



引用格式:胡永金,任淑娣,王知荣,等. 毛霉 40899 和毛霉 M/T 混合发酵腐乳的研究[J]. 轻工学报,2019,34(1):1-10.

中图分类号:TS214.2 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2019.01.001

文章编号:2096-1553(2019)01-0001-10

毛霉 40899 和毛霉 M/T 混合发酵腐乳的研究

Study on Sufu fermented by *Mucor* 40899 and *Mucor* M/T

胡永金¹,任淑娣¹,王知荣²,柴建国²,许佳威¹,李世俊¹,
薛桥丽³

HU Yongjin¹, REN Shudi¹, WANG Zhirong², CHAI Jianguo², XU Jiawei¹,
LI Shijun¹, XUE Qiaoli³

1. 云南农业大学 食品科学技术学院,云南 昆明 650201;

2. 云南羊泉生物科技股份有限公司,云南 牟定 675500;

3. 云南农业大学 学报编辑部,云南 昆明 650201

1. College of Food Science and Technology, Yunnan Agricultural University, Kunming 650201, China;

2. Yunnan Yangquan Biotechnology Co., Ltd., Mouding 675500, China;

3. Journal Editorial Department, Yunnan Agricultural University, Kunming 650201, China

关键词:

腐乳;毛霉;混合菌种
发酵;蛋白酶活力

Key words:

Sufu; *Mucor*; mixed
fermentation; protease
activity

摘要:从腐乳毛坯中分离得到毛霉 M/T,以毛霉 40899 和毛霉 M/T 为混合发酵剂,采用单因素法和响应面法研究混合菌种发酵腐乳的前发酵工艺,并在最优前发酵条件下考察混合菌种发酵过程中腐乳的氨基酸态氮、质构特性和色度的变化,得出如下结果:经鉴定,毛霉 M/T 为放射毛霉属;腐乳前发酵最优条件为发酵时间 60 h,毛霉 40899 与毛霉 M/T 质量比 1:1,乳酸 pH 值 3.5. 在此条件下,腐乳的蛋白酶活力达到最大值 48.015 U/mL. 腐乳后发酵至 30 d 时,腐乳中氨基酸态氮含量为 0.53 g/(100 g),达到腐乳行业标准中的成熟标准. 腐乳成熟时的硬度、黏附性、弹性等质构特性良好,色差值与市售成熟腐乳接近.

收稿日期:2018-07-12

基金项目:云南省科技创新强省专项项目(2016AB016)

作者简介:胡永金(1971—),男,云南省永胜县人,云南农业大学教授,博士,主要研究方向为食品微生物、功能性食品与生物技术.

通信作者:李世俊(1971—),男,云南省永胜县人,云南农业大学教授,博士,主要研究方向为食品科学与工程.

Abstract: *Mucor* M/T was isolated from sufu pehtze. Using *Mucor* 40899 and *Mucor* M/T as mixed starters, the pre-fermentation process of Sufu was studied through single factors and response surface optimization method. Then, the changes of amino acid nitrogen, texture and chromaticity of Sufu fermented by mixed strains were studied under the optimal pre-fermentation conditions. The results showed that *Mucor* M/T was identified as the *Actinomucor*. The optimal pre-fermentation conditions were as follows: fermentation time was 60 h, strain quality ratio of *Mucor* 40899 and *Mucor* M/T was 1 : 1, pH value was 3.5. Under the optimal conditions, the protease activity reached 48.015 U/mL. After post-fermentation of 30 d, the content of amino acid nitrogen in Sufu was 0.53 g/(100 g), which met the mature standard in the industry standard of Sufu. The texture, adhesion and elasticity of Sufu were good. The color difference value was close to that of commercially mature fermented Sufu.

0 引言

腐乳是我国传统的大豆发酵制品,它以大豆为基本原料,利用多种微生物对其进行协同发酵而制成,风味独特,质地鲜美,营养丰富^[1-3],因而受到全球消费者的喜爱. 目前我国的腐乳生产仍以传统工艺为主,由于不同的菌种在发酵过程中所分泌的酶系不同,现腐乳的发酵生产存在周期长、受季节限制、效率低、产品品质和风味稳定性难以控制等问题.

腐乳的发酵是微生物及其所产生的酶系不断作用的过程,核心工艺是蛋白酶系将蛋白质分解成多肽、氨基酸等小分子化合物,以及风味物质的形成^[4-8]. 为了缩短生产周期,提高产品质量,筛选出高产且蛋白酶系齐全的发酶菌株是腐乳生产工艺的关键. 赵玉莲等^[9]从各地腐乳样品中分离出一些微生物,并对产酶情况进行相关研究发现,不同厂家所选用的菌种不同,产酶类别和含量不同,所需培养周期也不同. M. Frans 等^[10]研究了食盐对腐乳中蛋白质和脂肪水解的影响发现,低盐条件(质量分数 8%)下腐乳成熟时间缩短至 40 d. B. Z. Han 等^[11]利用少孢根霉发酵腐乳,显著改善了产品风味. 目前我国工业生产多采用纯菌种发酵腐乳,然而单一菌种发酵存在酶系不全,风味单调等问题^[12, 13]. 鉴于此,本研究拟对毛霉 40899 和毛霉 M/T 混合发酵腐乳的前发酵工艺进行优化,

并对后发酵过程中氨基酸态氮、质构特性及色度进行测定,以期品质优良的腐乳发酵剂的开发提供一定的理论依据.

1 材料与amp;方法

1.1 材料与设备

1.1.1 实验材料 食品原料:新鲜豆腐、润丰油腐乳、食盐、白酒、辣椒粉、花椒粉、胡椒粉、植物油,均购自昆明沃尔玛超市.

实验试剂:乳酸酚棉兰染液、福林酚,索莱宝生物科技有限公司产;干酪素、酚酞、碳酸钠、氢氧化钠、磷酸氢二钠、氯化钠、磷酸二氢钠,天津市风船化学试剂科技有限公司产;乳酸、三氯乙酸,广东光华科技股份有限公司产;甲醛溶液,成都市科隆化学品有限公司产. 以上试剂均为分析纯. 马铃薯葡萄糖琼脂培养基(生化试剂 BR),青岛高科园海博生物科技有限公司产.

菌种:毛霉 40899,购于中国工业微生物菌种保藏管理中心;菌株 M/T,分离自天和腐乳毛坯,云南农业大学食品科技学院实验室保存.

1.1.2 实验设备 HWS24 型恒温水浴锅,上海一恒科学仪器有限公司产;T6 新世纪紫外可见分光光度计,北京普析通用仪器有限责任公司产;BSC-250 恒温培养箱,上海博迅实业有限公司医疗设备厂产;PHS-3CpH 计,仪电科学仪器有限公司产;LDZX-50KBS 立式压力蒸

汽灭菌器,上海申安有限公司产;TA. XT Plus 质构仪,超技仪器有限公司产;EX30 光学显微镜,宁波舜宇仪器有限公司产;H2 - 16KR 台式高速冷冻离心机,湖南可成仪器设备有限公司产;CR - 400 型色差计,日本柯尼卡美能达公司产;SHA - BA 恒温振荡器,常州澳华仪器有限公司产;热板 IT - 09A5 磁搅拌器,上海一恒科技有限公司产;SW - CJ - 2D 双人单面净化工作台,苏州净化设备有限公司产.

1.2 实验方法

1.2.1 菌株 M/T 的鉴定 采用选择性培养基(察氏培养基)从天和腐乳毛坯分离得到优势菌株 M/T,并将该菌株点种于 PDA 培养基上,于 28 ℃ 下培养 2 d 后进行形态学和生理生化鉴定.

1.2.2 发酵工艺流程 前期发酵:新鲜豆腐→切块(3 cm × 3 cm × 1.5 cm)→紫外灯杀菌 30 min→蘸浸菌悬液→喷洒乳酸→温度 28 ℃,湿度 96% 条件下发酵→毛坯.

后期发酵:毛坯→搓毛→腌坯→配料→装瓶→灌油→后酵→成熟.

1.2.3 混合菌种发酵腐乳前发酵条件的单因素试验 1) 发酵时间对混合菌种发酵腐乳的影响试验. 基于预实验结果,设置发酵温度 28 ℃,湿度 96%,菌悬液浓度 1.0×10^7 CFU/mL,毛霉 40899 与菌株 M/T 质量比 1 : 1,乳酸 pH 值 3.5,测定不同时间段(24 h,36 h,48 h,60 h,72 h)混合菌种发酵腐乳毛坯的蛋白酶活力.

2) 毛霉 40899 与菌株 M/T 质量比对混合菌种发酵腐乳的影响试验. 设置发酵温度 28 ℃,湿度 96%,菌悬液浓度 1.0×10^7 CFU/mL,乳酸 pH 值 3.5,发酵时间 60 h,测定毛霉 40899 与菌株 M/T 不同质量比(1 : 3,1 : 2,1 : 1,2 : 1,3 : 1)的混合菌种发酵腐乳毛坯的蛋白酶活力.

3) 乳酸 pH 值对混合菌种发酵腐乳的影响试验. 设置发酵温度 28 ℃,湿度 96%,菌悬液浓度 1.0×10^7 CFU/mL,发酵时间 60 h,毛霉 40899 与菌株 M/T 质量比 1 : 1,测定不同乳酸 pH 值(2.0,2.5,3.0,3.5,4.0)混合菌种发酵腐乳毛坯的蛋白酶活力.

1.2.4 响应面法优化混合菌种发酵腐乳的前发酵条件 利用响应曲面 Box-Behnken 试验设计,以蛋白酶活力为反映指标,选取发酵时间、毛霉 40899 与菌株 M/T 质量比、乳酸 pH 值 3 个影响显著的因素,进行 3 因素 3 水平的试验设计^[14-15].

1.2.5 测定方法 菌悬液浓度的测定采用血球计数板法^[16];蛋白酶活力测定采用福林酚法^[17];氨基酸态氮含量按照腐乳行业标准 SB/T 10170—2007 进行测定^[18];采用质构仪位移模式,用两种探头对腐乳的质地剖面进行质构特性分析与测定^[19];以市售的润丰油腐乳为对照样,采用 CR - 400 型色差计的 $L^* a^* b^*$ 测量系统对色度进行测定^[20].

1.3 数据处理

采用 Excel, Design Expert 8.0, Origin 9.0 分析处理.

2 结果与分析

2.1 菌株 M/T 的鉴定结果

通过乳酸石碳酸棉蓝染色实验,显微镜下菌株 M/T 的形态如图 1 所示.

由图 1 可知,菌株 M/T 的菌丝无横隔,孢子囊顶生,球形,孢囊梗直立分支多集中于顶端,无假根. 包囊孢子大多数呈圆形,少数呈椭圆形. 此外,该菌株的最适生长温度为 28 ℃,对数生长期为 6 ~ 36 h,对葡萄糖的利用率高于对果糖、乳糖、蔗糖、半乳糖的利用率,对淀粉利用率最差. 根据以上实验结果可初步判断菌株 M/T 为毛霉科 (*Mucoraceae*),放射毛霉属 (*Actino-*

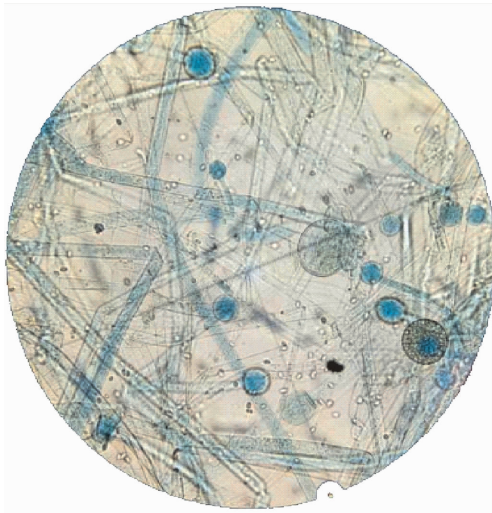


图1 菌株 M/T 光学显微镜下的形态
Fig.1 Morphology of strain M/T under the optical microscope

mucor)^[21].

2.2 腐乳前发酵条件的单因素试验结果

2.2.1 发酵时间对混合菌种发酵腐乳蛋白酶活力的影响

在毛霉 40899 与菌株 M/T 质量比 1 : 1, 乳酸 pH 值 3.5 条件下, 不同发酵时间对混合菌种发酵腐乳蛋白酶活力的影响如图 2 所示. 由图 2 可知, 随着发酵时间的延长, 蛋白酶活力呈现先增加后减少的趋势. 在发酵的第 60 h, 蛋白酶活力达到最大值 34.371 U/mL. 这是由于从发酵初期到发酵 60 h 这一阶段, 腐乳毛坯上的霉菌不断生长代谢繁殖, 霉菌菌丝也不断生长, 菌丝群的代谢率处于旺盛期, 因而蛋白酶活力不断增长; 随着发酵时间的进一步延长, 腐乳毛坯表面的菌丝开始变黑变黄, 出现孢子, 霉菌菌丝开始老化. 因此, 选择 60 h 为适宜的发酵时间.

2.2.2 毛霉 40899 与毛霉 M/T 质量比对混合菌种发酵腐乳蛋白酶活力的影响

在发酵时间 60 h, 乳酸 pH 值 3.5 条件下, 毛霉 40899 与毛霉 M/T 不同质量比对混合菌种发酵腐乳蛋白酶活力的影响如图 3 所示. 由图 3 可知, 随着毛霉 40899 在混合菌种中的占比不断增加, 蛋白

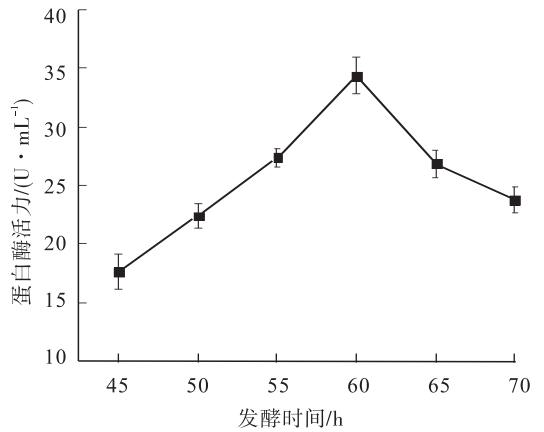


图2 发酵时间对混合菌种发酵腐乳蛋白酶活力的影响

Fig.2 Effects of fermentation time on pretease activity during the fermentation of Sufu by mixed strains

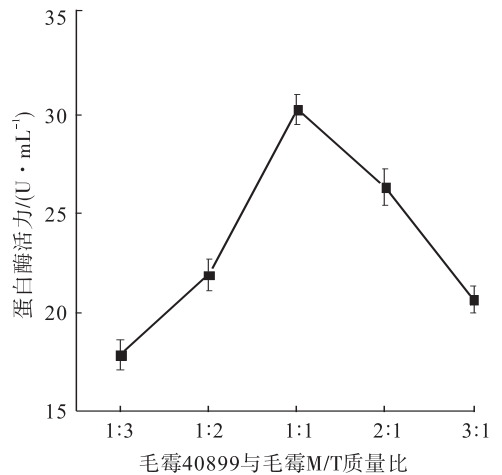


图3 毛霉 40899 与毛霉 M/T 质量比对混合菌种发酵腐乳蛋白酶活力的影响

Fig.3 Effects of *Mucor* 40899 and *Mucor* M/T quality ratio on protease activity during the fermentation of Sufu by mixed strains

酶活力也越来越高, 在菌种配比为 1 : 1 时达到最大值, 接近 30 U/mL. 两者的混合可能使菌种之间取长补短, 促进蛋白酶活力的增加. 而当毛霉 40899 在混合菌种中的占比继续增大时, 蛋白酶活力则开始下降. 因此, 毛霉 40899 与毛霉 M/T 质量比选择 1 : 1 较适宜.

2.2.3 乳酸 pH 值对混合菌种发酵腐乳蛋白酶活力的影响

在发酵时间 60 h, 毛霉 40899

与毛霉 M/T 质量比 1 : 1 条件下,不同的乳酸 pH 值对混合菌种发酵腐乳蛋白酶活力的影响如图 4 所示. 由图 4 可知,当 pH 值不断升高时,分泌蛋白酶的活力呈现先递增后减少的趋势. 当 pH 为 3.5 时,蛋白酶活力达到最大,接近 28 U/mL. 原因可能是随着乳酸 pH 值的增大,酸度逐渐下降,霉菌的生长繁殖速度不断加快,且适当的 pH 值能够有效抑制杂菌生长,蛋白酶活力也不断增强. 而当 pH 值继续增加时,蛋白酶活力不断减少,这可能是由于酸度不断降低,乳酸对杂菌的抑制力也相应降低. 因此,乳酸 pH 值选择 3.5 为宜.

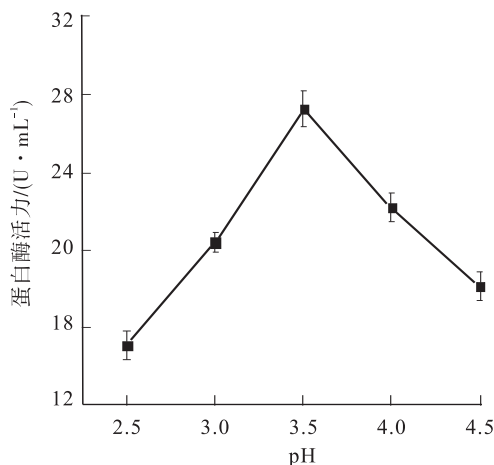


图 4 乳酸 pH 值对混合菌种发酵腐乳蛋白酶活力的影响

Fig. 4 Effects of lactic acid pH value on protease activity during the fermentation of Sufu by mixed strains

2.3 响应面法优化混合菌种发酵腐乳前发酵条件试验结果

2.3.1 响应面试验设计与结果

以单因素试验结果为基础,以蛋白酶活力为指标,选取发酵时间(A)、毛霉 40899 与毛霉 M/T 质量比(B)和乳酸 pH 值(C)3 个因素,使用 Design-Expert 8.0 软件进行响应面试验设计. 因素与水平表和试验结果分别见表 1 和表 2.

利用 Design-Expert 8.0 软件对数据进行拟

表 1 因素与水平表

Table 1 Factor and level table

水平	因素		
	A/h	B	C
-1	48	1 : 2	3.0
0	60	1 : 1	3.5
1	72	2 : 1	4.0

表 2 混合菌种发酵腐乳前发酵条件响应面试验结果

Table 2 Experiment results for response surface methodology of per-fermentation conditions of Sufu by mixed strains

试验号	因素			蛋白酶活力(Y) /(U·mL ⁻¹)
	A	B	C	
1	-1	0	1	34.13
2	-1	0	-1	33.74
3	0	-1	1	40.52
4	1	1	0	35.37
5	0	0	0	48.06
6	0	-1	-1	40.53
7	1	0	1	35.25
8	-1	1	0	32.18
9	1	0	-1	33.43
10	0	1	1	40.08
11	0	1	-1	38.47
12	0	0	0	48.57
13	1	-1	0	35.66
14	0	0	0	48.87
15	0	0	0	48.23
16	0	0	0	47.93
17	-1	-1	0	35.57

合分析,以蛋白酶活力为因变量(Y),以发酵时间(A)、毛霉 40899 与毛霉 M/T 质量比(B)和乳酸 pH 值(C)为自变量,得到的回归方程为

$$Y = 48.34 + 0.51A - 0.77B + 0.48C + 0.78AB + 0.36AC + 0.41BC - 9.70A^2 - 3.94B^2 - 4.49C^2$$

偏回归系数方差分析结果见表 3.

由表 3 可知,所选择的模型其不同处理间差异具有高度显著性($P < 0.0001$),即用回归方程来体现各个变量因子与响应值之间的关系,其自变量与因变量之间的线性关系显著,说

表3 混合菌种发酵腐乳前发酵条件
偏回归模型方差分析结果

Table 3 Variance analysis of partial regression
model of pre-fermentation conditions of
Sufu by mixed strains

方差来源	SS	df	MS	F值	P值	显著性
模型	608.65	9	67.63	301.38	<0.000 1	**
A	2.09	1	2.09	9.31	0.018 5	*
B	4.78	1	4.78	21.30	0.002 4	*
C	1.82	1	1.82	8.12	0.024 7	*
AB	2.42	1	2.42	10.79	0.013 4	*
AC	0.51	1	0.51	2.28	0.174 7	
BC	0.66	1	0.66	2.93	0.013 4	*
A ²	396.06	1	396.061	765.03	<0.000 1	**
B ²	65.25	1	65.25	290.80	<0.000 1	**
C ²	85.03	1	85.03	378.95	<0.000 1	**
残差	1.57	7	0.22			
失拟项	0.98	3	0.33	2.23	0.226 5	不显著
纯误差	0.59	4	0.15			
总差	610.22	16				
相关系数 R ²			0.997 4			
校正决定系数			0.994 1			
变异系数			1.19%			

注: $P < 0.000 1$, 差异高度显著 (**); $P < 0.05$, 差异显著 (*); $P > 0.05$, 差异不显著

明该试验方法可信. 失拟项 $0.226 5 > 0.05$, 表明回归方程的试验拟合较好, 试验过程中出现的误差较小. 校正系数 $R_{Adj}^2 = 0.994 1$, 即该模型能解释 99% 的响应值变化. 通过 F 值可以看出各个因素在试验中对协同发酵腐乳前发酵产蛋白酶效果的影响大小顺序为: 毛霉 40899 与毛霉 M/T 质量比 > 发酵时间 > 乳酸 pH 值.

2.3.2 双因子效应分析结果 基于回归方程和回归模型方差分析表得到的各因素交互作用的响应面变化三维曲面图和等高线如图 5 所示. 由图 5 可知, 前发酵过程中, 当乳酸 pH 值固定时, 随着发酵时间和毛霉 40899 与毛霉 M/T 质量比的递增, 蛋白酶活力呈现先上升后下降的趋势. 由两因素交互作用的 3D 图是凸型且等高线呈椭圆形可知, 两因素之间交互作用

较强. 当毛霉 40899 与毛霉 M/T 质量比固定时, 随着发酵时间和乳酸 pH 值的递增, 蛋白酶活力呈现先上升后下降的趋势; 当发酵时间固定时, 随着乳酸 pH 值和毛霉 40899 与毛霉 M/T 质量比的递增, 蛋白酶活力呈现先上升后下降的趋势. 图 5b) 和 c) 的等高线为圆形, 说明发酵时间与乳酸 pH 值、毛霉 40899 与毛霉 M/T 质量比和乳酸 pH 值之间的交互作用不显著, 与回归模型方差分析表反映的结果一致. 综上, 由此回归模型得出前发酵较优条件为发酵时间 60.28 h, 毛霉 40899 与毛霉 M/T 质量比 1 : 1.18, 乳酸 pH 值 3.53, 该条件下腐乳的蛋白酶活力响应曲面出现最高点, 其预测值为 48.38 U/mL.

2.3.3 最佳前发酵条件的确定与验证 为了验证模型的有效性, 考虑到实际情况, 将较优条件修改为发酵时间 60 h, 毛霉 40899 与毛霉 M/T 质量比 1 : 1, 乳酸 pH 值 3.5, 与单因素试验结果大致吻合. 利用此发酵条件进行 3 次腐乳前发酵实验, 测得蛋白酶活力的平均值为 48.015 U/mL, 与预测值接近, 说明此模型能较好地预测腐乳的蛋白酶活力.

2.4 腐乳发酵过程中游离氨基酸态氮的变化规律

图 6 为腐乳发酵过程中氨基酸态氮含量的变化情况. 由图 6 可知, 腐乳在发酵过程中氨基酸态氮含量呈上升趋势. 前发酵过程中由于霉菌生长繁殖分泌蛋白酶, 氨基酸氮含量出现小幅上升; 腌制阶段由于高浓度食盐有抑制酶活力的作用, 游离氨基酸态氮上升不明显; 进入后发酵后, 腐乳中游离氨基酸氮含量快速上升然后趋于平缓. 腐乳中的游离氨基酸是蛋白质降解的最终产物, 腐乳的滋味与其含量密切相关, 行业标准规定每 100 g 腐乳中氨基酸态氮含量不低于 0.42 g, 即达到基本成熟. 由图 6 可知, 腐乳在后发酵 30 d 时达到基本成熟标准, 此时

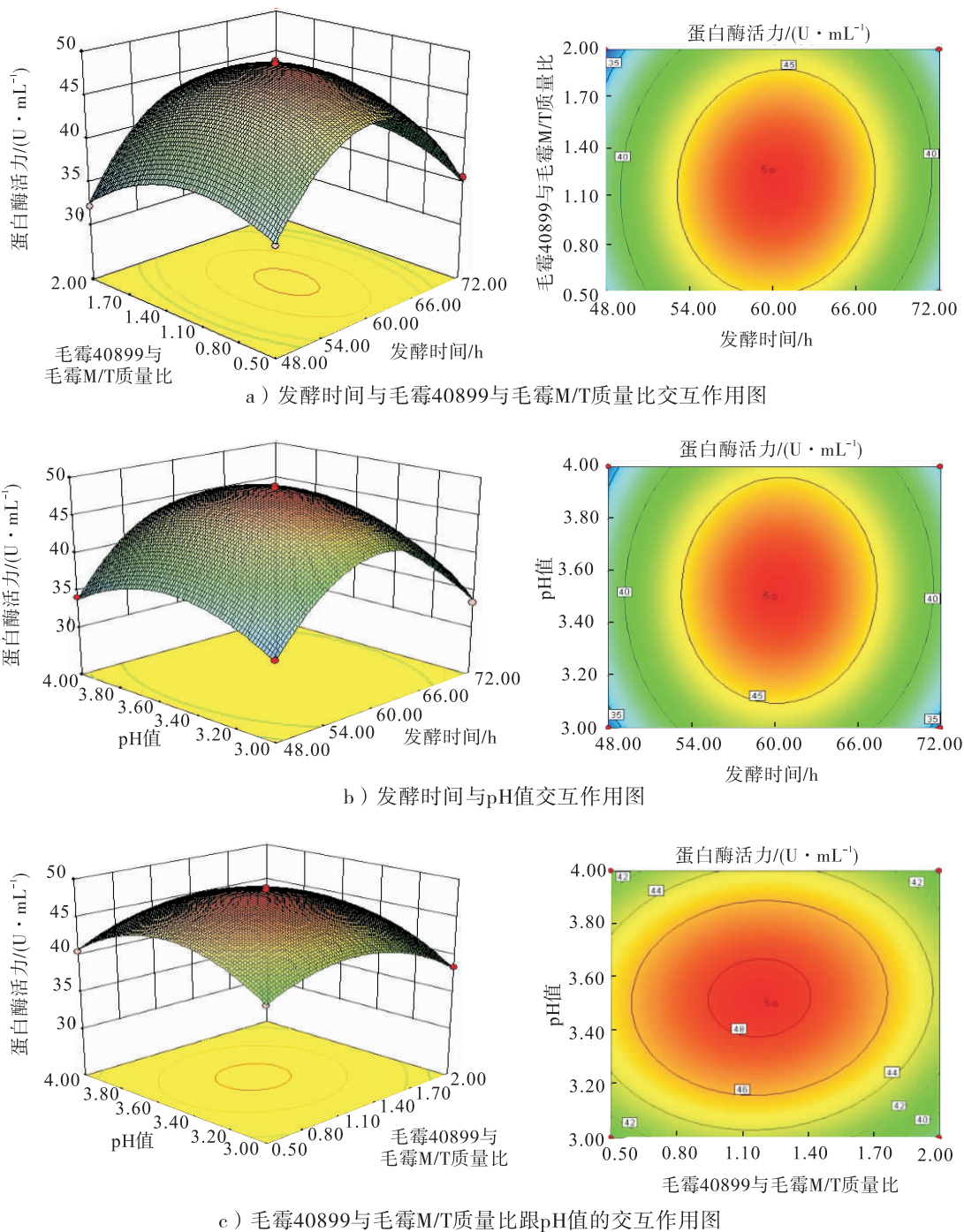


图5 3因素交互作用对蛋白酶活力影响的响应面和等高线

Fig. 5 The response surface and contour lines of the interaction of three factors on protease activity

每 100 g 腐乳中氨基酸态氮含量为 0.53 g,与多数报道中单菌发酵 40 ~ 50 d 腐乳才基本成熟相比,周期大大缩短,说明混合菌种发酵有利于缩短腐乳的发酵周期。

2.5 腐乳发酵过程中质构特性的变化规律

2.5.1 腐乳发酵过程中硬度的变化 图 7 为

腐乳发酵过程中硬度的变化情况. 由图 7 可知,腐乳后发酵 30 d 腐乳坯的硬度比白坯下降了 31.97%. 在发酵的过程中,前酵阶段由于霉菌菌丝的包裹,腐乳毛坯的硬度增大;腌制过程中,由于食盐的加入导致水分析出,腐乳的硬度直线上升;进入后发酵时段,腐乳的硬度与腐乳

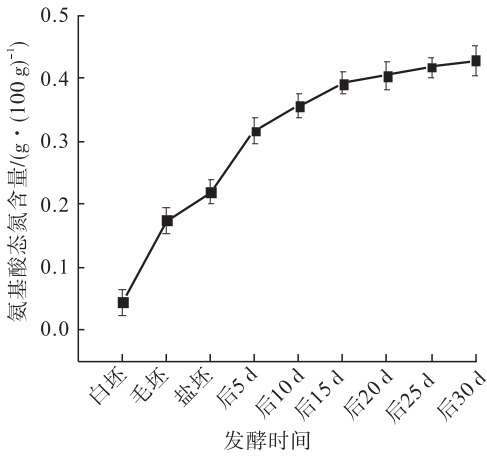


图6 腐乳发酵过程中氨基酸态氮含量的变化
Fig. 6 Changes of amino acid nitrogen during the fermentation of Sufu

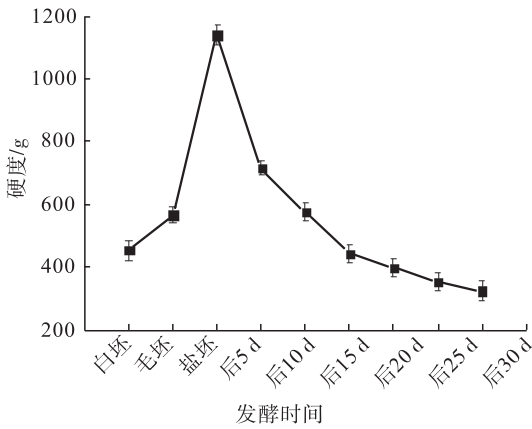


图7 腐乳发酵过程中硬度的变化
Fig. 7 Changes of hardness during the fermentation of Sufu

各成分含量存在一定的相关性,与腐乳降解程度相关,蛋白质降解造成腐乳坯体变柔软,并且后发酵过程中植物油的浸泡与渗透也促使坯体硬度迅速减小.

2.5.2 腐乳发酵过程中弹性的变化 图8为腐乳发酵过程中弹性的变化情况.由图8可知,在腐乳发酵过程中,弹性变化呈现逐渐减小趋势.前发酵阶段,毛坯外部被菌丝紧密包裹,硬度有所增加,弹性减小但幅度不大;腌坯阶段,弹性减小是由于高盐浓度使盐坯硬度增加,导

致弹性降低;后发酵阶段,由于大分子物质在各种酶系的催化作用下逐渐降解为小分子物质,使得腐乳坯逐渐变得松软,弹性逐渐减小,后发酵30 d时,腐乳坯的弹性较白坯下降了72.11%.

2.5.3 腐乳发酵过程中黏附性的变化 图9为腐乳发酵过程中黏附性的变化情况.腐乳的黏附性与大豆蛋白的凝胶结构密切相关,腐乳发酵过程中,随着蛋白质的降解,凝胶结构被破坏,使得腐乳越来越软,从而黏附性越来越大.

由图9可知,腐乳后发酵30 d腐乳坯的胶黏性比白坯增加了74.07%.前发酵和腌制阶

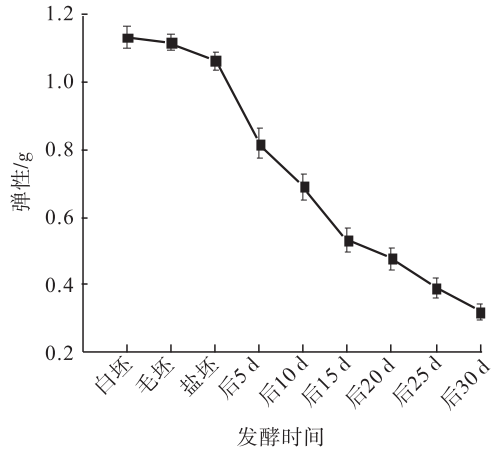


图8 腐乳发酵过程中弹性的变化
Fig. 8 Changes of flexibility during the fermentation of Sufu

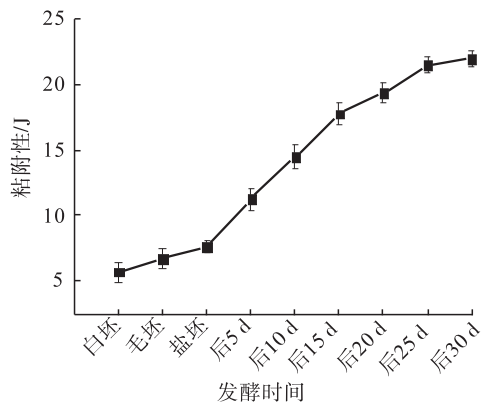


图9 腐乳发酵过程中黏附性的变化
Fig. 9 Changes of adhesion during the fermentation of Sufu

段由于酶系的作用不明显,黏附性的变化不显著;进入后发酵阶段,酶系作用增强,使得腐乳的黏附性显著增大,随着后发酵的进行,蛋白质降解速率减缓,腐乳黏附性的变化也逐渐趋于平缓.

2.6 腐乳发酵过程中的色度变化

表 4 为腐乳发酵过程中的色度变化情况.由表 4 可以看出,腐乳的明度随着发酵时间延长而不断降低,在前发酵过程中,由于毛坯外裹一层带有少许孢子的菌丝,因而明度降低;在后发酵过程中,明度进一步降低,这是因为随着发酵时间的延长和蛋白质脂肪的酶解,微观结构粒度变弱,对于光的反射变弱,导致腐乳明度降低^[20].此外,明度的降低还与加入调味料有关.腐乳的黄度随着发酵时间延长而不断升高,在前发酵中,黄度升高的主要原因在于大豆异黄酮类物质在微生物分泌的氧化酶作用下生成羟

基化合物,该化合物呈黄色,所以毛坯变黄.腐乳的红度随着发酵时间延长逐渐升高,在前发酵阶段小幅升高,后发酵阶段大幅升高,这是因为后发酵时盐坯裹上了辣椒粉调料,随着浸泡时间的延长,红度逐渐升高.后发酵 30 d 的腐乳其色差值较为接近市售润丰油腐乳,表明腐乳外观品质良好.

3 结论

本文从腐乳毛坯中分离得到毛霉 M/T,以蛋白酶活力为指标,通过单因素试验和响应面试验优化毛霉 40899 和毛霉 M/T 混合发酵腐乳的前发酵工艺,并在最优前发酵条件下考察混合菌种发酵腐乳过程中氨基酸态氮、质构特性和色度的变化规律.混合菌种发酵腐乳的最佳前发酵条件为:发酵时间 60 h,毛霉 40899 与毛霉 M/T 质量比 1:1,乳酸 pH 值 3.5.在此条件下前发酵的腐乳经后发酵 30 d 后,每 100 g 腐乳中氨基酸态氮含量为 0.53 g,达到腐乳行业标准中基本成熟的规定,且腐乳硬度、黏附性、弹性和色度指标良好.因此,毛霉 40899 和毛霉 M/T 混合发酵不仅能提高腐乳发酵优势菌株的丰富度,且在不影响腐乳品质指标的前提下缩短发酵周期.

参考文献:

- [1] 李幼筠,周邈.中国独具特色的发酵豆制品[J].中国酿造,2010,217(4):12.
- [2] 王瑞芝.中国腐乳酿造[M].2版.北京:中国轻工业出版社,2009:100.
- [3] 刘亚,杨光影,吴悦,等.腐乳进展研究[J].农产品加工(学刊),2013,337(12):64.
- [4] LI Y Y, YU R C, CHOU C C. Some biochemical and physical changes during the preparation of the enzyme-ripening Sufu: a fermented product of soybean curd[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010, 58(8):4888.

表 4 腐乳发酵过程中的色度变化

Table 4 Colorimetric changes during the fermentation of Sufu

时间	明度 L^*	红度 a^*
对照样	54.15 ± 0.89	12.94 ± 0.67
白坯	75.70 ± 1.04	3.51 ± 0.28
毛坯	72.78 ± 0.95	3.41 ± 0.32
后发酵 5 d	60.89 ± 0.79	9.88 ± 0.41
后发酵 10 d	60.68 ± 0.74	10.68 ± 0.37
后发酵 15 d	59.31 ± 0.77	10.71 ± 0.32
后发酵 20 d	57.63 ± 0.71	11.19 ± 0.38
后发酵 25 d	56.50 ± 0.72	11.64 ± 0.36
后发酵 30 d	52.35 ± 0.83	12.02 ± 0.53
时间	黄度 b^*	色差 ΔE
对照样	30.40 ± 0.75	0
白坯	8.02 ± 0.55	32.47
毛坯	9.07 ± 0.63	29.88
后发酵 5 d	22.46 ± 0.76	10.86
后发酵 10 d	23.56 ± 0.69	9.73
后发酵 15 d	23.71 ± 0.67	8.74
后发酵 20 d	25.54 ± 0.82	6.23
后发酵 25 d	27.40 ± 0.77	4.03
后发酵 30 d	28.06 ± 0.64	3.09

- [5] HANB Z, Rombouts F M, Nout M J R. A Chinese fermented soybean food [J]. *International Journal of Food Microbiology*, 2001, 65:1.
- [6] ANDUIC S, GENCCLEP H, KOSE S. Determination of biogenic amines in herby cheese [J]. *International Journal of Food Properties*, 2010, 13(6):1300.
- [7] GUAN R F, LIU Z F, ZHANG J J, et al. Investigation of biogenic amines in sufu (furu): a Chinese traditional fermented soybean food product [J]. *Food Control*, 2013, 31:345.
- [8] 冉春霞, 陈光静, 阚建全. 响应面法优化全豆腐乳前发酵条件的研究 [J]. *食品工业科技*, 2012, 33(18):227.
- [9] 赵玉莲, 郑学翔. 豆腐乳生产用微生物(二) [J]. *中国酿造*, 1999(2):9.
- [10] FRANS M, ROMBOUITS M J, ROBERT N, et al. Effect of NaCl on textural changes and protein and lipid degradation during the ripening stage of Sufu: a Chinese fermented soybean food [J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2003, 83(9):899.
- [11] HAN B Z, ROBERT M J N. Effects of temperature, water activity and gas atmosphere on mycelial growth of tempe fungi *Rhizopus microporus* var *microporus* and *R. microsporus* var *Oligosporus* [J]. *World Journal of Microbiology & Biotechnology*, 2000, 16(8):853.
- [12] 冉春霞, 阚建全. 全腐乳发酵菌种选择的实验研究 [J]. *中国调味品*, 2015, 18(40):1.
- [13] 陈治霖, 和七一, 陈斌. 腐乳毛坯双菌制曲工艺的研究 [J]. *中国调味品*, 2015, 2(40):91.
- [14] 李爱华, 岳思君, 马海滨, 等. 真菌孢子三种计数方法相关性的探讨 [J]. *微生物学杂志*, 2006, 26(2):107.
- [15] 国家标准化管理委员会. 蛋白酶制剂: GB/T 23527—2009 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [16] 刘威, 曹蕾蕾, 陈春雨, 等. 少孢根霉发酵腐乳前酵条件优化及发酵全程质构的研究 [J]. *食品工业科技*, 2014, 35(18):228.
- [17] 樊巧, 陈厚荣, 徐晓萍, 等. 响应面实验优化酪蛋白-魔芋葡甘聚糖共混溶胶制备工艺及其稳定性 [J]. *食品科学*, 2015, 36(24):10.
- [18] 中华人民共和国商务部. 腐乳: SB/T 10170—2007 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [19] 鲍松林. 腐乳生产菌布氏毛霉的鉴定及其生理特征 [J]. *中国调味品*, 1994(9):7.
- [20] 管立军, 程永强, 李里特. 腐乳和豆豉功能性研究进展 [J]. *中国食物与营养*, 2008(11):48.
- [21] 曹蕾蕾. 少孢根霉发酵腐乳过程中主要营养成分变化的研究 [D]. 哈尔滨: 东北农业大学, 2014.



引用格式:黄丽,孟继坤,周媛,等. 高产右旋糖苷酶微生物的筛选及产酶条件的优化[J]. 轻工学报,2019,34(1):11-20.

中图分类号:TS241 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2019.01.002

文章编号:2096-1553(2019)01-0011-10

高产右旋糖苷酶微生物的筛选及产酶条件的优化

Screening of high yield dextran microorganisms and optimization of enzyme production conditions

黄丽,孟继坤,周媛,李树波,徐羽

HUANG Li, MENG Jikun, ZHOU Yuan, LI Shubo, XU Yu

广西大学轻工与食品工程学院,广西南宁530000

School of Light Industry and Food Engineering, Guangxi University, Nanning 530000, China

关键词:

右旋糖酐;
右旋糖苷酶;
巨大芽孢杆菌;
发酵优化

Key words:

Polymer dextran;
dextran;
Bacillus megatherium;
fermentation optimization

摘要:使用营养缺陷型培养基、运用透明圈法从甘蔗土壤中筛得高产右旋糖苷酶的微生物SGC-2,根据菌株的形态和16S rDNA基因序列对其进行分析鉴定,并对其发酵产酶条件进行优化.结果表明,SGC-2为巨大芽孢杆菌(*Bacillus megatherium*),该菌株的适宜产酶条件为:右旋糖酐T2000质量浓度20 g/L,牛肉膏质量浓度10 g/L,NaCl质量浓度4 g/L,MgSO₄质量浓度0.4 g/L,接种时间36 h,接种量3%,发酵时间96 h.该条件下,右旋糖苷酶酶活可高达28.32 U/mL,比优化前提高了151%.该右旋糖苷酶产生菌为首次报道,这为筛选高产右旋糖苷酶微生物的研究提供了一定的理论基础.

收稿日期:2018-10-16

作者简介:黄丽(1997—),女,广西壮族自治区田阳县人,广西大学硕士研究生,主要研究方向为食品微生物工程.

通信作者:李树波(1985—),男,广西壮族自治区桂林市人,广西大学教授,博士,主要研究方向为食品微生物工程.

Abstract: The microorganism SGC-2 with high yield of dextran glycosidase was screened from sugarcane soil using nutrient-deficient medium and transparent circle method. The microorganism SGC-2 was identified according to its morphology and 16S rDNA gene sequence analysis. Moreover, the conditions of fermentation and enzyme production were further optimized. The results showed that the microorganism SGC-2 was *Bacillus megatherium*. The optimum conditions for enzyme production were as follows: dextran T2000 20 g/L, beef extract 10 g/L, NaCl 4 g/L, MgSO₄ 0.4 g/L, inoculation time 36 h, inoculation volume 3%, fermentation time 96 h. Under this condition, the activity of dextran anhydrase reached 28.32 U/mL, which increased by 151% when compared with that before optimization. The dextran anhydrase-producing strain was firstly reported, which provided a theoretical basis for screening high-yield dextran microorganisms.

0 引言

作为一种诱导酶,右旋糖苷酶可专一性水解右旋糖酐分子中的 $\alpha-1,6$ 葡萄糖苷键,降解得到小分子的右旋糖酐、葡萄糖、异麦芽糖以及少量低聚糖等^[1].右旋糖苷酶具有重要的应用价值.如在制糖工业中,右旋糖苷酶可以降解以右旋糖酐为主的多糖聚合物,从而降低产品黏度,减少蔗糖损耗,提高生产效率^[2].在口腔疾病治疗方面,细菌多糖即右旋糖酐是牙菌斑的主要成分,右旋糖苷酶能够降低黏性多糖对牙齿表面的粘附性,从而对龋齿和牙周病的防治具有重要意义^[3].在临床医学领域,右旋糖苷酶可以用于处理大分子右旋糖酐以制作代血浆,治疗失血性休克^[4].

右旋糖苷酶在动物、植物和微生物中都普遍存在,真菌和细菌等微生物是其来源.其中,真菌是商品化右旋糖苷酶的主要来源,如淡紫拟青霉(*Penicillium lilacinu*)、绳状青霉(*Penicillium funiculosum*)、细丽毛壳菌(*Chaetomium gracile*)、淡黄青霉(*Penicillium luteum*)等^[5-8].目前国内外报道可以生产右旋糖苷酶的细菌包括链球菌属(*Streptococcus s*)、黄杆菌(*Flavobacterium sp*)、嗜纤维菌(*Cytophaga SP*)、交替单胞菌(*Altermonasespejiana*)、交替假单胞菌(*Pseudoalteromonas tetraodon*)和氧化节杆菌(*Arthrobacteroxydans*)等^[9-11].与真菌来源相比,细菌来源的右旋糖苷酶具有发酵时间较短、

次生代谢产物少、分离纯化简便等优势,但其酶活力普遍较低.吴定涛等^[12]从土壤筛选出一株棘孢青霉菌株,其产右旋糖苷酶的酶活力为75.6 U/mL. Mohamed 等^[13]报道的一株青霉-258产右旋糖酐酶的酶活力为41.8 U/mL.焦豫良等^[11]从海泥筛选出的埃氏交替单胞菌 *A. espejiana* YSN412,其右旋糖苷酶的酶活力仅为9 U/mL.李卫娟等^[14]发现的海洋细菌 *Arthrobacter oxydans* KQ11 在优化条件下产右旋糖苷酶的酶活力仅为4.697 U/mL.但以上研究仍存在发酵时间长或酶活性低等问题.鉴于此,本研究旨在筛选出一株细菌来源的高产右旋糖苷酶的菌株,对其进行分子生物学鉴定和产酶条件优化,为筛选高产右旋糖苷酶微生物的研究提供一定的理论基础.

1 材料与amp;方法

1.1 样品

广西某糖厂甘蔗渣;某糖厂污水;甘蔗土样.

1.2 培养基

筛选培养基:右旋糖酐 T2000,质量浓度10.0 g/L;蛋白胨,质量浓度5.0 g/L;氯化钠,质量浓度4.0 g/L;硫酸镁,质量浓度0.4 g/L;琼脂粉,质量浓度20.0 g/L;蒸馏水配制,pH值自然.

种子培养基:右旋糖酐 T2000,质量浓度6.0 g/L;蛋白胨,质量浓度3.0 g/L;NaCl,质量

浓度 2.4 g/L; $MgSO_4$, 质量浓度 0.24 g/L; 蒸馏水配制, pH 值自然.

液体发酵培养基: 右旋糖酐 T2000, 质量浓度 10.0 g/L; 蛋白胨, 质量浓度 5.0 g/L; NaCl, 质量浓度 4.0 g/L; $MgSO_4$, 质量浓度 0.4 g/L; 蒸馏水配制, pH 值自然.

LB 培养基: 蛋白胨, 质量浓度 10 g/L; 酵母膏, 质量浓度 5 g/L; NaCl, 质量浓度 10 g/L; 蒸馏水配制, pH 值自然.

以上培养基^[15]均在 115 °C 下湿热灭菌 30 min.

1.3 方法

1.3.1 菌株的筛选方法 首先, 用无菌水对样品进行梯度稀释, 选取合适的稀释度, 涂布于筛选培养基平板上, 于 37 °C 温度下倒置培养 3 ~ 6 d. 方法 1: 用 Simonson 的快速透明圈法筛选出右旋糖苷酶产生菌株, 即将无水乙醇倒入培养好的平板, 置于冰箱中冷冻 2 h 后取出, 凡在菌落周围出现透明圈的便是右旋糖苷酶产生菌. 方法 2: 在长出菌落的平皿中倒入适量的革兰氏碘液, 可快速观察到透明圈出现情况.

接着, 挑取有透明圈的菌落进行划线纯化, 于 37 °C 下培养 48 h 后, 获得单菌落并对其进行编号、保藏. 将保藏菌株接入种子发酵培养基, 于 37 °C 下, 200 r/min 培养 24 h. 按 3% 的接种量接入液体发酵培养基, 于 37 °C 下, 200 r/min 培养 96 h, 10 000 r/min 离心 10 min 取上清液测定酶活力大小. 每个菌落设置 3 个平行试验, 取平均值. 筛选出酶活力高的菌株进行后续实验^[16, 17].

1.3.2 菌株的遗传稳定性试验方法 用固体筛选培养基对高产右旋糖苷酶菌株进行传代培养, 每隔 24 h 传代 1 次, 于 37 °C 下培养 48 h. 挑取菌株至种子培养基, 于 37 °C 下, 200 r/min 培养 24 h; 随后, 按 3% 的接种量接种至发酵培养基中, 于 37 °C 下, 200 r/min 培养 96 h, 10 000 r/min 离心 10 min 取上清液测定酶活力大小. 菌

株发酵时设置 3 个平行试验, 取平均值. 依次传 10 代, 在传代培养过程中, 将测定 OD_{600} 下菌株在发酵培养基中的生物量, 并观察菌体细胞的形态及其菌落形态.

1.3.3 菌株的鉴定 形态学鉴定: 在平板上划线接种产酶菌株, 置于 37 °C 下培养, 观察并记录菌落形态、颜色等特征, 在光学显微镜下观察菌株的个体形态, 根据《伯杰细菌鉴定手册》^[20] 鉴定菌株的种属.

分子生物学鉴定: 提取细菌基因组 DNA, 使用特异性引物扩增 16S rDNA 序列, 扩增上游引物 27F: 5'-AGAGTTTGATCCTGGCTAG-3', 下游引物 1429R: 5'-GGTACCTGTGTTACGACTT-3'.

PCR 扩增反应体系: 正向引物与反向引物各 1 μ L, DNA 模板 8 μ L, Prime STAR 聚合酶 10 μ L, 总计 20 μ L.

PCR 扩增反应程序: 98 °C 下变性 10 min, 98 °C 下变性 0.5 min, 55 °C 下退火 0.5 min, 72 °C 下延伸 0.75 min, 30 个循环, 72 °C 下终延伸 10 min, 4 °C 下保存.

使用琼脂糖凝胶电泳分离纯化 DNA, 进行胶回收目的片段, 将 PCR 产物送至上海生物工程公司测序. 将所得 16S rDNA 基因序列于 GenBank 数据库中已有的序列进行 Blast 分析, 从 GenBank 中选择近缘菌株的 16S rDNA 基因序列, 采用 MEGA7.0 软件程序的 NJ 比邻法构建系统发育树, 以确定该菌株的分类学地位^[15, 19].

1.3.4 发酵培养条件的优化 将筛选获得的菌株 SGC-2 进行产酶条件(如碳源、氮源、金属离子等)的优化. 先测定菌株的生长曲线和发酵曲线, 再优化其他产酶条件. 碳源为蔗糖, 右旋糖酐 T2000, 右旋糖酐 T70, α -乳糖, 葡萄糖, 可溶性淀粉; 碳源质量浓度分别为 5 g/L, 10 g/L, 15 g/L, 20 g/L, 25 g/L, 30 g/L, 35 g/L, 40 g/L, 45 g/L, 50 g/L; 氮源种类分别为牛肉

膏、蛋白胨、酵母粉、硝酸钠、尿素、氯化铵、硫酸铵(10.0 g/L);氮源质量浓度分别为 5 g/L, 10 g/L, 15 g/L, 20 g/L, 25 g/L, 30 g/L, 35 g/L; NaCl 质量浓度分别为 0 g/L, 4 g/L, 10 g/L, 15 g/L, 20 g/L, 25 g/L, 30 g/L;接种量分别为 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 6%, 7%, 8%;培养基装液量分别为 30 mL, 40 mL, 50 mL, 60 mL, 70 mL, 80 mL. 以上均设置 3 个平行试验,取平均值. 通过测定不同条件下酶活的变化情况,获得碳源种类、碳源浓度、氮源种类、氮源浓度、NaCl 浓度、接种时间、接种量、装液量等发酵条件对产酶活力的影响.

1.3.5 酶活力的测定方法 右旋糖苷酶活力测定采用 DNS 比色法. 具体操作如下:发酵液置于 10 000 r/min 离心 10 min 后,取上清液得粗酶液. 取适当稀释后的粗酶液 0.5 mL,加入到含有 1.5 mL 3% 右旋糖酐 T70(缓冲液)的具塞刻度试管中,于 45 °C 下水浴保温 15 min,立即按 DNS 法测定还原糖含量^[18].

参照葡萄糖的标准曲线计算样品中的还原糖含量,最终计算出酶活力. 酶活力单位(U/mL)定义:在上述反应条件下,每 mL 酶液在 1 min 内使底物降解生成 1 μmol 葡萄糖所需的酶量.

2 结果与分析

2.1 产右旋糖苷酶微生物的筛选结果

2.1.1 初筛结果

各采样点样品稀释涂布划

线培养筛选出产酶菌株情况如表 1 所示,产酶菌株初筛平板透明圈结果如图 1 所示.

由表 1 可知,使用酒精透明圈法可以筛选出产右旋糖酐酶产生菌,但将产透明圈菌株划线至筛选培养基时,菌株存活率相对低. 其原因可能是由于酒精存贮时间太久而具有毒害作用和冷冻对菌种的影响,导致菌株划线培养时基本都不生长. 而使用碘液法则可避免这种问题,即将革兰氏碘液倒入长出菌落的平板中,过 30 s 后培养基会染成深棕色,而右旋糖酐酶产生菌的周围便会有透明圈. 这种方法不仅快速、便捷,且划线生长率也比酒精透明圈法高.

2.1.2 复筛结果 用透明圈法对全部菌株进行初筛和纯化培养,共获得存活的产透明圈菌株 50 株. 将其接入液体发酵培养基,经 37 °C 下,200 r/min 培养 6 d 后,10 000 r/min 离心取得上清液,测定酶活力,其中酶活力较高的菌株发酵复筛的结果见表 2. 从表 2 复筛的结果可以看出,菌株 SGC-2 的酶活力最高为 11.26 U/mL.

2.2 菌株的发酵遗传稳定性试验结果

传代培养过程中菌株的生物量及酶活变化如图 2 所示. 由图 2 可知,从第 1 代至第 10 代菌液的生物量变化不大,菌株在平板上的菌落形态相同,在光学显微镜下观察传代过程中菌株细胞形态,其形态特征一致,无明显突变现象. 经传代发酵培养,第 1 代至第 10 代的酶活

表 1 产右旋糖苷酶微生物的筛选结果

Table 1 Isolation results of microorganisms producing dextran

采样点	稀释度	涂布总平板数	产透明圈菌株数	纯化存活菌株	产酶菌株鉴定法
糖厂甘蔗渣 A	$10^{-4}, 10^{-5}, 10^{-6}$	50	40	7	酒精透明圈法
糖厂甘蔗渣 B	$10^{-5}, 10^{-6}$	50	43	0	酒精透明圈法
糖厂污水 A	$10^0, 10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3}$	50	10	0	酒精透明圈法
糖厂污水 B	10^0	10	5	2	碘液透明圈法
甘蔗土样 A	10^{-6}	50	3	3	酒精透明圈法
甘蔗土样 B	$10^{-4}, 10^{-5}$	50	0	0	酒精透明圈法
甘蔗土样 C	$10^{-6}, 10^{-7}, 10^{-8}$	50	32	18	碘液透明圈法
甘蔗土样 D	$10^{-6}, 10^{-7}, 10^{-8}$	50	20	20	碘液透明圈法

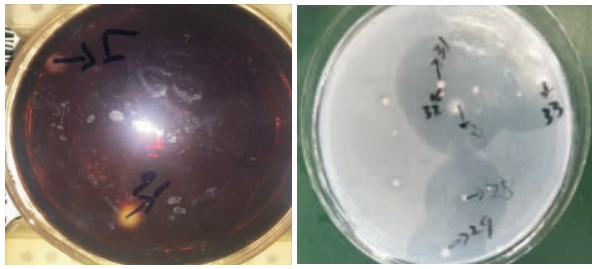


图1 产酶菌株在初筛平板上形成的透明圈
Fig.1 The transparent circle of enzyme-producing strain on screening plan

性,可以选择其作为后续研究的试验菌株.

2.3 菌株鉴定结果

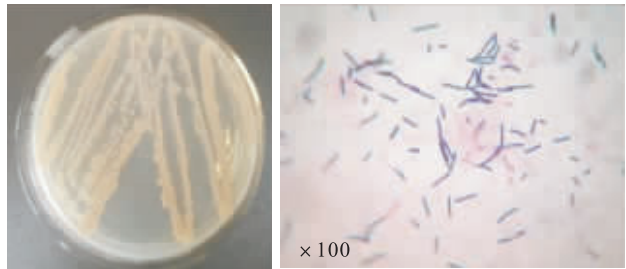
2.3.1 形态学鉴定结果 菌株 SGC-2 在筛选培养基上生长 24 h 后形成的菌落形态特征如图 3 所示. 由图 3a) 可知,菌体呈圆形,黄褐色,边缘整齐,表面光滑,湿润. 由图 3b) 可知,在显微镜下,菌体呈杆状,末端圆,大小约 $1.4 \mu\text{m} \times 3.5 \mu\text{m}$,单个或呈短链排列,可运动.

2.3.2 分子学鉴定 利用 16S rDNA 通用引物对菌株 SGC-2 基因组进行 PCR 扩增和电泳检测,凝胶电泳图如图 4 所示. 由图 4 可知,在 1500 bp 处有一明亮的特征条带,琼脂糖凝胶胶回收纯化目标条带后,经上海生工生物有限公司测序,将所得 16S rDNA 基因序列与 GenBank

表2 产右旋糖苷酶微生物的筛选结果

Table 2 Screening results of microorganisms producing dextran

编号	OD ₅₄₀ 值		还原糖质量/mg	酶活/(U · mL ⁻¹)
	对照组	试验组		
MG-1-5	0.007 7	0.013 7	0.098 8	4.17
MG-1-23	0.008 8	0.014 6	0.098 7	4.16
MG-1-24	0.014 6	0.023 7	0.101 2	4.49
MG-1-25	0.014 2	0.023 6	0.101 5	4.53
MG-2-3	-0.001 8	0.004 0	0.098 8	4.17
SGA-1-1	-0.014 5	-0.007 1	0.100 0	4.32
SGA-1-2	-0.023 4	0.002 3	0.103 2	4.76
SGC-2	0.068 5	0.146 2	0.152 0	11.26
SGC-4	0.111 1	0.150 8	0.123 9	7.51
XJ-2	0.200 3	0.215 8	0.106 0	5.13
XJ-5	0.108 7	0.172 4	0.141 6	9.88



a) 菌落形态 b) 细胞形态

图3 菌株 SGC-2 的形态特征

Fig.3 Morphological characteristics of strain SGC-2

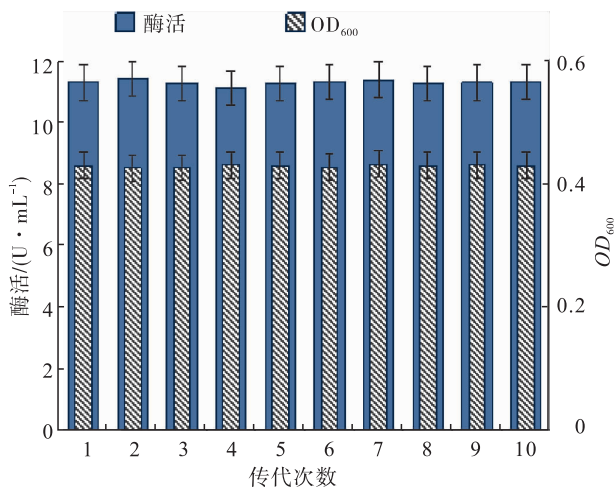


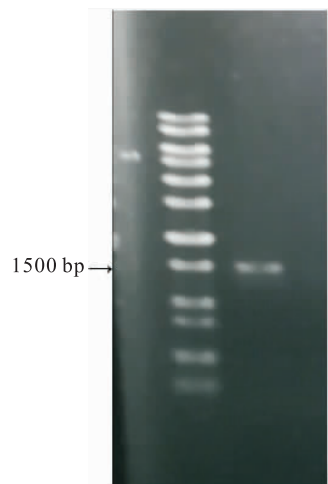
图2 菌株 SGC-2 的遗传稳定性

Fig.2 The genetic stability of strain SGC-2

相对稳定,均在 11.2 U/mL 左右,无明显下降现象. 这说明菌株 SGC-2 具有稳定的遗传特

图4 菌株 SGC-2 的 16S rDNA 凝胶电泳图

Fig.4 Gel electrophoresis diagram of 16S rDNA of strain SGC-2



数据库中已有的序列进行 Blast 分析,从 GenBank 中选择近缘菌株的 16S rDNA 基因序列,经 NCBI 序列比对,菌株 SGC - 2 与 *Bacillus megaterium* strain(NR112636.1) 巨大芽孢杆菌序列匹配度为 100%。利用 MEGA7.0 软件和 Cluster W 软件,运用 NJ 比邻法对包括待鉴定菌株 SGC - 2 在内的 12 株近缘模式菌株进行系统发育树构建,结果如图 5 所示。图 5 显示:菌株 SGC - 2 与巨大芽孢杆菌进化亲缘关系高达 90%,由此可鉴定 SGC - 2 为巨大芽孢杆菌属。

2.4 发酵条件的优化试验结果

在基础发酵培养基上,对接种时间、培养基碳源和氮源、NaCl 质量浓度、菌株接种量、培养基装液量进行优化,确定最优的发酵培养基配方。

2.4.1 接种时间与产酶发酵周期对产酶的影响

接种时间是影响菌株 SGC - 2 生长的重要因素。将菌株 SGC - 2 接种到发酵培养基中,37 °C 下 200 r/min 振荡培养 134 h,其间定时取发酵液,利用比浊法测定 OD_{600} 值,绘制生长曲线见图 6。图 6 显示,在初始 36 h 内,菌株生长变化不明显,菌体增殖缓慢,生物量缓慢提升;当培养时间达到 48 h 以后,菌株进入对数期,菌体快速增殖,生物量急剧提高;96 h 后进入稳定期,菌体总量达到峰值,继续延长培养时间至 108 h 以后,营养物质的消耗已经不利于

菌体生长代谢物的积累,导致菌体自溶,菌体生物量呈下降趋势。故菌株的最佳接种时间为 36 h。

定时间间隔取发酵液,置于 10 000 r/min,4 °C 条件下离心 10 min,取上清液测定酶活,其结果如图 6 所示。由图 6 可知,初始培养 48 h 内,菌株产右旋糖苷酶酶活较低,表明培养初期菌株主要靠消耗营养物质来维持菌体的增殖,基本不代谢产酶。当发酵时间超过 48 h 后,右旋糖苷酶活大幅度提高,至 96 h 产酶达到峰值,酶活为 10.24 U/mL。这表明当菌株增殖到一定程度时,菌株开始分泌右旋糖苷酶,酶活出现剧增。随发酵过程的继续进行,96 h 后产酶量开始降低,其原因是此时菌株进入衰亡期及营养物质的消耗,导致菌体的产酶能力减弱。所以,菌株的生物量与产酶能力有较密切的关系,为保证发酵过程中充分利用菌体增殖提高产酶能力,产酶发酵周期不宜超过 96 h。

2.4.2 不同碳源对产酶的影响

右旋糖苷酶属于诱导酶,不同碳源对发酵产酶均有影响(见图 7)。分别以质量浓度为 10 g/L 的蔗糖,右旋糖苷 T2000,右旋糖苷 T70, α -乳糖,葡萄糖,可溶性淀粉作为碳源,于 37 °C 下,200 r/min 发酵 134 h,测定酶活力,结果如图 7a) 所示。从图 7a) 可知,在 6 种碳源中,以右旋糖酐 T2000 发作为碳源时右旋糖苷酶活力最高,可达到

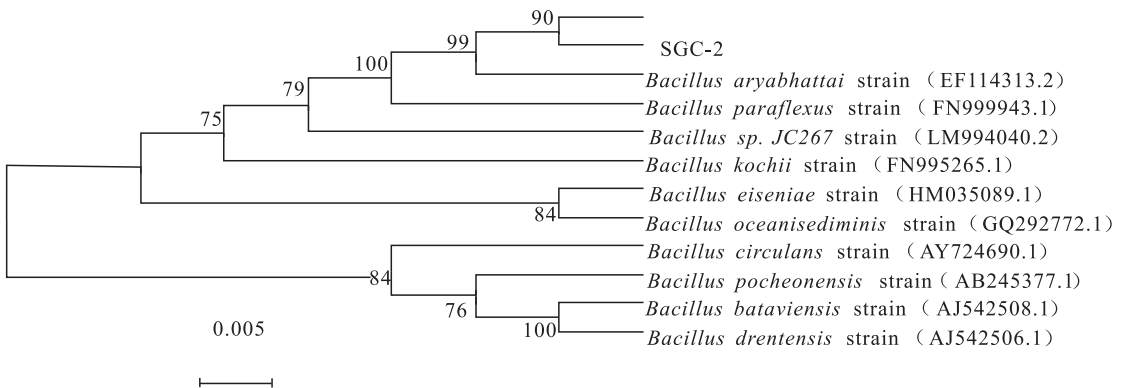


图 5 菌株 SGC - 2 的系统进化树

Fig. 5 Phylogenetic tree of strain SGC-2

12.29 U/mL;其次为右旋糖酐 T70,以蔗糖、乳糖和可溶性淀粉为碳源时的产酶能力相对较弱,在 5 U/mL 左右;以葡萄糖为底物时几乎不产右旋糖苷酶. 因此选择右旋糖酐T2000为发

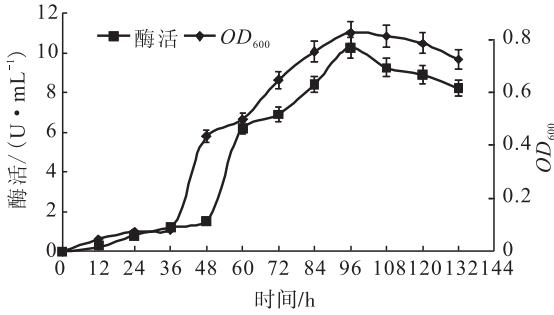
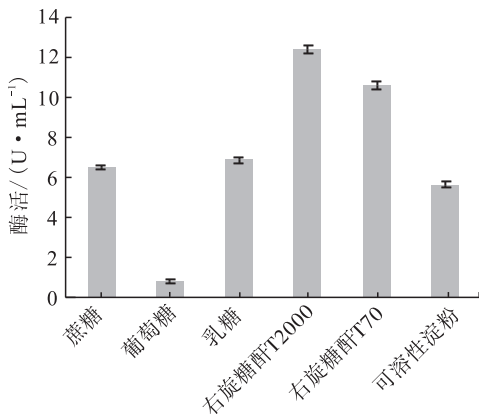
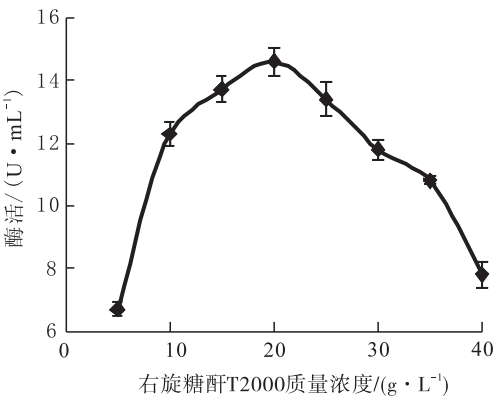


图 6 菌株 SGC-2 的生长、产酶曲线
Fig. 6 Growth and enzyme production curve of strain SGC-2



a) 不同碳源对右旋糖苷酶活的影响



b) 不同右旋糖酐T2000质量浓度对右旋糖苷酶活的影响

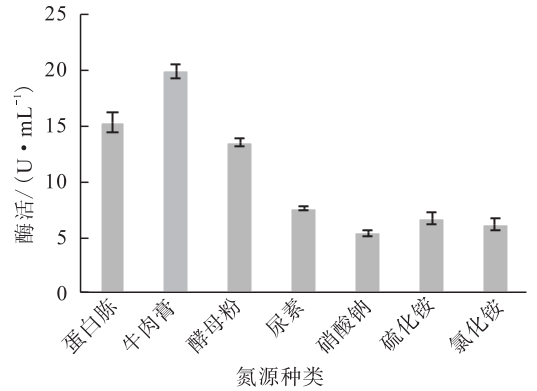
图 7 碳源对产酶的影响

Fig. 7 Effect of carbon source on dextranase production

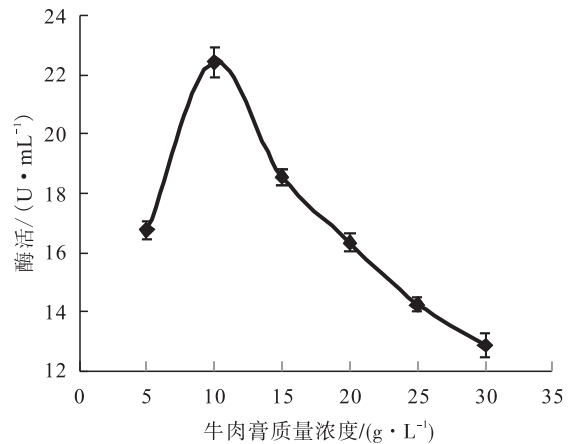
酵培养基的基础碳源.

在确定最适碳源后,考察碳源质量浓度对右旋糖苷酶酶活的影响,结果如图 7b) 所示. 由图 7b) 可知,随着右旋糖苷 T2000 添加量的增加,右旋糖苷酶活呈先上升后逐渐下降的趋势,当右旋糖苷 T2000 质量浓度为 20 g/L 时,酶活达到 14.6 U/mL,当其质量浓度超过 20 g/L 后,右旋糖苷酶活力逐渐降低. 故 20 g/L 为右旋糖酐 T2000 最适质量浓度.

2.4.3 不同氮源对产酶的影响 不同氮源种类和质量浓度对发酵产酶有重要影响(见图 8). 在产酶基础培养基中,以质量浓度为20 g/L 的右旋糖酐T2000为培养基的碳源,分别添



a) 不同氮源对右旋糖苷酶活的影响



b) 不同牛肉膏质量浓度对右旋糖苷酶活的影响

图 8 氮源对产酶的影响

Fig. 8 Effect of nitrogen source on dextranase production

加质量浓度为 20 g/L 的牛肉膏、蛋白胨、酵母粉、硝酸钠、尿素、氯化铵、硫酸铵进行产酶发酵,试验结果如图 8a) 所示. 由图 8a) 可知, 菌株 SGC-2 在以牛肉膏、蛋白胨等有机氮源作为氮源时右旋糖苷酶活力较高, 其中以牛肉膏为氮源时酶活最高, 达到 19.86 U/mL. 无机氮源的产酶能力相对低, 其原因可能为蛋白胨和牛肉膏成分复杂, 营养丰富, 不仅可以作为氮源, 还可以提供生长因子, 促进微生物生长, 从而提高产酶能力. 因此, 选择牛肉膏作为最佳氮源.

以牛肉膏为氮源, 考察氮源质量浓度 5 g/L, 10 g/L, 15 g/L, 20 g/L, 25 g/L 和 30 g/L 对右旋糖苷酶酶活的影响, 其结果如图 8b) 所示. 随牛肉膏质量浓度的不断增加, 右旋糖苷酶活力呈先提高后下降的趋势, 当其质量浓度为 10 g/L 时, 右旋糖苷酶活最高, 达到 22.45 U/mL. 因此, 确定牛肉膏的最适质量浓度为 10 g/L.

2.4.4 NaCl 质量浓度对产酶的影响 为了研究氯化钠浓度对菌株产酶的影响, 在发酵培养基中添加氯化钠至不同质量浓度, 结果如图 9 所示. 菌株的最适产酶 NaCl 质量浓度为 4 g/L, 当 NaCl 质量浓度高于 15 g/L 后, 菌株的产酶能力明显下降. 当 NaCl 质量浓度达到 25 g/L 时, 右旋糖苷酶产量不足最大产酶量的 50%. 由此可见, 菌株产酶对 NaCl 质量浓度较为敏感.

2.4.5 接种量对产酶的影响 不同接种量对右旋糖苷酶酶活的影响如图 10 所示. 由图 10 可知, 接种量过低会造成发酵培养基营养过剩, 微生物生长量不能产生足量的右旋糖苷酶, 导致酶活偏低; 接种量过高, 菌体繁殖太多, 发酵培养基营养不足以维持产酶, 会导致酶活下降, 故考察接种量对右旋糖苷酶酶活力的影响. 在装液 50 mL 的发酵瓶中, 当接种量由 1% 升至 3% 时, 菌株产右旋糖苷酶酶活明显提高; 当接种量为 3% 时, 达最高酶活, 为 23.32 U/mL; 当接种量超过 3% 时, 酶活逐渐下降. 故选择 3%

为最佳接种量.

2.4.6 装液量对产酶的影响 发酵液中溶氧量和氧气的传递效率与摇瓶装液量直接相关, 会影响发酵液中菌体对营养物质的利用速率, 从而影响右旋糖苷酶的生产效率. 巨大芽孢杆菌为需氧微生物, 所以装液量的大小直接影响着它的生长和右旋糖苷酶的产生. 不同装液量对右旋糖苷酶酶活的影响如图 11 所示. 由图 11 可知, 在 250 mL 锥形瓶中加入 30 ~ 80 mL 的液体发酵培养基, 菌株产右旋糖苷酶的酶活随着装液量的增加先提高后降低: 当装液量达到 50 mL 时, 酶活达到最高, 为 24.48 U/mL; 之后随装液量的逐步提高, 产酶活逐渐降低. 装瓶量过少, 水分容易挥发, 不能给菌株提供正常生产的足量营养, 导致酶活偏低. 而装液量过高

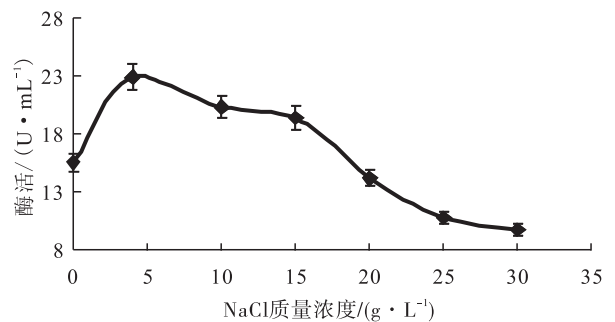


图 9 NaCl 质量浓度对产酶的影响
Fig. 9 Effect of NaCl concentration on dextranase production

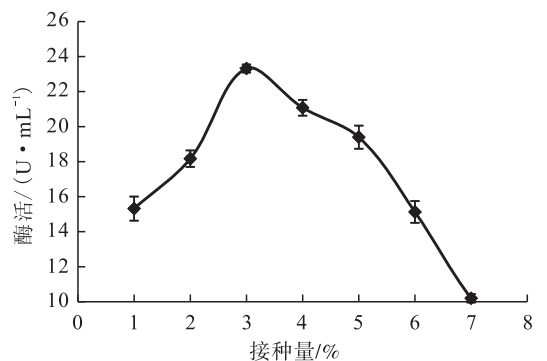


图10 不同接种量对右旋糖苷酶酶活的影响
Fig. 10 Effect of different inoculation amount on dextranase production

时,氧气不足会影响菌株正常的新陈代谢.因此,确定右旋糖苷酶发酵培养基的最适装液量为 50 mL.

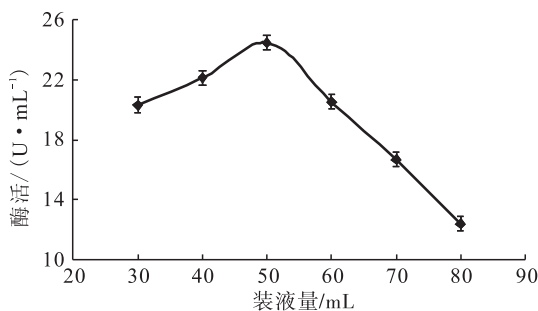


图 11 不同装液量对右旋糖苷酶酶活的影响

Fig. 11 Effect of different liquid volume on dextranase production

2.4.7 综合试验优化结果 在上述优化的培养基及培养条件下,分别发酵培养菌株 84 h, 96 h, 108 h, 进一步确定产酶条件优化的可靠性. 其结果如表 3 所示, 在 84 h, 96 h, 108 h 这三个时间点, 右旋糖苷酶酶活先升高后降低, 其变化趋势同菌株的生长、发酵曲线一致. 当发酵时间达 96 h 时, 酶活达到最高, 为 28.32 U/mL, 比优化前的 11.26 U/mL 提高了 151%.

表 3 优化发酵条件下的产酶情况

Table 3 Enzyme production with optimal fermentation conditions

发酵时间/h	试验次数			酶活均值/ (U·mL ⁻¹)
	1	2	3	
84	20.30	22.62	21.53	21.48
96	28.45	27.96	28.55	28.32
108	24.72	24.08	24.10	24.30

3 结论

本文用透明圈法从甘蔗土壤中筛选出了一株新的产高活性右旋糖苷酶菌株, 经鉴定为巨大芽孢杆菌, 对该菌株的产酶条件进行优化, 得到该菌株产右旋糖苷酶发酵最优产酶条件为: 右旋糖酐 T2000 质量浓度 20 g/L, 牛肉膏质量

浓度 10 g/L, NaCl 质量浓度 4 g/L, MgSO₄ 质量浓度 0.4 g/L, 接种时间 36 h, 接种量 3%, 发酵时间 96 h. 该条件下酶活达到 28.32 U/mL, 与优化前的酶活 11.26 U/mL 相比, 提高了 151%. 该右旋糖酐酶产生菌目前未见相关报道, 而且其产酶量较高, 比其他产右旋糖酐酶产生细菌具有更大优势. 本研究发现了新来源的右旋糖酐酶产生菌, 为筛选高产右旋糖苷酶微生物的研究提供了一定的理论基础.

参考文献:

- [1] 张洪斌, 吴定涛, 黄丽君, 等. 一株产右旋糖酐酶青霉的分离及酶的纯化和性质[J]. 微生物学报, 2011, 51:495.
- [2] EGGLESTON G, MONGE A. Optimization of sugarcane factory application of commercial dextranases [J]. Process Biochemistry, 2005, 40: 1881.
- [3] 蒋丹, 仇元新, 胡涛, 等. 口腔链球菌右旋糖酐酶分子结构和功能的研究进展[J]. 国际口腔医学杂志, 2008, 35:249.
- [4] KIM Y M, SEO M Y, KANG H K, et al. Construction of a fusion enzyme of dextranase and dextranase; Application for one-step synthesis of isomaltoligosaccharides [J]. Enzyme and Microbial Technology, 2009, 44:159.
- [5] ASLAN Y, TANRISEVEN A. Immobilization of *Penicillium lilacinum* dextranase to produce isomaltoligosaccharides from dextran [J]. Biochemical Engineering Journal, 2007, 34:8.
- [6] 朱慧霞, 王雅洁, 邓胜松, 等. 绳状青霉菌发酵产右旋糖酐酶的条件研究[J]. 食品科学, 2010, 31:288.
- [7] SUGIURA M, ITO A, OGISO T, et al. Studies on dextranase; Purification of dextranase from *Penicillium funiculosum* and its enzymatic properties [J]. BBA-Enzymology, 1973, 309:357.

- [8] PLESZCZYNSKA M, ROGALSKI J, SZCZODRAK J, et al. Purification and some properties of an extracellular dextranase from *Penicillium notatum* [J]. *Mycological Research*, 1996, 100: 681.
- [9] BARRETT J F, BARRETT T A. Purification and partial characterization of the multicomponent dextranase complex of streptococcus sobrinus and cloning of the dextranase gene [J]. *Infection & Immunity*, 1987, 55: 792.
- [10] KOBAYASHI M, TAKAGI S, SHIOTA M, et al. An isomaltotriose-producing dextranase from *Flavobacterium* sp M-73: purification and properties [J]. *Agricultural & Biological Chemistry*, 1983, 47: 2585.
- [11] 焦豫良, 王淑军, 吕明生, 等. 产右旋糖酐酶埃氏交替单胞菌的筛选、鉴定及酶活分析 [J]. *食品工业科技*, 2013, 34: 171.
- [12] 吴定涛. 高产右旋糖酐酶菌株的筛选及酶学性质和酶的应用研究 [D]. 合肥: 合肥工业大学, 2012.
- [13] ABDEL-NABY M A, ISMAIL A M S, ABDEL-FATTAH A M, et al. Preparation and some properties of immobilized *Penicillium funiculo-*
sum 258 dextranase [J]. *Process Biochemistry*, 1999, 34(4): 391.
- [14] 李卫娟. 可降解牙菌斑生物膜氧化节杆菌右旋糖苷酶的研究 [D]. 无锡: 江南大学, 2013.
- [15] 吕明生, 王淑军, 房耀维, 等. 一株产低温右旋糖苷酶海洋细菌的筛选和鉴定 [J]. *海洋科学*, 2011, 35: 32.
- [16] 孙晋武. 右旋糖酐酶及其应用 [J]. *中国生物工程杂志*, 1986(4): 35.
- [17] ZOHRA R R, AMAN A, ZOHRA R R, et al. Dextranase: hyper production of dextran degrading enzyme from newly isolated strain of *Bacillus licheniformis* [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 92: 2149.
- [18] 王德龙. 海洋微生物右旋糖苷酶的发酵和纯化研究 [D]. 南京: 南京农业大学, 2014.
- [19] KUWAHARA T, NORIMATSU I, NAKAYAMA H, et al. Genetic variation in 16S-23S rDNA internal transcribed spacer regions and the possible use of this genetic variation for molecular diagnosis of *Bacteroides species* [J]. *Microbiology & Immunology*, 2013, 45: 191.
- [20] 布坎南, 吉本斯. 伯杰细菌鉴定手册 [M]. 8版. 北京: 科学出版社, 1984.



引用格式:孟君,郭全海,陈晨,等. 相同生长环境下3种蔬菜对钾、钙、镁、铅元素的富集特性研究[J]. 轻工学报,2019,34(1):21-26.

中图分类号:TS201.6 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2019.01.003

文章编号:2096-1553(2019)01-0021-06

相同生长环境下 3种蔬菜对钾、钙、镁、铅元素的富集特性研究

Study on the enrichment characteristics of K, Ca, Mg and Pb in three vegetables under same planting environment

孟君¹, 郭全海², 陈晨¹, 张峻松¹

MENG Jun¹, GUO Quanghai², CHEN Chen¹, ZHANG Junsong¹

1. 郑州轻工业大学 食品与生物工程学院, 河南 郑州 450001;

2. 商丘职业技术学院 动物工程系, 河南 商丘 476000

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

2. Department of Animal Engineering, Shangqiu Vocational and Technical College, Shangqiu 476000, China

关键词:

蔬菜; 矿质元素; 富集; 微波消解; 原子吸收

Key words:

vegetable;
mineral elements;
enrichment;
microwave digestion;
atomic absorption

摘要:选取相同生长环境下的荆芥、藿香和小茴香3种蔬菜,以微波消解法对样品进行前处理,在优化的测定条件下采用原子吸收光谱法测定样品中钾(K)、钙(Ca)、镁(Mg)、铅(Pb)4种元素含量.结果表明:荆芥、藿香和小茴香的茎和叶中均含有较丰富的K, Ca, Mg.同时,3种蔬菜全株中均检测到一定含量的重金属元素Pb.4种元素在蔬菜中不同部位的富集特性具有明显差异.其中,K较易富集在荆芥茎、藿香茎和小茴香叶中,Ca和Mg较易富集在3种蔬菜叶中.在日常生活中,人们可以根据不同蔬菜所含微量元素、矿物质的不同,针对自身的需求选择蔬菜,保持微量元素在体内的平衡,促进身体健康.

收稿日期:2018-09-15

基金项目:国家自然科学基金项目(31271854)

作者简介:孟君(1971—),女,河南省商丘市人,郑州轻工业大学教授,主要研究方向为食品分析.

Abstract: Three vegetables of thistle, patchouli and fennel in same growing condition were collected, pretreated by microwave digestion and determined for contents of K, Ca, Mg and Pb by atomic absorption spectrometry method. The results showed that the stems and leaves of three vegetables contained abundant K, Ca and Mg. Moreover, a certain amount of Pb was also detected in whole plants of three vegetables. The enrichment characteristics of four elements across different parts of three vegetables were specific. In that, the element K was preferentially accumulated in stem of thistle and patchouli and leaf of fennel. By contrast, the Ca and Mg were preferentially accumulated in leaves of thistle, patchouli and fennel. In daily life, people can choose vegetables according to their different requirements based on the different trace elements and mineral elements in different vegetables to keep balance of trace elements in body and keep health.

0 引言

随着人们对食品营养安全的日益重视,了解蔬菜矿物质元素含量及其种植土壤中是否存在重金属污染显得十分重要。

荆芥(*Nepeta cataria* L.),原名假苏,土名姜芥,属唇形科植物,其干燥茎叶和花穗可入药,具有发汗、解热等功效,是中华常用草药之一。此外,荆芥因含有特殊的芳香气味,也可作为烹饪原料,是夏季绿叶蔬菜绝佳的调味品,不仅味道鲜美,还具有防暑、开胃健脾、抗菌抗炎等作用^[1-2]。

藿香(*Agastache rugosa*),别名排草香、大叶薄荷、山薄荷等,属唇形科藿香属芳香草本植物,是我国传统的药食同源植物,在全国各地广泛分布。藿香具有芳香化湿、祛暑解表、和中止呕等功效,可全草入药,食用价值也较高。由于藿香气味清爽甘甜,用其制作的菜肴风味独特,成为近几年在烹饪行业用得较多的中草药调味品之一^[3-6]。

小茴香(*Foeniculum vulgare*),别名茴香、甜茴香等,属伞形科茴香属,多年生草本植物,在我国各地区均有栽培。小茴香具有特殊的香味,其种子和挥发油是重要的调味香料,可直接用于烹调和制作调味品。小茴香的嫩茎叶也是一种芳香性蔬菜,可直接食用,在我国主要用于馅食^[7]。小茴香是我国卫生部于2002年公布的《关于进一步规范保健食品原料管理的通知》中规定的药食同源植物。作为中药,小茴香具有

明目健脑、消咳止喘、缓解胃病和肾病等重要的药理作用^[8]。

以上3种调味品蔬菜都是药食同源的常见植物,其中药作用的发挥主要依赖于多种活性成分的协同作用,而矿物质元素作为中药归经和药性物质基础的组成部分,也是该调味品蔬菜发挥药效的重要物质基础之一^[9]。矿物质元素与人体健康关系密切,摄入过量或不足都会使机体产生不同程度的生理异常甚至引发疾病^[10]。在人体内,钾元素(K)能够维持细胞的内外渗透平衡和神经细胞膜的生物兴奋性,具有信息传递的作用^[11];钙元素(Ca)除作为骨质的主要成分外,还能够降低毛细血管壁的通透性,有抗炎消肿、抗组织胺作用;镁元素(Mg)是体内重要的电解质,在细胞外液中的含量仅次于K,广泛参与蛋白质合成和能量代谢,是许多酶的活化因子,还是神经细胞中含量最多的矿物质元素,能保证神经机能正常运行^[12];而重金属中污染环境最普遍的元素之一铅(Pb)^[13],在人体内不能被降解,容易蓄积,从而使蛋白质变性,酶失去活性,对组织细胞造成结构和功能上的损害。

鉴于此,本文选取相同生长环境条件下的荆芥、藿香和小茴香3种药食同源的调味品蔬菜,以微波处理样品,采用火焰原子吸收光谱法对其茎、叶中的K, Ca, Mg 3种矿物质元素含量和重金属元素Pb含量进行比较分析,以期考察药食同源蔬菜中矿物质和重金属元素的富集特性,并为安全营养药食同源蔬菜的筛选和日常

生活中合理的膳食选择提供理论指导。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料与试剂

实验材料:荆芥、藿香、小茴香,均采自驻马店市自耕土地。

主要试剂:浓 HNO_3 (GR), 烟台市双双化工有限公司产; K, Ca, Mg, Pb 元素标准储备溶液 ($1000 \mu\text{g}/\text{mL}$), 北京中冶标准样品有限公司产; $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, CsCl, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司产。

1.2 实验仪器与设备

DHG-9145A 型电热恒温鼓风干燥箱, 上海一恒科学仪器公司产; CP214 型电子天平, 奥豪斯仪器(上海)有限公司产; Speed Wave MWS-3 型微波消解仪, 德国 Berghof 公司产; AA240FS 型和 AA240Z 型原子吸收光谱仪, Pb 空心阴极灯, 美国瓦里安公司产; K, Ca, Mg 空心阴极灯, 威格拉斯仪器(北京)有限公司产。实验所用玻璃仪器均用体积分数为 10% 的 HNO_3 溶液浸泡 24 h, 并用去离子水清洗干净后烘干备用。

1.3 实验方法

1.3.1 样品前处理 将采集于相同生长环境条件下的新鲜荆芥、藿香、小茴香, 分别用不锈钢剪刀分成茎、叶两部分, 依次用自来水、蒸馏水和去离子水冲洗干净, 自然晾晒后置于 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中烘干, 再用研钵粉碎, 过 100 目筛子, 最后将过筛样品装入塑料保鲜袋中备用。

蔬菜中的矿物质元素与有害重金属元素主要以有机物的状态存在, 为准确测定其含量, 需将有机态金属离子消解为无机态金属离子。样品的消解方法通常有干法消解、湿法消解和微波消解^[14-15]。微波消解法是近年来兴起的样品前处理方法, 因其是在封闭环境下完成消解的, 故能同时克服干法消解易造成元素损失和湿法

消解易带入污染物的缺点。此外, 样品在高温、高压同时作用下, 消解速度大幅度提高, 被广泛应用于生物^[16]、食品^[15]等领域。因此本实验选取微波消解法对样品进行前处理。

1.3.2 微波消解程序的选择 称取荆芥叶 0.2036 g , 荆芥茎 0.2002 g , 藿香叶 0.2045 g , 藿香茎 0.2005 g , 小茴香叶 0.2002 g , 小茴香茎 0.2008 g , 分别置于消解罐中, 加入 6 mL 浓 HNO_3 , 过夜。次日将经过夜反应的消解罐置于微波消解仪中, 在优化后的消解条件(见表 1)下进行样品消解处理。将得到的澄清透明消解液转移至 25 mL 容量瓶中, 用去离子水定容至刻度, 同时做空白试剂, 置于 $4 \text{ }^\circ\text{C}$ 冰箱中保存, 待测。

1.3.3 蔬菜样品中的 4 种元素含量测定的最佳工作条件 采用火焰原子吸收光谱法测定蔬菜样品中的 K, Ca, Mg 和 Pb 含量, 4 种元素测定的最佳工作条件见表 2。

1.3.4 4 种元素标准系列溶液的配制 质量浓度为 $100 \mu\text{g}/\text{mL}$ 的 K, Ca, Mg, Pb 标准储备液的配制: 准确移取 5.0 mL 各元素标准溶液 ($1000 \mu\text{g}/\text{mL}$) 置于 50 mL 容量瓶中, 用体积分

表 1 3 种蔬菜样品优化后的消解程序

Table 1 The optimized digestion procedures of three vegetable samples

步骤	温度/ $^\circ\text{C}$	升温速率/ $(^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$	保持时间/ min
1	150	5	10
2	190	5	15
3	100	1	10
4	100	1	10

表 2 4 种元素测定的最佳工作条件

Table 2 The optimized working conditions for the determination of four elements

元素	波长/ nm	狭缝宽 度/ nm	灯电 流/ mA	空气流 量/ $(\text{L} \cdot \text{min}^{-1})$	乙炔流 量/ $(\text{L} \cdot \text{min}^{-1})$	氘灯扣 除背景
K	766.5	1.0	2.0	13.5	2.0	关
Ca	422.7	0.5	3.0	13.5	2.0	关
Mg	285.2	0.2	2.0	13.5	2.0	开
Pb	217.0	1.0	10.0	13.5	2.0	开

数为1%的HNO₃定容至刻度线,摇匀,待用.

分别取上述4种元素的标准储备液(100 μg/mL)配制各元素的标准系列溶液.其中,Ca和Mg的标准系列溶液中要加入释放剂La(NO₃)₃溶液,并使其最终质量浓度为6.65 g/L;K的标准系列溶液中要加入抑制K电离的抑制电离剂CsCl,并使其最终质量浓度为3 g/L.4种元素标准系列溶液的具体配制见表3.

1.4 加标回收试验和精密度考察

选择将测定过程中干扰因素多、灵敏度低的Ca作为加标元素进行实验,研究所测样品的加标回收情况,以进一步验证测定结果的准确性.取1.3.2制备的6种消解液各5 mL,分别加入一定质量浓度的Ca标准溶液,按照表2所示的仪器工作条件,测定加标后各样品中Ca的含量,加标公式^[17]如下:

$$R = C_2V_2 - C_1V_1 / C_0V_0$$

式中,R为回收率/%,C₂为加标后测得质量浓度/(mg·L⁻¹),V₂为加标后样品体积/mL,C₁为加标前(第1次)测得质量浓度/(mg·L⁻¹),V₁为加标前样品体积/mL,C₀为加入Ca标准溶液后的质量浓度/(mg·L⁻¹),V₀为加入Ca标准溶液后的体积/mL.

2 结果与分析

2.1 样品中4种元素含量的分析

2.1.1 4种元素的线性回归方程与线性相关系数 在最佳的测定条件下,采用火焰原子吸收法对4种元素的标准系列溶液进行测定,得到各元素的线性回归方程和线性相关系数,如

表3 4种元素的标准系列溶液的配制

Table 3 Preparation of serial standard

solutions for four elements					mg/L
元素	溶液1	溶液2	溶液3	溶液4	溶液5
K	0.4	0.8	1.6	2.4	3.2
Ca	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
Mg	0.4	0.8	1.6	2.0	2.4
Pb	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0

表4所示.由表4可知,在4种元素的标准系列溶液浓度范围内,所得线性回归方程的相关系数在0.990 4~0.999 5之间,表明此方法稳定性较好.

2.1.2 样品中各元素含量的测定结果与分析

3种蔬菜全株样品、茎和叶中4种元素的含量如图1和图2所示.

1)由图1可知,K,Ca,Mg在3种蔬菜中的含量均较为丰富,同时在样品中也检测出一定量的重金属元素Pb.4种元素在测定的3种蔬菜样品中的含量高低分别为:荆芥中K>Mg>Ca>Pb,藿香中K>Ca>Mg>Pb,小茴香中K>Ca>Mg>Pb.

2)由图2可知,3种蔬菜的茎、叶对同种元素的富集特性不同,荆芥和藿香茎中K含量远高于其在叶中的含量,约是叶中含量的3倍;而小茴香叶中K元素含量约是其在茎中含量的2倍,

表4 4种元素的线性回归方程与线性相关系数

Table 4 Regression equation and correlation coefficient of four elements

元素	线性回归方程	相关系数 R
K	y=0.351 7x+0.049 7	0.997 6
Ca	y=0.058 4x+0.016 0	0.999 5
Mg	y=0.506 1x+0.025 2	0.990 4
Pb	y=0.054 3x+0.009 1	0.993 2

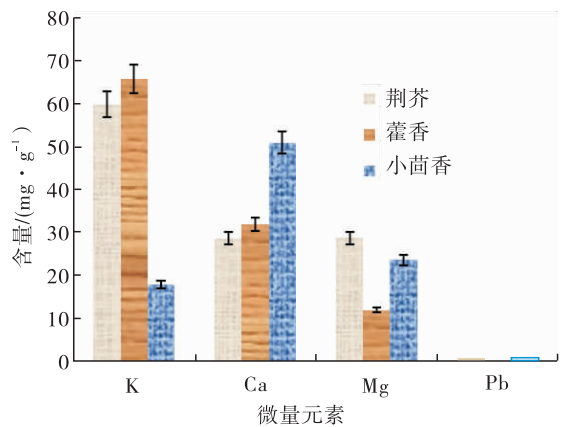


图1 4种元素在3种蔬菜全株样品中的含量

Fig.1 The contents of four elements

in whole plants of three vegetables

这可能是由于土壤中 K 在不同植物中的迁移速度不同所致. Ca 在 3 种蔬菜叶中的含量均高于其在茎中的含量,荆芥叶中 Ca 含量是在茎中含量的 7 倍;藿香叶中的 Ca 含量是其在茎中含量的 1.6 倍;小茴香叶中 Ca 含量是其在茎中含量的 2.8 倍. Mg 在 3 种蔬菜叶中的含量均高于其在茎中的含量,说明 Mg 元素主要富集在光合作用强的叶部位,由此看出,蔬菜中的 Mg 不仅来自土壤中 Mg 元素的迁移,还与植物的光合作用有关. 叶中含有大量的叶绿素,而 Mg 是叶绿素的主要成分. Pb 主要富集在荆芥和藿香的茎中,含量分别为 $0.15 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.094 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 在小茴香茎中检测到 Pb,而小茴香叶中 Pb 的含量高达 $0.482 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 参考 GB 2762—2005 的有关规定^[18],球茎和叶类蔬

菜中的有害重金属元素指标: Pb 含量 $\leq 0.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. 由此看出,在所测的 3 种蔬菜中,小茴香叶中 Pb 含量超出了国家规定的卫生标准,表明蔬菜的生长已受到土壤和空气等环境介质的污染. 从所测得的 3 种蔬菜中 Pb 的含量来看,相同生长环境条件下,小茴香具有较强的富集 Pb 的能力,其中叶子是 Pb 元素的主要富集部位. 这可能是小茴香生长过程中,土壤中 Pb 较易迁移到小茴香叶中,也可能是小茴香叶较容易从污染的空气中吸收并富集 Pb 的缘故.

元素进入植物的主要途径有两种:一是被植物根部吸收;二是被植物的叶面吸收. 蔬菜是最易吸收重金属元素的农作物,蔬菜中的重金属含量超标主要是空气、土壤污染所致^[19].

2.2 加标回收实验和精密度实验结果

样品中 Ca 元素的加标回收率和测定的精密度如表 5 所示. 由表 5 可知,各样品的 Ca 回收率在 86% ~ 119% 之间,精密度在 0.1% ~ 1.0% 之间,表明本实验方法精密度较好,准确性较高.

2.3 样品测定的干扰因素与消除方法

因 K 在空气-乙炔火焰中易电离,测定时在 K 标准溶液与样品溶液中均需加入比 K 更易电离的 Cs^+ 溶液,以有效抑制 K 的电离. 本实验结果表明,在标准溶液和样品中加入 3 g/L CsCl 溶液可大大提高测定的灵敏度.

Ca, Mg 在空气-乙炔火焰中测定有干扰产

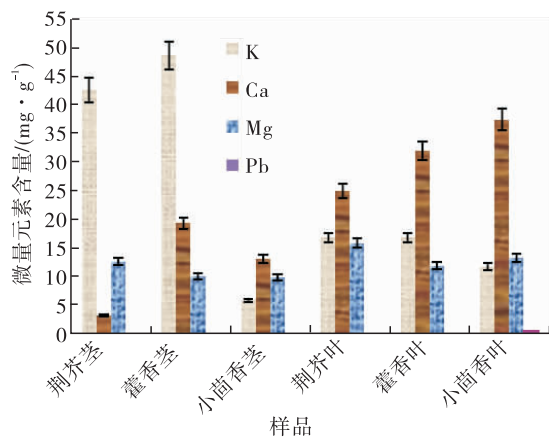


图 2 4 种元素在 3 种蔬菜不同部位中的含量

Fig. 2 The contents of four elements in different parts of three vegetables

表 5 样品中 Ca 元素的加标回收率和测定精密度

Table 5 The recovery and precision of Ca element in sample

样品	质量浓度 /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	加标质量浓度 /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	加标体积 /mL	加标测定值 /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收率 R /%	精密度 /%
荆芥茎	1.755 6	1	0.1	1.744 5	119	0.1
荆芥叶	3.088 5	10	0.1	3.118 1	86	0.2
藿香茎	3.690 0	5	0.1	3.711 8	96	0.2
藿香叶	2.243 7	2	0.1	2.242 8	110	1.0
小茴香茎	2.470 8	2	0.1	2.463 5	105	0.2
小茴香叶	3.296 0	2	0.1	3.266 7	90	0.4

生,这种干扰需在溶液中加入释放剂来消除.该实验在系列标准溶液和样品中均加入 6.65 g/L 硝酸镧溶液作为释放剂,以满足测定的要求.

未见 Pb 在空气-乙炔火焰中有关阳离子干扰的报道,在波长 217.0 nm 下,非特征吸收较强.本实验采用扣除背景方法以消除相应的干扰.

3 结论

本文采用火焰原子吸收光谱法对相同生长环境条件下 3 种蔬菜荆芥、藿香、小茴香中 4 种金属元素 K, Ca, Mg, Pb 的含量进行测定,比较 4 种元素分别在 3 种蔬菜全株、茎和叶中的富集特性.结果表明, K, Ca, Mg 含量在 3 种蔬菜全株中的含量均较为丰富,但同时也检测到一定含量的重金属元素 Pb. 各种重金属元素在蔬菜不同生长部位的富集量有一定的差异,反映出这些元素在不同植物体内的代谢和迁移能力不同.其中, K 较易富集在荆芥茎、藿香茎和小茴香叶中, Ca 和 Mg 较易富集在 3 种蔬菜叶中. 3 种蔬菜中都含有一定量的重金属元素 Pb, 其中小茴香叶中的 Pb 含量已超过了国家规定的卫生标准,应引起注意.

本文研究结果显示,生长环境条件相同的不同植物,其微量元素种类和含量均有较大差别,这为研究蔬菜中微量元素与生长环境之间的关系,进而促进其合理食用和药用,指导人们健康饮食提供了理论参考.在日常生活中,人们可以根据不同蔬菜所含微量元素、矿物质的不同,针对自身的需求进行选择,保持微量元素在体内的平衡,促进身体健康.

参考文献:

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典[M]. 北京:化学工业出版社,2005:148.
- [2] 李军晖,曾南,沈映君. 荆芥的药理作用[J]. 四川生理科学杂志,2004,26(3):133.
- [3] 张秋菊. 藿香资源的开发利用[J]. 人参研究, 2004(3):10.
- [4] 胡伟建,马西英. 长白山膳药兼用的唇形科山野菜[J]. 中国种业,2001,5:30.
- [5] 徐明,孙宝俊,刘娥. 藿香栽培与采摘实用技术[J]. 辽宁农业科学,2000(4):49.
- [6] 张静晨,王玉华,朴春红,等. 藿香在食品中的应用及前景展望[J]. 食品研究与开发, 2016,37(6):209.
- [7] 张禄捷,刘韬,李荣,等. 天然调味香料小茴香挥发油的研究进展[J]. 中国调味品,2015,40(30):117.
- [8] 陈燕芹,刘红. 微波辅助消解 ICP-AES 法测定小茴香中 20 种元素[J]. 化学研究与应用, 2014,26(1):149.
- [9] 冯洁,王冬梅,周今帆,等. 中药两面针不同入药部位金属元素的含量测定[J]. 药物分析杂质,2011,31(12):2232.
- [10] 孟君,聂钰红,王培. 十香菜中微量元素含量研究[J]. 轻工学报,2017,32(2):1.
- [11] 简在友,孟丽,许桂芳,等. 红花对土壤矿质元素的吸收和积累[J]. 广西植物,2014,34(4):557.
- [12] 张剑,房少新,高真贞. 冬虫夏草中 8 种矿物元素含量分析[J]. 广东微量元素科学,2007,14(8):32.
- [13] 房娟,楼崇,陈光才,等. 苏柳 172 和垂柳对 Pb 的吸收动力学特性及有机酸的影响[J]. 环境化学,2011,30(6):1569.
- [14] ORHAN A, ADALET T, ALI R T, et al. Comparison of wet and microwave digestion methods for the determination of copper, iron and zinc in some food samples by FAAS [J]. Food Analytical Methods, 2016,11(9):3201.
- [15] GERGELY B, ATTILA M. Comparison of different methods used for phosphorus determination in aquatic organisms [J]. Hydrobiologia, 2015, 758(1):235.



引用格式:许春平,曲利利,姜宇,等.微紫青霉果胶酶降解再造烟叶高浓混合浆中果胶的研究[J].轻工学报,2019,34(1):27-35.

中图分类号:TS41 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2019.01.004

文章编号:2096-1553(2019)01-0027-09

微紫青霉果胶酶降解再造烟叶 高浓混合浆中果胶的研究

Study on the pectin from high-concentrated mixed slurry of reconstituted tobacco degraded by pectinase of *Penicillium janthinellum*

许春平¹,曲利利¹,姜宇¹,马宇平²,孙斯文¹,王宣静¹,
熊亚妹¹,王小飞³,郝辉^{1,2}

XU Chunping¹, QU Lili¹, JIANG Yu¹, MA Yuping², SUN Siwen¹, WANG Xuanjing¹,
XIONG Yamei¹, WANG Xiaofei³, HAO Hui^{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. 河南中烟工业有限责任公司 技术中心,河南 郑州 450002;
3. 河南卷烟工业烟草薄片有限公司,河南 许昌 461100

1. College of Food and Biology Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;

2. Technical Center, China Tobacco He'nan Industrial Co., Ltd., Zhengzhou 450002, China;

3. He'nan Cigarette Industry Tobacco Sheet Co., Ltd., Xuchang 461100, China

关键词:
微紫青霉;果胶酶;再
造烟叶;果胶降解率

Key words:
Penicillium
janthinellum;
pectinase; reconstituted
tobacco; pectin
degradation rate

摘要:为降低再造烟叶中的果胶含量,采用单因素试验和正交试验对微紫青霉产果胶酶降解果胶的工艺条件进行优化,分析了酶解前后样品的热裂解产物,并将酶解后样品抄造制丝添加至卷烟中进行感官评价,结果表明:微紫青霉产果胶酶降解果胶的最佳反应条件为酶活力 3000 U/mL,高浓混合浆干重与粗酶液体积的料液比 1:1,反应温度 50 ℃,处理时间 3 h. 在此条件下果胶降解率达到最大,为 28.63%,相对分子量由 341 kDa 减小到 55 kDa. 酶解后样品裂解产物的组成和含量发生明显变化,除醇类物质外,其他香味物质酚类、醛酮类、酯类、杂环类减少. 将酶解后的样品抄造制丝添加于卷烟中,香气质丰满细腻,透发性、甜润感增强,刺激性减小,余味纯净舒适,吸食品质得以改善,但劲头略有不足.

收稿日期:2017-12-25;修回日期:2018-11-01

基金项目:国家自然科学基金联合基金项目(U1604176);河南中烟有限责任公司对外合作项目(HN2Y102014012)

作者简介:许春平(1977—),男,河南省焦作市人,郑州轻工业大学教授,博士,主要研究方向为烟草工程.

通信作者:郝辉(1979—),男,河南省许昌市人,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.

Abstract: In order to reduce the content of pectin in reconstituted tobacco, the degradation process of pectin by pectinase of *Penicillium janthinellum* was optimized by single factor method and orthogonal design. Then the pyrolysis products of samples prior to and after enzymatic hydrolysis were analyzed. Moreover, the enzymatic hydrolysis samples were added to the cigarette for sensory evaluation. The results showed that the optimum conditions for pectin degradation by pectinase of *penicillum janthinellum* were as follows: enzyme activity 3000 U/mL, the ratio of liquid to solid 1 : 1, reaction temperature 50 °C, treatment time 3 h. Under this condition, the degradation rate of pectin reached 28.63%. After enzymolysis, the molecular weight of pectin reduced from 341 kDa to 55 kDa. The composition and content of pyrolysis products changed obviously. Besides alcohols substance, other flavor components decreased such as phenols, aldehydes and ketones, esters and heterocyclic. When the enzymatic hydrolysis samples were added to the cigarette, the aroma of cigarette sucking was rich and delicate, the penetration and sweetness increased, the irritation decreased and the after-taste was pure and comfortable, thereby improving the quality of cigarette sucking with slightly weak strength.

0 引言

果胶是构成烟草细胞壁的主要物质之一,在烟草中的含量约占 5% ~ 13% (若无特指,百分数均为质量分数),它是以半乳糖醛酸为主链,并连接着 2 - 吡喃型鼠李糖基的复合多糖类物质^[1-3]. 这类物质在热解时会产生甲醇,并进一步氧化为甲醛、甲酸等,这些氧化产物会增加烟草燃吸时的刺激性,对烟草的内在品质和安全性产生不利影响^[4-6],对人体有害. 因此,适当降低烟叶中果胶的含量,对于提升烟叶品质、降低卷烟危害,具有重要的意义.

烟草果胶降解通常采用生物酶解方法. 施林燕^[7]通过对烟梗丝施加复合酶,使烟梗丝中的果胶含量降低 13.08%. 于建军等^[8]研究发现,对烟叶施加果胶酶后会使烟草香气物质含量增加 29.94%,可能是由于施加果胶酶后使烟叶中总糖含量增加所致. 于兴伟等^[9]采用固态发酵法用黑曲霉处理烟梗,发现烟草中果胶含量也明显降低. 马东萍等^[10]选用复合中性纤维素酶、酸性蛋白酶、复合果胶酶和中性脂肪酶配制成一种改性添加剂,这种改性添加剂可对烟梗中果胶、蛋白质等大分子化合物进行有效的生物降解和转化,从而改善萃取液中的致香物质. 柏婷^[11]利用生物酶解技术和化学技术对

果胶进行降解. 结果表明,当果胶酶质量分数为 0.5% 时,烟草中果胶含量由 18.61% 降低至 9.52%,且再造烟叶烟香较浓,刺激性明显下降,感官品质也得到明显改善. 然而,利用微紫青霉生产果胶酶并将其应用于烟草果胶降解的报道则相对较少^[12-14]. 鉴于此,本研究拟采用从烟田土壤中分离出的微紫青霉 (*Penicillium janthinellum*) sw09 菌株,根据该菌株高产果胶酶的特性,利用其粗酶液对造纸法再造烟叶混合浆料进行果胶降解处理,并进一步开展化学分析和感官质量评价,以期对烟叶品质提升和卷烟危害成分降低研究提供参考和借鉴.

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

供试材料:配方烟丝,河南中烟工业有限责任公司提供;高浓混合浆,取自河南烟草工业薄片有限公司工艺生产线;果胶酶为由郑州轻工业大学食品科学与工程学院实验室筛选的微紫青霉 sw09 产出的粗果胶酶液,即发酵上清液.

试剂:3,5 - 二硝基水杨酸 (DNS),天津市光复精细化工研究所产;果胶标准品 (酯化度 67% ~ 70%), Sigma-Aldrich 公司产;D - (+) - 半乳糖醛酸一水化合物标准品 (纯度 97%) 和 0.15% 的咪唑溶液,天津市光复精细化工研究所产.

仪器: ATY124 型电子分析天平, 日本岛津公司产; Ultra3400 型紫外分光光度计, 北京普源精电科技有限公司产; HH-2 型电热恒温水浴锅, 北京科伟永兴仪器有限公司产; Agilent6890/5973 型气质联用仪, 安捷伦科技有限公司产; CDSPYROPROBE2000 裂解仪, 上海光谱仪器有限公司产。

1.2 实验方法

1.2.1 微紫青霉产果胶酶粗酶液的获取 将活化后的微紫青霉 sw09 接种至发酵培养基(质量浓度分别为葡萄糖 50 g/L, 酵母浸粉 3 g/L, KH_2PO_4 1 g/L, 果胶 2 g/L, pH = 5)^[15]。发酵条件为: 5 L 发酵罐培养, 搅拌速度 150 r/min, 通气量 2 V/(V · min), 发酵温度 32 °C, 初始 pH = 5, 发酵时间 72 h。待发酵结束后, 将发酵液离心取上清液, 即为果胶酶粗酶液^[16]。

1.2.2 微紫青霉产果胶酶粗酶液降解混合浆中果胶单因素试验 酶活的定义为: 在 45 °C, pH = 5 条件下, 1.0 mL 酶液每 min 分解果胶产生 1.0 μg 的 D-半乳糖醛酸, 即为一个酶活单位(1 U/mL)。通过单因素试验研究不同酶活力、酶解时间和反应温度条件下, 微紫青霉产果胶酶粗酶液对混合浆中果胶含量的降解情况。

1.2.2.1 不同酶活力的粗酶液降解果胶能力的试验^[17] 将不同酶活力的粗酶液(14 000 U/mL, 6000 U/mL, 3000 U/mL, 1000 U/mL, 700 U/mL 和 450 U/mL), 以料液比(m (混合浆干重/g) : V (粗酶液体积/mL), 下同)为 1 : 3 的比例均匀喷施于 10 g 混合浆上, 在 50 °C 下酶解 2.0 h。待酶解结束后, 置于 70 °C 烘箱中使酶灭活, 测定各处理组样品果胶含量, 每组试验重复 3 次。

1.2.2.2 不同酶解时间下粗酶液降解果胶能力的试验 将酶活力为 14 000 U/mL 的粗酶液, 以料液比 1 : 3, 均匀喷施于 10 g 混合浆上, 在 50 °C 下分别酶解 0.5 h, 1.0 h, 1.5 h, 2.0 h,

2.5 h 和 3.0 h。待酶解结束后, 置于 70 °C 烘箱中使酶灭活, 测定各处理组样品果胶含量, 每组试验重复 3 次。

1.2.2.3 不同料液比降解果胶能力的试验

将酶活力为 14 000 U/mL 的粗酶液, 以不同料液比(1 : 1, 1 : 3, 1 : 5, 1 : 7 和 1 : 9)均匀喷施于 10 g 混合浆上, 在 50 °C 下酶解 2.0 h。待酶解结束后, 置于 70 °C 烘箱中使酶灭活, 测定各处理组样品果胶含量, 每组试验重复 3 次。

1.2.2.4 不同反应温度下粗酶液降解果胶能力的试验

将酶活力为 14 000 U/mL 的粗酶液, 以料液比 1 : 3, 均匀喷施于 10 g 混合浆上, 分别在 30 °C, 35 °C, 40 °C, 45 °C, 50 °C 和 55 °C 条件下酶解 2.0 h。待酶解结束后, 置于 70 °C 烘箱中使酶灭活, 测定各处理组样品果胶含量, 每组试验重复 3 次。

1.2.3 正交试验设计 根据单因素试验结果设计正交试验, 以果胶降解率为优化目标, 对酶活力、酶解时间、料液比、反应温度等果胶降解条件进行优化。

1.3 测定方法

1.3.1 果胶含量测定方法 分别称取 5 g(精确至 0.001 g)经果胶酶处理前后的样品进行粉碎, 过 250 目筛。然后参考刘玉佳等^[18]的方法对样品中的果胶含量进行定量分析。

根据咔唑比色法测定果胶含量, 以 D-(+)-半乳糖醛酸一水化合物为标准品。首先移取 1 mL 待测液于装有 6 mL 浓 H_2SO_4 的试管, 摇匀。在 85 °C 水浴条件下加热 15 min。待试管冷却后, 加入 0.3 mL 0.15% 的咔唑无水乙醇溶液, 摇匀, 暗置 30 min 后在 530 nm 下测吸光度值。根据咔唑比色法标准曲线和下列公式, 计算待测液中果胶含量^[19]。

$$\text{果胶含量} = C \times V \times K \times 100 / (W \times 10^6)$$

式中, C 为对照标准曲线求得的果胶提取稀释液的果胶含量/($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-1}$), V 为果胶提取液原

液体积/ mL , K 为果胶提取液稀释倍数, W 为样品质量/ g , 10^6 为质量单位换算系数。

实验组和对照组果胶含量的测定按照上述方法进行, 果胶降解率的计算公式如下:

$$E_i = (C_0 - C_i) / C_0 \times 100\%$$

式中, E_i 为果胶的降解率/ $\%$, C_0 为空白对照样中果胶水解生成的半乳糖醛酸的质量浓度/ $(\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1})$, C_i 为加酶处理的样品中果胶水解生成的半乳糖醛酸的质量浓度/ $(\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1})$ [13]。

1.3.2 果胶相对分子量的测定 在 1.3.1 中总果胶提取液中加入质量浓度为 0.1 g/mL 的活性炭进行脱色, 脱色完成后离心提取上清液进行旋蒸, 待旋蒸至原体积 $1/5$ 后加入 1.5 倍体积的无水乙醇用于沉淀果胶, 静置、离心得到果胶粗品后再复溶以 Sevage 法 [18] 除蛋白, 再经醇沉、离心、冷冻干燥得到果胶粉末。

用浓度为 0.2 mol/mL 的 NaCl 缓冲液平衡 Sepharose CL-6B 凝胶柱, 每 5 min 收集一管洗脱液, 洗脱速度为 1.5 mL/min 。用 2 mL 质量浓度为 5 mg/mL 的标准葡聚糖 ($T-150, T-70, T-40, T-10$) 分别上样, 采用苯酚-硫酸法 [20] 在波长 490 nm 处跟踪显色, 峰值处为洗脱体积 V_e , 标准糖的分配系数 $K_{av} = (V_e - V_0) / (V_t - V_0)$, 其中 V_t 为柱床体积/ mL , V_0 为外水体积/ mL 。以 K_{av} 为横坐标, 葡聚糖标准品分子量的对数 ($\log M$) 为纵坐标绘制标准曲线。在相同条件下测定酶解前后果胶的 V_e/mL , 根据标准曲线计算其相对分子量。

1.3.3 热裂解产物的测定 称取一定量酶解前后的样品置于裂解装置中, 对裂解产物进行重复测定。裂解条件参考郝辉等 [13] 的方法。试验重复 3 次, 结果取平均值。

1.4 感官评价

在正交试验得到的最佳酶解条件下, 对高浓混合浆进行酶解, 然后抄造切丝, 按烟丝重量

15% 的比例与配方烟丝均匀混合后上机卷制。酶解处理后的样品作为试验组, $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 煮沸灭活酶液处理后的样品作为对照组, 蒸馏水处理后的样品作为空白组。

按照标准要求 [21], 将处理前后的烟丝进行卷制, 然后在 $(22 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$, $(60 \pm 5)\%$ 相对湿度的恒温恒湿箱中平衡 48 h 后进行感官评价。

2 结果与分析

2.1 果胶酶解的单因素试验结果

图 1 为酶活力、酶解时间、料液比和反应温度对果胶降解率的影响。由图 1 可以看出, 随着酶活力的减小, 样品中果胶的降解率呈现逐渐减小的趋势。当酶活力达到 3000 U/mL 后, 进一步增加酶活力对样品果胶的降解率无明显影响。因此选择酶活力为 14000 U/mL , 6000 U/mL , 3000 U/mL 的粗酶液作为正交试验设计中酶活力的 3 个水平。果胶的降解率随酶解时间的延长而增大。当酶解时间增加到 2.5 h 时, 样品中果胶的降解率达到最大值, 接近 28% 。因此选择酶解时间 2.0 h , 2.5 h 和 3.0 h 作为正交试验设计中酶解时间的 3 个水平。料液比对样品中果胶的降解率的影响不大, 因此选择料液比 $1:1, 1:3, 1:5$ 作为正交试验设计中料液比的 3 个水平。随反应温度的升高, 样品中果胶的降解率呈现先增大后减小的趋势。当反应温度为 $45 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 果胶的降解率达到最大值, 接近 28% 。因此选择温度 $40 \text{ }^\circ\text{C}$, $45 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 作为正交试验设计中反应温度的 3 个水平。

2.2 正交试验优化结果

根据以上单因素试验结果, 选取酶活力 (A), 料液比 (B), 酶解温度 (C), 反应时间 (D) 4 种因素设计 $L_9(3^4)$ 的正交试验方案, 试验结果和方差分析结果分别见表 1 和表 2。

对表 1 中极差 R 值大小进行比较可知, 各个因素对降解率的影响由大到小依次为: 反应

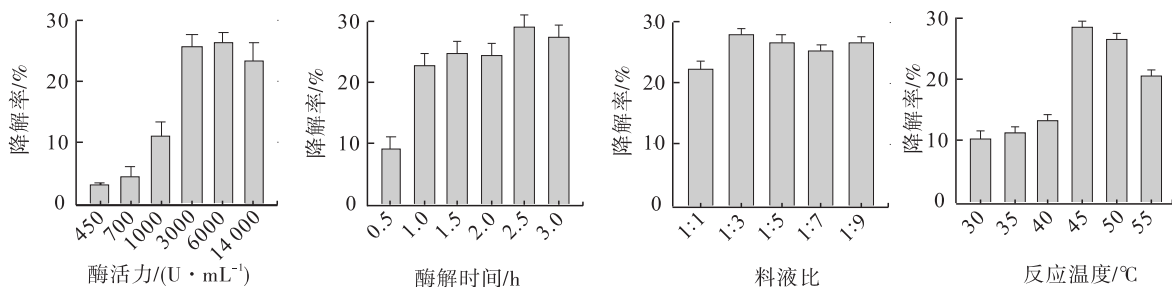


图1 酶活力、酶解时间、料液比和反应温度对果胶降解的影响

Fig. 1 Effect of enzymatic activity, hydrolysis time, solid-liquid ratio and reaction temperature on pectin degradation

表1 微紫青霉果胶酶降解高浓混合浆中果胶的正交试验结果

Table 1 Orthogonal test results of pectin degradation in high-concentrated mixed slurry by pectinase of *P. janthinellum*

试验号	A (U · mL ⁻¹)	B	C/℃	D/h	果胶降解率/%
1	14 000	1 : 1	40	2.0	18.12 ± 0.58
2	14 000	1 : 3	45	2.5	15.26 ± 1.78
3	14 000	1 : 5	50	3.0	28.40 ± 2.62
4	6000	1 : 1	45	3.0	27.50 ± 3.52
5	6000	1 : 3	50	2.0	25.58 ± 1.53
6	6000	1 : 5	40	2.5	12.90 ± 4.45
7	3000	1 : 1	50	2.5	26.24 ± 1.25
8	3000	1 : 3	40	3.0	27.34 ± 0.99
9	3000	1 : 5	45	2.0	19.49 ± 2.56
R	3.73	3.66	7.32	9.65	
较优水平	A ₃	B ₁	C ₃	D ₃	
主次因素		D > C > A > B			

A₃B₁C₃D₃. 在该最优组合条件下进行验证,果胶的降解率达到最大 28.63%. 杨慧芳^[22]以酶活力 1 467.29 U/mL 的青霉 JXY-17 发酵粗酶液在 50 ℃ 条件下酶解烟梗 12 h, 果胶质降低 29.38%. 与其结果相比,本研究的酶活力更高,降解效果相似,但酶解时间大大缩短,更适用于工业生产. 施林燕^[7]以工业复合酶酶解烟梗丝 4 h,果胶降解 13.08%. 与其结果相比,本研究的降解效果大大提升.

从表 2 可以看出,反应温度和反应时间的 *F* 值均大于 $F_{0.01}(2, 18) = 6.01$, 说明反应温度和反应时间对果胶的降解率影响极显著;酶活力和料液比的 *F* 值均大于 $F_{0.05}(2, 18) = 3.55$, 但小于 $F_{0.01}(2, 18) = 6.01$, 说明酶活力和料液比对果胶的降解率影响显著.

2.3 相对分子量的测定结果

以分配系数(K_{av})为横坐标、葡聚糖标准品分子量的对数($\log M$)为纵坐标作标准曲线,结果如图 2 所示. 其线性回归方程为

时间 > 反应温度 > 酶活力 > 料液比. 其中酶活力以 3000 U/mL 为最优,料液比以 1 : 1 为最优,酶解温度以 50 ℃ 为最优,反应时间以 3.0 h 为最优,4种因素对果胶降解率的最优组合为

表2 方差分析结果

Table 2 Results of variance analysis

变异来源	平方和	自由度	均方	<i>F</i> 值	F_{α}	显著性
A	65.84	2	32.92	5.83	$F_{0.05}(2, 18) = 3.55$	*
B	60.36	2	30.18	5.34		*
C	275.17	2	137.59	24.35	$F_{0.01}(2, 18) = 6.01$	**
D	426.21	2	213.11	37.72		**
误差	101.63	18	5.65			
总和	929.22	26				

$$y = -5.4858x + 6.5379 \quad R^2 = 0.9937$$

由此计算得出的高浓混合浆中果胶相对分子量为 341 kDa, 经果胶酶处理后样品中果胶的平均相对分子量明显降低至 55 kDa, 说明经微紫青霉果胶酶处理后, 样品中果胶大分子得到有效降解。

2.4 样品酶处理前后热裂解产物分析

实验选择 300 °C、600 °C 和 900 °C 共 3 个温度对高浓混合浆酶解前后的热裂解产物进行裂解分析。结果发现, 在裂解温度为 600 °C 时裂解物质最多, 裂解效果最好, 因此本实验仅列出热裂解温度为 600 °C 的结果。根据官能团不同, 将检测出的化合物分为 7 类, 分析结果见表 3。

从表 3 可以看出, 与原样品相比, 混合浆经酶解后香气组分和含量均发生了变化。其中, 18 种酚类物质总量由 7.10% 减少到 0.63%, 以苯酚、邻甲酚、对甲酚的减少最为明显, 酚类物质含量的下降有助于减少杂气的生成。果胶热裂解生成乙酸^[8], 酶解后的果胶含量降低, 乙酸含量由 12.71% 减少到 10.65%, 减轻了烟气吸味的刺激性。烟气中酚类物质和羧酸类物质部分来自于果胶的分解, 由于果胶被果胶酶酶解, 导致裂解产物中酚类物质和羧酸类物质下降^[23]。酶解后含氮杂环类物质总含量降低, 由 5.98%

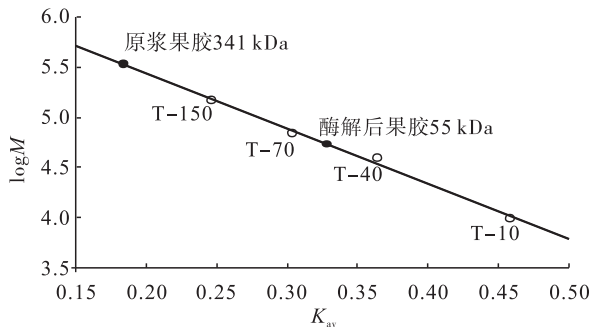


图2 凝胶过滤法测定酶解前后混合浆中果胶相对分子量

Fig. 2 Molecular weight of pectin in mixed slurry before and after enzymatic hydrolysis determined by gel filtration

降至 4.28%, 其中烟碱由 2.2% 降低至 1.88%, 减少了有毒物质的生成。酶解后醇类物质总量由 2.51% 增加到 2.83%。酶解后样品中醛酮类含量由 16.27% 减少到 15.45%, 由于烟草热裂解过程中产生的大部分挥发性羰基类物质是在纤维素、半纤维素、木质素和果胶等裂解之后的燃烧过程中形成的, 因此果胶被降解, 会导致烟草热裂解后挥发性羰基类物质含量下降^[24], 醛酮类物质含量下降有可能会影响卷烟的风格特性, 但是可以通过加香加料或者增加配方烟丝的用量进行弥补。

2.5 感官评价结果

感官评吸结果见表 4。由表 4 可知, 将经过微紫青霉产果胶酶处理的高浓混合浆抄造制丝加入卷烟后, 卷烟香气质丰满细腻, 烟气透发性更好, 甜润感增强, 刺激性减轻, 也减少了烟气中的杂气, 口感发涩程度减小且余味纯净舒适, 吸食品质得以改善, 但劲头略有不足。

3 结论

本文通过单因素试验和正交试验对微紫青霉产果胶酶降解高浓混合浆中果胶的工艺条件进行了优化, 对酶解前后样品的热裂解产物进行了分析, 并将酶解后样品添加至卷烟中进行感官评价, 得到如下结论。

1) 微紫青霉酶降解高浓混合浆中果胶的最优条件为: 酶活力 3000 U/mL, 料液比 1:1, 酶解温度 50 °C, 处理时间 3 h, 此时样品中果胶降解率为 28.63%, 果胶分子量由 341 kDa 降低至 55 kDa。

2) 酶解后样品的热裂解产物中, 除醇类外, 其他香味物质醛酮类、酯类、杂环类等的含量均减少。

3) 将酶解后的高浓混合浆抄造制丝加入卷烟后, 卷烟香气质丰满细腻, 烟气透发性更好, 甜润感增强, 刺激性减轻, 也减少了烟气中

表3 高浓混合浆酶解处理前后样品裂解产物分析结果

Table 3 Results of pyrolysis products of pectin degradation in high-concentrated mixed slurry before and after pectinase treatment

类别	裂解成分	匹配度/%	相对峰面积百分比* /%	
			原样品	酶处理后
烷烃 烯烃类	顺-1,3-戊二烯	90	6.85 ± 0.01 ^a	5.42 ± 0.02 ^b
	2-己烯	83	0.38 ± 0.03 ^a	—
	环庚烷	89	0.40 ± 0.10 ^a	—
	1,2-二甲基环己烯	96	0.17 ± 0.11 ^a	—
	1-癸烯	93	—	0.06 ± 0.10 ^a
	2,4-己二烯	80	0.09 ± 0.02 ^a	—
	右旋萘二烯	99	0.97 ± 0.07 ^a	—
	双戊烯	98	—	0.13 ± 0.00 ^a
	顺-2-壬烯	84	—	0.18 ± 0.00 ^a
	1-异丙基-1-环己烯	83	0.09 ± 0.01 ^a	—
	1,4-戊二烯	80	—	0.01 ± 0.01 ^a
	1-十一烯	87	0.03 ± 0.02 ^a	—
	1-十二烯	97	—	0.07 ± 0.00 ^a
	1-十三烯	98	0.05 ± 0.02 ^a	0.08 ± 0.02 ^a
	3-十四碳烯	97	0.10 ± 0.00 ^a	—
	1-十四烯	99	0.23 ± 0.00 ^a	0.08 ± 0.02 ^b
	1-十五烯	99	—	0.04 ± 0.01 ^a
	正十五烷	95	0.04 ± 0.00 ^a	—
合计	18种		9.40 ± 0.21 ^a	6.04 ± 0.18 ^b
醇类	丙醇	92	0.65 ± 0.00 ^a	—
	1,3-丙二醇单甲醚	92	—	1.72 ± 0.02 ^a
	甲基乙二醇	84	0.27 ± 0.01 ^a	—
	糠醇	98	0.72 ± 0.00 ^a	1.11 ± 0.01 ^b
	反-2-癸烯-1-醇	68	0.61 ± 0.04 ^a	—
	甲基苯甲醇	80	0.26 ± 0.06 ^a	—
合计	6种		2.51 ± 0.09 ^a	2.83 ± 0.11 ^b
醛酮类	2,3,4-三甲氧基-6-甲基苯酚	87	2.72 ± 0.00 ^a	—
	1-羟基-2-丙酮	83	5.27 ± 0.03 ^a	10.59 ± 0.02 ^b
	甲基仲丁基酮	84	0.77 ± 0.02 ^a	—
	过氧化乙酰丙酮	92	1.52 ± 0.02 ^a	1.58 ± 0.02 ^b
	4-环戊烯-1,3-二酮	91	0.38 ± 0.00 ^a	0.53 ± 0.02 ^a
	2-羟基-2-环戊烯酮	87	0.59 ± 0.03 ^a	1.30 ± 0.01 ^a
	2-环己烯-1-酮	70	0.09 ± 0.02 ^a	—
	1-(乙酰氧基)-2-丁酮	83	0.21 ± 0.03 ^a	0.09 ± 0.02 ^b
	3-甲基-2-环戊烯酮	95	0.58 ± 0.01 ^a	—
	2-甲基-2-环己烯-1-酮	90	0.11 ± 0.01 ^a	—
	3-甲基环戊烷-1,2-二酮	93	1.42 ± 0.02 ^a	—
	甲基环戊烯醇酮	96	0.68 ± 0.01 ^a	0.85 ± 0.03 ^b
	2,3-二甲基-2-环戊烯-1-酮	94	0.49 ± 0.02 ^a	—
	苯甲醛	76	0.16 ± 0.03 ^a	0.11 ± 0.02 ^a
2-羟基-3,4-二甲基-2-环戊烯-1-酮	76	0.33 ± 0.00 ^a	—	
甲基苯基酮	84	0.12 ± 0.02 ^a	—	
3-乙基-2-环戊烯-1-酮	87	0.24 ± 0.03 ^a	—	
3-乙基-2-羟基-2-环戊烯-1-酮	96	0.45 ± 0.01 ^a	0.21 ± 0.03 ^b	
3'-甲基苯乙酮	93	—	0.20 ± 0.02 ^a	
1-茛酮	94	0.12 ± 0.01 ^a	—	
合计	20种		16.27 ± 0.22 ^a	15.45 ± 0.10 ^a

续表 3
Table 3

类别	裂解成分	匹配度/%	相对峰面积/%	
			原样品	酶处理后
含氮及杂环类	1-甲基-1H-吡咯	94	0.08 ± 0.00 ^a	0.66 ± 0.06 ^b
	吡啶	91	0.32 ± 0.01 ^a	—
	吡咯	86	1.28 ± 0.03 ^a	0.83 ± 0.01 ^b
	2-甲基嘧啶	73	0.08 ± 0.02 ^a	—
	4-氧代丁腈	70	0.18 ± 0.03 ^a	—
	3-甲基吡咯	94	0.20 ± 0.03 ^a	—
	2-乙酰基呋喃	80	0.17 ± 0.00 ^a	—
	5-甲基-2-糠醛	97	0.36 ± 0.04 ^a	0.80 ± 0.02 ^b
	3-乙烯基吡啶	87	—	0.10 ± 0.01 ^a
	5-氨基-3,4-二甲基异噁唑	70	0.08 ± 0.10 ^a	—
	2-乙基吡咯	84	0.12 ± 0.12 ^a	—
	1-茚酮	94	0.12 ± 0.03 ^a	—
	吲哚	96	0.08 ± 0.00 ^a	—
	烟碱	97	2.20 ± 0.02 ^a	1.88 ± 0.03 ^b
	合计	14种		5.98 ± 0.02 ^a
酯类及内酯类	丙酮酸甲酯	92	1.49 ± 0.03 ^a	1.72 ± 0.05 ^b
	1,2-乙二醇单乙酸酯	70	1.08 ± 0.01 ^a	1.72 ± 0.03 ^b
	γ-丁内酯	87	0.30 ± 0.02 ^a	—
	α-亚甲基-γ-丁内酯	73	0.48 ± 0.02 ^a	—
	乙酸异胡薄荷酯	72	—	0.20 ± 0.02 ^a
合计	5种		2.39 ± 0.02 ^a	1.92 ± 0.03 ^b
苯环及酚类	苯酚	97	0.87 ± 0.03 ^a	0.27 ± 0.04 ^b
	邻甲酚	98	0.45 ± 0.00 ^a	—
	对甲酚	97	0.68 ± 0.02 ^a	0.06 ± 0.01 ^a
	甲基儿茶酚	94	0.72 ± 0.01 ^a	0.14 ± 0.01 ^b
	甲基麦芽酚	96	0.32 ± 0.01 ^a	0.16 ± 0.03 ^b
	1,3-二甲苯-4-酚	96	0.17 ± 0.00 ^a	—
	连邻二甲苯酚	89	0.14 ± 0.01 ^a	—
	对乙基苯酚	94	0.36 ± 0.00 ^a	—
	4-甲基愈创木酚	95	0.37 ± 0.00 ^a	—
	2-甲氧基-4-乙基苯酚	87	0.14 ± 0.01 ^a	—
	邻异丙基苯硫酚	88	0.10 ± 0.02 ^a	—
	2-甲氧基-4-乙烯基苯酚	93	0.35 ± 0.01 ^a	—
	邻苯三酚 1,3-二甲醚	91	0.06 ± 0.00 ^a	—
	异丁香酚	98	0.15 ± 0.01 ^a	—
	甲苯	94	1.49 ± 0.02 ^a	—
	氯苯	86	0.47 ± 0.00 ^a	—
	茚	82	0.12 ± 0.02 ^a	—
	2-丁烯基苯	84	0.12 ± 0.01 ^a	—
合计	18种		7.10 ± 0.11 ^a	0.63 ± 0.09 ^a
羧酸类	乙酸	91	12.71 ± 0.02 ^a	10.65 ± 0.02 ^b
	环丙甲酸	78	1.15 ± 0.01 ^a	—
	异戊酸	77	—	0.14 ± 0.00 ^a
	植醋酸	80	0.1 ± 0.00 ^a	—
合计	4种		13.96 ± 0.12 ^a	10.79 ± 0.06 ^b

注:同行均为上角码^a时,表示5%水平上无显著性差异;同行为上解码^a和^b时,表示5%水平上差异显著;—表示未检出

表4 感官评价结果

Table 4 Results of sensory evaluation 分

组别	香气质	香气量	杂气	浓度	劲头	刺激性	余味
试验组	4	4	5	3	3	5	4
对照组	4	4	4	4	4	4	3
空白组	3	4	4	4	4	3	3

的杂气,口感发涩程度减小且余味纯净舒适,吸食品质得以改善,但劲头略有不足。

参考文献:

- [1] 刘蓓. 微生物发酵降解造纸法烟草薄片有害前体物的研究[D]. 广州:华南理工大学, 2013:53-54.
- [2] 刘耀飞,常纪恒,于川芳. 烟梗中果胶的酶法降解[J]. 烟草科技,2013(8):40.
- [3] KAR F, ARSLAN N. Effect of temperature and concentration on viscosity of orange peel pectin solutions and intrinsic viscosity-molecular weight relationship[J]. Carbohydrate Polymers, 1999, 40:277.
- [4] 王月侠,葛善礼,贾涛. 烟梗化学组成的分析[J]. 烟草科技,1996(3):16.
- [5] 闫克玉. 烟草化学[M]. 郑州:郑州大学出版社,2002.
- [6] 吴玉萍,杨光宇,王东丹. 高效液相色谱法测定烟草中的果胶含量[J]. 光谱实验室,2004, 21:183.
- [7] 施林燕. 微生物发酵及酶解烟梗物料的研究[D]. 无锡:江南大学:2012:37-38.
- [8] 于建军,马海燕,杨寒文,等. 利用果胶酶降解烟叶中果胶的研究[J]. 江西农业学报,2009(3):136.
- [9] 于兴伟,许赣荣,汤朝起. 黑曲霉固态发酵及酶解烟梗条件的研究[J]. 食品工业科技, 2012,24(24):195.
- [10] 马东萍,卫青,周谨,等. 一种再造烟叶改性添加剂及其制备和使用方法:1947606A[P]. 2006-10-23.
- [11] 柏婷. 造纸法再造烟叶果胶降解技术研究[D]. 昆明:昆明理工大学,2014.
- [12] 许春平,郝辉,孙斯文,等. 果胶酶高产菌微紫青霉 SW09 的鉴定及发酵特征[J]. 湖北农业科学,2016,55(2):337.
- [13] 郝辉,陈芝飞,宋金勇,等. 微紫青霉(*Penicillium janthinellum* sw09)发酵产果胶酶降解烟梗果胶的条件优化及产物分析[J]. 西南农业学报,2015,28(6):2756.
- [14] 马宇平. 微紫青霉(*Penicillium janthinellum* sw09)发酵产果胶酶降解烟梗果胶产物对比分析[C]//中国化学会、国家自然科学基金委员会. 中国化学会第二届全国质谱分析学术报告会会议摘要集. 北京:中国化学会、国家自然科学基金委员会,2015:1.
- [15] 郝辉,李萌姍,张展,等. 果胶酶降解混合浆果胶的条件优化及热裂解分析[J]. 湖北农业科学,2016,55(3):710.
- [16] 刘战民,陆兆新,吕凤霞,等. 毕赤酵母工程菌原果胶酶的分离纯化[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版),2006(1):79.
- [17] 王天龙,仇宏伟,陈海华,等. 3,5-二硝基水杨酸法测定果胶酶活力的条件研究[J]. 食品与机械,2008,36(3):96.
- [18] 刘玉佳,孔繁东,刘兆芳,等. 桔梗多糖 Sevag 法除蛋白工艺的研究[J]. 中国调味品,2014(4):5.
- [19] 柯斧,孙莹莹. 秦山巴区野生豆腐木叶片中果胶含量的测定[J]. 陕西农业科学,2013(5):36.
- [20] 范海涛,张虎成,曲伟,等. 结合换算因子的苯酚-硫酸法测定红茶菌培养液中水溶性多糖含量的研究[J]. 天然产物研究与开发,2014(26):715.
- [21] 国家烟草专卖局科技教育司. GB5606—2005《卷烟》系列国家标准宣贯教材[M]. 北京:中国标准出版社,2005.
- [22] 杨慧芳. 降解烟梗果胶质微生物筛选及产果胶酶的研究[D]. 无锡:江南大学,2012:41-42.
- [23] 李晓亮,郑赛晶,王志华,等. 烟草及其主要组分的热分析质谱研究[J]. 化学研究与应用, 2013,25(5):670.
- [24] 胡永华,宁敏,张晓宇,等. 不同热失重阶段烟草的裂解产物[J]. 烟草科技,2015,48(3):66.



引用格式:宋丽丽,张永良,张志平,等.白腐菌液体发酵降解烟梗木质素的研究[J].轻工学报,2019,34(1):36-42.

中图分类号:TS49 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2019.01.005

文章编号:2096-1553(2019)01-0036-07

白腐菌液体发酵降解烟梗木质素的研究

Study on the degradation of lignin in tobacco stem by liquid fermentation with white rot fungi

宋丽丽,张永良,张志平,王光路,杨旭,张靖楠

SONG Lili, ZHANG Yongliang, ZHANG Zhiping, WANG Guanglu, YANG Xu, ZHANG Jingnan

郑州轻工业大学 食品与生物工程学院/烟草行业烟草工业生物技术重点实验室,河南 郑州 450001

College of Food and Biological Engineering/Key Laboratory of Biotechnology in Tobacco Industry, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China

关键词:

烟梗;白腐菌;木质素;液体发酵;连续传代驯化

Key words:

tobacco stem; white rot fungi; lignin; liquid fermentation; continuous subcultivation and domestication

摘要:以白腐菌 *P. chrysosporium* 为对象,采用连续传代驯化的方法提升菌体对烟碱的耐受度.通过比较人工陈化与液体发酵对烟梗中木质素的降解效率,并对其发酵条件进行优化.结果表明,驯化后的白腐菌 *P. chrysosporium* 可有效定植于烟梗上,在 34 ℃,接种量 6% 的最适发酵条件下液体发酵 24 h,烟梗中木质素含量为 1.93%,降解了 23.11%,与人工陈化 3 个月烟梗木质素降解情况相当,总糖和葡萄糖含量分别增加 10.84% 和 4.86%,在一定程度上消除了蛋白质燃烧产生的不良气味,改善了烟梗燃烧时产生的木质气。

收稿日期:2018-08-16

基金项目:河南省科技攻关项目(152102110104);郑州轻工业学院博士基金项目(2013BSJJ005)

作者简介:宋丽丽(1987—),女,河南省信阳市人,郑州轻工业大学讲师,博士,主要研究方向为烟草废弃物综合利用。

Abstract: The white rot fungus (*P. Chrysosporium*) was subjected to continuous subcultivation and domestication to improve the nicotine tolerance of the fungus. The degradation efficiency of lignin in tobacco stem was compared between artificial aging and liquid fermentation to obtain the optimal fermentation conditions. The results showed that the domesticated white rot fungi was effectively planted on tobacco stems. The content of lignin in tobacco stems reached 1.93%, decreasing by 23.11% after 24 h of liquid fermentation under the optimum fermentation conditions of 34 °C and 6% inoculation, which was comparable to the degradation of lignin in tobacco stems after three months of artificial aging. The content of total sugar and glucose increased 10.84% and 4.86% respectively, which eliminated the unpleasant odor of protein burning to certain extent and improved the wood gas in tobacco stem burning.

0 引言

烟梗是烟叶的重要组成部分,通过梗叶分离,可得到占烟叶总重 25% 左右的烟梗^[1]. 我国是烟草大国,每年通过打叶复烤产生大量的烟梗,但目前这部分烟草副产物的综合利用程度较低^[2-3]. 烟梗中总糖和烟碱含量较低,而纤维素和木质素等细胞壁物质含量高,造成了糖碱比的失调,燃吸时产生强烈的刺激性和杂气,涩口,香气量少^[4]. 因此,改善烟梗及其制品的内在品质,提高梗丝的香气、吃味和梗丝填充值成为烟草工业研究的热点.

烟草中的木质素是由芥子醇、香豆醇和松柏醇等苯丙烷衍生物单体构成的一种结构复杂、无定型且具有生物多态性的生物大分子,它填充在半纤维素和纤维素的空隙之间且紧密结合,共同形成了细胞壁的致密结构^[5-6]. 木质素作为生物质的三大主要成分之一,在热解时会产生甲基酚、二甲基酚和儿茶酚等有害物质. 减少烟草薄片中的木质素含量既有利于减少烟草薄片燃烧时产生的有害物质,也能改善烟草薄片的吸味^[7-8]. 同时,烟梗中糖碱比失调造成的吸食品质不佳也限制了烟梗在卷烟中的添加比例^[9]. 利用微生物的方法对烟梗进行发酵是提高烟梗利用价值的一条有效途径. 微生物能够通过直接或间接利用烟叶或烟梗中的果胶、木质素、蛋白质和微量元素等,分解代谢合成出不同种类的生物酶,而生物酶能够催化底物分子内部某些化学链的断裂,加速底物大分子的降

解和某些有害物质的分解,进而通过特定微生物的吸收、利用、转化,形成一系列有益小分子化合物,在烟草行业减毒加香方面具有广阔的应用前景^[10-11].

白腐菌是对木质素具有较强降解能力的一类真菌,它能够通过分泌木质素降解酶系对木质素进行降解或改性,从而降低木质纤维素的结构屏障,使大分子化合物(纤维素、半纤维素、木质素)降解为低分子物质. 利用白腐菌这一特性可对秸秆等草类原料进行固体发酵处理,进而对木质素进行选择性的降解^[12-13]. 利用白腐菌降解烟梗中的木质素,不仅能够降低烟梗在抽吸时产生的刺激性及木质气,而且可以将大分子化合物改性降解,使小分子化合物有效释放,对改善烟气香味有着潜在的贡献^[14]. 迟建国^[15]利用白腐菌降低烟叶中木质素的含量,达到了降低卷烟烟气杂气、提升卷烟吸食品质的目的. 刘志昌等^[16]使用经白腐菌 *Coriolus versicolor* T42 处理后的烟梗制备重组烟叶,并将其添加至卷烟中,卷烟的香气、杂气、刺激性和协调性都得到了明显改善. 白腐菌由于具有选择性降解木质素的特性,在改善烟梗品质和提高烟梗利用率方面有极大的应用潜力. 黄孢原毛平革菌(*P. chrysosporium*)是白腐菌的模式菌株,在污水处理、土壤修复以及降解木质素方面均有广泛的应用^[6],但对烟梗木质素降解和品质改善等的研究还鲜有涉及. 鉴于此,本研究利用白腐菌模式菌株黄孢原毛平革菌(*P. chry-*

sposporium)降解烟梗中的木质素,参照人工陈化烟梗木质素的降解情况,选择适宜的白腐菌液体发酵烟梗条件,以快速降低烟梗中木质素的含量,达到改善烟梗内在品质、提升烟梗利用率、降低卷烟生产成本的目的。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

白腐菌 *P. chrysosporium*, 来源于郑州轻工业大学烟草行业烟草工业生物技术重点实验室, 4 °C 条件下斜面保存。

烟梗, 由河南中烟工业有限责任公司提供, 自然晾干后存放。

马铃薯琼脂培养基(PDA 培养基): 土豆 200 g/L, 蔗糖 20 g/L, 121 °C 下灭菌 20 min。

马铃薯肉汤培养基(PDB 培养基): 土豆 200 g/L, 蔗糖 20 g/L, 琼脂 20 g/L, 121 °C 下灭菌 20 min。

烟梗培养基: 将烟梗粉碎后过 40 目筛, 称取 10 g 置于 250 mL 三角瓶中, 加入 100 mL 蒸馏水 121 °C 下灭菌 30 min。

仪器: UV-1800 双光速紫外-可见光光度计, 上海欣茂仪器有限公司产; SW-CJ-1D 净化工作台, 苏州净化设备有限公司产; LRH-1500F 生化培养箱, 上海一恒科学仪器有限公司产; QYC-2012C 恒温摇床, 上海福玛实验设备有限公司产; Agilent7820A 高效液相色谱仪, 美国安捷伦公司产; MS205DU 分析天平, 瑞士梅特勒-托利多公司产; AA3 连续流动分析仪, 德国 SEAL 公司产; PHS-3C 型 pH 计, 上海仪电科学仪器股份有限公司产。

1.2 实验方法

1.2.1 白腐菌 *P. chrysosporium* 驯化

由于烟梗中的烟碱对微生物有毒害作用, 会抑制其生长, 因此采用逐级连续传代驯化法对初始菌株进行驯化, 得到可以在高浓度烟碱

条件下生长的白腐菌 *P. chrysosporium* 菌种。具体驯化过程见表 1。

表 1 菌种驯化过程

Table 1 The domestication process of strain

驯化次数	烟碱加入量/%	培养基类型	驯化时间/d
1	0.02	PDA	7
2	0.04	PDA	7
3	0.06	PDA	7
4	0.08	PDA	7
5	0.10	PDA	7

1.2.2 烟梗人工陈化

将经过驯化的白腐菌 *P. chrysosporium* 制成孢子悬液 (7.50×10^8 个/mL), 均匀喷洒于烟梗表面, 控制烟梗湿度为 65%, 将烟梗置于郑州轻工业大学烟草实验室内进行人工陈化(室内温度 10 ~ 35 °C, 相对湿度 40% ~ 70%), 陈化过程中注意通风和防虫。分别在陈化 0 个月、1 个月、2 个月、3 个月时取样, 进行常规化学成分分析。

1.2.3 烟梗化学成分测定

按照烟草化学成分测定的行业标准, 采用连续流动分析仪测定烟梗中总糖、葡萄糖、总氮、烟碱^[17-19]。烟梗中纤维素和木质素含量的测定方法参照美国可再生能源实验室 NREL 制定的标准^[20]。有机酸测定采用王瑞新的方法^[21]。水溶液 pH 值采用 pH 计法测定^[22]。

1.2.4 白腐菌 *P. chrysosporium* 发酵烟梗

将白腐菌 *P. chrysosporium* 斜面菌种接种于 PDB 培养基, 在 30 °C, 150 r/min 条件下摇床培养 3 d, 在无菌条件下接种 6 mL 种子液于烟梗培养基中, 于 30 °C 下培养。

1.2.5 不同发酵条件下烟梗木质素含量的测定

1.2.5.1 发酵时间

吸取 6 mL 种子液加入烟梗培养基中, 将接种白腐菌 *P. chrysosporium* 后的烟梗培养基于 30 °C 下培养 40 h, 每隔 4 h 取样 1 次, 测定烟梗木质素含量。

1.2.5.2 培养温度 吸取 6 mL 种子液加入烟梗培养基中,将接种白腐菌 *P. chrysosporium* 后的烟梗培养基分别置于 25 °C, 28 °C, 31 °C, 34 °C, 37 °C 条件下培养 24 h, 测定烟梗木质素含量。

1.2.5.3 接种量 分别吸取 2 mL, 4 mL, 6 mL 和 8 mL 种子液加入烟梗培养基中,接种量为 2%, 4%, 6% 和 8%, 在最适温度下培养 24 h, 测定烟梗木质素含量。

2 结果与分析

2.1 菌种驯化结果

驯化处理前后烟梗培养基上菌种直径变化情况见表 2。由表 2 可知,经过适应性培养后,白腐菌 *P. chrysosporium* 在含有烟梗培养基上生长速度发生明显变化。经过驯化后,白腐菌 *P. chrysosporium* 在含 0.1% 烟梗的 PDA 培养基上生长速度显著提高,不仅延迟期明显缩短,而且生长速率加快。驯化前白腐菌 *P. chrysosporium* 需要 72 h 菌丝直径生长至 1.5 cm, 而驯化后只需要 24 h 直径就可以达到相同长度,培养时间明显缩短。因此,经过驯化后的菌种可以在烟梗培养基上较快生长,适合快速处理烟梗以降解其木质素。

表 2 驯化前后菌种直径变化情况

Table 2 Diameter changes of strain before and after domestication cm

处理	0 h	24 h	48 h	72 h	96 h	120 h
未驯化	1.0	1.0	1.0	1.5	2.1	2.9
驯化 5 代	1.0	1.5	2.5	5.2	8.6	9.0

注:培养皿直径为 9 cm

2.2 烟梗人工陈化结果

经过人工陈化后烟梗的化学成分会发生较大的变化,经不同陈化时间的烟梗,其化学成分含量的变化见表 3。由表 3 可知,烟梗木质素含量随着陈化时间的延长而呈现下降趋势。经过 3 个月的陈化,烟梗中总糖含量降低 14.58%, 葡萄糖含量降低 17.61%, 木质素含量降低 21.31%, 纤维素含量降低 1.44%, 有机酸含量增加 7.21%, 而烟碱和总氮含量基本没有变化。这与随着人工陈化过程中烟叶 pH 值的降低、有机酸含量逐渐增加^[11]的研究结果一致。说明人工陈化过程中白腐菌 *P. chrysosporium* 和烟梗中土著微生物菌群消耗利用掉烟梗中的糖类物质,同时木质素也有较大程度的降解,人工陈化过程对烟梗中各成分发生较大改变有一定影响。

2.3 白腐菌 *P. chrysosporium* 液体发酵烟梗木质素含量变化情况

图 1 为白腐菌 *P. chrysosporium* 发酵后的烟梗。由图 1 可知,利用白腐菌 *P. chrysosporium* 液体发酵烟梗后,烟梗颜色及质地发生一定程度的变化。发酵 24 h, 烟梗中的木质素降解了 19.12%, 发酵 40 h 后,木质素含量进一步减少,同原料相比降解了 24.26%, 但是发酵 40 h 烟梗失去了本色。同烟梗人工陈化过程相比,白腐菌 *P. chrysosporium* 发酵 24 h 烟梗中木质素的含量与人工陈化 3 个月相当,说明白腐菌液体发酵可实现对烟梗中木质素的快速降解。

烟梗的人工陈化和液体发酵都可以在一定

表 3 不同陈化时间的烟梗化学成分

Table 3 Chemical composition of tobacco stems at different aging times

陈化时间/月	总糖含量/%	葡萄糖含量/%	木质素含量/%	纤维素含量/%	烟碱含量/%	总氮含量/%	有机酸含量/%	pH 值
0	21.95	7.61	2.51	27.04	0.75	1.53	9.99	5.34
1	19.19	7.13	2.43	26.89	0.74	1.53	10.25	5.21
2	17.86	6.23	2.27	26.77	0.74	1.52	10.65	5.16
3	18.75	6.27	1.97	26.65	0.73	1.51	10.71	5.15

程度上降解烟梗中木质素的含量,但是降解效率相差很大.人工陈化过程中,烟梗在较高的水分含量下会发生一定程度的霉变,降低烟梗的实用性,其间还要防止虫蛀的影响,如果加工不慎就会出现资源浪费的现象.而液体发酵可以快速降解木质素的含量,且发酵周期较短,故选择液体发酵来降解木质素的研究更有价值.



图1 白腐菌 *P. chrysosporium* 发酵后的烟梗
Fig.1 Tobacco stem after fermentation by *P. chrysosporium*

2.4 白腐菌 *P. chrysosporium* 发酵烟梗不同条件测试与优选

白腐菌 *P. chrysosporium* 的生长过程及产酶条件受到多种环境条件的影响^[5],发酵时间、发酵温度和接种量是影响烟梗中木质素降解速率的重要因素,选择适合的条件进行烟梗生物处理,将会大大提高发酵效率.

2.4.1 发酵时间对烟梗木质素含量的影响

发酵时间的长短直接影响烟梗木质素的降解速率,在30℃,接种量6%条件下,考察发酵时间对烟梗木质素含量的影响,结果如图2所示.由图2可知,烟梗中木质素在发酵过程的前24h快速降解,在24h时烟梗中木质素含量为2.03%,降解了19.12%,24h后烟梗中木质素含量逐渐趋于平稳,白腐菌降解木质素为次级代谢反应^[5],而本研究中白腐菌 *P. chrysosporium* 经驯化后对烟梗的降解速率增快,缩短了发酵时

间.因此,选择24h作为最适发酵时间.

2.4.2 发酵温度对烟梗木质素含量的影响

发酵温度影响菌种的生长速率,同时木质素降解酶的活力高低也受到温度的影响,因此适宜的发酵温度是影响木质素降解的重要因素.在接种量6%条件下发酵24h,考察发酵温度对烟梗中木质素含量的影响,结果如图3所示.由图3可知,在低于34℃条件下,木质素的降解速率随发酵温度的增加而增加,34℃下发酵24h后,木质素含量为1.93%,降解率了23.22%.当超过34℃时,由于白腐菌 *P. chrysosporium* 生长受到抑制,烟梗中的木质素降解速率下降.因此,选择最适发酵温度为34℃.

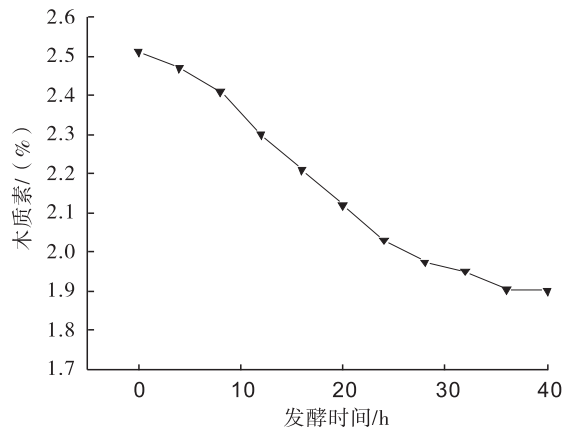


图2 发酵时间对烟梗木质素含量的影响
Fig.2 Effect of fermentation time on lignin content in tobacco stem

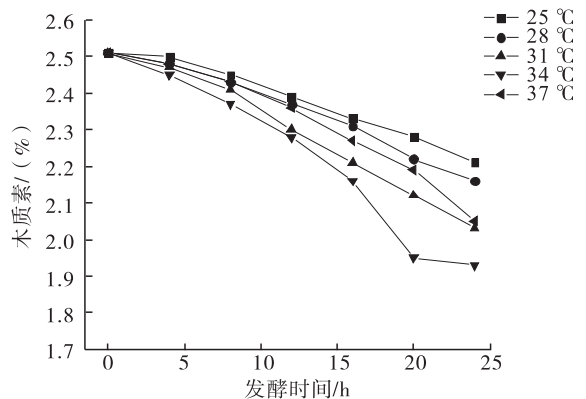


图3 发酵温度对烟梗木质素含量的影响
Fig.3 Effect of temperature on lignin content in tobacco stem

2.4.3 接种量对烟梗木质素含量的影响

在 34 °C 条件下发酵 24 h, 考察接种量对烟梗中木质素含量的影响, 结果如图 4 所示. 由图 4 可知, 在接种量小于 6% 条件下, 随着接种量的增加, 木质素的降解速率加快, 烟梗中木质素含量分别为 2.29%, 2.14%, 1.93%, 对应降解率为 8.76%, 14.74%, 23.11%. 当接种量超过 6% 后, 木质素的降解速率反而有所下降, 为 22.71%. 从节约成本考虑, 选择适宜的接种量为 6%.

2.5 白腐菌 *P. chrysosporium* 液体发酵后烟梗化学成分变化分析

在发酵温度 34 °C, 接种量 6% 条件下, 白腐菌 *P. chrysosporium* 发酵烟梗 24 h 后, 烟梗中化学成分变化如表 4 所示. 由表 4 可知, 白腐菌液体发酵后, 总糖和葡萄糖含量分别增加 10.84% 和 4.86%, 这是因为烟梗发酵过程中微生物需要消耗部分基质以供自身生长需要, 即通过从固形物中降解大分子底物(如纤维素)生成部分糖, 因此总糖和葡萄糖含量增加. 总糖含量的提高可以在一定程度上消除蛋白质燃烧产生的不良气味, 对烟梗的品质起到平衡作用. 木质素的含量减少 23.11%, 可明显降低

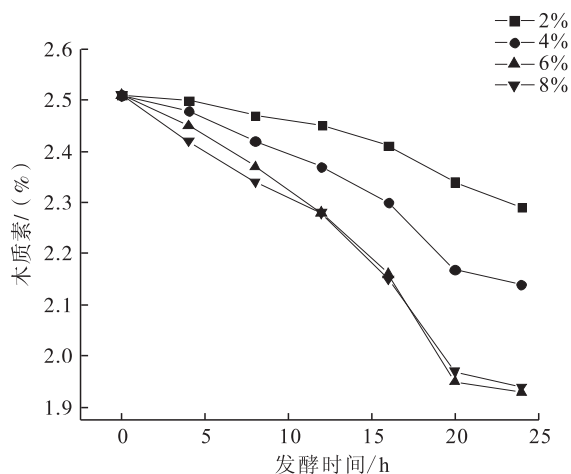


图 4 接种量对烟梗中木质素含量的影响

Fig. 4 Effect of inoculation amount on lignin content in tobacco stem

表 4 白腐菌 *P. chrysosporium* 发酵前后烟梗化学成分的变化

Table 4 Changes of chemicals in tobacco stem after fermentation with *P. chrysosporium*

处理	总糖含量/%	葡萄糖含量/%	木质素含量/%	纤维素含量/%
发酵前	21.95	7.61	2.51	27.04
发酵后	24.33	7.98	1.93	24.15

处理	烟碱含量/%	总氮含量/%	有机酸含量/%	pH 值
发酵前	0.75	1.53	9.99	5.34
发酵后	0.74	1.52	10.57	5.18

烟梗在燃烧时产生的木质气, 提高烟草薄片的吸味. 总氮和烟碱含量并未发生明显变化, 有机酸含量增加, 与烟梗人工陈化 3 个月时间化学成分情况一致.

3 结论

本研究以驯化后的白腐菌 *P. chrysosporium* 处理烟梗, 利用液体发酵法降解烟梗中的木质素, 相较于人工陈化烟梗, 白腐菌 *P. chrysosporium* 液体发酵周期短, 对木质素的降解率较高. 通过优选发酵时间、发酵温度、接种量, 确定了 *P. chrysosporium* 降解烟梗木质素的最适发酵条件: 在 34 °C, 6% 接种量下发酵 24 h. 该条件下液体发酵烟梗中木质素含量为 1.93%, 降低了 23.11%, 总糖和葡萄糖含量分别增加 10.84% 和 4.86%, 在一定程度上消除了蛋白质燃烧产生的不良气味, 改善了烟梗燃烧时产生的木质气. 本研究可为烟草废弃物高效生物转化、提升烟梗利用效率、加快烟草副产物资源化综合利用, 提供参考和依据.

参考文献:

- [1] 黄志强, 包秀萍, 高锐. 烟梗及其制品提质处理的研究进展[J]. 河南农业科学, 2013, 42(10):1.
- [2] 周蓉, 陶红, 沈光林, 等. 碱氧与酶处理改善梗

- 丝性质的研究[J]. 现代食品科技, 2010, 26(5): 463.
- [3] 闫克玉, 闫洪洋, 李兴波, 等. 烤烟烟叶细胞壁物质的对比分析[J]. 烟草科技, 2005(10): 6.
- [4] 张永良, 周晓微, 梁萌. 烟梗综合利用研究进展[J]. 现代农业科技, 2016(8): 232.
- [5] 王娜, 李仙, 王定伟. 烟草木质素降解菌的筛选及在烟草中的应用[J]. 云南农业大学学报, 2008(1): 64.
- [6] TUOMELA M, VIKMAN M., HATAKKA A, et al. Biodegradation of lignin in a compost environment: a review[J]. Bioresource Technology, 2000, 72(2): 169.
- [7] 杨虹琦, 周冀衡, 罗泽民, 等. 微生物和酶在烟叶发酵中的应用[J]. 湖南农业科学, 2004(6): 63.
- [8] 黄静文, 段焰青, 者为, 等. 短小芽孢杆菌改善烟叶品质的研究[J]. 烟草科技, 2010(8): 61.
- [9] 林凯. 酶法对烟梗丝降解效果的研究[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(11): 6500.
- [10] 周元清, 周丽清, 章新, 等. 用生物技术降解木质素提高烟梗使用价值初步研究[J]. 玉溪师范学院学报, 2006, 6(22): 61.
- [11] 朱大恒, 韩锦峰, 周御风. 利用产香微生物发酵生产烟用香料技术及其应用[J]. 烟草科技, 1997(1): 30.
- [12] GUERRA A, MENDONCA R, FERRAZ A, et al. Structural characterization of lignin during pinus taeda wood treatment with *Ceriporiopsis subvermispora*[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2004, 70(7): 4073.
- [13] 徐海娟, 梁文芷. 白腐菌降解木素酶系及其作用机理[J]. 环境污染治理技术与设备, 2000, 1(3): 51.
- [14] 陈兴, 申晓峰, 巩效伟, 等. 利用微生物制剂提高梗丝品质的研究[J]. 中国烟草学报, 2013, 19(3): 83.
- [15] 迟建国. 白腐菌对烟叶木质素含量的影响[J]. 贵州农业科学, 2013, 41(7): 138.
- [16] 刘志昌, 毛耀, 姚元军, 等. 烟梗木质素的白腐菌 *Coriolus versicolor* T42 降解研究[J]. 纸和造纸, 2012, 31(11): 46.
- [17] 国家烟草专卖局. 烟草及烟草制品 水溶性糖的测定 连续流动法: YC/T 159—2002 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2002.
- [18] 国家烟草专卖局. 烟草及烟草制品总氮的测定 克达尔法: YC/T 33—1996 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1999.
- [19] 国家烟草专卖局. 烟草及烟草制品总植物碱的测定 光度法: YC/T 34—1996 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1999.
- [20] SLUITER A, HAMES B, RUIZ R, et al. Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass [J]. Laboratory Analytical Procedure, 2008, 1617: 1.
- [21] 王瑞新, 韩富根. 烟草化学品质分析法[M]. 郑州: 河南科学技术出版社, 1990.
- [22] 李炎强, 张峻松, 贾会, 等. 烤烟水溶液值分析方法研究[J]. 烟草科技, 2003(11): 24.



引用格式:楚文娟,田海英,冯晓民,等.滤嘴参数对细支烟主流烟气中5种关键烤甜香释放量的影响[J].轻工学报,2019,34(1):43-50.

中图分类号:TS452.1 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2019.01.006

文章编号:2096-1553(2019)01-0043-08

滤嘴参数对细支烟主流烟气中5种关键烤甜香释放量的影响

Effects of filter parameters on the release of 5 kinds of key roasted sweet aromas in mainstream smoke of slim cigarettes

楚文娟,田海英,冯晓民,纪朋,刘超,鲁平,胡少东,曹珂,崔春,彭桂新

CHU Wenjuan, TIAN Haiying, FENG Xiaomin, JI Peng, LIU Chao, LU Ping, HU Shaodong, CAO Ke, CUI Chun, PENG Guixin

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

关键词:

细支卷烟;滤嘴参数;
主流烟气;烤甜香;释放量

Key words:

slim cigarettes;
filter parameters;
mainstream smoke;
roasted sweet
aroma; release

摘要:为研究滤嘴参数对细支烟主流烟气中5种关键烤甜香释放量的影响,制备了不同丝束规格、不同滤棒压降、不同滤嘴通风度相互搭配的60个细支烟样品,并对其主流烟气中5种关键烤甜香释放量进行分析,结果表明:1)细支烟主流烟气中糠醇、5-甲基糠醇释放量在不同丝束规格间的差异达到极显著或显著水平,而3-甲基-2-环戊烯-1-酮、草莓吡喃酮、麦芽酚释放量及这5种烤甜香成分总释放量在不同丝束规格间的差异均不显著,使用11.0Y/15000丝束的细支卷烟有较高的糠醇和5-甲基糠醇释放量;2)随着滤棒压降升高,主流烟气中5种关键烤甜香成分总释放量呈降低趋势;3)随着滤嘴通风度的增加,主流烟气中5种关键烤甜香成分总释放量呈先增加后降低的趋势。

收稿日期:2018-09-03

基金项目:中国烟草总公司重大专项项目[110201601013(XZ04)];河南中烟工业有限责任公司重点科技项目(ZW2015020)

作者简介:楚文娟(1983—),女,河南省平顶山市人,河南中烟工业有限责任公司工程师,博士,主要研究方向为烟草化学和烟用材料。

通信作者:田海英(1978—),女,河南省南阳市人,河南中烟工业有限责任公司高级工程师,硕士,主要研究方向为卷烟材料。

Abstract: In order to study the influence of filter parameters on the release of 5 kinds of key roasted sweet aromas in mainstream smoke of fine cigarettes, 60 fine branches with different tow specifications, different filter plug pressure drops and different filter ventilations were prepared, and the release of 5 kinds of key roasted sweet aromas in mainstream smoke was analyzed. The results showed that: 1) The difference between the release of sterol and 5-methyl sterol in the mainstream smoke of fine cigarettes in different tow specifications reached a very significant or significant level, and the difference among the release of 3-methyl-2-cyclopenten-1-one, strawberry furanone, maltol and the total release of these 5 kinds of key roasted sweet aromas in different tow specifications were not significant. The comparison results showed that fine cigarettes with 11.0Y/15000 tow had higher sterol and 5-methyl sterol release; 2) As the pressure drop of the filter rod rose, the total release of the 5 kinds of key roasted sweet aromas in mainstream smoke showed a decreasing trend; 3) With the increase of filter ventilation, the total release of 5 kinds of key roasted sweet aromas in mainstream smoke increased first and then decreased.

0 引言

烤甜香是兼具烘焙香、甜香和焦甜香的一种香韵,是卷烟香气的重要组成部分.国外学者已经从烟叶烤制过程中产生的挥发性成分和烟气冷凝物中发现了麦芽酚、草莓酮、甲基环戊烯醇酮(Cyclotene)、5-甲基糠醇等具有烤甜香的成分^[1-5].国内业界科研人员利用凝胶渗透(GPC)和高效液相色谱(HPLC),逐级分离巴西浓香型单料烟主流烟气粒相物中的水溶性组分,再用气质联用法定性分析烤甜香成分,认定其组成为呋喃类、草莓呋喃酮类、吡喃酮类和环戊烯酮类化合物^[6].此外,杨鹏元等^[2]利用气相色谱、气质联用法结合卷烟感官作用评价,确定红枣中的烤甜香特征成分为4-环戊烯-1,3-二酮、5-甲基糠醛、甲基环戊烯醇酮、4-羟基-2,5-二甲基-3(2H)-呋喃酮、麦芽酚、5-羟甲基糠醛和2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4(H)-吡喃-4-酮(DDMP),并对提取分离方法和主要工艺参数进行了优化.目前,关于烤甜香的研究大多集中在香原料中烤甜香特征成分的确定和烤甜香组分的提取与分离,但鲜见关于卷烟辅助材料对卷烟主流烟气中烤甜香组分释放量的影响研究.

卷烟辅助材料可通过调节卷烟燃烧、烟气稀释和截留等因素影响卷烟主流烟气的烟气特征.目前,烟草行业工作者针对“三纸一棒”设计参数对常规卷烟烟气总粒相物、焦油、CO、烟碱、抽吸口数、感官品质、主流烟气有害成分和香味成分释放量的影响做了大量的研究,发现卷烟材料设计参数的改变在达到“降焦减害”的同时,香味成分释放量也不可避免地受到影响,进而影响卷烟的感官品质^[7-15].与常规卷烟相比,细支卷烟吸阻大,普遍采用高通风的设计,易造成香味成分的损失,进而导致吸食品质下降.此外,基于河南中烟细支烟“醇、香、甜、润”的产品定位,以及产品质量稳定性控制的需要,开展辅材参数对主流烟气中关键烤甜香成分释放量的影响研究具有重要意义.鉴于此,本文拟以细支卷烟为考察对象,系统研究滤嘴参数(丝束规格、滤棒压降、滤嘴通风度)对细支卷烟主流烟气中5种关键烤甜香(糠醇、5-甲基糠醇、3-甲基-2-环戊烯-1-酮、草莓呋喃酮、麦芽酚)总释放量的影响,旨在为卷烟产品开发数字化和卷烟香味成分补偿技术研究提供数据支撑.

1 材料与amp;方法

1.1 材料、试剂与仪器

主要材料:6.0Y/17000,6.7Y/17000 规格

二醋酸纤维素丝束,南通醋酸纤维有限公司产;8.0Y/15000规格二醋酸纤维素丝束,德国罗地亚公司产;9.5Y/12000,11.0Y/15000规格二醋酸纤维素丝束,美国塞拉尼斯有限公司产;卷烟纸、成形纸,牡丹江恒丰纸业有限公司产;接装纸,河南省新郑金芒果实业总公司产;其余辅材参数均相同,烟丝为同一种配方。

主要试剂:二氯甲烷(色谱纯)、超纯水($>18\text{ M}\Omega$)、乙酸苯乙酯、糠醇、5-甲基糠醇、3-甲基-2-环戊烯-1-酮、草莓呋喃酮、麦芽酚,以上试剂纯度 $\geq 98\%$,北京百灵威科技有限公司产。

主要仪器:SM450直线型吸烟机,英国Cerulean公司产;HP6890N/5975气相色谱/质谱联用仪,美国Agilent公司产;KQ-700DE数控超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司产;HH-S61ZK6水浴锅(温控精度 $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$),巩义市予华仪器有限责任公司产;AL-204-IC电子天平(感量 0.0001 g),瑞士METTLER TOLEDO公司产。

1.2 样品的制备

以河南中烟某一在产规格细支卷烟为基础,其参数:烟支长度 97 mm ,圆周 17 mm ,滤嘴长度 30 mm ;基准辅材参数:卷烟纸定量 $28\text{ g}/\text{m}^2$,卷烟纸透气度 50 CU ,普通成形纸。

采用同一种配方烟丝,按照单因素试验的要求设计5种丝束规格,每个丝束3个滤棒压降梯度,共15个滤棒样品,搭配4个滤嘴通风梯度,在同一机台卷接60个卷烟样品,不同滤嘴参数细支卷烟样品设计参数见表1。

1.3 实验方法

1.3.1 样品的平衡与筛选 将细支卷烟样品置于温度为 $(22\pm 1)\text{ }^{\circ}\text{C}$,相对湿度为 $(60\pm 2)\%$ 的环境中平衡 48 h ,然后按照烟支吸阻为(平均值 ± 30)Pa,质量为(平均值 ± 0.02)g,滤嘴通风度(设计值 ± 2)%的标准,对已制备卷烟

样品进行筛选后作为待测样。

表1 不同滤嘴参数细支卷烟样品设计参数
Table 1 The design parameters of slim cigarette samples with different filter parameters

样品编号	丝束规格	滤棒压降/Pa	滤嘴通风度/%
F1—F4		4400	
F5—F8	6.0Y/17000	4800	0,20,40,60
F9—F12		5200	
F13—F16		4000	
F17—F20	6.7Y/17000	4400	0,20,40,60
F21—F24		4800	
F25—F28		3200	
F29—F32	8.0Y/15000	3500	0,20,40,60
F33—F36		3800	
F37—F40		2400	
F41—F44	9.5Y/12000	2800	0,20,40,60
F45—F48		3200	
F49—F52		2400	
F53—F56	11.0Y/15000	2800	0,20,40,60
F57—F60		3200	

1.3.2 5种关键烤甜香香味成分的测定方法

将平衡过的剑桥滤片装入烟气捕集器,采用直线式吸烟机,按GB/T 19609—2004《卷烟用常规分析用吸烟机测定总颗粒物 and 焦油》^[16]规定的方法抽吸卷烟。每种样品抽吸5支,用剑桥滤片捕集主流烟气颗粒物(TPM),卷烟抽吸完毕后,空吸5口,使主流烟气自由沉积 30 s ,称量后迅速取出剑桥滤片,并用脱脂棉擦拭捕集器,一并放入具塞三角瓶中,依次加入 10 mL 二氯甲烷、 $100\text{ }\mu\text{L}$ 乙酸苯乙酯的二氯甲烷溶液(其中乙酸苯乙酯的质量浓度为 $2\text{ mg}/\text{mL}$),摇匀,超声萃取 30 min ,静置 5 min ,取上清液,用 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤,滤液转入色谱瓶中,进行GC-MS分析,选择离子监测定量分析检测目标成分,每个样品平行测定两次。

GC-MS分析条件为:色谱柱DB-5MS弹性石英毛细管柱($60\text{ m}\times 1.0\text{ }\mu\text{m}\times 0.25\text{ mm}$);进样量 $1.0\text{ }\mu\text{L}$;进样口温度 $290\text{ }^{\circ}\text{C}$;升温程序为初始温度 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$,然后以 $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速

率升至 250℃, 随后以 5℃/min 的升温速率升至 290℃, 保持 20 min; 载气为氦气(99.999%); 载气控制模式为恒流模式; 分流比 10:1(体积比); 流速 1.5 mL/min; 传输线温度 290℃; 离子源温度 230℃; 四极杆温度 150℃; 电离方式为 EI; 电子能量 70 eV; 扫描方式为 SIM; 扫描范围 26~400 amu; 溶剂延迟 6 min.

2 结果与分析

2.1 5 种关键烤甜香成分的定量测定结果

按照 1.3.2 的 GC-MS 条件对系列标准工作溶液中的 5 种关键烤甜香组分进行测定, 以各香味成分的峰面积为纵坐标、各香味成分的质量浓度为横坐标进行线性回归, 主流烟气中 5 种关键烤甜香成分的线性方程、相关系数和线性范围见表 2.

由表 2 可知, 5 种关键烤甜香成分的工作曲线之间的线性关系较好, R^2 均大于 0.996 9.

2.2 丝束规格对 5 种关键烤甜香成分释放量的影响

为考察丝束规格对细支卷烟主流烟气中 5 种关键烤甜香成分释放量的影响, 进行了单因素方差分析和多重比较, 结果见表 3.

从表 3 可知, 细支卷烟主流烟气中糠醇、5-甲基糠醇的释放量在不同丝束规格间的差异分别达到极显著水平($F=5.105, P<0.01$)和显著水平($F=3.545, P<0.05$), 而细支卷烟主流烟气中 3-甲基-2-环戊烯-1-酮、草

莓呋喃酮、麦芽酚释放量及 5 种烤甜香成分总释放量在不同丝束规格间的差异均没有达到显著水平($P>0.05$). 进一步的多重比较结果显示: 对于糠醇和 5-甲基糠醇释放量, 使用 11.0Y/15000 丝束的细支卷烟与使用 8.0Y/15000 和 9.5Y/12000 丝束的细支卷烟差异不显著, 但显著高于使用 6.0Y/17000 和 6.7Y/17000 丝束的细支卷烟; 5 种丝束规格间的 3-甲基-2-环戊烯-1-酮、草莓呋喃酮、麦芽酚及 5 种烤甜香成分总释放量, 有一定的差异, 但是均未达到显著水平. 这可能是因为不同丝束规格的滤棒, 由于单旦和总旦不同, 滤棒压降不同, 丝与丝之间的间隙不同, 因此对不同粒径的气溶胶截留情况也不相同. 对于糠醇、5-甲基糠醇、3-甲基-2-环戊烯-1-酮、草莓呋喃酮、麦芽酚这 5 种烤甜香成分, 由于各自的蒸气压不相同, 在烟气中形成的气溶胶粒径也不相同. 糠醇、5-甲基糠醇的蒸气压相对较低, 易凝结成较大粒径的气溶胶颗粒, 易被滤嘴截留, 所以丝束规格对其影响较大; 而对于 3-甲基-2-环戊烯-1-酮、草莓呋喃酮、麦芽酚这 3 种烤甜香成分, 蒸气压相对较高, 形成的气溶胶颗粒相对较小, 不易被滤嘴截留, 所以丝束规格对其影响相对较小.

2.3 滤棒压降对 5 种关键烤甜香成分释放总量的影响

细支卷烟主流烟气中 5 种关键烤甜香成分

表 2 主流烟气中 5 种关键烤甜香成分的线性方程、相关系数及线性范围

Table 2 Linear equation, correlation coefficient and linear range of 5 kinds of key roasted sweet aromas in mainstream smoke

名称	分子量	保留时间/min	线性范围/($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	线性回归方程	R^2
糠醇	98.1	17.35	1~100	$y=0.0026x-0.0037$	1.0000
5-甲基糠醇	110.1	25.57	1~100	$y=0.0082x-0.0102$	0.9999
3-甲基-2-环戊烯-1-酮	96.1	25.91	1~100	$y=0.0061x-0.0058$	0.9999
草莓呋喃酮	128.1	32.30	1~100	$y=0.0011x+0.0020$	0.9979
麦芽酚	126.1	37.66	1~100	$y=0.0055x-0.0394$	0.9969

总释放量随滤棒压降变化的情况如图1所示。从图1可以看出,在滤嘴通风度保持不变的前提下,对于同一丝束规格,细支卷烟主流烟气中

5种关键烤甜香成分总释放量随滤棒压降增加均呈递减趋势,对于不同丝束规格,随着单旦增加,滤棒压降对细支烟主流烟气中5种关键烤

表3 5种烤甜香在不同丝束规格样品主流烟气中释放量的方差分析和多重比较

Table 3 Variance analysis and multiple comparisons of the release amount of 5 kinds of key roasted sweet aromas in mainstream smoke among different tow specifications $\mu\text{g} \cdot \text{支}^{-1}$

香味物质	丝束规格					F 值	P 值
	6.0Y/17000	6.7Y/17000	8.0Y/15000	9.5Y/12000	11.0Y/15000		
糠醇	4.14 ± 0.89 ^c	4.3 ± 0.83 ^{bc}	4.61 ± 0.72 ^{abc}	5.07 ± 0.63 ^{ab}	5.26 ± 0.56 ^a	5.105 ^{**}	0.001
5-甲基糠醇	5.26 ± 1.41 ^b	5.14 ± 1.40 ^b	5.52 ± 1.14 ^{ab}	6.19 ± 0.94 ^{ab}	6.66 ± 1.00 ^a	3.545 [*]	0.012
3-甲基-2-环戊烯-1-酮	2.85 ± 0.87	2.79 ± 0.82	3.01 ± 0.72	3.29 ± 0.73	3.41 ± 0.66	1.508	0.212
草莓呋喃酮	23.3 ± 4.72	24.11 ± 6.32	22.84 ± 4.88	22.03 ± 3.45	24.15 ± 4.45	0.408	0.802
麦芽酚	3.35 ± 0.43	3.48 ± 0.46	3.49 ± 0.34	3.67 ± 0.47	3.71 ± 0.26	1.609	0.185
总释放量	38.89 ± 7.52	39.82 ± 9.18	39.47 ± 6.69	40.24 ± 4.90	43.17 ± 6.20	0.675	0.612

注:表中*表示达到 $\alpha=0.05$ 显著水平,**表示达到 $\alpha=0.01$ 极显著水平;各丝束规格的各个指标样本量为12;同一行小写字母不同表示差异达到0.05显著水平

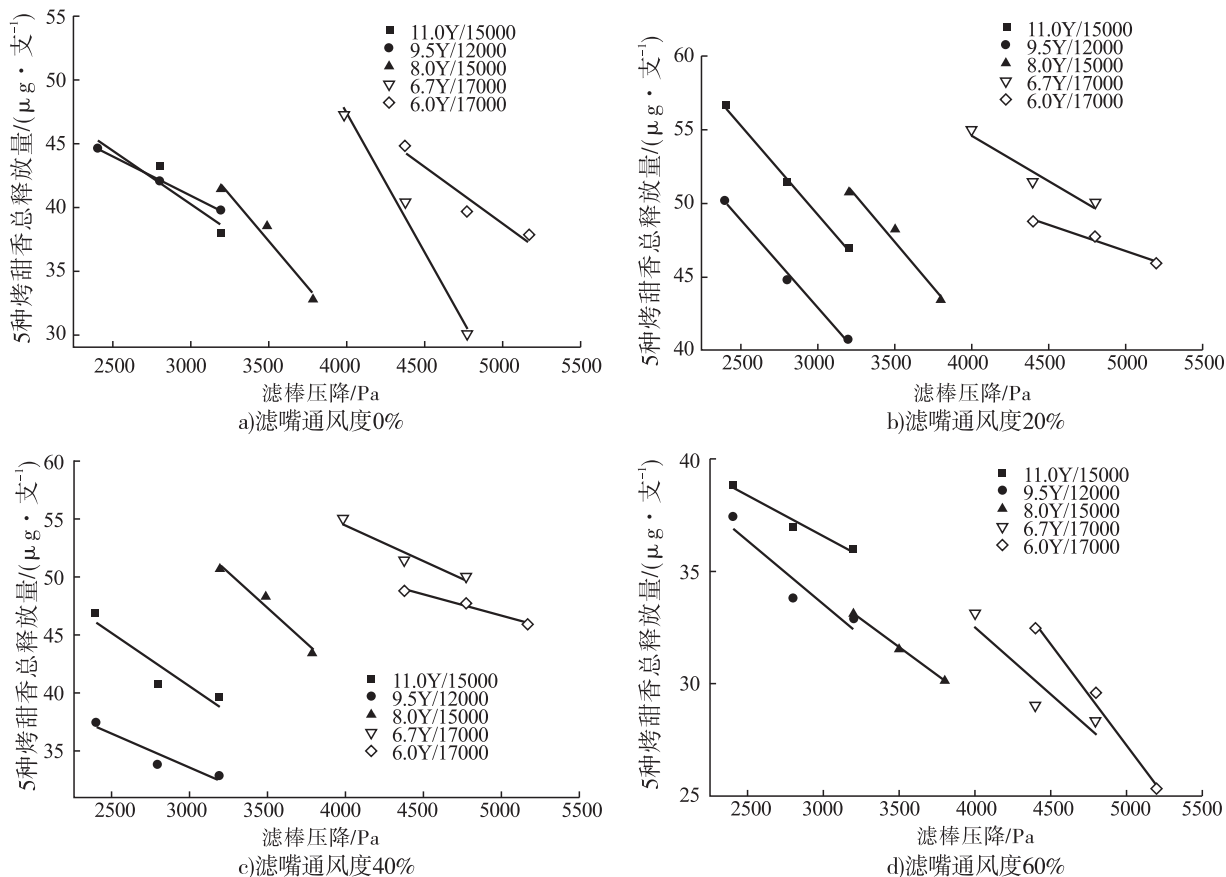


图1 滤棒压降对5种关键烤甜香释放总量的影响

Fig. 1 Effect of pressure drop of filter rod on total release amount of 5 kinds of key roasted sweet aromas

甜香成分总释放量的影响没有明显的规律性。

细支烟主流烟气中5种关键烤甜香成分总释放量与滤棒压降之间的拟合关系见表4。从表4可知,主流烟气中5种关键烤甜香成分总释放量与滤棒压降之间具有显著负相关关系(R^2 均大于0.726),这与于川芳等^[7-8]对常规卷烟的研究结果一致。对于常规卷烟,随着滤棒压降的升高,其焦油释放量和烟气烟碱量均呈降低趋势而过滤效率呈增加趋势(滤棒压降每增加294 Pa,焦油量下降0.412 mg,烟气烟碱量下降0.029 4 mg,抽吸口数下降0.058 8口,过滤效率增加3.06%,烟气CO量无变化)^[8]。对于细支卷烟,随着滤棒压降的增加,其5种关键烤甜香成分总释放量呈降低趋势(滤棒压降每增加294 Pa,5种烤甜香总释放量降低1.06~6.35 $\mu\text{g}/\text{支}$),这是因为增加滤棒压降,滤棒的

过滤效率增大,导致滤片截留的香味成分呈减少趋势。

2.4 滤嘴通风度对5种关键烤甜香成分释放总量的影响

滤嘴通风度对主流烟气5种关键烤甜香成分总释放量的影响见图2。由图2可以看出,对于所选5种丝束规格,在所有适宜的滤棒压降范围内,卷烟滤嘴通风度对5种关键烤甜香成分总释放量的影响规律基本一致,均呈现先增加后降低的趋势,在滤嘴通风度为20%时,5种关键烤甜香成分总释放量最高,这与常规卷烟不同。据文献数据^[14,17],对于常规卷烟,滤嘴通风度从0%增加到20%,卷烟主流烟气中粒相挥发性、半挥发性中性成分总量从188.59 $\mu\text{g}/\text{支}$ 下降至152.68 $\mu\text{g}/\text{支}$;当滤嘴通风度从0.2%增加到22.2%时,卷烟主流烟气中25种酸性

表4 细支烟主流烟气中5种关键烤甜香成分总释放量与滤棒压降之间的拟合关系

Table 4 The fitting relationship between the total release amount of 5 kinds of key roasted sweet aromas and the pressure drop of the filter rod in the mainstream smoke of slim cigarettes

滤嘴通风度/%	丝束规格	线性方程	R^2	滤棒压降增加294 Pa,5种关键烤甜香释放量降低量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{支}^{-1})$
0	11.0Y/15000	$y = -0.008 2x + 64.859$	0.793	2.41
	9.5Y/12000	$y = -0.006 2x + 59.538$	0.996	1.82
	8.0Y/15000	$y = -0.014 5x + 88.327$	0.934	4.26
	6.7Y/17000	$y = -0.021 6x + 134.224$	0.975	6.35
	6.0Y/17000	$y = -0.008 7x + 82.665$	0.868	2.56
20	11.0Y/15000	$y = -0.012 1x + 85.670$	0.995	3.56
	9.5Y/12000	$y = -0.011 9x + 78.602$	0.986	3.50
	8.0Y/15000	$y = -0.012 1x + 89.681$	0.930	3.56
	6.7Y/17000	$y = -0.006 2x + 79.348$	0.889	1.82
	6.0Y/17000	$y = -0.003 6x + 64.620$	0.948	1.06
40	11.0Y/15000	$y = -0.009 1x + 67.759$	0.726	2.68
	9.5Y/12000	$y = -0.005 7x + 50.756$	0.791	1.68
	8.0Y/15000	$y = -0.012 1x + 89.681$	0.930	3.56
	6.7Y/17000	$y = -0.006 2x + 79.348$	0.889	1.82
	6.0Y/17000	$y = -0.003 6x + 64.620$	0.948	1.06
60	11.0Y/15000	$y = -0.003 6x + 47.453$	0.944	1.06
	9.5Y/12000	$y = -0.005 7x + 50.756$	0.791	1.68
	8.0Y/15000	$y = -0.004 9x + 48.786$	0.998	1.44
	6.7Y/17000	$y = -0.006 0x + 56.582$	0.720	1.76
	6.0Y/17000	$y = -0.009 0x + 72.089$	0.974	2.65

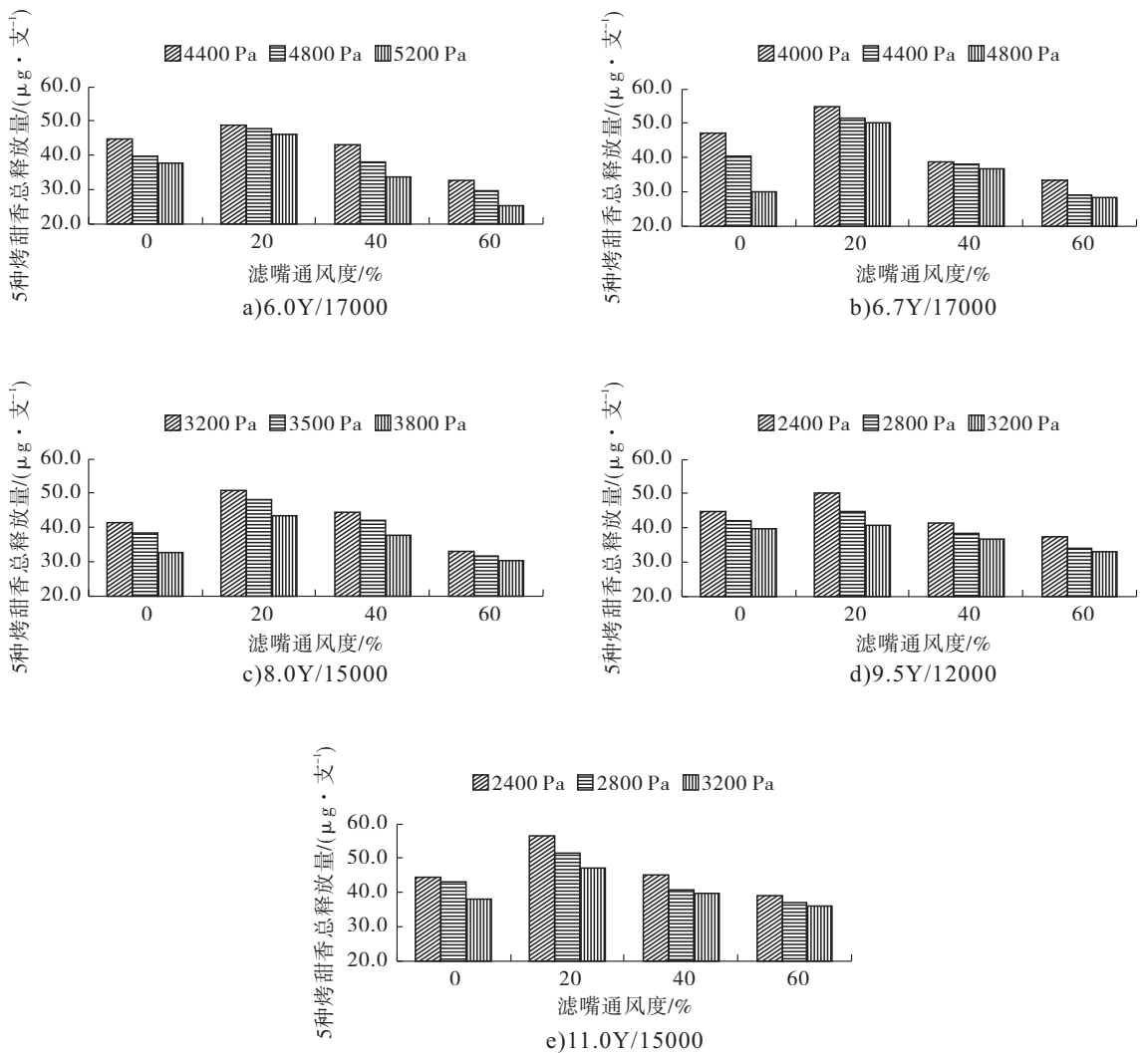


图2 滤嘴通风度对主流烟气5种关键烤甜香释放总量的影响

Fig. 2 Effect of filter ventilation rate on total release amount of 5 key roasted sweet aromas

成分总释放量从 $664.27 \mu\text{g}/\text{支}$ 下降至 $531.44 \mu\text{g}/\text{支}$ 。对于本文细支卷烟样品,滤嘴通风度从 0% 增加到 20%,以丝束规格 8.0Y/15000 为例,5 种关键烤甜香成分总释放量增加量为 $9.28 \sim 10.75 \mu\text{g}/\text{支}$,这可能是由不同卷烟圆周引起的卷烟烟丝燃烧状态不同造成的;但是随着滤嘴通风度的继续增加,5 种关键烤甜香成分总释放量均呈下降趋势,与常规卷烟基本一致,这是由于滤嘴通风度提高后卷烟烟气中的空气比重明显增加,进而引起卷烟燃烧状态的改变,继续增加滤嘴通风度,烟气横向扩散能力增强,香味物质进入侧流烟气的量增加,进

而造成进入主流烟气的量相应减少。

3 结论

本文通过对不同丝束规格、不同滤棒压降、不同滤嘴通风度组合制备的 60 个细支烟样品主流烟气中 5 种关键烤甜香成分的测定分析,得出如下结论。

1) 细支卷烟主流烟气中糠醇、5-甲基糠醇释放量在不同丝束规格间的差异分别达到极显著水平和显著水平,而细支卷烟主流烟气中 3-甲基-2-环戊烯-1-酮、草莓呋喃酮、麦芽酚释放量及这 5 种烤甜香成分总释放量在不

同丝束规格间的差异均不显著. 使用 11.0Y/15000 丝束的细支卷烟有较高的糠醇和 5-甲基糠醇释放量.

2) 在所研究的滤棒压降和滤嘴通风度范围内, 对于同一丝束规格, 细支烟主流烟气 5 种关键烤甜香总释放量与滤棒压降呈显著负相关, R^2 均大于 0.726, 随着滤棒压降升高, 主流烟气中 5 种关键烤甜香成分总释放量呈降低趋势; 对于不同丝束规格, 随着单旦增加, 细支卷烟主流烟气中 5 种关键烤甜香总释放量的变化没有明显的规律性; 随着滤嘴通风度的增加, 细支烟主流烟气中 5 种关键烤甜香总释放量呈现先增加后下降的趋势.

本文仅针对细支烟主流烟气中 5 种烤甜香成分释放量进行了研究, 后续工作中将开展滤嘴参数对细支卷烟中性、酸性、碱性等香味成分释放量的影响研究, 旨在为卷烟产品设计数字化和卷烟香味成分补偿技术研究提供数据支撑.

参考文献:

- [1] 张启东, 刘俊辉, 柴国璧, 等. 主流烟气颗粒物水溶性组分中烤甜香成分分析[J]. 烟草科技, 2014(6):54.
- [2] 杨鹏元, 洪广峰, 张启东, 等. 红枣烤甜香特征成分的确定及制备工艺优化[J]. 中国烟草学报, 2016, 22(6):41.
- [3] STEINHAUS P, SCHIEBERLE P. Characterization of the key aroma compounds in soy sauce using approaches of molecular sensory science [J]. J Agric Food Chem, 2007, 55(15):6262.
- [4] MATSUKURA M, TAKAHASHI K, ISHIGURO S, et al. Composition of semivolatiles from roasted tobacco [J]. Agric Biol Chem, 1983, 47(10):2281.
- [5] MATSUKURA M, TAKAHASHI K, KAWAMOTO M, et al. Comparison of roasted tobacco volatiles with tobacco essential oil and cigarette smoke condensate [J]. J Agric Food Chem, 1985, 49(3):711.
- [6] 张启东, 刘俊辉, 柴国璧, 等. 主流烟气颗粒物水溶性组分中烤甜香成分分析[J]. 烟草科技, 2014(6):54.
- [7] 于川芳, 罗登山, 王芳, 等. 卷烟“三纸一棒”对烟气特征及感官质量的影响(一)[J]. 中国烟草学报, 2001, 7(2):1.
- [8] 于川芳, 罗登山, 王芳, 等. 卷烟“三纸一棒”对烟气特征及感官质量的影响(二)[J]. 中国烟草学报, 2001, 9(3):6.
- [9] 连芬燕, 李斌, 黄朝章, 等. 滤嘴通风对卷烟燃烧温度及主流烟气中七种有害成分的影响[J]. 湖北农业科学, 2014, 53(17):4074.
- [10] 庞永强, 黄春晖, 陈再根, 等. 通风稀释对卷烟燃烧温度及主流烟气中主要有害成分释放量的影响[J]. 烟草科技, 2012(11):29.
- [11] 蔡君兰, 韩冰, 张晓兵, 等. 滤嘴通风度对卷烟主流烟气中一些香味成分释放量的影响[J]. 烟草科技, 2011(9):54.
- [12] 翟玉俊, 田虎, 朱先约, 等. 接装纸和成形纸透气度对主流烟气中碱性香味成分的影响[J]. 烟草科技, 2012(2):56.
- [13] 潘立宁, 王冰, 刘绍锋, 等. 辅助材料参数对卷烟主流烟气中酸性香味成分释放量的影响[J]. 烟草科技, 2014(3):46.
- [14] 景延秋, 洗可法. 不同滤嘴稀释度对卷烟主流烟气中重要香味成分输送量的影响[J]. 中国烟草学报, 1999, 5(2):7.
- [15] 李炎强, 宗永立, 屈展, 等. 通风稀释、加长滤嘴对卷烟主流烟气颗粒物挥发性、半挥发性、中性成分释放量的影响[J]. 中国烟草学报, 2008, 14(6):19.
- [16] 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颗粒物 and 焦油:GB/T 19609—2004 [S]. 北京:中国标准出版社, 2004.
- [17] 谢玉龙, 朱先约, 蔡君兰, 等. 滤嘴通风对卷烟酸性成分的影响[J]. 烟草科技, 2018, 51(3):30.



引用格式:张太军,毕晖,张敏,等. SiO₂-KH550/TiO₂ 防晒剂的制备与性能研究[J]. 轻工学报,2019,34(1):51-56.

中图分类号:TB332;TQ658.2⁺4;TS974 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2019.01.007

文章编号:2096-1553(2019)01-0051-06

SiO₂-KH550/TiO₂ 防晒剂的制备与性能研究

Study on preparation and performance of SiO₂-KH550/TiO₂ sunscreen

张太军^{1,2}, 毕晖¹, 张敏³, 宋一兵¹, 李莉², 黄劲松², 曾育聪²,
李涛², 陈岱宜², 崔凤玲²

ZHANG Taijun^{1,2}, BI Hui¹, ZHANG Min³, SONG Yibing¹, LI Li²,
HUANG Jinsong², ZENG Yucong², LI Tao², CHEN Daiyi², CUI Fengling²

1. 汕头大学理学院, 广东 汕头 515063;

2. 名臣健康用品股份有限公司 技术部, 广东 汕头 515834;

3. 汕头出入境检测检疫局, 广东 汕头 515041

关键词:

金红石型 TiO₂; SiO₂;
硅烷偶联剂接枝; 光
催化性能; 防晒剂

Key words:

rutile titanium dioxide;
silica; organic silane
coupling agent grafting;
photocatalytic
performance; sunscreen

1. College of Science, Shantou University, Shantou 515063, China;

2. R&D Department, Mingchen Health Co., Ltd., Shantou 515834, China;

3. Shangtou Entry-exit Inspection and Quarantine Bureau, Shantou 515041, China

摘要:以金红石型 TiO₂ 为载体、KH550 为偶联剂,采用无机包覆和有机接枝相结合的改性方法,制备出一种防晒纳米材料 SiO₂-KH550/TiO₂,并考察其亲水、亲油和光催化性能.结果表明:SiO₂-KH550/TiO₂ 具有良好的亲油性,能较好地分散在油相中,稳定性良好;降解反应 6 h 后,亚甲基蓝降解率仅为 17%,TiO₂ 光催化活性明显降低.该材料可解决 TiO₂ 在油相体系防晒化妆品中易分离、易沉降的问题,避免产品在使用过程中因 TiO₂ 的光催化活性对表皮细胞的损伤.

收稿日期:2018-06-09

基金项目:广东省科技计划项目(2014A020216045)

作者简介:张太军(1974—),男,四川省资中县人,名臣健康用品股份有限公司高级工程师,主要研究方向为化妆品技术开发与管理.

Abstract: A sunscreen nanomaterial $\text{SiO}_2\text{-KH550/TiO}_2$ was prepared by using rutile TiO_2 as carrier and KH550 as coupling agent by inorganic coating and organic grafting. Its hydrophilic, lipophilic and photocatalytic properties were investigated. The results showed that $\text{SiO}_2\text{-KH550/TiO}_2$ had good lipophilicity and could be well dispersed in the oil phase with good stability. After 6 h photodegradation, the degradation rate of methylene blue was only 17%, and the photocatalytic activity of TiO_2 was obviously reduced. The material could solve the problem that TiO_2 was easy to separate and settle in the oil phase system sunscreen cosmetics, and avoided the damage of epidermal cells caused by the photocatalytic activity of TiO_2 during the use of the product.

0 引言

安全、稳定、廉价易得的 TiO_2 无机防晒剂具有稳定的光化学性能和广谱的紫外线阻挡能力,被广泛应用于防晒化妆品的研制.然而, TiO_2 作为半导体光催化剂,其禁带宽度为 3.0~3.2 eV,紫外光的照射会诱发其发生一系列复杂的表面光化学反应,生成羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和其他类型的氧物种(O^- , O_2^- 和 $\cdot\text{OOH}$),这些物种氧化能力强、反应活性高,会加速表皮细胞的老化,对皮肤造成直接伤害^[1].另外, TiO_2 的光催化特性也能促使某些有机化妆品组分(如有机紫外光吸附剂、猝灭剂或辅料)发生降解老化,甚至会发生完全氧化生成气泡(CO_2)和 H_2O ,引起纳米无机粒子的团聚沉析,严重影响防晒化妆品的品质.因此,如何使 TiO_2 在屏蔽紫外光的同时尽可能降低光催化活性,是研究人员所面临的亟待解决的重要课题^[2-6].目前,在化妆品领域内有关 TiO_2 的研究主要是利用 SiO_2 或环糊精等对其进行表面改性,以增加 TiO_2 纳米粒子与基质的相容性,提高 TiO_2 的分散度,改善防晒化妆品的涂覆舒适性,而针对有效抑制 TiO_2 光催化活性方面的研究报道则相对较少.

有机-无机复合材料是近年来材料科学研究的热点之一.这种新型的材料兼具有机、无机材料各自的优点,并且能产生协同效应,赋予材料诸多新的性能.因此,基于有机-无机杂化的理念,研发新型 TiO_2 复合型光稳定剂,通过撮

取有机、无机防晒剂各自的优点,改良现有产品的防晒效果,并利用协同效应有效地抑制光催化副反应的发生,开发出安全、有效的复合型防晒剂是切实可行的思路.本文针对防晒护肤品中 TiO_2 光稳定剂的缺陷,拟用 SiO_2 对金红石型纳米 TiO_2 进行包覆,再用有机硅烷偶联剂 KH550 进行表面接枝,制备无机-有机复合防晒材料 $\text{SiO}_2\text{-KH550/TiO}_2$,并对其亲水、亲油和光催化性能进行研究,以期获得能与防晒产品基质相容性好,体系稳定性高,且光催化性能显著降低的纳米 TiO_2 防晒材料.

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

金红石型 TiO_2 (粒径 40 nm),广东名臣健康用品股份有限公司实验室自制; γ -脲基丙基三乙氧基硅烷偶联剂(KH550),阿达玛斯试剂有限公司产;六偏磷酸钠, H_2SO_4 和无水乙醇,西陇科学试剂有限公司产;硅酸钠、亚甲基蓝,广东光华科技有限公司产.上述试剂均为分析纯.

Bruker D8 型 X-射线衍射仪,德国布鲁克公司产;Gemini300 型扫描电子显微镜,德国蔡司公司产;Magna 750 型傅里叶变换红外光谱仪,美国尼高力公司产;Lambda 950 型紫外/可见近红外分光光度计,美国珀金埃尔默公司产;O CRS-V TYPE 型光化学反应仪,河南开封宏兴科教仪器厂产.

1.2 样品的制备

SiO₂ 包覆 TiO₂ (SiO₂/TiO₂) 样品的制备:取 5 g 金红石 TiO₂ 分散于 100 mL 去离子水中,加入 0.009 g 六偏磷酸钠,超声分散 10 min,使 TiO₂ 处于单分散状态.将其移至 90 °C 恒温水浴锅中,在磁力搅拌下,匀速加入硅酸钠溶液,同时滴加质量浓度为 1 mol/L 的 H₂SO₄ 调节溶液 pH = 9.上述反应体系在持续搅拌 5 h 后,取出,并于室温下静置;分别用去离子水、无水乙醇对抽滤所得的固体样品洗涤 3 次,而后置于 80 °C 真空干燥箱中干燥 12 h,制得 SiO₂/TiO₂ 样品.

硅烷偶联剂改性的 SiO₂/TiO₂ (简称 SiO₂-KH550/TiO₂) 样品的制备:将上述 SiO₂/TiO₂ 样品制成质量分数为 5% 的悬浮液,用稀 HCl 和稀 NaOH 调节溶液 pH = 4,将所得溶液高速磁力搅拌分散 30 min,再超声振荡 30 min,然后移入 500 mL 的烧瓶中.加入质量分数为 20% 的 KH550,快速搅拌,恒温水浴 80 °C 条件下反应 4 h,冷却后抽滤,再经多次水洗和无水乙醇洗涤以除去未反应的 KH550,将滤饼置于 80 °C 真空干燥箱中干燥 12 h,制得 SiO₂-KH550/TiO₂ 样品.

1.3 样品的表征

利用 X-射线衍射仪对样品的晶相进行测试;以 Cu-K α 射线($\lambda = 0.154$ nm)为辐射源,电压为 40 kV,管电流为 40 mA,设定步长为 0.02°,扫描范围为 20° ~ 70°;

用扫描电镜对样品的形貌进行表征:扫描电压为 10.0 kV;用傅里叶变换红外光谱仪对样品的结构进行表征:分辨率为 4 cm⁻¹,扫描范围为 400 ~ 4000 cm⁻¹;用紫外可见近红外分光光度计对样品的光催化性能进行测试:BaSO₄ 为参比,波长范围 200 ~ 800 nm.

1.4 性能测试

1.4.1 分散性和亲水、亲油性测试 采用沉降

法分析样品的分散性和亲水、亲油性.将改性前后的 TiO₂ 加入到水和 26[#] 白油混合溶液中,超声振荡 15 min 后静置 48 h,观察样品的沉降情况.

1.4.2 光催化性能测试 以光降解亚甲基蓝为探针反应,测试固体样品的光催化活性.称量 0.04 g 固体样品悬浮于 50 mL 质量浓度为 4 mg/L 的亚甲基蓝水溶液中,暗室反应 1 h,以达到吸附-脱附平衡.开启光源(500 W 的氙灯),在室温条件下实施光降解反应,每隔 30 min 量取 1 mL 反应溶液,滤除粉体后在 665 nm 处测定亚甲基蓝溶液的吸光度,计算降解率,公式如下:

$$D = (A_0 - A_t) / A_0 \times 100\%$$

式中, D 表示降解率/%, A_0 和 A_t 分别表示亚甲基蓝初始吸光度值和实时吸光度值.

2 结果与讨论

2.1 样品的组成和结构分析

图 1 为 TiO₂, SiO₂/TiO₂ 和 SiO₂-KH550/TiO₂ 样品的 XRD 谱图.由图 1 可以看出,衍射角 $2\theta = 27.46^\circ, 36.06^\circ, 41.23^\circ, 54.32^\circ$ 处的峰分别对应于金红石相 TiO₂ 的 (110), (101), (111), (211) 晶面的 XRD 特征衍射峰.对比发现,改性后的 SiO₂/TiO₂ 和 SiO₂-KH550/TiO₂ 样品上,归属于金红石相 TiO₂ 的特征衍射峰强度虽有所减弱,但依然清晰可辨,且无新的衍射峰出现.这表明在改性过程中,包覆 SiO₂ 或接枝 KH550 对 TiO₂ 的晶型和结晶度未产生较大的影响.

图 2 为 KH550, SiO₂, TiO₂, SiO₂/TiO₂ 和 SiO₂-KH550/TiO₂ 样品的 IR 谱图.由图 2 可以看出,对比 TiO₂ 的谱图, SiO₂/TiO₂ 样品和 SiO₂-KH550/TiO₂ 样品的 IR 谱图在 940 cm⁻¹ 出现了一个归属于 Ti—O—Si 的伸缩振动吸收峰^[8],这表明 TiO₂ 表面确实包覆有 SiO₂.从

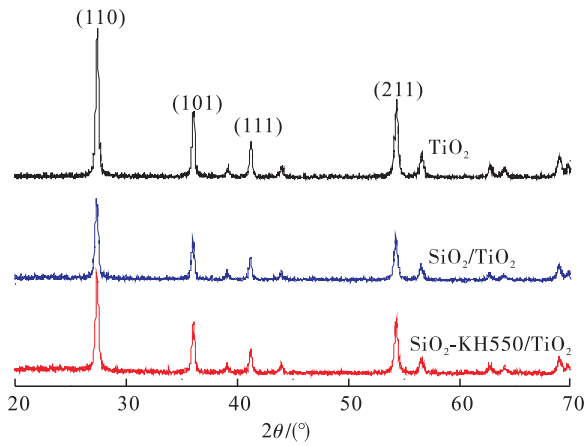


图1 样品的XRD谱图

Fig. 1 XRD patterns of samples

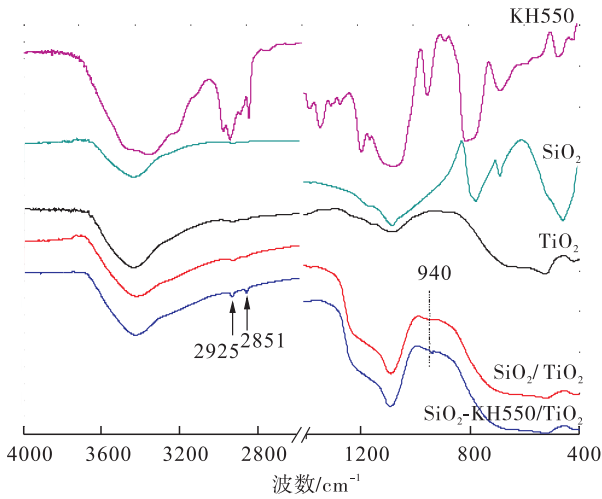
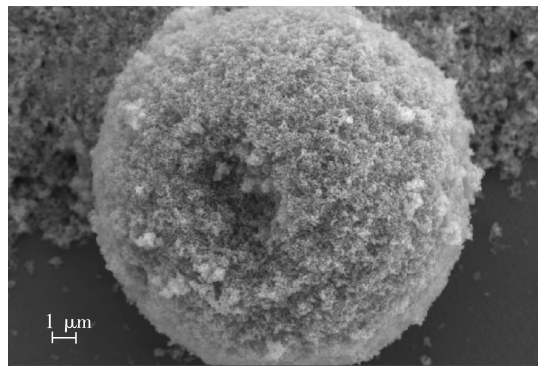
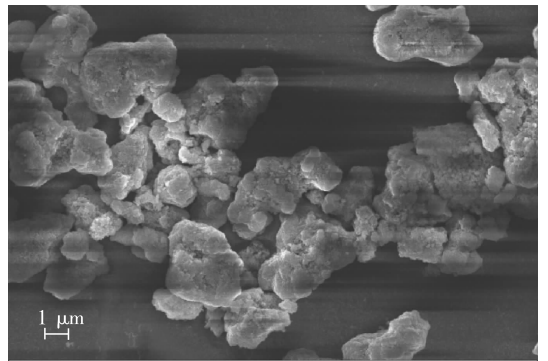


图2 样品的红外光谱图

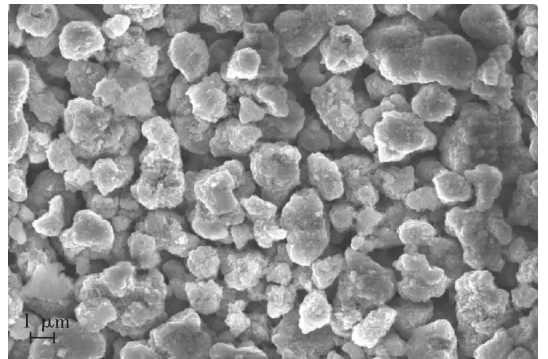
Fig. 2 IR spectra of samples



a)TiO₂



b)SiO₂/TiO₂



c)SiO₂-KH550/TiO₂

图3 样品的SEM图

Fig. 3 SEM images of samples

SiO₂-KH550/TiO₂ 的谱图可以看出, 尽管大部分归属于 KH550 的红外吸收峰被强吸收的 SiO₂/TiO₂ 特征峰所掩蔽, 但在 2925 cm⁻¹ 和 2851 cm⁻¹ 处仍有两个新的特征吸收峰出现, 它们分别对应于亚甲基(-CH₂-)的不对称与对称伸缩振动吸收峰^[7-8], 这表明 KH550 在 SiO₂/TiO₂ 的表面实现了化学接枝。

图 3 为 TiO₂, SiO₂/TiO₂ 和 SiO₂-KH550/TiO₂ 样品的 SEM 图。由图 3 可以看出, TiO₂ 粒径(40 nm) 较小, 表面能较大, 团聚严重; 经 SiO₂ 包覆的 SiO₂/TiO₂ 样品分散度明显提高,

但粒径分布不均匀; 经 KH550 接枝的 SiO₂-KH550/TiO₂ 样品形貌规整, 粒径分布均匀(3 ~ 5 μm) 且分散度得到进一步提高。上述表征结果表明, SiO₂ 的包覆和 KH550 的化学接枝能有效降低 TiO₂ 样品的表面能, 提高其分散度, 使其更适合应用在化妆品中, 不会因为颗粒团聚造成人体涂覆的不适^[9]。

2.2 性能测试结果

2.3.1 样品的亲水、亲油性能 图 4 从左至右

3 支试管依次为 TiO₂, SiO₂/TiO₂ 和 SiO₂-KH550/TiO₂ 样品的亲水、亲油性能对比实验结果(试管上层为 26[#]白油,下层为去离子水).从图 4 可以看出,TiO₂ 和 SiO₂/TiO₂ 样品位于下层水溶液中,这是由于其颗粒表面有大量的羟基,故表现出较强的亲水性;而 SiO₂-KH550/TiO₂ 样品高度分散在上层的油相中,表明 SiO₂-KH550/TiO₂ 样品具有良好的亲油特质,能更好地分散于油脂类化妆品的底物中,增加涂覆化妆品的舒适性.

为了进一步研究改性前后 TiO₂ 分散体系的稳定性,考察制备样品在不同时间范围内产生沉淀的情况,结果见图 4 和表 1. 由图 4 和表 1 可以看出,TiO₂ 和 SiO₂/TiO₂ 样品具有良好的亲水性,呈白色乳状,分布在下层的水相中;静置 1 h 后,仅有微量的沉淀出现;继续增加静置时间至 24 h 和 48 h,沉淀量显著增加,这是由于小粒径分散质的表面能大,易发生团聚而沉降. SiO₂-KH550/TiO₂ 样品则表现出优良的亲油特征,能均匀地分散在上层的白油相

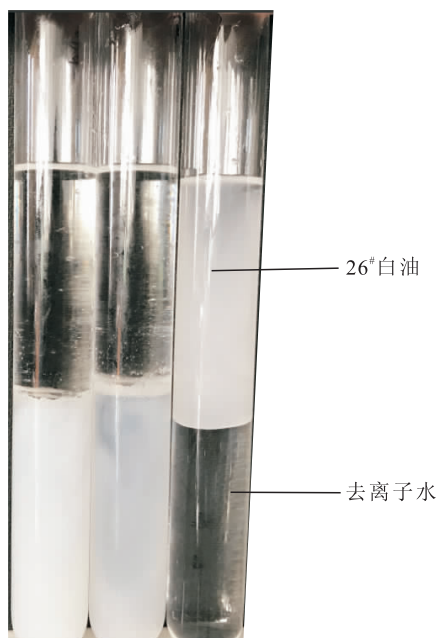


图 4 样品的亲水、亲油性能比较实验结果

Fig. 4 Comparative tests of hydrophilic and lipophilic performance of samples

表 1 样品亲水、亲油性能实验结果

Table 1 The results of hydrophilicity and lipophilicity performance tests of samples

样品	静置 1 h	静置 24 h	静置 48 h
TiO ₂	亲水、稍有沉淀	亲水、少量沉淀	亲水、大量沉淀
SiO ₂ /TiO ₂	亲水、稍有沉淀	亲水、少量沉淀	亲水、大量沉淀
SiO ₂ -KH550/TiO ₂	亲油、无沉淀	亲油、无沉淀	亲油、稍有沉淀

中;在观察的时间范围内(48 h),无沉降现象发生,说明该分散体系有较好的稳定性.这说明将 SiO₂-KH550/TiO₂ 样品添加在油脂类化妆品中不会发生分离、分层,这种有机-无机复合样品更适合添加在防晒化妆品中.

2.3.2 样品的光催化性能 图 5 为 TiO₂, SiO₂/TiO₂ 和 SiO₂-KH550/TiO₂ 样品的光催化性能曲线.从图 5a)可以看出,光催化反应发生 6 h 后,亚甲基蓝的降解率为 45%,表明实验所用的 TiO₂ 具有较高的紫外光催化活性. TiO₂ 是一种 N 型氧化物半导体,紫外光的照射激发了其价带电子,形成光生电子(e⁻)—空穴(h⁺)对.吸附在其表面的 H₂O, O₂ 和有机物种会接受光生电子或空穴,进而发生一系列的氧化还原反应.该反应中产生的羟基自由基(·OH)或氧物种(O⁻, ·O₂⁻, ·OOH 等)具有更强的氧化能力和很高的反应活性,能使有机质完全氧化. SiO₂ 改性的 SiO₂/TiO₂ 的光催化活性明显

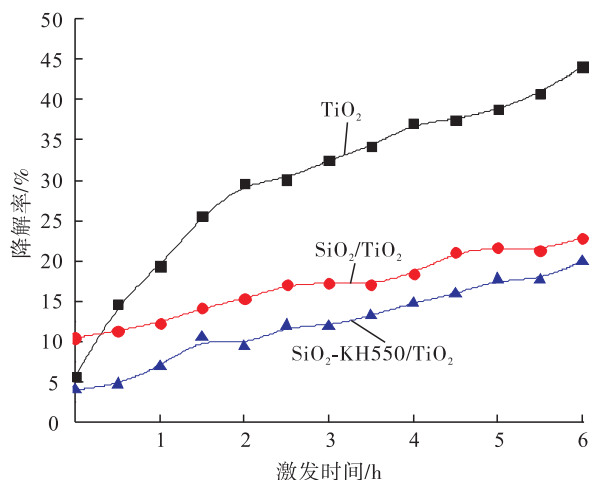


图 5 样品的光催化性能曲线

Fig. 5 Photocatalytic performance curves of samples

降低(见图5b)),这是由于改性后的 TiO_2 表面形成了一层致密的 SiO_2 膜,在 TiO_2 与外界介质间形成了一层屏障,既能阻碍紫外线到达 TiO_2 表面,也能抑止强氧化性自由基物种的形成,从而有效降低 TiO_2 的光催化活性^[10].与前两种样品相比, SiO_2 -KH550/ TiO_2 样品的光催化活性进一步降低,反应6h后亚甲基蓝的降解率仅为17%.这可能是因为有有机硅烷偶联剂KH550的改性,实际上是对 SiO_2 / TiO_2 进行疏水化处理,减少了 SiO_2 / TiO_2 表面水的吸附量,抑止了羟基自由基等物种的生成.

3 结论

本文采用无机包覆和有机接枝相结合的改性方法,制备了一种以金红石型 TiO_2 为基体的有机-无机防晒剂 SiO_2 -KH550/ TiO_2 ,并考察了其亲水、亲油和光催化性能.结果表明:合成的 SiO_2 -KH550/ TiO_2 能均匀地分散于油相基质中,可解决 TiO_2 在油相体系防晒化妆品中易分离、易沉降的问题;同时也可有效降低 TiO_2 的光催化作用,避免该类防晒产品在使用过程中因 TiO_2 的光催化活性对表皮细胞的损伤,有助于提升 TiO_2 作为无机防晒剂使用的安全性.

参考文献:

[1] SUN X, ZHANG J, PENG Z. Preparation and properties of silica-modified nano-titania by coating precipitation method [J]. Journal of Functional Materials, 2007, 38(11): 1898.

- [2] 毋伟, 陈建峰, 卢寿慈. 超细粉体表面修饰 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 258 - 260.
- [3] BARRY H P, O'Donnell D. Improved pigments and their preparation: EP 0078633 A1 [P]. 1983 - 05 - 11.
- [4] BETTLER C R, JACOBSON H W, BALOGA M R, et al. Improved titanium dioxide pigment coated with boron-modified silica and alumina: WO 96/15197 [P]. 1996 - 05 - 23.
- [5] ZHOU H, LI K, LI H, et al. TiO_2 pigment and the preparation method: 200510122928. 8 [P]. 2005 - 12 - 05.
- [6] 刘于民. 二氧化钛表面功能化及应用研究 [D]. 镇江: 江苏大学, 2011.
- [7] LI Z J, HOU B, XU Y, et al. Comparative study of sol-gel-hydrothermal and sol-gel synthesis of titania-silica composite nanoparticles [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2005, 178 (5): 1395.
- [8] YAO C, GAO G S, LIN X P, et al. Surface modification of nanosized TiO_2 with silane coupling reagent [J]. Journal of Inorganic Materials, 2006, 21(2): 315.
- [9] LI X G. Structure and properties of wet modified titanium dioxide with silane coupling agent KH-570 [J]. Adhesion in China, 2012(9): 39.
- [10] 邝琳娜, 周大利, 刘舒, 等. TiO_2 表面致密包覆 SiO_2 膜研究 [J]. 四川有色金属, 2014(2): 41.



引用格式: 兰宏兵, 余述燕, 李嘉琪, 等. 便携式免洗织物去污喷剂的研制[J]. 轻工学报, 2019, 34(1): 57-63.

中图分类号: TQ649; TS973 文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.2096-1553.2019.01.008

文章编号: 2096-1553(2019)01-0057-07

便携式免洗织物去污喷剂的研制

Study on portable unwashed decontamination spray for fabric

兰宏兵, 余述燕, 李嘉琪, 许静茹, 李淑雅, 樊凯奇, 尹志刚

LAN Hongbing, YU Shuyan, LI Jiaqi, XU Jingru, LI Shuya, FAN Kaiqi,
YIN Zhigang

郑州轻工业大学 材料与化学工程学院, 河南 郑州 450001

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

摘要:选择非离子表面活性剂脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO₉)与3种常用的阴离子表面活性剂(十二烷基醚硫酸钠(AES)、直链烷基苯磺酸钠(LAS)和十二烷基硫酸钠(K₁₂))进行复配,制备以表面活性剂和过氧化氢为主要去污成分的去渍液,研究表面活性剂种类、用量和双氧水用量对去渍液去污效果的影响,考察其稳定性,并从去污力和是否引起有色织物褪色两个方面与市场同类热销产品贝克曼去污笔进行对比,结果表明:去渍液的最佳配方为30%(若无特指,百分数均为质量分数)双氧水(6.0%),K₁₂(0.468 3%),AEO₉(0.041 7%),95%乙醇(9.0%),EDTA二钠(1.5%),香精(适量),柠檬酸(适量)和去离子水(加至100%);按照该配方制备的去渍液放置1周后,其去污效果无明显变化,且始终为无色透明溶液,无分层现象,稳定性良好;所制的去污喷剂去除橙汁和咖啡汁液的能力比贝克曼去污笔稍强,而去除番茄汁和菜汁的能力稍弱,用于有色织物去污时不会导致织物明显褪色,而贝克曼去污笔则会导致织物明显褪色。

关键词:

织物清洁;
便携式免洗去污喷剂;
去污性能

Key words:

fabric cleaning;
portable unwashed
decontamination spray;
decontamination
performance

收稿日期: 2018-06-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(21602207); 2018年郑州轻工业学院省级大学生创新创业训练计划项目(201810462026)

作者简介: 兰宏兵(1986—),男,安徽省金寨县人,郑州轻工业大学助教,硕士,主要研究方向为功能性化妆品原料的开发与应用研究。

通信作者: 尹志刚(1965—),男,河南省禹州市人,郑州轻工业大学教授,博士,主要研究方向为有机中间体合成及其功能化研究、环保染料及化妆品配方设计与安全评价。

Abstract: The nonionic surfactant fatty alcohol polyoxyethylene ether (AEO₉) was selected with the compound of three commonly used anionic surfactants (sodium lauryl ether sulfate (AES), sodium linear alkylbenzene sulfonate (LAS) and sodium dodecyl sulfate (K₁₂) to prepare a de-staining liquid with surfactant and hydrogen peroxide as main decontaminating ingredients. The effect of surfactant type, dosage and hydrogen peroxide dosage on decontamination of de-staining liquid was studied, and its stability was investigated. Compared with similar hot products in the market from two aspects of the detergency and whether it caused the fading of colored fabrics, the results showed that: the best formula for de-staining liquid was 30% (If there was no specific reference, it referred to the quality score.), hydrogen peroxide (6.0%), K₁₂(0.468 3%), AEO₉(0.041 7%), 95% ethanol (9.0%), disodium EDTA (1.5%), flavor (appropriate amount), citric acid (appropriate amount) and deionized water (added to 100%); The de-staining solution prepared according to the formula was left for 1 week, the decontamination effect did not change significantly, and it was always a colorless and transparent solution with no delamination and good stability. The ability of the decontamination spray to remove orange juice and coffee was slightly stronger than that of Beckman decontamination pen, the ability to remove tomato juice and vegetable juice was slightly weaker, when it was used to the fabric color decontamination. It would not cause more obvious fading, but Beckman decontamination pen would cause more obvious fading.

0 引言

随着我国经济社会的发展和人民生活水平的提高,人们对穿着的要求也越来越高.衣物的干净和美观程度可以体现人们的精神面貌和生活品质,对衣物清洗护理产品需求的持续增加促进了其不断发展和创新.通常的洗衣方式(包括水洗和干洗)过程复杂、时间漫长,无法满足特殊场合下人们对衣物即时清洁去渍、免去漂洗过程的需求.因此便携式织物免洗去污剂的研究与开发引起了人们的广泛关注^[1].

便携式织物免洗去污剂由去渍液和便携式分装器两部分组成^[2-4].去渍液起漂白去渍的作用,可以有效地去除果汁、咖啡、汤汁和油渍等常见有色污渍.使用时,只需将去渍液喷洒或涂抹在污渍处,之后用卫生纸或湿巾擦去残留物,不需要漂洗就可以轻松地将污渍去除.便携式分装器的作用是将去渍液密封包装起来,携带方便,可确保去渍液在携带和使用过程中不发生泄露.常用分装器有棒状分装器、毛刷头分装器、滴管头分装器、喷雾头分装器、笔状分装器等,其中使用比较方便的是喷雾头分装器和

笔状分装器.笔状去污剂(或称去污笔)在使用过程中易折损,且加工包装成本较高,相比之下喷雾头分装器则具有携带使用方便和包装成本低等优点,因此本文拟采用塑料喷雾瓶为去渍液分装器,开发一款便携式织物免洗去污剂.

去渍液主要由表面活性剂和具有分解消除污垢能力的含氧漂白剂构成^[5-10],两种活性成分之间有效共存并同时发挥去污功效才能获得理想的去污效果.路贵乾等^[11]研究了常用表面活性剂的去污性能,发现不同种类表面活性剂对于不同来源污垢的去除能力具有明显的差异,且阴离子表面活性剂与非离子表面活性剂的复配体系具有更强的去污效果,但并未指明该体系在含氧漂白剂存在下的去污效果.罗林波等^[12]系统研究了含氧漂白剂在多种表面活性剂体系中的稳定性问题,但并未探究其在复配表面活性剂体系中的去污效果及其稳定性问题.因此系统研究去渍液中各组分对去污效果的影响及多种去污活性成分共存时的去污稳定性问题,对于获得一款理想的去渍液配方具有重要的指导意义.

洗涤去污产品中常用的阴离子表面活性剂

有十二烷基醚硫酸钠(AES)、直链烷基苯磺酸钠(LAS)和十二烷基硫酸钠(K_{12})等,而常用的非离子表面活性剂有脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO₉)和烷基糖苷(APG)^[13-18]。尽管烷基糖苷具有性能温和、水溶性和生物降解性好等优点,但较高的成本限制了其在工业上的应用。因此,本文拟选择脂肪醇聚氧乙烯醚 AEO₉ 与常用的阴离子表面活性剂进行复配,制备以表面活性剂和过氧化氢为主要去污成分的去渍液,对其去污效果和稳定性进行考察,并从去污力和是否引起有色织物褪色两个方面与市场同类热销产品进行对比,以期获得一款去污效果好并具有市场化前景的便携式免洗织物去污喷剂。

1 材料与方法

1.1 主要试剂与仪器

主要试剂: AES, K_{12} , 柠檬酸, 国药集团化学试剂有限公司产; AEO₉, 郑州派尼化学试剂厂产; 乙二胺四乙酸二钠, 上海华彭实业有限公司产; 30% (若无特指, 百分数均为质量分数) 双氧水, 天津市开通化学试剂有限公司产。以上试剂均为分析纯。

自制污渍: 咖啡汁, 将 5 g 雀巢咖啡溶于 30 mL 水中制得; 菜汤, 将 10 g 重庆火锅底料溶于 50 mL 水中制得; 番茄汁, 将番茄榨汁后过滤而得; 橙汁, 鲜橙榨汁后过滤而得。

基布: 将纯棉白布裁剪成大小为 6 cm × 6 cm 的布块; 污布: 常温下将基布浸泡在上述自制污渍中搅拌 5 min 上色后, 取出晾干, 待用。

主要仪器: WSD-3C 全自动白度计, 北京康光仪器有限公司产; AR64CN 电子天平(精度 0.1 mg), 奥豪斯仪器(常州)有限公司产; HH-ZK6 恒温水浴锅, R-30 电动搅拌器, 常州予华仪器有限公司产。

1.2 实验方法

1.2.1 基础配方的确定 根据性质和状态的不同, 生活中经常接触的污垢可分为颗粒性污垢、油性污垢和水溶性污垢 3 类。分析不同污垢的组成和性能发现, 污垢去除机制按其原理可分为 4 种, 分别为乳化作用机制、溶解作用机制、分解作用机制和化学作用机制。乳化作用是利用表面活性剂的润湿、渗透、分散和乳化等特性, 使原本憎水性污渍转变成水溶性污渍从而去除污渍; 溶解作用是利用污渍在某些溶剂中能够溶解的特性来去除污渍; 分解作用是利用某类物质对另一类物质的特殊分解作用(如脂肪酶可将蛋白质大分子分解为水溶性氨基酸或多肽), 使之转变成易于去除的物质; 除此之外, 还可以利用某些污渍可以进行氧化分解反应的性质, 使其由有色水不溶性污垢分解为无色物质或可溶性物质从而使衣物清洁, 此即化学作用。根据上述分析, 可初步确定去渍液应由含氧漂白剂、表面活性剂、有机溶剂和水等组分构成。此外, 为了减少含氧漂白剂在金属离子存在时和碱性条件下的分解效应, 配方中通常还需加入金属离子螯合剂。为了实现去渍液温和及不伤衣物的特性, 最终需要将去渍液调节为弱酸性。基于以上分析, 确定去渍液的基础配方为双氧水 10.0%, EDTA 二钠 1.5%, 无水乙醇 10.0%, 表面活性剂(复配) 5.0%, pH 调节剂适量, 香精适量, 去离子水余量。

1.2.2 去渍液的配制 依据基础配方, 称取一定量的表面活性剂(复配)和稳定剂置于 150 mL 烧杯中, 加入适量去离子水, 升温至 40~50 °C, 在此条件下搅拌至完全溶解; 将混合液冷至 30 °C 以下, 加入一定量的双氧水、乙醇和香精, 继续搅拌 15 min, 用柠檬酸调节 pH 值为 5~6, 补水至 100%, 得去渍液。

1.2.3 表面活性剂配伍情况对去污效果的影响实验 在控制去渍液中其他组分用量不变的

情况下,研究表面活性剂总用量为 5.0% 时, AEO₉ 与不同阴离子表面活性剂 (AES, K₁₂ 和 LAS) 之间的配伍情况 ($m(\text{AEO}_9) : m(\text{AES})$, $m(\text{AEO}_9) : m(\text{K}_{12})$, $m(\text{AEO}_9) : m(\text{LAS})$ 分别为 9 : 1, 8 : 2, 7 : 3, 6 : 4, 5 : 5, 4 : 6, 2 : 8, 1 : 9, 1 : 10, 1 : 11, 1 : 12, 1 : 13, 1 : 14, 1 : 15) 对多种污渍去除能力的影响。

1.2.4 表面活性剂总用量对去污效果的影响实验 确定了阴离子表面活性剂的种类及其与 AEO₉ 之间的配伍情况后,进一步考察表面活性剂总用量 (9.0%, 7.0%, 5.0%, 3.0%, 2.0%, 1.0%, 0.5% 和 0.1%) 对多种污渍去除能力的影响。

1.2.5 双氧水用量对去污效果的影响实验 双氧水性能温和、漂白能力较强,分解后的产物为水和氧气,对环境无污染,且不会残留在衣物上,是去污产品中常用的含氧漂白剂。但双氧水具有一定的腐蚀性,浓度过高时会造成有色衣物褪色,因此去渍液中双氧水用量是一个需要考察的重要因素。在确定表面活性剂种类、配比和总用量的基础上,考察不同双氧水用量 (2.0%, 4.0%, 6.0%, 8.0%, 10.0%) 对多种污渍去除能力的影响。

1.2.6 去污能力的测定 在污布上标记出 3 cm × 3 cm 区域,将去渍液装入塑料喷壶中,对准污渍区域均匀喷洒数次,以去渍液恰好完全浸润该区域为准,停留 3 ~ 5 s 后,用纸巾或毛巾将去渍液擦除即可。

以污布去污前后白度值差值大小评价各配方样品的去污能力,去污力用 R 表示,每片污布的白度正反两面各测 5 次,取其平均值。

$$R = \frac{\text{去污后白度} - \text{去污前白度}}{\text{白布白度} - \text{去污前白度}} \times 100\%$$

1.2.7 去污喷剂稳定性测试 将配制好的去污喷剂在 50 °C 恒温箱和 4 °C 冰箱中交替放置 1 周,测其 R 值,并与新配制去污喷剂的 R 值进

行比较。

2 结果与讨论

2.1 表面活性剂配伍情况对去污效果的影响

在基础配方条件下,考察 AEO₉ 与不同阴离子表面活性剂 (AES, K₁₂ 和 LAS) 之间的配伍情况对去污性能的影响,结果见图 1—图 3。由图 1 可以看出,在相同的配比下, AEO₉/K₁₂ 复配体系对橙汁的去除效果最好,其次为 AEO₉/LAS, AEO₉/AES 效果最差,且由于 AES 在低温下存在不易分散的问题,在番茄汁和菜汤的去渍实验中,笔者只对 AEO₉/K₁₂ 和 AEO₉/LAS 两种复配体系进行对比。综合图 2 和图 3 可以看出,在复配体系中,随着阴离子表面活性剂的占比上升,去污喷剂的去污能力均呈现先明显增强后缓慢减弱的趋势,其中, AEO₉/K₁₂ 复配体系对 3 种常见污垢都表现出了令人满意的去除效果,且当 $m(\text{AEO}_9) : m(\text{K}_{12}) = 1 : 11$ 时,去污效果最好。

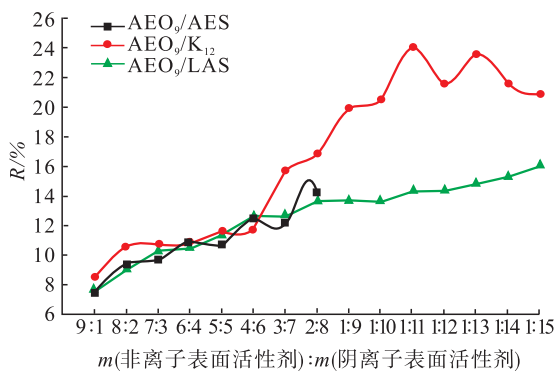


图 1 表面活性剂复配体系对橙汁去除能力的影响

Fig. 1 The effect of surfactant compounding system on the detergency for orange juice

2.3 表面活性剂总用量对去污效果的影响

在确立了 AEO₉ 与 K₁₂ 的适宜配比后,笔者又考察了表面活性剂的总用量对 4 种污垢去污效果的影响,结果见图 4。由图 4 可以看出,表面活性剂的总用量对去污效果没有显著的影

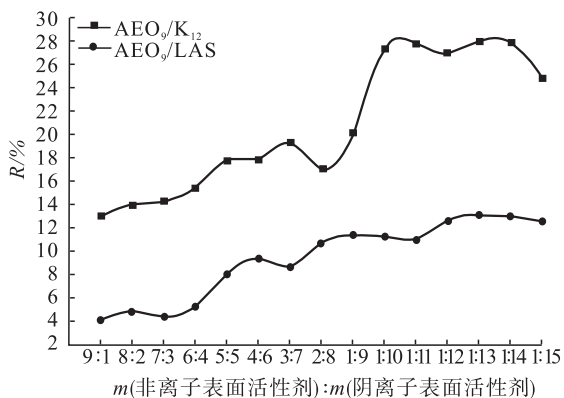


图2 表面活性剂复配体系对番茄汁去除能力的影响

Fig. 2 The effect of surfactant compounding system on the detergency for tomato juice

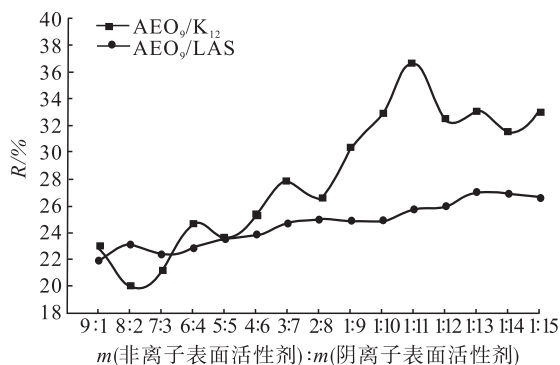


图3 表面活性剂复配体系对菜汤去除能力的影响

Fig. 3 The effect of surfactant compounding system on the detergency for vegetable juice

响,其总用量为 0.5% 即可获得比较理想的去污效果,且该去污剂对菜汤和咖啡汁表现出更强的去除能力.

2.4 双氧水用量对去污效果的影响

双氧水用量对 4 种污垢的去除效果见图 5. 由图 5 可以看出,双氧水用量对去除番茄汁和菜汤的去除效果影响较大,而对橙汁和咖啡的影响较小. 综合考虑,选择双氧水用量为 6.0%.

在上述实验基础上,确立了去渍液最佳配方为:30% 双氧水(6.0%), K₁₂(0.468 3%),

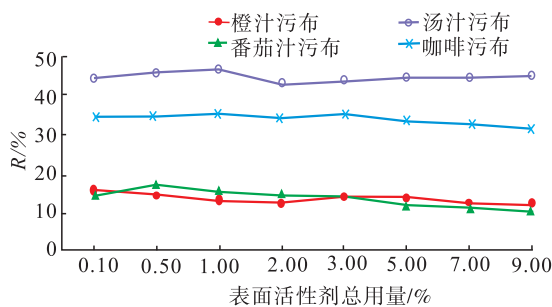


图4 表面活性剂总用量对去污效果的影响

Fig. 4 The effect of the total dosage of surfactants on the detergency

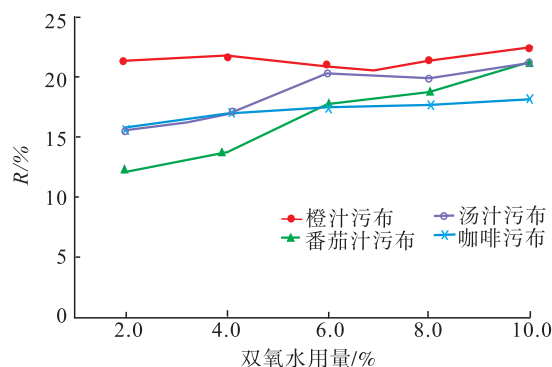


图5 双氧水用量对去污性能的影响

Fig. 5 The effect of the dosage of hydrogen peroxide on the detergency

AEO₉(0.041 7%), 无水乙醇(9.0%), EDTA 二钠(1.5%), 香精(适量), 柠檬酸(适量), 去离子水(余量), 所得产品外观为无色透明溶液.

2.5 去污喷剂稳定性测试结果分析

图 6 为放置 1 周后之去渍液的去污能力测试结果. 由图 6 可以看出,去渍液在放置 1 周后去污效果并没有明显的下降现象,且始终为无色透明溶液,无分层现象. 这是由于配方中加入了金属络合剂,并且通过柠檬酸将去渍液调整为弱酸性,有效地降低了过氧化氢的分解速率,保证了去渍液去污性能的稳定.

2.6 与市售同类去污产品性能对比分析

采用标准的使用方法,将自制去污喷剂与贝克曼去污笔(目前市场上畅销产品)从对不

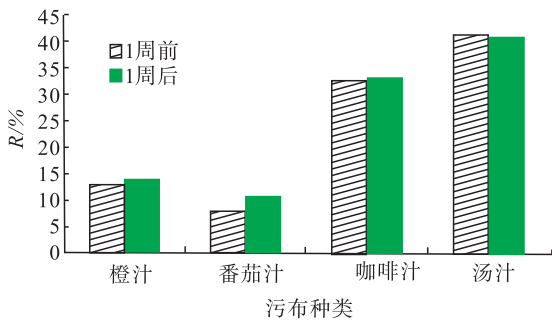


图6 放置1周后去渍液去污能力测试结果

Fig. 6 The measurement results of decontamination ability of scouring liquid after one week

同污渍的去污效果及是否引起对有色织物褪色两方面进行对比,结果见图7.由图7可以看出,自制的去污喷剂去除橙汁和咖啡汁的能力比贝克曼去污笔稍强,而去除番茄汁和菜汁的能力稍弱.但用于有色织物的去污时,贝克曼去污笔会导致织物明显褪色,而本文所制产品则不会.

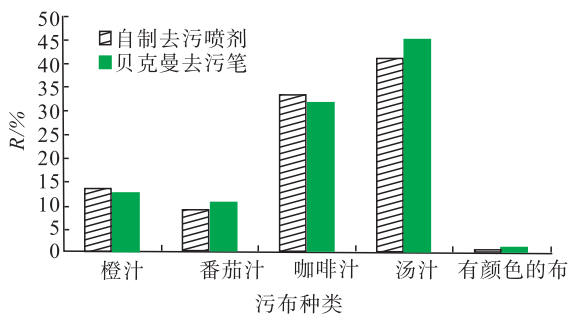


图7 去污喷剂与贝克曼去污笔去污能力和有色织物褪色问题对比

Fig. 7 The comparison between the decontamination ability of decontamination spray and the commercial pen, and color fabric fading problem

3 结论

本文选择脂肪醇聚氧乙烯醚 AEO₉ 与常用的阴离子表面活性剂进行复配,制备以表面活性剂和过氧化氢为主要去污成分的去渍液,研究表面活性剂种类、用量和双氧水用量对去渍液去污效果的影响,确立了最佳的去渍液配方:

30% 双氧水 (6.0%), K₁₂ (0.468 3%), AEO₉ (0.041 7%), 95% 乙醇 (9.0%), EDTA 二钠 (1.5%), 香精 (适量), 柠檬酸 (适量) 和去离子水 (加至 100%); 对其稳定性进行考察后发现,放置 1 周后,去渍液去污效果没有明显变化,始终为无色透明溶液,无分层现象;将其与市售去污产品进行对比发现,所研制的去污喷剂具有与市售去污笔性能相当的去污能力,基本不会引起有色织物的褪色问题,并且由于采用便宜易得的喷雾瓶式分装装置,包装制作简便,极大地节约了生产成本,因而具有潜在的工业化前景和市场前景.

参考文献:

- [1] 贺春良,于文. 便携织物免洗去渍液的开发及应用[J]. 中国洗涤用品工业, 2013(2): 49.
- [2] KOGANTI S, ALHMIDI H, TOMAS M E, et al. Evaluation of an ethanol-based spray disinfectant for decontamination of cover gowns prior to removal[J]. Infection Control and Hospital Epidemiology, 2017, 38(3):364.
- [3] 邱智铭. 一种笔式去污器:200218445.1[P]. 2001-05-03.
- [4] 马志方. 去污控液笔:20058340.X[P]. 2009-02-04.
- [5] BOENZI D, BRANCA G. Further experimental results in the field of decontamination of work clothes[J]. Minerva Fisiconucleare, 1966, 10(2):145.
- [6] 李健玲,何东培. 彩漂液的配方研究及性能测定[J]. 日用化学工业,2000,30(5):14.
- [7] 曹文,赵剑宇,杨科. 新型专用彩漂液的研制[J]. 云南民族大学学报(自然科学版), 2008,17(1):64.
- [8] PONNUSAMY T, SUSHILKUMAR A D, SHAMIN A M. Studies in detergency: influence of different factors for removing motor oil stain from the

- cotton fabric [J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2008, 29(13):1123.
- [10] 王传好. 洗衣用漂白剂和漂白活性剂的研究进展[J]. *日用化学品科学*, 1999(21):177.
- [11] 路桂乾,张丽萍. 常用表面活性剂的去污性能对比 [C]//第28届[2008]中国洗涤用品行业年会论文集,北京(出版者不详):97-104.
- [12] 罗林波,麦旭峰. 常用表面活性剂在彩漂液中的稳定性研究[J]. *广州化工*, 2010, 38(6):111.
- [13] 王开泉. 一种新型阴离子表面活性剂的去污性能研究[J]. *印染科技*, 2018, 35(11):57.
- [14] 孙会宁,张建,石建屏. 表面活性剂去污原理分析及研究[J]. *山西化工*, 2018(5):96.
- [15] XU C H, SHAMEY R, HINKS D, et al. Cotton bleaching optimization using a butyrolactam-based cationic bleach activator [J]. *Aatcc Review*, 2012, 12(1):66.
- [16] 李秋小,张高勇. 中国表面活性剂/洗涤剂领域技术进展[J]. *日用化学品科学*, 2004, 27(2):4.
- [17] 李秋芳,周传检,唐红艳,等. 衣领净去污性能能力的评价及配方开发[J]. *中国洗涤用品工业*, 2012(2):72.
- [18] 丁振军. 表面活性剂的复配及应用性能研究 [D]. 无锡:江南大学, 2007.
- [19] 贺春良,于文. 衣物预洗剂的配方技术与发展趋势[J]. *中国洗涤用品工业*, 2015(9):40.
- (上接第26页)
- [16] HUSEYIN A, EMEL B, ESRA A. The levels of tracelements in honey and molasses samples that were determined by ICP-OES after microwave digestion method [J]. *Biological Trace Element Research*, 2016, 170(2):508.
- [17] 任成忠,毛丽芬. 加标回收实验的实施及回收率计算的研究[J]. *工业安全与环保*, 2006, 32(2):9.
- [18] 中国国家标准化管理委员会. 食品中污染物限量:GB 2762—2005 [S]. 北京:中国标准出版社, 2005.
- [19] 刘翀. 我国蔬菜重金属污染现状及对策[J]. *安徽农学通报*, 2009, 15(12):73.



引用格式:杨凤丽,梁国斌,顾宇阳. H₂SO₄ 改性凹凸棒土在葡萄糖脱水制备 5-羟甲基糠醛过程中的催化性能研究[J]. 轻工学报,2019,34(1):64-70.

中图分类号:O643.3 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2019.01.009

文章编号:2096-1553(2019)01-0064-07

H₂SO₄ 改性凹凸棒土在葡萄糖脱水制备 5-羟甲基糠醛过程中的催化性能研究

Study on catalytic performance of H₂SO₄ modified attapulgite in the process of dehydration of glucose to prepare 5-hydroxymethylfurfural

杨凤丽,梁国斌,顾宇阳

YANG Fengli, LIANG Guobin, GU Yuyang

江苏理工学院 化学与环境工程学院,江苏 常州 213000

Technology School of Chemical and Environmental Engineering, Jiangsu University of Technology, Changzhou 213000, China

关键词:

H₂SO₄ 改性;

凹凸棒土;

5-羟甲基糠醛;

固体酸催化剂

摘要:对经 H₂SO₄ 改性的凹凸棒土作为固体酸催化剂时,其在葡萄糖脱水制备生物基平台化合物 5-羟甲基糠醛(HMF)过程中的催化性能进行研究,结果表明:凹凸棒土经不同浓度 H₂SO₄ 改性后,Bronsted 酸位点显著增加,当 H₂SO₄ 浓度为 1.0 mol/L 时,同时具有较多的 Bronsted 酸位点和 Lewis 酸位点,此时催化葡萄糖脱水制备 HMF 效果最好,其收率可达 46.6%。该催化剂在含水体系中表现出良好的稳定性,催化剂重复使用 4 次,HMF 收率均在 46% 以上,活性未发生明显改变。

Key words:

sulfuric acid modification; attapulgite;

5-hydroxymethylfurfural;

solid acid catalyst

收稿日期:2018-07-05

基金项目:国家自然科学基金项目(21406020);江苏省科技厅资助项目(BK20140257)

作者简介:杨凤丽(1984—),女,河南省开封市人,江苏理工学院讲师,博士,主要研究方向为固体酸催化生物质转化。

Abstract: The attapulgite modified by H₂SO₄ was used as a solid acid catalyst to study the dehydration of the bio-based platform compound 5-hydroxymethylfurfural (HMF). The results showed that the Bronsted acid sites increased when the attapulgite was modified by different concentrations of H₂SO₄. When the concentration of H₂SO₄ was 1.0 mol/L, there were more Bronsted acid sites and Lewis acid sites. The preparation of HMF had the best effect, and the yield could reach 46.6%. The catalyst showed good stability in the aqueous system. Repeated use of the catalyst for 4 times, the HMF yield was above 46%, and the activity did not change significantly.

0 引言

随着化石资源的急剧消耗,开发可再生资源已成为各国高度关注的重点. 生物质资源以其稳定性和可再生性备受关注,以生物质为原料制备能源和化学品是当今社会发展的重要方向^[1-2]. 5-羟甲基糠醛(5-Hydroxymethylfurfural, HMF)是一种可由生物质六碳糖在酸性条件下脱水得到的高附加值平台化合物,通过加氢、氧化脱氢、酯化、卤化、聚合、水解等反应,可以衍生为一系列具有广泛工业应用的化合物,如医药、树脂类塑料、生物燃料等^[3-6],因此被欧盟和美国能源部视为一种介于生物基糖化学和石油基化学之间的关键性桥梁化合物^[7-9].

与果糖相比,葡萄糖的吡喃环结构非常稳定,要使其脱水生成 HMF 较困难^[1, 7, 9-10],而葡萄糖作为生物质的主要组成单元,以其为原料进行生物基化学品转化更具研究意义. 此外,随着人们对绿色化工和环境保护关注度的提高,采取绿色友好、酸性可调、可重复使用的固体酸取代传统质子酸催化剂已成为催化领域的重要研究方向^[11-13]. 凹凸棒土(Attapulgite, ATP)是一种微孔性天然硅酸盐矿物资源,微观呈纳米棒状,其基本构造单元由硅氧四面体组成^[14-15],具有较大的比表面积和较多的酸性活性位^[16-17],可作为固体酸广泛用于脱水、脱硫及酸催化反应^[18-19]. 王永钊等^[15]以凹凸棒土作为催化剂,催化葡萄糖异构化为果糖,目标产物收率可达 20.6%. 王爱琴等^[16]采用功能化凹凸棒土对亚甲基蓝进行降解,研究发现该催化

剂表现出优异的催化活性,亚甲基蓝去除率可达 99.8%. 鉴于此,本文拟采用经 H₂SO₄ 改性的凹凸棒土作为固体酸催化剂,对其在催化葡萄糖转化 HMF 过程中的作用进行研究,以期为提升我国矿土资源价值及开发绿色高效的生物质转化方法提供参考.

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

主要试剂:葡萄糖(C₆H₁₂O₆),江苏强盛功能化学股份有限公司产;仲丁醇,H₂SO₄,上海凌峰化学试剂有限公司产;凹凸棒土,产自江苏省盱眙县,购于常州鼎邦矿产品科技公司. 以上均为分析纯.

主要仪器: TENSOR27 红外光谱仪,美国 BRUKER 公司产; 2MP 比表面积分析仪,美国康塔公司产; MICRO2750 化学吸附仪,美国麦克公司产.

1.2 H₂SO₄ 改性凹凸棒土催化剂的制备

称取 3 g 凹凸棒土分别加入 30 mL 不同浓度的 H₂SO₄ 溶液中,室温下搅拌 3 h,静置过夜,离心分离后于 80 °C 下经鼓风干燥箱烘干,在 500 °C 马弗炉焙烧 3 h 即完成改性. 根据 H₂SO₄ 浓度的不同,将完成改性的样品分别标记为 ATP-SO₄-X(X 表示 H₂SO₄ 浓度).

1.3 催化剂的表征

采用红外光谱仪对样品结构进行分析:将样品与溴化钾压片后置于真空度 10⁻³ Pa, 温度 300 °C 条件下预处理 2 h,降至室温;再置于吡啶气氛中 1 h,于 150 °C 下脱附 1 h. 使用全自

动物理吸附仪测定样品的比表面积和孔径分布情况, N_2 为吸附质。

采用化学吸附仪对样品酸量进行分析: 样品在 He 气氛、550 °C 下处理 2 h, 然后降温至 150 °C 吸附 NH_3 , 进行程序升温脱附, 先在 100 °C 条件下用 He 吹扫 1h, 去除管路及物理吸附的 NH_3 , 后以 10 °C/min 的升温速率从室温升至 600 °C, 工作站记录 NH_3 - TPD 曲线。

1.4 葡萄糖脱水制备 HMF

称取 1.2 g 葡萄糖置于高压反应釜, 加入 20 mL 水和 30 mL 仲丁醇(为抑制 HMF 降解, 提高其收率, 选择水和仲丁醇组成的两相反应体系进行反应^[20]), 加入样品 ATP-SO₄-X 于 180 °C 下进行反应, 反应压力为体系自生压力, 反应一定时间后取样分析。

1.5 催化剂样品的催化性能测试

催化剂重复使用实验: 反应过程结束后, 将催化剂分离, 并用蒸馏水和无水乙醇洗涤数次, 在 80 °C 烘箱中干燥, 以备下一次使用。

HMF 含量测试方法: 采用高效液相色谱仪(C18 色谱柱, 紫外可见光检测器)对样品中的 HMF 含量进行分析, 检测波长为 320 nm, 流动相为 V(水): V(甲醇) = 8:2, 流速为 1 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 催化剂样品的红外分析

经不同浓度 H_2SO_4 改性的凹凸棒土样品的 FT-IR 谱图见图 1。由图 1 可以看出, 在 3700 ~ 3350 cm^{-1} 处较宽的特征吸收峰归属于凹凸棒土结构中的不同羟基结构, 3623 cm^{-1} 处的吸收峰为凹凸棒土中四面体与八面体之间的羟基, 3566 cm^{-1} 和 3595 cm^{-1} 处的吸收峰分别归属于凹凸棒土结构中镁离子和铝离子相连的羟基, 3425 cm^{-1} 处归属于凹凸棒土表面吸附水的羟基。在 1043 cm^{-1} 和 480 cm^{-1} 处的吸收峰归属为硅氧键(Si—O—Si)的伸缩振动峰, 在

795 cm^{-1} 处的吸收峰是由凹凸棒土中的铝氧羟基(Al—O—OH)引起的^[12]。经 H_2SO_4 活化后, 在 610 cm^{-1} 处出现硫酸根吸收峰, 且红外曲线更加平滑, 表明经 H_2SO_4 处理(改性)后, 凹凸棒土中的一些碳酸盐杂质被溶解^[12], 从而使其孔道疏通, 比表面积增加。凹凸棒土改性前后比表面积和孔结构参数测定结果见表 1。由表 1 可知, 未经 H_2SO_4 处理(改性)的凹凸棒土(ATP-SO₄-0)样品的比表面积为 81.4 $m^2 \cdot g^{-1}$; 当 H_2SO_4 浓度为 0.5 mol/L 时, 凹凸棒土的比表面积为 107.7 $m^2 \cdot g^{-1}$; 当 H_2SO_4 浓度升高至 1.0 mol/L 时, 凹凸棒土的比表面积升高至 138.8 $m^2 \cdot g^{-1}$, 即当 H_2SO_4 浓度较低时, 随着 H_2SO_4 浓度的提高, 凹凸棒土比表面积也随之

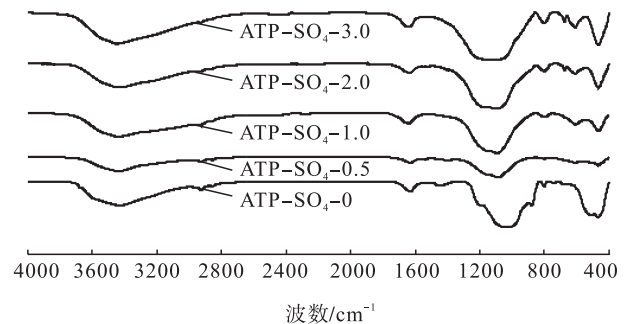


图 1 经不同浓度 H_2SO_4 改性的凹凸棒土样品的 FT-IR 谱图

Fig. 1 FT-IR spectra of ATP samples modified by H_2SO_4 with different concentrations

表 1 凹凸棒土改性前后的比表面积和孔结构参数

Table 1 Surface area and pore structure parameters of ATP before and after modification

样品	比表面积 /($m^2 \cdot g^{-1}$)	孔容 /($mL \cdot g^{-1}$)	孔径 /nm
ATP-SO ₄ -0	81.4	0.172	9.82
ATP-SO ₄ -0.5	107.7	0.182	10.25
ATP-SO ₄ -1.0	138.8	0.198	11.84
ATP-SO ₄ -2.0	105.8	0.176	12.68
ATP-SO ₄ -3.0	88.2	0.145	13.23

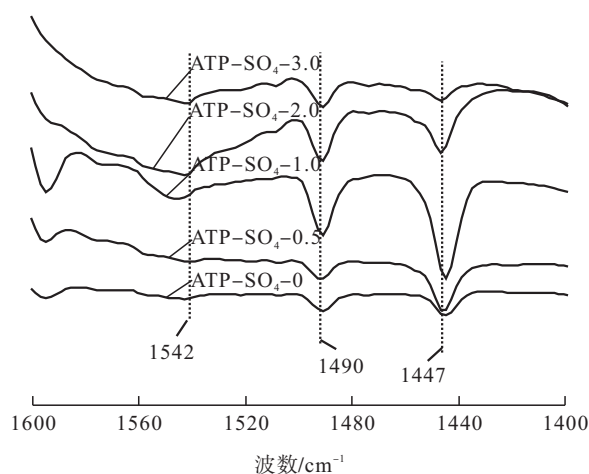
增大.随着 H₂SO₄ 浓度进一步提高,从 1.0 mol/L 升高至 3.0 mol/L 时,凹凸棒土的比表面积反而降低至 88.2 m² · g⁻¹,这是由于随着 H₂SO₄ 浓度的提高,凹凸棒土中八面体阳离子溶解增加且四面体硅单元部分分解所致.

2.2 催化剂样品的酸性分析

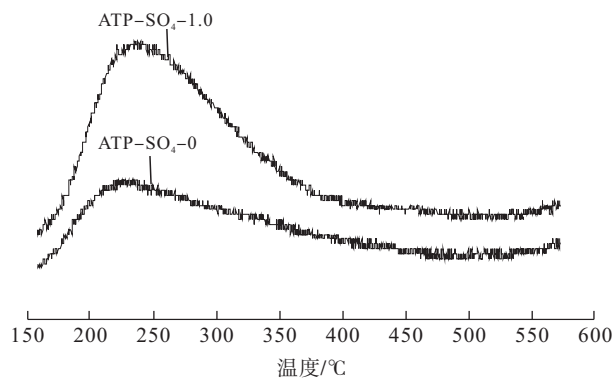
利用吡啶-红外光谱对经 H₂SO₄ 改性的凹凸棒土样品的酸性(Bronsted 酸和 Lewis 酸)进行分析,结果见图 2a).由图 2a)可以看出,ATP-SO₄-0 样品在 1447 cm⁻¹ 处具有 Lewis 酸位点与吡啶结合的特征吸收峰;在 1542 cm⁻¹ 处的吸收峰非常弱,即 ATP-SO₄-0 样品的酸性主要以 Lewis 酸位点为主.经 1.0 mol/L 的 H₂SO₄ 处理(改性)后,在 1447 cm⁻¹ 附近的 Lewis 酸特征峰明显增强,在 1542 cm⁻¹ 处的 Bronsted 也有一定增强.当 H₂SO₄ 浓度进一步增加时(由 2.0 mol/L 增至 3.0 mol/L),1447 cm⁻¹ 处的 Lewis 酸特征峰明显减弱,表明过高的 H₂SO₄ 浓度对凹凸棒土 Lewis 酸位点有不利影响.经 1.0 mol/L 的 H₂SO₄ 改性后,催化剂 Lewis 酸位点和 Bronsted 酸位点均有明显增加,于是对经 1.0 mol/L 的 H₂SO₄ 处理(改性)的凹凸棒土进行 NH₃-TPD 分析,结果见图 2b).从图 2b)可以看出,在经 H₂SO₄ 处理前后,氨脱附峰均处于 175 ~ 350 °C 区间内,表明酸强度未有明显变化,均为中强酸位点;而经 1.0 mol/L 的 H₂SO₄ 处理后,氨脱附峰面积增大,表明凹凸棒土的酸位点增多.

2.3 经不同浓度 H₂SO₄ 改性的凹凸棒土催化葡萄糖脱水转化 HMF 实验结果

图 3 为经不同浓度 H₂SO₄ 改性的凹凸棒土在水和仲丁醇两相体系中催化葡萄糖脱水生成 HMF 的情况(催化条件:葡萄糖 1200 mg,催化剂 100 mg,水 20 mL,仲丁醇 30 mL,180 °C,反应时间 3 h,搅拌转速 800 r/min).由图 3 可以看出,与 ATP-SO₄-0 样品催化葡萄糖反应转



a) 吡啶-红外图谱



b) NH₃-TPD图谱

图2 经 H₂SO₄ 改性前后凹凸棒土样品的酸性变化
Fig. 2 Acidic properties of ATP samples before and after H₂SO₄ modification

化 HMF 的结果相比,经 H₂SO₄ 改性的凹凸棒土催化葡萄糖的产物中 HMF 含量明显提高,其中 H₂SO₄ 浓度为 1.0 mol/L 时,HMF 收率最高,可达 46.6%,远高于 TiO₂ 等固体酸在水中催化葡萄糖转化的结果^[21-22].结合图 2a)可以看出,ATP-SO₄-0 样品的酸性以 Lewis 酸为主,催化葡萄糖反应时,HMF 收率为 11.8%;当 H₂SO₄ 浓度为 0.5 mol/L 时,凹凸棒土酸性仍以 Lewis 酸为主,与 ATP-SO₄-0 样品相比,Lewis 酸特征峰明显增强,表明 Lewis 酸位点数增加,催化葡萄糖转化 HMF 收率为 34.9%;当

H_2SO_4 浓度为 1.0 mol/L 时,凹凸棒土具有明显的 Bronsted 酸位点特征吸收峰,且 Lewis 酸位点吸收峰最强,表明 $\text{ATP}-\text{SO}_4-1.0$ 同时具有较多的 Bronsted 酸位点和 Lewis 酸位点,该催化剂催化效果最好,HMF 收率达 46.6%;当 H_2SO_4 浓度为 2.0 mol/L 时,凹凸棒土 Bronsted 酸位点增加,Lewis 酸位点数随 H_2SO_4 浓度增加有所下降,HMF 收率降低为 43.9%.

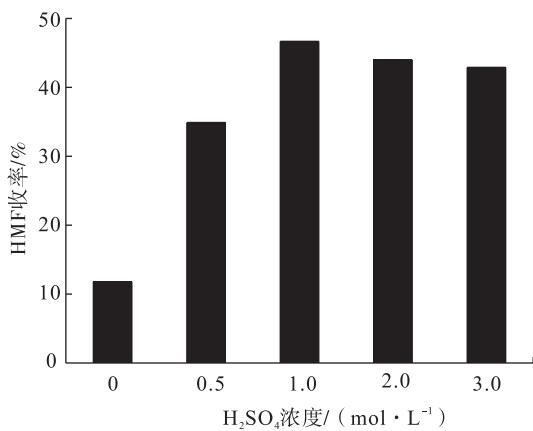


图3 经不同浓度 H_2SO_4 改性的凹凸棒土在水和仲丁醇两相体系中催化葡萄糖脱水生成 HMF 的情况

Fig. 3 The situation of HMF from glucose catalyzed by ATP modified with different concentration of H_2SO_4 under 2-butanol- H_2O biphasic system

与均相酸相比,可重复使用是非均相固体酸的一大优势,因此,每次实验结束后,将催化剂分离干燥后用于下一次实验,对 $\text{ATP}-\text{SO}_2-1.0$ 样品催化葡萄糖转化为 HMF 的稳定性进行考察,结果如图 4 所示.由图 4 可以看出,在含水体系中催化剂重复使用 4 次,HMF 收率均在 46% 以上,活性未发生明显改变,表明 $\text{ATP}-\text{SO}_2-1.0$ 样品对葡萄糖脱水转化 HMF 表现出很好的催化稳定性.

2.4 经 H_2SO_4 改性的凹凸棒土催化葡萄糖转化 HMF 反应的机理分析

以葡萄糖作为反应物时,需先经过烯醇中间体异构化将其变为果糖^[23-24],果糖在酸性条件下发生脱水生成 HMF,反应路径简图见图 5.

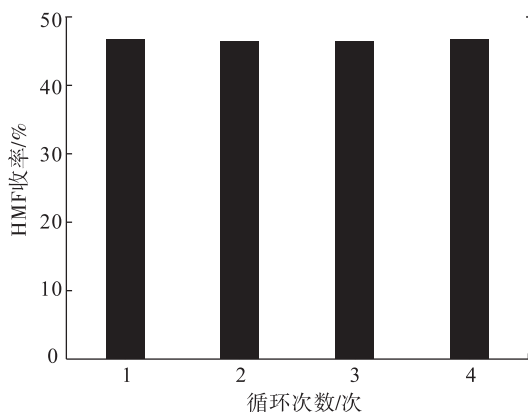


图4 $\text{ATP}-\text{SO}_4-1.0$ 可重复使用实验结果

Fig. 4 Results of reusability of $\text{ATP}-\text{SO}_4-1.0$ catalyst

研究证实,葡萄糖异构化变为果糖是由 Lewis 酸位点催化完成^[24-25],而果糖脱水生成 HMF 是由 Lewis 酸催化还是由 Bronsted 酸催化的,业界仍存在意见分歧^[23, 26-28].综合分析本文催化剂表征数据和反应结果可以看出,当 H_2SO_4 浓度分别为 0 和 0.5 mol/L 时,凹凸棒土表面以 Lewis 酸为主,基本不含 Bronsted 酸位点,催化葡萄糖反应时,HMF 收率分别为 11.8% 和 34.9%,这表明 Lewis 酸位点可以催化果糖脱水生成 HMF;当 H_2SO_4 浓度大于 1.0 mol/L 时,凹凸棒土 Bronsted 酸位点增加,Lewis 酸位点数随 H_2SO_4 浓度的升高而有所下降,催化葡萄糖转化时,HMF 收率均在 42% 以上,即对葡萄糖脱水转化为 HMF 表现出更好的催化活性,这表明 Bronsted 酸的存在更有利于果糖转化为 HMF. 综上可知,以葡萄糖作为反应物时,在 Lewis 酸催化下,葡萄糖先异构化为果糖;果糖进一步脱水转化 HMF 可由 Lewis 酸或 Bronsted 酸催化完成,与 Lewis 酸位点相比,Bronsted 酸位点催化果糖的脱水效果更好.

3 结论

本文采用经 H_2SO_4 改性的凹凸棒土作为固体酸催化剂,对其在催化葡萄糖脱水制备生物基平台化合物 HMF 过程中的催化性能进行

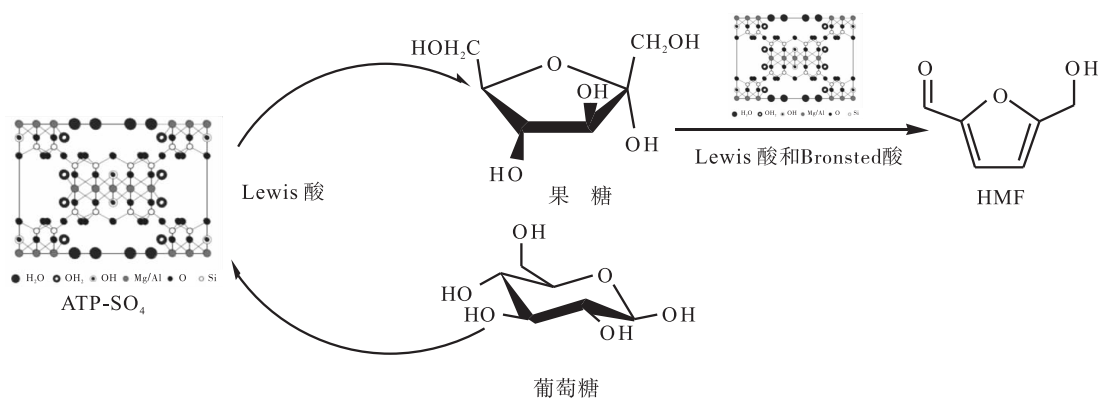


图5 凹凸棒土催化葡萄糖转化HMF的反应路径简图

Fig. 5 Schematic diagram of the reaction pathway of ATP catalyzed glucose conversion to HMF

研究,发现:凹凸棒土经H₂SO₄改性后,Bronsted酸位点增加,当H₂SO₄浓度为1.0 mol/L时,同时具有较多的Bronsted酸位点和Lewis酸位点,催化效果最好,HMF收率达46.6%。该催化剂在含水体系中表现出良好的稳定性,催化剂重复使用4次,HMF收率均在46%以上,活性未发生明显改变。本研究可为推动凹凸棒土矿产资源高值化利用及生物质绿色转化提供一定的实验依据和理论基础。

参考文献:

- [1] CLIMENT M J, CORMA A, IBORRA S. Converting carbohydrates to bulk chemicals and fine chemicals over heterogeneous catalysts [J]. *Green Chemistry*, 2011, 13(3):520.
- [2] CLIMENT M J, CORMA A, IBORRA S. Heterogeneous catalysts for the one-pot synthesis of chemicals and fine chemicals [J]. *Chemical Reviews*, 2011, 111(2):1072.
- [3] BINDER J B, RAINES R T. Simple chemical transformation of lignocellulosic biomass into furans for fuels and chemicals [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(5):1979.
- [4] TAARNING E, OSMUNDSEN C M, YANG X B, et al. Zeolite-catalyzed biomass conversion to fuels and chemicals [J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(3):793.
- [5] GAO T Q, GAO T Y, FANG W H, et al. Base-free aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid in water by hydrothermal-activated carbon composite supported gold catalyst [J]. *Molecular Catalysis*, 2017, 439:171.
- [6] YANG C F, HUANG C R. Biotransformation of 5-hydroxy-methylfurfural into 2,5-furan-dicarboxylic acid by bacterial isolate using thermal acid algal hydrolysate [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 214:311.
- [7] GALLEZOT P. Conversion of biomass to selected chemical products [J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(4):1538.
- [8] VERENDEL J J, CHURCH T L, ANDERSSON P G. Catalytic one-pot production of small organics from polysaccharides [J]. *Synthesis-Stuttgart*, 2011(11):1649.
- [9] YU I K M, TSANG D C W. Conversion of biomass to hydroxymethylfurfural: A review of catalytic systems and underlying mechanisms [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 238:716.
- [10] MIKA L T, CSEFALVAY E, NEMETH A. Catalytic conversion of carbohydrates to initial platform chemicals: chemistry and sustainability [J]. *Chemical Reviews*, 2018, 118(2):505.
- [11] DONOEVA B, MASOUD N, DE JONGH P E. Carbon support surface effects in the gold-catalyzed oxidation of 5-hydroxymethylfurfural [J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(7):4581.

- [12] GAAZ T S, SULONG A, KADHUM A A H, et al. Impact of sulfuric acid treatment of halloysite on physico-chemic property modification [J]. *Materials*, 2016, 9(8):16.
- [13] GARCIA-SANCHO C, FUNEZ-NUNEZ I, MORENO-TOST R, et al. Beneficial effects of calcium chloride on glucose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural in the presence of alumina as catalyst [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 206:617.
- [14] LI X Y, JIANG Y, LIU X Q, et al. Direct synthesis of zeolites from a natural clay, attapulgite [J]. *Acs Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(7):6124.
- [15] WANG Y Z, SHI J, WU R F, et al. Room-temperature CO oxidation over calcined Pd-Cu/palygorskite catalysts [J]. *Applied Clay Science*, 2016, 119:126.
- [16] ZHANG Z F, WANG W B, WANG A Q. Highly effective removal of methylene blue using functionalized attapulgite via hydrothermal process [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2015, 33:106.
- [17] ZHENG J J, CHEN J J, SHAO H, et al. Synthesis of MeSAPO-11 zeolites from attapulgite for dehydration of carbohydrates to HMF [J]. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 2017, 9(6):9.
- [18] CHEN J J, YU Y, CHEN J Y, et al. Chemical modification of palygorskite with maleic anhydride modified polypropylene: mechanical properties, morphology, and crystal structure of palygorskite/polypropylene nanocomposites [J]. *Applied Clay Science*, 2015, 115:230.
- [19] ZHANG Z H, LIANG H J, DU X G, et al. H₂S removal: correlation between performance and loading species of Zn-Fe/attapulgite [J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2014, 33(2):378.
- [20] ROMAN-LESHKOV Y, CHHEDA J N, DUMESIC J A. Phase modifiers promote efficient production of hydroxymethylfurfural from fructose [J]. *Science*, 2006, 312(5782):1933.
- [21] CHAREONLIMKUN A, CHAMPREDA V, SHOTIPRUK A, et al. Catalytic conversion of sugarcane bagasse, rice husk and corncob in the presence of TiO₂, ZrO₂ and mixed-oxide TiO₂-ZrO₂ under hot compressed water (HCW) condition [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(11):4179.
- [22] WATANABE M, AIZAWA Y, IIDA T, et al. Catalytic glucose and fructose conversions with TiO₂ and ZrO₂ in water at 473 K: relationship between reactivity and acid-base property determined by TPD measurement [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2005, 295(2):150.
- [23] CARNITI P, GERVASINI A, BOSSOLA F, et al. Cooperative action of Bronsted and Lewis acid sites of niobium phosphate catalysts for cellobiose conversion in water [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 193:93.
- [24] KREISSL H T, NAKAGAWA K, PENG Y K, et al. Niobium oxides: correlation of acidity with structure and catalytic performance in sucrose conversion to 5-hydroxymethylfurfural [J]. *Journal of Catalysis*, 2016, 338:329.
- [25] JIAO H F, ZHAO X L, LV C X, et al. Nb₂O₅-gamma-Al₂O₃ nanofibers as heterogeneous catalysts for efficient conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6:34068.
- [26] YUE C C, LI G N, PIDKO E A, et al. Dehydration of glucose to 5-hydroxymethylfurfural using Nb-doped tungstite [J]. *Chemosuschem*, 2016, 9(17):2421.
- [27] SUGANUMA S, NAKAJIMA K, HARA M, et al. Hydrolysis of cellulose by amorphous carbon bearing SO₃H, COOH, and OH groups [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(38):12787.
- [28] 朱丽伟, 王建刚, 赵萍萍, 等. Nb-P/SBA-15 催化剂的制备及其对果糖水解制 5-羟甲基糠醛的催化性能 [J]. *燃料化学学报*, 2017, 45(6):651.



引用格式:王强,苏小平,尹振华.基于响应面近似模型的汽车后桥桥壳优化[J].轻工学报,2018,34(1):71-78.

中图分类号:U469 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2019.01.010

文章编号:2096-1553(2019)01-0071-08

基于响应面近似模型的汽车后桥桥壳优化

Optimization of automobile rear axle housing based on response surface approximation model

关键词:

汽车后桥桥壳;疲劳寿命;多体动力学仿真;有限元分析;响应面近似模型

王强,苏小平,尹振华

WANG Qiang, SU Xiaoping, YIN Zhenhua

南京工业大学机械与动力工程学院,江苏南京211816

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

Key words:

automobile rear axle housing; fatigue life; multi-body dynamics; finite element analysis; approximate model of response surface

摘要:为进一步提高汽车后桥桥壳的设计强度和疲劳寿命进而提升整车性能,运用多体动力学软件 ADAMS 建立整车动力学模型,将后桥的三维模型与桥壳材料、单元类型相结合进行有限元网格划分,并针对 Bump 工况进行 ABAQUS 有限元静力学分析,然后采用响应面近似模型对汽车后桥桥壳进行优化.结果表明:优化后后桥桥壳在极端工况 Bump 下的最大应力为 45.76 MPa,相比优化前减少了约 10%,疲劳寿命延长了约 17%,优化效果明显.

收稿日期:2017-07-05;修回日期:2018-01-02

基金项目:江苏省自然科学基金项目(BK20130941)

作者简介:王强(1991—),男,江苏省连云港市人,南京工业大学硕士研究生,主要研究方向为汽车轻量化.

通信作者:苏小平(1965—),男,江苏省南京市人,南京工业大学教授,博士后,博士研究生导师,主要研究方向为机械产品多体动力学仿真与汽车 NVH.

Abstract: In order to improve the design strength and fatigue life of the automobile rear axle housing and further improve the vehicle performance, ADAMS was used to establish the vehicle dynamics simulation model, finite element mesh generation was made by combining the three-dimensional model of axle housing material and unit type. ABAQUS was used to carry out finite element statics analysis of the automobile rear axle housing according to Bump working condition, and response surface approximation model was used to optimize the automobile rear axle housing. The results showed that the maximum stress of the rear axle shell under extreme conditions of Bump was reduced by about 10% and the fatigue life was prolonged by about 17%.

0 引言

随着我国经济社会的飞速发展,作为现代重要交通工具的汽车广泛地应用于人们的生产生活中,汽车本身的安全性、可靠性越来越受到重视^[1]. 底盘作为汽车的承重部件,对汽车的舒适性和操作稳定性有重要影响,而操作的稳定性又直接决定了汽车的主动安全性. 车桥作为底盘的核心部件,不仅承载了车辆、人员和货物的大部分质量,而且需要传递主减速器的驱动力,缓冲路面传来的随机振动,其技术性能对车辆安全的重要性不言而喻. 桥壳在行驶中除受承载带来的弯矩、传递力带来的扭矩,还要承受路面不平整带来的交变载荷. 在交变载荷长期的作用下,桥壳易产生疲劳和损坏,影响汽车的安全^[2]. 汽车车桥一直是科研工作者的研究热点,而对车桥的研究又以桥壳为主要研究对象^[3]. 刘巧红^[4]将驱动器简化,建立起桥壳总成的受力模型,计算了最大垂向力和最大牵引力下的板簧座处的弯曲应力,并用台架试验验证了该模型. 高晶等^[5]对某商用车桥壳进行了应力分析,并用多体动力学理论求解了作用在板簧座上的随机载荷谱,基于载荷谱和 S-N 曲线利用 Fagigue 估算了桥壳的疲劳寿命. 以往的研究主要是以有限元为工具对其进行应力和寿命的估算,或者是以试验为手段直接对其进行设计水平评估,而运用优化算法对桥壳进行优化的研究较少. 鉴于此,本文拟采用多体动力学软件 ADAMS 建立整车动力学模型来模拟实际工况,并基于后桥桥壳的受力情况

对其进行 ABAQUS 有限元分析,进而得到其应力分布,然后采用响应面近似模型对后桥桥壳进行优化,以期在有效提高设计强度的同时,延长其疲劳寿命.

1 整车动力学模型构建

为了模拟汽车后桥桥壳的受力情况,运用多体动力学软件 ADAMS 建立整车动力学模型. 首先,建立某车的前悬架子模块、后悬架子模块、车身模块、轮胎模块四部分. 建立模型时首先将物理模型简化,将没有相对运动关系的零件视为刚体,定义成一个部件. 其中钢板弹簧的建模最为复杂,其建模采用等效法,将钢板弹簧等效为三段连杆之间由衬套将其连接的部件^[6-7]. 模型关键点空间坐标和部件的质心、质量和扭矩参数是建立 ADAMS 动力学仿真模型的关键. 分析中用到的关键点坐标通过查阅悬架设计图样和测量三维模型获得,质心、质量和扭矩参数通过 SolidWorks 三维软件测绘得到. 各子模块建模完毕后,在 ADAMS/car 平台上进行装配,使各模块形成有机联系,得到整车动力学模型见图 1. 模型有 253 个自由度,22 个部件,因此不存在过度约束,自由度不够的问题,其中固定副 9 个、旋转副 6 个、虎克副 3 个、移动副 1 个.

为验证悬架模型的正确与否,需要对钢板弹簧刚度进行验证. 采用双轮平行跳动进行仿真试验,设置跳动量为 40 mm,其仿真曲线^[8]如图 2 所示. 从图 2a) 可以看出,前簧的整个刚度曲线变化平稳,平均值为 108.5 N/mm,符合汽



图1 整车动力学模型

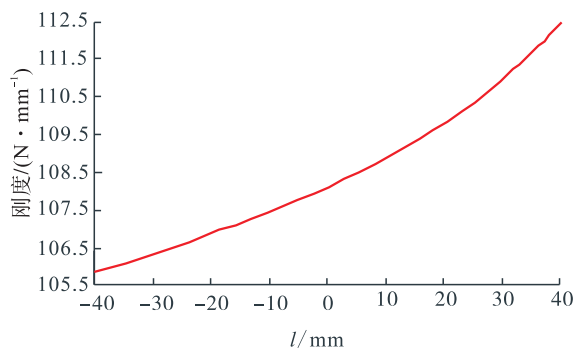
Fig.1 Vehicle dynamics model

车设计的技术要求. 图 2b) 中后簧在 40 mm 的跳动量下, 呈现出平均值为 127.5 N/mm 的类似正弦曲线图样, 性能表现良好.

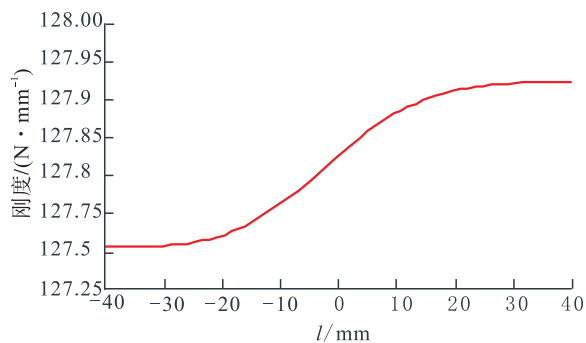
在多体动力学模型中, 将 B 级路面功率密度谱作为输入, 提取出作用在左右钢板弹簧座上的随机载荷时域响应. 经考察, 车速为 40 km/h 以下, 时域载荷的峰值最大, 此时振动最剧烈. 通过在 Adams 中进行多体动力学仿真, 得到左右钢板弹簧座时域响应如图 3 所示. 从图 3 可以看出, 左右钢板弹簧座的时域响应不完全一致, 左钢板弹簧座的载荷最大值的高点要比右边的高, 而右钢板弹簧座的载荷值上下变化范围相对较小. 这可能是由汽车底盘结构不对称造成的. 求出的左右钢板弹簧座时域响应结果将作为下一步研究的基础.

2 汽车后桥桥壳有限元分析

汽车后桥主要由桥壳本体、主减速器壳、桥壳后盖、轮毂等几部分组成(为了研究方便, 将制动系统省略), 如图 4 所示. 其中减速器壳螺栓连接在桥壳中段, 轮毂用螺栓连接在桥壳法兰处, 钢板弹簧座、轴头法兰和桥壳后盖用焊接的方法与本体连接, 钢板弹簧则是用螺栓连接在钢板弹簧座处. 车辆行驶时, 发动机产生的动力经主减速器、差速装置、半轴、轮毂向轮胎依



a) 前簧刚度曲线



b) 后簧刚度曲线

图2 前、后簧刚度曲线

Fig.2 Stiffness curve of front and rear spring

次传递. 其中桥壳主体是受力最为复杂的部件, 故以桥壳主体为研究对象, 同时忽略一些细节, 如圆角、倒角、小尺寸结构等^[9], 这样可以在保证力学性能的基础上最大化提高计算精度. 基于车桥总成二维图, 用 Solidworks 软件建立起桥壳的三维模型, 保存为 IGS 文件, 导入到 ABAQUS 有限元软件, 从而进行有限元分析.

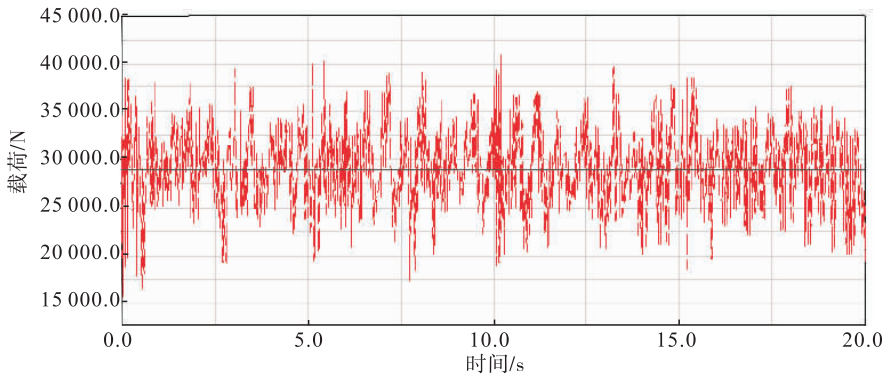
2.1 主要零部件属性

本文研究的桥壳主要是轴头法兰、钢板弹簧座、桥壳后盖和桥壳中段的焊接体, 各材料的密度均为 $7.8 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$, 主要零部件及其相关力学参数见表 1.

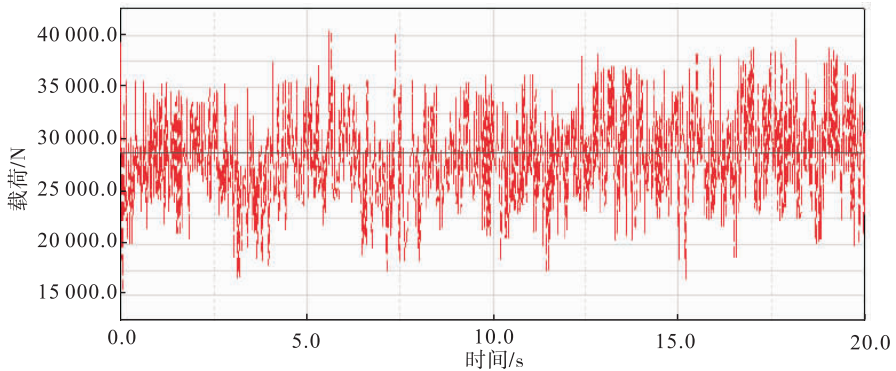
在 ABAQUS 材料库中按上述零部件及其相关力学参数对桥壳进行定义, 完成前处理相关操作.

2.2 后桥桥壳有限元网格划分

本文要对后桥桥壳进行有限元静力学分析, 选择通用性较强的 C3D10 四面体单元来划分



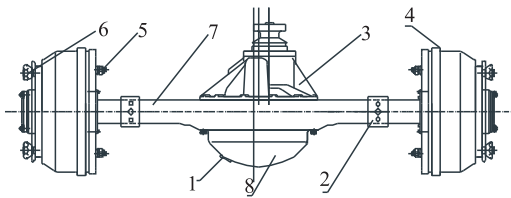
a) 左钢板弹簧座时域响应



b) 右钢板弹簧座时域响应

图3 左、右钢板弹簧座时域响应

Fig. 3 Time domain response of left and right spring plate



1.放油口 2.钢板弹簧座 3.主减速器壳 4.轮毂
5.定位螺栓 6.调心螺栓 7.桥壳主体 8.桥壳后盖

图4 汽车后驱动桥结构图

Fig. 4 Automobile rear drive axle structure diagram

表1 桥壳主要零部件及其相关力学参数

Table 1 The main components and mechanical property parameters of the axle housing

模型	材料	弹性模量 ($N \cdot m^{-2}$)	泊松 比	屈服强 度/MPa	抗拉强 度/MPa
桥壳中段	Q345B	2.10×10^{11}	0.27	345	450
桥壳后盖	Q235B	2.10×10^{11}	0.25	235	375
钢板弹簧座	ZG270-500	2.02×10^{11}	0.30	270	500
轴头法兰	32Mn2	2.06×10^{11}	0.30	635	785

有限元模型. 该单元可约束 UX, UY, UZ 方向的自由度, 具有很强的通用性, 进行静力学计算的效率很高, 在小位移计算方面有独特的优势. 另外, 焊接部位用 Tie 模拟. 单元选择完毕后, 设置最小单元尺寸为 2.5, 划分网格得到后桥桥壳的有限元模型见图 5, 其中单元数为 284 602 个, 节点数为 56 489 个.

2.3 后桥桥壳有限元静力学分析

在汽车后桥 3 种典型的受力工况中, Bump 工况最为恶劣, 后桥除受到垂直弯曲载荷外, 还受到地面给予轮胎的一个向后的水平力, 该水平力势必会对桥壳产生一个扭矩, 该工况下受力和载荷约束情况见图 6.

此时的垂向力

$$F'_1 = F'_2 = \frac{1}{2}k_2G$$



图5 后桥桥壳有限元模型

Fig. 5 Finite element model of axle housing

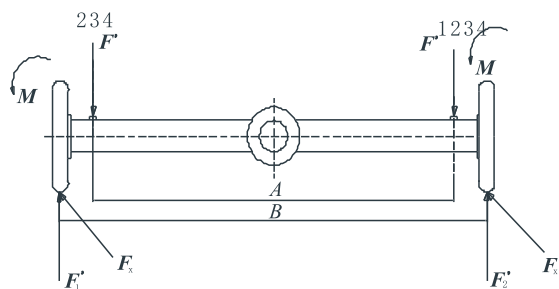


图6 Bump 工况受力和载荷约束

Fig. 6 Loads and constraints of Bump working condition

地面施加的水平反力

$$F_x = \frac{1}{2} k_2^2 G$$

由水平反力产生的扭矩

$$M = F_x r$$

其中,Bump 工况下的载荷系数 $K_2 = 0.8$, G 为后轴满载载荷,轮胎的滚动半径 $r = 0.286 \text{ m}$. 计算可得: $F'_1 = F'_2 = 4018 \text{ N}$, $F_x = 3\ 214.4 \text{ N}$, $M = 919.318 \text{ N} \cdot \text{m}$.

该工况下的载荷约束方式是:在左右钢板弹簧座处约束,约束左钢板弹簧座的为代号 234 自由度,约束右钢板弹簧座的为代号 1234 自由度(左侧 Y, Z 的位移,右侧 X, Y, Z 位移);在轴头顶端施加垂向力、水平反力和水平反力产生的扭矩^[10].在此基础上进行有限元分析,得到 Bump 工况下的后桥桥壳总成和各部件的应力分布见图 7.

从图 7 可以看出,Bump 工况下后桥桥壳 4

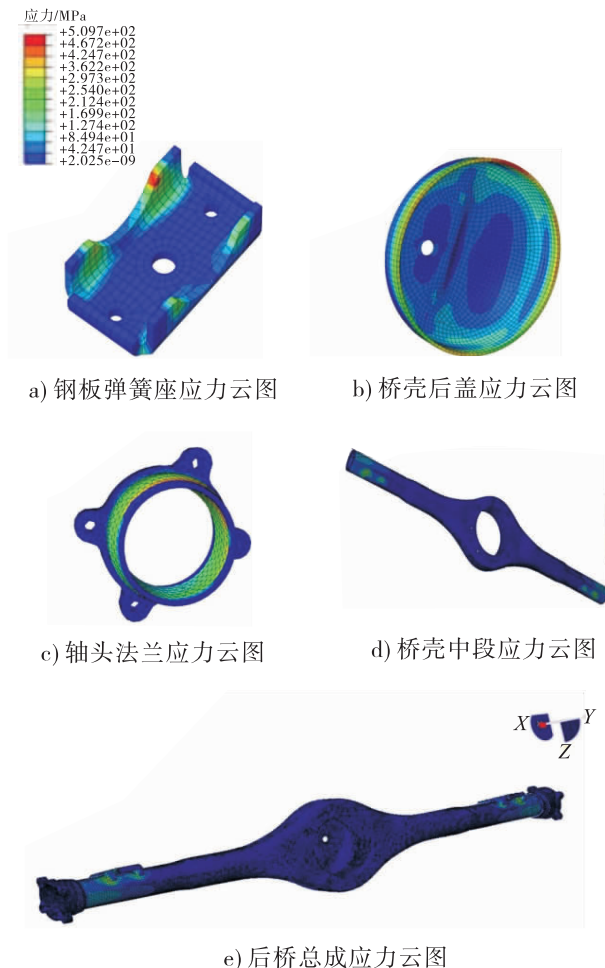


图7 Bump 工况后桥各部件应力分布

Fig. 7 Stress distribution of Bump working condition

个部件的应力从大到小的顺序依次是桥壳中段、钢板弹簧座、轴头法兰、桥壳后盖.其中桥壳中段的应力最大点为其与轴头法兰焊接处,其值达到了 50.97 MPa ,这可能是由于垂直弯力和水平力扭矩产生了联合作用.桥壳中段的应力分布不是呈现递增或者递减的趋势,而是在轴头焊接处和中间圆弧焊接处出现了两个峰值点,其中以轴头法兰焊接处为最大,这将是日后易产生疲劳破坏的脆弱点.

为了更好地了解桥壳中段周向应力的分布情况,现提取中段应力最大截面的内圈和外圈的应力值,以角度作为横坐标,相邻节点间的角度为 40° ,纵坐标则是关键节点应力值,得到图 8 的数据.从图 8 可以看出,外径各节点的应

力值总体上大于内径的应力值,其中以 80° 处的外径应力值最大,该节点正是正截面的最下端的 4670 号节点,最大为 50.97 MPa.

同理,为了对钢板弹簧座的应力分布进行更深入的研究,以一侧钢板弹簧座为研究对象,以节点所在物理位置为横坐标,得到如图 9 的数据.由图 9 可以看出,钢板弹簧座内侧的应力整体上大于外侧,以物理轴为对称中心,应力呈对称分布;以内侧中心处应力为最大,最大值为 44.06 MPa,其节点号为 6879.

Bump 工况下应力为最大,最大值为 50.97 MPa. 此值将作为下一步对后桥桥壳进行寿命分析和优化设计的切入点.

为校核该后桥桥壳设计是否合理,由公式

$$n = \frac{\sigma_s}{\sigma_{max}} = 420/50.97 = 8.2$$

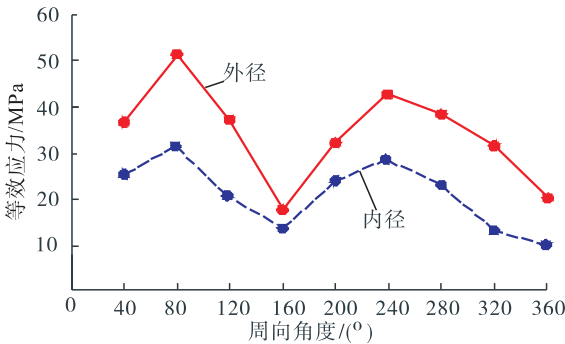


图 8 桥壳中段内外径应力分布

Fig. 8 Stress distribution of inner and outer diameter of axle housing

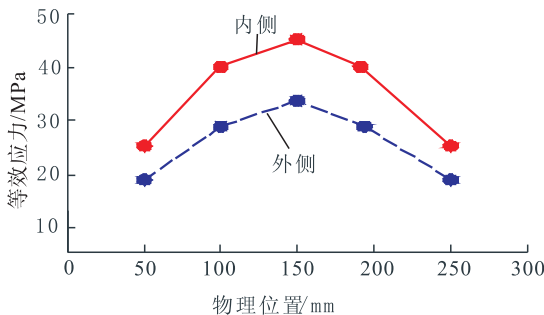


图 9 钢板弹簧座内外侧应力分布

Fig. 9 Stress distribution of inside and outside of the plate spring seat

来进行计算,计算发现其强度安全系数远远大于 1.3^[11],证明该桥壳的强度设计符合工作需求.

3 基于响应面近似模型的后桥桥壳优化

鉴于零部件的强度与材料的厚度成正比,说明材料的厚度与桥壳的疲劳寿命有直接关系.为提高桥壳疲劳寿命,在不改变桥壳基本结构的前提下,以桥壳几个重要设计参数为优化对象,以延长疲劳寿命为目标,应用响应面近似模型来进行优化设计.

3.1 优化设计三要素的确定

1) 设计参数的确定

选取 4 个重要尺寸的厚度为设计变量:中段轴厚度记为 x_1 ,边缘法兰厚度记为 x_2 ,钢板弹簧座厚度记为 x_3 ,桥中心圆弧厚度记为 x_4 . 根据汽车设计经验和后悬架的空间结构分布,4 个设计变量的取值范围确定如下: x_1 取值范围 16 ~ 18 mm, x_2 取值范围 14 ~ 17 mm, x_3 取值范围 18 ~ 20 mm, x_4 取值范围 25 ~ 26 mm.

2) 优化目标的确定

在建立目标函数时,优化目标为疲劳寿命和静应力,即

以疲劳寿命为目标:

$$L = f_1(x_1, x_2, x_3, x_4)$$

以静应力为目标:

$$S = f_2(x_1, x_2, x_3, x_4)$$

式中, L 为疲劳寿命, S 为静应力.

3) 约束条件的确定

后桥的总成静扭矩小于最大许用扭矩,弯曲刚度满足我国的相关标准,也就是说变形应控制在一定范围内.因此,需要满足的约束如下.

静扭矩满足:

$$M \leq M_p$$

弯曲刚度满足:

$$Y \leq [\tau]$$

式中, M 为静扭矩, M_p 为扭矩的最大许用值, Y 为弯曲变形, $[\tau]$ 为弯曲变形许用值. 最大许用静扭矩由发动机扭矩和传动比计算得到, 最大允许变形为 3.2 mm.

3.2 优化数学模型的确定

在扭矩、刚度条件的约束下, 以疲劳寿命最大化为优化目标, 对 4 个变量进行优化设计, 其数学模型如下^[12]:

$$\begin{cases} \text{maximize: } L = f_1(x_1, x_2, x_3, x_4) \\ \text{Minimize: } S = f_2(x_1, x_2, x_3, x_4) \\ \text{subject-to: } 16 \leq x_1 \leq 18 \\ 14 \leq x_2 \leq 17 \\ 18 \leq x_3 \leq 20 \\ 25 \leq x_4 \leq 26 \\ M \leq M_p \\ Y \leq [\tau] \end{cases}$$

3.3 响应面近似模型的确定

响应面近似模型采用一个高阶的函数多项式近似表达复杂的模型, 相比于其他的优化模型有更直观的用户体验. 当一点周围已知点的数量达到一定数量时, 便可以建立一个曲面, 由这个曲面代替实际模型进行计算. 其一般表达式^[13]为

$$y = \beta_0 + \sum_{i=0}^n \beta_i X_i + \sum_{i=1}^n \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i \leq j} \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon$$

式中, $\beta_0, \beta_i, \beta_{ii}, \beta_{ij}$ 为待定系数; ε 为误差.

运用最优拉丁超立方的方法抽取中段轴厚度 x_1 , 边缘法兰厚度 x_2 , 钢板弹簧座厚度 x_3 , 桥中心圆弧厚度 x_4 的数值; 然后运用有限元仿真的方法, 分别求 Bump 工况下的静应力和桥壳疲劳寿命, 建立以中段轴厚度、边缘法兰厚度、钢板弹簧座厚度、桥中心圆弧厚度为自变量, 以静应力和

疲劳寿命为优化目标的响应面近似模型如下^[14]:

$$\begin{aligned} L &= 3\,177.9 + 16\,374.2x_1 - 20\,822.92x_2 - \\ &\quad 48\,098.18x_3 - 84\,414.8x_4 - \\ &\quad 62\,955.39x_1^2 + 423\,854x_2^2 + 179\,761.7x_3^2 + \\ &\quad 599\,472x_4^2 + 19\,498.75x_1x_2 - \\ &\quad 54\,994.69x_1x_3 + 132\,285.47x_1x_4 - 83\,013x_2x_3 - \\ &\quad 193\,600x_2x_4 + 449\,362.15x_3x_4 \\ S &= 2\,358.47 - 12\,777.8x_1 + 26\,962.65x_2 - \\ &\quad 12\,011x_3 - 146\,880.1x_4 + 9\,410.3x_1^2 + \\ &\quad 109\,313.5x_2^2 - 5\,816.8x_3^2 + 480\,416.59x_4^2 - \\ &\quad 4\,785x_1x_2 + 71\,068.48x_1x_3 + 270\,351x_1x_4 - \\ &\quad 151\,459.3x_2x_3 - 557\,216.3x_2x_4 + 836\,224.3x_3x_4 \end{aligned}$$

3.4 优化结果

4 个设计变量迭代效果图如图 10 所示. 从图 10 可以看出, 4 个设计变量均在 11.5 s 之内完成了迭代, 迭代效果良好, 求解效率较高.

迭代后的 4 个设计变量值分别为 16.357 mm, 14.816 mm, 18.122 mm, 25.434 mm. 为了设计工作的方便, 将优化后的 4 个尺寸圆整后重新建立有限元模型. 经计算, 得到优化后的最大静应力和疲劳寿命, 并与与设计前比较, 得到表 2 的数据.

从表 2 可以看出, 4 个设计尺寸有 3 个都有所减小: 中段轴厚度从 17 mm 减少到 16.3 mm; 钢板弹簧座厚度由 19 mm 减少到 18 mm; 桥中心圆弧厚度由 26 mm 变成了 25.5 mm. 另外, 疲劳寿命由 54.9 万次延长到 64.4 万次. 在不改变桥壳本体结构的前提下, 对桥壳几个重要尺寸进行优化设计, 最大应力减少了约 10%, 桥壳的疲劳寿命延长了约 17%, 证明了优化的有效性^[15].

4 结语

本文运用 ADAMS 软件建立整车动力学模型以模拟实际工况, 通过 ABAQUS 对汽车后桥桥壳进行 Bump 工况下的有限元分析, 结果显

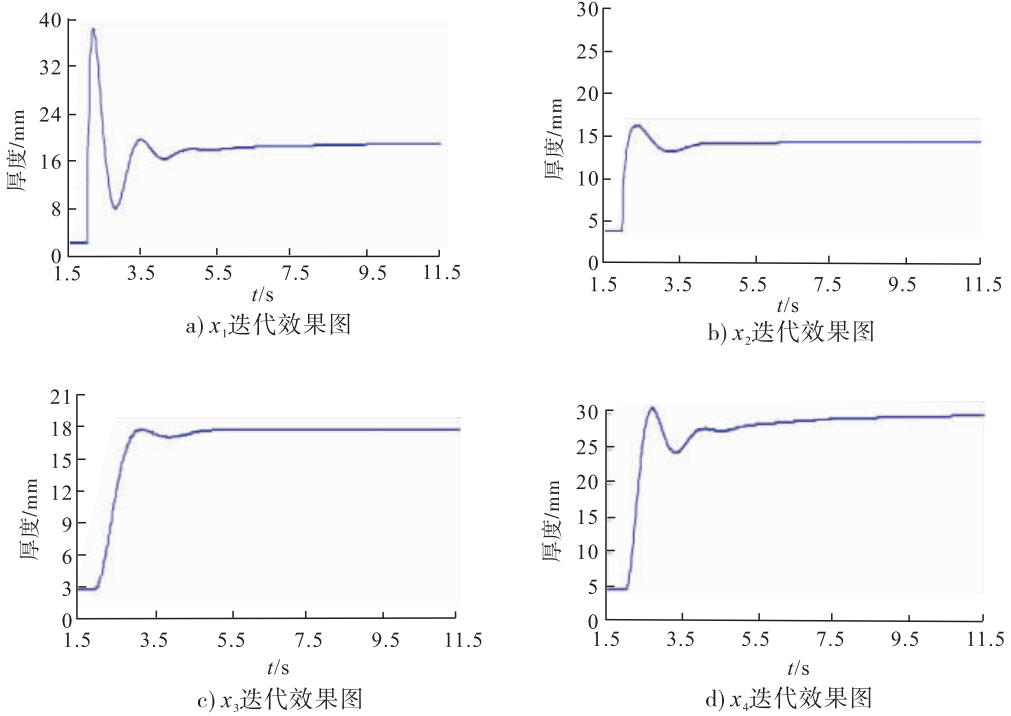


图 10 4 个设计变量迭代效果图

Fig. 10 Iteration effects of 4 design deformation

表 2 汽车后桥壳优化前后对比

Table 2 CoMPArison before and after the optimization of rear axle housing mm

优化	中段轴厚度	边缘法兰厚度	钢板弹簧座厚度	桥中心圆弧厚度	静应力 /MPa	疲劳寿命 /万次
优化前	17	15	19	26	50.97	54.9
优化后	16.3	15	18	25.5	45.76	64.4

示该工况下桥壳中段应力最大,其值为 50.97 MPa. 然后以后桥壳疲劳寿命为优化目标,以桥壳中段轴厚度、边缘法兰厚度、钢板弹簧座厚度和桥中心圆弧厚度这 4 个设计参数为设计变量构建响应面近似模型,对 4 个设计变量进行优化. 优化后的 4 个参数中,除边缘法兰厚度保持不变之外,其余 3 个参数均有所减小. 依据优化后参数重新建立有限元模型并进行验证仿真,结果显示,优化后最大应力为 45.76 MPa,比优化前减少了约 10%,桥壳的疲劳寿命延长了约 17%,优化效果明显. 近似模型具有良好的工程实践意义,为汽车设计中各部件的受力分析提供了一种新方法.

参考文献:

- [1] 黄伟,肖凯锸. 某重型车驱动桥后桥壳疲劳强度分析[J]. 科技创新与应用,2016(3):10.
- [2] 张敏,李丽君,纪祥飞. 矿用重型卡车前梁的多工况强度分析[J]. 煤炭工程,2015,47(12):139.
- [3] 马青,王涛. 某圆柱壳体结构加筋拓扑优化分析[J]. 四川兵工学报,2015,36(9):79.
- [4] 刘巧红. 载重 5 t 驱动桥壳强度刚度及疲劳寿命的分析[D]. 秦皇岛:燕山大学,2016.
- [5] 高晶,宋健,朱涛. 随机载荷作用下汽车驱动桥壳疲劳寿命预估[J]. 机械强度,2008,30(6):982.
- [6] 孟莹. 基于 ADAMS 的某皮卡车平顺性仿真与优化[D]. 北京:北京林业大学,2015.
- [7] 孙贵斌,孙晓平. VDS - A01 客车前悬架系统仿真分析[J]. 客车技术与研究,2015(2):5.
- [8] 徐劲力,罗文欣,饶东杰,等. 基于 Workbench 对微车后桥桥壳的轻量化研究[J]. 图学学报,2015,36(1):128. (下转第 100 页)



引用格式:施佳辉,王东方,缪小东.基于 Workbench 的盘式制动器振动噪声分析与优化[J].轻工学报,2019,34(1):79-86.

中图分类号:U463.5 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2019.01.011

文章编号:2096-1553(2019)01-0079-08

基于 Workbench 的 盘式制动器振动噪声分析与优化

Analysis and optimization of vibration noise of disc brakes based on Workbench

施佳辉,王东方,缪小东

SHI Jiahui, WANG Dongfang, MIU Xiaodong

关键词:

盘式制动器;
Workbench 平台;
复模态分析;
摩擦因数;NVH 试验

Key words:

disc brake;
Workbench platform;
complex modal
analysis;
friction coefficient;
NVH test

南京工业大学 机械与动力工程学院,江苏 南京 211800
College of Mechanical and Power Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211800, China

摘要:针对汽车制动噪声较大的问题,以某电动汽车盘式制动器为研究对象,用 Solidworks 软件建立制动器的三维模型,在 Workbench 平台对该模型进行复模态分析,得出制动时振动与噪音的分布情况,并通过制动块切斜倒角、中间挖凹槽、在钢背面铆接消音片等措施对刹车片结构进行优化,最后使用 Dynamometer-GIANT 8600 惯性试验台对改进前后的制动器进行 NVH 性能测试.结果表明:摩擦因数越低,制动器复特征值实部值越小,系统越稳定;改进后的制动器可以有效地减少系统不稳定模态的频率,使得汽车在低速时制动噪音明显减少,制动器 NVH 性能得到显著改善.

收稿日期:2017-10-12

基金项目:江苏省自然科学基金项目(BK20130941)

作者简介:施佳辉(1994—),男,江苏省南通市人,南京工业大学硕士研究生,主要研究方向为汽车 CAE.

通信作者:王东方(1961—),男,江苏省南京市人,南京工业大学教授,硕士生导师,主要研究方向为 CAD/CAE 技术及机械系统集成设计.

Abstract: In order to solve the problem of loud noise of automobile braking, taking a certain electric vehicle disc brake as the research object, a 3D model of the brake was established by using Solidworks software, and the model was analyzed by complex modal analysis on Workbench platform, and the distribution of vibration and noise during braking was obtained. The structure of the brake pad was optimized by means of chamfered, digging grooves in the middle and riveting the shim in the steel back. Finally, the NVH performance test of the brake before and after the improvement carried out using the Dynamometer-GIANT 8600 inertia test bench. The experimental results showed that the lower the friction coefficient, the smaller the real part value of the complex eigenvalue of the brake, and more stable the system. The improved brake could effectively reduce the frequency of the unstable modes of the system, so that the braking noise of the vehicle was significantly reduced at low speed, and the NVH performance of the brake was significantly improved.

0 引言

随着汽车工业的不断发展与新能源汽车的逐渐普及,人们对汽车的舒适性和环境的友好性要求越来越高,因此,汽车的制动噪声、振动与声振粗糙度(简称 NVH)成为亟待改善的问题.制动 NVH 性能的研究非常复杂,不仅涉及摩擦学、声学、振动学,还与热力学、材料学等学科密切相关.国内外相关学者对 NVH 性能的改善做了非常深入的研究. S. W. Kung^[1]等利用有限元方法分析了制动器各部件的自由模态,通过与试验结果的对比,验证了有限元模态分析的准确性,并找出了影响制动稳定性的最大部件为制动块. A. Bajer^[2]研究了摩擦阻尼存在时的制动尖叫问题,指出忽略摩擦阻尼得到的不稳定模态大于实际的不稳定模态. 黄隍^[3]通过整车道路制动抖动试验,分析了制动盘制动面厚度波动与力矩波动及振动加速度的关系,并通过多轮台架试验和多项卡钳系统优化设计解决了车辆制动器制动抖动问题. 姜中望^[4]基于逆向工程技术,采用 3D 激光扫描仪完成了制动器的建模,通过优化刹车片底料的成分比例,实现了制动噪声的优化,并在 LINK3900 噪声试验台上进行了验证.

目前,业界大部分学者将研究重点放在了制动盘、制动卡钳等制动器部件上,对于刹车片的研究多是基于简化模型的分析.另外,由于专

业试验设备的欠缺,多数学者的研究工作一般停留在软件模拟与小样试验阶段,很少通过专业的试验对其研究成果进行验证.鉴于此,本文以电动汽车盘式制动器为研究对象,用 Solidworks 软件建立制动器简化模型,并运用 Workbench 平台对模型进行复模态分析,由此找出制动噪声出现不稳定模态的频率及分布情况,以便对刹车片进行结构优化,最后用 Dynamometer-GIANT 8600 惯性试验台基于 SAE J2521 标准对该制动器改进前后的模型进行试验分析验证,以期在汽车工程领域提供有价值的参考.

1 基于复模态理论的盘式制动器的建模与分析

1.1 复模态理论与研究方案

汽车制动噪声是由制动器在工作过程中振动所引起的^[5].按振动频率,噪声大致可分 3 类:低频噪声(小于 1 kHz),低频啸叫(1 ~ 3 kHz)和高频啸叫(3 ~ 16 kHz)^[5].制动 NVH 的主要特点有:一是非线性(制动盘与刹车片之间的摩擦是非线性变化的,受摩擦力、接触力等因素影响);二是非恒定性(部件之间装配的精度和制动器表面温度的影响,常会导致制动部件之间发生共振);三是瞬时性(因制动过程很短,制动器在极短时间内运动参数与频率会发生突变而容易产生振动和噪声)^[6].因此常规的线性阻尼系统无法用实模态矩阵解耦,只

能通过实模态理论应用叠加法求解得到,即所谓的复模态求解。

非线性、多自由度、有阻尼振动系统的方程^[7]为

$$[m]\{\ddot{x}\} + [c]\{\dot{x}\} + [k]\{x\} = \{0\} \quad (1)$$

式中, $[m]$ 为质量矩阵, $[c]$ 为阻尼矩阵, $[k]$ 为刚度矩阵。

令 $\{x\} = \{\Psi\}e^{\lambda t}$, 代入式(1)得

$$(\lambda^2[m] + \lambda[c] + [k])\{\Psi\} = [D(\lambda)]\{\Psi\} = \{0\}$$

式中, $[D(\lambda)]$ 为振动系统的特征矩阵; $\{\Psi\}$ 为特征向量; $\lambda = a + i\omega$ 是方程的特征值, a 是特征值实部, ω 是虚部, 每个特征值都与其相应的频率和振型对应 (a 为正, 说明系统不稳定; a 值越大, 说明不稳定的概率也越大)。

盘式制动器 NVH 性能的研究通常包括数值解析法和试验分析法两种^[8], 其中数值解析法又分为复模态分析法和瞬态动力学分析法。复模态分析法主要根据系统不稳定模态的频率确定其不稳定性, 而瞬态动力学分析法主要分析汽车在制动过程中制动器的动态特性和时域特性。本文主要研究制动器噪声发生度的问题, 因此采用复模态法。

本文采用理论仿真与台架实验并行的方式, 以方便仿真结果与实验结果相互验证, 盘式制动器 NVH 具体优化流程如图 1 所示。

1.2 有限元模型建模与前处理

本文以电动汽车浮钳盘式制动器为研究对象, 目标车型前置前驱, 其关键参数如下: 车辆

总质量 $M = 1452 \text{ kg}$, 轮毂转动半径 $r = 308 \text{ mm}$, 轮毂转动惯量 $I = 25 \text{ kg} \cdot \text{m}^2$, 制动钳活塞直径 $d = 38 \text{ mm}$, 制动盘直径 $D = 265 \text{ mm}$, 活塞移动起始压力 $P = 0.05 \text{ MPa}$, 摩擦因数 μ 为 $0.3 \sim 0.6$ 。

以该轿车后制动盘为例, 运用三维制图软件 Solidworks, 在不影响分析精度的情况下建立制动器的简化几何模型, 并将生成的 .stp 模型文件导入 Workbench 中, 采用 Automatic 自动网格划分方式进行网格划分, 生成符合质量要求的模型有限元网格, 如图 2 所示, 节点数 83 215 个, 总单元数 45 308 个。

模型前处理需定义材料和单元类型、接触对与接触条件、载荷与边界条件, 以便后期进行分析及求解。本文模型前处理的具体步骤如下:

1) 材料和单元类型。简化的制动器主要分 3 个模块, 即制动盘、摩擦块与钢背, 其对应的详细材料参数如表 1 所示。

2) 接触对与接触条件。接触对之间采用面与面接触。制动盘与摩擦块之间的接触面定义为摩擦接触, 摩擦因数 μ 设定为 0.3, 非对称接触行为; 高级选项设置为非线性的收敛并采用增强拉格朗日算法, 接触面调整为初始接触, 每次迭代更新刚度并设置弹球区域半径 R 为 2 mm。摩擦块与钢背之间的接触设定为绑定接触, 采用对称接触行为并定义为多点约束的 MPC 算法。

3) 定义载荷与约束。选择两钢背的外表面, 施加 0.5 MPa 的压力载荷 (即制动活塞的初始压力), 定义摩擦块与钢背的表面位移约束:

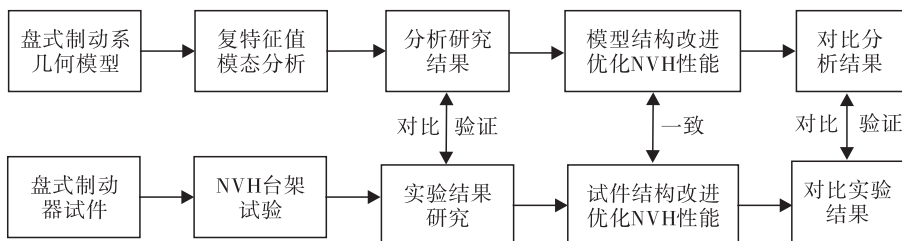


图 1 盘式制动器 NVH 性能优化流程图

Fig. 1 Disk brake NVH performance optimization flow chart

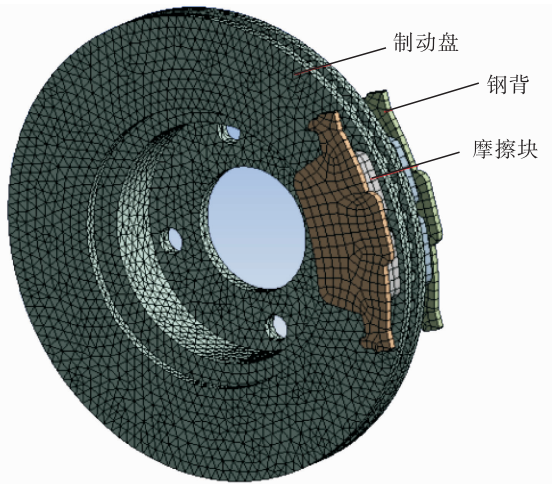


图2 盘式制动器网格划分图

Fig. 2 Disc brake mesh map

表1 制动器模型材料参数

Table 1 Brake model material parameters

部件	材料类型	弹性模量 /GPa	泊松比	密度 /($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)
制动盘	球墨铸铁	155	0.31	7300
摩擦块	碳纤维	0.37	0.28	3600
钢背	钢	209	0.31	7800

Y 和 Z 轴方向为位移为 0, X 轴方向为自由。

后处理的分析与求解,首先采用非线性静力结构分析,然后将分析结果导入 Model 模块进行模态分析求解.模态分析采用非线性摄动法,用不对称法提取 50 阶模态,求解频率范围为 0 ~ 16 kHz.

1.3 盘式制动器的复模态分析

制动过程中摩擦因数会随着温度、速度、压力的改变而变化^[9],相应的制动系统的 NVH 性能也会随之改变.改变制动器的摩擦因数,依次分析 $\mu = 0.3 \sim 0.6$ 之间 4 组摩擦因数 (0.3, 0.4, 0.5, 0.6) 的系统不稳定模态,得到制动器在不同摩擦因数下系统不稳定模态的实部与虚部值,将其结果整理成散点图,如图 3 所示.复模态特征值虚部代表固有频率,实部代表系统的稳定因数,实部值大于零表示系统处于不稳定状态.

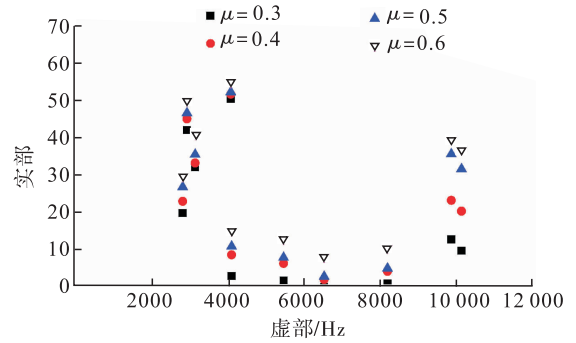


图3 不同摩擦因数下系统不稳定模态散点图

Fig. 3 Unstable mode scatter plots under different friction coefficients

由图 3 可看出,随着制动器摩擦因数的增加,同频率下系统的实部值也依次增大,即不稳定因数增大.系统不稳定程度越高,制动时产生噪音的概率也就越大.2000 ~ 12 000 Hz 各个频率段都存在不稳定模态,尤其是 2000 ~ 4000 Hz 和 10 000 Hz 左右的频率处,不稳定模态频率更为集中,且对应的复模态实部值较大,说明此频率下制动 NVH 发生的概率较大.由于系统固有频率是由制动器结构本身决定,因此摩擦因数的改变对虚部影响很小.

2 制动器的改进与复模态分析

对制动器振动噪声影响最大的部件是刹车片^[10],改进刹车片是有效减少制动器振动噪声的关键.对刹车片的改进主要有两大方向:材料和结构.材料的组成配方之方案颇多,且长期以来各刹车片的供应商都在研发新型的高性能刹车片,但一直没有显著成效.然而,对刹车片结构的改进同样能有效地减少制动器部件之间的共振,从而降低系统的不稳定性.因此,本文从结构方面对刹车片进行改进,以提高制动器的稳定性.

2.1 刹车片结构优化

根据制动 NVH 的特点与分布规律,对刹车片的结构进行如下优化.

1) 在摩擦块的两侧切斜倒角. 这是由于原摩擦块直角边缘在与制动盘接触时容易产生剧烈摩擦,且直角容易磨掉,产生摩擦碎屑,碎屑的增加一方面会加速制动盘和摩擦块的磨损,另一方面也更容易产生振动与噪音.

2) 在摩擦块的中间开宽 2 mm,深 4 mm 的凹槽. 凹槽可将摩擦碎屑暂时堆积于此,而后在重力作用下自动从凹槽中排除.

3) 在钢背的后面铆接金属消音片,以有效减少部件之间的共振,降低噪音的频率.

改进前后刹车片的实物如图 4 所示.

2.2 改进后制动器的复模态分析

将改进后的制动器进行复模态分析,其不稳定模态散点图如图 5 所示. 将图 5 与图 3 对比可以看出:改进后不稳定模态频率主要分布在 2500 ~ 4000 Hz 与 6000 ~ 8000 Hz 之间;改进前后模态虚部的值相差不多,但实部的值有了

明显降低,最大值在 10 左右. 因此,本文进行的刹车片结构优化对制动器模态的稳定性有明显的改善.

3 盘式制动器 NVH 台架试验结果与分析

制动器 NVH 性能试验采用 Dynamometer-GIANT 8600 惯性制动试验台,该试验台具有密闭双层舱结构,可测量制动器在不同速度、温度和压力下的制动性能^[11]. 通过改变试验舱内温度、湿度及风数等参数,来模拟汽车在实际路面行驶过程中的噪音环境,因此试验结果与真实结果很接近. 本试验以国际通用的 SAE J2521 标准为试验规范,该标准主要分 3 个基本工况(前进/倒车制动工况、制动拖磨工况和减速制动工况),共分 18 个阶段. 按权重确定不同阶段的试验次数,其中前进/倒车制动工况 150 次,制动拖磨工况 482 次,减速制动工况 798 次,总制动试验循环次数为 1430 次. 试验台架噪声采集器置于制动盘中心水平方向 10 cm,垂直方向 50 cm 处.

3.1 噪音发生度

噪音发生度即声压级 SPL 大于 70 dB 出现的次数与总制动次数的比值^[12],用于反映噪声出现的频率. 基本工况下,改进前后制动器的噪音发生度试验结果如表 2 所示. 由表 2 可知,在基本工况下,制动器振动的频率范围主要在 2 ~ 10 kHz 之间,制动声压大于 70 dB 的总次数为 114 次,占总试验次数的 8%,而国内外汽车主机厂商对噪音发生度的要求是不大于 5%^[13],试验值在标准范围之外. 其中,制动拖磨工况下出现噪音的频率最高,在 482 次试验中,有 94 次出现高于 70 dB 的噪音,占总比的 11.8%;前进/倒车制动工况和制动减速工况主要在 2 ~ 4 kHz 振频下出现噪音.

由表 2 可看出,改进后制动噪音总次数为



图 4 改进前后刹车片实物图

Fig. 4 Physical map of brake pads before and after improvement

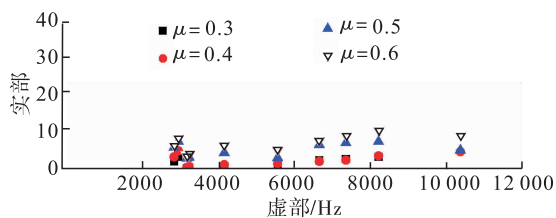


图 5 不同摩擦因数下改进后系统的不稳定模态散点图

Fig. 5 Unstable mode scatter plots of improved system under different friction coefficients

表2 基本工况下,改进前后制动器的
噪音次数与发生度试验结果

Table 2 The number of noise of occurrences
brake before and after improvement
in the basic conditions

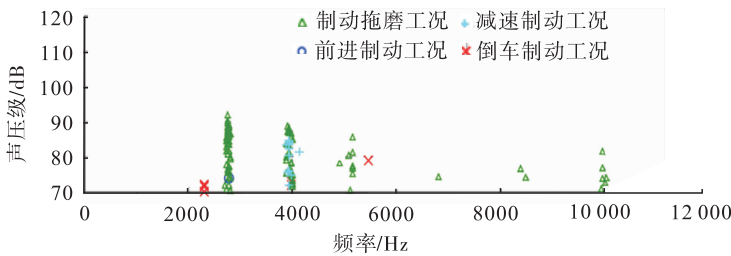
改进前后	频率范围/kHz	前进/倒车制动工况	制动拖磨工况	制动减速工况	制动噪音出现总次数(发生度)
改进前	2~4	7(4.7%)	71(8.9%)	11(2.3%)	89(6.2%)
	4~6	1(0.7%)	14(1.8%)	1(0.2%)	16(1.1%)
	6~10	0(0.0%)	7(0.9%)	0(0.0%)	7(0.5%)
	10~14	0(0.0%)	2(0.3%)	0(0.0%)	2(0.1%)
	2~14	8(5.3%)	94(11.8%)	12(2.5%)	114(8.0%)
改进后	2~4	2(1.3%)	28(3.5%)	0(0.0%)	30(2.1%)
	4~6	5(3.3%)	0(0.0%)	0(0.0%)	5(0.3%)
	6~10	4(2.7%)	14(1.8%)	15(3.1%)	33(2.3%)
	10~14	0(0.0%)	0(0.0%)	0(0.0%)	0(0.0%)
	2~14	11(7.3%)	42(5.3%)	15(3.1%)	68(4.8%)

68次,占总试验的4.8%,比改进前的8%有明显改善,且符合国内外厂商对制动噪音5%的规定.其中,制动噪音主要出现在频率2~4 kHz和6~10 kHz之间,2~4 kHz出现噪音的工况仍主要是制动拖磨工况.

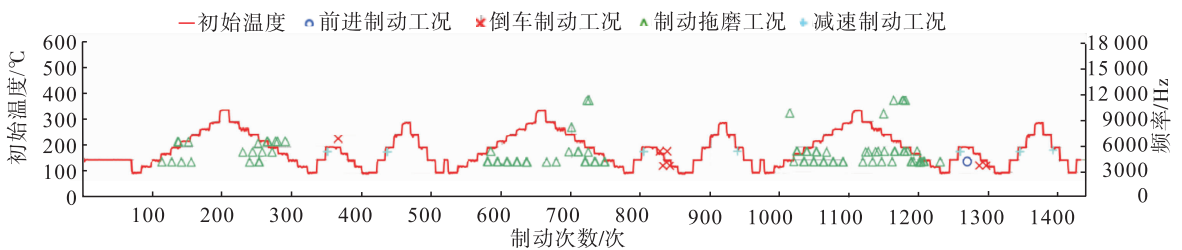
3.2 噪音与频率和温度的关系

基本工况下,改进前制动器的噪音与频率和温度的关系如图6所示.由图6a)可看出,在基本工况下,制动噪音主要分布在振动频率2500~4000 Hz之间,这与复特征值模态分析中不稳定模态出现的频率范围基本一致.制动拖磨工况下出现的制动噪音频率最高,且噪音最大,声压级约达95 dB;制动减速工况下,噪音主要出现在振动频率4000 Hz左右;前进/倒车出现噪音的频率较低.由图6b)可知,在特定的初始转速温度下(50~300℃),制动噪声主要分布在100~300次、570~750次和1000~1200次这3个制动的区间,且大部分为制动拖磨噪音.

基本工况下,改进后制动器的噪音与频率、温度的关系如图7所示.由图7a)可看出,出现制动噪音的频率主要分布在2800 Hz左右和6500~8000 Hz,虽然最大的噪声声压级仍约有95 dB左右,但噪音出现的频率有了明显的降低.由图7b)可知,出现噪音的频次在整个制动



a) 基本工况下频率与声压级关系图



b) 初始转速温度下制动噪音随制动次数的分布图

图6 基本工况下,改进前制动器的噪音与频率、温度关系图

Fig. 6 Relation diagram of noise and frequency and temperature of brake before improved under the basic conditions

循环中较为分散,相对于改进前有了很好的改善.

3.3 制动器的初始温度、速度与噪音发生度的关系

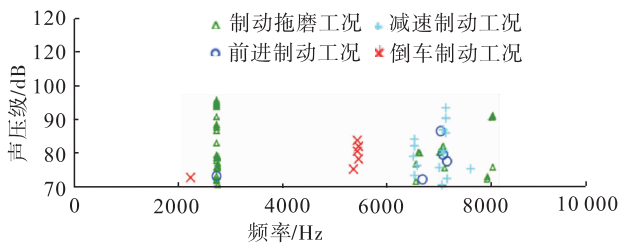
表 3 为改进前后制动器噪音发生度与制动初始温度、速度的关系表.由表 3 可看出,制动噪音随制动器初始温度的升高呈现先上升后下降的趋势,初始温度在 100 ~ 200 °C 之间时,出现噪音的频率较大,其中 150 °C 时制动出现噪音的频率最高;制动初始速度在 10 km/h 时出现噪音的频率最高,远远超过其他制动速度下出现噪音的频率,表明汽车在低速时制动,噪声发生的可能性较高.另外,由表 3 可看出,改进后的制动器在初始温度时对制动噪音出现的频率也

有改善,由最高的 4% 降到了 1.5%;制动速度对噪声发生度的影响也由原来的最高 7.1% 减少到了 3.7%,相对于改进前改善了约 50%.

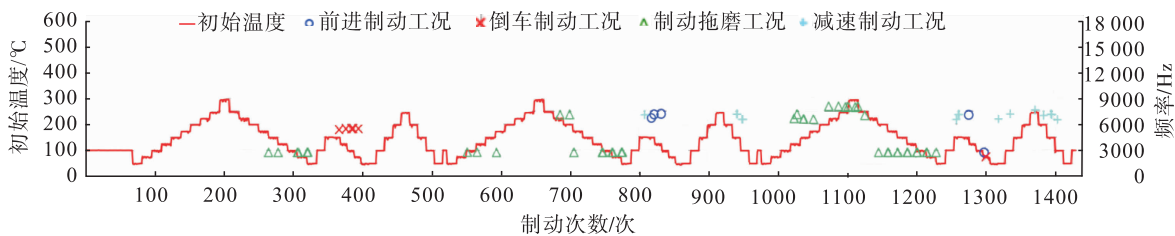
4 结论

本文主要针对盘式制动器制动时振动噪声大的性能缺点进行改进,通过 Workbench 的复模态分析得到系统不稳定主要集中的频率范围,然后对刹车片结构进行优化改进,最后在 Dynamometer-GIANT 8600 惯性试验台上进行了相关的试验验证.主要得到以下结论:

1) 汽车盘式制动器摩擦因数的改变对复特征值虚部影响较小,而对实部的影响很大;摩擦因数越大,系统不稳定模态的实数值越大,从



a) 基本工况下频率与声压级关系图



b) 初始转速温度下制动噪音随制动次数分布图

图 7 基本工况下,改进后制动器的噪音与频率、温度关系图

Fig. 7 Relation diagram of noise and frequency and temperature of brake after improved under the basic conditions

表 3 改进前后制动器噪音发生度与制动初始温度、速度的关系表

Table 3 Shows the relationship between the temperature, speed of the first brake and the noise before and after the brake

改进前后	制动初始温度/°C					制动初始速度/(km · h ⁻¹)			
	50	100	150	200	250	10	30	50	70
改进前	0.1	1.7	4.0	1.6	0.6	7.1	0.0	0.8	0.0
改进后	1.0	1.3	1.5	0.4	0.3	3.7	0.0	1.0	0.0

%

而噪音出现的频率也就越高,适当地降低摩擦因数能改善制动器 NVH 的性能. 另外,制动器在低频振动时制动噪声较为集中,尤其是制动拖磨工况.

2)在对刹车片结构进行切斜倒角、开凹槽,并在钢背上铆接消音片后,制动器不稳定模态的实部值相比原制动器有了明显降低,其噪音在各频段下的发生度也都明显下降,且低于国内外厂商对制动噪声的规定,制动器 NVH 性能有了显著改善.

参考文献:

- [1] KUNG S W, DUNLAP K B, BALLINGER R S. Complex eigenvalue analysis for reducing low frequency brake squeal[J]. Sae Transactions, 2000(1):1.
- [2] BAJER A, BELSKY V, KUNG S W. The influence of friction-induced damping and non-linear effects on brake squeal analysis[R/OL]. (2004-01-2794)[2017-08-12].
- [3] 黄佷. 汽车盘式制动器制动抖动分析及改进[D]. 北京:清华大学,2012.
- [4] 姜中望. 基于逆向工程技术的盘式制动器 NVH 特性研究与优化[D]. 镇江:江苏大学, 2016.
- [5] 张力, 黄海明. 自修复复合材料刹车片性能研究[M]. 北京:北京交通大学出版社,2013.
- [6] 雷伟. 基于复特征值的盘式制动器 NVH 分析及试验研究[D]. 重庆:重庆理工大学,2014.
- [7] 黄泽好, 万鑫, 雷伟, 等. 盘式制动器非线性模型的复模态分析及改进[J]. 现代制造工程, 2016(12):89.
- [8] 彭涛, 周亨, 田振勇. 盘式制动器 NVH 性能的时-频域耦合仿真方法[J]. 噪声与振动控制, 2016(2):52.
- [9] 张加乐. 基于有限元分析与台架试验的某型轿车盘式制动器减振降噪研究[D]. 天津:天津科技大学,2016.
- [10] 杨龙宝. 基于 ANSYS Workbench 的汽车盘式制动器性能分析[D]. 广西:广西大学,2013.
- [11] 潘公宇, 姜中望, 王宪锰, 等. 盘式制动器刹车片钢背结构对制动噪声影响研究[J]. 江西师范大学学报. 2016(3):168.
- [12] 匡博. 盘式制动器制动噪声有限元分析[D]. 长沙:湖南大学,2013.
- [13] 王荣红, 马存贵. 盘式制动器振动特性的试验研究[J]. 煤矿机械. 2011(11):84.



引用格式:杨果,王华,冯爱平. 动力刀架动力学研究及影响因素分析[J]. 轻工学报,2019,34(1):87-93.

中图分类号:TH132 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2019.01.012

文章编号:2096-1553(2019)01-0087-07

动力刀架传动链动力学研究及影响因素分析

Dynamic research and influencing factor analysis of transmission chain of power turret

杨果¹,王华¹,冯爱平²

YANG Guo¹,WANG Hua¹,FENG Aiping²

1. 南京工业大学 机械与动力工程学院,江苏 南京 211816;

2. 烟台汽车工程职业学院 机电工程系,山东 烟台 264000

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

2. Department of Mechanical and Electrical Engineering, Yantai Automotile Engineering Professional College, Yantai 264000, China

摘要:针对实际工况下动力刀架刀具驱动由于传动链不平稳啮合而产生较高振动噪声的问题,基于非线性动力学理论和虚拟样机技术,以 AK33125 动力刀架为研究对象,建立了刀具驱动模块 6 级 7 齿轮传动动力学模型,对动力刀架刀具驱动传动链进行了动力学研究,分析了相关参数对传动链动态响应的影响。结果表明:齿轮副间适当的阻尼有助于提高传动链的稳定性;较小的负载扭矩可以减小传动链的速度波动幅值及频率;传动链速度波动的频率及振幅会随着电机齿轮输入转速的增加而增大。在实际工况中,可通过适当改变润滑方式以增大传动链齿轮副间啮合阻尼、加注切削液以适当减小切削载荷、在不影响切削效率的前提下适当降低电机转速等措施,减小刀架的振动噪声。

关键词:

动力刀架;刀具驱动;
传动链;振动噪声

Key words:

power turret; tool drive;
transmission chain;
vibration noise

收稿日期:2018-08-27

基金项目:国家重大科技专项项目(2014ZX04011031)

作者简介:杨果(1993—),男,河南省唐河县人,南京工业大学硕士研究生,主要研究方向为现代设计方法与技术。

通信作者:王华(1978—),男,江苏省南通市人,南京工业大学教授,主要研究方向为机械部件数值建模与损伤机理研究、机械系统健康监测技术和先进控制方法等。

Abstract: Aiming at the problem of high vibration and noise caused by unstable meshing of driving chain in the actual working condition of power turret, based on the theory of non-linear dynamics and virtual prototyping technology, taking AK33125 power tool holder as the research object, a 6-level and 7-gear driving dynamic model of tool driving module is established. The dynamics of tool driving transmission chain was studied, and the dynamic response of relevant parameters to transmission chain was analyzed. The results showed that proper damping between gear pairs could improve the stability of transmission chain; smaller load torque could reduce the amplitude and frequency of speed fluctuation of transmission chain; the frequency and amplitude of speed fluctuation of transmission chain would increase with the increase of input speed of motor gear. In actual working conditions, the vibration noise of tool holder can be reduced by changing lubrication modes properly to increase meshing damping between transmission chain gears, adding cutting fluid to reduce cutting load properly and reducing motor speed properly without affecting cutting efficiency.

0 引言

动力刀架是中高档数控机床的重要功能部件,具有铣、钻、镗等动力输出功能,是加工中心、数控车床必备的机床附件^[1]。在实际工况下,动力刀架噪声较高,其噪声主要来源于传动链的不平稳运行产生的振动。周辉^[2]以常州亚兴生产的动力刀架为研究对象,在噪声源识别、振动和噪声实验的基础上,经过仿真计算分析,提出了齿轮修缘、使用低噪声轴承、选择合适的阻尼材料、增加刚度等有效的减振降噪措施。L. J. Xu 等^[3]以常州新墅生产的动力刀架为研究对象,基于相关动力学理论,对刀架传动系统进行了动力学建模、齿轮系统减振优化设计等研究发现,通过减小齿轮的质量、转动惯量和适当提高轴承刚度可提高刀架传动链的低阶固有频率。季发举^[4]对沈阳机床厂生产的动力刀架进行了相关的研究,为降低齿轮啮合副的振动,以第一级直齿轮传动为例,通过对比研究其传递误差曲线、传递误差频谱分析结果等,确定了齿轮修形最佳方案。胡鹏等^[5]考虑传动链啮合过程中时变啮合刚度等相关因素的影响,分析了系统在不同转速、不同啮合刚度作用下输入端和输出端齿对的动态传递误差和动态啮合力的变化趋势。

AK33 系列动力刀架市场占有率较高,但由于针对其工作噪声较高问题的理论研究相对缺

乏,噪声问题至今依旧存在。鉴于此,本文基于非线性动力学对 AK33125 动力刀架刀具驱动传动链进行动力学研究,构建传动链动力学模型,并结合 ADAMS 对其进行动力学仿真,分析相关参数对系统动态响应的影响,以期为 AK33 系列动力刀架在实际应用中的减振降噪提供一定的理论依据,并为其传动链的优化奠定基础。

1 AK33125 动力刀架的动力学模型

AK33125 动力刀架刀具驱动传动链结构简图如图 1 所示,电机齿轮 1 与电机相连,并以最高 3000 r/min 的转速输入动力,经 6 级 7 齿轮传动后,由输出齿轮 7 与刀具相连接完成铣削、钻孔等动力输出。

为研究工作状态下传动链各齿轮的动态特性,以前两级传动为例,建立图 2 所示的传动系

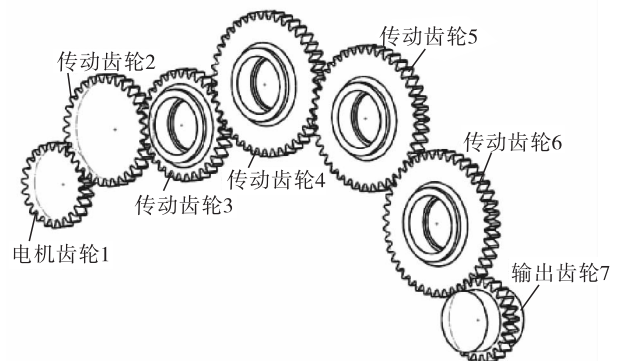


图 1 AK33125 动力刀架刀具驱动传动链简图

Fig. 1 Brief drawing of tool drive chain of AK33125 power turret

统动力学模型. 模型参数有电机驱动扭矩 T_1 , 各级齿轮的传动扭矩 T_i , 传动链各齿轮转角位移 $\theta_i = \omega_i t$, 传动链间对应的阻尼值 C_i , 时变啮合刚度 $k_i(t)$, 侧隙大小 $2b_i$, 各级传动的静态传递误差 $e(t)_i$, 其中各参数中 $i = 2, \dots, 6$.

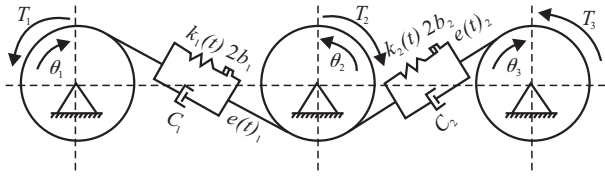


图2 传动系统动力学模型

Fig. 2 Dynamic model of transmission system

根据所建立的传动系统动力学模型可建立刀具驱动传动链前两级啮合的动力学微分方程^[6]:

$$\begin{cases} I_1 \ddot{\theta}_1 + C_1 R_1 (R_1 \dot{\theta}_1 - R_2 \dot{\theta}_2 - \dot{e}(t)_1) + \\ k_1(t) R_1 f(R_1 \theta_1 - R_2 \theta_2 - e(t)_1) = T_1 \\ I_2 \ddot{\theta}_2 + C_1 R_2 (R_1 \dot{\theta}_1 - R_2 \dot{\theta}_2 - \dot{e}(t)_1) + \\ k_1(t) R_2 f(R_1 \theta_1 - R_2 \theta_2 - e(t)_1) = -T_2 \\ I_3 \ddot{\theta}_3 + C_2 R_3 (R_2 \dot{\theta}_2 - R_3 \dot{\theta}_3 - \dot{e}(t)_2) + \\ k_2(t) R_3 f(R_2 \theta_2 - R_3 \theta_3 - e(t)_2) = T_3 \end{cases} \quad (1)$$

式中: $f(R_i \theta_i - R_j \theta_j - e(t)_i)$ 为间隙非线性函数. 令 x 为啮合副的动态传动误差, 则 $x_i = R_i \theta_i - R_j \theta_j - e(t)_i$, 传动链的间隙非线性函数可表示为

$$f(x_i) = \begin{cases} x_i - b_i & x_i > b_i \\ 0 & -b_i \leq x_i \leq b_i (i = 2 \dots 6) \\ x_i + b_i & x_i < -b_i \end{cases}$$

由式①可知, 传动链的转矩、转速、啮合阻尼、啮合刚度等, 对系统动态响应具有直接的影响. 由于转动惯量与齿轮的质量和旋转轴位置等基本属性有关^[7], 传动链各齿轮固定, 则各齿轮的转动惯量不变, 因此转动惯量对传动链动态响应的影响是固定的. 所以本文对转动惯量对传动链动态响应的影响不做研究.

2 传动链动力学仿真分析

基于动力学理论结合 ADAMS 动力学仿真分析软件对刀具驱动传动链进行研究, 并分析转速、扭矩载荷等因素对齿轮传动系统动态响应的影响, 为实际应用中刀架的降噪提供一定的理论参考.

2.1 传动链啮合传动虚拟样机的建立

根据表 1 中刀具驱动模块传动链的结构参数, 利用 SolidWorks 三维建模软件建立传动链参数化模型, 并省略模型倒角等细微特征对其进行相应的简化. 所建立的模型在保证与 ADAMS 单位统一的前提下将其保存为 Parasolid 格式, 并导入 ADAMS 中以便进行后续研究^[8].

表 1 传动链结构参数

Table 1 Drive chain structural parameters

齿轮	齿数	直径/mm
电机齿轮 1	23	63.25
传动齿轮 2	31	85.25
传动齿轮 3	31	85.25
传动齿轮 4	41	112.75
传动齿轮 5	41	112.75
传动齿轮 6	41	112.75
输出齿轮 7	23	63.25

将三维模型导入 ADAMS 仿真软件后进行虚拟样机的建立^[9], 其具体步骤为:

1) 基于 SolidWorks 齿轮副参数化建模功能, 建立传动链的刚体模型并进行简化处理, 导入 ADAMS 环境;

2) 对操作环境单位、模型的重力加速度及材料属性等分别进行定义, 赋予传动链 20CrMnTi 以材料属性;

3) 为设定齿轮副啮合速度共同点, 分别在 6 级传动分度圆的切点处建立 Marker 点, 并在各齿轮旋转中心处建立标记点;

4) 在 7 个齿轮旋转轴处创建转动副, 并在 6 级传动间添加齿轮副的运动副附加约束;

5)为传动链6级拟合传动间创建 contact 碰撞接触,实现各级齿轮的啮合运动;

6)在电机齿轮转动轴处添加旋转副运动副驱动,并在输出齿轮旋转轴创建作用力矩.

2.2 刀具驱动传动链接触参数的选取

在计算过程中,动态接触力的计算是基于 ADAMS 动力学仿真软件完成的,在动力源经6级7齿轮传动驱动刀具进行切削过程中,传动链动态接触齿面间的距离是个变量,因此考虑到能量守恒和能量损耗等因素,在仿真计算过程中加入非线性弹簧阻尼器,其阻尼项为

$$step(\delta, 0, 0, D_{\max}, C_{\max}) \frac{d\delta}{dt}$$

动态接触力为

$$F_n = K \cdot \delta^e + step(\delta, 0, 0, D_{\max}, C_{\max}) \frac{d\delta}{dt}$$

式中: K 为齿轮副碰撞接触刚度系数, δ 为齿轮啮合过程中齿面的瞬时穿透量, e 为力指数, D_{\max} 为最大穿透量, C_{\max} 为最大阻尼系数.当 $\delta=0$ 时,阻尼系数 $C=0$;当 $\delta=D_{\max}$ 时,阻尼系数 $C=C_{\max}$.

齿轮副的啮合接触碰撞可视为变曲率半径的圆柱面接触,根据赫兹接触理论可得接触刚度

$$K = \frac{4}{3} E \sqrt{R}$$

式中:齿轮副材料的综合弹性模量 $E =$

$$\frac{E_1 E_2}{(E_1 + E_2)(1 - \mu^2)}, E_1 \text{ 和 } E_2 \text{ 分别为主动轮和从}$$

动轮的弹性模量; μ 为泊松比;齿轮副啮合点的

$$\text{综合曲率半径 } R = \frac{R_1 R_2}{R_1 \pm R_2}, R_1 \text{ 和 } R_2 \text{ 分别为啮}$$

合副被动齿轮和主被动齿轮的分度圆半径,用来代替啮合点接触点的接触半径.

根据刀具驱动链的材料属性可计算得到各级啮合副的刚度系数如下: $K_1 = 6.27 \times 10^5$,
 $K_2 = 6.8 \times 10^5$, $K_3 = 7.2 \times 10^5$, $K_4 = 7.82 \times 10^5$,

$$K_5 = 7.82 \times 10^5, K_6 = 6.63 \times 10^5.$$

力指数 e 为计算瞬时法向力中材料刚度项贡献值的指数,一般金属取值范围为1.3~1.5,此处选 $e=1.5$.阻尼系数 C 为定义齿轮副材料的阻尼属性,通常情况下啮合阻尼较小,因此仿真过程中取 $C=0.01K$.穿透深度 D 为全阻尼时的穿透值,取值范围应大于0,在仿真过程中取0.1.设各级啮合副间存在库伦摩擦,且定义当啮合面间相对速度大于1000时齿面间为动摩擦,摩擦系数为0.05;当啮合面间相对速度小于100时齿面间为静摩擦,摩擦系数为0.1;当啮合面间相对速度处于100到1000之间,齿面间为过渡摩擦^[10].

2.3 仿真分析结果

根据动力刀架实际工况下刀具动力输出的最大速度与最大扭矩,在电机齿轮轴处施加最大转速3000 r/min,在动力输出齿轮轴处施加60 N·m负载扭矩进行仿真分析.设定分析时间为0.02 s,为使传动链驱动刀具平稳运行,定义 $step$ 函数使转速在0.01 s内加至规定值.转速函数表达式为 $step(time, 0, 0, 0.01, 18000d)$,含义为电机启动时速度为0,时间为0.01 s时电机的转速达到18000°/s,即3000 r/min,转速曲线如图3所示.转矩加载表达式为 $step(time, 0, 0, 0.01, 60000)$,含义为起始刀具负载为0,当时间为0.01 s时,刀具的负载达到60000 N·mm,加载曲线如图4所示.

为研究传动链的啮合状态,提取电机齿轮及刀具驱动输出齿轮的转速,如图5所示;提取电机齿轮与刀具驱动输出齿轮的转动加速度,如图6所示;提取传动链1级啮合副的接触力动态变化过程,如图7所示.

根据齿轮的转速、加速度及啮合副接触力动态曲线可直观得到:1)传动链齿轮的转动为先加速后匀速,且存在一定的速度波动,在电机齿轮加速过程中,齿轮的角速度存在波动,但速

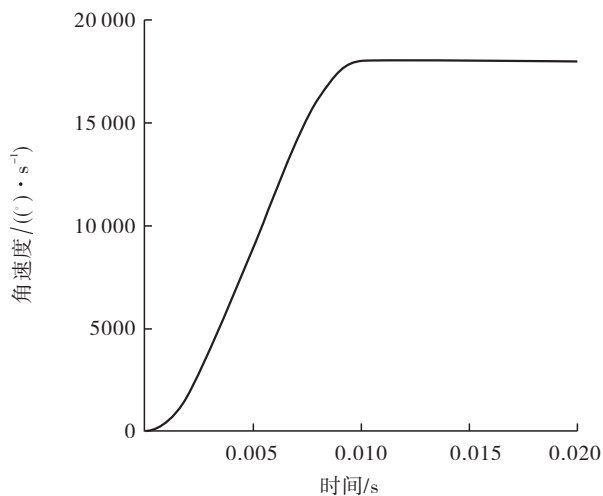


图3 电机驱动转速曲线

Fig.3 Motor drive speed curve

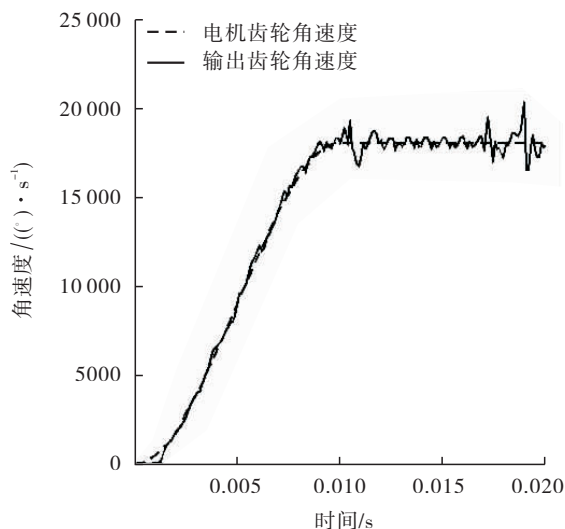


图5 输出齿轮转速

Fig.5 The speed of output gear

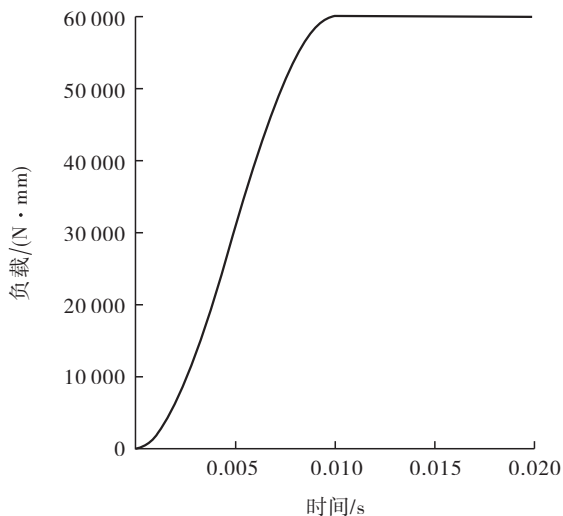


图4 负载加载曲线

Fig.4 Load loading curve

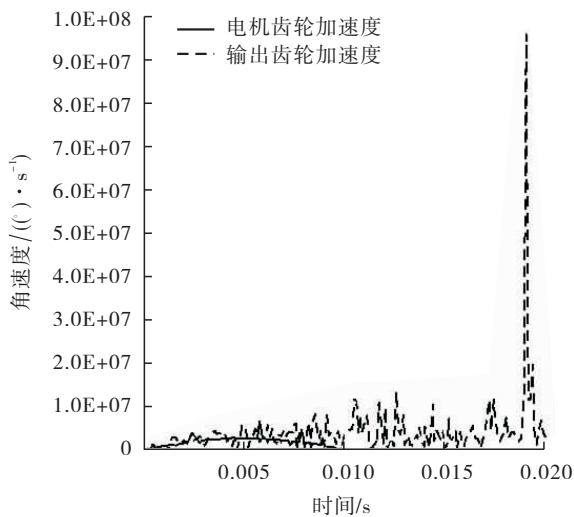


图6 输入输出齿轮加速度

Fig.6 Input and output gear acceleration

度达到规定之后加速度为零. 2) 动力输出齿轮在整个传动链加速后仍存在较大的加速度突变, 传动链1级啮合接触力在啮合周期内存在一定程度的波动. 这些加速度、速度及接触力的不稳定变化将引起传动链振动噪声.

3 相关参数对传动链的影响分析

由上述对传动链的动力学分析可知, 在传动链驱动刀具切削过程中, 刀具驱动传动链存在一定程度的速度、加速度及接触力的阶跃性

跳动, 波动的存在将导致传动系统的不稳定啮合从而产生振动噪声. 下面将以动力输入和输出齿轮的速度作为传动链的动态响应, 研究啮合齿轮副间的阻尼、电机转速与切削阻力扭矩对传动链响应的影响.

3.1 啮合副间的阻尼对传动链的影响

分别设定啮合副间的阻尼系数 $C = 0$, $C = 0.001K$, $C = 0.0001K$, 保持其余参数不变, 对传动链动态响应进行研究. 图8为不同阻尼系

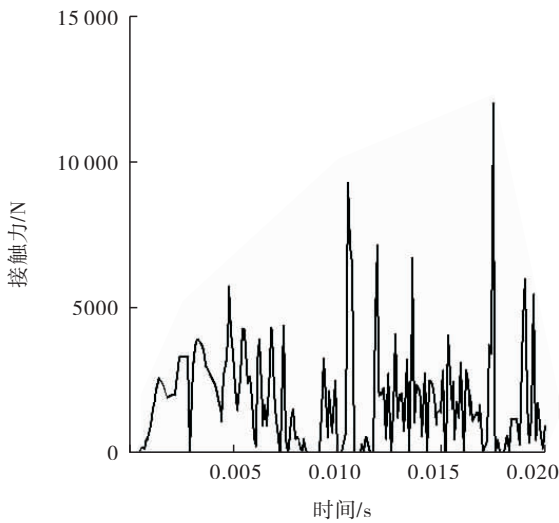


图7 传动链1级啮合接触力

Fig. 7 Contact force of transmission chain level 1 meshing

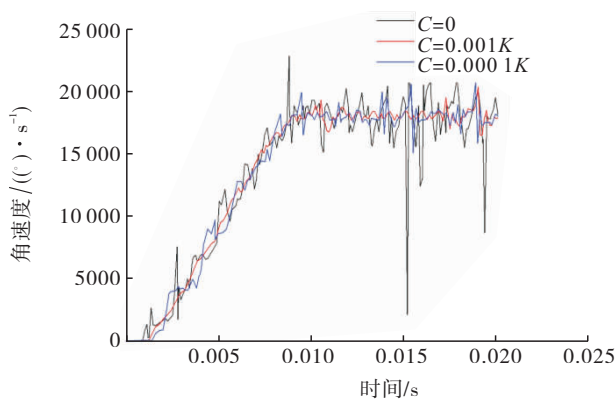


图8 不同啮合副间阻尼下的角速度动态变化

Fig. 8 Dynamic response of angular velocity under different meshing damping

数下传动链动力输出齿轮的角速度动态变化曲线。

从图8可以看出,当齿轮啮合副间的阻尼系数为0时,动力输出齿轮的转速不稳定,因此曲线存在较大的波动;随着啮合副间阻尼系数的增大,传动链动力输出齿轮的转速曲线波动逐渐减小并趋向于稳定。综上可知,齿轮副间适当的阻尼存在将有助于提高传动链的稳定性,因此为提高刀具驱动传动链的传动稳定性、降低刀架的振动噪声,可适当改变润滑方式等,以

增大动力刀架刀具驱动传动链的啮合阻尼。

3.2 负载扭矩对传动链的影响

改变作用在动力输出齿轮上的扭矩载荷,保持其余参数不变,以动力输出齿轮速度的动态变化过程作为响应,研究载荷扭矩变化对传动链稳定性的影响。分别选取作用在传动链输出齿轮上的负载扭矩为 $30\text{ N}\cdot\text{m}$ 、 $60\text{ N}\cdot\text{m}$ 和 $90\text{ N}\cdot\text{m}$,不同加载扭矩作用下动力输出齿轮的角速度动态变化过程如图9所示。

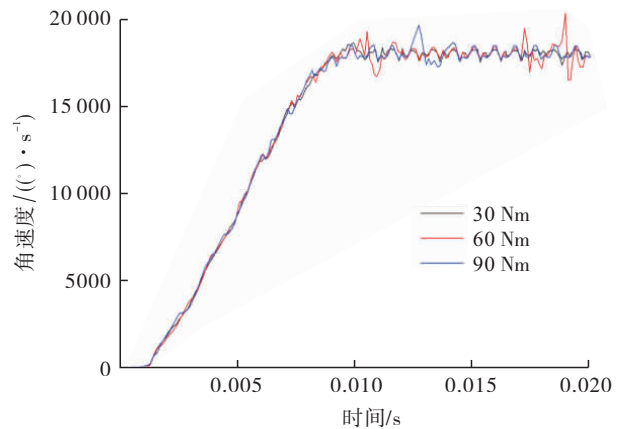


图9 不同扭矩下的角速度动态变化

Fig. 9 Dynamic response of angular velocity under different torques

由图9可知,在扭矩载荷为 $30\text{ N}\cdot\text{m}$ 作用下,动力输出齿轮的转速有微量的波动。随着扭矩的增大,齿轮的动态转速出现一定的波动,但波动幅度较小。即使扭矩超过刀架的极限输出达到 $90\text{ N}\cdot\text{m}$ 时,齿轮的转速动态波动幅度仍然较小,但波动频率有所增大。由此可见,负载扭矩的增大对传动链稳定性会产生一定的负面影响,较小的负载扭矩可减小传动链的速度波动幅值及频率。因此,为提高传动链的稳定性、降低刀架噪声,在切削工况下,可通过加注切削液来适当减小切削载荷以降低传动链的速度波动。

3.3 转速对传动链的影响

保持其他参数不变,改变电机齿轮的输入转速,分别以 $2400\text{ r}/\text{min}$ 、 $3000\text{ r}/\text{min}$ 和 $3600\text{ r}/\text{min}$ 的输入速度对传动链的动力学特性进行研

究,不同电机转速驱动下传动链的速度动态变化过程如图 10 所示。

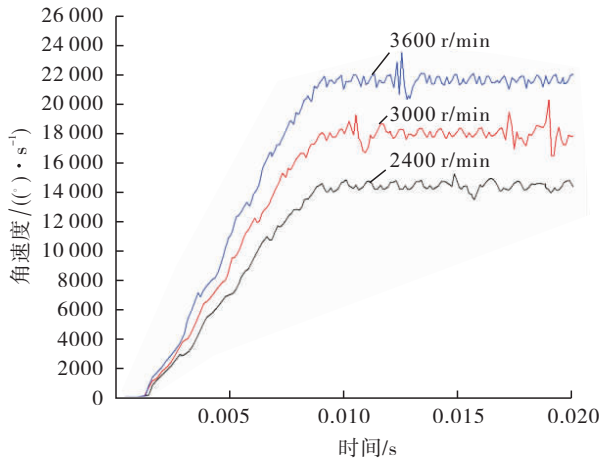


图 10 不同驱动转速下动态响应

Fig. 10 Dynamic response of angular velocity at different driving speeds

当电机以转速 2400 r/min 驱动时,输出齿轮的转动速度存在一定程度的波动.随着输入速度的增加,齿轮传动链速度响应有一定的阶跃跳动.由此可见,输入速度的增加使传动链速度波动的频率及振幅有一定程度的增大,而电机驱动转速的增大将加剧刀架的振动噪声.因此,在加工过程中,应在不影响切削效率的前提下适当降低电机转速.

4 结语

本文为研究 AK33125 动力刀架噪声来源与刀具驱动传动链的动力学特性,基于动力学理论,建立了传动链的虚拟样机模型,对传动链的动力学特性进行仿真分析.仿真分析以动力输出转速作为主要响应,研究了传动链的啮合阻尼、负载扭矩及电机输入转速等因素对刀架动态响应的影响.结论如下.

1) 齿轮副间适当的阻尼有助于提高传动链的稳定性,在实际工况下可适当改变润滑方式等增大动力刀架刀具驱动传动链的啮合阻尼.

2) 负载扭矩的增大对传动链稳定性会产

生一定的负面影响,较小的负载扭矩可减小传动链的速度波动幅值及频率,因此在实际应用中可适当采用切削液来提高传动链的稳定性.

3) 电机驱动转速的增大将加剧刀架的振动噪声,在加工过程中,应在不影响切削效率的前提下适当降低电机转速.

参考文献:

- [1] 杨果,王华,何培瑜.动力刀架刀具驱动模块动态特性分析[J].组合机床与自动化加工技术,2018(9):122.
- [2] 周辉.动力刀架噪声源分析与声辐射仿真[D].南京:东南大学,2011.
- [3] XU L J, CHEN N. Natural properties analysis of an idler gear system of a new NC power turret [J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 199: 377.
- [4] 季发举.动力伺服刀架转位系统若干关键技术问题研究[D].沈阳:东北大学,2013.
- [5] 胡鹏,路金昌,张义民.含时变刚度及侧隙的多级齿轮系统非线性动力学特性分析[J].振动与冲击,2014,33(15):150.
- [6] 张义民,路金昌,胡鹏.转速及扭矩对啮合齿轮副非线性特性影响分析[J].东北大学学报(自然科学版),2014,35(3):397.
- [7] 闻邦椿,张义民,鄂中凯,等.机械设计手册[M].北京:机械工业出版社,2015.
- [8] FU H D, GAO J G, WANG S G. Dynamic simulation of gear meshing force based on ADAMS [J]. *Advanced Materials Research*, 2014, 1049: 867.
- [9] 秦涛,孟凡净,刘德政.基于虚拟样机技术的行星齿轮传动系统仿真分析[J].制造业自动化,2018(1):51.
- [10] 牛秋蔓,梁松,张义民.几何偏心齿轮动力学仿真分析[J].振动、测试与诊断,2013,33(S1):49.



引用格式: 窦智峰, 赵崇焱, 何帅彪, 等. SiC 双全桥无线电能传输系统恒功率传输效率优化研究[J]. 轻工学报, 2019, 34(1): 94 - 100.

中图分类号: TM712; TS01 文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.2096-1553.2019.01.013

文章编号: 2096-1553(2019)01-0094-07

SiC 双全桥无线电能传输系统恒功率传输效率优化研究

Optimization of constant power transmission efficiency for wireless power transfer system with SiC dual full bridges

窦智峰, 赵崇焱, 何帅彪, 金楠

DOU Zhifeng, ZHAO Chongyan, HE Shuaibiao, JIN Nan

关键词:

SiC 双全桥无线电能传输; 传输功率调节; 效率优化

郑州轻工业大学 电气信息工程学院, 河南 郑州 450002

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

Key words:

SiC dual full bridges wireless power transfer system; transmission power regulation; efficiency optimization

摘要: 针对不同负载下无线电能传输系统保持恒功率电能传输时的传输效率变化问题, 通过建立 SiC 双全桥结构无线电能传输系统模型, 推导出原边电压导通角与系统传输功率、副边电压导通角与传输效率的对应关系, 进而研究恒功率传输效率优化问题. 结果表明, 通过调节副边电压导通角使等效负载为最优值, 可在变负载情况下使传输效率最大. 双全桥结构和副边不控桥结构的对比实验验证了该双全桥结构可显著提升能量传输效率, 当负载为 30 Ω, 传输功率为 100 W 时, 效率提升 19%.

收稿日期: 2018-06-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(U1604136)

作者简介: 窦智峰(1979—), 男, 吉林省松原市人, 郑州轻工业大学讲师, 博士, 主要研究方向为大、中功率电力电子器件可靠性及多电平电能变换器故障容错及其控制策略.

Abstract: Aiming at the problem of transmission efficiency change in the wireless power transfer system constant power transmission under different loads, by establishing the SiC dual full bridge wireless power transfer system model, the corresponding relationships between the primary side voltage angle and the transmission power, the secondary side voltage angle and the transmission efficiency were deduced, and the optimization of the constant power transmission efficiency was studied. The results showed that under the condition of variable load, the equivalent load was optimized by adjusting the secondary side voltage angle to maximize the transmission efficiency. The experimental comparison between the dual full bridge structure and the uncontrolled rectifier structure proved that the dual full bridge structure could significantly improve the transmission efficiency. The efficiency was increased by 19% when the transmission power was 100 W at the load of 30 Ω .

0 引言

传统电气设备通常采用金属导线连接,存在摩擦、老化等问题,特别是在采矿工业、水下作业等特殊工业环境下,传统供电方式的可靠性和安全性存在很大隐患.无线电能传输系统实现了电气设备传输回路的非接触连接,是一种安全、可靠、灵活的电能传输方式,在医疗器械、家用电器、电子设备等领域具有广泛的应用前景^[1-5].

电磁感应式无线电能传输系统基于电磁感应定律,在感应耦合线圈之间进行能量传递.无线充电技术主要采用电磁感应式电能传输系统对电池进行充电.以往,无线充电技术多采用恒电压充电方式,充电速度慢,因此有研究人员提出恒功率充电方式,以实现电子产品的快速充电.功率和效率是衡量无线电能传输系统性能的两个重要技术指标,国内外学者针对这两方面展开了广泛的研究,特别是在实现效率提升的方法方面取得了一定的成果.单/双全桥无线电能传输系统能够对原边或双边可控全桥进行独立控制,通过调节控制信号改变原、副边电压导通角,可实现效率提升、负载电压调节和输出功率调节^[6-13]. X. Liu 等^[6]研究了双全桥结构下副边不谐振的情况,通过控制原、副边可控全桥进行负载匹配,可在补偿副边电抗的同时,实现电压调节和效率优化.麦瑞坤等^[11]提出一种副边半控整流桥结构,通过分析最大传输效率

所对应的最优负载电阻,提出一种使其等效负载恒为最优交流负载电阻的控制方法.李富林等^[12]提出的拓扑为副边不控桥结构,通过在副边线圈后侧增加一个匹配馈电线圈形成新的阻抗变换结构,让负载达到最佳匹配条件,以实现系统传输效率的最大化.然而,现有文献资料大多只针对恒电压电能传输时无线电能传输系统的效率提升展开研究,没有涉及恒功率的情况.另外,在无线电能传输系统中,多选用器件损耗较小、导通关断较快的 SiC MOSFET 器件.鉴于此,本文拟针对 SiC 双全桥无线电能传输系统,采用等效电路分析系统的传输功率和效率,在负载变化情况下,保持恒功率电能传输,得到原边电压导通角与负载电压及传输功率的关系、副边电压导通角与传输效率的关系,以揭示系统效率的变化规律,并通过对比实验验证变负载恒功率输出条件下双全桥无线电能传输系统效率的提升效果.

1 SiC 双全桥无线电能传输系统模型

SiC 双全桥无线电能传输系统原理和等效电路如图 1 所示.系统由直流电压源供电,逆变后产生高频交流电,原边线圈和副边线圈通过电磁感应传输电能,副边将高频交流电整流成直流后供负载使用.在逆变器与原边线圈之间,以及副边线圈与整流电路之间,加入串联谐振补偿电路,用于抵消电路中感性元件产生的无功功率,以提高电路的功率因数.

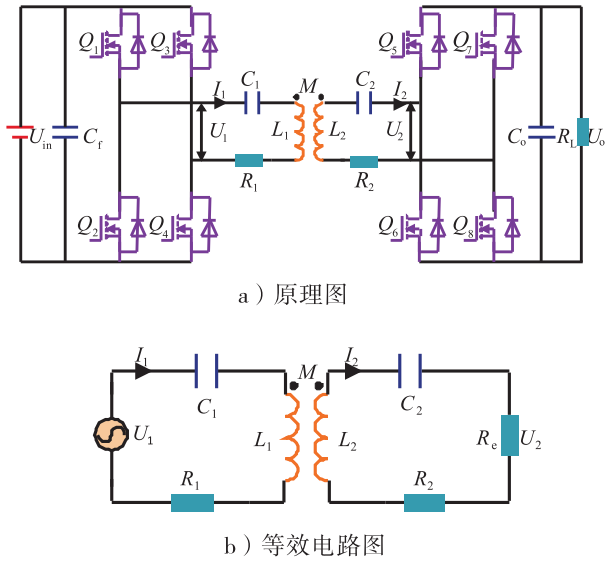


图1 SiC 双全桥无线电能传输系统原理和等效电路图
Fig. 1 Principle and equivalent circuit diagram of wireless power transfer system with SiC dual full bridges

U_{in} 为原边输入电压源, Q_1 — Q_8 组成原、副边的可控全桥结构, L_1 和 L_2 , R_1 和 R_2 , C_1 和 C_2 分别是原边和副边的线圈自感值、谐振回路电阻、串联补偿电容, C_f , C_o 为原边输入电压源、副边负载的稳压滤波电容, R_L 为负载电阻, U_o 为负载电压值, R_e 为副边等效负载。

原、副边回路的谐振频率与电能传输频率相同, 因此原、副边回路处于谐振状态, 呈现阻性. 根据基尔霍夫电压定律, 可得到电路方程如下:

$$\begin{bmatrix} R_1 & j\omega M \\ j\omega M & R_2 + R_e \end{bmatrix} \begin{bmatrix} I_1 \\ -I_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} U_1 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (1)$$

2 SiC 双全桥无线电能传输功率和效率分析

SiC 双全桥控制信号及原、副边谐振电压和谐振电流如图 2 所示. 原、副边电压导通角为 2α 和 2β . Q_2 和 Q_3 的控制信号与 Q_1 和 Q_4 相反, Q_6 和 Q_7 的控制信号与 Q_5 和 Q_8 相反. 由于原、副边谐振回路为阻性, U_1 与 I_1 , U_2 与 I_2 同

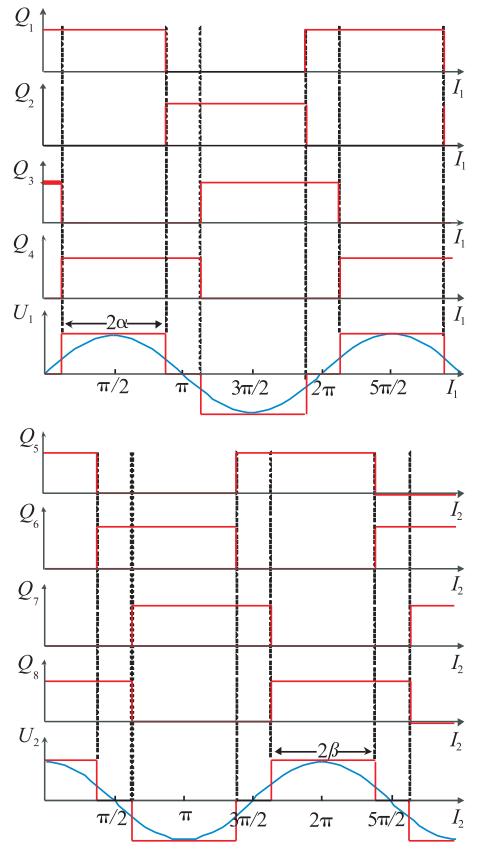


图2 SiC 双全桥控制信号及原、副边谐振电压电流

Fig. 2 Control signals of dual full bridges and resonant voltage and current of dual side

相位, 其中 U_2 滞后 U_1 90° . 由图 2 可知, 原边电压导通角 α 和副边电压导通角 β 会分别影响原边电压 U_1 和副边电压 U_2 , 从而影响传输功率和效率.

2.1 负载电压与传输功率的关系分析

原边可控全桥将直流电压 U_{in} 逆变为高频交流电压 U_1 , 原边谐振回路的输入电压 U_1 的基波分量有效值为

$$U_1 = \frac{2\sqrt{2}U_{in}}{\pi} \sin\alpha \quad (2)$$

副边等效负载 R_e 与 β 的关系表达式为

$$R_e = \frac{8}{\pi^2} R_L \sin^2\beta \quad (3)$$

副边等效负载 R_e 的两端电压 U_2 可表示为

$$U_2 = j\omega MI_1 \cdot \frac{R_c}{R_c + R_2} = \frac{j\omega MR_c U_1}{\omega^2 M^2 + R_1 R_2 + R_1 R_c} \quad (4)$$

假设副边传输功率等于负载功率,即 $U_2^2/R_c = U_o^2/R_L$,结合公式(2)(4), α 与 U_o 的关系表达式为

$$U_o = \frac{2\omega M U_{in} \sin\alpha \sqrt{2R_c R_L}}{\pi[\omega^2 M^2 + R_1 R_2 + R_1 R_c]} \quad (5)$$

系统传输功率可表示为

$$P_o = \frac{U_o^2}{R_L} \quad (6)$$

由公式(5)(6)可知,控制 α 可调节负载电压 U_o ,从而进一步调节系统传输功率 P_o 。

2.2 电能传输效率分析

根据公式(1)(5)(6),系统传输效率 η 可表示为

$$\eta = \frac{P_o}{R_c (U_1 I_1^*)} = \frac{\omega^2 M^2 R_c}{R_1 (R_2 + R_c)^2 + \omega^2 M^2 (R_2 + R_c)} \quad (7)$$

无线电能传输系统在不同的工作环境中,负载大小会发生变化,因此需要研究不同负载下的效率优化。无线电能传输系统参数如下:线圈自感值 $L_1 = L_2 = 124 \mu\text{H}$,原、副边串联电容 $C_1 = C_2 = 0.25 \mu\text{F}$,线圈寄生电阻 $R_1 = R_2 = 0.15 \Omega$,电能传输频率 $f = 28.6 \text{ kHz}$,输入电压 $U_{in} = 40 \text{ V}$,线圈互感 $M = 36 \mu\text{H}$,线圈距离为 5.5 cm 。根据公式(3)(7),电能传输效率 η 与负载 R_L ,副边电压导通角 β 的关系如图3所示。

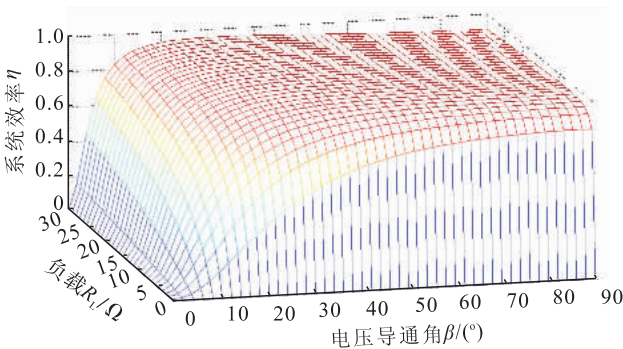


图3 η 与 R_L, β 的关系

Fig. 3 The relationship between η, R_L and β

由图3可知, R_L 在较大范围内,每一个负载阻值都对应特定的 β 角,能够使传输效率达到最大。当 R_L 过小时, β 角在 $0 \sim 90^\circ$ 可调范围内达不到效率最大值,且负载越小,效率越低。因此, R_L 存在一定的范围,在此范围内,通过调节 β 角,可以使系统效率达到最大。

通过上述分析可知,系统存在对应最大效率的最优等效负载。对效率表达式(7)求导,令其导数等于0,即

$$\frac{d\eta}{dR_c} = 0$$

可得传输效率最大时所对应的最优等效负载值 R_{cOPT} 的表达式,即

$$R_{cOPT} = \sqrt{R_2^2 + \frac{\omega^2 M^2 R_2}{R_1}} \quad (8)$$

根据无线电能传输系统参数可得 $R_{cOPT} = 6.5 \Omega$ 。

为实现效率最大,通过调节 β 使等效负载达到最优值,即

$$\frac{8}{\pi^2} R_L \sin^2 \beta = R_{cOPT} \quad (9)$$

根据公式(9),通过调节副边电压导通角 β 可使负载 R_L 等效为 R_{cOPT} 。由于 β 调节范围为 $0 \sim 90^\circ$, β 为 90° 时对应负载临界值 R_{LTH} 。当负载低于 R_{LTH} 时,即使 $\beta = 90^\circ$,副边等效负载仅为负载电阻的 $8/\pi^2$ 倍,不能得到最优等效负载值。当负载大于 R_{LTH} 时,通过调节 β 得到最优负载。根据无线电能传输系统参数,由公式(9)计算出 $R_{LTH} = 8 \Omega$ 。

结合公式(8)(9),可得传输效率最优的 β_{OPT} 表达式为

$$\beta_{OPT} = \arcsin \sqrt{\frac{\pi^2 R_2}{8 R_L} \sqrt{1 + \frac{\omega^2 M^2}{R_1 R_2}}}$$

R_L 与 β_{OPT} 的关系曲线如图4所示。当 $R_L \geq R_{LTH}$ 时,存在对应的最优副边电压导通角 β_{OPT} 使等效负载达到最优值,且随着负载 R_L 的增

大, β_{OPT} 随之减小. 当 $R_L = R_{LTH}$ 时, $\beta = 90^\circ$, 副边可控全桥等效为不控桥. 当 $R_L < R_{LTH}$ 时, 即使 β 最大调节至 90° , 等效负载始终小于最优值.

将公式⑧代入公式⑦, 得到系统最大效率表达式为

$$\eta_{OPT} = \frac{\omega^2 M^2}{\omega^2 M^2 + 2R_1 R_2 + 2\sqrt{R_1 R_2}(\omega^2 M^2 + R_1 R_2)}$$

3 实验结果与分析

搭建 SiC 双全桥无线电能传输实验平台如图 5 所示, 实验平台参数同 2.2 无线电能传输系统参数. 直流电压源为 Myway APL - II, 控制

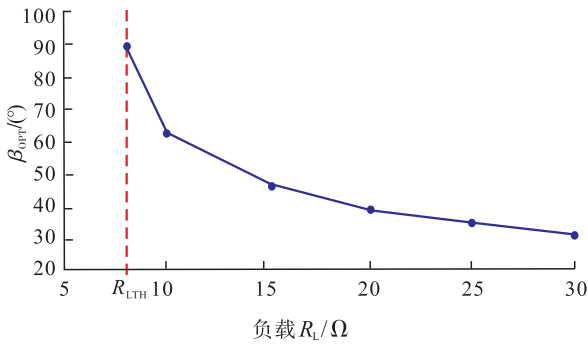


图 4 R_L 与 β_{OPT} 的关系曲线

Fig. 4 The relationship between R_L and β_{OPT}

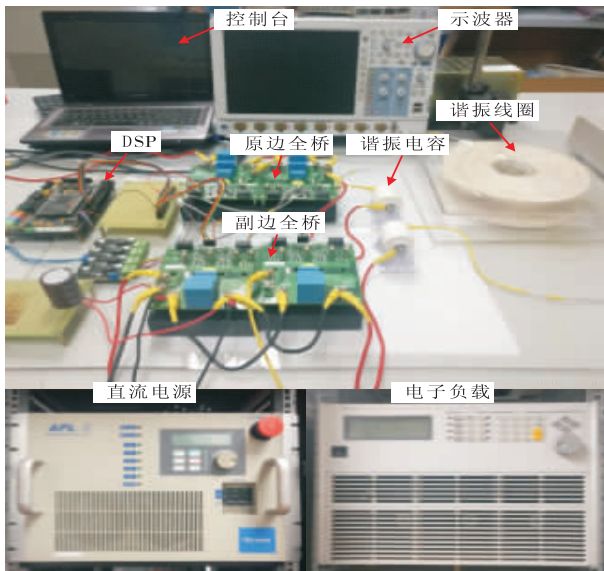
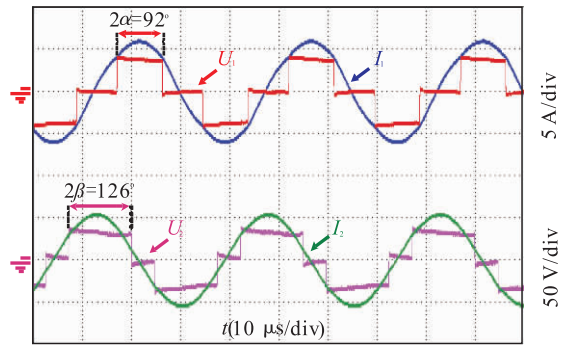


图 5 实验平台

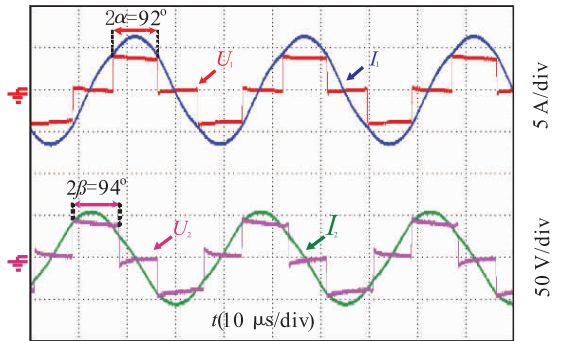
Fig. 5 Experimental platform

芯片为 TMS320F28335 DSP, MOSFET 管为 C2M0080120D, 功率二极管为 C4D20120D, 负载电阻使用电子负载 Chroma 63804, 使用示波器 YOKOGAWA DLM4058 采集波形.

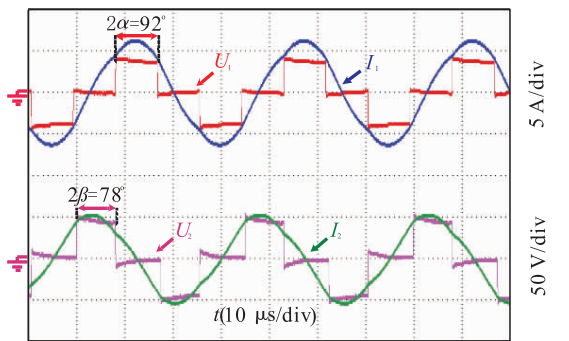
调节 β 至最优等效负载, 调节 α 角使负载电压为 31.6 V, 即传输功率为 100 W, SiC 双全桥无线电能传输系统在 100 W 功率时不同负载下的原、副边电压电流波形如图 6 所示. 图 6a)



a) $R_L = 10 \Omega$, $P_o = 100 \text{ W}$ 时原副边波形



b) $R_L = 15 \Omega$, $P_o = 100 \text{ W}$ 时原副边波形



c) $R_L = 20 \Omega$, $P_o = 100 \text{ W}$ 时原副边波形

图 6 SiC 双全桥无线电能传输系统实验波形

Fig. 6 Experimental waveform of dual full bridges wireless power transfer system

为 $R_L = 10 \Omega$, $P_o = 100 \text{ W}$ 时原副边波形, 此时 $2\alpha = 92^\circ$, $2\beta = 126^\circ$. 图 6b) 为 $R_L = 15 \Omega$, $P_o = 100 \text{ W}$ 时原副边波形, 此时 $2\alpha = 92^\circ$, $2\beta = 94^\circ$. 图 6c) 为 $R_L = 20 \Omega$, $P_o = 100 \text{ W}$ 时原副边波形, 此时 $2\alpha = 92^\circ$, $2\beta = 78^\circ$. 由图 6 可知, 随着负载的增大, β 逐渐减小, 使等效负载趋于最优值, 控制 α 保持 100 W 恒功率输出.

通过前文分析可知, 双全桥无线电能传输系统控制 β 可使等效负载达到最优值, 从而提升系统传输效率. 为验证上述分析结果, 在系统参数一致的情况下, 在传输功率均为 100 W , 负载 R_L 在 $5 \sim 30 \Omega$ 范围内变化时, 对双全桥结构和副边不控桥结构的传输效率进行比较. 其中双全桥结构的 β 调至图 4 所示的 β_{OPT} , 效率对比结果如图 7 所示.

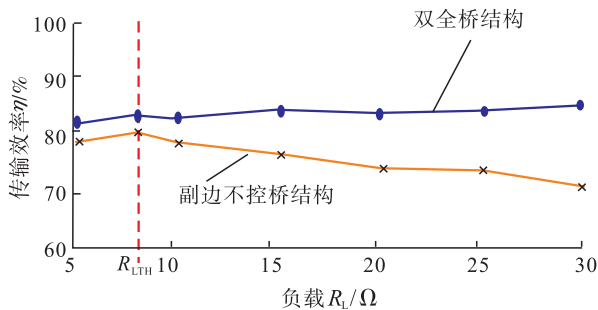


图 7 双全桥结构与副边不控桥结构的传输效率对比

Fig. 7 Efficiency comparison between dual full bridges and uncontrolled rectifier system

由图 7 可知, 在 $R_L \geq R_{\text{LTH}}$ 时, 双全桥结构的副边等效负载可调至最优值, 效率保持在 84% 左右. 随着负载的增大, 副边不控桥结构的效率有较大下降. $R_L = R_{\text{LTH}}$ 时, 副边不控桥结构等效负载处于最优值, 此时副边不控桥结构效率最高. $R_L < R_{\text{LTH}}$ 时, 两种结构的效率相比 R_{LTH} 时均有下降. 总体来说, 双全桥结构的效率优于副边不控桥结构, 且在 $R_L = 30 \Omega$ 时, 前者比后者效率提升了 19%.

4 结论

本文分析了 SiC 双全桥无线电能传输系统在可变负载条件下恒功率电能传输的效率变化规律, 推导了最高效率点的实现条件, 揭示了不同负载下最优副边电压导通角与最大传输效率的对应关系, 并得出负载电阻最优副边电压导通角关系曲线. 分析表明, 通过改变副边电压导通角, 可将副边等效负载控制在最优值附近, 从而使系统效率达到最高. 实验验证了 SiC 双全桥结构可有效提高无线电能传输系统的传输效率. 文中理论分析结果与实验结果一致, 所得结论对于高效率无线电能传输结构设计具有一定参考意义, 同时也为能量和信息同时双向传输的研究奠定了理论和实验基础.

参考文献:

- [1] GARCIA D T, VAZQUEZ J, RONCERO S P. Design, implementation issues and performance of an inductive power transfer system for electric vehicle chargers with series-series compensation[J]. IET Power Electron, 2015, 8(10): 1920.
- [2] 高键鑫, 吴旭升, 高崑. 电磁感应式非接触电能传输技术研究综述[J]. 电源学报, 2017, 15(2): 166.
- [3] 廖承林, 李均锋, 陶成轩, 等. 无线电能传输系统控制方法综述[J]. 电气工程学报, 2015, 10(6): 1.
- [4] 范兴明, 莫小勇, 张鑫. 无线电能传输技术的研究现状与应用[J]. 中国电机工程学报, 2015, 35(10): 2584.
- [5] 张波, 疏许健, 黄润鸿. 感应和谐振无线电能传输技术的发展[J]. 电工技术学报, 2017, 32(18): 3.
- [6] LIU X, WANG T F, YANG X. Analysis and design of wireless power transfer system with

- dual active bridges [J]. *Energies*, 2017, 10 (10):1588.
- [7] ZHONG W X, HUI S Y R. Maximum energy efficiency tracking for wireless power transfer systems [J]. *IEEE Trans Power Electron*, 2015 (7):4025.
- [8] LI H C, LI J, WANG K P. A maximum efficiency point tracking control scheme for wireless power transfer systems using magnetic resonant coupling [J]. *IEEE Transactions on Power Electronics*, 2015, 30(7):3998.
- [9] 蔡华, 史黎明, 李勇, 等. 基于谐波移相闭环控制的无线电能传输技术[J]. *电工技术学报*, 2018, 33(1):1.
- [10] 宋显锦, 张超, 徐小宇. 无线电能传输中的高频阻抗匹配特性分析[J]. *电源学报*, 2018, 12(17):1.
- [11] 麦瑞坤, 刘野然, 陈阳. 基于最优等效负载控制的感应电能传输系统效率优化方法研究[J]. *中国电机工程学报*, 2016, 36(23):6468.
- [12] 李富林, 樊绍胜, 李森涛. 无线电能传输最优效率下的阻抗匹配方法研究[J]. *电力电子技术*, 2015, 49(4):105.
- [13] 张焱强, 金楠, 唐厚君. 无线电能传输基于负载阻抗匹配的最大效率追踪[J]. *电力电子技术*, 2018, 52(5):25.

(上接第78页)

- [9] 罗天洪, 李德山, 黄兴刚, 等. 轮式挖掘机驱动桥壳疲劳失效分析[J]. *重庆理工大学学报(自然科学)*, 2013, 27(5):1.
- [10] 陈元华. 矿用自卸车驱动桥壳有限元疲劳分析与优化[J]. *煤炭技术*, 2012, 31(7):30.
- [11] 周广廷. 基于变截面驱动桥壳的静强度和动应力分析[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2011.
- [12] 雷刚. 基于 ADAMS 的麦弗逊式悬架系统的虚拟仿真分析及其优化设计[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2010.
- [13] 陈乾. 汽车可靠性试验的影响因素及改进措施初探[J]. *企业科技与发展*, 2009(22):57.
- [14] 王延克. 基于响应面法的汽车悬架系统优化设计[D]. 成都: 西南交通大学, 2009.
- [15] 李欣. 重型货车驱动桥壳结构分析及其轻量化研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2006.



引用格式:曲忠杰,张志艳,李丽,等. 永磁同步发电机定子绕组匝间短路故障数学模型及其仿真[J]. 轻工学报,2019,34(1):101-108.

中图分类号:TM712 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2019.01.014

文章编号:2096-1553(2019)01-0101-08

永磁同步发电机定子绕组匝间短路故障数学模型及其仿真

Mathematical model and simulation of stator winding inter-turn short circuit fault of PMSG

曲忠杰¹, 张志艳¹, 李丽², 赵宏飞³

QU Zhongjie¹, ZHANG Zhiyan¹, LI Li², ZHAO Hongfei³

1. 郑州轻工业大学 电气信息工程学院, 河南 郑州 450002;

2. 福建电力职业技术学院, 福建 泉州 362000;

3. 江苏省电力公司检修分公司, 江苏 南京 211100

1. College of Electrical Information Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China;

2. Fujian Electric Vocational and Technical College, Quanzhou 362000, China;

3. Jiangsu Electric Power Company's Maintenance Branch, Nanjing 211100, China

关键词:

永磁同步发电机;

匝间短路;

数学模型仿真

Key words:

permanent magnet

synchronous generator

(PMSG);

inter-turn short circuit;

mathematical model

simulation

摘要:针对永磁同步发电机定子绕组匝间短路故障问题,在分析PMSG通用数学模型的基础上,引入匝间短路故障因子,推导出三相静止坐标系下的定子绕组匝间短路故障数学模型;然后基于Matlab/Simulink建立了仿真模型,采用时域仿真分析法和FFT分析,研究了PMSG分别在正常和定子A相绕组匝间短路不同严重程度下的运行工况.结果表明:PMSG定子电流的值会随故障严重程度的加剧而增大,只有当定子绕组的短路匝数达到一定数目时,对应的定子电流的幅值变化才会比较明显.

收稿日期:2018-01-19

基金项目:国家自然科学基金项目(51507156);郑州轻工业学院博士基金项目(2016BSJJ0004)

作者简介:曲忠杰(1993—),男,河南省开封市人,郑州轻工业大学硕士研究生,主要研究方向为电力系统自动化与风电并网控制.

通信作者:张志艳(1975—),女,河南省郑州市人,郑州轻工业大学副教授,博士,主要研究方向为电力系统研究与电机故障诊断.

Abstract: Aiming at the problem of stator winding inter-turn short circuit fault of permanent magnet synchronous generator (PMSG), the fault factor of inter-turn short circuit was introduced based on the analysis of PMSG general mathematical model, and the mathematical model of stator winding inter-turn short circuit fault in three-phase stationary coordinates was derived. In addition, the simulation model based on Matlab/Simulink was established, and the operating conditions of PMSG normal and stator A phase winding inter-turn short circuit under different severity were studied using time-domain simulation and FFT analysis. Simulation results showed that the stator current would increase with the severity of the stator winding inter-turn short circuit fault of PMSG, and when the stator winding short circuit turned to reach a certain number, corresponding stator current amplitude changes would be more obvious.

0 引言

在新能源发电形式中,风能以其环保、可再生、蕴藏量丰富等特点成为最具开发潜力的清洁能源之一。目前双馈风电机组是使用最为普遍的一种风电机型^[1],然而近年来,随着新型电机控制理论和稀土永磁材料技术的快速发展,永磁同步发电机 PMSG (permanent magnet synchronous generator) 已成为一种发展较快的新型发电机^[2]。PMSG 具有气隙磁密度高、转矩脉动小、转矩/惯量比大的优点,与传统的异步发电机相比,节能效果明显、效率高、结构简单、维护容易、运行稳定、可靠性高、输出转矩大^[3],因此得到了越来越广泛的应用和重视。永磁同步风力发电机定子绕组匝间短路故障是一种常见故障,破坏性很强,常带来经济损失和人员伤亡,因而及早发现该电机故障具有非常重要的意义^[4]。目前,国内外针对电机短路故障的识别与诊断提出了很多有效的办法^[5-11]。文献[5]基于小波熵分析提取故障信号,对电机故障进行诊断。文献[6]基于转子电流和线圈电压,通过分析谐波分量诊断双馈发电机定子匝间故障,并进行了仿真分析。文献[7]基于参数模型,在 Matlab/Simulink 环境下建立电机矢量控制仿真模型,针对不同故障程度对永磁同步电机定子绕组匝间短路故障进行了研究。文献[8]提出通过分析转子电流调制信号来检测双馈电机定子绕组故障,并给出了该方式适用的

系统。文献[9]基于 Lissajous 方法将交流电机定子三相电流和电压提供的信息融合成动态图形,并应用 Lissajous 倾角对电机定子匝间短路故障进行诊断。文献[10-11]均研究了双馈感应发电机定子匝间短路故障的特性:其中,文献[10]是基于匝间短路故障时的电磁特性,对正常情况和不同程度匝间短路故障情况进行了仿真计算,并分别对定子侧电流和转子侧电流进行频谱分析,得到了谐波变化规律;而文献[11]是以负序电流作为故障特征量进行诊断,建立双馈异步发电机仿真模型,通过改变模型中短路匝数和短路电阻的大小实现了匝间短路故障模拟。以上文献主要是对常规电机,或是作为市场主流机型的双馈电机的故障诊断,而针对永磁电机尤其是永磁风力发电机的匝间短路故障诊断研究较少。鉴于此,本文在分析电机传统数学模型的基础上,拟建立 abc 坐标下的 PMSG 定子匝间短路故障的数学模型,并基于 Matlab/Simulink 建立仿真模型,研究 PMSG 出现定子绕组匝间短路故障时定子相电流的特征,以期 PMSG 定子绕组故障诊断提供理论依据。

1 定子匝间短路故障数学模型的建立

在电机的研究过程中,经常要建立相应的数学模型,为便于模型构建,有时会进行坐标系变换。常用的坐标系包括 abc 三相静止坐标系、

$\alpha\beta$ 两相静止坐标系、 dq 转子磁链同步旋转坐标系. 在静止坐标系下, 电机的电压、电流和磁链均为实际分量, 电机方程是一组变系数微分方程, 求解比较复杂. 在静止坐标系下推导三相 PMSG 正常状态和发生匝间短路故障时数学模型的过程中, 为使分析简单, 做以下假设^[12]:

- 1) 磁路为线性, 即不考虑饱和、剩磁、磁滞和涡流效应对磁路的影响, 可以利用叠加原理;
- 2) 在电流频率较低和电机运行温度变化不显著的情况下, 将线圈绕组的电阻视为常量;
- 3) 电机内的磁场为正弦分布;
- 4) 忽略齿谐波磁场;
- 5) 电机的直轴和交轴结构对称.

根据电路理论和假设条件, 三相绕组的电压平衡方程和磁通方程可表示为

$$\begin{aligned} U &= RI + p\Psi \\ \Psi &= LI + S^* \Psi_f \end{aligned}$$

式中, U 是电压向量; R 是定子电阻向量; I 是电流向量; 微分算子 $p = d/dt$; Ψ 是磁链向量; L 是电感向量; 系数矩阵 $S^* = [\cos(\theta) \quad \cos(\theta - 2\pi/3) \quad \cos(\theta + 2\pi/3)]^T$; Ψ_f 是永磁体交链于定子相绕组磁链的幅值. 其中

$$R = \begin{bmatrix} r & 0 & 0 \\ 0 & r & 0 \\ 0 & 0 & r \end{bmatrix} \quad L = \begin{bmatrix} L_{AA} & M_{AB} & M_{AC} \\ M_{BA} & L_{BB} & M_{BC} \\ M_{CA} & M_{CB} & L_{CC} \end{bmatrix}$$

定子绕组之间相隔 120° , 定子绕组的自感和互感计算公式分别为

$$\begin{cases} L_{AA} = L_{os} + L_{2s} \cos(2\theta) \\ L_{BB} = L_{os} + L_{2s} \cos(2\theta + 2\pi/3) \\ L_{CC} = L_{os} + L_{2s} \cos(2\theta - 2\pi/3) \end{cases} \quad (1)$$

$$\begin{cases} M_{AB} = M_{BA} = -L_{os}/2 \cos(2\theta - 2\pi/3) \\ M_{BC} = M_{CB} = -L_{os}/2 \cos(2\theta) \\ M_{AC} = M_{CA} = -L_{os}/2 \cos(2\theta + 2\pi/3) \end{cases} \quad (2)$$

式中, L_{os} 是主自感的恒定分量, L_{2s} 是主自感的信号倍频分量.

运动方程为

$$T_e = T_1 + B_\omega + \frac{J}{P} \frac{d\omega}{dt} \quad \frac{d\theta}{dt} = \omega$$

式中, T_e 是电磁转矩, T_1 是负载转矩, B_ω 是阻尼系数, J 是机组的转动惯量, P 是极对数.

电磁转矩方程为

$$T_e = \frac{1}{2} p I^T \frac{dL}{d\theta} I$$

假设 PMSG 的 A 相定子发生匝间短路故障, 引入一个比例系数 x , 表示发电机 A 相定子绕组匝间短路故障的严重程度, $x < 1$, 其值由故障相电阻值与原电阻值的比例关系决定. 为建立 PMSG 在定子匝间短路故障状态下的三相数学模型, 将比例系数引入到一个矩阵 C 中, 可以得到如下数学模型:

$$\begin{aligned} U &= CRI + \frac{d\Psi}{dt} \\ \Psi &= CLCI + S^* \Psi_f \end{aligned} \quad (3)$$

2 PMSG 仿真模型的建立

Simulink 是 Matlab 中的一种可视化仿真工具, 是在框图设计环境中实现动态系统建模、仿真和分析的一个软件包. 由于 Simulink 具有适应面广、结构流程清晰和使用简单等优点, 被广泛应用于许多系统的仿真. PMSG 定子绕组匝间短路故障模型如图 1 所示, 其中包括电感运算模块、磁链运算模块、电流运算模块、电磁转矩运算模块和角速度运算模块. PMSG 故障模型的输入是电机负载转矩 T_1 , 用于模拟原动机输入转矩. U_A, U_B 和 U_C 为三相电压, Ψ_f 为永磁体磁链, i_A, i_B 和 i_C 为三相输出电流, ω 和 T_e 分别为电机转速和电磁转矩.

2.1 电感运算模块

为实现后续磁链的计算, 建立式 (1)(2) 电感计算数学模型的仿真模型, 如图 2 所示, 其输入是 θ 角, 输出为电感 L 矩阵里各个元素.

2.2 磁链运算模块

PMSG 发生定子匝间短路故障后, 引入比

例系数,将式③进行变换,得到式④,对应的仿真模型如图3所示.

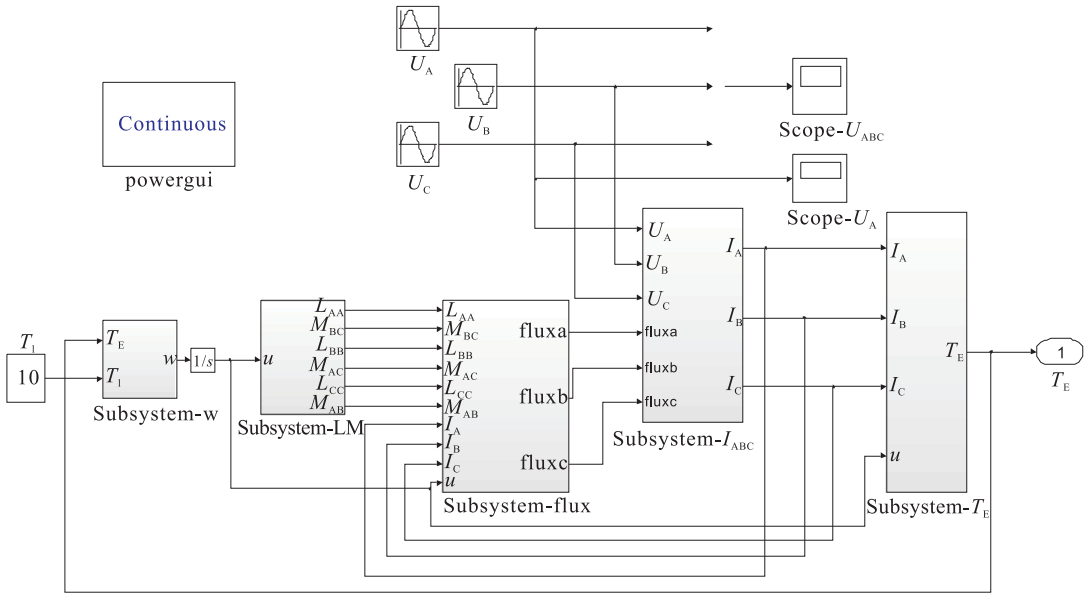


图1 PMSG 定子绕组匝间短路故障模型

Fig.1 The stator winding inter-turn short circuit fault model of PMSG

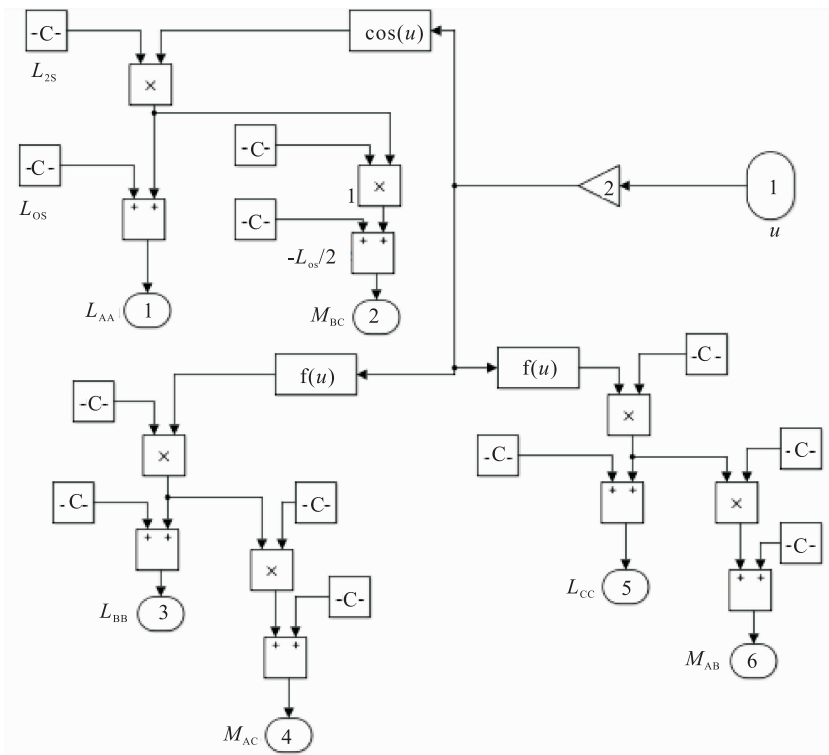


图2 电感运算模块内部结构

Fig.2 The internal structure of inductor operation model

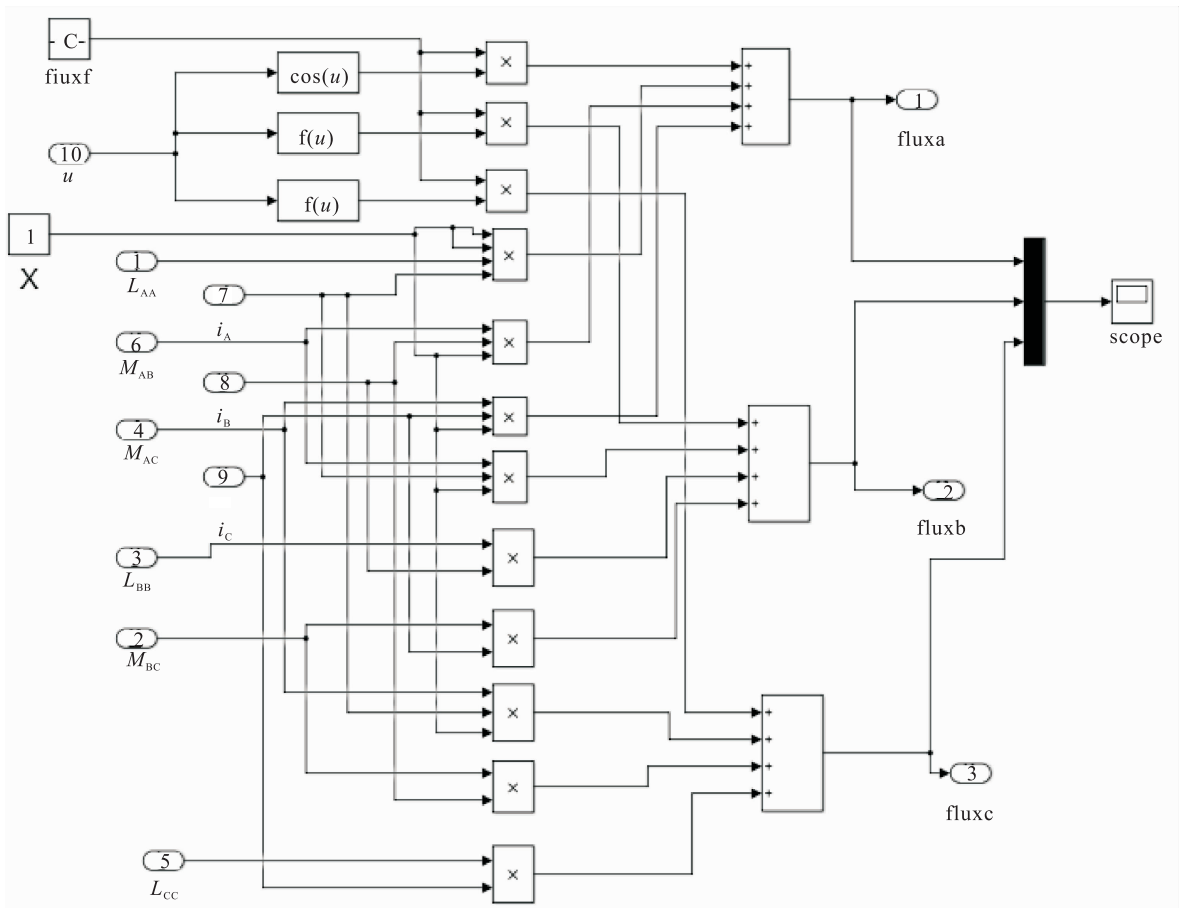


图3 磁链运算模块内部结构

Fig. 3 The internal structure of linkage operation model

$$\begin{cases} \Psi_A = X^2 L_{AA} i_A + X M_{AB} i_B + X M_{AC} i_C + \Psi_f \cos\theta \\ \Psi_B = X M_{BA} i_A + L_{BB} i_B + M_{BC} i_C + \Psi_f \cos\left(\theta - \frac{2\pi}{3}\right) \\ \Psi_C = X M_{CA} i_A + M_{CB} i_B + L_{CC} i_C + \Psi_f \cos\left(\theta + \frac{2\pi}{3}\right) \end{cases} \quad (4)$$

2.3 电流运算模块

该模块是整个仿真模块中最重要的部分,也是观察现象的矢量.如图4所示,其中输入是三相电压 U_A, U_B 和 U_C ,定子三相磁链 Ψ_A, Ψ_B 和 Ψ_C ;输出是三相电流 i_A, i_B 和 i_C .该模块功能主要是实现定子三相电流的计算,其方程如式(5)所示.

$$\begin{cases} i_A = (U_A - d\Psi_A/dt/XR) \\ i_B = (U_B - d\Psi_B/dt/R) \\ i_C = (U_C - d\Psi_C/dt/R) \end{cases} \quad (5)$$

2.4 电磁转矩运算模块

为了便于模型的构建,对数学模型进行变换,联系各个数学模型之间的关系,经过反复计算得到输出,如式(6)所示,其仿真模型如图5所示.

$$\begin{aligned} T_e = & -pL_s (\sin(2\theta) \times (i_A^2 + 2i_B i_C) + \\ & \sin\left(2\theta + \frac{2\pi}{3}\right) \times (i_B^2 + 2i_A i_C) + \\ & \sin\left(2\theta - \frac{2\pi}{3}\right) \times (i_C^2 + 2i_A i_B)) \end{aligned} \quad (6)$$

2.5 角速度运算模块

为实现角速度的求解,而建立的仿真模块如图6所示.该模块的输入是电磁转矩 T_e 和负载转矩 T_l ,输出是角速度 ω .

3 仿真结果与分析

为了验证引入不对称系数的PMSG故障模

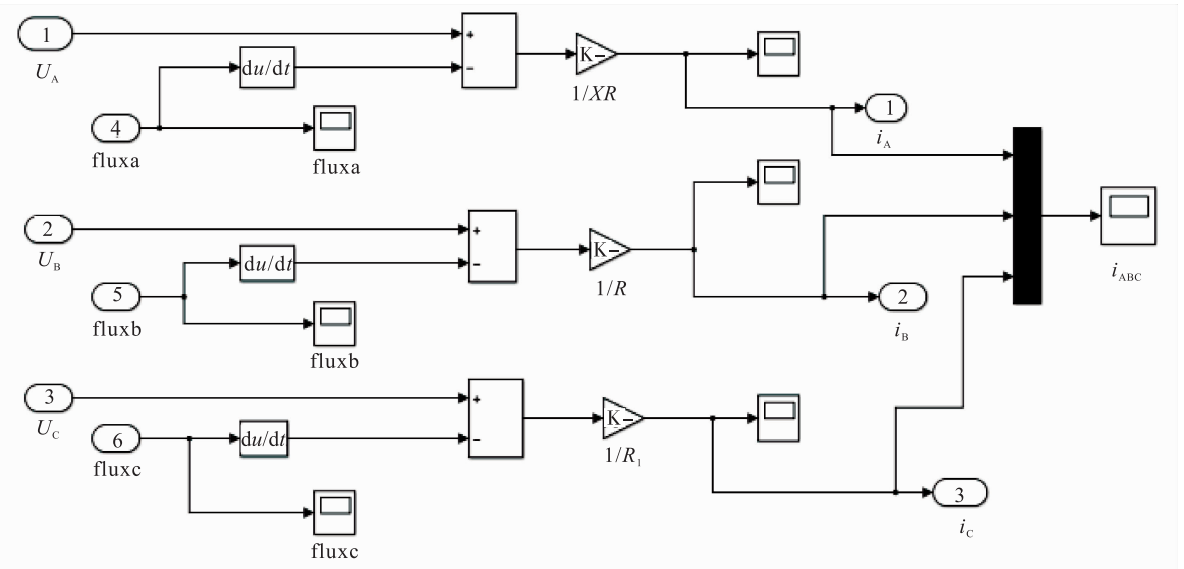


图4 电流运算模块内部结构

Fig.4 The internal structure of current operation module

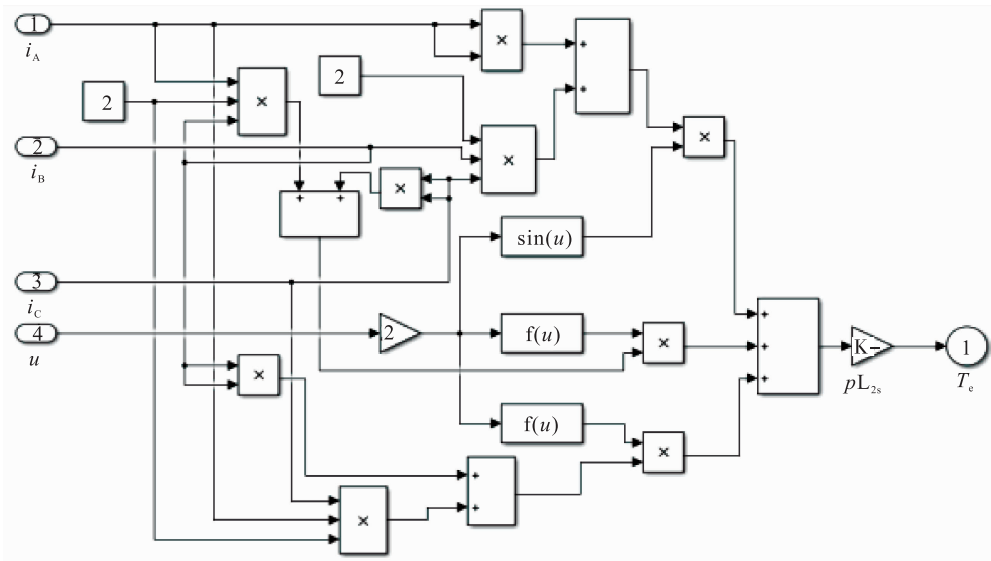


图5 电磁转矩运算模块内部结构

Fig.5 The internal structure of electromagnetic torque operation module

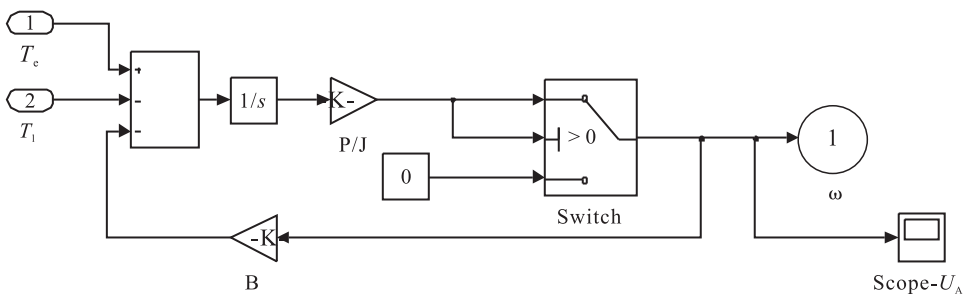


图6 角速度运算模块内部结构

Fig.6 The internal structure of angular velocity operation module

型的有效性,进行了时域仿真和快速傅里叶变换 FFT (fast Fourier transform) 分析. 仿真采用 ode4 算法,时间设置为 0.3 s,步长不可变,最大步长为 1×10^{-4} s, PMSG 三相端电压 U_A, U_B, U_C 为正弦波信号源发出的标准电压信号,分别为 $220 \sqrt{2} \sin(100\pi), 220 \sqrt{2} \sin(100\pi - \frac{2\pi}{3}), 220 \sqrt{2} \sin(100\pi + \frac{2\pi}{3})$. PMSG 部分参数如下:

定子相绕组电阻 $r = 4.3 \Omega$, 主自感的恒定分量为 4.67×10^{-3} H, 主自感的倍频分量为 1.33×10^{-3} H, 转动惯量 $J = 0.008 \text{ kg/m}^2$, 极对数 $p = 4$ 对, 永磁体磁链 $\Psi_f = 0.175 \text{ Wb}$, 阻尼系数 $B = 0.001$, 定子匝数为 36 匝, 功率为 3 124.35 kW.

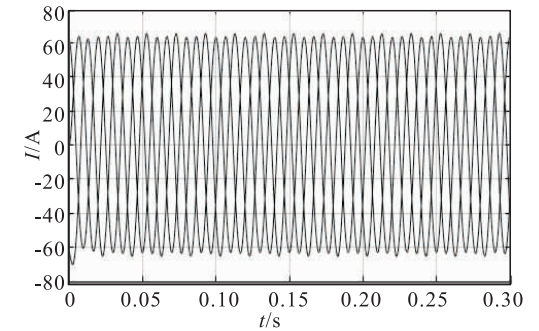
当 PMSG 处于定子绕组正常或定子发生 1 匝短路、4 匝短路和 9 匝短路故障时的定子电流波形如图 7 所示. 从图 7 可以看到, 当 PMSG 发生定子匝间短路故障时, 在短路的匝数较少的情况下, 故障相 A 相的电流幅值增加很小; 当定子匝数短路的数目增加到一定程度的时候, 电流幅值增加明显.

FFT 是一种 DFT (discrete Fourier transform) 的高效算法, 它是根据离散傅氏变换的奇、偶、虚、实等特性, 对离散傅里叶变换的算法进行改进获得的. FFT 算法包括按时间抽取算法和按频率抽取算法, 为了更加清晰地表明定子电流在正常和故障状态时的变化规律, 本文采用时间抽取法定量分析定子匝间不同短路程度下, A, B, C 三相电流有效值的变化, 结果如表 1 所示.

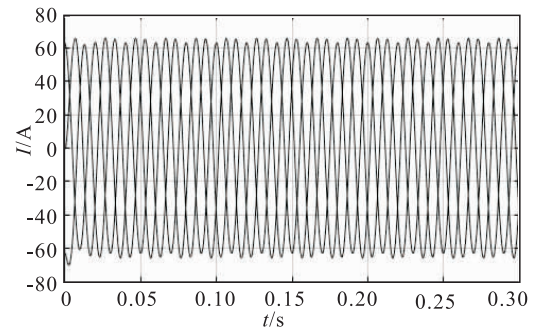
由表 1 可知, A 相电流的变化趋势与图 7 波形表现一致; 同时可以发现, A 相发生故障时并不影响正常相的电流波形和有效值.

4 结语

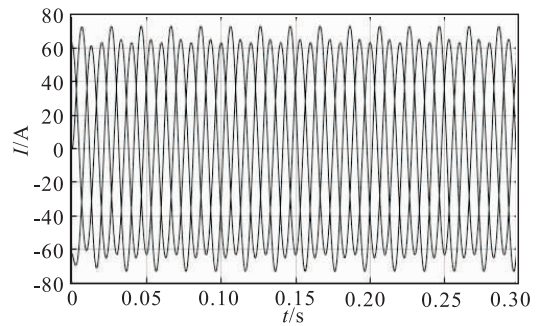
本文建立了三相静止坐标系下的 PMSG 定



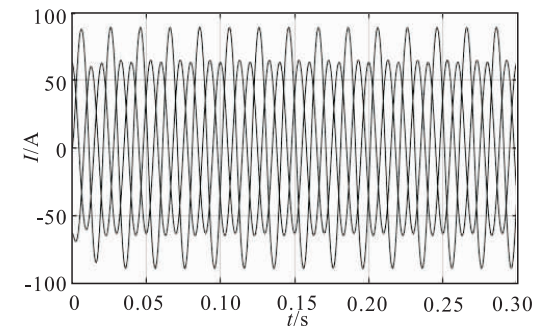
a) 正常运行时三相定子电流



b) 1匝短路时三相定子电流



c) 4匝短路时三相定子电流



d) 9匝短路时三相定子电流

图 7 PMSG 在正常和定子匝间短路时的电流波形

Fig. 7 The current waveform of PMSG normal and stator inter-turn short circuit

表1 定子绕组匝间在正常状态和不同短路程度下各相电流值

Table 1 Current values of different phases under normal and different stator windings short circuit degrees A

工况	A相	B相	C相
正常	63.56	65.22	63.00
1匝短路	64.62	65.23	64.20
4匝短路	71.77	65.24	64.62
9匝短路	87.18	65.26	65.33

子匝间短路故障的数学模型,并基于 Matlab/Simulink 建立了仿真模型. 仿真结果验证了引入不对称系数的 PMSG 故障模型的有效性. 发生定子匝间短路故障后,定子三相电流不再对称,故障相电流最大,并且会引起定子相电流的幅值变化. 只有当定子的短路匝数达到一定数目时,对应的定子电流的幅值变化才会比较明显.

本文仅研究了 A 相故障的情况,下一步将探究 B 相、C 相单项匝间短路故障,以及多相匝间短路故障的情况,以便从中得到更为普遍的结论.

参考文献:

[1] 丁明,李宾宾,韩平平. 双馈风电机组运行方式对系统电压稳定性的影响[J]. 电网技术, 2010,34(10):26.

[2] 苏晓丹,纪志成. PMSG 定子匝间短路故障建模与仿真研究[C]//2007 中国控制与决策学术年会论文集. 沈阳:东北大学出版社,2007: 615-618.

[3] 银英君,林荣文. 基于 Simulink 永磁同步电机矢量控制系统仿真[J]. 东方电气评论,

2010,6(24):55.

- [4] 崔胜民,柏睿,崔淑梅. PMSG 在 abc 坐标下的建模及故障仿真[J]. 机械设计与制造, 2011(7): 178.
- [5] 郭清,夏虹,韩文伟. 基于小波熵与 BP 神经网络的电机故障信号研究[J]. 仪表技术与传感器,2014(1): 96.
- [6] SHAH D, NANDI S, NETI P. Stator-interturn-fault detection of doubly fed induction generators using rotor-current and search-coil-voltage signature analysis [J]. IEEE Transactions on Industry Applications,2008,45(5):1831.
- [7] 刘毅,郑志国. 基于参数模型永磁同步电机定子绕组匝间短路故障研究[J]. 电机与控制应用,2015,42(10):48.
- [8] STEFANI A, YAZIDI A, ROSSI C, et al. Doubly fed induction machines diagnosis based on signature analysis of rotor modulating signals [J]. IEEE Transactions on Industry Applications,2008,44(6):1711.
- [9] 刘沛津,谷立臣. 异步电机负序分量融合方法及其在定子匝间短路故障诊断中的应用[J]. 中国电机工程学报,2013,33(15):119.
- [10] 李俊卿,王栋,何龙. 双馈式感应发电机定子匝间短路故障稳态分析[J]. 电力系统自动化,2013,37(18):103.
- [11] 马宏忠,张志艳,张志新,等. 双馈异步发电机定子匝间短路故障诊断研究[J]. 电机与控制学报,2011,15(11): 50.
- [12] 黄守道,邓建国,罗德荣. 电机瞬态过程分析的 MATLAB 建模与仿真[M]. 北京:电子工业出版社,2013.