 的用量,得到不同催化剂用量的 CS-CA 单网络水凝胶,分别测定其储能模量,即可确定最优的 EDC 用量。

1.2.3 PAAm 含量的确定

本文采用浸泡法制备第二网络,而 PAAm 的含量对 CS-CA/PAAm 双网络水凝胶的性能会产生较大影响.水凝胶中 PAAm 含量的测定方法如下。

1) 称取两个 CS-CA 单网络水凝胶样品,质量分别标记为 x 和 x' ,一个直接用于干燥,称重,记为 y ,凝胶中固态物质固含量 $e = y/x$;另一个放入透析袋中用去离子水充分透析后干燥,称重,记为 z ,在水中非扩散性物质的固含量 $r = z/x'$,通过探索性实验对比 e 值和 r 值,得到 $e > r$,这可能是因为 EDC/NHS 在透析过程中会

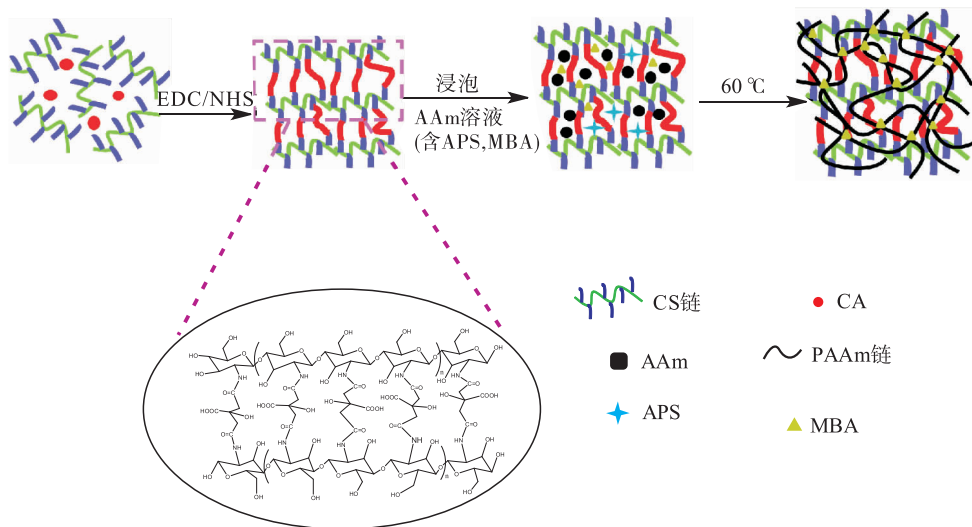


图1 CS-CA/PAAm 水凝胶合成示意图^[13]

Fig. 1 Schematic diagram of CS-CA/PAAm hydrogel synthesis^[13]

溶于水而导致部分流失. 因此, 采用 r 值计算水凝胶中各组分之比例更为合适.

2) 另称取 CS-CA 单网络水凝胶样品, 质量记为 x'' , 按照 1.2.1 的方法制备双网络水凝胶, 称重, 记为 m . 将获得的双网络水凝胶放入透析袋中, 用去离子水充分透析后, 干燥, 称重, 记为 n , 非扩散性物质在双网络水凝胶中所占比例 $q = n/m$.

3) 假定 CS-CA 单网络水凝胶、CS-CA/PAAm 双网络水凝胶的干态质量为称取样品总量, 则水凝胶中 CS 和 CA 的交联网络的含量为 $(x'' \times r) \div m \times 100\%$, PAAm 网络的含量为 $[n - (x'' \times r)] \div m \times 100\%$. 重复 3 次, 取平均值.

1.3 测试与分析方法

流变性能测试: 采用旋转流变仪对水凝胶样品进行流变测试, 测试温度 25 °C, 应变的扫描范围 0.1% ~ 100%, 频率 1 Hz; 水凝胶样品直径 20 mm, 厚度 1.2 mm.

力学性能测试: 采用万能试验机对水凝胶样品进行力学性能测试, 压缩样品直径 20 mm, 厚度 18 mm, 负载 10 kN, 压缩速度 2 mm/min, 循环压缩将样品压缩至原高的 60%, 重复压缩实验 3 次, 中间无停留时间; 拉伸样品长 50 mm, 宽 10 mm, 厚度 5 mm, 负载 1 kN, 拉伸速度 20 mm/min, 每个样品进行 3 次平行拉伸实验, 得到应力 - 应变曲线.

微观形貌分析: 采用扫描电子显微镜对水凝胶样品的内部结构进行表征, 将水凝胶样品放入加热型冷冻干燥机中冷冻干燥, 去除水分后, 切片, 进行喷金处理, 在 25 kV 的加速电压下进行观察.

溶胀性能分析: 将水凝胶进行自然干燥, 待其水分全部去除后, 称量其干重, 然后将样品放入去离子水中, 按照规定时间间隔取出称重, 待其溶胀平衡后结束. 溶胀率计算公式为

$$SR = \frac{W_s - W_d}{W_d} \times 100\%$$

其中, SR 为溶胀率, W_s 为溶胀时的质量/g, W_d 为干燥后的质量/g.

溶血性能分析: 参照文献[15]中的溶血实验方法, 取 4 mL 新鲜抗凝兔红细胞置于离心管中, 于 2000 r/min 条件下离心 5 min, 取 0.2 mL 离心后的红细胞加入到试管中, 缓慢滴加 10 mL 生理盐水, 随后将 0.2 g 水凝胶样品加入到试管中, 轻微摇动, 待其混匀后置于 37 °C 恒温水浴保温并振荡 60 min. 向另外的试管中加入 10 mL 去离子水作为阳性对照组, 加入 10 mL 生理盐水作为阴性对照组. 取出上述各试管中的溶液, 于 2000 r/min 条件下离心 5 min, 取上清液, 并通过紫外分光光度计测量 545 nm 处的吸光度值 (OD), 记录实验数据. 样品的溶血率 HR (hemolysis rate) 计算公式为

$$HR = \frac{OD_t - OD_n}{OD_p - OD_n} \times 100\%$$

其中, OD_t , OD_p 和 OD_n 分别为实验组、阳性对照组和阴性对照组的吸光度值. 所有测试平行 3 次取平均值.

2 结果与讨论

2.1 CS-CA 单网络水凝胶催化剂体系用量的选择结果

CS-CA 单网络水凝胶各组分的用量和储能模量 (G') 结果见表 1. 由表 1 可知, EDC/NHS 催化酰胺键形成的过程非常迅速, 随着 EDC/NHS 用量的增加, 反应速度急剧上升, 超过一定比例后, 即使在较低的反应温度下依然难以控制, 导致形成的水凝胶网络结构不均匀. 当 EDC 催化剂用量为 2.15% 时, CS-CA 单网络水凝胶的储能模量最高, 为 2791 Pa. 因此, 在制备 CS-CA/PAAm 双网络水凝胶时, 选用 EDC 用量为 2.15% 时所得的 CS-CA 单网络水凝胶为第一网络.

2.2 CS-CA/PAAm 双网络水凝胶中 PAAm 含量测定结果

CS-CA/PAAm 双网络水凝胶中各组分测定

结果见表2.由表2可知,随着浸泡溶液中 AAm 含量的增加,CS-CA/PAAm 双网络水凝胶中 PAAm 的固含量也有所增加;当浸泡溶液中 AAm 含量超过 25% 时,CS-CA/PAAm 双网络水凝胶中 PAAm 的固含量变化不大.这可能是因为,此时水凝胶吸入的 AAm 已经基本达到饱和,因而 CS-CA/PAAm 双网络水凝胶中的 PAAm 固含量也趋于稳定.

2.3 CS-CA/PAAm 双网络水凝胶的流变性能分析

不同 PAAm 含量对 CS-CA/PAAm 双网络水凝胶流变性能的影响见图 2.由图 2 可以看出,在扫描应变为 0.1% ~ 100% 的测量范围内,该水凝胶的储能模量 G' ,损耗模量 G'' 和代表凝胶黏弹性的参数损耗因子 $\tan \delta$ ($\tan \delta = G''/G'$) 均随 PAAm 含量的增加而升高.其中,所有测试样品的 $\tan \delta$ 值均小于 1,表示在测试范围内,CS-CA/PAAm 双网络水凝胶均能有效保

表 1 CS-CA 单网络水凝胶各组分用量和储能模量结果

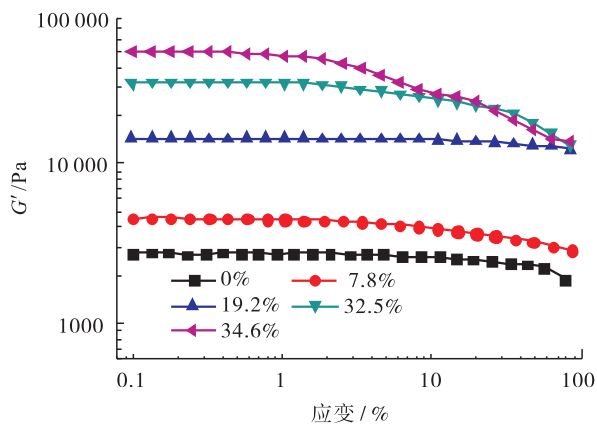
Table 1 The results of CS-CA single-network hydrogel of each component dosage and storage modulus

CS 用量/%	CA 用量/%	NHS 用量/%	EDC 用量/%	G'/Pa
2.4	0.36	0.54	1.07	954
2.4	0.36	0.75	1.50	995
2.4	0.36	1.08	2.15	2791
2.4	0.36	1.33	2.65	1964

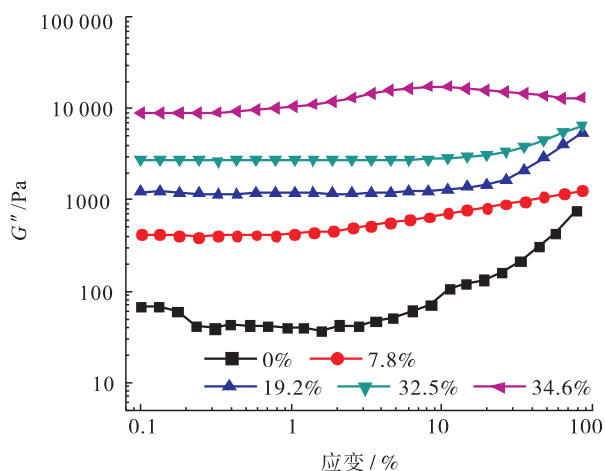
表 2 CS-CA/PAAm 双网络水凝胶中各组分测定结果

Table 2 Measurement results of CS-CA/PAAm dual-network hydrogel

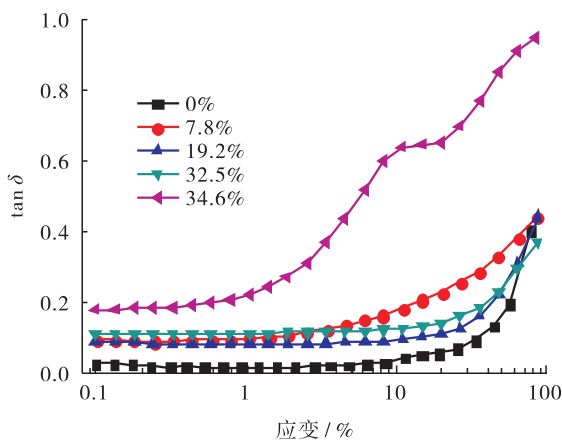
浸泡溶液中的 AAm	MBA	单网络水凝胶理论固含量	单网络水凝胶实际固含量	双网络水凝胶中 PAAm 固含量
0	0	5.97	3.1	0
10	0.03	5.97	3.1	7.8
15	0.03	5.97	3.1	19.2
25	0.03	5.97	3.1	32.5
30	0.03	5.97	3.1	34.6



a) 对储能模量 G' 的影响



b) 对损耗模量 G'' 的影响



c) 对损耗因子 $\tan \delta$ 的影响

图 2 不同 PAAm 含量对 CS-CA/PAAm 双网络水凝胶流变性能的影响

Fig. 2 Effect of different PAAm content on rheological properties of CS-CA/PAAm dual-network hydrogel

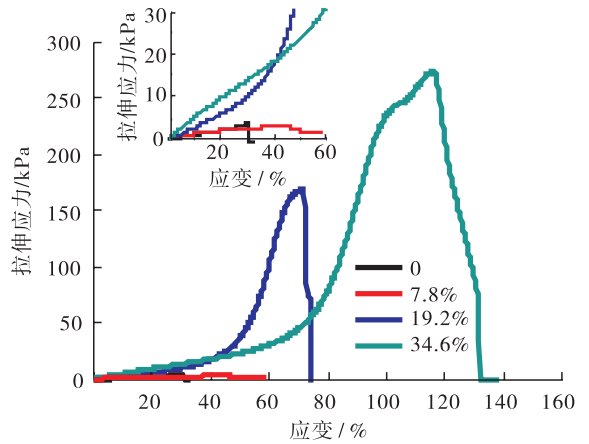
持其化学交联结构. 对比图 2 中的 a), b), c) 3 张图, 所有水凝胶样品的性能曲线都较为平滑, 几乎没有跳点现象, 这也表明水凝胶内部结构稳定. 当 PAAm 含量为 34.6% 时, CS-CA/PAAm 双网络水凝胶的储能模量最大, 可达 50 kPa, 远远大于 CS-CA 单网络水凝胶的 2.8 kPa.

2.4 CS-CA/PAAm 双网络水凝胶的力学性能分析

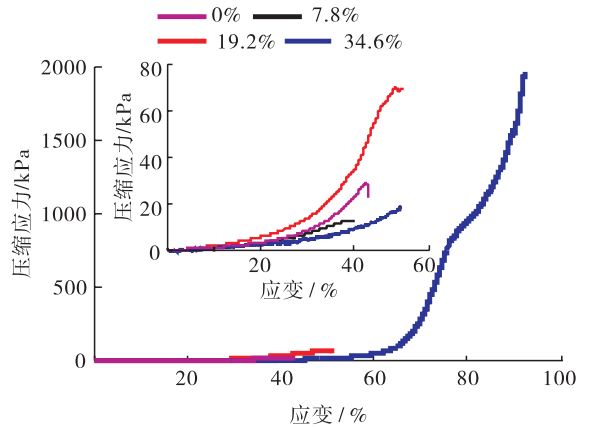
为了系统地评价 PAAm 含量对水凝胶力学性能的影响, 使用表 2 中所得 CS-CA/PAAm 双网络水凝胶进行拉伸和压缩实验, 力学性能测试结果见图 3. 由图 3 可以看出, 随着 PAAm 含量的增加, 水凝胶的拉伸应变和拉伸强度均有所增加, 水凝胶由原来的几乎不可拉伸到拉伸应力达 270 kPa, 拉伸应变达 110%, 这说明 PAAm 的引入对水凝胶具有良好的增强、增韧作用. 另外, 体系中 PAAm 的含量极大地影响了水凝胶的压缩性能, 其压缩应变和压缩强度均随 PAAm 含量的增加而增加, 这与水凝胶的拉伸性能一致. 当水凝胶中 PAAm 含量为 34.6% 时, 在接近 90% 的压缩应变条件下, 水凝胶仍能保持完整形态. 因此, 以 PAAm 含量为 34.6% 的水凝胶为例, 设置压缩应变为 60%, 考察水凝胶的循环压缩性能. 由图 3c) 可以看出, 3 次循环压缩所得峰值应力基本相同, 且 3 次循环的滞后基本一致, 几乎没有产生能量损耗, 说明水凝胶具有良好的抗疲劳性^[16]. 拉伸性能测试和压缩性能测试结果均表明, 引入 PAAm 的确改善了第一网络的刚性, 赋予凝胶韧性, 并且凝胶柔性的大小与 PAAm 含量有关.

2.5 CS-CA/PAAm 双网络水凝胶的微观形貌分析

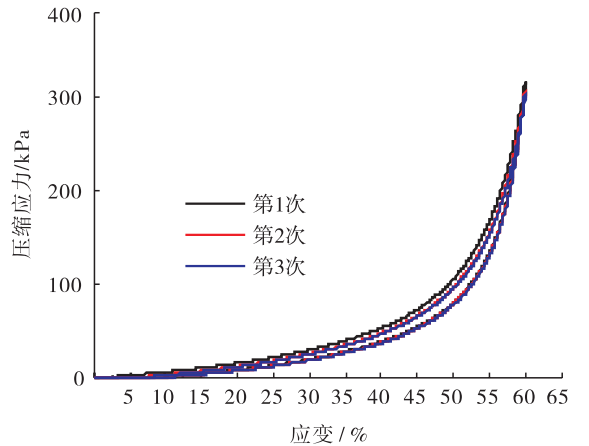
图 4 为不同 PAAm 含量的 CS-CA/PAAm 双网络水凝胶的 SEM 图. 由图 4 可以看出, 当 PAAm 含量为 0% 时, 水凝胶孔洞较大, 略微稀疏, 孔径在 50 μm 左右; 当 PAAm 含量为 7.8%



a) 拉伸性能曲线



b) 压缩性能曲线



c) 循环压缩曲线

图 3 CS-CA/PAAm 双网络水凝胶力学性能曲线图
Fig. 3 The curves of CS-CA/PAAm dual-network hydrogel mechanical property

时, 其孔洞大小与单网络凝胶十分相似, 但是大孔洞周围开始出现较为致密的小孔洞; 当 PAAm 含量增加到 34.6% 时, 水凝胶内部孔洞

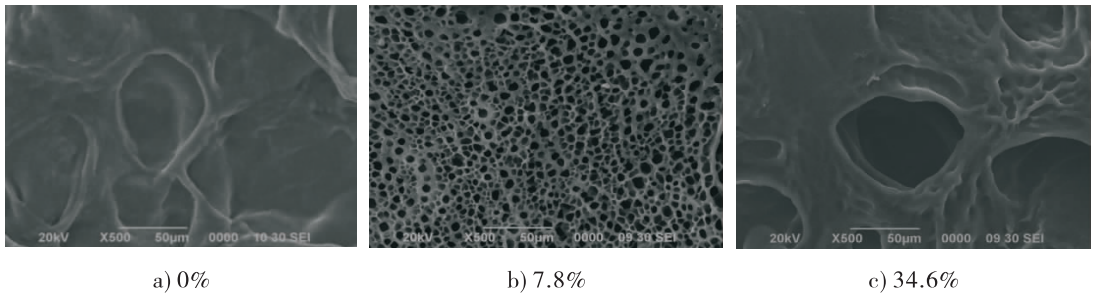


图4 不同PAAm含量的CS-CA/PAAm双网络水凝胶的SEM图

Fig. 4 SEM images of CS-CA/PAAm dual-network hydrogels with different PAAm contents

更加均匀、致密,孔洞较小,孔径约 $5\ \mu\text{m}$. PAAm的引入对水凝胶内部结构有较大影响,使水凝胶结构更为紧密.另外,这种致密的三维网状结构使双网络水凝胶可以承受比单网络水凝胶更强的力,同时,均匀致密的网络也有利于水凝胶在组织工程的应用中提供适宜周围细胞生长的湿润环境,进而有利于水凝胶包载并释放药物^[17].从微观结构的角度也说明,PAAm的引入达到了提升CS水凝胶性能的目的.

2.6 CS-CA/PAAm双网络水凝胶的溶胀性能分析

表3为不同PAAm含量的CS-CA/PAAm双网络水凝胶的溶胀率与溶胀平衡时间表.由表3可知,随着PAAm的引入,凝胶溶胀率急剧降低,从644%降低到84%,溶胀平衡时间也由54 h缩短至25 h.这可能是因为随着PAAm的引入,水凝胶的固含量有所增加,从而使凝胶内部结构更加紧密;另一方面,可能是因为体系中的羧基与氨基发生了更为紧密的离子键和,从而导致双网络水凝胶的溶胀率与溶胀平衡时间远远小于单网络水凝胶^[12].但是,双网络水凝胶的溶胀率与溶胀平衡时间几乎不随PAAm含量的变化而变化,其相关溶胀机理需要进一步探讨.

2.7 CS-CA/PAAm双网络水凝胶的溶血性能分析

不同PAAm含量的CS-CA/PAAm双网络水凝胶的溶血率如图5所示.由图5可以看出,

水凝胶的溶血率均低于5%,符合文献[18]中生物材料溶血率小于5%的国际标准.这说明CS-CA/PAAm双网络水凝胶几乎不引起体外溶血反应,基本可保持血液中红细胞的完整性,具有良好的血液相容性.在本文研究范围内,溶血率随着PAAm含量的增加而增加,但仍然在安

表3 CS-CA/PAAm双网络水凝胶的溶胀率与溶胀平衡时间表

Table 3 Swell ratio and swelling balance schedule of CS-CA/PAAm dual-network hydrogels

PAAm 组分含量/%	溶胀率/%	溶胀平衡时间/h
0	644	54
7.8	84	25
25.3	86	25
34.6	89	25

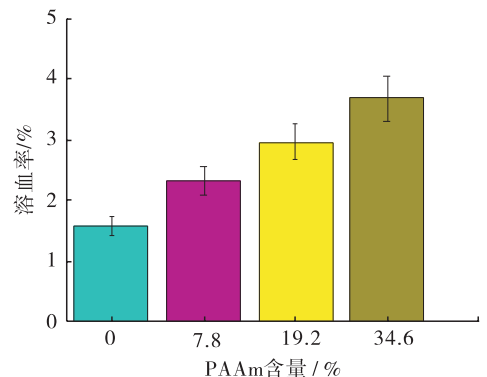


图5 不同PAAm含量的CS-CA/PAAm双网络水凝胶的溶血率

Fig. 5 Hemolysis rate of CS-CA/PAAm dual-network hydrogels with different PAAm contents

全范围之内,可认为本材料在该范围内不会发生急性溶血,无体外溶血反应,安全性良好。

3 结论

本文以 CS, CA, AAm 为原料,采用两步法制备了性能良好的 CS-CA/PAAm 双网络水凝胶,并对不同 PAAm 含量水凝胶的流变性能、力学性能、微观形貌等进行了研究. 结果表明,当 PAAm 含量为 34.6% 时,储能模量从原来单网络水凝胶的 2.8 kPa 增加到 50 kPa,由原来的脆性凝胶变为断裂伸长率高达 110% 和压缩形变能力为 90% 的柔韧性凝胶,且具有良好的压缩性能,在 60% 的应变下循环压缩 3 次,几乎没有滞后圈. 此外,该水凝胶的内部孔洞更加均匀、致密,孔径约为 5 μm ,由于具有更加致密多孔的微观结构,随着 PAAm 的引入(含量为 0 ~ 34.6%),其溶胀率从 644% 降低到 84%,溶胀平衡时间由 54 h 缩短至 25 h,且溶血率均小于 5%,良好的抗溶血性质没有改变,为该水凝胶在软骨修复、伤口敷料等生物医学领域的应用提供了可能。

参考文献:

- [1] OSADA Y, GONG J P. Soft and wet materials: Polymer gels [J]. *Advanced Materials*, 1998, 10 (11): 827.
- [2] ZHANG Y S, KHADEMHOSEINI A. Advances in engineering hydrogels [J]. *Science*, 2017, 356 (6337): eaaf3627.
- [3] DUTTA P K, DUTTA J, TRIPATHI V S. Chitin and chitosan: Chemistry, properties and applications [J]. *Journal of Scientific & Industrial Research*, 2004, 63 (1): 20.
- [4] 鲁红, 崔英德, 黎新明, 等. 丙烯酰胺在水凝胶角膜接触镜材料制备中的应用研究 [J]. *化学推进剂与高分子材料*, 2007, 5 (3): 33.
- [5] ISHIHARA M, OBARA K, NAKAMURA S, et al. Chitosan hydrogel as a drug delivery carrier to control angiogenesis [J]. *Journal of Artificial Organs*, 2006, 9 (1): 8.
- [6] WANG Q, CHEN S, CHEN D. Preparation and characterization of chitosan based injectable hydrogels enhanced by chitin nano-whiskers [J]. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2017 (65): 466.
- [7] SHARIATINIA Z, JALALI A M. Chitosan-based hydrogels: Preparation, properties and applications [J]. *International journal of biological macromolecules*, 2018, 115: 194.
- [8] LI J, SU Z, MA X, et al. In situ polymerization induced supramolecular hydrogels of chitosan and poly (acrylic acid-acrylamide) with high toughness [J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2017, 1 (2): 310.
- [9] DRAGAN E S, PERJU M M, DINU M V. Preparation and characterization of IPN composite hydrogels based on polyacrylamide and chitosan and their interaction with ionic dyes [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 88 (1): 270.
- [10] ZENG M, FENG Z, HUANG Y, et al. Chemical structure and remarkably enhanced mechanical properties of chitosan-graft-poly (acrylic acid)/polyacrylamide double-network hydrogels [J]. *Polymer Bulletin*, 2016, 74 (1): 1.
- [11] GONG J P. Materials both tough and soft [J]. *Science*, 2014, 344 (6180): 161.
- [12] 田廷瑾, 李露, 解从霞, 等. 壳聚糖透明质酸复合水凝胶的制备及性能 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2017 (8): 134.
- [13] GOODARZI H, JADIDI K, POURMOTABED S, et al. Preparation and in vitro characterization of cross-linked collagen-gelatin hydrogel using EDC/NHS for corneal tissue engineering applications [J]. *International Journal of Biological*

- Macromolecules,2019,126:620.
- [14] NAM K, KIMURA T, KISHIDA A. Controlling coupling reaction of EDC and NHS for preparation of collagen gels using ethanol/water co-solvents [J]. *Macromolecular Bioscience*, 2008, 8 (1):32.
- [15] 刘玲秀,胡帼颖,刘欣,等. 温敏型可注射水凝胶的制备研究[J]. *中国生物医学工程学报*, 2010,29(6):901.
- [16] HE Q, HUANG Y, WANG S. Hofmeister effect-assisted one step fabrication of ductile and strong gelatin hydrogels [J]. *Advanced Functional Materials*,2018,28(5):1705059.
- [17] ANDERSEN T, MELVIK J E, GASERED O, et al. Ionically gelled alginate foams: Physical properties controlled by operational and macromolecular parameters [J]. *Biomacromolecules*, 2012, 13 (11):3703.
- [18] LI C P, MU C D, LIN W, et al. Gelatin effects on the physicochemical and hemocompatible properties of gelatin/PAAm/laponite nanocomposite hydrogels [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7 (33):18732.
-
- (上接第 46 页)
- [31] SHIJU N R, ANILKUMAR M, MIRAJKAR S P, et al. Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene over vanadia-alumina catalysts in the presence of nitrous oxide: Structure-activity relationship [J]. *Journal of Catalysis*, 2005, 230 (2):484.
- [32] HARLIN M E, NIEMI V M, KRAUSE A O I. Alumina-supported vanadium oxide in the dehydrogenation of butanes [J]. *Journal of Catalysis*, 2000, 195 (1):67.
- [33] MOSER T P, SCHRADER G L. Stability of model V-P-O catalysts for maleic anhydride synthesis [J]. *Journal of Catalysis*, 1987, 104 (1):99.
- [34] BAI P, MA Z, LI T, et al. Relationship between surface chemistry and catalytic performance of mesoporous γ -Al₂O₃ supported VO_x catalyst in catalytic dehydrogenation of propane [J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2016, 8:25979.
- [35] FUKUDOME K, SUZUKI T. Highly selective oxidative dehydrogenation of propane to propylene over VO_x-SiO₂ catalysts [J]. *Catalysis Surveys from Asia*, 2015, 19 (3):172



引用格式: 邬帅帆, 陆诚玮, 崔秀明, 等. 烟草挥发物的水蒸气蒸馏制备工艺及其在电子烟中的应用研究[J]. 轻工学报, 2020, 35(1): 72-78.

中图分类号: TS411 文献标识码: A

DOI: 10.12187/2020.01.009

文章编号: 2096-1553(2020)01-0072-07

烟草挥发物的水蒸气蒸馏制备工艺及其在电子烟中的应用研究

Study on the preparation process of tobacco volatiles by steam distillation and its application in electronic cigarette

邬帅帆¹, 陆诚玮², 崔秀明¹, 冯奇², 杨菁²

WU Shuaifan¹, LU Chengwei², CUI Xiuming¹, FENG Qi², YANG Jing²

1. 上海丹华香化科技有限公司, 上海 201210;

2. 上海新型烟草制品研究院有限公司, 上海 200082

1. Shanghai Danhua Xianghua Technology Co., Ltd., Shanghai 201210, China;

2. Shanghai New Tobacco Products Research Institute Co., Ltd., Shanghai 200082, China

摘要:采用水蒸气蒸馏法制备烟草挥发物,优化了工艺条件,采用GC-MS分析了烟草挥发物中的香味成分,将最优条件下制得的烟草挥发物应用于电子烟烟液的制备,通过感官评价分析其应用效果.结果表明:1)水中蒸馏方式烟草挥发物的得率明显高于水上蒸馏方式;2)最佳蒸馏条件为浸润时间2 h,蒸馏时间6 h,蒸馏体系中NaCl质量分数为5%;3)采用水中蒸馏方式,在最佳蒸馏条件下,烟草挥发物中致香成分主要包括新植二烯、茄酮、大马烯酮、巨豆三烯酮、香叶基丙酮、法尼基丙酮等,烟碱未检出;4)在最佳蒸馏条件下且同样稀释2000倍时,水中蒸馏获得的烟草挥发物香韵丰富,烟草本香突出,香气量充足,香气浓郁、厚实,优于水上蒸馏获得的烟草挥发物品质,更能满足电子烟所需传统卷烟的烟草风格和烟气状态.

关键词:

水蒸气蒸馏;烟草挥发物;电子烟

Key words:

steam distillation;
tobacco volatile;
electronic cigarette

收稿日期: 2019-07-25

作者简介: 邬帅帆(1984—),男,上海市人,上海丹华香化科技有限公司高级工程师,博士,主要研究方向为香精香料.

通信作者: 杨菁(1982—),女,江苏省苏州市人,上海新型烟草制品研究院有限公司高级工程师,博士,主要研究方向为香精香料的提取与制备.

Abstract: Tobacco volatiles were prepared by steam distillation, and the process conditions were optimized. The aroma components in tobacco volatiles were analyzed by GC-MS. The tobacco volatiles prepared under the optimal conditions were used in the preparation of electronic cigarette liquid, and its application effect was analyzed by sensory evaluation. The results showed that: The yield of tobacco volatiles prepared by distillation in water was significantly higher than that prepared by distillation over water; The best distillation conditions were 2 h infiltration time, 6 h in distillation time, and the NaCl mass fraction in the distillation system was 5%; Distilled in water, under the best distillation conditions, the aroma components in tobacco volatiles mainly include neophytadiene, solanone, damascenone, megastigmatrienone, geranylacetone, farnesylacetone, etc., but nicotine was not detected; Under the best distillation conditions and the same dilution 2000 times, the tobacco volatiles prepared by distillation in water were rich in flavor, obvious in tobacco fragrance, abundant in aroma, strong and thick in aroma, which was better than that prepared by distillation over water. Tobacco volatiles prepared under best distillation conditions by distillation in water could better meet the tobacco style and smoke state of traditional cigarettes required by electronic cigarettes.

0 引言

电子烟是国际控烟环境催生的一种新产品。电子烟具有有害成分释放量少、环境烟气释放量低等特点^[1],这种体现健康生活理念,集现代微电子技术、生物化学技术为一体的新产品满足了消费者的新需求。电子烟的加热温度只有 200 ℃ 左右,传统的烟草提取物在电子烟中的应用效果不是很好,容易出现结焦、碳化、烟感弱等情况^[2-4]。传统的烟草挥发性成分(挥发物)提取分离技术主要包括水蒸气蒸馏法^[5]、溶剂萃取法^[6]、超临界萃取法^[7]等。水蒸气蒸馏法是将含有挥发性成分的原料与水共蒸馏,使挥发性成分随水蒸气一并馏出,经冷凝后,分离获取挥发性成分的方法。按蒸馏方式,水蒸气蒸馏法可以分为水中蒸馏和水上蒸馏两种^[5]。通过水蒸气蒸馏得到的烟草挥发物,很大程度上剥离了高沸点的致香前体物,通过较高的浓缩倍数富集了大量的挥发性烟草香味成分^[8-9]。此类烟草挥发物具有释放温度低、香味前体物少、溶剂适配性高的特点,很适合用于电子烟烟液,但是其在电子烟烟液调香的应用尚未见报道。鉴于此,本文拟通过水蒸气蒸馏法制备烟草挥发物,对水蒸气蒸馏条件进行优化,对烟草挥发物香味成分和感官评价进行分析,以提升电

子烟烟草风味的感官品质,为电子烟烟液调香提供技术支持。

1 材料与amp;方法

1.1 材料、试剂和仪器

材料:用切丝机将津巴布韦烟叶切成 1.5 mm 宽细丝,津巴布韦烟叶为上海新型烟草制品研究院自有资源。

试剂:NaCl (AR),无水 Na₂SO₄ (AR),无水乙醇(AR),上海凌峰化学有限公司产;烟酸甲酯(内标,99%),百灵威科技有限公司产。

仪器:20 L 水蒸气蒸馏釜,上海矩源自动化科技有限公司产;QS-5 烟叶切丝机,开封捷力美嘉机械设备有限公司产;LM79-J10 酒精计,上海化科实验器材有限公司产;R-1001 旋转蒸发仪,郑州长城科工贸有限公司产;7890A/5975C 气相色谱仪-质谱联用仪,HP-INNOWax 色谱柱(60 m × 0.25 mm × 0.25 μm),美国安捷伦公司产。

1.2 实验方法

1.2.1 烟草挥发物的制备 水中蒸馏:称取 1 kg 烟丝装入蒸馏釜中,加入 10 kg 水、一定量的 NaCl,轻微搅拌使烟丝完全浸没水中并分散均匀,浸润一段时间。启动加热,至水沸腾回流后开始计时,蒸馏一段时间。结束后静置冷却,

收集分液装置中的油性成分,加入少量无水 Na_2SO_4 干燥,过滤称重,得水中蒸馏烟草挥发物。

水上蒸馏:将烟丝均匀铺撒在水上隔板上,不浸润,其他操作同水中蒸馏,得水上蒸馏烟草挥发物。

1.2.2 香味成分分析检测 称取 100 mg 烟酸甲酯,用无水乙醇定容至 100 mL 容量瓶中,配成 1 mg/mL 的内标储备液.用移液枪移取 2 mL 内标储备液,置于 20 mL 容量瓶中,用无水乙醇定容,配成 0.1 mg/mL 烟酸甲酯内标液备用。

取 20 μL 烟草挥发物于带有内衬管的色谱瓶中,加入 200 μL 烟酸甲酯内标液,进行 GC-MS 分析。

GC-MS 分析条件:色谱柱选用 HP-INNO-Wax(60 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm);载气为 He;流速 1.5 mL/min;进样量 1 μL ,分流比 10:1;升温程序为 60 $^\circ\text{C}$ 保持 2 min,2 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 250 $^\circ\text{C}$,保持 40 min;传输线温度 280 $^\circ\text{C}$;离子源温度 230 $^\circ\text{C}$;溶剂延迟 0 min;质量数范围 30~450 amu;采用 Wiley 7 图库检索。

1.2.3 感官评价 以《卷烟 第 4 部分:感官技术要求》(GB 5606.4—2005)^[10]和《烟草及烟草制品 感官评价方法》(YC/T 138—1998)^[11]的方法为基础,结合电子烟特有的感官质量要求,建立电子烟用烟草提取物感官评价标准.评价指标包括:香韵、香气浓度、烟草本香、香气质、香气量、杂气、刺激性、干燥感和余味,其中香韵包括干草香、清甜香、正甜香、焦甜香、青香、辛香、木香、坚果香、果香、焦香、花香、酒香.每项指标得分范围均为 0~5 分,最小评分单位为 0.5 分,其中刺激性、干燥感越低,得分越高。

为了评价烟草挥发物在电子烟中的应用效果,用甘油和丙二醇以 4:6 的质量比配成溶剂,在最佳蒸馏条件下,将采用水中蒸馏和水上蒸馏两种方式制得的烟草挥发物样品稀释一定倍数(质量比)配制得到电子烟烟液,用滴管吸

取配制好的电子烟烟液直接注入电子烟烟弹中进行感官评价。

2 结果与讨论

2.1 水蒸气蒸馏方式对烟草挥发物得率的影响

在前期实验的基础上,选取 NaCl 添加量 0.5 kg,浸润时间 2 h,总蒸馏时间 6 h,考察两种蒸馏方式对烟草挥发物得率的影响,结果如图 1 所示.从图 1 可以看出,水中蒸馏的得率为 0.23%,明显高于水上蒸馏的得率 0.11%.这可能是由于烟叶原料含水率较低,组织结构结合得比较紧密,水中蒸馏有利于烟丝吸水膨胀,挥发物溶出,进而随水蒸气共馏出.因此,水蒸气蒸馏方式选择水中蒸馏较为合适。

2.2 水蒸气蒸馏条件对烟草挥发物得率的影响

2.2.1 蒸馏时间对烟草挥发物得率的影响

采用水中蒸馏方式,NaCl 添加量 0.5 kg,浸润时间 2 h,考察总蒸馏时间分别为 2 h,4 h,6 h,8 h 对烟草挥发物得率的影响,结果如图 2 所示.从图 2 可以看出,水蒸气蒸馏时间对烟草挥发物得率的影响比较大,当蒸馏时间为 2 h 时,得率仅为 0.05%;当蒸馏时间达到 6 h 时,得率可上升到 0.23%;进一步延长蒸馏时间至 8 h,挥发物得率上升不显著,仅增加了 0.02%,并且烟草挥发物中烟草本香的香气质量有所下降,长时间蒸煮带来的异味有所突出,整体香气

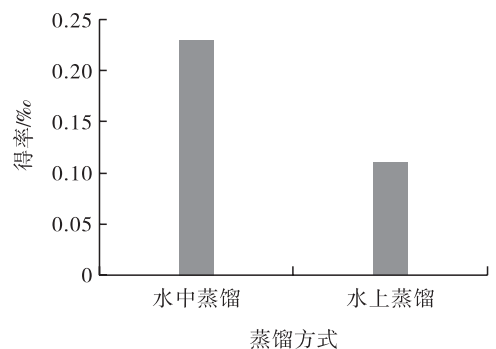


图 1 蒸馏方式对烟草挥发物得率的影响

Fig. 1 Effect of distillation method on tobacco volatile extract yield

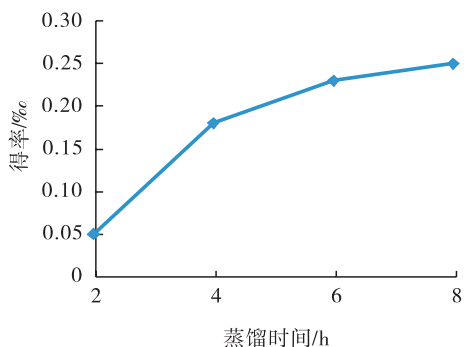


图2 蒸馏时间对烟草挥发物得率的影响

Fig.2 Effect of distillation time on tobacco volatile extract yield

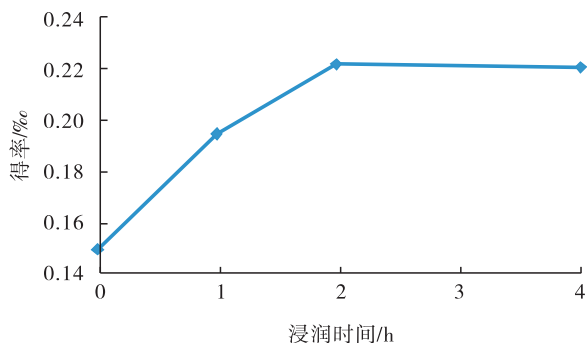


图3 浸润时间对烟草挥发物得率的影响

Fig.3 Effect of immersion time on tobacco volatile extract yield

品质有所下降. 因此,从制备效率和挥发物品质两方面考虑,蒸馏时间选择6 h 较为合适.

2.2.2 浸润时间对烟草挥发物得率的影响

采用水中蒸馏方式,NaCl 添加量 0.5 kg,总蒸馏时间 6 h,考察浸润时间分别为 0 h,1 h,2 h,4 h 对烟草挥发物得率的影响,结果如图 3 所示. 从图 3 可以看出,烟草原料不经过浸润,直接进行水蒸气蒸馏的得率只有 0.15%;通过 2 h 浸润再蒸馏的得率可上升到 0.23%;而进一步增加浸润时间,得率并没有显著增加. 由此可见,适当的浸润时间有助于水分子更好地渗透到烟草组织中,使干燥的烟叶吸水膨胀,有利于烟草挥发物的溶出,提高挥发物的得率. 因此,浸润时间选择 2 h 较为合适.

2.2.3 NaCl 质量分数对烟草挥发物得率的影响

采用水中蒸馏方式,浸润时间 2 h,总蒸馏时间 6 h,考察 NaCl 质量分数分别为 0%,5%,10% (即添加量分别为 0 kg,0.5kg 和 1.0 kg) 对烟草挥发物得率的影响,结果如图 4 所示. 从图 4 可以看出,当水蒸气蒸馏体系中不添加 NaCl 时,挥发物的得率为 0.22%;当 NaCl 质量分数达到 5% 时,得率可提高至 0.23%;进一步提升 NaCl 质量分数至 10%,挥发物得率没有明显变化. 由此可见,当蒸馏体系中加入适量 NaCl,在盐析的作用下有助于降低烟草挥发物

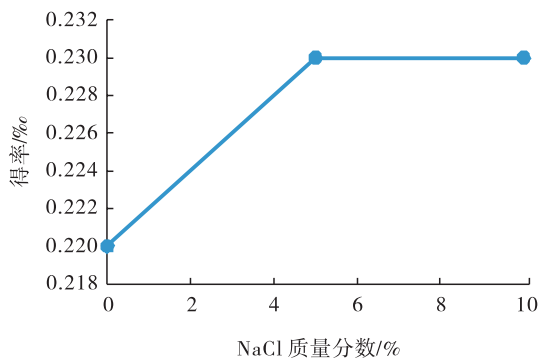


图4 NaCl 质量分数对烟草挥发物得率的影响

Fig.4 Effect of NaCl mass fraction on tobacco volatile extract yield

在水中的溶解度进而提高提取效率. 因此,在蒸馏体系中 NaCl 的质量分数选择最优为 5% 较为合适.

2.3 烟草挥发物香味成分分析结果

采用气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)对采用水中蒸馏方式,在最佳蒸馏条件下所得烟草挥发物的主要成分及含量进行测定,其结果见表 1.

从表 1 可知,烟草挥发物共检出 77 种致香成分,以挥发性和半挥发性香味成分为主,其中醛酮类物质 29 种、酸类物质 6 种(包括挥发性较弱的棕榈酸)、酯类物质 14 种(包括高级脂肪酸的酯化物)、醇酚类物质 16 种. 其中醛酮类物质种类较多,包括藏红花醛、异佛尔酮、茶香

表1 水中蒸馏所得烟草挥发物的主要成分和含量测定

Table 1 The main components and content determination of tobacco volatiles from distillation in water

编号	致香成分	保留时间/min	匹配度/%	含量/(mg·mL ⁻¹)	编号	致香成分	保留时间/min	匹配度/%	含量/(mg·mL ⁻¹)
1	乙酸丁酯	10.364	90	0.03	39	松油醇	42.418	94	0.28
2	己醛	10.761	91	0.02	40	瓦伦亚烯	43.735	99	0.48
3	庚醛	14.702	94	0.02	41	乙酸苯乙酯	44.019	95	0.40
4	异戊醇	15.347	95	0.26	42	茄酮	44.632	94	32.95
5	2-己烯醛	16.272	94	0.03	43	苯乙酸甲酯	45.664	91	0.07
6	2-戊基呋喃	16.726	99	0.09	44	3-甲基戊酸	47.244	91	0.14
7	己酸乙酯	16.887	95	0.01	45	大马烯酮	49.158	95	16.04
8	6-甲基-2-庚酮	17.168	94	0.03	46	庚酸	50.013	99	0.97
9	戊醇	17.383	91	0.09	47	香叶醇	50.258	95	0.33
10	面包酮	18.348	91	0.02	48	甲氧基苯酚	50.647	96	0.38
11	异戊烯醇	21.068	95	0.10	49	香叶基丙酮	50.963	94	6.37
12	2,2,6-三甲基-环己酮	21.386	99	0.05	50	苯甲醇	51.452	95	2.31
13	甲基庚烯酮	22.314	95	0.35	51	苯乙醇	53.257	95	2.42
14	3-己烯醇	24.622	96	0.32	52	丁位辛内酯	53.781	90	0.16
15	4-甲基-3-戊烯醇	24.852	94	0.04	53	新植二烯	55.500	99	127.85
16	壬醛	25.543	95	0.04	54	乙酰基吡咯	56.123	94	0.28
17	异佛尔酮	26.087	95	0.09	55	肉豆蔻酸甲酯	58.806	99	0.40
18	4-甲基己醇	27.275	90	0.13	56	辛酸	60.539	94	0.51
19	乙酸	28.240	91	0.49	57	对甲基苯酚	61.434	99	0.42
20	1,2,3,4-四氢-1,1,6-三甲基萘	28.522	94	0.77	58	十五酸甲酯	63.688	99	0.28
21	糠醛	29.152	95	3.87	59	植酮	64.372	94	2.76
22	庚二烯醛	31.130	93	0.11	60	巨豆三烯酮 A	65.290	91	0.48
23	2-乙酰基呋喃	31.542	99	0.31	61	4-乙烯基愈创木酚	66.672	91	1.91
24	苯甲醛	32.653	95	0.60	62	巨豆三烯酮 B	67.247	95	15.99
25	6-壬烯醛	33.628	94	0.36	63	棕榈酸甲酯	68.469	99	9.84
26	芳樟醇	34.128	91	1.52	64	棕榈酸乙酯	70.100	99	0.08
27	5-甲基糠醛	35.425	91	0.60	65	巨豆三烯酮 C	70.217	96	1.64
28	4-环戊烯-1,3-二酮	36.037	95	0.23	66	巨豆三烯酮 D	71.534	94	10.44
29	2,6-壬二烯醛	36.409	99	0.30	67	二氢猕猴桃内酯	73.224	95	0.86
30	6-甲基-3,5-戊二烯-2-酮	36.757	95	0.77	68	金合欢醇	73.923	95	1.24
31	5-甲基乙酰基呋喃	37.766	96	0.15	69	法尼基丙酮	74.921	90	2.54
32	苯乙醛	39.332	94	0.71	70	吡啶	76.964	91	0.38
33	藏红花醛	39.605	95	0.63	71	硬酯酸甲酯	77.274	99	0.58
34	苯乙酮	39.777	95	0.17	72	油酸甲酯	78.076	95	0.45
35	糠醇	40.038	90	0.77	73	亚油酸甲酯	79.991	99	1.55
36	2-甲基丁酸	40.677	91	0.67	74	圆柚酮	80.088	99	0.71
37	对甲氧基苯乙烯	41.260	94	0.14	75	螺岩兰草酮	80.416	95	6.35
38	茶香酮	42.178	95	0.35	76	亚麻酸甲酯	82.621	99	4.27
					77	棕榈酸	95.046	99	7.63

酮、茄酮、大马烯酮、香叶基丙酮、巨豆三烯酮等;另外,挥发物中所含的芳樟醇、香叶醇、苯乙醇、乙酰基吡咯、二氢猕猴桃内酯、金合欢醇等,也是重要的烟草致香成分.制备的烟草挥发物中未检测到烟碱,可能是由于烟碱的水溶性较强且含量低,未能与水分离进入油层.

烟草挥发物中检出成分含量方面,新植二烯的含量最大,其他含量较高的物质包括茄酮、大马烯酮、巨豆三烯酮、香叶基丙酮、法尼基丙酮等,这些物质在增加烟气浓度、醇和烟气、突出细腻感、增加甜润感方面具有重要作用^[12-14].

2.4 烟草挥发物在电子烟中的应用效果

以水中蒸馏获得的烟草挥发物稀释 2000 倍制得的电子烟烟液为实验组,水上蒸馏获得的烟草挥发物稀释 2000 倍制得的电子烟烟液为对照组进行感官评价.烟草挥发物制得的电子烟烟液感官评价结果如图 5 所示.由图 5 可以看出,实验组整体香韵更为丰富,烟草本香突出,具有明显的甘草香,香气量更充足,香气也更为浓郁、厚实,能够提供电子烟所需的传统卷烟烟气状态;对照组香气较弱,整体以青甜韵为主,烟草本香也比较欠缺,主体香气较为飘逸,烟气状态也较空虚.而稀释 10 000 倍得到的电子烟烟液感官评价结果显示,水中蒸馏获得的烟草挥发物制得的电子烟烟液烟气香韵增强,

丰富性也得以提升,烟气厚实感减弱;而水上蒸馏获得的烟草挥发物制得的电子烟烟液几乎捕捉不到香气.因此,水中蒸馏烟草挥发物样品稀释 10 000 倍时,在极低的质量分数下(0.1‰)依然能表现出较佳的感官品质,但烟气状态和质感会弱于 0.5‰(即稀释 2000 倍)的质量分数.

综上,水中蒸馏烟草挥发物样品可以赋予电子烟烟气以厚实、浓郁的烟草气息,同时给香韵带来一定的补充,在电子烟香精配方中控制质量浓度在 0.5‰ 左右,能够很好地弥补电子烟缺乏传统卷烟烟气的状态,提升电子烟烟气的质感.

3 结论

本文采用水蒸气蒸馏法制备津巴布韦烟草挥发物,对制备工艺进行了研究,采用 GC-MS 方法分析了烟草挥发物中的香味成分,将最优条件下制得的烟草挥发物应用于电子烟烟液的制备,通过感官评价分析其应用效果.结果表明:1)水中蒸馏制得的烟草挥发物的得率能够达到 0.23%,明显高于水上蒸馏的得率 0.11%,因此蒸馏方式选择水中蒸馏;2)最佳蒸馏条件为浸润时间 2 h,蒸馏时间 6 h,蒸馏体系中 NaCl 质量分数为 5%,此时烟草挥发物的得率和品质为最佳;3)采用水中蒸馏方式,在

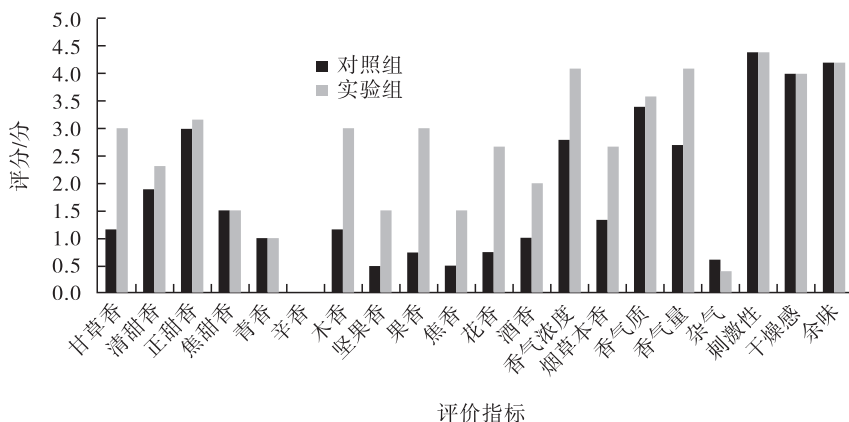


图 5 烟草挥发物制得的电子烟烟液感官评价结果

Fig. 5 Sensory evaluation results of electronic cigarette liquid made from tobacco volatiles

最佳蒸馏条件下制备烟草挥发物,所得的挥发物中以挥发性和半挥发性香味成分为主,醛酮类、醇类物质种类较多、含量较高,致香成分主要包括新植二烯、茄酮、大马烯酮、巨豆三烯酮、香叶基丙酮、法尼基丙酮等,烟碱未检出;4)采用水中蒸馏方式,于最佳蒸馏条件下获得的烟草挥发物在稀释 2000 倍时,其仍香韵丰富,烟草本香突出,香气量充足,香气浓郁、厚实;而采用水上蒸馏方式,在最佳蒸馏条件下获得的烟草挥发物稀释 2000 倍时,其香气较弱,烟草本香比较欠缺,主体香气较为飘逸,烟气状态也较空虚. 本文在最佳蒸馏条件下,采用水中蒸馏方式制备的烟草挥发物更能满足电子烟所需传统卷烟的烟草风格和烟气状态,该研究结果可提升电子烟的烟气状态和质感效果,为电子烟烟草风味的研发提供新的技术手段.

参考文献:

- [1] BURSTYN L. Peering through the mist: Systematic review of what the chemistry of contaminants in electronic cigarettes tells us about health risks[J]. BMC Public Health, 2014, 14: 18.
- [2] 淡俊豪, 齐绍武, 黎娟, 等. 新型烟草制品用烟草香味物质提取与分离纯化技术研究进展[J]. 山东农业科学, 2017, 49(11): 151.
- [3] 窦玉青, 沈轶, 杨举田, 等. 新型烟草制品发展现状及展望[J]. 中国烟草科学, 2016, 37(5): 92.
- [4] 李翔, 谢复炜, 刘惠民. 新型烟草制品毒理学评价研究进展[J]. 烟草科技, 2016, 47(1): 88.
- [5] 王晓杰, 马越, 杨国伟, 等. 水蒸气蒸馏法提取佛手挥发油的工艺研究[J]. 食品科技, 2009, 34(3): 86.
- [6] 丁瑞康, 王承瀚, 朱尊权, 等. 卷烟工艺学[M]. 北京: 食品工业出版社, 1958: 49-50.
- [7] 杨菁, 沈晓洁, 张怡春, 等. 烟梗的超临界 CO₂ 流体萃取工艺及萃取物在电子烟中的应用[J]. 烟草科技, 2016, 49(7): 51.
- [8] 李炎强, 洗可法. 同时蒸馏萃取法与水蒸气蒸馏法分离分析烟草挥发性、半挥发性中性成分的比较[J]. 烟草科技, 2000(2): 18.
- [9] 高宏建, 张献忠, 钟建军, 等. 水蒸汽蒸馏法提取烟草精油的研究[J]. 食品工业科技, 2011, 32(10): 388.
- [10] 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.
- [11] 国家烟草专卖局. 烟草及烟草制品 感官评价方法: YC/T 138—1998[S]. 北京: 中国标准出版社, 1998.
- [12] 毛多斌, 贾春晓, 张峻松, 等. 茄酮及其降解产物系列香料的合成研究进展[J]. 郑州轻工业学院学报, 1998, 13(2): 57.
- [13] MATSUSHIMA S, ISHIGURO S, SUGAWARA S. Relationship between composition of tobacco essential oil and its aroma[J]. Journal of the Agricultural Chemical Society of Japan, 1980, 54(12): 1027.
- [14] 李炎强, 郝建辉, 赵明月, 等. 烤烟烟梗和叶片中性香味成分的分析[J]. 烟草科技, 2002(11): 3.



引用格式:韩路,田海英,楚文娟,等. 卷烟纸参数对细支卷烟燃烧锥落头倾向的影响[J]. 轻工学报,2020,35(1):79-84.

中图分类号:TS411.2 文献标识码:A

DOI:10.12187/2020.01.010

文章编号:2096-1553(2020)01-0079-06

卷烟纸参数对细支卷烟燃烧锥落头倾向的影响

Effects of cigarette paper parameters on combustion coal fallout propensity of burning slim cigarettes

韩路,田海英,楚文娟,李耀光,高明奇,郝辉,李国政,曹珂,付瑜峰

HAN Lu, TIAN Haiying, CHU Wenjuan, LI Yaoguang, GAO Mingqi, HAO Hui, LI Guozheng, CAO Ke, FU Yufeng

河南中烟工业有限责任公司 技术中心,河南 郑州 450000

Technology Center, China Tobacco He'nan Industrial Co., Ltd., Zhengzhou 450000, China

摘要:选取不同参数(定量、透气度、麻浆质量分数、灰分质量分数、助燃剂质量分数、助燃剂中钾盐占比等)的卷烟纸制作细支卷烟样品,考察卷烟纸性状对细支卷烟燃烧锥落头倾向的影响,并对参数设置进行优化.结果表明:细支卷烟的燃烧锥落头倾向随卷烟纸定量的增大而迅速降低;卷烟纸的透气度、麻浆质量分数和灰分质量分数的增大均引起细支卷烟燃烧锥落头倾向的显著上升,其中卷烟纸的透气度与燃烧锥落头倾向正相关;助燃剂质量分数的变化对降低燃烧锥落头倾向无显著效果,但助燃剂中钾盐占比过高则会引起燃烧锥落头倾向的迅速增大;对细支卷烟燃烧锥落头倾向的影响大小依次为透气度>定量>助燃剂中钾盐占比>助燃剂质量分数,卷烟纸最优参数组合为透气度 50 CU,定量 $34 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$,助燃剂中钾盐占比 50%,助燃剂质量分数 1.5%,在该参数设置下,燃烧锥落头倾向由优化前的 6.3% 降至 2.5%.

关键词:

细支卷烟;卷烟纸参数;燃烧锥落头倾向

Key words:

slim cigarette; cigarette paper parameter; combustion coal fallout propensity

收稿日期:2019-09-17

作者简介:韩路(1990—),女,河南省商丘市人,河南中烟工业有限责任公司助理工程师,博士,主要研究方向为烟草化学.

通信作者:付瑜峰(1987—),男,江西省新余市人,河南中烟工业有限责任公司工程师,主要研究方向为烟草化学及卷烟产品设计.

Abstract: In order to investigate the effects of cigarette paper properties on the combustion coal fallout propensity of burning slim cigarette, cigarette paper with different parameters (grammage, air permeability, hemp pulp content, ash content, burn promoter content and proportion of potassium salts in burn promoter) was selected and the samples of fine cigarette were made. The parameters were set optimization. The results showed that the combustion coal fallout propensity of slim cigarettes decreased rapidly with the increase of paper grammage. The presence of air permeability, hemp pulp content and ash content in cigarette papers was able to promote the fallout propensity of combustion coal, in a content-dependent manner. Meanwhile, air permeability of cigarette paper exhibited a positive correlation to the combustion coal fallout propensity. The change of burn promoter content had no significant effect on reducing the tendency of the fallout propensity of combustion coal, while the excessively high proportion of potassium salts in burn promoter would cause the tendency of the fallout propensity of combustion coal to fall rapidly. The four parameters of air permeability, grammage, burn promoter content and proportion of potassium salts in burn promoter were sorted in descending order of the influence on the combustion coal fallout propensity as below: air permeability > grammage > proportion of potassium salts in burn promoter > burn promoter content. The combustion coal fallout propensity decreased from 6.3% to 2.5% with the optimum cigarette paper parameters of air permeability 50 CU, grammage 34 g · m⁻², proportion of potassium salts in burn promoter 50%, burn promoter content 1.5%.

0 引言

随着国内烟草市场卷烟降焦减害工程的实施和低焦油、低危害卷烟理念的推广,细支卷烟越来越受到消费者的青睐和市场的认可,并逐渐发展成为行业的重要经济增长点^[1-2]。然而,细支卷烟的烟支较长且横截面积较小,燃吸过程中易发生燃烧锥落头现象,俗称“掉火头”。近年来,因燃烧锥掉落影响消费者体验的市场反馈日益增多,已成为制约细支卷烟进一步发展的技术瓶颈。

当卷烟纸与烟丝的燃烧行为不匹配时,易导致熄火或燃烧锥脱落^[3]。考虑到细支卷烟在烟支物理性质、燃烧性能等方面与常规卷烟存在较大差异,业界部分学者针对细支卷烟的燃烧锥落头现象进行了研究。王亮等^[4]分析了细支卷烟烟丝结构分布与燃烧锥落头之间的相关性,发现烟丝配方中中短丝比例越高,烟支轴向密度分布越均匀,燃烧锥落头率越低。喻赛波等^[5]研究发现,烟丝含水率会影响烟丝结构分布,进而影响细支卷烟燃烧锥落头率,随着烟支单重增加、烟丝含水率提升和烟丝中梗签量的

减少,燃烧锥落头率均呈下降趋势。以上研究多是分析烟丝对细支烟燃烧落锥的影响,而卷烟纸作为卷烟的主要辅料,在细支卷烟中占据烟支质量的9%左右,几乎是常规卷烟中所占比例的两倍^[6],却鲜见关于卷烟纸对细支卷烟燃烧落锥影响的研究成果。喻赛波^[7]考察了卷烟纸中助燃剂含量对细支卷烟燃烧锥落头率的影响,发现其落头率随卷烟纸助燃剂用量的减少而降低。鉴于此,本文拟系统考察卷烟纸诸参数对细支卷烟燃烧锥落头倾向的影响规律,通过正交试验分析各参数对燃烧锥落头倾向的影响程度,确定卷烟纸最优参数组合,旨在改善细支卷烟产品的燃烧锥落头问题,为细支卷烟的设计开发提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

根据国内外细支烟用卷烟纸参数设计特点与实际使用情况,设计23种不同的卷烟纸样品,并由恒丰纸业股份有限公司按设计要求提供。卷烟纸参数设计如下:定量 26 g · m⁻², 28 g · m⁻², 30 g · m⁻², 32 g · m⁻²和 34 g · m⁻²;透

气度 30 CU, 40 CU, 50 CU, 60 CU, 70 CU 和 80 CU; 麻浆质量分数 0%, 20%, 60% 和 100%; 灰分质量分数 15%, 18%, 21% 和 24%; 助燃剂质量分数 0.9%, 1.2%, 1.5% 和 2.0%; 钾钠比(助燃剂中柠檬酸钾与柠檬酸钠的质量比) 1:0, 3:1, 1:1, 1:3 和 0:1, 即助燃剂中钾盐占比为 100%, 75%, 50%, 25% 和 0%。

CFP800A 卷烟落锥测试分析仪, 合肥众沃仪器技术有限公司产; KBF 型恒温恒湿箱, 德国 Binder 公司产; ME204 电子天平, 瑞士 Mettler Toledo 公司产; DionexICS-3000 离子色谱仪, 美国 ThermoFisher 公司产; TYQ500 纸张透气度自动测量仪, 中国科学院安徽光学精密机械研究所提供。

1.2 实验方法

1.2.1 单因素试验 在单因素试验前需对实验用卷烟纸进行检测, 以确定所有卷烟纸的物理参数实测值与设计值基本一致, 可以满足实验要求。以卷烟纸定量 $28 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$, 透气度 50 CU, 助燃剂中钾盐占比 100%, 麻浆质量分数 20%, 灰分质量分数(即 CaO 质量分数) 18% 和助燃剂质量分数 1.5% 为基准, 制备基准卷烟纸样品 0[#]。固定烟丝配方和其他辅料, 按照每次只变化一种卷烟纸参数的原则制备细支卷烟, 作为单因素试验样品, 其参数设置见表 1。

1.2.2 正交试验设计 在单因素试验的基础上, 选择卷烟纸的透气度(A)、定量(B)、助燃剂质量分数(C)和助燃剂中钾盐占比(D) 4 个因素, 以燃烧锥落头倾向为指标(Y), 选用 $L_{16}(4^5)$ 正交表进行正交试验设计, 因素水平表见表 2。

1.2.3 卷烟燃烧锥落头倾向的测定 按照《卷烟 燃烧锥落头倾向的测试》(YC/T 558—2018)^[8] 的规定, 采用卷烟落锥测试分析仪进行卷烟燃烧锥落头倾向的测定。每个样品测试 2 组, 每组 40 支, 以落头样品的个数占检测样品

表 1 单因素试验卷烟纸样品参数设计

Table 1 Parameter design of cigarette paper in single factor experiment

样品编号	麻浆质量分数/%	定量 / ($\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$)	透气度 / CU	灰分质量分数/%	助燃剂质量分数/%	助燃剂中钾盐占比/%
0 [#]	20	28	50	18	1.5	100
1 [#]	20	26	50	18	1.5	100
2 [#]	20	30	50	18	1.5	100
3 [#]	20	32	50	18	1.5	100
4 [#]	20	34	50	18	1.5	100
5 [#]	20	28	30	18	1.5	100
6 [#]	20	28	40	18	1.5	100
7 [#]	20	28	60	18	1.5	100
8 [#]	20	28	70	18	1.5	100
9 [#]	20	28	80	18	1.5	100
10 [#]	0	28	50	18	1.5	100
11 [#]	60	28	50	18	1.5	100
12 [#]	100	28	50	18	1.5	100
13 [#]	20	28	50	15	1.5	100
14 [#]	20	28	50	21	1.5	100
15 [#]	20	28	50	24	1.5	100
16 [#]	20	28	50	18	0.9	100
17 [#]	20	28	50	18	1.2	100
18 [#]	20	28	50	18	2.0	100
19 [#]	20	28	50	18	1.5	75
20 [#]	20	28	50	18	1.5	50
21 [#]	20	28	50	18	1.5	25
22 [#]	20	28	50	18	1.5	0

表 2 正交试验因素水平表

Table 2 The factor level of orthogonal experiment

水平	因素			
	A/CU	B/ ($\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$)	C/%	D/%
1	40	28	0.9	100
2	50	30	1.2	75
3	60	32	1.5	50
4	70	34	2.0	25

总数的百分数来计算落头倾向, 并取两组结果的平均值作为检测结果。

2 结果与讨论

2.1 单因素试验结果分析

2.1.1 卷烟纸的透气度对燃烧锥落头倾向的影响 卷烟纸的透气度对燃烧锥落头倾向的影响如图 1 所示。由图 1 可知, 随着透气度的增

加,卷烟燃烧锥落头倾向呈上升趋势.对卷烟燃烧锥落头倾向平均值和卷烟纸透气度平均值进行线性拟合,可得到拟合方程 $y = 0.0857x - 1.381$,二者存在一定的正相关关系 ($R^2 = 0.8816$).这可能是因为卷烟纸透气度的增加促进了空气向燃烧锥内部扩散,燃烧过程加剧,从而使燃烧锥的体积增大^[9],导致燃烧锥的稳固性下降.

2.1.2 卷烟纸的定量对燃烧锥落头倾向的影响 卷烟纸的定量对细支卷烟燃烧锥落头倾向的影响如图2所示.由图2可知,随着定量的增大,卷烟燃烧锥落头倾向呈现下降趋势.有研究^[10]表明,增加定量会使卷烟纸的组织结构更疏松,均匀性和自然孔隙度得到改善,纸张燃烧速度加快.因此,推断在 $26 \sim 34 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ 范围内,纸张定量的增加可以提高卷烟纸与烟丝燃烧性能的匹配度,从而降低细支卷烟燃烧锥的落头倾向.

2.1.3 卷烟纸中麻浆质量分数对燃烧锥落头倾向的影响 卷烟纸的纸浆类型包括木浆和麻浆,在木浆中添加麻浆可以增加卷烟纸中麻浆纤维的含量,麻浆纤维可以改善纸张松厚性,有助于提高卷烟纸的透气度,进而调节烟支的燃烧性能^[11-12].细支卷烟燃烧锥落头倾向随卷烟纸中麻浆质量分数的变化情况如图3所示.由图3可知,随着纸浆中麻浆纤维添加量的增加,

燃烧锥落头倾向显著增大.

2.1.4 卷烟纸中灰分质量分数对燃烧锥落头倾向的影响 卷烟纸的主要组分是天然纤维和无机填料(如 CaCO_3),其中无机填料的添加比重约为 $30\% \sim 40\%$.常用的填料 CaCO_3 具有助燃作用,灼烧后分解为 CaO ,适量添加 CaCO_3 可调节卷烟纸的燃烧速率;随着 CaCO_3 添加量的增加,卷烟纸的透气度也会相应增大^[10-11].卷烟纸中灰分质量分数对燃烧锥落头倾向的影响如图4所示.由图4可知,随着卷烟纸中灰分质

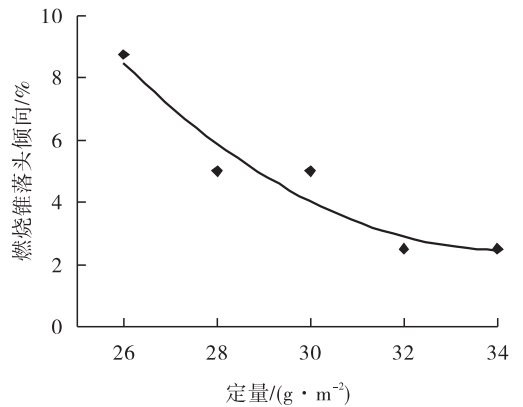


图2 卷烟纸的定量对燃烧锥落头倾向的影响

Fig. 2 Effect of cigarette paper grammage on the combustion coal fallout propensity

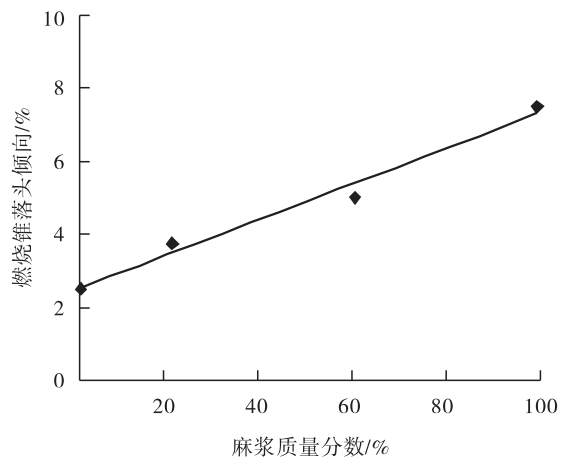


图3 卷烟纸中麻浆质量分数对燃烧锥落头倾向的影响

Fig. 3 Effect of hemp pulp content in cigarette paper on the combustion coal fallout propensity

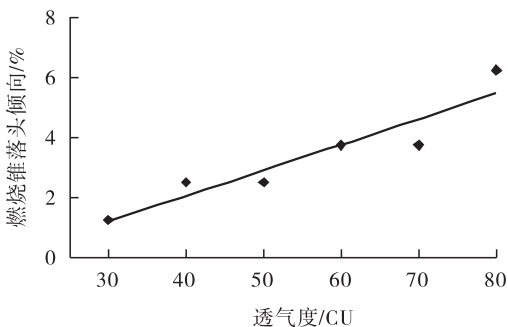


图1 卷烟纸的透气度对燃烧锥落头倾向的影响
Fig. 1 Effect of cigarette paper air permeability on the combustion coal fallout propensity

量分数(即 CaO 质量分数)的增加,细支卷烟燃烧锥落头倾向整体呈上升趋势。

2.1.5 卷烟纸中助燃剂质量分数和助燃剂中钾盐占比对燃烧锥落头倾向的影响

在卷烟纸中加入助燃剂,可以通过放热反应增加烟支燃烧时的温度,从而提高纸张燃烧速度,目前大多采用柠檬酸盐(柠檬酸钾和柠檬酸钠)作为助燃剂^[11-13]。卷烟纸中助燃剂质量分数和助燃剂中钾盐占比对燃烧锥落头倾向的影响分别如图5和图6所示。由图5可知,随着助燃剂质量分数的增加,细支卷烟燃烧锥落头倾向稍有降低。该现象与喻赛波^[7]的报道不符,可能是因为助燃剂配方不同所致。

由图6可知,卷烟燃烧锥落头倾向会随着助燃剂中钾盐占比的增加出现先减小后增大的现象。这可能是因为金属离子的种类与用量不同,也会影响纸张的燃烧性能:钾离子可以促进燃烧,而钠离子则易导致卷烟纸燃烧后灰片的粘结^[3]。当助燃剂中钾盐占比逐渐增大时,钠盐占比则相应降低,卷烟纸的燃烧速率随之增大,但同时包灰性能下降。

2.2 正交试验结果分析

正交试验结果与数据分析见表3。由表3中

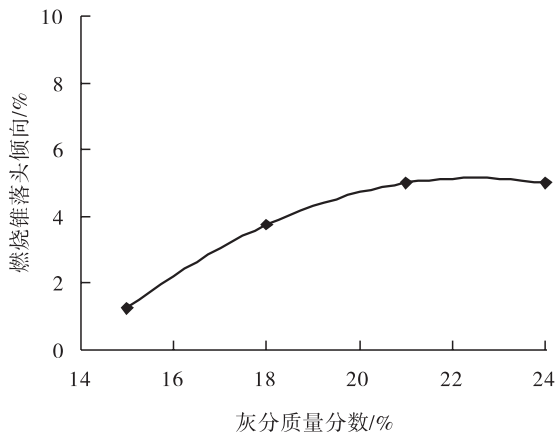


图4 卷烟纸中灰分质量分数对燃烧锥落头倾向的影响

Fig. 4 Effect of ash content in cigarette paper on the combustion coal fallout propensity

各因素的极差 R 值可知,4 个因素在取值范围内对细支卷烟燃烧锥落头倾向的影响大小依次是透气度 > 定量 > 助燃剂中钾盐占比 > 助燃剂质量分数。卷烟纸各参数较优组合是透气度 50 CU, 定量 $32 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ 或 $34 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$, 助燃剂中钾盐占比 50%, 助燃剂质量分数 1.2% 或 1.5%。

2.3 卷烟纸参数优化验证结果

以卷烟纸透气度 50 CU, 定量 $34 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$, 钾盐占比 50%, 麻浆、灰分和助燃剂质量分数

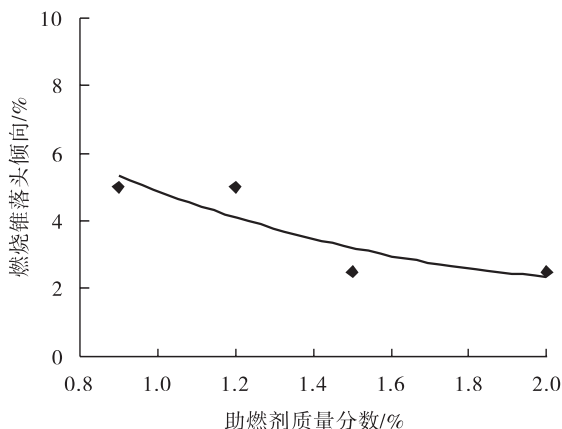


图5 卷烟纸助燃剂质量分数对燃烧锥落头倾向的影响

Fig. 5 Effect of burn promoter content in cigarette paper on the combustion coal fallout propensity

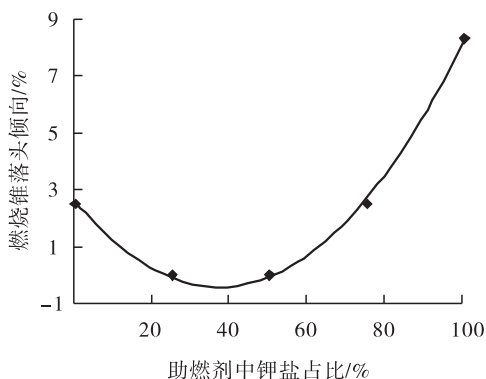


图6 卷烟纸助燃剂中钾盐占比对燃烧锥落头倾向的影响

Fig. 6 Proportion of potassium salts in burn promoter of cigarette paper on the combustion coal fallout propensity

表3 正交试验结果与数据分析

Table 3 The results and data analysis of orthogonal experiment

试验号	因素				Y/%
	A/CU	B/ ($g \cdot m^{-2}$)	C/%	D/%	
1	1	1	1	1	6.3
2	1	2	2	2	6.3
3	1	3	3	3	3.8
4	1	4	4	4	3.8
5	2	1	2	3	3.8
6	2	2	1	4	7.5
7	2	3	4	1	2.5
8	2	4	3	2	2.5
9	3	1	3	4	7.5
10	3	2	4	3	6.3
11	3	3	1	2	3.8
12	3	4	2	1	5.0
13	4	1	4	2	11.3
14	4	2	3	1	7.5
15	4	3	2	4	6.3
16	4	4	1	3	5.0
k_1	20.2	28.9	22.6	21.3	
k_2	16.3	27.6	21.4	23.9	
k_3	22.6	16.4	21.3	18.9	
k_4	30.1	16.3	23.9	25.1	
R	13.8	12.6	2.6	6.2	

分别为 20%、18% 和 1.5% 的最优参数制备卷烟纸并卷制烟支样品,测定其燃烧锥落头倾向,与基准样品进行对照,结果如图 7 所示。由图 7 可知,基准样品的燃烧锥落头倾向为 6.3%,调整至最优卷烟纸参数后,细支卷烟的燃烧锥落头倾向降至 2.5%,说明优化卷烟纸参数对改善细支卷烟燃烧锥落头倾向有积极的影响。

3 结论

本文采用单因素试验研究了卷烟纸参数(定量、透气度、麻浆质量分数、灰分质量分数、助燃剂质量分数和助燃剂中钾盐占比)对细支卷烟燃烧锥落头倾向的影响。在此基础上,采用正交试验对卷烟纸参数设置进行了优化。结果表明:在所考察的卷烟纸各参数中,透气度、麻浆质量分数和灰分质量分数的增大均可导致细支卷烟燃烧锥落头倾向的显著上升;卷烟纸定

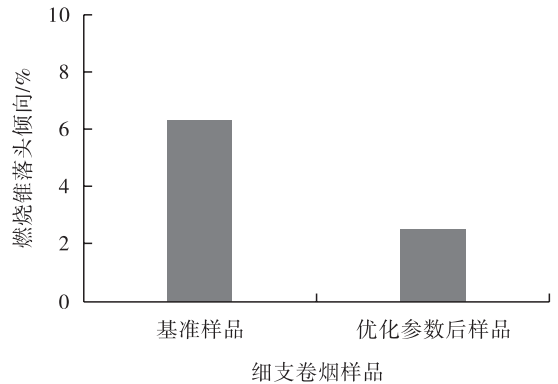


图7 卷烟纸参数调整前后细支卷烟的燃烧锥落头倾向

Fig. 7 Combustion coal fallout propensity of slim cigarettes with different cigarette papers

量的增加则可以降低燃烧锥的落头倾向;改变助燃剂质量分数对燃烧锥落头倾向无显著影响,而随着助燃剂中钾盐占比的增加,燃烧锥落头倾向呈先降低后上升的趋势,钾盐占比过高可使燃烧锥落头倾向迅速增大;对细支卷烟燃烧锥落头倾向的影响大小依次为透气度 > 定量 > 助燃剂中钾盐占比 > 助燃剂质量分数,卷烟纸最优参数组合为透气度 50 CU, 定量 $34 g \cdot m^{-2}$, 助燃剂中钾盐占比 50%, 助燃剂质量分数 1.5%, 以该参数准备卷烟纸并卷制烟支样品,与基准样品相比,燃烧锥落头倾向由优化前的 6.3% 降至 2.5%, 细支卷烟的“掉火头”现象明显改善。

参考文献:

- [1] 王金棒,洪广峰,高健,等. 细支卷烟研究综述[J]. 中国烟草学报,2018,24(5):91.
- [2] 周振罗. 聚焦细支烟培育——为行业创新发展添动力[EB/OL]. (2018-01-16)[2019-09-13]. http://www.eastobacco.com/zxbk/wzst/2018qgh/hyjsdjt/201801/t20180116_473631.html.



引用格式:胡少东,楚文娟,鲁平,等. 成形纸透气度、接装纸透气度和打孔排数对卷烟滤嘴通风率的影响[J]. 轻工学报,2020,35(1):85-94.

中图分类号:TS452.1 文献标识码:A

DOI:10.12187/2020.01.011

文章编号:2096-1553(2020)01-0085-10

成形纸透气度、接装纸透气度和打孔排数对卷烟滤嘴通风率的影响

Effects of filter wrap's air permeability, tipping paper's air permeability and perforation row number on filter ventilation rate of the cigarette

胡少东¹, 楚文娟¹, 鲁平¹, 段鹏¹, 卢金领², 冯银龙², 崔春¹,
孟祥士¹, 李小福¹

HU Shaodong¹, CHU Wenjuan¹, LU Ping¹, DUAN Kun¹, LU Jinling²,
FENG Yinlong², CUI Chun¹, MENG Xiangshi¹, LI Xiaofu¹

1. 河南中烟工业有限责任公司 技术中心, 河南 郑州 450000;

2. 河南中烟工业有限责任公司 洛阳卷烟厂, 河南 洛阳 471003

1. Technology Center, China Tobacco He'nan Industrial Co., Ltd., Zhengzhou 450000, China;

2. Luoyang Cigarette Factory, China Tobacco He'nan Industrial Co., Ltd., Luoyang 471003, China

关键词:

成形纸透气度; 接装纸透气度; 打孔排数; 滤嘴通风率

Key words:

filter wrap's air permeability; tipping paper's air permeability; perforation row number; filter ventilation rate

摘要:采用单因素试验初步考察成形纸透气度、接装纸透气度和打孔排数3个因素对卷烟滤嘴通风率的影响,采用裂区试验进一步分析3个因素及其交互作用对卷烟滤嘴通风率和主流烟气化学成分的影响。结果表明:在单因素试验和裂区试验中,卷烟滤嘴通风率随着接装纸透气度或打孔排数的增加而增大;在3300~8000 CU范围内,成形纸透气度对卷烟滤嘴通风率影响显著,超过8000 CU后,成形纸透气度对卷烟滤嘴通风率的影响减小;成形纸透气度、接装纸透气度和打孔排数3个因素交互作用明显,可协同调节卷烟滤嘴通风率;随着成形纸透气度、接装纸透气度和打孔排数的增加,卷烟主流烟气中烟碱、焦油和CO的含量逐渐降低。在实际生产中,选取成形纸透气度8000 CU,接装纸透气度250 CU,打孔排数3排,既能降低卷烟烟气中烟碱、焦油和CO含量,又能减少烟气香味损失。

收稿日期:2019-09-20

作者简介:胡少东(1988—),男,重庆市人,河南中烟工业有限责任公司工程师,主要研究方向为卷烟材料。

通信作者:李小福(1982—),男,河南省驻马店市人,河南中烟工业有限责任公司工程师,主要研究方向为卷烟工艺。

Abstract: The single-factor experiment was used to investigate the effect of filter wrap's air permeability, tipping paper's air permeability, and perforation row number on the filter ventilation rate of the cigarette. Furthermore, the effects of three factors and their interaction on the filter ventilation rate of the cigarette and the chemical composition of mainstream smoke by split-plot experiment were analyzed. The results showed that the filter ventilation rate of the cigarette increased with the increase of tipping paper's air permeability or perforation row number in single-factor experiment and split-plot experiment. In the range of 3300 ~ 8000 CU, the effect of the permeability of the formed paper on the ventilation rate of the cigarette filter was significant. After exceeding 8000 CU, the effect of filter wrap's air permeability on the filter ventilation rate of the cigarette decreased. The three factors of filter wrap's air permeability, tipping paper's air permeability, and perforation row number had significant interactions, which could coordinately adjust the filter ventilation rate of cigarette. With the increase of the filter wrap's air permeability, tipping paper's air permeability, and perforation row number, the content of nicotine, tar and CO in the mainstream smoke of cigarette decreased. According to actual needs, the filter wrap's air permeability was 8000 CU, tipping paper's air permeability was 250 CU, and perforation row number was 3, which could reduce the content of nicotine, tar and CO in the cigarette smoke, and reduce the loss of smoke aroma.

0 引言

通风稀释是卷烟降焦重要而有效的方法之一。其原理是外界空气通过外包纸进入主流烟气,使烟气中化学成分相对量降低,以达到稀释的效果。此外,通风还可降低燃烧过程中烟气的流速,延长烟气在滤嘴上的截留时间,提高滤嘴的过滤效率^[1-2]。卷烟通风率包括滤嘴通风率和烟条段通风率,是影响卷烟卷接效果、主流烟气成分的重要指标。其中,滤嘴通风率主要通过成形纸透气度、接装纸透气度和打孔排数来控制^[3]。虽然目前关于成形纸透气度^[4]和接装纸透气度^[5]对卷烟通风率影响的研究较多,但主要是关于单因素或多因素的线性回归分析^[6-7],对于多元的二次分析较少,且不能直观地找出最优条件区域。

为了准确、高效、快捷地确定卷烟材料主要因素对卷烟滤嘴通风率的影响规律,本文拟基于线性回归和响应面分析方法,探讨成形纸透气度、接装纸透气度和打孔排数诸因素的多元组合对卷烟滤嘴通风率、烟气化学成分的影响,旨在为卷烟材料的合理搭配和科学使用提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

主要材料:高透气度成形纸,牡丹江恒丰纸业股份有限公司产;接装纸,浙江本科特水松纸有限公司产;醋纤滤棒(长度 120 mm,圆周 24.3 mm,压降 2800 Pa),江苏南通烟滤嘴有限责任公司产;横纹卷烟纸(透气度 50 CU,克重 29 g/m²),浙江民丰特种纸股份有限公司产;“黄金叶”某规格配方烟丝,河南中烟工业有限责任公司产。

主要试剂:异丙醇、正十七碳烷,分析纯,国药集团化学试剂有限公司产。

主要仪器:SM450 型直线吸烟机,英国 Cerulean 公司产;GC6890 - MS5973N 型气相色谱 - 质谱联用仪,美国 Agilent 公司产;LA - 230S 型电子天平,感量 0.000 1 g,北京赛多利斯仪器有限公司产;LP - 11 型恒温恒湿箱,德国 Binder 公司产;QTMOPC835ULe 型综合测试台,英国 Cerulean 公司产。

1.2 实验方法

1.2.1 单因素试验设计 在前期实验的基础上,选取成形纸透气度、接装纸透气度和打孔排

数3个因素,初步研究其对于卷烟滤嘴通风率的影响。

1)成形纸透气度对卷烟滤嘴通风率的影响:固定接装纸透气度为150 CU,打孔排数为2排,设计成形纸透气度分别为3300 CU,3700 CU,6000 CU,6500 CU,8000 CU,10 000 CU,测定滤嘴通风率。

2)接装纸透气度对卷烟滤嘴通风率的影响:固定成形纸透气度为6500 CU,打孔排数为2排,设计接装纸透气度分别为150 CU,250 CU,350 CU,测定滤嘴通风率。

3)打孔排数对卷烟滤嘴通风率的影响:固定成形纸透气度为6500 CU,接装纸透气度为150 CU,设计打孔排数分别为1排、2排、3排,测定滤嘴通风率。

1.2.2 裂区试验设计 在单因素试验的基础上,为进一步研究成形纸透气度、接装纸透气度和打孔排数3个因素对于卷烟滤嘴通风率、总通风率和主流烟气化学成分的影响,进行裂区试验设计。在卷烟烟丝配方、卷烟纸、滤棒不变的前提下,分别以成形纸透气度(A)、接装纸透气度(B)和打孔排数(C)为主区因素、裂区因素和小裂区因素,进行裂区试验设计,因素水平设计如表1所示。由表1可知,共可得54个卷烟样品,其对应的样品编号分别为 $A_1B_1C_1$, $A_1B_1C_2$, $A_1B_1C_3$, \dots , $A_6B_3C_3$ 。

1.3 测定方法

按照《卷烟和滤棒物理性能的测定 第15

部分:卷烟 通风的测定定义和测量原理》(GB/T 22838.15—2009)^[8]测定卷烟滤嘴通风率和总通风率。

将待测卷烟样品在平衡条件下放置48 h,按照下列标准测定卷烟样品烟气中的烟碱、焦油、CO含量。按《卷烟 总粒相物中烟碱的测定气相色谱法》(GB/T 23355—2009)^[9]测定烟碱含量;按《卷烟 用常规分析用吸烟机测定总粒相物和焦油》(GB/T 19609—2004)^[10]测定焦油含量;按《卷烟 烟气气相中一氧化碳的测定非散射红外法》(GB/T 23356—2009)^[11]测定CO含量。

1.4 数据处理

使用SPSS 11.5软件进行数据统计分析。采用 F 检验分析各因素对通风率影响的显著性, $F > F_{0.05}$ 表示差异显著, $F > F_{0.01}$ 表示差异极显著, F 值越大影响越显著;采用Design Expert 8.0.6软件进行响应面分析,研究各因素对烟气化学指标的影响。

2 结果与分析

2.1 单因素试验结果与分析

成形纸透气度对卷烟滤嘴通风率的影响如图1所示。由图1可知,滤嘴通风率随着成形纸透气度的增加呈现先持续上升后逐渐平缓的趋势。当成形纸透气度为8000 CU时,滤嘴通风率达到顶峰;成形纸透气度继续增加,滤嘴通风率不再增加。

接装纸透气度对卷烟滤嘴通风率的影响如图2所示。由图2可知,接装纸透气度与滤嘴通风率之间存在线性正相关关系,滤嘴通风率随接装纸透气度的增加而上升,通过回归拟合二者的关系,可用一元线性方程式 $y = 2.895x + 15.677$ ($R^2 = 0.999$)来表示。

打孔排数对卷烟滤嘴通风率的影响如图3所示。由图3可知,打孔排数与卷烟滤嘴通风率

表1 因素水平设计表

Table 1 Factor level design table

水平	因素		
	A/CU	B/CU	C/排
1	3300	150	1
2	3700	250	2
3	6000	350	3
4	6500	—	—
5	8000	—	—
6	10 000	—	—

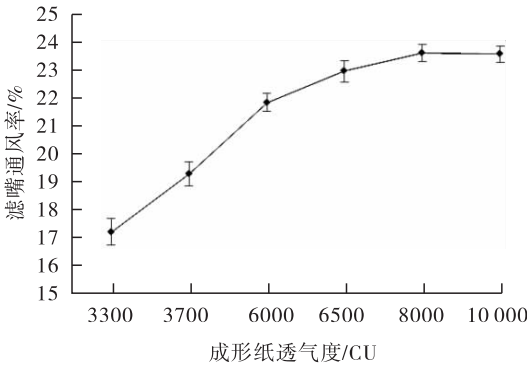


图1 成形纸透气度对卷烟滤嘴通风率的影响

Fig. 1 Effect of filter wrap's air permeability on filter ventilation rate of the cigarette

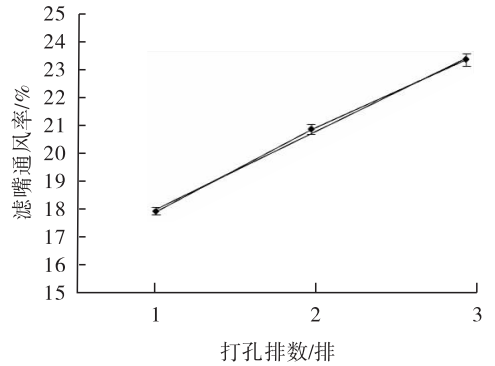


图3 打孔排数对卷烟滤嘴通风率的影响

Fig. 3 Effect of perforation row number on filter ventilation rate of the cigarette

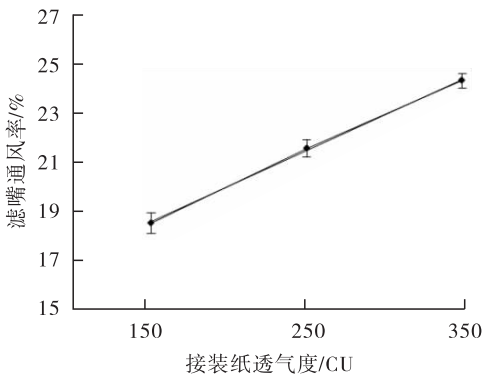


图2 接装纸透气度对卷烟滤嘴通风率的影响

Fig. 2 Effect of tipping paper's air permeability on filter ventilation rate of the cigarette

呈线性正相关关系,滤嘴通风率随着打孔排数的增加而上升,通过回归拟合二者的关系,可用一元线性方程式 $y = 5.44x + 10.557 (R^2 = 0.997)$ 来表示.

2.2 裂区试验结果与分析

2.2.1 不同裂区因素对卷烟通风率的影响

将54个卷烟样品的滤嘴通风率和总通风率数据进行汇总,发现当成形纸透气度为8000 CU,接装纸透气度为350 CU,打孔排数为3排时,卷烟滤嘴通风率最大;当成形纸透气度为3300 CU,接装纸透气度为350 CU,打孔排数为1排时,卷烟滤嘴通风率最小.在不同主区,对于要考察的裂区因素来说,所呈现的变化趋势一致.裂区试验中,接装纸透气度、成形纸透气

度和打孔排数对卷烟滤嘴通风率和总通风率的影响结果分别见表2—表4,其中分别固定小裂区因素参数进行说明.

表2中主区因素为成形纸透气度,裂区因素为接装纸透气度,所有卷烟样品的小裂区因素打孔排数为2排.由表2可知,在相同规格的成形纸透气度条件下,接装纸透气度对卷烟滤嘴通风率有显著影响.以 A_1 处理为例,卷烟滤嘴通风率和总通风率随着接装纸透气度的增加而增加,且3个接装纸透气度对卷烟滤嘴通风率和总通风率影响的差异性达到极显著水平.其他成形纸透气度 (A_2, A_3, A_4, A_5, A_6) 的处理,卷烟滤嘴通风率和总通风率表现出与 A_1 处理相同的规律.

表3中主区因素为接装纸透气度,裂区因素为成形纸透气度,所有卷烟样品的小裂区因素打孔排数均为2排.由表3可知,在接装纸透气度相同的前提下,卷烟的滤嘴通风率和总通风率基本上随成形纸透气度的增加而增大.以 B_1 处理为例,滤嘴通风率和总通风率在 A_1, A_2, A_3, A_4, A_5 处理间的差异显著,表明在接装纸透气度一定的前提下,成形纸透气度在一定范围内显著影响卷烟滤嘴通风率和总通风率. A_5 与 A_6 处理间的差异不显著,说明在成形纸透气度超过8000 CU后,成形纸透气度对卷烟滤嘴通

表2 裂区试验中接装纸透气度对卷烟滤嘴通风率和总通风率的影响

Table 2 Effect of tipping paper's air permeability on filter ventilation rate and total ventilation rate of the cigarette in split block experiment

成形纸透气度	接装纸透气度	滤嘴通风率/%	总通风率/%
A ₁	B ₁	12.57 ^{cC}	23.83 ^{cC}
	B ₂	17.28 ^{bB}	28.63 ^{bB}
	B ₃	21.67 ^{aA}	31.24 ^{aA}
A ₂	B ₁	15.81 ^{cC}	25.92 ^{cC}
	B ₂	19.82 ^{bB}	29.82 ^{bB}
	B ₃	22.25 ^{aA}	31.46 ^{aA}
A ₃	B ₁	18.75 ^{cC}	28.35 ^{cC}
	B ₂	21.80 ^{bB}	30.91 ^{bB}
	B ₃	25.01 ^{aA}	34.14 ^{aA}
A ₄	B ₁	20.74 ^{cC}	30.84 ^{cC}
	B ₂	22.89 ^{bB}	32.16 ^{bB}
	B ₃	25.29 ^{aA}	34.29 ^{aA}
A ₅	B ₁	21.32 ^{cC}	31.26 ^{cC}
	B ₂	23.80 ^{bB}	33.12 ^{bB}
	B ₃	25.72 ^{aA}	34.66 ^{aA}
A ₆	B ₁	21.39 ^{cC}	31.83 ^{cC}
	B ₂	23.49 ^{bB}	32.83 ^{bB}
	B ₃	25.84 ^{aA}	34.67 ^{aA}

注:同列标有不同大写字母表示组间差异极显著,标有不同小写字母表示组间差异显著,下同

风率和总通风率的影响减小,继续增大成形纸透气度对改善卷烟滤嘴通风率和总通风率无显著作用.在其他接装纸透气度(B₂,B₃)处理下,卷烟滤嘴通风率和总通风率表现出与B₁处理相同的规律.

表4中主区因素为接装纸透气度,裂区因素为打孔排数,所有卷烟样品的小裂区因素成形纸透气度为6500 CU.由表4可知,在接装纸透气度相同的前提下,卷烟的滤嘴通风率和总通风率均随打孔排数的增加而增大.以B₁处理为例,滤嘴通风率和总通风率表现为3排孔>2排孔>1排孔,打孔排数处理间的差异达到显著水平,说明在成形纸透气度和接装纸透气度确定的前提下,调节打孔排数可以控制卷烟产品的通风率.在其他接装纸透气度(B₂,B₃)处

表3 裂区试验中成形纸透气度对卷烟滤嘴通风率和总通风率的影响

Table 3 Effect of filter wrap's air permeability on filter ventilation rate and total ventilation rate of the cigarette in split block experiment

接装纸透气度	成形纸透气度	滤嘴通风率/%	总通风率/%
B ₁	A ₁	12.57 ^{eE}	23.83 ^{eD}
	A ₂	15.81 ^{dD}	25.92 ^{dC}
	A ₃	18.75 ^{cC}	28.35 ^{cB}
	A ₄	20.74 ^{bB}	30.84 ^{bA}
	A ₅	21.32 ^{aA}	31.26 ^{aA}
	A ₆	21.39 ^{aA}	31.83 ^{aA}
B ₂	A ₁	17.28 ^{eE}	28.63 ^{eE}
	A ₂	19.82 ^{dD}	29.82 ^{dD}
	A ₃	21.80 ^{dC}	30.91 ^{cC}
	A ₄	22.89 ^{cB}	32.16 ^{bB}
	A ₅	23.80 ^{aA}	33.12 ^{aA}
	A ₆	23.49 ^{bA}	32.83 ^{aA}
B ₃	A ₁	21.67 ^{dD}	31.24 ^{cC}
	A ₂	22.25 ^{dC}	31.46 ^{cC}
	A ₃	25.01 ^{cB}	34.14 ^{bB}
	A ₄	25.29 ^{bB}	34.29 ^{bB}
	A ₅	25.72 ^{aA}	34.66 ^{aA}
	A ₆	25.84 ^{aA}	34.67 ^{aA}

理下,卷烟滤嘴通风率和总通风率表现出与B₁处理相同的规律.

2.2.2 裂区各因素交互作用对卷烟滤嘴通风率的影响 除了单因素的影响,还需要考虑接装纸透气度、成形纸透气度和打孔排数之间的交互作用对卷烟滤嘴通风率的影响,因此,对于裂区试验中的54个卷烟样品的滤嘴通风率进行多因素方差分析,各因素交互作用对卷烟滤嘴通风率影响的结果见表5.由表5可知,AB,AC,BC,ABC差异性达到极显著水平,说明接装纸透气度、成形纸透气度和打孔排数中的两因素和三因素交互作用对滤嘴通风率影响极显著.卷烟设计人员可以通过调节接装纸透气度、成形纸透气度和打孔排数中某个因素或多个因素改变滤嘴通风率.

2.3 接装纸透气度、成形纸透气度和打孔排数对卷烟烟气化学指标的影响

卷烟烟气化学指标直接受滤嘴通风率影

表4 裂区试验中打孔排数对
卷烟滤嘴通风率和总通风率的影响

Table 4 Effect of perforation row number on filter
ventilation rate and total ventilation rate of the
cigarette in split block experiment

接装纸透气度	打孔排数	滤嘴通风率/%	总通风率/%
B_1	C_1	15.73 ^{cC}	23.16 ^{cC}
	C_2	20.74 ^{bB}	30.84 ^{bB}
	C_3	25.71 ^{aA}	34.98 ^{aA}
B_2	C_1	16.52 ^{cC}	23.87 ^{cC}
	C_2	22.89 ^{bB}	32.16 ^{bB}
	C_3	29.27 ^{aA}	37.82 ^{aA}
B_3	C_1	17.60 ^{cC}	27.72 ^{cC}
	C_2	25.29 ^{bB}	34.29 ^{bB}
	C_3	32.53 ^{aA}	40.43 ^{aA}

表5 各因素交互作用对卷烟滤嘴通风率的影响

Table 5 Effect of interaction of various factors
on filter ventilation rate of the cigarette

变异来源	自由度	平方和	均方	F值	$F_{0.05}$	$F_{0.01}$
区组	9	1.49	0.17	1.04	1.97	2.59
处理间	53	17 733.99	334.60	2 101.05	1.48	1.73
A	5	3 041.08	608.22	3 819.12	2.31	3.21
B	2	3 110.84	1 555.42	9 763.82	3.09	4.82
C	2	10 663.98	5 333.49	33 490.17	3.09	4.82
AB	10	263.40	23.64	167.28	1.93	2.50
AC	10	277.16	27.72	174.03	1.93	2.50
BC	4	322.49	80.62	503.25	2.46	3.51
ABC	20	49.05	2.45	15.40	1.68	2.07
误差	477	75.96	0.16			
总变异	539	17 811.45				

响. 接装纸透气度、成形纸透气度和打孔排数都是显著影响滤嘴通风率的因素, 因此, 可进一步考察这3个因素对卷烟烟气烟碱、焦油、CO等化学指标的影响.

2.3.1 接装纸透气度、成形纸透气度和打孔排数对烟碱含量的影响

卷烟样品烟气中烟碱含量的试验数据处理结果如图4所示. 由图4a)可知, 在各设计组合中, $A_1B_1C_1$ 组合处理中的烟碱含量最高, 达到0.66 mg/支, 且与其他处理间的差异显著; 在 $A_5B_3C_2$ 组合处理中, 烟碱含量最低, 为0.46 mg/支, 较 $A_1B_1C_1$ 组合降低

了0.20 mg/支. 对数据作响应面图处理, 由图4b), c), d)可以看出, 烟碱含量随着成形纸透气度、接装纸透气度的降低而增加, 呈反向变化. 这可能是因为透气度降低, 导致滤嘴通风率降低, 卷烟在抽吸时的通风稀释作用减弱, 外界进入的空气减少, 进入口腔的烟气浓度相对增加, 烟碱含量增加^[12-13]. 等高线呈椭圆形, 说明成形纸透气度和接装纸透气度交互作用对烟气烟碱含量的影响显著. 参照文献[14-16]中的分析方法对本文中的数据进行分析, 从响应面倾斜度可以看出, 烟碱含量对成形纸透气度的导数绝对值明显大于烟碱含量对接装纸透气度的导数绝对值, 说明成形纸透气度对烟气烟碱含量的影响趋势大于接装纸透气度. 从1排孔到3排孔, 成形纸透气度和接装纸透气度的交互作用对烟碱含量影响的显著性逐渐减弱.

2.3.2 接装纸透气度、成形纸透气度和打孔排数对焦油含量的影响

卷烟样品烟气中焦油含量试验数据处理结果如图5所示. 由图5a)可知, 各设计组合中, $A_1B_1C_1$ 组合处理中的焦油含量最高, 达到9.49 mg/支, 而在 $A_5B_3C_2$ 组合处理中, 焦油含量最低, 为3.46 mg/支, 较 $A_1B_1C_1$ 组合降低了6.03 mg/支. 从响应面分析结果图5b), c), d)可以看出, 卷烟烟气的焦油含量对成形纸透气度、接装纸透气度的偏导几乎为定值, 且随着排气孔的增多, 其数值变化不大, 说明接装纸透气度、成形纸透气度对卷烟烟气的焦油含量存在稳定的显著性影响, 且焦油含量分别随着成形纸透气度、接装纸透气度、打孔排数的降低而增加. 从等高线来看, 多因素交互作用影响不显著.

2.3.3 接装纸透气度、成形纸透气度和打孔排数对CO含量的影响

卷烟样品烟气中CO含量试验数据处理结果如图6所示. 由图6a)可知, 各设计组合中, $A_1B_1C_1$ 组合处理中的CO含量最高, 为11.48 mg/支; $A_3B_3C_3$ 组合处理中的

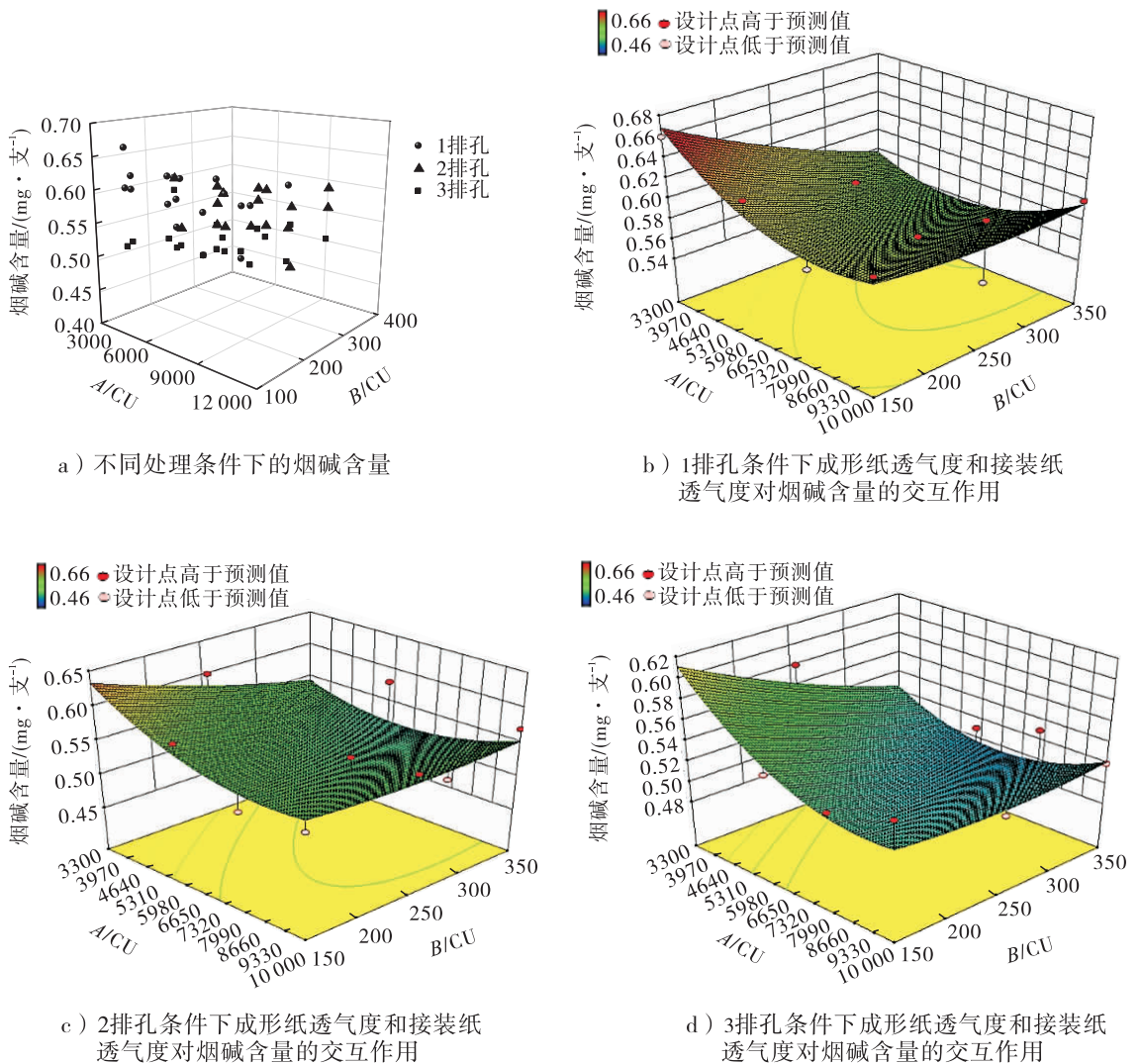


图4 卷烟样品烟气中烟碱含量试验数据处理结果

Fig. 4 Processing results of test data on nicotine content in cigarette smoke

CO 含量最低,为 7.76 mg/支,较 $A_1B_1C_1$ 组合降低了 3.72 mg/支; $A_5B_2C_3$ 处理中的 CO 含量为 7.78 mg/支,与 $A_3B_3C_3$ 差异不明显. 从响应面分析图(图 6b),c),d))可以看出,接装纸透气度、成形纸透气和打孔排数对卷烟烟气 CO 含量影响显著,随着成形纸透气度、接装纸透气度、打孔排数的降低,CO 含量增加. 从等高线来看,多因素交互作用影响不显著.

裂区试验中,3 个因素对卷烟滤嘴通风率的影响与单因素试验基本一致;卷烟滤嘴通风率随着接装纸透气度或打孔排数的增加而增加;在 3300 ~ 8000 CU 范围内,成形纸透气度对卷烟通

风率影响显著,超过 8000 CU 后,成形纸透气度对卷烟滤嘴通风率的影响减小. 卷烟滤嘴通风率是卷烟总通风率的重要组成部分,因此 3 个因素对卷烟总通风率的影响与对卷烟滤嘴通风率的影响基本一致.

成形纸透气度、接装纸透气度和打孔排数三因素交互作用明显,可协同调节卷烟滤嘴通风率. 当成形纸透气度为 8000 CU,接装纸透气度为 350 CU,打孔排数为 3 排时,卷烟滤嘴通风率最大. 随着成形纸透气度、接装纸透气度和打孔排数增加,卷烟主流烟气中烟碱、焦油和 CO 含量降低. 在其他条件不变的情况下,通风

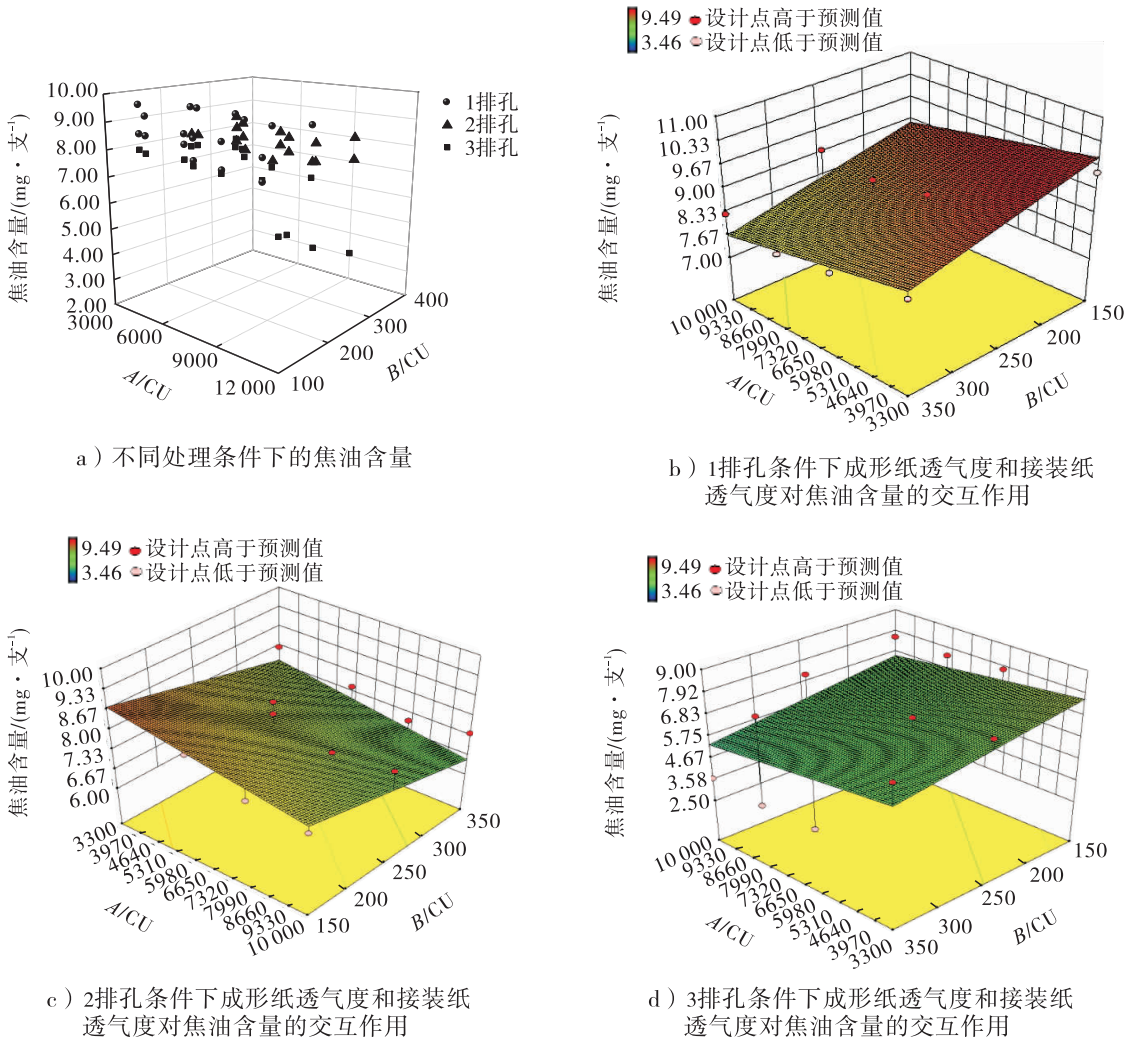


图5 卷烟样品烟气中焦油含量试验数据处理结果

Fig. 5 Processing results of test data on tar content in cigarette smoke

率越大,卷烟烟气中烟碱、焦油和CO含量越低.但通风率过大,烟气香味损失也更严重.结合实际需求,选取成形纸透气度8000CU,接装纸透气度250CU,打孔排数3排,既能降低卷烟烟气中烟碱、焦油和CO含量,又能减少烟气香味损失.

3 结论

本文采用单因素试验初步考察了成形纸透气度、接装纸透气度和打孔排数3个因素对卷烟滤嘴通风率的影响;采用裂区试验,将3个因素排列组合后制备卷烟样品,测定其卷烟滤嘴通风率、总通风率和主流烟气化学成分,进而分

析了不同裂区因素及其交互作用对卷烟滤嘴通风率和主流烟气化学成分的影响.结果表明:单因素试验和裂区试验中,卷烟滤嘴通风率随着接装纸透气度或打孔排数的增加而增大;在3300~8000CU范围内,成形纸透气度对卷烟滤嘴通风率影响显著,超过8000CU后,成形纸透气度对卷烟滤嘴通风率的影响减小;成形纸透气度、接装纸透气度和打孔排数三因素交互作用明显,可协同调节卷烟滤嘴通风率;随着成形纸透气度、接装纸透气度和打孔排数增加,卷烟主流烟气中烟碱、焦油和CO含量降低.在实际生产中,可选取成形纸透气度8000CU,接装纸透气度250CU,打孔排数3排,既能降低卷

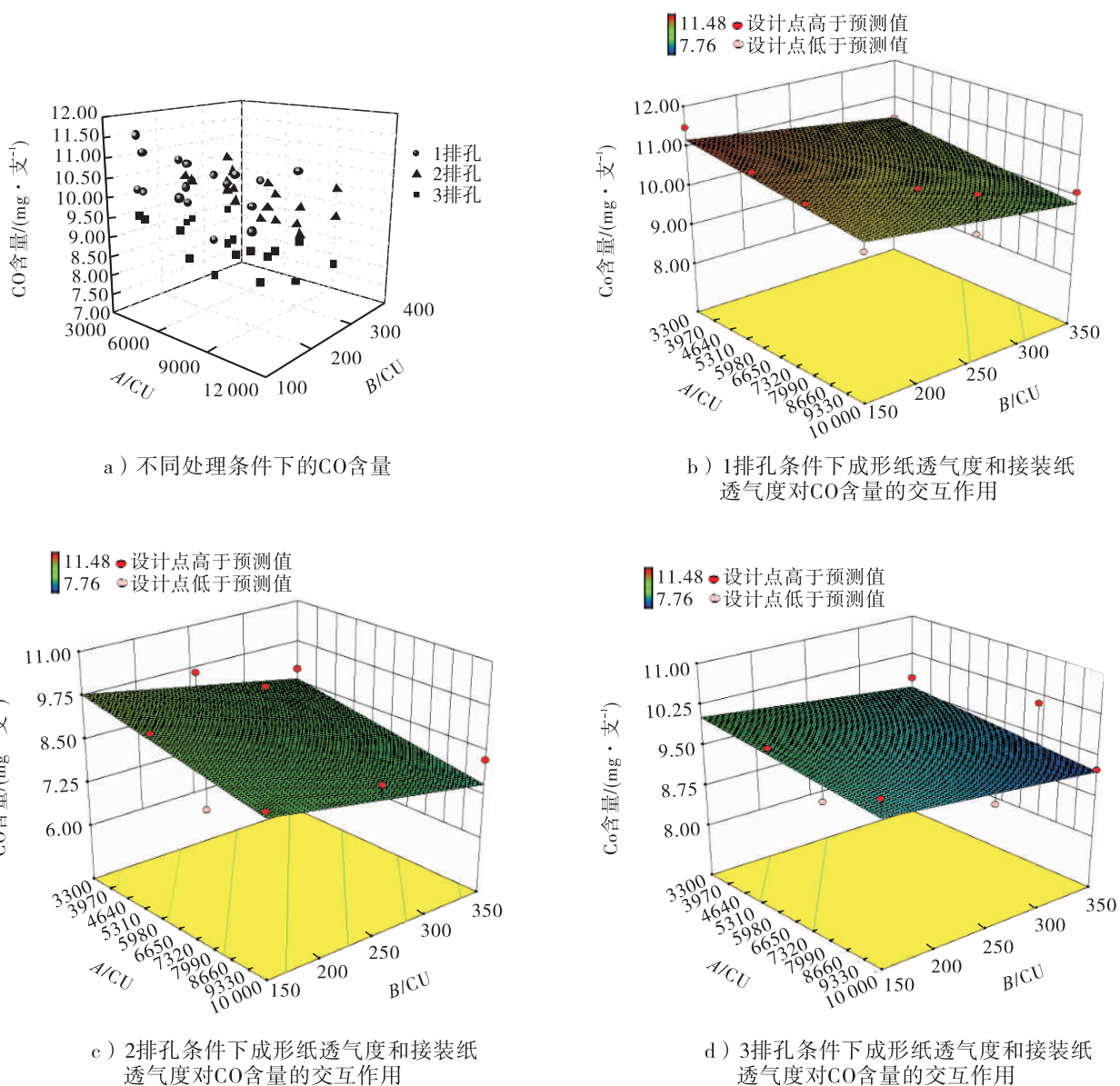


图6 卷烟样品烟气中CO含量试验数据处理结果

Fig. 6 Processing results of test data on CO content in cigarette smoke

烟烟气中烟碱、焦油和CO含量,又能减少烟气香味损失.在后续工作中,将从材料参数对烟气成分的影响、材料参数优化设计等方面开展研究.

参考文献:

- [1] 郑新章,张仕华,邱纪青.卷烟降焦减害技术研究进展[J].烟草科技,2003(11):8.
- [2] 金勇,王诗太,李克,等.卷烟滤嘴在降焦减害中的研究进展[J].烟草科技,2016,49(11):98.
- [3] 许淑红.接装纸和滤棒成型纸透气度与卷烟通风率的关联性研究[J].中国包装工业,2012(9):52.
- [4] 夏平宇,王京武,裴海波,等.接装纸通风率数学模型在混合型卷烟设计中的应用[J].烟草科技,2009(8):10.
- [5] 魏玉玲,胡群,王建,等.材料多因素对30mm滤嘴长卷烟通风率的影响[J].郑州轻工业学院学报(自然科学版),2008,23(4):19.
- [6] 魏玉玲,徐金和,廖臻,等.卷烟材料多因素对卷烟通风率及过滤效率的影响[J].烟草科

- 技,2008(11):9.
- [7] 陈昆燕,周学政,杨文敏,等.七种卷烟材料对卷烟通风率的效应分析[J].西南师范大学学报(自然科学版),2014,39(12):129.
- [8] 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.卷烟和滤棒物理性能的测定 第15部分:卷烟 通风的测定定义和测量原理:GB/T 22838.15—2009[S].北京:中国标准出版社,2009.
- [9] 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.
- [10] 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 用常规分析用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.
- [11] 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.
- [12] 曹伏军,解晓翠,汪旭,等.在线激光打孔参数对卷烟通风率及常规烟气成分释放量的影响[J].烟草科技,2014(11):45.
- [13] 尧珍玉,徐济仓,沈妍,等.接装纸透气度对卷烟燃烧温度和烟气指标的影响[J].中国造纸学报,2016,31(3):18.
- [14] 吴泽河,熊双丽.响应面-主成分分析法优化低糖菊芋饼干配方[J].核农学报,2018,32(3):539.
- [15] 淡玄玄,李小敏.亚麻对染料甲基紫吸附的响应面法分析[J].环境监测管理与技术,2017,29(6):68.
- [16] 戴知友,莫创荣,张金莲,等.基于响应面分析法研究 Fe_2O_3 对多氯联苯的降解效果[J].广西大学学报(自然科学版),2017,42(5):1943.

(上接第84页)

- [3] 王道宽,连芬燕,刘雯,等.卷烟包灰性能的影响因素[J].烟草科技,2013(4):12.
- [4] 王亮,夏平宇,罗玮,等.烟丝结构分布对细支卷烟燃烧锥落头的影响[J].烟草科技,2018,51(11):79.
- [5] 喻赛波,谭超,王诗太,等.烟丝含水率对细支卷烟的影响[J].食品与机械,2018,34(5):216.
- [6] 董艳娟,田海英,高明奇,等.卷烟纸参数对细支卷烟烟气常规成分释放量的影响[J].烟草科技,2018,51(6):51.
- [7] 喻赛波.细支卷烟燃烧锥落头影响因素研究[J].湖南烟草,2019(3):57.
- [8] 国家烟草专卖局.卷烟 燃烧锥落头倾向的测试:YC/T 558—2018[S].北京:中国标准出版社,2018.
- [9] 谢国勇,李斌,银董红,等.卷烟纸透气度对卷烟燃吸温度分布特征的影响[J].烟草科技,2013(10):35.
- [10] 王世刚.应用卷烟纸降低香烟焦油量的工艺措施[J].黑龙江造纸,2005,33(3):53.
- [11] 王耀.卷烟燃吸中掉火头现象原因分析及解决方案[J].金田,2013(10):438.
- [12] 黄敏.含麻卷烟纸的试制[D].南京:南京林业大学,2005.
- [13] 赵宏.卷烟纸对卷烟燃烧性能的影响[J].黑龙江造纸,2006,34(2):42.



引用格式:洪浩洋,杜向阳,何涛,等.挤压道次对2024铝合金ECAP变形的影响[J].轻工学报,2020,35(1):95-101.

中图分类号:TG376.2 文献标识码:A

DOI:10.12187/2020.01.012

文章编号:2096-1553(2020)01-0095-07

挤压道次对2024铝合金ECAP变形的影响

Effect of extrusion pass on ECAP deformation of 2024 aluminum alloy

洪浩洋,杜向阳,何涛,东星倩,高建焯

HONG Haoyang, DU Xiangyang, HE Tao, DONG Xingqian, GAO Jianye

关键词:
等通道转角挤压;
挤压道次;金属流动性;
高强度铝合金;有限元

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

Key words:
equal channel angular
pressing (ECAP);
extrusion pass; metal
fluidity; high strength
aluminum alloys;
finite element

摘要:以2024铝合金为研究对象,采用Deform-3D有限元软件对试件进行数值模拟和A路径8道次ECAP实验,研究在不同挤压道次下试件变形过程中金属流动性、挤压载荷和等效应变的变化情况。结果表明:试件的头部和尾部区域金属流动网格呈现弯曲变形,中部区域呈现纯剪切变形,且随道次的增加变形程度显著增强;挤压载荷随挤压道次的增加呈现先上升后下降的趋势,其变化受试件强度影响;试件等效应变值的大小与挤压道次成正比关系,且等效应变值从试件靠近内转角区域出现由大到小的层状分布,3道次后出现应变分布均匀性下降的趋势。

收稿日期:2019-12-17

基金项目:国家自然科学基金项目(51805314);国家重点研发项目(2018YFB1307900);上海市科委重点攻关资助项目(16030501200)

作者简介:洪浩洋(1990—),男,辽宁省沈阳市人,上海工程技术大学硕士研究生,主要研究方向为金属塑性成形。

通信作者:杜向阳(1970—),男,上海市人,上海工程技术大学副教授,博士,主要研究方向为机械制造及其自动化。

Abstract: Taking 2024 aluminum alloy as the research object, Deform-3D finite element software was used to conduct numerical simulation of the specimen and 8-pass ECAP experiment of path A, and the changes of metal fluidity, extrusion load and equivalent strain in the deformation process of the specimen under different extrusion passes were studied. The results showed that the metal flow mesh in the head and tail region of the specimen presented bending deformation, while the central region presented pure shear deformation and the deformation degree increased significantly with the passes. The extrusion load increased first and then decreased with the increase of the extrusion pass, which was affected by the strength of the specimen. The size of the equivalent strain value of the specimen was proportional to the number of extrusion passes, and the equivalent strain value was distributed in layers from large to small from the area near the inner corner of the specimen, and the uniformity of strain distribution decreased after 3-pass.

0 引言

高强度铝合金因质量轻、强度高、不易腐蚀等优点,被广泛使用在汽车、船舶、航空航天、能源装备等领域^[1-2]. 其中,2XXX系铝合金由于其优异的加工和力学性能,一直是航空航天装备制造的重要材料. 随着我国制造业的发展,对高强度铝合金的需求日益增大. 在铝合金加工工艺中,等通道转角挤压 ECAP (equal channel angular pressing) 可在不改变材料外形的情况下,极大地细化材料晶粒尺寸,显著提高材料的强度和硬度,故该加工工艺具有重要的研究意义^[3-8].

相较于其他大塑性变形技术,ECAP 的主要特点是其等效应变值可以随着挤压道次的增加而不断累积. 此前,国内外业内学者对 ECAP 挤压道次、材料微观组织、宏观力学性能之间的内在联系进行了大量研究. 刘腾等^[9]通过对双相镁合金进行多道次挤压后发现, α 相在1道次时,变形方式为孪生,后续道次为位错滑移,而 β 相在各道次均为位错滑移. M. Kawasaki 等^[10]通过对99.99%高纯度铝合金进行12道次挤压后发现,经1—4道次挤压后,铝合金的微观组织从细长亚晶粒向等轴晶演变,经4—12道次挤压后,铝合金的平均晶粒尺寸无明显变化. 刘英等^[11]对AZ31镁合金进行12道次挤压后发现,随着挤压道次的增加,其晶粒不断细

化,伸长率也不断增加,但抗拉强度先增大后减小. 汪建敏等^[12]对纯铜进行10道次 ECAP 后发现,晶粒会随着挤压道次的增加不断细化,而硬度值在前几道次挤压后就已经达到饱和,后续道次挤压的增加对于硬度的提升没有意义. 而后汪建敏等^[13]又发现,对于高层错能金属,只需要4道次挤压就可以得到均匀的微观组织,而对于低层错能金属,需要8道次挤压才可以得到理想的微观组织. 郭廷彪等^[14]通过对单晶铜和多晶铜多道次 ECAP 发现,其微观组织会出现均匀分布的等轴晶、高密度的大角度晶界和晶界上的非平衡组织. 然而,现有挤压道次对材料 ECAP 变形行为影响的研究主要集中在微观组织方面,对宏观上金属流动性、应变分布等的研究相对较少. 鉴于此,本文拟采用有限元数值模拟方法,分析挤压道次对金属流动性、挤压载荷、等效应变的影响,进而通过实验进行验证,以期对 ECAP 制备工艺的优化提供参考.

1 有限元数值模拟方案

有限元数值模拟可以通过数值解析的方法来模拟某一过程基本数值的变化情况,从而获得对该过程的定量认识. 本文采用 Deform-3D 有限元软件模拟 ECAP 过程,分析工件在 ECAP 过程中不同道次的变形情况,以缩短开发周期、降低成本. 在有限元数值模拟中,设定工件为塑性体,忽略模具变形,将其设定为刚性体. 采用

剪切摩擦模型,将工件与下模、工件与冲头之间的摩擦系数设为0.1.选用内角为 120° ,外角为 25° 的挤压通道.冲头下行挤压速率为 1.3 mm/s ,挤压温度为 $20\text{ }^\circ\text{C}$,每道次设置350步,每步行程为 0.3 mm .为提高模拟精度,将初始网格划分为32 000个四面体单元网格,在数值模拟过程中,当网格畸变干涉为单元边长的0.7时,网格将自动重新划分.2024铝合金材料模拟参数为:弹性模量 $68\,900\text{ MPa}$,泊松比0.33,热扩散系数 $2.2 \times 10^{-5}\text{ m}^2/\text{s}$,热传导率 $180.195\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,热辐射系数0.7,伯格矢量模量 $2.78 \times 10^{-9}\text{ b/m}$.建立的有限元3D模拟模型如图1所示.

对于材料流变应力与应变的关系,采用Deform材料库中的关系曲线进行模拟计算. ECAP过程中的各道次累积等效应变值忽略摩

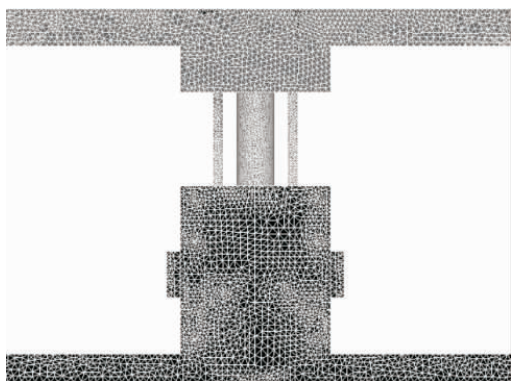


图1 有限元3D模拟模型

Fig. 1 Finite element 3D simulation model

擦力所得公式^[15]为

$$\varepsilon_N = N \left[\frac{2\cot\left(\frac{\Phi}{2} + \frac{\Psi}{2}\right) + \Psi\csc\left(\frac{\Phi}{2} + \frac{\Psi}{2}\right)}{\sqrt{3}} \right]$$

其中, ε_N 为累积等效应变, Φ 为通道内模角, Ψ 为通道外模角, N 为挤压道次.

2 数值模拟结果与分析

2.1 挤压道次对金属流动性的影响

以边长为 2 mm 的正方形为体单元,对试件进行均匀网格划分,在ECAP过程中追踪试件正方形网格变化情况,从而得到试件8道次的金属流动网格,其中,A路径1—3道次金属流动网格见图2,用以观察试件前3道次开始挤压、挤压到中间和挤压结束时的金属流动性.图中,1P代表第1道次,以此类推;试件主要分为3个变形区,I区为试件与冲头接触的头区,II区为试件的中部变形区域,III区为试件尾区.

由图2a)可以看出,在第1道次挤压至中间时,试件头部未发生明显变形;拐过扇形区的中部区域,网格拉长方向与试件前进方向呈现 30° 拉伸;尾区的金属网格出现弯曲现象.这说明,当试件拐过内角后,在纯剪切力的作用下,发生了充分的剪切变形,试件尾部呈现弯曲变形现象.通过对试件网格进一步观察可以发现,试件金属流动网格接近通道内转角区域的网格

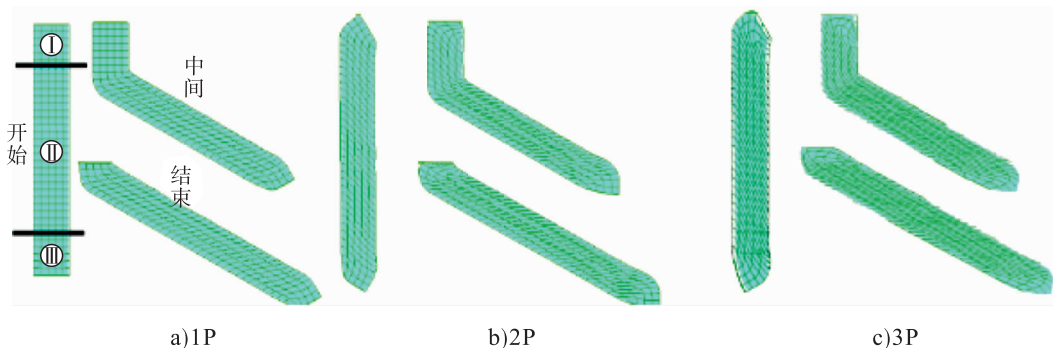


图2 A路径1—3道次金属流动网格

Fig. 2 1,2,3-pass metal flow net in route A

间隙要小于外转角区域,这说明金属接近通道内转角区域与外转角区域的金属流动速度不一致,这也是导致试件头部上翘的原因之一。

由图 2b) 可以看出,在第 2 道次挤压过程中,随着冲头行程的增加,在摩擦力和试件抵抗塑性变形力的作用下,试件头部区域的尖端首先被压平,呈现出弯曲变形特性. 中部变形区域在经过内角后的网格与试件前进方向依然保持 30° 倾斜拉伸现象,只是网格更为密集. 试件尾部翘曲角度出现小幅度增长。

由图 2c) 可以看出,该道次试件继承上一个道次的网格变化特性. 试件头部的弯曲变形网格越来越明显;中间变形区的网格分布更加密集;尾部试件上翘角度出现小幅度变化。

4—8 道次的网格总体变化趋势与第 3 道次一样,都是头部不断重复被压平的过程,应变不断积累;中间变形区网格间隙越来越小,表明剪切塑性变形影响逐渐加强;尾部随着道次的增加不断出现小幅度上翘. A 路径 ECAP 工艺每道次试件取出后,不经过旋转直接放入通道进行下一道次挤压,是出现这种规律的主要原因。

2.2 挤压道次对挤压载荷的影响

为考察挤压载荷大小变化的根本原因,对挤压载荷和翘曲角度进行联合分析. 通过分析金属流动性发现,试件发生翘曲现象的主要原因是试件内外转角处金属流动速度不一致. 而影响试件金属流动性的主要因素是试件的强度、表面材料状态和试件尾部拐过内角发生翘曲现象后受到的下通道尺寸限制. 实验时,使用二硫化钼润滑试件,模拟中设置摩擦系数为 0.1,且模具尺寸不随挤压道次的变化而改变,所以试件翘曲角度的变化主要受试件强度的制约. 当试件强度偏高时,尾部塑性变形抵抗力较大,翘曲角度变化就会偏小;当试件强度偏低时,尾部塑性变形抵抗力较小,翘曲角度变化就

会偏大. 图 3 反映的是 8 道次挤压的平均载荷与翘曲角度之关系. 由图 3 可以看出,翘曲角度在 1—2 道次大幅度上升,在 3 道次保持不变,3 道次后呈现缓慢上升趋势,这说明,在经过 2,3 道次 ECAP 后试件强度显著提高,3 道次后试件强度会下降。

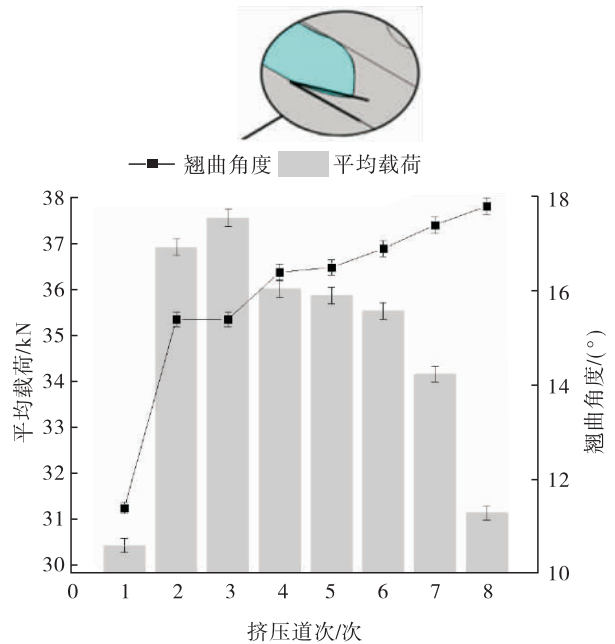


图 3 8 道次挤压的平均载荷与翘曲角度之关系
Fig. 3 Relationship between the average load and warpage angle of 8-pass extrusion

在前 3 道次,平均载荷总体呈上升趋势,并在 3 道次达到平均载荷峰值 37.5 kN,4 道次后开始出现下降趋势. 平均载荷在 2 道次上升最为剧烈,8 道次下降最为迅速. 3 道次之前平均载荷与翘曲角度正相关,3 道次后转变为负相关. 综合上述分析发现,当试件强度增大时,平均载荷与翘曲角度正相关,强度减小时转变为负相关. 这种强度随着道次增加呈现先增大后减小的现象,在业内其他学者的实验研究中也发现. 田佳等^[16] 在研究 ECAP 对 7075 铝合金组织与力学性能的影响时发现:1 道次 ECAP 后铝合金的抗拉强度增加较大,第 2 和 3 道次趋于平缓,4 道次后抗拉强度开始减小. 这

说明试件在 ECAP 过程中,随着挤压道次的增加,其强度会出现先增大后减小的趋势.李娇等^[17]通过研究发现,这种现象主要是因为试件挤压道次增加后,晶粒进一步细化并产生更多的晶界,具有较高层错能的铝合金又易导致位错出现交错、滑移、攀移,造成位错堵塞和位错割阶进而增大试件强度.金属存在动态回复与再结晶的过程,使得位错逐渐消失.所以当位错湮灭量超过位错增殖时,试件强度开始减小.

综上所述,挤压平均载荷与翘曲角度变化的关系由试件强度决定,3道次前变化关系为正相关,3道次后变化关系为负相关.试件强度变化造成挤压平均载荷会随着道次的增加出现先上升后下降趋势.实验时选用 A 路径 ECAP 制备 2024 铝合金、挤压 3 道次,所得试件强度较好.

2.3 挤压道次对等效应变的影响

ECAP 是通过重复多次挤压获得累积等效应变而使晶粒细化的加工工艺.等效应变是直接影响晶粒细化和试件性能的重要参数,其均匀性影响试件力学性能和晶粒尺寸分布.等效应变均匀性由某一应变在整体应变区域的占比和不同应变沿试件的径向分布决定.图 4 为 A 路径 8 道次挤压后试件纵向截面的等效应变云图.

由图 4 可以看出,试件内转角附近的等效应变值偏高,各道次等效应变值由内转角附近

到外转角附近依次递增,并在 2 道次后呈现明显的层状分布;各道次试件尾部并没有产生完整剪切变形,造成其等效应变一直呈现偏小状态;各道次试件的头部同样未产生剪切变形,但在 2 道次后呈现出比尾部应变大的趋势,其主要原因是第 1 道次后,试件头部出现的尖端面会经过一次弯曲塑性变形,在此过程中会积累大量的应变.在挤压过程中,因摩擦力的作用,试件内转角区域会出现不连通高应变区.从整体来看,试件等效应变值与挤压道次成正比.由图 4 还可以看出,前 3 道次试件应变径向分布相对较少,3 道次后试件沿径向分布的等效应变增加.根据影响试件应变均匀性的原因可得,试件在 3 道次后等效应变均匀性开始下降.

3 实验验证

验证实验选用尺寸 10 mm × 10 mm × 70 mm 的 2024 铝合金为试件材料.选用内角为 120°,外角为 25°的 ECAP 模具在室温下进行试件材料 A 路径的 ECAP 实验.实验前试件表面涂抹二硫化钼润滑剂,以降低挤压通道与试件表面的摩擦力,确保试件能顺利从通道内挤出. ECAP 实验设备如图 5 所示.实验得到的 1,4,8 道次试件与模拟所得金属外形如图 6 所示.

由图 6 可以发现,实验所得金属外形图与模拟所得有限元网格图的形状基本一致.这证明了有限元数值模拟设计正确,分析结果可信.

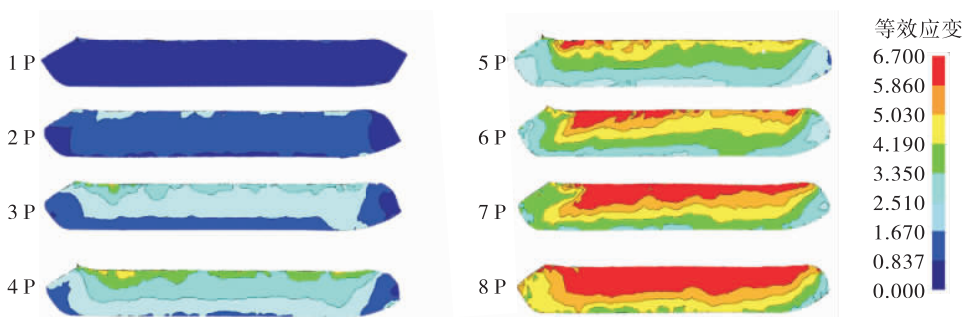


图 4 A 路径 8 道次挤压后试件纵向截面等效应变云图

Fig. 4 Equivalent strain nephogram of longitudinal section of specimen after 8-pass extrusion in route A

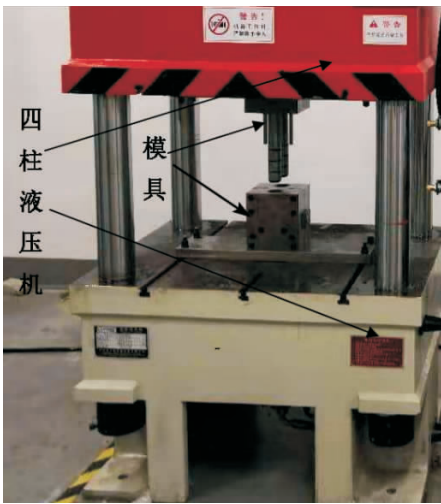


图5 ECAP 实验设备

Fig.5 Experimental equipment of ECAP

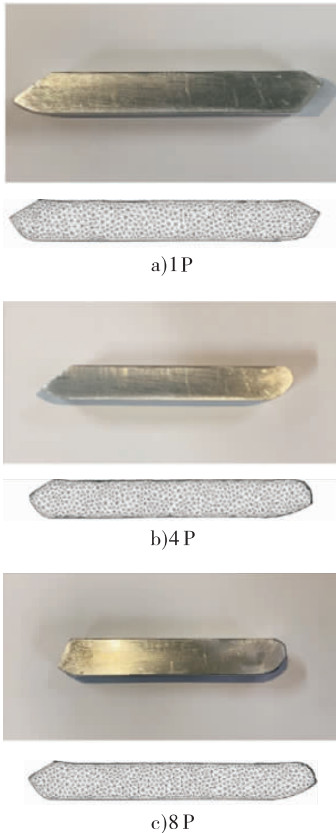


图6 实验中1,4,8道次试件与模拟金属外形

Fig.6 Sharp of specimen and simulated metal of 1,4,8-pass experiments

4 结论

采用 Deform-3D 有限元软件对 2024 铝合

金进行数值模拟与 A 路径 8 道次 ECAP 实验研究,分析试件在不同挤压道次下变形过程中的金属流动性、挤压载荷和等效应变的变化情况,得到以下结论.

1) 试件与冲头接触区域在 1 道次后呈现弯曲变形的金属流动特性,中部区域呈现剪切变形金属流动特性,尾部区域因试件内外转角区域金属流动速度不一致而出现翘曲特性. 试件的金属流动性会随着挤压道次的增加出现规律性变化,其中头部弯曲变形随道次增强,中部剪切变形沿剪切带更加密集,尾部翘曲角度总体呈现上升趋势.

2) 挤压载荷随着挤压道次出现先上升后下降趋势. 3 道次前强度上升,载荷与翘曲角度正相关;3 道次后强度下降,载荷与翘曲角度负相关. 说明挤压载荷的变化受试件强度的影响.

3) 试件等效应变值的大小与挤压道次成正比关系,且等效应变值从试件靠近内转角区域出现由大到小的层状分布,3 道次后出现应变分布均匀性下降的趋势.

本研究的结论可为 ECAP 工艺参数优化提供理论依据,但由于力学性能变化是由材料微观组织演变所导致的,因此建立微观组织与宏观力学性能模型,用微观组织演变结合宏观力学性能优化 ECAP 工艺,以获得组织控制参数,将是今后的重点研究方向.

参考文献:

[1] 冯美斌. 汽车轻量化技术中新材料的发展及应用[J]. 汽车工程,2006(3):213.

[2] 杨守杰,戴圣龙. 航空铝合金的发展回顾与展望[J]. 材料导报,2005(2):76.

[3] 刘英,李元元,张大童. 金属材料的等通道转角挤压研究进展[J]. 材料科学与工程,2002(4):613.

[4] SEGAL V M. Materials processing by simple shear [J]. Materials Science and Engineering A,

- 1995,197(2):157.
- [5] VALIEV R Z, LANGDON T G. Principles of equal-channel angular pressing as a processing tool for grain refinement [J]. *Progress in Materials Science*, 2006, 51(7):881.
- [6] XU C, FURUKAWA M, HORITA Z, et al. The evolution of homogeneity and grain refinement during equal-channel angular pressing: A model for grain refinement in ECAP [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2005, 398(1/2):66.
- [7] 杨栋, 陈文琳, 吴跃. 等通道转角挤压 7075 铝合金动态再结晶组织晶粒度预报与性能分析 [J]. *机械工程学报*, 2014, 50(6):87.
- [8] 胡丽娟, 彭颖红, 张少睿, 等. 基于位错演化模型纳米晶块体材料晶粒的演变 [J]. *塑性工程学报*, 2008, 15(6):129.
- [9] 刘腾, 张伟, 吴世丁, 等. 双相合金 Mg-8Li-1Al 的等通道转角挤压 I: 挤压过程中的变形方式 [J]. *金属学报*, 2003(8):790.
- [10] KAWASAKI M, HORITA Z, LANGDON T G. Microstructural evolution in high purity aluminum processed by ECAP [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2009, 524(1/2):143.
- [11] 刘英, 陈维平, 张卫文, 等. 等通道转角挤压后 AZ31 镁合金的微观结构与性能 [J]. *华南理工大学学报(自然科学版)*, 2004(9):50.
- [12] 汪建敏, 许晓静, 石凤健, 等. 等径角挤压获得超细晶铜的研究 [J]. *热加工工艺*, 2004(7):6.
- [13] 汪建敏, 周孔亢, 陆晋, 等. 层错能在剧烈剪切变形时对晶粒细化的影响 [J]. *机械工程学报*, 2008, 44(11):126.
- [14] 郭廷彪, 丁雨田, 胡勇, 等. 大塑性变形过程中单晶和多晶铜的组织演变及变形机理研究 [J]. *铸造技术*, 2009, 30(9):1164.
- [15] IWAHASHI Y, WANG J, HORITA Z. Principle of equal-channel angular peessing for the processing of ultra-fine grained materials [J]. *Scripta Materialia*, 1996, 35(2):143.
- [16] 田佳, 李建平, 白亚平, 等. 等通道挤压对 7075 铝合金组织与力学性能的影响 [J]. *材料热处理学报*, 2016, 37(7):61.
- [17] 李姣, 杨刚. 挤压道次对航空用工业纯铝 ECAP 组织和性能的影响 [J]. *热加工工艺*, 2019, 48(3):176.



引用格式:丁頔,南国防. CNN-RNN 融合法在旋转机械故障诊断中的应用[J]. 轻工学报, 2020,35(1):102-108.

中图分类号:TK05 文献标识码:A

DOI:10.12187/2020.01.013

文章编号:2096-1553(2020)01-0102-07

CNN-RNN 融合法在旋转机械故障诊断中的应用

Application of CNN-RNN fusion method in fault diagnosis of rotating machinery

丁頔,南国防

DING Di, NAN Guofang

关键词:
卷积神经网络;递归神经网络;故障诊断;旋转机械

上海理工大学 能源与动力工程学院,上海 200093

School of Energy and Power Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China

Key words:
convolutional neural network(CNN); recurrent neural network(RNN); fault diagnosis; rotating machinery

摘要:针对目前旋转机械故障诊断存在运算时间长、精度不高等问题,将CNN的特征提取能力和RNN时序处理能力相结合,提出了CNN-RNN融合分析法。该方法使用一维CNN网络提取特征数据,剔除受环境噪音等因素影响的无效信息且依然具有时序性,再由处理时序数据精度较高的RNN对该特征数据进行计算处理进而对旋转机械进行故障诊断。在测试集上的验证实验结果表明,该方法不需要手动提取特征数据,运算时间大约减少1/2,故障诊断精度提高约2%,具有可行性。

收稿日期:2019-08-15

作者简介:丁頔(1997—),男,安徽省亳州市人,上海理工大学硕士研究生,主要研究方向为深度学习和旋转机械故障诊断。

通信作者:南国防(1980—),男,陕西省西安市人,上海理工大学副教授,主要研究方向为材料与振动、旋转机械。

Abstract: Aiming at the problems of current fault diagnosis of rotating machinery with long calculation time and low accuracy, a CNN-RNN fusion analysis method was proposed by combining the feature extraction capability of CNN and the processing capability of RNN timing. A one-dimensional CNN network was used to extract feature data, which removed invalid information affected by environmental noise and other factors and still had timeliness. Then, the RNN with high accuracy of processing time-series data calculated the feature data and then applied to the fault diagnosis of rotating machinery. The experimental results on the test set showed that the method did not require manual extraction of feature data, the computing time was reduced by about 1/2, and the accuracy of fault diagnosis was increased by about 2%. This method had feasibility.

0 引言

随着现代科技的发展,机械、机电设备的集成度越来越高且越来越复杂.当设备发生故障的时候,集成化程度越高、精密度越高的设备,通过拆卸来判断故障的发生位置就越困难.传统的故障诊断方法需要建立设备模型,使用小波分析等方法,从业人员还需要有丰富的行业经验和实践经历,要求较高.2006年深度学习理论被提出后,业界开始将深度学习法用于故障诊断^[1-2].目前,主流的深度学习网络模型有卷积神经网络(CNN)模型和递归神经网络(RNN)模型两种.H. Yu等^[3]利用深度卷积模型对原始信号进行处理,并使用适应性方法进行模型训练,在测试集上的准确率为92.4%.庄雨璇等^[4]使用e2e-LSTM准确地识别了不同负载情况下的轴承故障类型和故障尺寸,准确率达到98.55%.张青青^[5]使用改进的AlexNet对滚动轴承变工况故障进行诊断,准确率达到90.75%.A. Rai等^[6-7]手动提取时域、频域信号,使用CNN进行故障识别,准确率可达93.5%.M. Jouin等^[8-9]采用改进的RNN对原始数据进行训练,可进一步提高故障诊断的准确率.

上述研究都只是单独使用CNN或者RNN进行训练,不适用于旋转机械的故障诊断.旋转机械的故障数据具有明显的时态性,CNN在处理该类型数据时,效率和精度都没有RNN高.而RNN没有特征提取能力,一般采用提取时

域、频域信号或者PCM方法作为预处理的一部分,而这两种预处理方法均没有CNN的提取效率高,并且在多工况状态下还需要手动调整相关参数.鉴于此,本文拟将CNN与RNN相融合,先使用CNN高效提取特征数据集,再利用RNN模型对提取之后的特征数据进行训练,进而对轴承等旋转机械进行故障诊断,以期达到减少人工提取时间,提高故障诊断效率和精度的目的.

1 CNN-RNN 融合法

1.1 CNN-RNN 融合法的思路

在针对轴承等旋转机械的故障诊断中,对输入信号数据集进行处理以提取其中的有效部分是重要而又繁琐的环节^[8].这个环节需要工程师拥有多年的相关经验才能处理好,否则可能导致数据获取失败,无法正确进行故障诊断.而CNN能够自动提取数据集的特征,并进行处理^[10-14].传统处理过程与CNN处理过程的比较如图1所示.

虽然RNN需要手动提取时域、频域等特征信息,但是可以使用上一次计算的隐含层来进行计算,从而提高权重计算的准确性,适用于序列性比较强的数据,比如从0到1的故障诊断数据.RNN单层计算流程如图2所示.图2中向量 \mathbf{x} 是经过特征提取后输入的时域、频域数据; \mathbf{s} 表示隐藏层的值,其不仅受当前输入数据的影响,也受上次计算的隐藏层值的影响;权重矩阵 \mathbf{W} 是隐藏层上一次的值,可作为这一次输

入的权重; U 是输入层到隐藏层的权重矩阵, 与此相对应的是 V , 它代表隐藏层到输入层的权重矩阵; O 表示输入的时域、频域数据经过和上一次隐藏层数据联合计算后的输出数据。

CNN 适用于分层数据, 能够自动提取数据特征; RNN 适用于时态数据和其他类型的序列数据, 计算耗时一般较 CNN 少. 对于轴承故障诊断来说, 相比于 RNN, CNN 能够提取时域、频域等特征, 但是 CNN 无法将数据序列看成是一连串的具有时序的数据. 轴承故障数据表明了轴承从正常工作到出现故障是一个渐进、连续的过程, CNN 在计算过程中无法体现出这些时序的特征^[15-16], 而 RNN 可以, 所以本文将 CNN 与 RNN 进行融合, 先使用 CNN 进行特征提取的预处理, 处理之后的数据交给 RNN 进行训练.

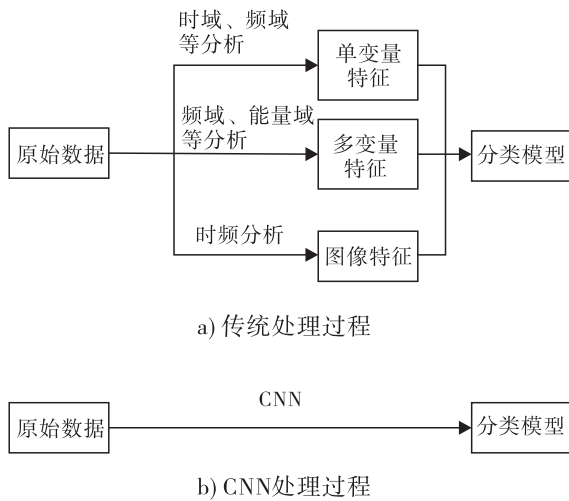


图1 传统处理过程与 CNN 处理过程的比较

Fig. 1 Comparison of traditional processing and CNN processing

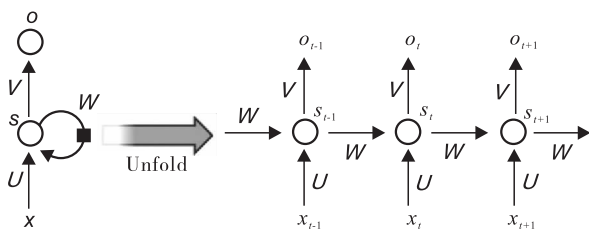


图2 RNN 单层计算流程

Fig. 2 RNN single layer calculation process

1.2 CNN-RNN 融合法的运算基础

1.2.1 激活函数 Relu

Relu 函数的表现形式如下:

$$Relu(x) = \begin{cases} 0 & x \leq 0 \\ x & x > 0 \end{cases}$$

当输入 $x \leq 0$ 时, 抑制此神经元; 当输入 $x > 0$ 时, 神经元保持线性激活的状态. 使用 Relu 激活函数有三大优点: 第一, 相比传统的 Sigmoid 函数和 Tanh 函数, 当输入偏离 0 较多时, 神经元不会陷入饱和状态而导致反向传播过程中出现梯度消失的现象; 第二, 可以加快网络的学习收敛速度; 第三, Relu 函数可以使神经元输出具有一定的稀疏性, 即一些输出为 0, 这样可以增强模型的泛化能力^[17-19].

1.2.2 交叉熵损失函数

交叉熵损失函数常被用在分类问题上, 它一般具有两个性质: 一是非负性; 二是当实际输出 a 与目标输出 y 接近时, 代价函数接近于 0. 其表达形式如下:

$$c(w, b) = -\frac{1}{n} \sum_j [y \ln a + (1 - y) \ln(1 - a)]$$

对 w 和 b 求导可得

$$\frac{\partial c}{\partial b} = -\frac{1}{n} \sum_j \left(\frac{y}{\sigma(z)} - \frac{1 - y}{1 - \sigma(z)} \right) \sigma'(z)$$

$\sigma(z)$ 为网络的激活函数, 当 $\sigma(z)$ 为 Sigmoid 函数时, 有

$$\sigma(z) = \frac{1}{1 + e^{-z}}$$

$$\sigma'(z) = \frac{e^{-z}}{(1 + e^{-z})^2} =$$

$$\frac{1}{1 + e^{-z}} - \frac{1}{(1 + e^{-z})^2} = \sigma(z)(1 - \sigma(z))$$

将 $\sigma'(z) = \sigma(z)(1 - \sigma(z))$ 代入交叉熵损失函数的导函数中, 可推导出:

$$\frac{\partial C}{\partial w} = \frac{1}{n} \sum_j (\sigma(z) - y) \times x$$

$$\frac{\partial C}{\partial b} = \frac{1}{n} \sum_j (\sigma(z) - y)$$

交叉熵导函数可以避免由于 $\sigma'(z)$ 达到极

小值而造成的模型迭代速度缓慢的问题,同时由 $\sigma(z) - y$ 控制梯度下降,在误差较大时,学习率相同, w 和 b 更新步长更大^[20].

1.2.3 Softmax 函数 在 Logistic regression 二分类问题中, Sigmoid 函数会将一个 real value 映射到 $(0, 1)$ 区间. 将这个问题泛化, 推广到多分类问题中, 可以使用 Softmax 函数将输出的值归一化为概率值. Softmax 函数形式如下:

$$\sigma(z_j) = e^{z_j} / \sum_{j=1}^n e^{z_j}$$

其中, n 是输出层的神经元个数, 即分类问题的类别数. 所有的 $\sigma(z_j)$ 取值都在 $(0, 1)$ 区间, 而 $\sum_{j=1}^n e^{z_j}$ 作为归一化因子可保证所有 $\sigma(z_j)$ 的和为 1. 对 Softmax 函数求导过程如下.

当 $i = j$ 时, 有

$$\sigma'(z_i) = \frac{\partial}{\partial z_i} \left(\frac{e^{z_j}}{\sum_{j=1}^n e^{z_j}} \right) =$$

$$\frac{(e^{z_j})' \times \sum_{j=1}^n e^{z_j} - e^{z_j} \times e^{z_j}}{\left(\sum_{j=1}^n e^{z_j} \right)^2} =$$

$$\frac{e^{z_j}}{\sum_{j=1}^n e^{z_j}} - \frac{e^{z_j}}{\sum_{j=1}^n e^{z_j}} \times \frac{e^{z_j}}{\sum_{j=1}^n e^{z_j}} = \sigma(z_j) (1 - \sigma(z_j))$$

当 $i \neq j$ 时, 有

$$\sigma'(z_i) = \frac{\partial}{\partial(z_i)} \left(\frac{e^{z_j}}{\sum_{k=1}^n e^{z_k}} \right) =$$

$$\frac{0 \times \sum_{k=1}^n e^{z_k} - e^{z_j} \times e^{z_i}}{\left(\sum_{k=1}^n e^{z_k} \right)^2}$$

交叉熵表示的是两个概率分布之间的距离, 概率分布体现了不同事件发生的概率. 在多分类问题中, 所有 Softmax 交叉熵损失函数与二分类交叉熵函数略有不同, 它与最大似然估计是等价的, 函数的公式为

$$C = - \frac{1}{n} \sum_j y_j \ln a_j$$

权重 w 和 b 的梯度公式如下:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial b_i} &= - \frac{1}{n} \left(\sum_j y_j \times \frac{1}{a_j} \times \frac{\partial a_j}{\partial z_i} \right) = \\ &= - \frac{y_i}{a_i} \times a_i (1 - a_i) - \sum_{j \neq i} y_j \times \frac{1}{a_j} \times (-a_j a_i) = \\ &= - y_i (1 - a_i) + \sum_{j \neq i} y_j a_i = - y_i + \sum_{j=1} y_j a_i = a_i - y_i \end{aligned}$$

梯度公式中没有 $\sigma'(z_i)$, 可以避免由其造成的训练速度变慢的问题^[21].

1.3 CNN-RNN 融合法深度学习网络构建

CNN-RNN 融合法深度学习网络图如图 3 所示.



图 3 CNN-RNN 融合法深度学习网络图

Fig. 3 CNN-RNN fusion method deep learning network diagram

由图 3 可知, CNN-RNN 融合法深度学习网络第一层是 ReLU 激活函数的卷积层, 用来提取特征数据; 第二层是池化层, 进行降维和特征压缩; 第三层同样是卷积层, 做一些数据的预处理工作; 第四层是 GRU 层, 也就是真正用来计算的神经网络; 最后一层是全连接层, 输出的数据使用 adam 优化器和 categorical 损失函数处理验证.

2 验证实验

2.1 数据来源

本次研究数据均来自美国西储大学轴承数据中心. 实验平台由电机、转矩传感器、功率计和电子控制设备构成. 轴承故障是使用电火花制造的, 为了对这个影响进行定量研究, 实验中分别在单点驱动端和风扇端的轴承外圈 3 点钟 (直接位于受载区)、6 点钟 (正交于受载区)、12 点钟方向布置故障. 分别采集正常轴承、单点驱动端和风扇端故障数据用于故障诊断分析^[22].

2.2 样本设置

本次实验数据为深沟球轴承的 12K 驱动端故障数据,其提取范围如下:故障深度为 0.177 8 mm;故障位置分别为轴承外圈 3 点钟、6 点钟、12 点钟方向;电机载荷分别为 0.7 kW, 1.4 kW, 2.1 kW, 2.8 kW. 轴承转一圈采样 400 个点,从每一个故障时间序列数据选择 120 000 个采样点.将 400 个采样点作为 1 个样本,所以一个故障时间序列有 300 个样本.每种故障位置取 1000 个故障序列,总共 3×10^5 个样本.验证数据为 1×10^5 个样本.

2.3 结果与分析

为验证本文方法在训练精度和时间上的优势,将轴承故障数据分别输入使用 CNN 处理和 CNN-RNN 融合法处理的网络中进行计算,结果如图 4—图 8 所示.

由图 4 和图 5 可知,在仅使用 CNN 的情况下,经过 10 次训练,验证损失率降低到 15.1%,验证精度达 92.8%.由图 6 和图 7 可知,在使用 CNN 做特征提取、RNN 做迭代计算的情况下,经过 10 次训练,验证损失率降至 9.13%,验证精度达 98.18%.由图 8 可知,在负载分别为 0.7 kW, 1.4 kW, 2.1 kW, 2.8 kW 时,CNN 运算时间基本均为本文方法的 2 倍,由

此证明了使用 CNN-RNN 融合法能够大幅度减少计算所需时间.

为验证本文方法针对轴承不同位置的故障均具有良好的泛化性,将轴承外圈 3 点钟、6 点钟、12 点钟位置的故障数据和轴承内圈的故障数据分别使用 CNN, RNN 与本文方法进行训练验证. CNN, RNN 与本文方法测试集精度的对比结果如图 9 所示.

由图 9 可知,在轴承外圈 3 点钟、6 点钟、12 点钟位置和轴承内圈出现电火花故障的测试集下, CNN-RNN 融合法的精度比单独使用 CNN 或

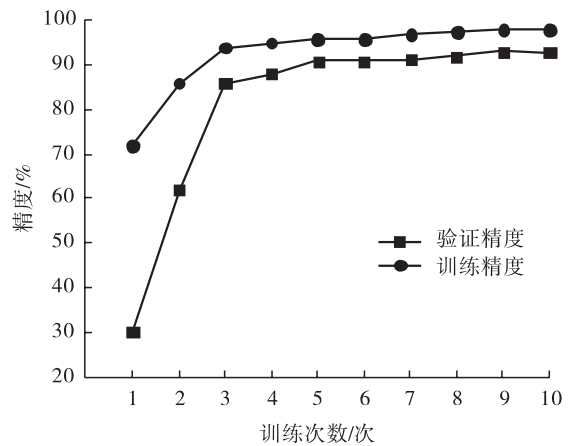


图 5 CNN 训练精度和验证精度
Fig. 5 CNN training accuracy and verification accuracy

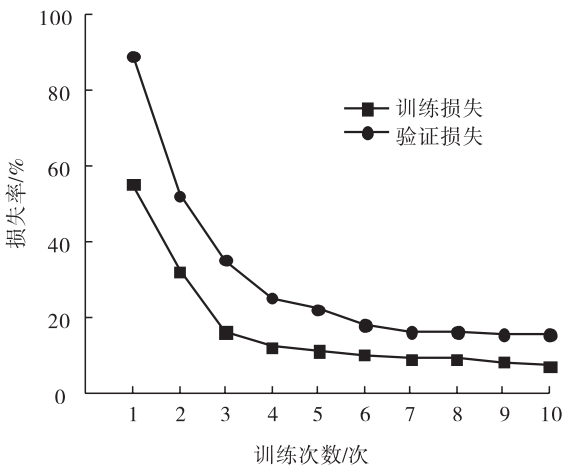


图 4 CNN 训练损失和验证损失

Fig. 4 CNN training loss and verification loss

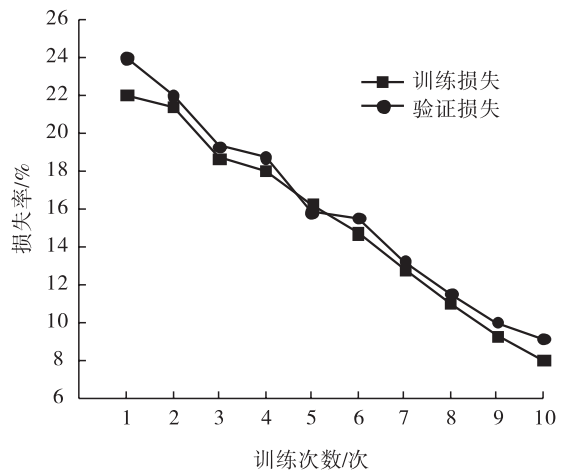


图 6 本文方法的训练损失和验证损失

Fig. 6 Training loss and validation loss of the method in this paper

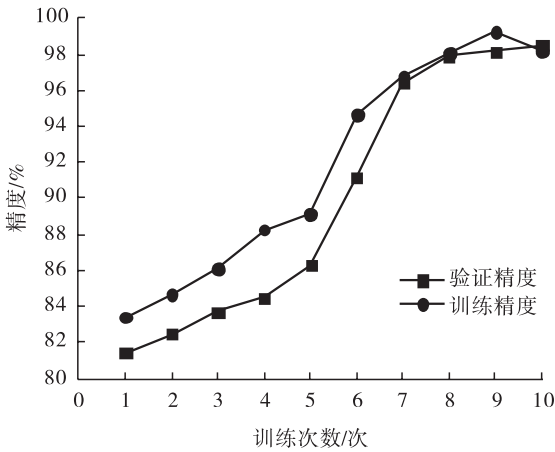


图7 本文方法的训练精度和验证精度

Fig.7 Training accuracy and verification accuracy of the method in this paper

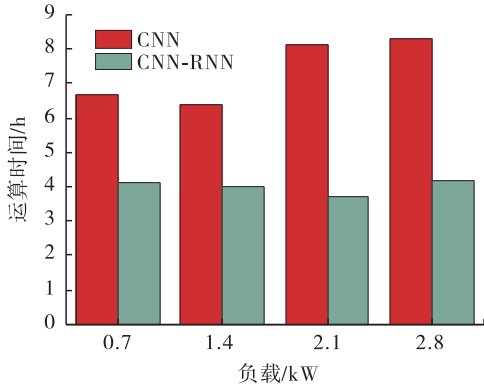


图8 CNN与本文方法的运算时间对比

Fig.8 Comparison of computing time between CNN and the method in this paper

者RNN提高约2%,证明该方法在故障诊断实践中具有可行性.

3 结语

本文将CNN的特征提取能力与RNN的时序处理能力相结合,提出了CNN-RNN融合法,并将其应用于轴承类旋转机械的故障诊断.该方法先使用CNN进行数据处理,提取相应特征并过滤无效信息,处理后的数据再经RNN网络进行计算.在测试集上的验证实验表明,将CNN与RNN结合之后,减少了大约1/2的计算时间,故障诊断精度提高约2%,该方法在实践

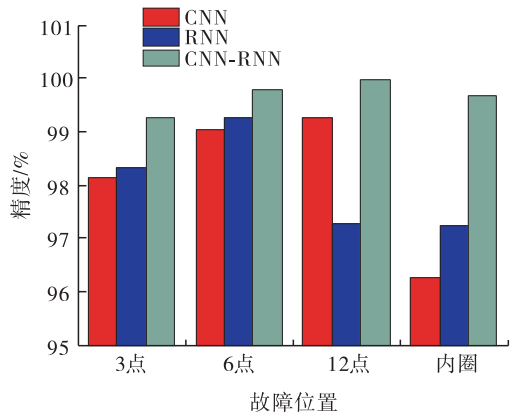


图9 CNN,RNN与本文方法在测试集精度的对比

Fig.9 Comparison of CNN,RNN and the method in this paper on test set accuracy

中是可行的.因为实验设备限制,本文未对现实中机械故障发生的时序性进行研究.下一步将对振动故障从0到1的时序数据进行研究,以实现根据当前数据预测可能发生故障的概率,从而及时采取措施,避免安全事故的发生.

参考文献:

- [1] 陈长征,张省,虞和济.基于神经网络的旋转机械故障诊断研究[J].机械强度,2000,22(2):104.
- [2] 任浩,屈剑锋,柴毅,等.深度学习在故障诊断领域中的研究现状与挑战[J].控制与决策,2017,32(8):1345.
- [3] YU H,HATZIVASSILOGLOU V.Towards answering opinion questions: Separating facts from opinions and identifying the polarity of opinion sentences[C]//Proceedings of Conference on Empirical Methods in Natural Language Processing. Sapporo:ACL,2003:129.
- [4] 庄雨璇,李奇,杨冰如,等.基于LSTM的轴承故障诊断端到端方法[J].噪声与振动控制,2019,39(6):187.
- [5] 张青青.基于改进AlexNet的滚动轴承变工况故障诊断研究[D].兰州:兰州理工大学,

- 2019.
- [6] RAI A, UPADHYAY S H. A review on signal processing techniques utilized in the fault diagnosis of rolling element bearings [J]. Tribology International, 2016, 96: 289.
- [7] WANG L, WANG Z G, LIU S. An effective multivariate time series classification approach using echo state network and adaptive differential evolution algorithm [J]. Expert Systems with Applications, 2016, 43: 237.
- [8] JOUIN M, GOURIVEAU R, HISSEL D, et al. Particle filter-based prognostics: Review, discussion and perspectives [J]. Mechanical Systems and Signal Processing, 2015, 72/73: 194.
- [9] 赵光权, 葛强强, 刘小勇, 等. 基于 DBN 的故障特征提取及诊断方法研究 [J]. 仪器仪表学报, 2016, 37(9): 1946.
- [10] 李巍华, 单外平, 曾雪琼. 基于深度信念网络的轴承故障分类识别 [J]. 振动工程学报, 2016, 29(2): 340.
- [11] 刘辉海, 赵星宇, 赵洪山, 等. 基于深度自编码网络模型的风电机组齿轮箱故障检测 [J]. 电工技术学报, 2017, 32(17): 156.
- [12] 时培明, 梁凯, 赵娜, 等. 基于深度学习特征提取和粒子群支持向量机状态识别的齿轮智能故障诊断 [J]. 中国机械工程, 2017, 28(9): 1056.
- [13] 李巍华, 单外平, 曾雪琼. 基于深度信念网络的轴承故障分类识别 [J]. 振动工程学报, 2016, 29(2): 340.
- [14] 侯文擎, 叶鸣, 李巍华. 基于改进堆叠降噪自编码的滚动轴承故障分类 [J]. 机械工程学报, 2018, 54(7): 87.
- [15] HE K, ZHANG X, REN S, et al. Delving deep into rectifiers: Surpassing human-level performance on imagenet classification [C] // 2015 IEEE International Conference on Computer Vision (ICCV). Piscataway: IEEE Conference Publications, 2015: 14.
- [16] 张倩. 基于共振解调原理和转速阶比谱分析的滚动轴承故障诊断方法研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2012: 37.
- [17] EL-THALJI I, JANTUNEN E. A summary of fault modelling and predictive health monitoring of rolling element bearings [J]. Mechanical Systems and Signal Processing, 2015, 60/61: 252.
- [18] VINYALS O, TOSHEV A, BENGIO S, et al. Show and tell: A neural image caption generator [C] // Proceedings of the 2015 IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition. Piscataway: IEEE Conference Publications, 2015: 47.
- [19] 石鑫, 朱永利. 深度学习神经网络在电力变压器故障诊断中的应用 [J]. 电力建设, 2015, 36(12): 116.
- [20] 吴国文, 肖翱. 基于深度学习神经网络的齿轮箱故障识别研究 [J]. 网络安全技术与应用, 2016(12): 162.
- [21] 侯荣涛, 周子贤, 赵晓平, 等. 基于堆叠稀疏自编码的滚动轴承故障诊断 [J]. 轴承, 2018(3): 49.
- [22] 张西宁, 向宙, 唐春华. 一种深度卷积自编码网络及其在滚动轴承故障诊断中的应用 [J]. 西安交通大学学报, 2018, 52(7): 6.