



引用格式:朱蓓薇. 聚焦营养与健康,创新发展海洋食品产业[J]. 轻工学报,2016,32(1):
- .
中图分类号:TS254 文献标识码:A
DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2017.1.001
文章编号:2096-1553(2017)01-0001-06

聚焦营养与健康,创新发展海洋食品产业

Focus on nutrition and health, innovation and development of marine food industry

朱蓓薇

ZHU Bei-wei

大连工业大学 食品学院,国家海洋食品工程技术研究中心,辽宁 大连 116034
School of Food Science and Technology, Dalian Polytechnic University, National Engineering Research Center of Seafood, Dalian 116034, China

关键词:

海洋食品;营养与健康;膳食结构;产业发展

Key words:

marine food; nutrition and health; dietary pattern; industry development

摘要:随着社会的发展和人们生活的不断改善,人类的膳食结构也不断改变,一些与饮食习惯相关的代谢综合征(如肥胖、高血糖、高血脂、高血压等)急剧增加。与此同时,现代快节奏生活也促使亚健康 and 慢性病人群不断扩大,造成了严重的社会负担。海洋水产品不仅资源丰富,且富含生物活性多肽、功能性油脂、多糖、维生素与矿物质等健康营养功能因子,是人类良好的食物来源和健康资源保障。因此,聚焦人类营养与健康,加大海洋食品功能因子构效关系研究,明晰其作用机制,加强营养素与人类健康的关系研究,提升海洋食品高值化、高质量加工水平,创新发展海洋食品产业,有助于提高人们生活质量和健康水平。

收稿日期:2016-11-02

基金项目:中国工程院2016年第三批咨询研究项目(2016-XZ-18)

作者简介:朱蓓薇(1957—),女,江苏省宜兴市人,中国工程院院士,大连工业大学教授,博士研究生导师,食品工程专家。现任国家海洋食品工程技术研究中心主任,兼任第七届国务院学位委员会评议组(食品科学与工程学科)召集人,国家高技术研究发展计划(863计划)海洋技术领域主题专家,中国食品科学技术学会常务理事,国家标准化管理委员会水产品加工分技术委员会委员,辽宁省食品科学技术学会理事长等。长期致力于农产品、水产品精深加工的基础理论和应用技术研究。

Abstract: With the development of the society and continuous improvement in living standards, the dietary pattern of people has changed significantly, followed by the increasing prevalence of the metabolic syndrome, including obesity, hyperglycemia, hyperlipidemia and hypertension. Moreover, the modern fast-paced lifestyle has driven the increase in the incidence of subhealth state and chronic disease, which leads to huge social burden. The marine food is considered as favorable food and health-care sources due to the abundant bioactive peptides, functional lipids, polysaccharides, vitamins and minerals. Therefore, it is imperative to focus on the nutrition and health, explore the structure-activity relationship among the functional factors in marine food, clarify the potential molecular mechanisms, strengthen the research of relationship between nutrients and human health, promote the high value processing of marine food, innovate and develop the marine food industry so as to improve the life quality and health state of people.

0 引言

在人类社会早期,人们以捕获野生动物和采集植物果实为生,食物种类极少、结构单一,以植物性食物为主,我国人民至今仍保持着这一膳食习惯。从捕获转入农耕时期至18世纪,人类进入传统食物发展时期,以种植水稻为主,并逐渐开始种植玉米、麦类等高产作物。1860年代之后,人类开始摄入多肉多蛋白的食物,膳食结构向多元化发展。1900年代至今,人类进入现代食物发展时期,膳食结构包括植物性的各种粮食、蔬菜和果品,以及动物性肉类、奶类、蛋类和各种水产品等。随着生活水平的提高,人类的膳食结构进一步发生转变,人们开始大量摄入肉类蛋白和“高热量食品”(精制糖、精炼脂肪、油、牛肉等)。过量的能量摄入和不合理的膳食结构造成了严重的健康负担。发达国家(美国、西欧)在1930—1950年代开启了营养过剩模式,发展中国家也在1970年代逐渐步入了营养过剩时代,致使Ⅱ型糖尿病、冠心病等慢性非传染性疾病发病率快速增加。鉴于此,本文拟基本海洋食品产业创新发展的战略背景,对围绕营养与健康开发海洋食品的相关研究与发展方向予以综述,以期有助于提高人们的生活质量和健康水平。

1 不合理的膳食结构已造成人严重的健康负担

联合国粮农组织(FAO)提交的《2013年粮

食及农业状况报告》指出,全球每年因营养不良而导致的经济损失约3.5万亿美元,其中以营养不足和微量元素缺乏为主,每年损失值约1.4万亿~2.1万亿美元,2010年,与肥胖和超重相关的非传染疾病造成的损失估计为1.4万亿美元。妇幼营养不良造成全球最严重的与营养有关的健康负担^[1]。联合国有关机构的《2016年全球营养报告》也指出,营养不良和不健康的饮食习惯是造成全球疾病负担的首要因素;全球有1/3的人营养不良,在亚洲和非洲,每年由于消瘦、儿童发育不良和微营养素缺乏造成平均11%的GDP损失。近年来,全球贫血症发病率下降速度非常缓慢,而几乎每个国家和地区超重、肥胖发病率却在上升,尤其是在亚洲,超重儿童数量增长速度最快。目前,全球营养目标还尚未走上正轨,究其根源主要是各国解决营养不良问题投入不足。2014年,全球针对与营养相关的慢性病的投入仅为6.11亿美元,不足整体医疗支出的2%;仅30%的国家从国家层面提出减少肥胖症、糖尿病和盐摄入量等目标;2/3的国家在执行世界卫生组织(WHO)促进健康饮食三大核心建议(减少盐摄入量,执行世界卫生组织减少反式脂肪酸和饱和脂肪摄入量,执行世界卫生组织向儿童推销食品和非酒精饮料建议)方面毫无进展;营养数据缺乏导致各国难以了解百姓营养状况的实情^[2]。

2 海洋食品产业创新发展的战略背景

2.1 开发海洋资源势在必行

海洋占地球表面积的 71%,故被称作“蓝色国土”,空间广阔,蕴含丰富的资源.海洋生物种类占全球物种的 80%以上,可为人类提供 15% 的蛋白质来源.海洋生物为人类提供食物的能力相当于全世界所有耕地提供食物能力的 1000 倍,是食品和药品原料的重要来源,被誉为“蓝色粮仓”^[3].此外,海洋生物在高渗、低温和低氧环境下的进化,使它们拥有与陆地生物不同的基因组、代谢规律和抗逆特性,形成了一系列结构各异、性能独特、具有巨大应用潜力的活性天然产物.因此,海洋食品不仅能增加人类食物资源,更有助于提高人类健康水平和生活质量.

2.2 我国海洋生物资源的丰富性

我国拥有大陆海岸线 18 000 km,管辖海域面积 3×10^6 km²,相当于全国陆地面积的 1/3,渤海、黄海、东海、南海四大海域跨越温带、亚热带、热带 3 个气候带.我国管辖海域水体营养丰富、生物种类多样,目前已记录到了 20 278 种海洋生物,隶属 5 个生物界,44 个生物门,约占世界海洋生物总种数的 10%^[4].2015 年,我国水产品总产量高达 6.7×10^7 t,其中远洋渔业产量 2.1×10^6 t,渔民家庭年人均纯收入达 15 590 元人民币,可谓“海洋大国”^[5].更重要的是,海洋水产品能够提供蛋白质、高不饱和脂肪酸和藻类多糖等高质量营养物质.因此“蓝色粮仓”不仅是粮食安全总量需求的重要组成部分,也是我国面向 21 世纪健康需求的粮食战略高地.

3 聚焦营养与健康,开发海洋食品

3.1 政府引导海洋食品产业向营养与健康方向发展

目前,各国政府正逐步将食品产业聚焦于

营养与健康方向.美国国立卫生研究院 NIH (National Institutes of Health) 投入巨资支持公众营养健康水平提升的研究,研究经费约占美国非国防领域科研经费的 1/3 以上,并保持持续增长趋势.日本出台《生物技术战略大纲》,将提高国民健康水平作为主要研究内容.英国政府制定了食品营养健康发展计划.我国政府制定了《中国食物与营养发展纲要》,以保障食物有效供给、促进营养均衡发展、统筹协调生产与消费作为发展宗旨,把重点产品、重点区域、重点人群作为突破口,着力推动食物与营养发展方式转变.

3.2 科技主导海洋食品产业向营养与健康方向发展

3.2.1 功能因子的发掘和作用机制的研究

3.2.1.1 海洋生物活性多肽

肽类物质是海洋活性物质中发现最多的化合物,也是海洋生物活性成分的首选资源.目前报道的活性肽生理调节功能包括通过矿物质螯合控制饮食、抗龋齿等作用,调节胃肠系统的功能;通过抑菌、免疫调节、细胞调节等作用,调节免疫系统的功能;通过抗吗啡活性,调节神经系统的功能;通过钙结合作用,调节肌肉与骨骼系统的功能;通过抗高血压、抗氧化、抗血栓、降胆固醇、降血脂等作用,调节心血管系统的功能.目前,被广泛研究并应用的海洋功能蛋白质和肽包括抗菌肽、抗病毒多肽、抗肿瘤活性肽、降压肽、抗氧化肽、心血管活性肽、免疫调节肽、神经肽、神经保护肽、抗糖尿病肽、镇痛肽、食欲控制肽等.其中由生物体诱导产生、分子量低于 10 kDa 的海洋抗菌肽多为芽胞杆菌,目前已获得 100 多株能产生抗菌肽的海洋细菌^[6].此外,海洋抗菌肽具有热稳定、抗菌谱广、不产生抗药性、靶向性强等特性^[7],双环多肽 theonellamide G 具有抑制假丝酵母、梅奇酵母、酿酒酵母、解脂耶氏酵母的活性^[8];抗菌肽 parasin I 的抗菌活性是蛙皮

素的12~100倍^[9]。

3.2.1.2 海洋功能性油脂 海洋油脂 ω -3 多不饱和脂肪酸(ω -3 PUFA),具有重要的开发利用价值.已报道的 ω -3 PUFA 的生物活性包括:保持细胞膜的流动性,以保证细胞正常的生理功能;降低血中胆固醇和甘油三酯水平;降低血液黏稠度,改善血液微循环;提高脑细胞的活性,增强记忆力和思维能力;合成人体内前列腺素和凝血恶烷的前体物质.世界卫生组织、世界粮农组织和欧盟食品安全署(EFSA)在2010年报告中推荐正常成年人 EPA + DHA 摄入量为250 mg/d;全球 EPA 及 DHA ω -3 组织(GOED)于2014年4月首次发布了正常成年人 EPA + DHA 推荐摄入量为500 mg/d.目前全球鱼油总产量约 1.1×10^6 t,74%来自于整鱼,26%来自于加工副产物.近年来,保健食品行业和其他食品加工业对鱼油的需求不断上升,25%用于保健食品和其他食品供人食用;75%用于水产养殖业等.2015年,DHA和EPA相关产品的全球市场价值为31.4亿美元,以亚洲市场占有率最大,约占全球市场的36%^[10]。

3.2.1.3 海洋多糖 海洋多糖具有抗凝血、降血脂、消炎、抗病毒等多种生物活性,同时由于其优良的物理性质,还被作为增稠剂、稳定剂、胶凝剂、粘结剂广泛应用于食品、药品、生物材料、化妆品、养殖、农业、纺织等领域.目前,对于甲壳素(壳聚糖)、硫酸软骨素、海藻胶等海洋多糖的研究已十分成熟,形成了庞大的产业基础.例如甲壳素为自然界唯一带阳离子的天然多糖,广泛存在于甲壳纲动物、软体动物和海藻等海洋生物体内,是地球上仅次于植物纤维的第二大生物有机资源,被誉为“人体免疫卫士”、当今人体所必需的“第六生命要素”.据估计,从海洋生物中提取的甲壳素年产量就高达 10×10^8 t^[11],主要用于生产具有减肥、降血糖、抗骨关节炎功效的药品和保健食品,并可作为

食品增稠剂、被膜剂应用于食品加工,还可作为医学敷料、仿制人造器官、药物缓释剂的生产材料.而对于褐藻糖胶、海参多糖、鲍鱼多糖等新兴海洋多糖的研究还处于起步阶段,伴随科技进步,其产品定位与工艺技术也日趋完善.此外,还有多种海洋生物中的多糖都得到了人们的关注,如牡蛎多糖、海胆多糖等,但由于存在技术瓶颈问题,目前还没有实现产业化.

3.2.1.4 维生素及矿物质 海洋食品中维生素A和维生素D的含量高于猪肉、牛肉与羊肉,是人类摄取维生素A和维生素D的重要来源之一^[12].另外,海洋食品还含有多种人体所需的矿物质,主要有钙、磷、钾、铁、锌等,特别富含硒、镁、碘等多种元素.

3.2.2 海洋食品营养素代谢与人类健康的关系研究 随着科学研究方法的发展和进步,基因组学、代谢组学、转录组学和蛋白质组学等组学技术研究的成熟,食品营养学不再局限于对营养素的消化、吸收、代谢、需求量等方面的研究,而更注重营养素生理功能和与各种疾病发生发展的关系研究.因此,生命科学前沿研究的飞速发展作为食品营养科学基础研究提供了动力源泉,目前,肠道菌群与人类健康之关系的研究成为新热点.现有研究发现,肠道微生物可能通过两种方式参与癌症发生:一是通过代谢产物或自身成分直接促进肿瘤发生;二是通过作用于免疫系统,间接产生对肿瘤的刺激作用^[13].海洋食品营养素具有独特的性质,其本身及其代谢与人类健康的关系研究日益受到关注.

3.2.3 海洋食品营养素对特殊膳食人群健康改善的研究 不同人群对营养素的需求是不同的,例如:婴幼儿需注重摄取DHA、牛磺酸、叶黄素、维生素等营养素;老年人则更注重EPA、钙、维生素D的摄取;孕妇的膳食中需添加DHA、胆碱、叶酸、维生素D等营养素;甲亢病

人膳食应忌碘、高热量、高蛋白、高维生素;运动员的食物应以碳水化合物为主、少脂肪;航天员的食物需能经受住航天特殊环境因素的影响。因此,要针对不同人群开发不同的海洋营养食品,以满足个性化的健康需求。应积极建立海洋食品营养库,对鱼、虾、蟹、贝、藻、头足类、棘皮类的营养素进行系统的分析;对不同年龄、不同地域、不同身体素质的人群建立营养模型,有针对性地开发营养食品;建立营养素代谢模型,利用组学技术研究海洋食品营养素代谢产物与人类健康的关系。

3.3 海洋食品产业的创新发展

3.3.1 传统海洋食品产业的创新发展 传统食品是世界各民族的文化瑰宝,是各民族食品文化的结晶。加强传统海洋食品基础研究,引进现代食品加工技术,克服传统食品高热量、高脂肪、高盐、高胆固醇等缺点,通过标准化的生产方式,将各国人民餐桌上的食材、菜肴转变为“安全、营养、美味、实惠、方便”的商品化食品。

3.3.2 海洋功能食品产业的创新发展 功能(保健)食品的基本属性是食品,因此,改变功能食品的“药品”形态,加强功能因子构效关系和作用机理的研究,开发以食品为载体的功能食品,推动第三代海洋功能食品的开发,将成为未来海洋功能食品市场新的增长点。

3.3.3 海洋特殊膳食食品产业的创新发展

特殊医学用途配方食品是指在医生指导下服用的、具有特殊用途的食品。我国自1995年以来一直致力于开展营养代餐方面的研究,目前已研制出适用于不同疾病和不同病程的临床代餐食品,例如具有治疗糖尿病功能的南瓜、山药营养代餐粉和低热量的大豆分离蛋白营养代餐粉等产品。2016年7月1日,我国正式实施了《特殊医学用途配方食品注册管理办法》,标志着特殊医学用途配方食品的标准化之路正式开启。但目前以海洋食品为原料生产特殊医学

用途配方食品较少,这为发展海洋特殊膳食食品产业提供了良好的契机。

3.3.4 海洋食品加工装备的创新升级 食品机械的现代化程度是衡量一个国家食品工业发展水平的重要标志。为保证海洋食品加工的安全性和营养性,推动海洋食品企业规模化、集成化建设,机械化和自动化的生产条件是必不可少的前提和基础。通过加快海洋食品产业科技创新,集成海洋食品加工技术特点和机械化生产优势,有望实现海洋食品制造业的自动化、信息化、网络化与智能化。

4 结语

随着资源和环境对人类生活约束力的增大,在食品刚性需求持续增长的大背景下,功能食品需求始终持续增长。海洋生物资源因其丰富性,且具有独特的结构特性、生理活性,已成为人类不可或缺的食品可开发资源之一。通过不懈的努力,海洋食品研究逐步深入,传统产品不断升级,营养保健功能食品层层优化,越来越多安全、营养的海洋食品涌现市场,深受广大消费者喜爱。但对于丰富的海洋生物资源来说,目前的海洋食品研究仍处于萌芽阶段,有些海洋食品资源还尚未开发,很多功能因子的构效关系尚不明确,生产装备的机械化、自动化水平仍待提高。相信随着海洋勘探工作的深入和基因组学、转录组学、蛋白质组学、代谢组学等技术的进步,以及机械制造水平的提升,海洋食品一定會在保障人类营养和健康方面发挥更大作用。

参考文献:

- [1] 孙长胜. 营养强化剂能否成为改善营养状况的有效手段[J]. 食品开发, 2010(5): 39.
- [2] 张卫. 2016年全球营养报告在北京发布 五条关键信息值得关注[J]. 中国食品, 2016(13): 159.

- [3] 高振生. 中国蓝色国土备忘录[M]. 郑州: 中国古籍出版社, 2010.
- [4] 季千惠, 我国海洋生态环境保护保障机制研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2014.
- [5] 农业部渔业局. 中国渔业统计年鉴 2016[M]. 北京: 中国农业出版社, 2016.
- [6] TINCU J A, TAYLOR S W. Antimicrobial peptides from marine invertebrates[J]. *Antimicrobial Agents & Chemotherapy*, 2004, 48 (10): 3645.
- [7] MASSOSILVA J A, DIAMOND G. Antimicrobial peptides from fish[J]. *Pharmaceuticals*, 2014, 7 (3): 265.
- [8] YOUSSEF, D T A, SHAALA L A, MOHAMED G A, et al. Theonellamide G, a potent antifungal and cytotoxic bicyclic glycopeptide from the Red Sea marine sponge theonella swinhoei [J]. *Marine Drugs*, 2014, 12(4) : 1911.
- [9] CUTRONA K J, KAUFMAN B A, FIGUEROA D M, et al. Role of arginine and lysine in the antimicrobial mechanism of histone-derived antimicrobial peptides [J]. *Febs Letters*, 2015, 589(24) (PartB): 3915.
- [10] 小远. 鱼粉和鱼油在保持水产养殖业可持续发展中扮演的角色 [J]. *渔业致富指南*, 2013 (9): 16.
- [11] HAMED I, ÖZOGUL F, REGENSTEIN J M. Industrial applications of crustacean by-products (chitin, chitosan, and chitooligosaccharides): A review [J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2016, 48 : 40.
- [12] KENNY D E, O' HARA T M, CHEN T C, et al. Vitamin D content in Alaskan Arctic zooplankton, fishes, and marine mammals [J]. *Zoo Biology*, 2004, 23(23) : 33.
- [13] GALLO R L, HULTSCH T, FARNAES L. Recognizing that the microbiome is part of the human immune system will advance treatment of both cancer and infections [J]. *Journal of the American Academy of Dermatology*, 2016, 74 (4): 772.



引用格式:章银良,庞丹洋,卢慢慢,等. 金属离子对鲫鱼蛋白-D-木糖美拉德反应产物抗氧化活性的影响[J]. 轻工学报,2016,32(1): -.

中图分类号:TS254 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2017.1.002

文章编号:2096-1553(2017)01-0007-06

金属离子对鲫鱼蛋白-D-木糖美拉德反应产物抗氧化活性的影响

The effect of metal ions on the antioxidant activity of Maillard reaction products in crucian carp protein-D-xylose system

关键词:

鲫鱼蛋白-D-木糖;
美拉德反应产物;金属离子;抗氧化活性;
·OH清除率;总还原力;吸光度

章银良,庞丹洋,卢慢慢,蔡亚玲

ZHANG Yin-liang, PANG Dan-yang, LU Man-man, CAI Ya-ling

郑州轻工业学院 食品与生物工程学院,河南 郑州 450002

College of Food and Bioengineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China

Key words:

crucian carp protein-D-xylose; Maillard reaction product; metal ion; antioxidant activity; ·OH radical scavenging activity; total reducing power; absorbance value

摘要:以鲫鱼蛋白-D-木糖MRPs·OH清除率、总还原能力和吸光度为考察指标,研究了不同类型和浓度的金属离子对MRPs抗氧化活性的影响.结果表明,Na⁺和K⁺对MRPs的·OH清除率和总还原能力影响不显著;Fe²⁺和Cu²⁺对MRPs的·OH清除率具有显著影响($P < 0.05$);Mg²⁺,Ca²⁺,Zn²⁺,Cu²⁺,Fe²⁺和Fe³⁺对MRPs的总还原能力影响显著($P < 0.05$).Cu²⁺,Fe²⁺和Fe³⁺的浓度与MRPs抗氧化能力呈显著的负相关关系($P < 0.05$).此外,美拉德反应褐变程度与金属离子的类型具有显著的相关性($P < 0.05$),间接表明褐变程度与MRPs抗氧化能力之间的潜在关联.

收稿日期:2016-05-09

基金项目:河南省科技攻关项目(122102110055)

作者简介:章银良(1963—),男,浙江省上虞市人,郑州轻工业学院教授,博士,主要研究方向为食品品质控制与食品化学.

Abstract: The effect of different metal ions on the antioxidant activity of Maillard reaction products (MRPs) was studied as determined by $\cdot\text{OH}$ radical scavenging activity, total reducing power and absorbance value. The results showed that the $\cdot\text{OH}$ radical scavenging activity and reducing power of MRPs was not altered following Na^+ and K^+ treatment. However, Fe^{2+} and Cu^{2+} treatment exerted significant effects on the $\cdot\text{OH}$ radical scavenging activity of MRPs ($P < 0.05$), while Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} and Fe^{3+} treatment remarkably affected the reducing ability of MRPs ($P < 0.05$). Notably, there was obviously negative relationship between Cu^{2+} , Fe^{2+} and Fe^{3+} concentrations and the antioxidant capacity of MRPs ($P < 0.05$). Moreover, significant correlation between the browning degree of Maillard reaction and metal ions was also obtained ($P < 0.05$), indicating the potential effect of browning degree on the antioxidant activity of MRPs.

0 引言

1912年,法国化学家提出了美拉德反应(Maillard reaction),指出它是一种非酶促褐变反应,是在羰基化合物和氨基化合物之间发生的复杂反应,最终生成棕色或黑色的物质——类黑素^[1]或称拟黑素,所以这种反应有时又被称为羰氨反应^[2]。美拉德反应过程比较复杂,其完成大致经过3个阶段:前期,发生Amadori重排、Heyns重排等反应,产生重排产物,一般称为风味前体物质的形成阶段;中期,发生脱氧糖酮脱水、碳水化合物裂解等,也就是风味物质的形成阶段;后期,形成类黑素。有研究表明,类黑素具有一定的抗氧化、抗诱变、抗癌和消除活性氧等功能^[3-4],还有研究表明类黑素对某些微生物具有抑制作用^[5]。美拉德反应广泛存在于食品工业,且对食品的风味、色泽等产生正面或负面的影响,因此要合理地利用美拉德反应的益处,避免不利反应的发生。

氧化是一个游离基链反应,是活化的不饱和和脂肪与基态氧发生的自由基链反应。目前公认的影响氧化的因素主要有氧气、光照、金属离子和微生物等。抗氧化剂是近年来研究的一个热门课题。有研究发现,美拉德反应产物(MRPs)具有较强的抗氧化活性^[6],主要基于MRPs中含有的类黑素、还原酮和一些含氮硫的杂环化合物,其抗氧化活性甚至可以与一些

合成的抗氧化剂相媲美^[7],并且MRPs被认为是天然的,因此,研究MRPs抗氧化活性的影响因素,能够为天然抗氧化剂的开发应用提供更有效的手段。影响MRPs抗氧化活性的因素有很多:如pH,加热温度和加热时间等^[8-9]。目前,关于金属离子对MRPs抗氧化活性影响的研究还较少。基于此,本文拟考察多种金属离子对鲫鱼蛋白-D-木糖MRPs抗氧化活性的影响,以期为开发天然MRPs抗氧化剂提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

材料:鲫鱼(蛋白含量13.1%),购于河南郑州高新区丹尼斯超市;D-木糖,NaCl,KCl,MgCl₂,CaCl₂,ZnCl₂,CuCl₂,FeCl₃和FeCl₂,均为分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司产。

仪器:UV Bluestar A紫外可见分光光度计,北京莱博泰科仪器股份有限公司产;AL104电子天平,FE20 pH计,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司产;DF-101S型油浴锅,巩义市予华仪器有限责任公司产。

1.2 方法

1.2.1 MRPs的制备 首先对鲫鱼进行去头、去皮、去骨等处理,然后把处理好的鱼肉剪成肉糜,备用,实验中要换算成蛋白的含量。准确称量鲫鱼蛋白0.63 g(相当于4.81 g鲫鱼肉糜),

D-木糖 0.63 g,两者质量比 1:1,溶解于 20 mL 去离子水中,用 NaOH 溶液将 pH 调整为 7.0,并用去离子水定容至 25 mL,混合均匀后备用,作为对照.准确量取 0.002 mol/L 的 NaCl 溶液 25 mL 与上述样液混合均匀,将所得混合液转移至圆底烧瓶中,置于 125 °C 恒温油浴锅中反应 60 min.反应结束后迅速置于冰水中,冷却至室温后过滤,储藏备用.按上述方法依次在 0.002 mol/L, 0.005 mol/L, 0.008 mol/L, 0.010 mol/L, 0.040 mol/L, 0.070 mol/L, 0.100 mol/L 的 NaCl, KCl, MgCl₂, CaCl₂, ZnCl₂, CuCl₂, FeCl₃ 和 FeCl₂ 溶液条件下制备 MRPs,储藏备用.

1.2.2 MRPs 吸光度的测定 MRPs 褐变程度的测定参考 F. J. Morales 等^[10]的方法. MRPs 用蒸馏水稀释 50 倍后,用紫外可见分光光度计在 420 nm 处测定样品的吸光度,用吸光度的变化来衡量 MRPs 的褐变程度.

1.2.3 MRPs ·OH 清除率的测定 MRPs ·OH 清除率的测定参考项惠丹等^[11]的方法,取 1 mL 2.5 mmol/L 邻二氮菲溶液于试管中,依次加入 2 mL 磷酸盐缓冲液(pH = 7.4)和 1 mL 蒸馏水,混匀后加入 1 mL 2.5 mmol/L 硫酸亚铁水溶液,混匀后加入 1 mL 20 mmol/L 过氧化氢溶液,混匀后放入恒温水浴锅内,37 °C 水浴反应 60 min,最后用分光光度计在 536 nm 处测定其吸光度,所得的数据为损伤管的吸光度,记为 $A_{\text{损}}$.未损伤管是以 1 mL 蒸馏水代替损伤管中的过氧化氢溶液,操作方法同损伤管,同样在 536 nm 处测定其吸光度,记为未损伤管的吸光度 $A_{\text{未}}$.样品管是以 1 mL 样品代替损伤管中的 1 mL 蒸馏水,操作方法同损伤管,同样在 536 nm 处测定样品管的吸光度,记为 $A_{\text{样}}$.样品对 ·OH 的清除率计算公式如下:

$$\text{清除率} = \frac{A_{\text{样}} - A_{\text{损}}}{A_{\text{未}} - A_{\text{损}}} \times 100\%$$

1.2.4 MRPs 总还原能力的测定 MRPs 总还原能力的测定参考 H. J. D. Dorman 等^[12]的方法.取 1 mL 上述制备好的样液于具塞试管中,加入 2.5 mL 0.2 mol/L (pH = 6.6) 的磷酸盐缓冲液和 2.5 mL 1% 的铁氰化钾溶液,混合均匀后于 50 °C 反应 20 min,结束后放入冰水中冷却至室温,再加入 2.5 mL 10% 的三氯乙酸溶液,混匀,3000 r/min 离心 10 min.取上清液 2.5 mL,加入 2.5 mL 蒸馏水和 1 mL 0.1% 的三氯化铁溶液,混合均匀,静置 10 min 后,在 700 nm 处测定其吸光度,所得吸光度越大,说明样品的总还原能力越强.

1.3 统计方法

测定结果采用 OriginPro 7.0 和 SPSS 软件进行处理.

2 结果与讨论

2.1 金属离子对 MRPs ·OH 清除率的影响

2.1.1 一价金属离子的影响 图 1 为 MRPs ·OH 清除率随一价金属离子浓度变化曲线(本实验金属离子浓度取值范围较广,为便于曲线绘制,本文图片中横轴标值点与数值对应关系仅为示意).从图 1 中可以看出,Na⁺ 和 K⁺ 对 MRPs ·OH 的清除能力影响不显著,在对照组的 ·OH 清除率附近来回波动,可以认为 Na⁺ 和 K⁺ 对 MRPs 抗氧化活性影响不大,这同吴惠玲等^[13]的研究结果是一致的.

2.1.2 多价金属离子的影响 图 2 为 MRPs ·OH 清除率随多价金属离子浓度的变化曲线.从图 2 中可以看出,Fe²⁺ 和 Cu²⁺ 会降低 MRPs ·OH 自由基的清除能力,也就是说,它们会显著降低 MRPs 的抗氧化能力($P < 0.05$).当 Fe²⁺ 和 Cu²⁺ 的浓度高于 0.008 mol/L 时,对 MRPs 抗氧化能力的抑制作用明显增强.而 Mg²⁺, Ca²⁺ 和 Zn²⁺ 对 MRPs ·OH 清除能力的影响不显著.

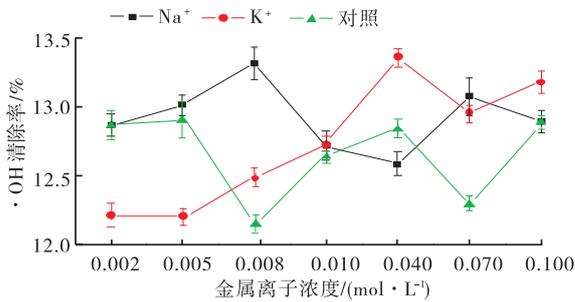


图1 MRP's ·OH 清除率随一价金属离子浓度的变化曲线

Fig. 1 The change of MRP's ·OH scavenging activity along with monovalent metal ions concentration

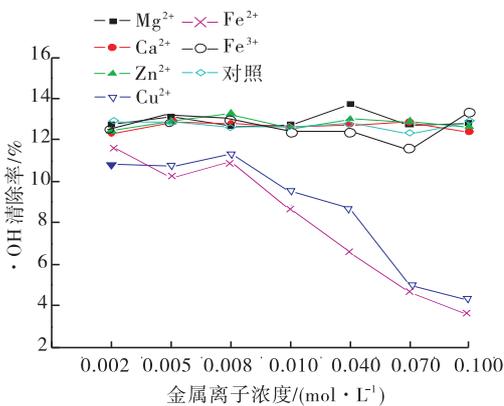


图2 MRP's ·OH 清除率随多价金属离子浓度的变化曲线

Fig. 2 The change of MRP's ·OH scavenging activity along with divalent metal ions concentration

通过对比可以发现,Fe³⁺对·OH清除能力影响不明显.这说明不同的金属离子对MRPs抗氧化能力影响不同,在所有实验的离子中,Fe²⁺和Cu²⁺对MRPs·OH清除率影响最显著.MRPs在发挥抗氧化作用时,可以作为金属螯合剂,能够螯合Cu²⁺和Fe²⁺等金属离子,并且不同种类的糖和氨基酸反应生成的产物与不同金属离子的螯合性能也不相同.所以MRPs具有较强的·OH清除能力,这很可能与其螯合金属离子有关.

2.1.3 多价金属离子浓度的影响 从图2中可以看出,随着离子浓度的逐渐增大,Cu²⁺和

Fe²⁺对MRPs·OH清除率的影响逐渐增大,也就是说,Cu²⁺和Fe²⁺对MRPs抗氧化能力呈显著的负相关关系,在低浓度(0.002~0.010 mol/L)范围内有影响;大于0.010 mol/L时,对MRPs抗氧化能力的影响显著(P<0.05).这是因为低浓度时,其离子被MRPs螯合,抑制了氧化产生自由基的前提条件,所以·OH清除率变化不大;当浓度增大时,MRPs螯合了部分离子后,还有多余的离子促发自由基链式反应,因而总体表现为·OH清除率的下降.

2.2 金属离子对MRPs总还原能力的影响

2.2.1 一价金属离子的影响 图3为MRPs总还原能力随一价金属离子浓度的变化曲线.从图3可以看出,Na⁺,K⁺对MRPs的总还原能力与对照组比较没有显著影响,所以一价金属离子对美拉德反应的总还原能力可以忽略不计.

2.2.2 多价金属离子的影响 图4为MRPs总还原能力随多价金属离子浓度的变化曲线.从图4可以看出,Cu²⁺和Fe³⁺可以显著地降低MRPs的总还原能力.其他的二价金属离子如Mg²⁺,Ca²⁺,Zn²⁺和Fe²⁺在低浓度(<0.010 mol/L)时对MRPs的总还原能力的影响

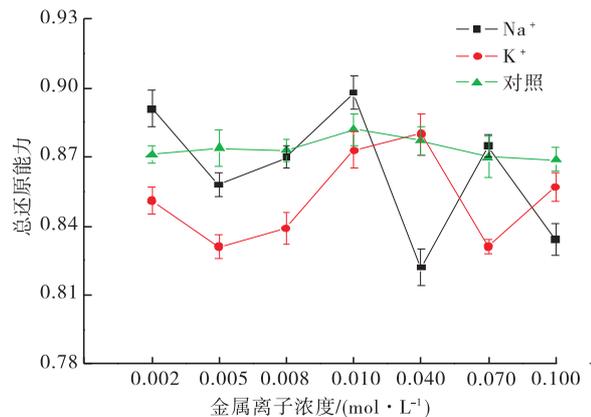


图3 MRP's 总还原能力随一价金属离子浓度的变化曲线

Fig. 3 The change of MRP's reducing power along with monovalent metal ions concentration

不显著. 综上可知, 在实验金属离子中, Na^+ 和 K^+ 对 MRP 的总还原能力影响不显著, 而 Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 对 MRP 的总还原能力影响显著 ($P < 0.05$), 这可能与金属离子参与螯合作用有关.

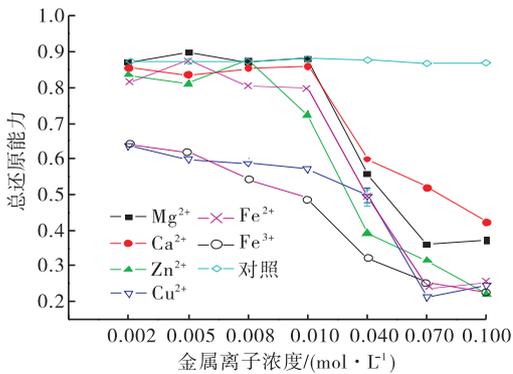


图4 MRP 还原能力随多价金属离子浓度的变化曲线

Fig. 4 The change of MRP's reducing power along with metal ions concentration

2.2.3 多价金属离子浓度的影响 从图4可以看出, MRP 的总还原能力都是随着离子浓度的升高而逐渐降低. 当 Fe^{2+} 浓度在 $0.002 \sim 0.010 \text{ mol/L}$ 时, 对 MRP 的总还原能力影响不显著; 浓度在 $0.010 \sim 0.070 \text{ mol/L}$ 范围时, MRP 的总还原能力急剧下降, 且影响显著 ($P < 0.05$); 随着浓度的继续增大, 总还原能力趋于稳定. 而 Cu^{2+} 和 Fe^{3+} 在浓度为 0.002 mol/L 之间时对反应产物的总还原能力就有较显著的影响 ($P < 0.05$), 离子浓度在 $0.002 \sim 0.070 \text{ mol/L}$ 范围时, MRP 的总还原能力急剧下降. 在浓度为 0.070 mol/L 时, 这3种离子对 MRP 的总还原能力影响最大, 离子浓度在 $0.070 \sim 0.100 \text{ mol/L}$ 范围时, 对 MRP 总还原能力的影响趋于稳定. 也就是说, 随着离子浓度的增加, 其对 $\cdot\text{OH}$ 的清除能力下降, 即总还原能力下降.

2.3 金属离子对吸光度的影响

图5是金属离子浓度对美拉德反应褐变程

度的影响. 从图5中可以看出, 随着离子浓度的变化, MRP 的吸光度也发生明显变化. 当 Fe^{2+} 浓度小于 0.050 mol/L 时, 能够促进美拉德反应的发生; 浓度在 $0.050 \sim 0.100 \text{ mol/L}$ 范围时, 又开始抑制美拉德反应的发生, 并且当浓度在 0.070 mol/L 附近时, 这种抑制作用最强. 而 Cu^{2+} 和 Fe^{3+} 在浓度小于 0.030 mol/L 时能够促进美拉德反应的进行, Cu^{2+} 和 Fe^{3+} 分别在浓度处于 $0.030 \sim 0.100 \text{ mol/L}$ 和 $0.030 \sim 0.900 \text{ mol/L}$ 之间时会抑制反应的发生, 而 Fe^{3+} 浓度在 0.100 mol/L 附近时, 又开始对美拉德反应产生促进作用. 另外美拉德反应的褐变程度与 MRP $\cdot\text{OH}$ 清除率和总还原能力在离子浓度为 0.070 mol/L 达到最小时是一致的, 表明了褐变程度与 MRP 的抗氧化活性呈显著的相关性.

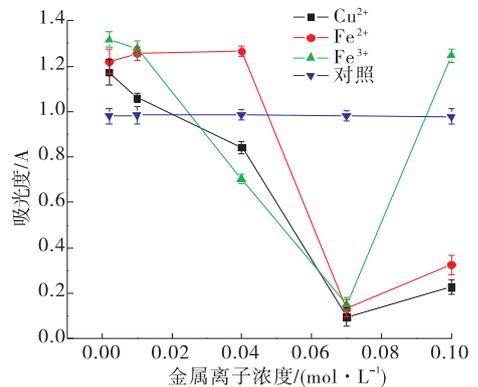


图5 美拉德反应的吸光度随金属离子浓度的变化曲线

Fig. 5 The change of Maillard reaction absorbance along with metal ions concentration

3 结论

本文以鲫鱼蛋白-D-木糖 MRP $\cdot\text{OH}$ 清除率、总还原能力和吸光度为考察指标, 研究了不同类型和浓度的金属离子对 MRP 抗氧化活性的影响. 结果表明: 一价金属离子对 MRP 的抗氧化能力无影响. 从理论上对结果进行分析

可以判断出:一价金属离子不会引发链式反应的进行;二价金属离子和 Fe^{3+} 对 MRP 抗氧化能力有显著影响,所以二价金属离子和 Fe^{3+} 会诱导自由基链式反应,使底物的氧化速率加快,体现在 MRP 的抗氧化能力逐渐减弱.所以,使用 MRP 作为抗氧化剂时应避免二价金属离子和 Fe^{3+} 的引入,以提高天然抗氧化剂 MRP 的抗氧化能力.

参考文献:

- [1] 张晓鸣. 食品风味化学[M]. 北京:中国轻工业出版社,2009.
- [2] DAMODDARAN S, PARKIN K L, FENNEMA O R. 食品化学[M]. 江波,杨瑞金,译. 北京:中国轻工业出版社,2013:803-810.
- [3] HWANGA I G, KIMA H Y, WOOB K S. Biological activities of Maillard reaction products (MRPs) in a sugar-amino acid model system [J]. Food Chemistry, 2011, 126(1):221.
- [4] VHANDANI L N, WYK J V. Antioxidant activity of Maillard reaction products (MRPs) derived from fructose-lysine and ribose-lysine model systems[J]. Food Chemistry, 2013, 137(1/4):92.
- [5] YADAV S, CHANDRA R. Effect of heavy metals and phenol on bacterial decolourisation and COD reduction of sucrose-aspartic acid Maillard product[J]. Journal of Environmental Sciences, 2013, 25(1):172.
- [6] BENJAKUL S, LERTITTIKUL W, BAUER F. Antioxidant activity of Maillard reaction products from a porcine plasma protein-sugar model system[J]. Food Chemistry, 2005, 93(2):189.
- [7] 肖军霞,黄国清,裴晓惠,等. 不同模式体系美拉德反应程度及抗氧化活性比较研究[J]. 食品科技, 2011, 32(32):52.
- [8] RAMONAITYTE D T, KERŠIENE M, ADAMS A, et al. The interaction of metal ions with Maillard reaction products in a lactose-glycine model system[J]. Food Research International, 2009, 42(3):331.
- [9] JAEGER H, JANOSITZ A, KNORR D. The Maillard reaction and its control during food processing: The potential of emerging technologies[J]. Pathologie Biologie, 2010(58):207.
- [10] MORALES F J, JIMENEZ-PEREZ S. Free radical scavenging capacity of Maillard reaction products as related to colour and fluorescence [J]. Food Chemistry, 2001, 72(1):119.
- [11] 项惠丹,许时婴,王璋. 蛋白质与还原糖美拉德反应产物的抗氧化活性[J]. 食品科学, 2008, 29(7):52.
- [12] DORMAN H J D, KOSAR M, KAHLOS K, et al. Antioxidant properties and composition of aqueous extracts from mentha species, hybrids, varieties and cultivars [J]. Agricultural and Food Chemistry, 2003, 51(16):4563.
- [13] 吴惠玲,王志强,韩春,等. 影响美拉德反应的几种因素研究[J]. 现代食品科技, 2010, 26(5):441.



引用格式:郭霄旭,姜启兴,陈晓东,等. 鳗鲡与泥鳅营养成分分析[J]. 轻工学报,2016,32(1): -.

中图分类号:TS254 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2017.1.003

文章编号:2096-1553(2017)01-0013-08

鳗鲡与泥鳅营养成分分析

Nutritional component analysis between

Paracobitis anguilloide and *Misgurnus anguillicaudatu*

郭霄旭¹,姜启兴¹,陈晓东²,许艳顺¹,于沛沛¹,夏文水¹

GUO Xiao-xu¹, JIANG Qi-xing¹, CHEN Xiao-dong², XU Yan-shun¹, YU Pei-pei¹,
XIA Wen-shui¹

1. 江南大学 食品学院,江苏 无锡 214122;

2. 嘉兴三洋现代农业科技有限公司,浙江 嘉兴 314300

1. School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China;

2. Jiaying Sanyang Modern Agricultural Science and Technology Co., Ltd., Jiaying 314300, China

摘要:对鳗鲡和泥鳅营养成分进行比较分析,结果表明:1)与肌肉相比,鳗鲡和泥鳅皮中水分含量显著降低(-13.03%, $P < 0.05$; -10.30%, $P < 0.05$),但蛋白含量明显增加(+54.22%, $P < 0.05$; +9.60%, $P < 0.05$),且两种鳅类之间差异显著($P < 0.05$).2)鳗鲡和泥鳅皮中胶原蛋白含量显著高于肌肉,其均值分别为61.76 mg/g和5.75 mg/g.3)两种鳅类氨基酸组成无明显差异.鳗鲡和泥鳅肌肉中第一限制性氨基酸均为缬氨酸,而皮中第一限制性氨基酸分别为苏氨酸和蛋氨酸+胱氨酸.4)鳗鲡和泥鳅肌肉中的脂肪含量显著高于皮中脂肪含量($P < 0.05$),且两种鳅类之间差异显著($P < 0.05$).5)鳗鲡和泥鳅肌肉中多不饱和脂肪酸,相对含量均显著高于皮中脂肪含量.6)鳗鲡和泥鳅肌肉中矿质含量最高的是K,分别达到2 687.36 mg/kg和1 750.49 mg/kg,而鳗鲡和泥鳅皮则富含Ca,分别高达4 091.83 mg/kg和5 948.43 mg/kg.

关键词:

鳗鲡;泥鳅;营养成分

Key words:

Paracobitis anguilloide; *Misgurnus anguillicaudatu*; nutritional component

收稿日期:2016-11-08

基金项目:江苏省食品安全与质量控制协同创新中心项目

作者简介:郭霄旭(1990—),女,河南省周口市人,江南大学硕士研究生,主要研究方向为泥鳅即食产品加工.

通信作者:姜启兴(1977—),男,山东省龙口市人,江南大学副教授,博士,主要研究方向为食品加工与保藏.

Abstract: The nutritional composition between *Paracobitis anguilloides* and *Misgurnus anguillicaudatus* was compared. The results showed that the skin of *Paracobitis anguilloides* and *Misgurnus anguillicaudatus* contained lower water contents (-13.03% , $P < 0.05$; -10.30% , $P < 0.05$) but higher protein contents (+54.22% , $P < 0.05$; +9.60% , $P < 0.05$) when compared with those in muscle. Moreover, the skin of both *Paracobitis anguilloides* and *Misgurnus anguillicaudatus* possessed abundant levels of collagen when compared with those in muscle (61.76 mg/g vs. 5.75 mg/g). No evident differences in amino acid composition were obtained between *Paracobitis anguilloides* and *Misgurnus anguillicaudatus*. In addition, the first limiting amino acids in muscle of *Paracobitis anguilloides* and *Misgurnus anguillicaudatus* were valine, while the first limiting amino acids in skin were threonine and methionine + cystine, respectively. Higher contents of total fat and polyunsaturated fatty acids were found in muscle of *Paracobitis anguilloides* and *Misgurnus anguillicaudatus* than those in skin ($P < 0.05$), revealing significant differences between *Paracobitis anguilloides* and *Misgurnus anguillicaudatus* ($P < 0.05$). As for the minerals, the muscle of *Paracobitis anguilloides* and *Misgurnus anguillicaudatus* enriched in potassium, 2 687.36 mg/kg and 1 750.49 mg/kg, respectively. Nevertheless, the skins had abundant contents of calcium, up to 4 091.83 and 5 948.43 mg/kg, respectively.

0 引言

泥鳅属于鲤形目鳅科,在我国分布广泛,其肉质细嫩鲜美,营养丰富.传统中医学认为,泥鳅具有滋阴清热、补脾益气、去湿、兴阳等功效,常被誉为“水中人参”.目前,泥鳅的市场需求量逐年增加,但由于生态破坏和环境污染等原因,野生泥鳅的产量不断下降,而这一现状也驱动泥鳅养殖业不断扩大^[1].据《2013 中国渔业统计年鉴》数据显示,2012 年国内泥鳅养殖产量高达 29.39×10^4 t,主要集中在江西、江苏、湖北、安徽等地,并在此后 3 年分别以 9.39% , 6.73% 和 6.72% 的增长率逐年增长.

鳊鳅属鲤形目鳅科副泥鳅属,为大鳞副鳊鳅的一种,是我国近年来引进的一个鳅科新品种.鳊鳅个体大,长势快,3 cm 左右稚鱼经过 3 个月人工养殖后,体重可达 50 g 以上,体长达 15 ~ 20 cm,是泥鳅的 3 ~ 4 倍,被誉为“鳅中之王”.由于鳊鳅具有出肉率高、口感好、营养价值高等特点,在东亚地区(如中、日、韩等国家)的认可度和需求量日益增加^[2].因此,我国在鳊鳅的养殖繁殖等方面进行了大量的研究^[3-4],而对鳊鳅营养特性的研究仍存在不足.目前,国

内外学者对于大鳞副鳊鳅的营养成分已有一些研究报道,如赵振山等^[5]对泥鳅和大鳞副泥鳅营养成分进行了分析比较;朱红元等^[6]对泥鳅与大鳞副泥鳅区分方法及营养成分进行了比较分析;印杰等^[7]对四倍体、二倍体和大鳞副泥鳅的营养成分进行了分析比较;黄菊等^[8]对真泥鳅、本地大鳞副鳊鳅和台湾大鳞副鳊鳅的生长性能及营养成分进行了比较.然而,现有研究主要集中在对泥鳅和大鳞副鳊鳅肌肉中营养成分的剖析,对于皮、骨等的分析相对较少,且针对鳊鳅的研究仍存在空白.

鉴于此,本研究拟从加工与综合利用的角度出发,对鳊鳅和泥鳅的型体指标,肌肉和皮的营养成分等进行多层次分析比较,以期对鳊鳅的营养构成进行较为全面的评价,为泥鳅产品的加工与综合利用提供基础数据和理论支持.

1 材料与amp;方法

1.1 材料与试剂

鳊鳅,10 条,体重约为 46 g/条,体长 15 ~ 20 cm;泥鳅,15 条,体重约为 12 g/条,体长 7 ~ 12 cm,均购自无锡天鹏海鲜市场.宰杀、去头,去内脏,去皮后切碎备用.

浓硫酸、盐酸、硝酸、氢氧化钠等试剂均为分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

EL3002 精密电子天平,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司产;101-3-BS 电热恒温鼓风干燥箱,上海跃进医疗器械厂产;Agilent1100 氨基酸自动分析仪,美国安捷伦科技有限公司产;Specter AA 220 石墨炉原子吸收仪、Varian-Cary 50 紫外分光光度计,美国瓦里安(中国)有限公司产;Finigan Trace 气质联用仪,美国 Finigan 公司产。

1.3 方法

1.3.1 形体指标的测定 对两种鳊类体长进行测量时,略去尾鳍。去头去内脏后,将骨、肌肉、皮分开,分别测定重量。

1.3.2 基本成分测定 水分含量测量参照 GB 5009.3—2010《食品中水分的测定》,采用 105℃ 恒质量法;粗蛋白质含量测定参照 GB/T 5009.5—2010《食品中蛋白质的测定》,采用凯氏定氮法;粗脂肪含量测定参照 GB/T 5009.6—2008《食品中脂肪的测定》,采用索氏抽提法;总灰分含量测定参照 GB/T 5009.4—2010《食品中灰分的测定》,采用 550℃ 灼烧法。分别测定 3 次,取平均值。

1.3.3 氨基酸分析及营养评价 样品准备:分别取 10 条鳊鱼和泥鳅,将肌肉和皮切碎混匀,准确称取 120 mg 样品于 20 mL 水解瓶中,加入 8 mL 6 mol/L 盐酸溶液,封口,置于 120℃ 恒温箱中水解 22 h。在水解瓶中加入 4.8 mL 10 mol/L 氢氧化钠溶液,定容至 25 mL,过滤取 1 mL 上清,置于离心机 10 000 r/min 离心 10 min,取 200 μL 上清液用于色谱分析。

色谱条件:采用 Agilent 1100 氨基酸自动分析仪,C18 柱(4.0 mm × 125 mm),柱温 40℃,缓冲液流速 1.0 mL/min。流动相:A 为 20 mmol/L 醋酸钠;B 为 V(20 mmol/L 醋酸钠)

:V(甲醇):V(乙腈)=1:2:2。紫外检测波长 338 nm。

氨基酸评分 AAS(amino acid score)、化学评分 CS(chemical score)和必需氨基酸指数 EAAI(essential amino acid index)按照以下公式计算^[9-10]。

$$AAS =$$

$$\frac{\text{样品中某种氨基酸含量}}{\text{WHO/FAO 模式谱中对应氨基酸含量}}$$

$$CS = \frac{\text{样品中某种氨基酸含量}}{\text{鸡蛋蛋白质中某种氨基酸含量}}$$

$$EAAI =$$

$$\left(\frac{\text{赖氨酸}^t}{\text{赖氨酸}^s} \times \frac{\text{亮氨酸}^t}{\text{亮氨酸}^s} \times \dots \times \frac{\text{缬氨酸}^t}{\text{缬氨酸}^s} \right)^{\frac{1}{n}} \times 100$$

式中,t 为试验样品的必需氨基酸含量(干基)/%;s 为全鸡蛋蛋白质的必需氨基酸含量(干基)/%;n 为比较样的必需氨基酸个数。

1.3.4 胶原蛋白含量测定 参照 GB/T 9695.23—2008《肉与肉制品羟脯氨酸含量测定》,用羟脯氨酸做标准曲线,计算出水解的样品中羟脯氨酸浓度,乘以羟脯氨酸与胶质量的转换系数 9.75 即为鱼肉胶原蛋白的含量^[11]。分别测定 3 次,取平均值。

1.3.5 脂肪酸组成的测定 分别从 10 条鳊鱼和泥鳅的混合样品中取出部分,用 30~60℃ 混石油醚常温提取 2 h,旋蒸去除石油醚,然后参照 GB/T 17376—2008《动植物油脂脂肪酸甲酯制备》,将所得脂肪酸进行甲酯化。采用岛津 GC-2010 气相色谱仪测定。柱温 220.0℃,FID 温度 250℃,进样量 0.5 μL,空气流速 360 mL/min,氢气流速 30 mL/min^[12]。

1.3.6 矿质元素的测定 样品的制备同 1.3.3。As 和 Pb,采用石墨炉原子吸收仪测定;Ca, Mg, K, Na, Fe, Zn, Mn, Cu 等,采用火焰原子吸收法测定。

1.4 数据分析

采用 SPSS 软件进行方差和显著性分析,检

验方法采用 Duncan 分析, 显著性水平 $P < 0.05$, 数据采用 $\bar{x} \pm s$ 表示。

2 结果与分析

2.1 鳗鳅与泥鳅形体指标特性

鳗鳅与泥鳅形体特征见表 1。从表 1 可知, 鳗鳅体型较大, 长达 19.27 cm, 体重高达 46.92 g, 其身体呈扁圆柱形, 相对较粗, 出肉率高达 53.7%。而泥鳅体型较小, 长度为 10.93 cm, 体重为 12.42 g, 其身体呈圆柱形, 比表面积小, 出肉率较低, 约为 38.39%。

表 1 鳗鳅与泥鳅形体特征

Table 1 The body characteristics of *Paracoptis anguillioides* and *Misgurnus*

		<i>anguillicaudatus</i>		$(\bar{x} \pm s, n = 10)$	
品种	长度/cm	质量/g	肌肉占体重 比例/%	皮占体重 比例/%	
鳗鳅	19.27 ± 2.90 ^a	46.92 ± 2.90 ^a	53.70 ± 2.01 ^a	10.22 ± 2.01 ^b	
泥鳅	10.93 ± 2.01 ^b	12.42 ± 2.01 ^b	38.39 ± 2.09 ^b	16.34 ± 2.09 ^a	

注: 表中同列不同字母表示差异显著 ($P < 0.05$)。

2.2 鳗鳅与泥鳅基本成分分析

鳗鳅与泥鳅基本成分和胶原蛋白含量见表 2。由表 2 可知, 两种鳅类肌肉和皮中均含有较高的水分, 整体而言, 鳗鳅中水分含量低于泥鳅, 且两种鳅类肌肉中水分含量均高于皮中水分含量, 肌肉中水分含量分别为 75.45% 和 80.41%, 皮中水分含量分别为 65.62% 和 72.13%。两种鳅类粗蛋白含量均较高, 皮中蛋白质含量均高于肌肉中蛋白质含量, 鳗鳅和泥

鳅皮中粗蛋白含量分别为 21.93% 和 20.10%, 肌肉中粗蛋白含量分别为 14.22% 和 18.34%。鳗鳅中粗脂肪含量显著高于泥鳅, 分别为 8.43% 和 2.48%, 其中肌肉中粗脂肪含量则高于相应皮中脂肪含量。此外, 鳗鳅与泥鳅皮中的胶原蛋白含量显著高于肌肉中胶原蛋白含量, 其均值分别为 61.76 mg/g 和 5.75 mg/g。两种鳅类之间胶原蛋白含量无显著差异。但由于泥鳅体型小, 比表面积大, 皮占体重的比例较大, 因此胶原蛋白在泥鳅中的相对含量高于鳗鳅, 可以作为工业上提取胶原蛋白的原料。

2.3 鳗鳅与泥鳅中氨基酸组成及营养分析

鳗鳅和泥鳅中蛋白质含量均较高, 蛋白质中氨基酸的组成是否均衡是衡量蛋白质营养价值的重要依据。鳗鳅和泥鳅的氨基酸组成见表 3。由表 3 可知, 两种鳅类氨基酸总量无明显差异, 肌肉中谷氨酸相对含量最高, 而皮中甘氨酸含量相对丰富。两种鳅类皮中必需氨基酸含量都低于相应肌肉中必需氨基酸含量, 且鳗鳅肌肉和皮中必需氨基酸相对含量均高于泥鳅。

根据 FAO/WHO 公布的氨基酸理想模式, 高质量的蛋白质 EAA/TAA 在 0.4 左右, EAA/NEAA 在 0.6 以上^[13]。由表 3 可知, 鳗鳅和泥鳅肌肉中氨基酸模式均达到这一标准。其中, EAA/TAA 分别为 0.42 和 0.39, EAA/NEAA 分别为 0.72 和 0.63。值得注意的是, 尽管两种鳅类皮中氨基酸总量高于肌肉, 但 EAA/TAA 和 EAA/NEAA 均未达到 FAO/WHO 的理想模式。

表 2 鳗鳅与泥鳅基本成分和胶原蛋白含量

Table 2 The basic component and collagen contents of *Paracoptis anguillioides* and

		<i>Misgurnus anguillioides</i>				$(\bar{x} \pm s, n = 3)$
部位	水分/%	灰分/%	粗蛋白/%	粗脂肪/%	胶原蛋白含量/(mg · g ⁻¹)	
鳗鳅肌肉	75.45 ± 0.10 ^b	1.04 ± 0.09 ^c	14.22 ± 0.02 ^c	8.43 ± 0.08 ^a	5.86 ± 0.01 ^b	
泥鳅肌肉	80.41 ± 0.26 ^a	1.30 ± 0.08 ^b	18.34 ± 0.06 ^b	2.38 ± 0.10 ^c	5.64 ± 0.08 ^b	
鳗鳅皮	65.62 ± 0.03 ^d	1.80 ± 0.10 ^a	21.93 ± 0.04 ^a	7.68 ± 0.06 ^b	62.01 ± 0.04 ^a	
泥鳅皮	72.13 ± 0.05 ^c	1.49 ± 0.11 ^b	20.10 ± 0.08 ^a	0.98 ± 0.02 ^d	61.51 ± 0.75 ^a	

注: 表中同列不同字母表示差异显著 ($P < 0.05$)。

表3 鳊鱼和泥鳅的氨基酸组成

Table 3 The amino acid composition of *Paracoptis anguilloides* and *Misgurnus anguillicaudatus*

氨基酸	鳊鱼肌肉	泥鳅肌肉	鳊鱼皮	泥鳅皮
天冬氨酸(Asp)	8.91	9.25	7.16	7.73
谷氨酸(Glu)	15.98	17.88	10.85	12.92
丝氨酸(Ser)	3.75	3.76	3.10	3.19
组氨酸(His)	2.26	1.74	1.55	1.11
甘氨酸(Gly)	4.08	3.54	17.54	15.86
精氨酸(Arg)	4.46	4.80	7.58	7.82
丙氨酸(Ala)	5.70	5.95	7.81	7.56
酪氨酸(Tyr)	2.26	3.27	1.04	1.39
半胱氨酸(Cys-s)	0.49	0.08	0.92	0.06
脯氨酸(Pro)	2.39	2.90	0.06	8.34
* 缬氨酸(Val)	4.63	4.34	4.65	3.75
* 蛋氨酸(Met)	3.09	3.44	3.65	1.74
* 苯丙氨酸(Phe)	3.48	3.18	4.95	3.20
* 异亮氨酸(Ile)	4.75	3.79	3.68	2.88
* 亮氨酸(Leu)	7.73	7.20	5.45	4.71
* 赖氨酸(Lys)	8.69	7.56	5.75	4.78
* 苏氨酸(Thr)	3.83	4.11	2.43	2.93
必需氨基酸(EAA)	36.21	33.60	30.56	23.99
氨基酸总量(TAA)	86.48	86.79	88.16	89.96
EAA/TAA	0.42	0.39	0.35	0.27
EAA/NEAA	0.72	0.63	0.53	0.36

注: * 为人体必需氨基酸, NEAA 为非必需氨基酸总量。

鳊鱼和泥鳅的必需氨基酸含量见表4。由表4可知,两种鳊鱼类肌肉中必需氨基酸总量均高于 FAO/WHO 标准,但低于鸡蛋蛋白标准,而皮中必需氨基酸含量均低于 FAO/WHO 标准和鸡蛋蛋白标准。这是因为皮中含有大量的胶原蛋白,羟脯氨酸含量相对较高,因此,必须氨基酸含量则相对较低。此外,鳊鱼肌肉和皮中必需氨基酸相对含量均高于泥鳅。

鳊鱼与泥鳅 AAS 和 CS 评分见表5。由表5可知,两种鳊鱼类肌肉中第一限制性氨基酸均为缬氨酸,其 AAS 评分均在 0.87 以上,CS 评分在 0.66 以上。此外,鳊鱼肌肉中第二限制性氨基酸是苯丙氨酸 + 酪氨酸,而泥鳅肌肉中第二限制性氨基酸为异亮氨酸。鳊鱼皮中第一限制性氨基酸是苏氨酸,其 AAS 评分为 0.61,CS 评分为 0.52;泥鳅皮中第一限制性氨基酸是蛋氨

酸 + 胱氨酸,其 AAS 评分为 0.51,CS 评分为 0.29。两种鳊鱼类皮中第二限制性氨基酸均为亮氨酸。总的来看,两种鳊鱼类中,肌肉和皮中 EAAI 按照 WHO/FAO 和 CS 模式计算均大于 97,说明这两种鳊鱼类的肌肉和皮中氨基酸均衡性较好,有较高的营养价值。

表4 鳊鱼和泥鳅的必需氨基酸含量

Table 4 The essential amino acid contents of *Paracoptis anguilloides* and *Misgurnus*

	<i>anguillicaudatus</i>				mg/g
必需氨基酸	鳊鱼肌肉	泥鳅肌肉	鳊鱼皮	泥鳅皮	
Ile	296.84	236.99	229.94	179.74	
Leu	483.43	449.84	340.56	294.63	
Thr	239.10	256.78	151.83	183.37	
Val	289.64	271.03	290.91	234.51	
Met + Cys	223.82	219.95	285.49	112.40	
Phe + Tyr	358.74	402.94	374.24	286.88	
Lys	543.16	472.19	267.04	298.45	
总计	2 434.73	2 309.72	1 940.01	1 589.98	

2.4 鳊鱼与泥鳅的脂肪酸组成分析

鳊鱼和泥鳅的脂肪酸组成见表6。由表6可以看出,两种鳊鱼类脂肪中共检测出 21 种脂肪酸,其中饱和脂肪酸 6 种,单不饱和脂肪酸 4 种,多不饱和脂肪酸 11 种。不同鳊鱼类脂肪酸组成无明显差异,这与文献[14]的研究结果一致。与皮中脂肪酸组成相比,肌肉中饱和脂肪酸和单不饱和脂肪酸含量相对较少,而多不饱和脂肪酸含量较高。不饱和脂肪酸中,油酸和亚油酸相对含量最多。鳊鱼肌肉和皮中亚油酸相对含量无明显差异,而泥鳅肌肉中亚油酸含量则显著高于皮中含量。亚油酸作为人和动物必需的氨基酸,对机体健康具有非常重要的作用,在体内可以使胆固醇酯化,降低胆固醇水平,对糖尿病也有预防作用^[15-16]。有脑部保健作用和降低血糖、保护脑血管、提高记忆力和视力等作用的多不饱和脂肪酸^[17](如 EPA 和 DHA)在泥鳅脂肪中相对含量稍高,但泥鳅中脂肪含量极低,

表5 鳗鳅与泥鳅 AAS 和 CS 评分

Table 5 The AAS and CS of *Paracoptis anguilloides* and *Misgurnus anguillicaudatus*

必需氨基酸	鳗鳅肌肉		泥鳅肌肉		鳗鳅皮		泥鳅皮	
	AAS	CS	AAS	CS	AAS	CS	AAS	CS
Ile	1.19	0.90	0.95*	0.76*	0.92	0.69	0.72	0.54
Leu	1.10	0.91	1.02	0.82	0.77*	0.64*	0.67*	0.55*
Thr	0.96	0.82	1.03	0.86	0.61**	0.52**	0.73	0.63
Val	0.93**	0.66**	0.87**	0.70**	0.94	0.66	0.76	0.53
Met + Cys	1.02	0.58	1.00	0.57	1.30	0.74	0.51**	0.29**
Phe + Tyr	0.94*	0.63*	1.06	0.67	0.98	0.66	0.75	0.51
Lys	1.60	1.23	1.39	0.77	0.79	0.61	0.88	0.68
总计	1.11	0.81	1.05	0.77	0.89	0.65	0.73	0.53
EAAI	97.74	97.44	98.23	97.94	99.29	98.99	97.72	97.42

注: ** 为第一限制性氨基酸, * 为第二限制性氨基酸。

表6 鳗鳅和泥鳅的脂肪酸组成

Table 6 The fatty acid composition of *Paracoptis anguilloides* and *Misgurnus anguillicaudatus* %

脂肪酸	鳗鳅肌肉	泥鳅肌肉	鳗鳅皮	泥鳅皮
C14 : 0	1.02	1.33	1.74	1.87
C15 : 0	0.55	0.30	0.40	1.29
C16 : 0	17.15	19.07	22.98	17.42
C17 : 0	1.20	0.25	0.42	1.59
C18 : 0	5.84	3.65	4.35	5.03
C20 : 0	0.17	0.13	0.24	0.48
饱和脂肪酸	24.73	25.93	30.14	27.68
C16 : 1	6.75	5.61	9.43	16.71
C18 : 1	19.98	24.00	27.52	22.54
C20 : 1	2.89	0.88	1.56	2.66
C22 : 1	0.73	0.38	1.50	—
单不饱和脂肪酸	30.87	30.35	40.01	41.90
C18 : 2	20.05	33.27	21.24	8.60
C18 : 3 _{n-6}	0.62	0.43	0.38	—
C18 : 3 _{n-3}	1.91	3.01	1.75	4.78
C20 : 2	0.90	0.68	0.59	0.77
C20 : 3	1.13	0.68	0.48	0.43
C20 : 4	7.66	0.35	0.52	5.96
C20 : 5 _{n-3}	1.54	0.88	0.93	3.38
C22 : 3	2.03	0.08	0.12	0.94
C22 : 4	0.67	0.09	0.10	0.66
C22 : 5 _{n-3}	2.45	0.86	0.57	2.03
C22 : 6 _{n-3}	4.77	4.09	2.36	2.65
多不饱和脂肪酸	44.41	43.73	29.04	30.19

注: —表示未检出。

中含有较为丰富的不饱和脂肪酸。

2.5 鳗鳅与泥鳅的矿质元素含量分析

鳗鳅与泥鳅的必需矿质元素组成(湿基)和鳗鳅和泥鳅中重金属元素组成(湿基)分别见表7和表8。由表7和表8可知,两种鳅类肌肉中K含量最高,而皮中Ca含量最高,其次是Na, Mg, Zn, Fe和Cu。这些矿质元素对人体的营养与健康有非常重要的生理和病理意义。由于两种鳅类的皮中水分含量均低于肌肉,所以以湿基计,皮中的矿质元素含量普遍高于相对应的肌肉中含量。其中, K⁺参与细胞内的渗透压和体液的酸碱平衡,以及细胞内糖和蛋白质的代谢,而肌肉中糖和蛋白代谢活跃,因此肌肉中K⁺浓度高于相应的皮中。此外,泥鳅中的Cr和鳗鳅中的Cd元素肌肉含量高于对应皮中含量。

泥鳅肌肉与皮中各种矿质元素的含量普遍略高于对应鳗鳅中的含量。由元素生物选择规律可知^[18],由于生存环境和品种差异等原因,泥鳅中矿质元素含量更加丰富,但是由于生长较慢,对环境中重金属的富集也比鳗鳅多,所以重金属含量也比较高。Cr, Pb和Cd的国家限量标准分别为2000 μg/kg, 500 μg/kg和100 μg/kg^[19],两种鳅类的重金属含量都在限量标准以

鳗鳅中脂肪相对含量丰富,所以总体来看,鳗鳅

表7 鳊鱼与泥鳅的必需矿物质元素组成(湿基)

Table 7 The essential mineral contents of *Paracobitis anguilloides* and *Misgurnus anguillicaudatus*

部位	mg/kg							
	Cu	Fe	Zn	Mn	Na	K	Mg	Ca
鳊鱼肌肉	2.06	10.20	15.61	0.14	436.83	2687.36	191.24	1460.83
鳊鱼皮	1.77	16.27	27.00	0.86	763.35	1416.07	253.02	4091.26
泥鳅肌肉	1.30	14.65	19.01	0.57	597.17	1750.49	513.67	1689.28
泥鳅皮	2.55	20.74	50.34	2.72	575.71	1031.46	763.02	5948.43

表8 鳊鱼和泥鳅中重金属元素组成(湿基)

Table 7 The heavy metal contents of *Paracobitis anguilloides* and *Misgurnus*

部位	mg/kg		
	Cr	Pb	Cd
鳊鱼肌肉	49.82	59.25	11.92
鳊鱼皮	168.52	103.35	4.52
泥鳅肌肉	1 040.80	138.25	13.06
泥鳅皮	893.90	374.07	24.88

内。而鳊鱼中含有丰富的矿物质元素的同时,重金属含量较泥鳅也更低。

3 结论

通过对鳊鱼和泥鳅的营养成分进行分析及比较研究,结果发现:

1) 鳊鱼和泥鳅肉蛋白质含量都比较高,分别为 14.22% 和 18.34%; 鳊鱼肉中脂肪含量高于泥鳅,分别为 8.43% 和 2.38%。这导致鳊鱼肉质更加细嫩。

2) 与肌肉相比,皮中水分含量较少,鳊鱼的肉和皮中水分含量分别为 75.45% 和 65.62%,泥鳅对应的含量分别为 80.41% 和 72.13%。

3) 两种鳊鱼中,皮的胶原蛋白含量丰富,含量在 60 mg/g 以上,肉中胶原蛋白含量在 5.7 mg/g 左右,这导致皮中必需氨基酸相对含量稍低于肌肉中必需氨基酸含量。

4) 两种鳊鱼中 EAAI 值均高于 97 分,说明这两种鳊鱼的肌肉和皮中氨基酸均衡性较好。此外,鳊鱼和泥鳅肌肉中第一限制性氨基酸均

为缬氨酸,而皮中第一限制性氨基酸分别是苏氨酸和蛋氨酸 + 胱氨酸。

5) 两种鳊鱼皮中脂肪含量和多不饱和脂肪酸相对含量均显著低于相应肌肉中含量。考虑到泥鳅中脂肪含量较低,因此基于绝对含量计鳊鱼中含有较为丰富的不饱和脂肪酸。

6) 两种鳊鱼皮中矿物质元素和重金属含量相对较高。其中,鳊鱼和泥鳅皮 Ca 含量最高,分别达到 4 091.83 和 5 948.43 mg/kg。鳊鱼和泥鳅肌肉矿物质元素中含量最高的是 K 元素,分别均 2 687.36 mg/kg 和 1 750.49 mg/kg。此外,由于鳊鱼生长快,对环境中的重金属的富集较少。

由研究可得,两种鳊鱼营养成分有所差异,各有特点。应当根据其不同的营养特点对其加以开发利用。在同种鳊鱼中肌肉和皮差异较大,从不同方面满足了人体对营养的需求。

参考文献:

- [1] 张锐昌,蒋秋燕,张应龙. 泥鳅的综合开发利用[J]. 食品与药品,2010,12(5):197.
- [2] KIROS S,AOKI J Y,PARK C B. Annual changes in testicular development and plasma sex steroids in the captive male dojo loach *Misgurnus anguillicaudatus* [J]. Ichthyological Research, 2011,58(58):217.
- [3] 张立坤,李中科,闫保国. 鳊鱼胚胎发育观察[J]. 河北渔业,2015(11):46.
- [4] 康辰香. 2016年河北省台湾鳊鱼人工繁育如火如荼展开[J]. 河北渔业,2016(5):86.
- [5] 赵振山,印杰. 泥鳅和大鳞副泥鳅营养成分分

- 析[J]. 水生态学杂志,1999(2):16.
- [6] 朱红元, 满远星. 泥鳅与大鳞副泥鳅区分方法及营养差异[J]. 水产养殖,2013(3):1.
- [7] 印杰, 熊传喜, 李圣华, 等. 四倍体和二倍体泥鳅及大鳞副泥鳅营养成分分析[J]. 水生态学杂志,2008, 1(6):67.
- [8] 黄菊, 储张杰, 邓尚贵, 等. 三种泥鳅生长性能及营养成分的比较[J]. 浙江海洋学院学报(自然科学版), 2015(1):32.
- [9] World Health Organization. Energy and protein requirements:report of a joint FAO/WHO/UNU expert consultation[M]. WHO, 1991.
- [10] 姜启兴, 吴佳芮, 许艳顺. 鳙鱼不同部位的成分分析及营养评价[J]. 食品科学,2014, 35(5):183.
- [11] 曾名勇, 黄海. 几种鱼类胶原蛋白含量在冻藏过程中的变化[J]. 食品科学,2004,25(2):51.
- [12] JIANG Q, LI S, XU Y. Nutrient compositions and properties of antarctic Krill (*Euphausia superba*) muscle and processing by-products[J]. Journal of Aquatic Food Product Technology, 2015(3):1.
- [13] 陈炳卿. 营养与食品卫生学[M]. 北京:人民卫生出版社,1993.
- [14] GAO J, KOSHIO S, NGUYEN B T. Comparative studies on lipid profiles and amino acid composition of wild and cultured Dojo loach *Misgurnus anguillicaudatus* obtained from southern Japan [J]. Fisheries Science, 2012, 78(6):1331.
- [15] 张春娥, 张惠, 刘楚怡. 亚油酸的研究进展[J]. 粮油加工,2010(5):18.
- [16] 张越华, 曾和平. 脂肪酸在生命过程中的作用研究进展[J]. 中国油脂,2006, 31(12):11.
- [17] 郑秋甫. Omega-3 多不饱和脂肪酸的研究进展[J]. 中华保健医学杂志,2011, 13(5):357.
- [18] 王则民. 元素的生物选择规律[J]. 自然杂志, 1997, 19(1):47.
- [19] 朱文慧, 步营, 于玲. 国内外水产品中重金属限量标准研究[J]. 齐鲁渔业,2010, 27(3):49.



引用格式:丘华,李昊,崔妍妍,等. 响应面法优化非油炸即食牡蛎的微波-热风干燥研究[J]. 轻工学报,2016,32(1): -.

中图分类号:TS205.9 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2017.1.004

文章编号:2096-1553(2017)01-0021-07

响应面法优化非油炸即食牡蛎的微波-热风干燥研究

Optimization of microwave and hot-air drying for non-fried instant oyster by response surface methodology

丘华¹,李昊¹,崔妍妍¹,梁敏²

QIU Hua¹, LI Hao¹, CUI Yan-yan¹, LIANG Min²

1. 广西大学 轻工与食品工程学院,广西 南宁 534000;

2. 南宁职业技术学院 旅游学院,广西 南宁 530008

1. College of Light Industry and Food Engineering, Guangxi University, Nanning 534000, China;

2. Tourism School, Nanning College For Vocational Technology, Nanning 530008, China

关键词:

牡蛎;微波-热风干燥;响应面法

Key words:

oyster; microwave and hot-air drying; response surface methodology

摘要:以近江牡蛎为原料,采用 Box-Behnken Design 和响应面分析,研究微波-热风联合干燥对非油炸即食牡蛎产品感官品质的影响,结果表明:非油炸即食牡蛎所需要的微波-热风干燥的最优工艺参数为微波功率 300 W,微波干燥时间 60 s,热风干燥温度 60 ℃,热风干燥时间 60 min. 在此工艺条件下,即食牡蛎产品色泽明亮,口感软硬适中,有一定嚼劲,外形饱满.

收稿日期:2016-10-20

作者简介:丘华(1965—),女,广西省玉林市人,广西大学副教授,硕士研究生导师,主要研究方向为食品加工安全控制.

Abstract: With *Crassostrea rivulari* as material, response surface methodology based on Box-Behnken design of experiments was used to analyze the effect of the microwave and hot-air drying on the sensory evaluation of non-fried instant oyster. The results showed that the optimal process parameters of microwave and hot-air drying were obtained under condition of microwave drying power 300 W, microwave drying time 60 s, hot-air drying temperature 60 °C and hot-air drying time 60 min. The color, texture and shape of non-fried instant oyster were significantly improved under the optimal process conditions.

0 引言

开发即食水产品可以满足人们对水产品的需求,丰富人们的膳食结构。牡蛎作为一种高蛋白低脂肪的水产品,肉味鲜美,营养丰富,有“海中牛奶”之称。此外,牡蛎中富含维生素及矿物质,特别是富含锌、硒、碘等微量元素(其中含碘量比牛乳高200倍)。作为一种重要的海洋贝类资源,牡蛎盛产于世界各沿海国家。因此,基于其良好的食用价值和经济价值,牡蛎受到人们越来越多的青睐,开发应用前景广阔。早期欧美国家对牡蛎的利用主要以食用为主,而日本除直接食用外,还对牡蛎保健食品进行开发。近年来,随着美国、欧洲、日本等国现代生物技术和食品加工高新技术的飞速发展,以牡蛎为原料的液体型、片剂型和胶囊型功能食品大量出现。我国关于牡蛎产品开发的报道较少,牡蛎产品以生鲜销售为主;牡蛎加工产品以非即食蚝干为主,少量加工为蚝油或其他调味品。因此,牡蛎深加工产品尚未得到应有的开发^[1]。

广西作为我国四大牡蛎产地之一,牡蛎资源丰富,但与国内其他地区牡蛎加工业一样,泛北部湾牡蛎产业加工技术落后、产品附加值很低,此为制约牡蛎养殖产业链延伸与升级的主要瓶颈^[2]。为进一步满足消费者对即食牡蛎产品的需求,提高牡蛎产品附加值,采用科学方法延长牡蛎保质期,已成发展牡蛎产业之关键。市场调查和相关资料显示,目前我国市场尚未出现牡蛎非油炸类即食产品。在即食产品加工过程中,干燥工艺的优化与改进是整个生产工艺

的重点^[3-6]。我国企业常用的干燥方法是热风干燥和微波干燥。传统的热风干燥法应用广泛,设备投资少、适应性强、操作控制简单,但干燥效率低、时间长,对产品的感官品质有不利影响^[7];微波干燥作为近几年来发展迅速的干燥新技术,具有速度快、热效率高、无污染等优点,但受物料外形影响可能会形成尖角效应从而影响产品的品质^[8]。许多学者采用微波-热风组合干燥方式对食品进行干燥,效果良好^[9-11]。但微波-热风联合干燥对即食牡蛎感官品质的影响目前国内外未见相关直接报道,尚在研究、评估中。

因此,本研究拟通过响应面试验研究联合干燥对即食牡蛎产品感官品质等方面的影响,并给出联合干燥最优条件,以期对即食牡蛎产品的开发应用提供理论依据。

1 材料与方 法

1.1 材料

牡蛎购买于钦州海鲜市场,去壳、清洗沥干后待用,选用大小近似的牡蛎原料进行实验。

1.2 仪器与设备

TA-XT plus 物性测定仪,英国 Stable Micro System 公司产;DHG-9146A 型电热恒温鼓风干燥箱,上海精宏实验设备有限公司产;EM-3010EB1 型微波炉,合肥荣事达三洋电器股份有限公司产;CM-3600d 分光测色仪,日本美能达公司产。

1.3 方法

1.3.1 牡蛎初始含水率的测定 取出待用牡蛎样品,按照 GB 5009.3—2010《食品安全国家

标准《食品中水分的测定》中的直接干燥法测定初始含水率,重复实验3次,取平均值。

1.3.2 收缩率的测定 采用浮力法进行体积测定^[12]。

$$\text{收缩率} = \frac{V_0 - V_i}{V_0} \times 100\%$$

式中, V_i 为干燥后的牡蛎体积/mL, V_0 为干燥前的牡蛎体积/mL。

1.3.3 颜色的测定 使用分光测色仪测定样品颜色,颜色测定结果用 L^* , a^* , b^* 表示,对每个样品进行3次平行测定,取平均值。

1.3.4 质构的测定 使用物性测量仪测定产品质构,对每个样品进行3次平行测定,取平均值。

1.3.5 感官评价 根据感官检验中描述分析方法,制定了即食牡蛎产品感官评价标准,并对产品色、香、味和组织质地进行评价(见表1)。具体方法如下:进行3位数字编号,每位品评员有3个统一包装的样品和6个一次性漱口杯。由本专业老师和同学(3位老师,2位男生,2位女生)组成7人品评小组,按感官评价标准进行品评。品评员剥开外包装物,观察其颜色、形状和杂质;品尝其滋味,感受其组织状态;闻其气味,最后求出各位品评员各项得分之均值,即为样品最终得分。

表1 即食牡蛎产品感官评定表

Table 1 Sensory evaluation of instant oyster

项目	产品品质	评价/分
色泽	色泽明亮,有光泽,色泽基本一致、均匀	16—20
	色泽偏暗,有一定光泽,色泽较均匀	12—15
	色泽暗淡,无光泽,色泽不均匀	0—11
口感	口感软硬适中,有一定嚼劲,有牡蛎香味,味鲜美醇厚,甜咸适中,回味浓郁	50—60
	口感偏硬或偏软,有一定牡蛎香味,无异味,味道较鲜美	30—49
	口感差,无牡蛎香味,有异味	0—29
形态	外形饱满,无皱缩,无破损	16—20
	外形较饱满,有轻微皱缩	12—15
	皱缩明显或有破裂	0—11

1.3.6 实验设计 采用 Box - Behnken 设计和响应面分析,以微波-热风联合干燥的3个关键因素(热风干燥时间 A ,微波干燥时间 B ,热风温度 C)为自变量,以即食牡蛎产品感官评价为响应值,对上述3个关键因素进行优化。响应面因素水平见表2。实验设计方案见表3。

表2 响应面因素水平表

Table 2 The factors and levels of response surface methodology

水平	A/min	B/s	$C/^\circ\text{C}$
-1	40	40	50
0	60	60	60
1	80	80	70

表3 实验设计方案表

Table 3 The scheme of experimental design

序号	A	B	C
1	-1	-1	0
2	1	-1	0
3	-1	1	0
4	1	1	0
5	-1	0	-1
6	1	0	-1
7	-1	0	1
8	1	0	1
9	0	-1	-1
10	0	1	-1
11	0	-1	1
12	0	1	1
13	0	0	0
14	0	0	0
15	0	0	0

1.4 数据分析

采用 Excel 和 Minitab 软件进行数据处理,显著性水平 $P < 0.05$,数据采用 $\bar{x} \pm s$ 表示。

2 结果与分析

对表3各实验方案制得即食的牡蛎产品进行感官评价,结果见表4。由表4可知,不同的热风干燥时间、微波干燥时间和热风温度对即食牡蛎色泽、口感和外形均有明显影响。

通过 Minitab 软件对表 4 中感官评价数据进行二次多项式回归拟合得到回归方程^[14]：

$$Y = 87.9667 - 0.95A + 0.3625B - 2.3125C - 5.2333A^2 - 3.9083B^2 - 3.5583C^2 - 1.375AB - 3.875AC - 2.65BC$$

对感官各项指标与总分之间进行单因素方差分析,结果见表 5。

F_1 的临界值 $F(1, 26, 27) = 4.225201$; $F_1 = 2410.601 > 4.225201$,所以各样品之间色泽存在显著性差异。

F_2 的临界值 $F(1, 26, 27) = 4.225201$; $F_2 = 302.8823 > 4.225201$,所以各样品之间口感存在显著性差异。

F_3 的临界值 $F(1, 26, 27) = 4.225201$; $F_3 = 2464.693 > 4.225201$,所以各样品之间外形存在显著性差异。

上述数据说明,即食牡蛎的色泽、口感、外形都对即食牡蛎的感官评价有显著性影响,所以感官评价可以作为 Box-Benhnken 中心组合实验设计的响应值。

表 4 响应面实验设计方案制得即食牡蛎产品感官评价

Table 4 Sensory evaluation of instant oyster obtained by response surface methodology 分

项目	色泽	口感	外形	总分
1	15.6	47.0	15.8	78.4
2	14.6	49.1	14.2	77.9
3	15.1	53.7	13.7	82.5
4	13.5	50.2	13.8	76.5
5	14.6	48.2	15.1	77.9
6	14.8	55.4	14.5	84.7
7	15.7	50.3	15.4	81.4
8	12.7	47.3	13.1	73.1
9	15.7	49.6	15.2	80.5
10	16.3	55.5	14.1	85.9
11	16.1	50.4	13.9	80.4
12	14.1	46.7	13.8	75.2
13	14.7	56.2	16.3	87.2
14	15.5	57.5	15.6	88.6
15	15.7	58.1	14.3	88.1

回归模型方差分析结果见表 6。根据表 6 可以看出,回归方程的 $F = 27.22, P = 0.001 < 0.05$,表明该方程各因素系数合理,可以使用;失拟 $P = 0.219 > 0.100$,则该方程实验拟合较好、误差小,表明使用此模型进行预测分析合理。

表 5 感官指标单因素方差分析结果

Table 5 Oneway analysis of variance for sensory index ($\alpha = 0.05$)

差异源	SS	DF	MS	F 值	P 值	F 临界值
色泽 组间	30942.45	1	30942.45	2410.6	3.62E-27	4.225201
组内	333.74	26	12.84			
总计	31276.19	27				
口感 组间	6053.46	1	6053.46	302.88	7.59E-16	4.225201
组内	519.64	26	19.99			
总计	6573.10	27				
外形 组间	31349.34	1	31349.34	2464.69	2.72E-27	4.225201
组内	330.70	26	12.72			
总计	31680.05	27				

表 6 回归模型方差分析

Table 6 Analysis of variance for the regression model

差异源	DF	SS	MS	F 值	P 值
回归	9	325.06	36.12	27.22	0.001
线性	3	51.05	17.02	12.83	0.009
平方	3	178.29	59.43	44.79	0.000
交互作用	3	95.72	31.91	24.05	0.002
残差误差	5	6.63	1.33		
失拟	3	5.63	1.88	3.73	0.219
纯误差	2	1.01	0.50		
合计	14	331.69			

感官评定估计回归系数见表 7。由表 7 可以看出,热风干燥时间与热风干燥温度交互作用显著 ($P = 0.001 < 0.05$) ,影响感官评价的因素 $C > A > B$,即对感官评价影响的大小依次为热风干燥温度、热风干燥时间和微波干燥时间。

用 Minitab 对各个因素进行响应面分析,结果见图 1—3。

表7 感官评定估计回归系数

Table 7 Sensory evaluation of the estimated regression coefficients

因素	系数	系数标准误差	T 值	P 值
常量	87.966 7	0.665 0	132.273	0.001
A	-0.950 0	0.407 3	-2.333	0.067
B	0.362 5	0.407 3	0.890	0.414
C	-2.312 5	0.407 3	-5.678	0.002
A * A	-5.233 3	0.599 5	-8.730	0.001
B * B	-3.908 3	0.599 5	-6.520	0.001
C * C	-3.558 3	0.599 5	-5.936	0.002
A * B	-1.375 0	0.575 9	-2.387	0.063
A * C	-3.875 0	0.575 9	-6.728	0.001
B * C	-1.650 0	0.575 9	-3.601	0.056

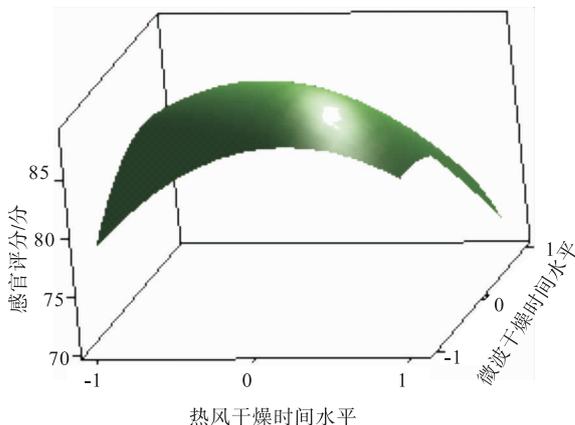


图1 热风干燥时间水平和微波干燥时间水平对感官评价的影响

Fig.1 Effect of the levels of hot-air and microwave drying time on the sensory evaluation

当热风干燥时间为 60 min 时,热风干燥时间与微波干燥时间交互作用对感官评价影响见图 1. 由图 1 可以看出,热风干燥时间与微波干燥时间交互作用不显著($P = 0.063 > 0.05$). 当热风干燥时间一定时,产品感官评定随着微波干燥时间增加而增加,当微波干燥时间达到 60 s 时,产品感官评定达到最高值,随后降低,这是因为过长时间的微波干燥会使产品外形皱缩严重并且色泽暗淡,从而降低感官评定分数.

当微波干燥时间为 60s 时,微波干燥时间

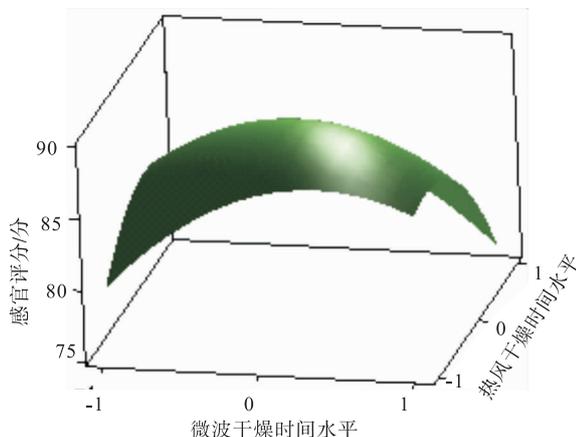


图2 微波干燥时间水平和热风干燥温度水平对感官评价的影响

Fig.2 Effect of the levels of microwave drying time and hot-air drying temperature on the sensory evaluation

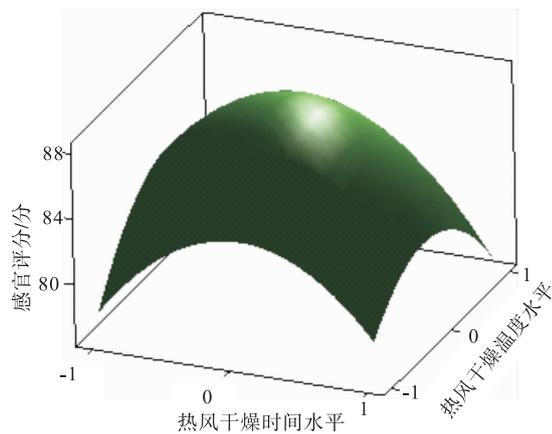


图3 热风干燥时间水平与热风干燥温度水平对感官评价的影响

Fig.3 Effect of the levels of hot-air drying time and hot-air drying temperature on the sensory evaluation

与热风干燥温度交互作用对感官评价影响见图 2. 由图 2 可以看出,微波干燥时间与热风干燥温度交互作用不显著($P = 0.056 > 0.05$). 当微波干燥时间一定时,产品感官评定随着热风干燥温度增加而增加,当热风干燥温度达到 60 ℃ 时,产品感官评价达到最高值,随后降低,过高的热风干燥温度会使产品失水速率增加,使产品质构偏硬从而降低感官评定分数.

当热风干燥时间为 60 min 时,热风干燥时

间与热风干燥温度交互作用感官评价响应面见图3。由图3可以看出,热风干燥时间与微波干燥时间交互作用显著($P = 0.001 < 0.05$),当热风干燥时间一定时,感官评定随着热风干燥温度增加而增加,在热风干燥温度达到 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,感官评定分数达到最高。

根据响应面实验设计得出的结果,以感官评价为响应值,通过计算分析公式可以得到联合干燥的最优干燥工艺为:300 W 微波干燥 60 s, $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热风干燥 60 min. 在此条件下预测感官评价的得分为 88.7 分. 在此干燥工艺下进行 3 组平行实验,结果见表 8,产品感官评价平均得分 88.6 分,与预测值接近,证明模型合理有效. 但由于感官评价主观性因素较大,可能会影响该模型的实践参考价值。

表 8 验证实验

Table 8 The validation experiment 分

组别	色泽	口感	外形	总计
1	15.1 ± 0.2	56.4 ± 0.7	16.8 ± 0.4	88.3 ± 1.3
2	16.4 ± 0.3	57.2 ± 1.1	15.1 ± 0.2	88.7 ± 1.6
3	14.7 ± 0.2	58.2 ± 1.3	15.9 ± 0.3	88.8 ± 1.8

不同干燥方式感官评定表结果见表 9. 由表 9 可以看出,联合干燥感官评定总分和口感评分明显高于其余两种干燥方式在最佳条件下的产品,这是由于热风干燥过程中会表面受热不均匀,从而外形会有皱缩,且产品口感较软;而完全的微波干燥可能会导致边角效应,使产品在不规则的地方焦化,从而口感较硬. 采用先微波后热风的联合干燥方式,是因为先热风后微波干燥,产品表面皱缩明显,易导致产品表面不规则严重,加剧尖角效应导致产品破裂. 而联合干燥则合理地运用了两种不同干燥方式的优点,从而提高了产品的品质。

不同干燥方式下的收缩率见表 10. 由表 10 可以看出,3 种干燥方式中联合干燥和热风干燥的收缩率较低,而微波干燥的收缩率较高. 不

同干燥方式下色差见图 4. 由图 4 可以看出,联合干燥的色差与原料色差最为接近,而热风干燥与微波干燥的色差较暗,与原料色差有显著性差异($P < 0.05$).

表 9 不同干燥方式感官评定表

Table 9 The sensory evaluation under different drying conditions 分

干燥方式	色泽	口感	外形	总分
热风干燥	14.2 ± 0.3	50.7 ± 1.1	13.2 ± 0.2	78.1 ± 1.6
微波干燥	13.1 ± 0.2	51.7 ± 0.7	14.4 ± 0.4	79.2 ± 1.3
联合干燥	15.7 ± 0.4	54.2 ± 0.9	14.5 ± 0.5	82.6 ± 1.8

表 10 不同干燥方式下的收缩率

Table 10 The shrinkage rate under different drying conditions %

干燥方式	联合干燥	热风干燥	微波干燥
收缩率	60.12 ± 0.45^a	62.47 ± 1.05^a	67.54 ± 0.76^b

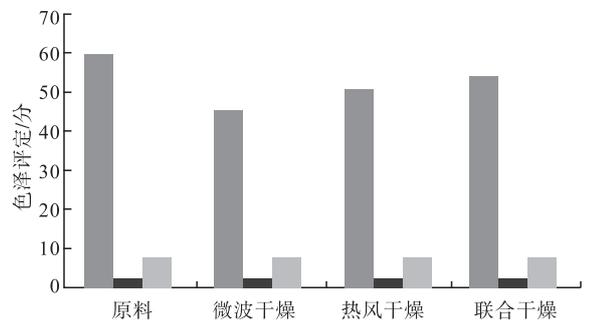


图 4 不同干燥方式下色差

Fig. 4 The chromatic aberration under different drying conditions

3 结论

微波-热风联合干燥比纯热风干燥时间短,且即食牡蛎的色泽、口感及外形明显优于单纯热风干燥和微波干燥. 在微波功率为 300 W,微波干燥时间为 60 s,热风干燥温度为 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$,热风干燥时间为 60 min 的条件下,即食牡蛎产品具有良好的感官品质及收缩率。

参考文献:

- [1] 李坚明,刘坚红. 广西近江牡蛎产业发展现状与对策[J]. 中国水产, 2008(4):82.
- [2] 庞耀珊,谢芝勋,谢丽基,等. 广西牡蛎养殖业的现状与发展对策[J]. 南方农业学报, 2012,43(12):2118.
- [3] 丛海花,薛长湖,孙妍,等. 热泵-热风组合干燥方式对于干制海参品质的改善[J]. 农业工程学报, 2010,26(5):342.
- [4] 庞文燕,王金庆,姚志勇,等. 不同干燥方式对青鱼片鲜度的影响[J]. 广东农业科学, 2013,40(15):124.
- [5] 于静静,毕金峰,丁媛媛. 不同干燥方式对红枣品质特性的影响[J]. 现代食品科技, 2011,27(6):610.
- [6] 赵广河,马振娇,陈振林. 不同干燥方式对甘薯干品质的影响[J]. 江苏调味副食品, 2013(4):17.
- [7] 张国琛,牟晨晓,潘澜澜,等. 热风干燥参数对扇贝柱干燥速度及品质的影响[J]. 大连水产学院学报, 2004,19(1):35.
- [8] DADALI G, KIHICAPAR D, ÖZBEK B. Microwave drying kinetics of Okra[J]. *Drying Technology*, 2007,25(5):917.
- [9] MASKAN M. Kinetics of colour change of kiwifruits during hot air and microwave drying[J]. *Journal of Food Engineering*, 2001,48(2):169.
- [10] YOUSIF A N, SCAMAN C H, DURANCE T D, et al. Flavor volatiles and physical properties of vacuum-microwave and air-dried sweet basil (*Ocimum basilicum* L.)[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1999,47(11):4777.
- [11] CUI Z, XU S, SUN D. Dehydration of garlic slices by combined microwave-vacuum and air drying[J]. *Drying Technology*, 2003,21(7):1173.
- [12] NIAMNUY C, DEVAHASTIN S. Drying kinetics and quality of coconut dried in a fluidized bed dryer[J]. *Journal of Food Engineering*, 2005,66(2):267.
- [13] 陈冠林,胡坤,邓晓婷,等. 响应面法优化紫红肉火龙果果肉色素的提取工艺研究[J]. 广东农业科学, 2012,39(8):90.



引用格式:张峻松,李皓,霍现宽,等.烟草等温吸湿线和净等量吸附热的研究[J].轻工学报,2016,32(1): -.

中图分类号:TS412 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2017.1.005

文章编号:2096-1553(2017)01-0028-07

烟草等温吸湿线和净等量吸附热的研究

Study on the moisture sorption isotherm and net isosteric heat of sorption of tobacco

张峻松¹,李皓¹,霍现宽²,崔凯²,侯鹏娟¹,李强³,马骥²,
李树恒¹,李俊¹

ZHANG Jun-song¹,LI Hao¹,HUO Xian-kuan²,CUI Kai²,HOU Peng-juan¹,
LI Qiang³,MA Ji²,LI Shu-heng¹,LI Jun¹

1. 郑州轻工业学院 食品与生物工程学院,河南 郑州 450001;
 2. 中国烟草总公司 郑州烟草研究院,河南 郑州 450001;
 3. 红云红河烟草(集团)有限责任公司 红河卷烟厂,云南 弥勒 652300
1. College of Food and Bioengineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;
2. Zhengzhou Tobacco Research Institute of CNTC, Zhengzhou 450001, China;
3. Honghe Cigarette Factory, Hongyun Honghe Tobacco Group Co., Ltd., Mile 652300, China

关键词:

烟草;等温吸湿线;水活度;净等量吸附热

Key words:

tobacco; moisture sorption isotherm; water activity; net isosteric heat of sorption

摘要:以烤烟、再造烟叶、膨胀梗丝、白肋烟、香料烟为对象,研究烟草在吸湿解湿过程中热量的变化规律.采用静态法测定烟草样品不同相对湿度环境下的平衡含水率和水活度,对烟草等温吸湿线、单层水水分含量、净等量吸附热进行相关研究.结果表明:1)GAB模型为拟合烟草等温吸湿线最优模型;2)烟草样品单层水水分含量的变化范围为0.046~0.103 g/g;3)净等量吸附热随着样品含水率的增加而呈降低趋势,在正常烟草含水率条件下,白肋烟、香料烟、烤烟、再造烟叶、膨胀梗丝中水分蒸发时所需的能量依次降低.

收稿日期:2016-06-23

基金项目:国家烟草专卖局资助项目(110201201010)

作者简介:张峻松(1971—),男,河南省项城市人,郑州轻工业学院教授,博士,主要研究方向为烟草化学.

Abstract: The change regularity of heat in adsorption and desorption process of tobacco was investigated, flue-cured tobacco, tobacco sheet, expanded stem, burley tobacco, oriental tobacco as the research objects. With equilibrium water content and water activity with different relative humidity were determined by static sulfuric acid method. The moisture sorption isotherms of tobacco, the water content of the single molecule layer and net isosteric heat of sorption were studied. Results indicated that: 1) GAB isotherm model was the tobacco optimal moisture sorption isotherms; 2) The variation range of single molecular layer water in tobacco samples was 0.046 ~ 0.103 g/g; 3) The net isosteric heat of sorption decreased with the increase of water content. Under the normal water content conditions, burley tobacco, oriental tobacco, flue-cured tobacco, tobacco sheet, expanded stem required for moisture evaporation energy were in descending order.

0 引言

烟草在加工过程中的质量稳定性与水分关系密切,烟草品质的高低不仅与含水率有关,而且与烟草中水分的状态紧密相关^[1]. 相比平衡含水率,水活度可以更好地描述烟草中不同性质水分的束缚程度^[2]. 等温吸湿线和净等量吸附热可以应用在有关烟草吸湿或解湿行为的研究中,为科学评价烟草物理特性和保润性能提供研究思路. 等温吸湿线是反映某一温度下水活度与烟草中水分含量的关系曲线,对探究烟草原料保润性能和烟草制品含水量有重要作用^[3-4]. 烟草中的水分在吸湿或解湿的过程中伴随着热量变化^[5],净等量吸附热是描述烟草中水分被固相物质吸附所处状态的一个重要热力学物理量,烟草原料在失水至低含水率过程中,所需热量是不断变化的^[6]. 确定等温吸湿线最优模型后,结合 Clausius-Clapeyron 方程可以较为简便地计算净等量吸附热^[7-8].

国内关于烟草等温吸湿线和净等量吸附热的相关研究报道较少,本文在实验分析的基础上,研究烟草样品的等温吸湿线,探究烟草样品净等量吸附热和单层水水分含量,以期对烟草中水分迁移行为研究、卷烟加工过程中的水分控制提供一定理论依据.

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

材料:烤烟、再造烟叶、膨胀梗丝、白肋烟和

香料烟等实验样品均由红云红河(集团)有限责任公司技术中心提供.

仪器:DHG-9145A 型电热鼓风干燥箱,上海一恒科技有限公司产;FD-1A-50 冷冻干燥机,北京博医康实验仪器有限公司产;EL204 型电子天平,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司产;QS-2A 实验室烟叶切丝机,郑州嘉德机电科技有限公司产;AQUA-LAB 4TE 水活度测试仪,Aqualabvsa 水分吸附测定仪,美国 Decagon 公司产.

1.2 方法

1.2.1 样品制备方法 实验样品用切丝机切为 (1.00 ± 0.10) mm 烟丝,将烟丝样品置于相对湿度为 $(60 \pm 3)\%$,温度为 $(22 \pm 1)^\circ\text{C}$ 的环境中^[9],平衡 48 h 以上.

1.2.2 平衡含水率、水活度的测试方法 采用静态法测试样品平衡含水率和水活度,准确称取 3 g (精确至 0.0001 g) 烟丝样品于称量瓶中,并分别置于相对湿度约为 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70% 和 80%, 温度 $(22 \pm 1)^\circ\text{C}$ 的硫酸溶液干燥器中,平衡水分 7 d 以上,每个湿度条件下测试 3 次,结果取平均值. 烘箱法^[10] 测定样品干基含水率;同时利用 AQUA-LAB 4TE 型水活度测试仪测定样品水活度.

1.3 等温吸湿模型

选用食品行业中 4 种常用的经验干燥动力学模型,通过对实验数据进行拟合研究,探究适用于烟草水分变化的最优等温吸湿模型.

1) GAB 模型. GAB 模型适用于水活度 a_w 在 0.10 ~ 0.90 范围的食物物料^[11]. GAB 含有温度参数, 是美国农业工程学会推荐的等温吸湿线的标准方程, 表达式如下:

$$M_e = \frac{m_0 C K a_w}{(1 - K a_w) [1 + (C - 1) K a_w]}$$

$$m_0(T) = m_0 \exp \frac{\Delta H}{RT}$$

$$C(T) = C_0 \exp \frac{\Delta H_c}{RT}$$

$$K(T) = K_0 \exp \frac{\Delta H_k}{RT}$$

式中, M_e 为平衡含水率 /%; m_0 为单层水水分含量 / ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$); C, K 为模型能量常数; R 为摩尔气体常数 / [$\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$]; T 为温度 / K; $\Delta H, \Delta H_c, \Delta H_k$ 为热焓变化.

2) BET 模型. BET 模型的应用范围是水活度 $a_w < 0.5$ 的亲水性聚合物^[12], 适用于低水活度范围, 表达式如下:

$$M_e = \frac{m_0 C a_w}{(1 - a_w) [1 + (C - 1) a_w]}$$

3) Smith 模型. Smith 模型主要应用于淀粉和纤维素类的生物材料^[13], 表达式如下:

$$M_e = a + b \ln(1 - a_w)$$

式中, a, b 为模型常数.

4) Kuhn 模型.

$$M_e = k \left(\frac{1}{a_w} \right)^{-2} - b$$

式中, k, b 为模型常数.

拟合优度采用决定系数 (R^2)、平均相对误差 (MRE) 进行评价^[14], 决定系数越接近 1, 平均相对误差越小, 表明预测值越接近实验值, 拟合效果越好.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (M_e - M_p)^2}{\sum_{i=1}^n (M_e - \bar{M}_e)^2}$$

$$MRE = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|M_e - M_p|}{M_e}$$

式中, M_e 为干基平衡含水率实验值 /%, \bar{M}_e 为干基平衡含水率实验值均值 /%, M_p 为干基平衡含水率预测值 /%, n 为实验观测值个数.

1.4 单层水水分含量

在食品水分研究中, 单层水水分含量可以反映具有最高稳定性时的水分含量. 烟草单层水水分含量与烟草物理和化学稳定性密切相关^[15-16], 其值是反映水结合强度的敏感指标, 可以作为烟草控湿研究的重要技术参数. 样品水分含量高于单层水水分含量时, 贮藏过程中更容易发生腐败, 一般样品的单层水水分含量随着温度的升高而下降. 利用 1.3 中等温吸湿模型拟合样品等温吸湿线, 优选后由等温吸湿模型计算出单层水水分含量.

1.5 净等量吸附热的计算方法

净等量吸附热可用来描述吸附位点上水分子与固相作用力的强弱, 通过净等量吸附热可计算出食品干燥脱水过程中克服分子间范德华力所需要的能量^[16]. 在等温吸湿线中水活度是温度和平 衡含水率的函数, 通过 Clausius-Clapeyron 热动力学模型, 由样品的水活度、等温吸湿模型求解净等量吸附热^[17]. 根据等温吸湿模型, 样品在不同温度条件下的水活度, 由 $\ln a_w$ 与 $1/T_k$ 作图求斜率 K , 则在该含水率条件下样品的净等量吸附热为

$$\ln a_w = - \left(\frac{Q_a}{R} \right) \left(\frac{1}{T_k} \right)$$

$$Q_a = - RK$$

式中, Q_a 为净等量吸附热 / ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), T_k 为绝对温度 / K, R 为理想气体常数 / [$\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$].

1.6 数据处理

采用 Origin 9.0 软件绘制烟草样品等温吸湿线, 采用 SPSS 21.0 软件进行数据统计分析.

2 结果与讨论

2.1 等温吸湿线模型拟合结果

在温度为 $(22 \pm 2)^\circ\text{C}$ 、水活度为 $0.2 \sim 0.8$ 的条件下,选取不同类型的烟草样品,绘制烤烟、再造烟叶、膨胀梗丝、白肋烟、香料烟等温吸湿线,并考察GAB模型、BET模型、Smith模型、Kuhn模型等温吸湿线拟合效果,拟合图如图1所示,拟合结果见表1。

由图1和表1可知:在相对湿度 $20\% \sim 80\%$ 范围内,GAB模型 MRE 均值最小, R^2 均值最大,拟合精度高于其他模型,具有较宽的水活度适用范围,说明GAB模型可用于计算烟草样品单层水水分含量。

2.2 单层水水分含量描述性统计

对烤烟、再造烟叶、膨胀梗丝、白肋烟和香料烟5种类型的烟草样品进行单层水水分含量描述性统计,结果见表2。

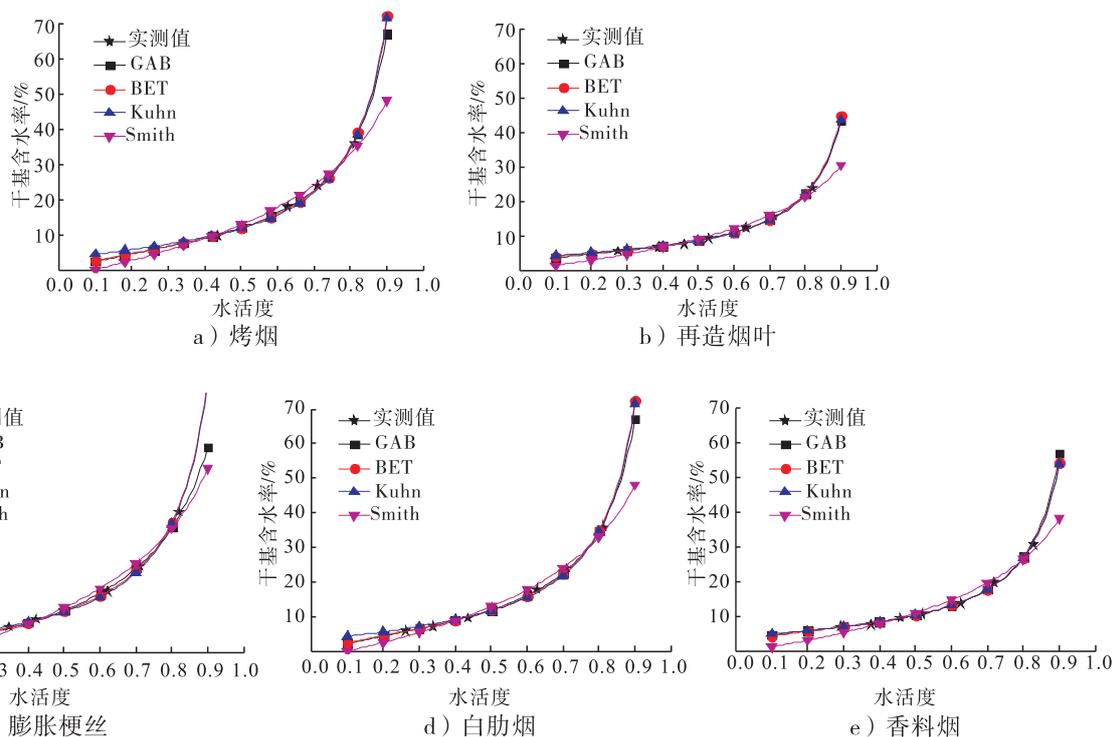


图1 等温吸湿线拟合图

Fig. 1 Moisture sorption isotherm fitting chart

表1 等温吸湿线模型拟合结果

Table 1 Moisture sorption isotherm fitting results

样品	GAB		BET		Kuhn		Smith	
	R^2	$MRE/\%$	R^2	$MRE/\%$	R^2	$MRE/\%$	R^2	$MRE/\%$
烤烟	0.984 5	2.91	0.971 5	3.30	0.969 3	6.02	0.988 5	9.15
再造烟叶	0.977 0	2.31	0.979 1	2.37	0.979 7	2.64	0.976 7	9.03
膨胀梗丝	0.980 0	3.17	0.937 6	3.58	0.969 7	5.35	0.983 0	10.77
白肋烟	0.961 6	3.88	0.981 1	3.62	0.997 4	3.11	0.960 0	14.94
香料烟	0.974 4	2.53	0.959 1	2.49	0.959 7	2.32	0.968 6	10.58
均值	0.975 5	2.96	0.965 7	3.07	0.975 2	3.89	0.975 4	10.89

表2 单层水水分含量统计分析表

Table 2 Monolayer water statistical analysis results

g/g

类型	<i>N</i>	均值	标准差	标准误	均值的95%置信区间	极小值	极大值
烤烟	10	0.079	0.011	0.003	0.072 ~ 0.087	0.057	0.096
再造烟叶	4	0.049	0.003	0.002	0.044 ~ 0.055	0.046	0.053
膨胀梗丝	2	0.099	0.005	0.003	0.056 ~ 0.143	0.096	0.103
白肋烟	8	0.056	0.007	0.002	0.051 ~ 0.062	0.050	0.067
香料烟	2	0.057	0.001	0.001	0.047 ~ 0.067	0.056	0.058
总数	26	0.067	0.017	0.003	0.060 ~ 0.074	0.046	0.103

由表2可知:26个烟草样品的单层水水分含量的变化范围为0.046 ~ 0.103 g/g.从均值来看,单层水水分含量膨胀梗丝最高,为0.099 g/g,再造烟叶最小,为0.049 g/g.单层水水分含量的置信区间:烤烟为0.057 ~ 0.096 g/g;白肋烟为0.050 ~ 0.067 g/g;香料烟为0.056 ~ 0.058 g/g;再造烟叶为0.046 ~ 0.053 g/g;膨胀梗丝为0.096 ~ 0.103 g/g.这表明,不同类型烟草样品中亲水性物质含量差异较大,这些亲水性物质增强了形成氢键的结合水能力,因而造成不用类型烟草样品中单层水水分含量有较大差异^[19].

2.3 净等量吸附热

2.3.1 不同温度等温吸湿线模型的拟合

在25 °C,30 °C,35 °C,40 °C,45 °C条件下,使用Aqualabvsa水分吸附测定仪测定实验样品等温吸湿线,研究烤烟、再造烟叶、膨胀梗丝、白肋烟、香料烟GAB模型拟合情况,结果见表3.

由表3可知:不同温度条件下各烟叶样品拟合MRE均小于5%,说明GAB模型有较好的适用性.烤烟、再造烟叶、白肋烟、香料烟样品的 m_0 基本是随着温度的升高而降低的,但膨胀梗丝样品的 m_0 是随着温度的升高而增加的:在25 °C时,其 $m_0 = 0.054$ g/g;在45 °C时,其 $m_0 = 0.062$ g/g.

不同温度下等温吸湿拟合曲线,见图2.从图2中可以得出,温度对不同类型样品的解湿曲线影响程度有差异,主要是由不同类型样品其内部孔隙结构造成的^[20-21].在水活度为0.1 ~ 0.3范围内,烤烟、香料烟干基含水率受

温度变化影响较大,差异较为明显.在水活度为0.1 ~ 0.9范围内,白肋烟、再造烟叶干基含水率受温度变化影响较大;在水活度为0.4 ~ 0.7范围时,温度对膨胀梗丝样品的干基含水率变

表3 不同温度下GAB模型拟合结果

Table 3 GAB model fitting results at different temperatures

样品名称	温度 /°C	GAB模型参数值			拟合效果	
		$m_0 / (g \cdot g)^{-1}$	<i>C</i>	<i>K</i>	R^2	MRE/%
烤烟	25	0.065	-64.36	1.06	0.948	3.47
	30	0.063	67.82	1.07	0.940	3.68
	35	0.063	21.46	1.07	0.950	3.40
	40	0.063	15.59	1.06	0.815	2.66
	45	0.064	12.20	1.06	0.990	2.57
再造烟叶	25	0.054	-42.17	0.89	0.963	1.13
	30	0.054	-88.54	0.89	0.791	1.23
	35	0.051	-50.86	0.92	0.950	0.80
	40	0.053	-79.74	0.93	0.960	0.97
	45	0.049	90.52	0.95	0.997	1.08
膨胀梗丝	25	0.054	12.30	1.06	0.988	3.63
	30	0.055	8.94	1.06	0.991	3.73
	35	0.057	6.73	1.06	0.984	3.10
	40	0.060	5.14	1.05	0.915	2.57
	45	0.062	4.48	1.04	0.884	1.96
白肋烟	25	0.070	-21.65	0.96	0.949	1.26
	30	0.069	-26.57	0.96	0.946	0.91
	35	0.068	-29.72	0.96	0.868	1.09
	40	0.068	-39.51	0.94	0.964	0.95
	45	0.065	-42.73	0.93	0.975	0.89
香料烟	25	0.068	-18.74	1.01	0.963	1.63
	30	0.066	-21.54	1.02	0.923	1.20
	35	0.064	-25.70	1.02	0.994	1.00
	40	0.064	-35.79	1.02	0.991	1.03
	45	0.063	-57.70	1.03	0.985	0.85

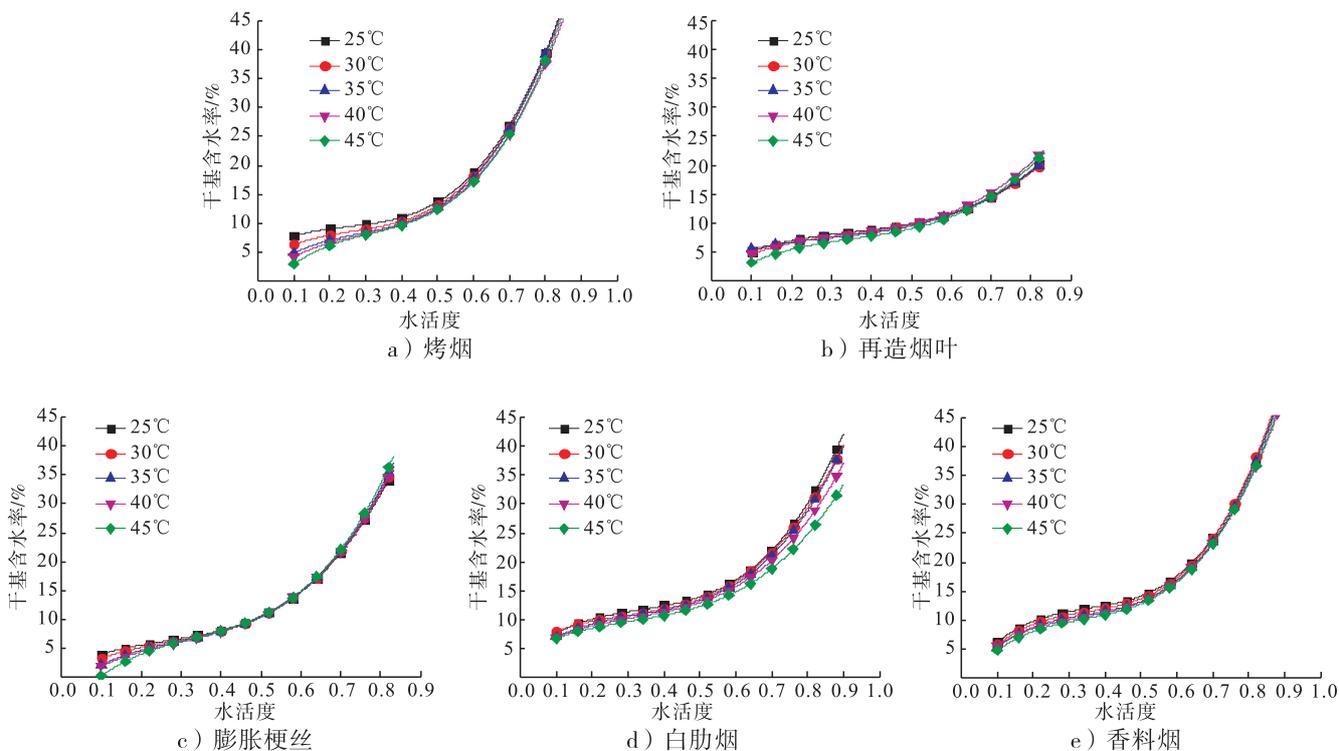


图2 不同温度下等温吸湿拟合曲线

Fig. 2 Moisture sorption isotherm fitting results at different temperatures

化影响较小.

2.3.2 净等量吸附热的计算 利用 GAB 模型拟合样品等温吸湿线, 计算不同类型烟草样品的净等量吸附热, 绘制净等量吸附热与干基含水率曲线的关系图, 见图 3.

从图 3 中可以看出: 净等量吸附热与样品水分含量关系密切, 净等量吸附热随着样品含

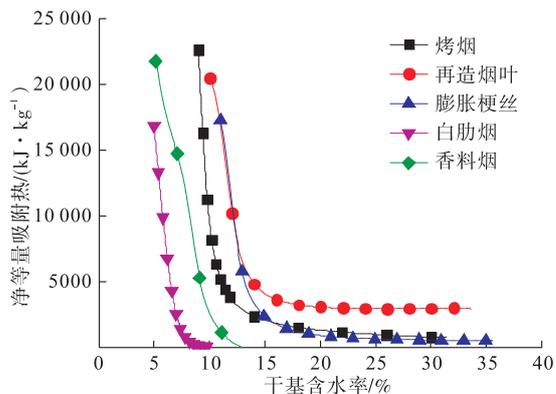


图3 净等量吸附热与干基含水率关系图

Fig. 3 Relationship between net isosteric heat of adsorption and dry basis moisture content

水率的增加呈降低趋势. 当烤烟样品的含水率 $> 13\%$ 时, 随着样品含水率的增加, 样品中的水分性质越来越接近纯水; 当香料烟、白肋烟样品的含水率 $> 15\%$ 时, 白肋烟的净等量吸附热要高于烤烟和香料烟. 再造烟叶、膨胀梗丝的净等量吸附热曲线与其他 3 种烟叶样品有较大差异, 再造烟叶样品的含水率在 13% , 膨胀梗丝样品的含水率在 10% 时, 样品中水分的性质与纯水性质基本一致. 通常认为当烟草中的水接近纯水的性质时, 烟草较易失水而引起干燥, 导致其加工时引起较多造碎, 因此在烟草实际加工时, 应充分考虑净等量吸附热差异, 科学评价烟草物理特性和保润性能, 根据不同原料合理选择加工工艺条件, 以提高烟草的加工水平和产品质量.

3 结论

本文采用静态法测定烟草样品平衡含水

率、水活度,然后对烟草样品的等温吸湿线、单层水水分含量、净等量吸附热等做了研究,得出如下结论。

1)确认 GAB 模型为描述烟草解湿和吸湿过程的最佳模型,其在相对湿度 20% ~ 80% 范围内能较准确地表达和预测烟草样品的平衡含水率。

2)烟草样品单层水水分含量的变化范围为 0.046 ~ 0.103 g/g, 膨胀梗丝最高 (0.099 g/g),再造烟叶最小 (0.049 g/g);烤烟、再造烟叶、白肋烟、香料烟的 m_0 基本上随着温度的升高而降低,而膨胀梗丝样品的 m_0 是随着温度的升高而增加。

3)净等量吸附热随着样品含水率的增加而逐渐降低。在正常的含水率条件下,白肋烟、香料烟、烤烟、再造烟叶、膨胀梗丝中水分蒸发时所需的能量依次降低,说明膨胀梗丝中水分更容易散失,物理保润性能较差,而白肋烟物理保润性能较好。

参考文献:

[1] 王瑞新. 烟草化学[M]. 北京:中国农业出版社,2003.

[2] 刘力桥,奚德昌. 烟草包装保存期预测的数学模型[J]. 包装工程,2004(2):45.

[3] 张丽. 卷烟保润性能及其应用技术研究[D]. 长沙:湖南农业大学,2012.

[4] 杨斌. 卷烟原料物理保润性能评价及封阻性保润剂的应用研究[D]. 上海:复旦大学,2013.

[5] 朱恩龙,杨昭,尹海蛟,等. 青豆种子等温线及等量吸附热的研究[J]. 南京农业大学学报,2012(3):131.

[6] ALAKALI J S, SATIMEHIN A A. Moisture adsorption characteristics of bambara groundnut (*Vigna subterranea*) powders [J]. *Agricultural Engineering International: CIGR Journal*, 2007, 9(12):5.

[7] BASUNIA M A, ABE T. Moisture desorption isotherms of medium-grain rough rice[J]. *Journal of*

Stored Products Research, 2001, 37(3):205.

[8] AL-MUHTASEB A H, MCMINN W A M, MAGEE T R A. Moisture sorption isotherm of characteristics of food products: a review [J]. *Transitional Institution of Chemical Engineers*, 2002, 80 (Part C):118.

[9] 中国国家标准化管理委员会. 烟草及烟草制品调节和测试的大气环境: GB/T 16447—2004 [S]. 北京:中国标准出版社,2004.

[10] 中国国家标准化管理委员会. 烟草及烟草制品试样的制备和水分测定 烘箱法: YC/T 31—1996 [S]. 北京:中国标准出版社,1996.

[11] 李兴军,王双林,王金水. 谷物平衡水分研究概况[J]. 中国粮油学报,2009,11:137.

[12] SANDOVAL A J, BARREIRO J A. Water sorption isotherms of non-fermented cocoa beans (*Theobroma cacao*) [J]. *Journal of Food Engineering*, 2002, 51(2):119.

[13] 马骥,马宇平,陈芝飞,等. 配方烟草样品等温吸湿曲线预测模型的构建与验证[J]. 烟草科技,2015(7):64.

[14] 李辉,林河通,林毅雄,等. 干制荔枝果肉吸附等温线及热力学性质[J]. 农业工程学报,2014,30(22):309.

[15] 刘邻渭. 水活性与温度和水活性与单层结合水含量的关系[J]. 食品科学,1996(5):9.

[16] 倪静安,张墨英. 食品单分子层结合水及其测定[J]. 冷饮与速冻食品工业,1999(1):27.

[17] 倪静安,张墨英. 食品单分子层结合水及其测定[J]. 冷饮与速冻食品工业,1999(1):27.

[18] MCLAUGH LIN C P, MAGEE T R. The determination of sorption isotherm and the isosteric heats of sorption for potatoes [J]. *J Food Eng*, 1998, 35:267.

[19] 韩聃. 卷烟吸湿规律及机制研究[D]. 无锡:江南大学,2014.

[20] 葛仕福,施明恒. 被干燥多孔物料中孔隙大小及分布的探讨[J]. 应用科学学报,2005(1):94.

[21] 许冰洋,朱文魁,潘广乐,等. 基于收缩特性分析的叶丝快速对流干燥动力学模型[J]. 烟草科技,2015(9):69.



引用格式:余晶晶,潘立宁,王昇,等. HPLC-DAD 法检测卷烟滤嘴中挥发性羰基化合物及其截留效率研究[J]. 轻工学报,2016,32(1): -.

中图分类号:TS41 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2017.1.006

文章编号:2096-1553(2017)01-0035-08

HPLC-DAD 法检测卷烟滤嘴中挥发性羰基化合物及其截留效率研究

Study on volatile carbonyl compounds in cigarette filter by HPLC-DAD technique and trapping efficiency

余晶晶,潘立宁,王昇,赵晓东,蔡君兰,张晓兵,谢复炜

YU Jing-jing, PAN Li-ning, WANG Sheng, ZHAO Xiao-dong, CAI Jun-lan, ZHANG Xiao-bing, XIE Fu-wei

关键词:

卷烟滤嘴;挥发性羰基化合物;高效液相色谱-二极管阵列检测器(HPLC-DAD);截留效率

Key words:

cigarette filter; volatile carbonyl compounds; high performance liquid chromatography-diode array detector(HPLC-DAD); trapping efficiency

中国烟草总公司郑州烟草研究院烟草化学重点实验室,河南 郑州 450001

Key Laboratory of Tobacco Chemistry, Zhengzhou Tobacco Research Institute of CNTC, Zhengzhou 450001, China

摘要:将高效液相色谱-二极管阵列检测法(HPLC-DAD)用于检测卷烟滤嘴中挥发性羰基化合物(甲醛、乙醛、丙酮、丙烯醛、丙醛、巴豆醛、2-丁酮和丁醛),采用体积比为1:1的乙腈与水混合溶剂振荡萃取卷烟滤嘴,萃取溶液与2,4-二硝基苯肼衍生化反应后进行HPLC-DAD分析,结果表明:滤嘴中8种羰基物的加标回收率在80.8%~115.7%之间;甲醛、乙醛、巴豆醛的日内及日间精密度较好,RSD均<10%。考察不同类型滤嘴对卷烟主流烟气中羰基化合物的截留效率,结果表明:滤嘴对8种羰基物总量的截留效率较低,对甲醛、巴豆醛截留效率较高(>10%),对其他几种羰基物的截留效率低(<7.0%);不同类型滤嘴对甲醛截留效率为活性炭>醋纤≈纸>丙纤滤嘴;对巴豆醛的截留效率为活性炭>醋纤>纸>丙纤滤嘴。

收稿日期:2016-03-05

基金项目:中国烟草总公司郑州烟草研究院科技项目(312011CZ0590)

作者简介:余晶晶(1982—),女,湖北省黄冈市人,中国烟草总公司郑州烟草研究院副研究员,博士,主要研究方向为烟草化学。

Abstract: A high performance liquid chromatography-diode array detector (HPLC-DAD) method was developed to determine volatile carbonyl compounds in cigarette filter including formaldehyde, acetaldehyde, propionaldehyde, acetone, crotonaldehyde, 2-butanone and butyraldehyde. The cigarette filters were extracted by shaking with the mixed solution of acetonitrile and water (the volume ratio of 1 : 1), then reacted with 2,4-dinitrophenylhydrazine, and analyzed by HPLC-DAD. The recoveries of 8 carbonyl compounds in cigarette filters were in the range of 80.8% and 115.7%. The precisions of intra-day and inter-day for formaldehyde, acetaldehyde and crotonaldehyde were good ($RSD < 10\%$). The trapping efficiency of carbonyl compounds in mainstream smoke for different kinds of cigarette filters was studied. The results showed that trapping efficiency of cigarette filter for total amounts of carbonyl compounds was low. Furthermore, formaldehyde and crotonaldehyde showed higher trapping efficiencies ($> 10\%$) compared with other carbonyl compounds ($< 7.0\%$). The trapping efficiencies of different types of cigarette filter to formaldehyde was activated carbon $>$ acetate filter \approx paper $>$ polypropylene and that to crotonaldehyde was activated carbon $>$ acetate filter $>$ paper $>$ polypropylene.

0 引言

挥发性羰基化合物,包括甲醛、乙醛、丙酮、丙醛、丙烯醛、巴豆醛、2-丁酮、丁醛,是卷烟主流烟气中一类主要有害成分,对人体的呼吸系统黏膜有较强的刺激作用,长期吸入会对人体产生较大危害. 甲醛、乙醛、丙烯醛和巴豆醛分别被国际癌症研究机构 (IARC) 列为 1 类、2B 类、3 类致癌物^[1]. 滤嘴可以有效地滤除烟气中的部分有害成分,滤嘴中有害成分截留效率可用于直接评价滤嘴对卷烟烟气有害成分的滤除作用. 滤嘴中烟碱^[2-3]、亚硝酸胺^[4]、酚类^[5]、芳香胺^[6]、挥发性羰基化合物^[7-8]等的检测研究已有报道.

目前,滤嘴中挥发性羰基化合物的测定方法主要有气相色谱 (GC) 法^[7-8]和液相色谱-串联质谱 (LC-MS-MS) 法^[9]. GC 法采用含有 2,4-二硝基苯肼的酸性溶液萃取滤嘴,并用 C18 固相萃取小柱净化样品,环己烷洗脱后进仪器分析. 但是,该方法中丙酮、丙醛色谱峰存在杂质干扰,定量不准确. LC-MS-MS 法存在基质效应,且仪器设备昂贵,不易普及. 本课题组在 LC-MS-MS 法的基础上建立了 LC-ESI-MS-MS 法检测卷烟滤嘴中 8 种挥发性羰基化合物^[9],方法灵敏度高,样品前处理简单. 另外,主流

烟气中挥发性羰基化合物释放量的测定标准方法为高效液相色谱-二极管阵列检测法 (HPLC-DAD)^[10]. 若采用 HPLC-DAD 法检测滤嘴中羰基化合物,能节约仪器成本,统一系统误差. 因此,本研究采用 HPLC-DAD 法检测滤嘴中挥发性羰基化合物,并对不同类型滤嘴的截留效率进行考察.

1 材料与方法

1.1 材料、试剂和仪器

样品:25 个卷烟样品,滤嘴类型主要有活性炭、醋纤 (CA)、丙纤 (PF)、纸滤嘴,其中包含复合滤嘴、沟槽滤嘴. 样品信息见表 1.

试剂:甲醛-2,4-二硝基苯肼 (纯度 $> 97\%$),美国 Supelco 公司产;乙醛,2,4-二硝基苯肼 (纯度 $> 98\%$),丙醛,2,4-二硝基苯肼 (纯度 $> 97\%$),丙酮,2,4-二硝基苯肼 (纯度 $> 98\%$),丙烯醛,2,4-二硝基苯肼 (纯度 $> 95\%$),丁醛,2,4-二硝基苯肼 (纯度 $> 96\%$),2-丁酮,2,4-二硝基苯肼 (纯度 $> 98\%$),巴豆醛,2,4-二硝基苯肼 (纯度 $> 98\%$),东京化成工业株式会社产. 除特别说明的以外,均应使用色谱纯级试剂,水为 GB/T 6682—2008 规定的一级水. 甲醇和乙腈 (色谱纯),美国 Dikma 公司产;吡啶 (纯度 99.9%),美国 CNW 公司产;高氯酸 (分析纯),国药集团化学试剂公司产;

表1 卷烟样品信息

Table 1 Cigarette sample information

样品编号	滤嘴圆周/mm	滤嘴吸阻/Pa	滤嘴类型:滤嘴长度/mm	卷烟通风稀释率/%
1 [#]	24.75	1118	活性炭+CA:10+15	37.9
2 [#]	24.36	1088	纸+CA:10+15	17.5
3 [#]	24.18	1259	PF:20	0.2
4 [#]	24.43	1217	PF:20	0.4
5 [#]	24.36	1101	CA:25	9.0
6 [#]	24.74	1308	CA:25	0.3
7 [#]	24.74	1237	CA:24	0.1
8 [#]	24.62	1069	CA:27	34.7
9 [#]	24.19	1171	CA:20	0.2
10 [#]	24.69	1375	CA:20	0.3
11 [#]	24.72	1228	CA:27	0.1
12 [#]	24.74	1242	CA:25	0.2
13 [#]	24.47	1144	CA:25	16.4
14 [#]	24.39	986	CA:24	11.5
15 [#]	24.48	1187	CA:25	14.0
16 [#]	24.53	839	CA+CA:8+21	36.6
17 [#]	24.48	1216	CA:25	0.1
18 [#]	24.58	1002	CA:24	20.8
19 [#]	24.47	1088	CA:30	18.8
20 [#]	24.44	1089	CA:26	0.3
21 [#]	24.52	1226	CA:26	0.3
22 [#]	24.76	1239	CA:23	0.3
23 [#]	24.64	1131	CA:25	0.3
24 [#]	24.62	1072	CA:30	12.7
25 [#]	24.44	1104	CA:27	0.2

2,4-二硝基苯肼(DNPH)(分析纯),美国CNW公司产,使用前经乙腈重结晶。

仪器:Agilent 1200 高效液相色谱仪,配DAD检测器,美国Agilent公司产;Cerulean SM450 直线式吸烟机,英国Cerulean公司产;HY-8 调速数振荡器,常州国华电器有限公司产;Milli-Q50 超纯水仪,美国Millipore公司产;CP2245 电子天平(感量0.000 1 g),德国Sartorius公司产。

1.2 样品前处理

衍生化试剂的配制:称取0.2 g 经提纯的DNPH 固体加入到约400 mL 乙腈中,加热至50 ℃,振荡溶解,加入3 mL 70% 高氯酸后,冷

却至室温后用乙腈定容至500 mL。其中,DNPH 浓度为 $0.4 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$,高氯酸浓度为0.56% (质量分数)。

按GB/T 5606.1 抽吸卷烟样品。根据GB/T 16450—2004,样品卷烟在温度 $(22 \pm 1)^\circ\text{C}$,相对湿度 $(60 \pm 2)\%$ 的环境中平衡48 h,然后选其质量在(平均值 ± 0.02)g 范围和吸阻在(平均值 ± 49)Pa/支范围内的烟支作为测试烟支。

卷烟抽吸完后,收集4支滤嘴,使用刀片纵向切开,立即加入到40 mL 萃取溶液(乙腈和水体积比为1:1)中,室温下振荡萃取45 min。取5 mL 上清液至10 mL 容量瓶中,加入4 mL 衍生化试剂,混匀,放置40 min。加入200 μL 吡啶后乙腈定容到10 mL。溶液过0.45 μm 有机相滤膜,进行HPLC-DAD 分析。

空白实验:取同样卷烟、空白滤嘴按照上述条件进行分析处理。

实验结果需剔除空白实验结果。

1.3 液相色谱条件

参照行业标准方法YC/T 254—2008^[9] HPLC 分析条件:HPLC 所用色谱柱为Acclaim[®] Explosive E2(250 mm \times 4.6 mm,120 \AA ,5 μm),预柱为Acclaim[®] Explosive E2(10 mm \times 4.3 mm,120 \AA ,5 μm),均为美国Dionex 公司产。流动相A 为水,流动相B 为乙腈,梯度洗脱条件见表2。流速为1 mL/min,进样体积10 μL ,检测器为DAD,检测波长365 nm,分析时间45 min。

表2 梯度洗脱条件

Table 2 Gradient elution condition

时间/min	流动相 A/%	流动相 B/%
0	50	50
20	50	50
25	40	60
30	40	60
35	20	80
40	10	90
41	50	50
45	50	50

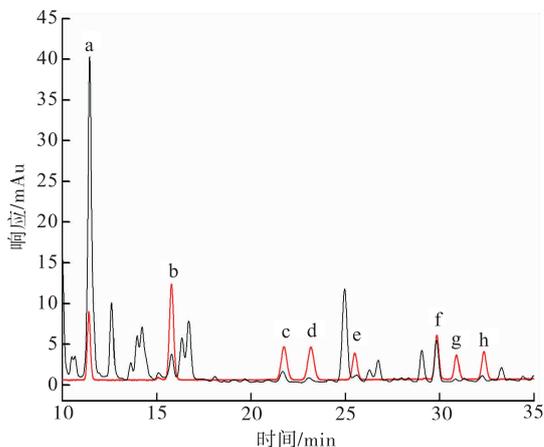
2 结果与讨论

2.1 标样及样品液相色谱图

为了节约仪器成本,统一系统误差,滤嘴中挥发性羰基化合物的测定方法与主流烟气中挥发性羰基化合物释放量的测定方法保持一致.图1所示为8种挥发性羰基化合物标样及卷烟滤嘴样品中的液相色谱图.从图1可知,滤嘴中8种羰基化合物均能被检测出来,其中甲醛、乙醛、巴豆醛色谱峰较高,其他几种羰基化合物色谱峰均较小.另外,据文献报道^[7-8],其他几种羰基化合物在滤嘴中的截留效率较低.以甲醛、乙醛、巴豆醛为研究对象进行实验条件优化,选取活性炭(样品1[#])、醋纤(样品5[#])、纸(样品2[#])、丙纤(样品3[#])滤嘴典型样品各一种进行条件优化实验和方法表征.

2.2 萃取溶剂的选择

为选择合适的萃取溶剂,对常用溶剂(甲醇、乙腈、水、四氢呋喃)进行空白实验.方法为



a. 甲醛 b. 乙醛 c. 丙酮 d. 丙烯醛 e. 丙醛
f. 巴豆醛 g. 2-丁酮 h. 丁醛, 4-二硝基苯胺

图1 8种挥发性羰基化合物标样(红色)及卷烟滤嘴中(黑色)液相色谱图

Fig. 1 HPLC chromatogram of 8 volatile carbonyl compounds in standard solution (red) and cigarette filter (black)

取溶剂5 mL,按照1.2中衍生化方法处理并采用HPLC-DAD分析.甲醇与DNPH反应后会产生5种羰基化合物(甲醛、乙醛、丙酮、丙醛、2-丁酮)-2,4-二硝基苯胺的色谱峰.这可能是由甲醇在工业合成的过程中会产生少量低分子量羰基化合物所致.水和乙腈与DNPH反应后产生很小的甲醛-2,4-二硝基苯胺、乙醛-2,4-二硝基苯胺、丙酮-2,4-二硝基苯胺的峰;而四氢呋喃与DNPH反应后产生一个很大的未知峰.可见,甲醇不能作为滤嘴中羰基化合物的萃取溶剂,否则会影响测定结果的准确性.另外,对不同萃取溶剂的萃取效果进行了考察.由于乙腈、四氢呋喃均能溶解滤嘴丝束,实验中选用乙腈和水(体积比为1:1,下同)、四氢呋喃和水(体积比为1:1,下同)、水3种萃取溶剂,考察了4种不同类型滤嘴的萃取效果(见图2).结果表明,采用乙腈与水体积比为1:1的混合液作萃取溶剂时,甲醛、乙醛、巴豆醛的萃取效果最佳.

2.3 萃取溶剂体积对萃取效果的影响

考察了4种不同类型滤嘴萃取溶剂体积(20 mL, 40 mL, 60 mL)对萃取效果的影响.采用20 mL萃取溶剂萃取时,所测得的羰基物含量较低,表明萃取不完全;而采用40 mL和60 mL萃取溶剂萃取时,所测得的羰基物含量接近,表明萃取效果相当.考虑到增加萃取溶剂体积会稀释目标物浓度,采用40 mL萃取溶剂萃取.

2.4 萃取方式和时间对萃取效果的影响

考察了不同类型滤嘴萃取方式和时间对萃取效果的影响,结果如图3所示.从图3可知,超声萃取45 min的效果不及振荡萃取45 min的效果,这可能是因为羰基化合物挥发性较强,超声萃取能量较高会造成一定的损失.再看振荡萃取时间,由图3可知,45 min为最佳振荡萃取时间.

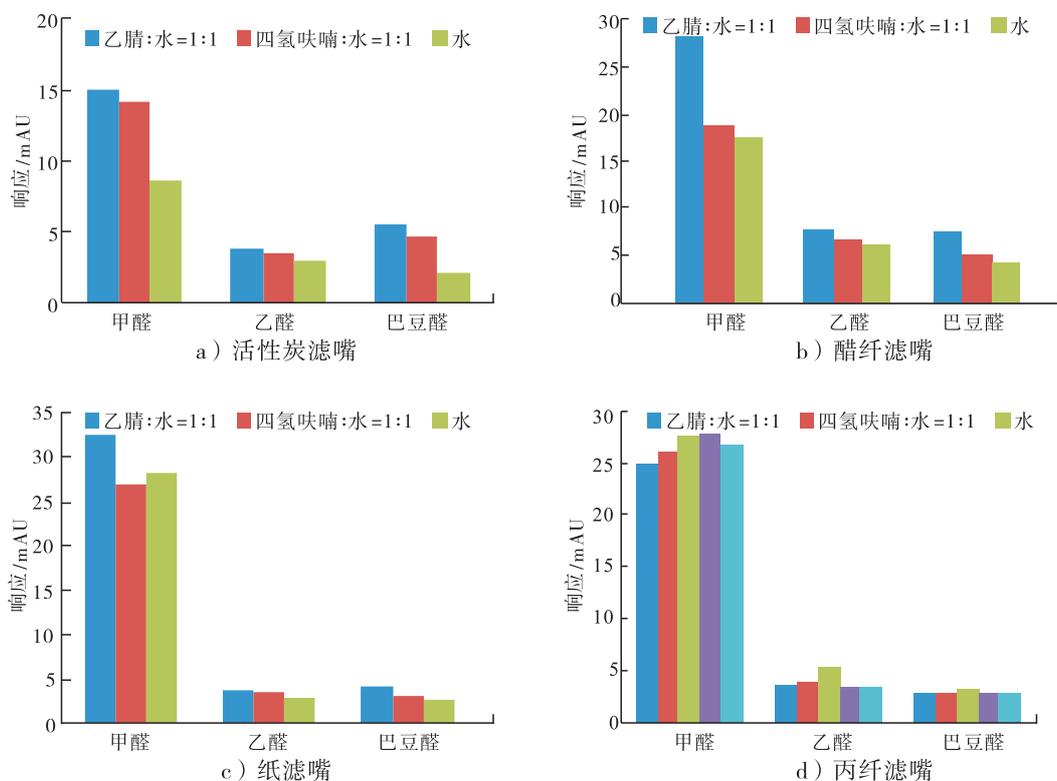


图 2 不同类型滤嘴萃取溶剂对萃取效果的影响

Fig. 2 Influence of extraction solution on extraction efficiency for different cigarette filters

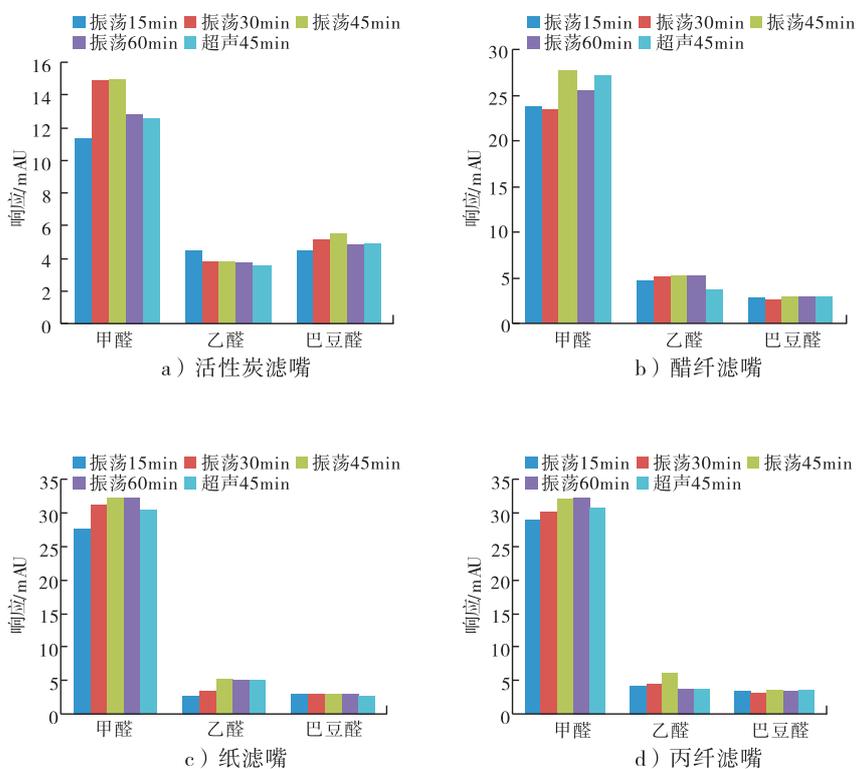


图 3 不同类型滤嘴萃取方式和时间对萃取效果的影响

Fig. 3 Influence of extraction method and time on extraction efficiency for different cigarette filters

2.5 DNPB 和高氯酸浓度对萃取效果的影响

为保证溶剂萃取后羰基化合物与衍生化试剂完全反应,考察 DNPB 和高氯酸浓度对萃取效果的影响. 随着 DNPB 浓度增加 ($0.1 \sim 0.5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$), 衍生化反应生成的甲醛、乙醛、巴豆醛-2,4-二硝基苯腙逐渐增加. 但当其浓度高于 $0.3 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时, 产物含量增加缓慢; 而当 DNPB 浓度为 $0.4 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 和 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时, 产物含量相当. 因此, 选用 DNPB 浓度为 $0.4 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$. 另外, 对高氯酸浓度(质量分数 $0.04\% \sim 0.69\%$) 进行了考察, 随高氯酸浓度增加, 产物含量增加. 当其浓度高于 0.28% 时, 产物含量增加缓慢; 而当其浓度高于 0.56% 时, 产物含量保持不变. 因此, 选择高氯酸浓度为 0.56% .

2.6 衍生化反应时间

考察了衍生化反应时间对萃取效果的影响(见图4). 对于甲醛、乙醛, 衍生化反应时间为 20 min 时, 反应完全. 但对于巴豆醛, 随着衍生化反应时间增加, 产物逐渐增加; 但反应 30 min 之后, 产物增加趋势较小. 综合考虑, 选择衍生化反应时间为 40 min .

2.7 样品稳定性

根据文献[11-12]报道, 为阻止巴豆醛-2,4-二硝基苯腙在酸性条件下继续发生聚合反应, 需在反应结束后在溶液中加入一定量的吡啶. 考察了加吡啶和不加吡啶时样品的稳定

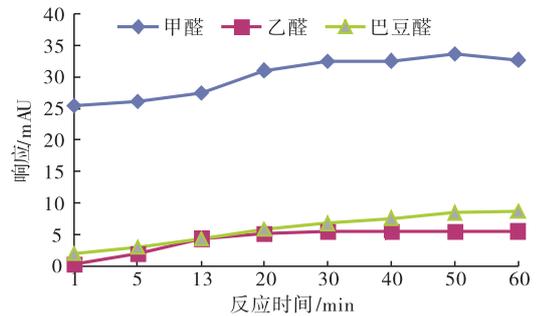


图4 衍生化反应时间对萃取效果的影响

Fig. 4 Influence of derivatization reaction time to extraction effect

性. 样品于 $4 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 保存, 每天进样 1 次, 连续 10 天进样. 当样品中加入吡啶时, 甲醛、乙醛、巴豆醛 10 次测试结果均 $RSD < 10\%$. 当样品中不加吡啶时, 测试结果甲醛、乙醛的 $RSD < 10\%$, 但巴豆醛的 $RSD = 18\%$. 另外, 不加吡啶时, 随放置时间增加, 测得巴豆醛含量逐渐降低. 因此, 衍生化反应结束后需加入吡啶, 以增强样品的稳定性.

2.8 线性方程、检测限与定量限

采用乙腈配制 8 种挥发性羰基化合物 2,4-二硝基苯腙的混合母液和标准工作溶液. 采用羰基化合物 2,4-二硝基苯腙的峰面积对浓度进行线性回归, 得到各目标化合物的标准工作曲线. 取最低浓度标准工作溶液, 10 次平行测定, 计算标准偏差, 3 倍标准偏差为检测限, 10 倍标准偏差为定量限. 结果见表 3.

表3 挥发性羰基化合物的线性方程、相关系数、检测限及定量限

Table 3 Linear equation, correlation coefficient, limit of detection, limit of quantitation for volatile carbonyl compounds

化合物	线性范围/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	线性方程	相关系数	检出限/ $(\mu\text{g} \cdot \text{支}^{-1})$	定量限/ $(\mu\text{g} \cdot \text{支}^{-1})$
甲醛	0.01 ~ 3.00	$y = 329x - 0.77$	0.999 3	0.04	0.13
乙醛	0.03 ~ 8.00	$y = 261x + 0.89$	0.999 8	0.07	0.22
丙酮	0.02 ~ 5.00	$y = 195x + 0.37$	0.999 7	0.06	0.20
丙烯醛	0.02 ~ 4.00	$y = 247x + 1.00$	0.999 9	0.04	0.15
丙醛	0.01 ~ 3.00	$y = 201x + 0.37$	0.999 9	0.04	0.13
巴豆醛	0.02 ~ 5.00	$y = 181x + 0.82$	0.999 8	0.05	0.16
2-丁酮	0.01 ~ 3.00	$y = 154x + 0.51$	0.999 6	0.04	0.13
丁醛	0.02 ~ 4.00	$y = 166x + 0.89$	0.999 7	0.04	0.13

2.9 回收率及精密度

选取活性炭、醋纤、纸滤嘴和丙纤滤嘴样品各一种,在低、中、高 3 个浓度水平进行加标回收率试验,平行测定 3 次,结果取平均值。4 种类型滤嘴样品甲醛、乙醛、丙醛、丙酮、丙烯醛、2-丁酮、丁醛和巴豆醛的加标回收率在 80.8% ~ 115.7% 之间(见表 4)。

另外,考察了这 4 种类型滤嘴样品中 8 种羰基化合物的日内及日间精密度。日内精密度为同一天测试,平行测定 6 次。日间精密度分为不同天测试,平行测定 5 次。由于丙酮、丙醛、丙烯醛、2-丁酮、丁醛等色谱峰较小,定量不准确,日内及日间精密度较差。因此,本研究仅考察甲醛、乙醛、巴豆醛的日内和日间精密度,如表 5 所示,这 3 种羰基化合物的日内精密度 $\leq 9.9\%$, 日间精密度 $\leq 10\%$ 。

2.10 截留效率

对不同类型滤嘴 25 个卷烟样品进行了考察。主流烟气中 8 种羰基化合物的测定采用 YC/T 254—2008^[10] 方法,截留效率根据公式①计算。8 种羰基化合物的截留效率结果如表 6 所示。研究表明: 1) 滤嘴对 8 种羰基化合物总量的截留效率均较低($< 10\%$),这一结果与文献[7-8]报道结果一致,主要是由于 8 种挥发性羰基化合物沸点较低。2) 卷烟滤嘴对甲醛、巴豆醛截留效率较高($> 10\%$),而对其他 6 种羰基物的截留效率较低($< 7.0\%$)。3) 滤嘴对甲醛的截留效率依次为活性炭(1[#]样品, 41.1%) > 醋纤(5[#]—25[#]样品,平均值 30.9%) \approx 纸(2[#]样品, 31.5%) > 丙纤(3[#], 4[#]样品,平均值 24.4%); 对巴豆醛的截留效率依次为活性炭(48.0%) > 醋纤(平均值 32.4%) > 纸(25.4%) > 丙纤(平均值 10.2%)。活性炭滤嘴较高的截留效率是因为活性炭具有较大的比表面积,吸附能力较强。

$$\text{截留效率} = \frac{\text{滤嘴截留量}}{\text{滤嘴截留量} + \text{主流烟气释放量}} \quad \text{①}$$

表 4 不同类型滤嘴样品 8 种羰基化合物的加标回收率

Table 4 Recovery of 8 volatile carbonyl compounds for different cigarette filters %

化合物	加标浓度 /($\mu\text{g} \cdot \text{支}^{-1}$)	活性炭 滤嘴	醋纤 滤嘴	纸滤 嘴	丙纤 滤嘴
甲醛	10.00	111.0	113.7	108.2	113.0
	20.00	109.8	103.4	105.7	103.7
	40.00	106.4	108.8	105.8	101.4
乙醛	2.00	110.0	115.7	102.6	109.1
	4.00	111.5	105.0	108.0	100.9
	8.00	105.8	110.0	107.1	99.5
丙酮	0.50	97.1	107.9	87.6	84.2
	1.00	96.7	99.3	88.2	80.8
	2.00	90.5	100.8	84.8	86.0
丙醛	0.20	105.0	114.0	102.1	105.6
	0.40	106.8	103.5	104.0	98.2
	0.80	101.1	106.3	102.5	95.8
丙烯醛	0.20	89.9	108.8	94.9	90.4
	0.40	98.6	83.5	91.2	92.0
	0.80	98.2	96.0	95.1	91.0
巴豆醛	3.00	105.5	109.0	98.8	104.1
	6.00	107.0	99.1	102.8	99.1
	12.00	101.7	104.7	101.7	97.2
2-丁酮	0.25	92.9	102.9	87.4	85.0
	0.50	94.7	94.8	87.1	81.0
	1.00	87.5	100.3	84.3	87.0
丁醛	0.70	97.8	109.6	97.7	100.1
	1.40	99.0	95.5	98.6	93.8
	2.80	93.7	100.0	95.2	91.4

表 5 不同类型滤嘴样品 8 种羰基化合物的日内及日间精密度

Table 5 Inter-day and intra-day precision of 8 volatile carbonyl compounds for different cigarette filters %

化合物	日内精密度				日间精密度			
	活性炭	醋纤	纸	丙纤	活性炭	醋纤	纸	丙纤
甲醛	3.6	6.9	5.6	4.2	7.7	9.6	8.7	9.0
乙醛	5.4	7.9	6.3	8.2	6.1	9.9	9.6	10
巴豆醛	3.1	4.2	9.9	7.7	8.1	5.9	10	8.1

3 结论

采用 HPLC-DAD 法检测滤嘴中 8 种挥发性羰基化合物甲醛、乙醛、丙酮、丙烯醛、丙醛、

表6 滤嘴对8种羰基化合物的截留效率

Table 6 Trapping efficiency of 8 volatile carbonyl compounds on different cigarette filters %

样品编号	甲醛	乙醛	丙酮	丙烯醛	丙醛	巴豆醛	2-丁酮	丁醛	总量
1 [#]	41.1	2.5	3.5	7.0	5.2	48.0	1.3	6.0	6.8
2 [#]	31.5	1.3	0.8	1.6	1.2	25.4	1.1	4.7	5.2
3 [#]	26.1	0.9	0.3	0.0	0.6	10.4	0.0	2.4	3.8
4 [#]	22.6	0.5	0.0	0.0	0.9	10.0	0.0	1.2	2.6
5 [#]	21.7	0.6	1.2	1.4	4.5	31.7	1.5	5.1	3.8
6 [#]	40.9	1.0	1.0	2.3	4.1	31.0	0.7	6.4	5.0
7 [#]	26.6	0.7	0.9	1.8	3.6	31.1	1.0	3.9	4.5
8 [#]	34.3	0.9	1.1	2.1	4.7	41.1	1.1	4.7	5.4
9 [#]	25.7	0.7	0.9	1.0	3.3	25.7	1.1	4.6	3.4
10 [#]	28.9	0.8	1.2	1.2	3.1	25.0	1.1	4.3	3.3
11 [#]	35.9	1.4	1.5	2.6	5.0	34.9	1.0	5.3	9.0
12 [#]	31.8	0.9	1.2	1.9	3.6	31.0	0.9	4.8	4.9
13 [#]	28.0	0.9	0.8	2.3	3.8	33.2	1.1	4.4	4.9
14 [#]	27.8	1.1	0.7	1.7	3.6	33.2	0.0	4.8	4.7
15 [#]	34.8	1.0	0.5	1.8	3.4	36.3	0.8	4.7	5.3
16 [#]	36.2	1.6	1.0	3.2	4.7	42.6	1.5	4.6	7.1
17 [#]	27.5	1.8	1.0	2.1	3.7	32.2	0.8	5.6	5.8
18 [#]	31.1	1.5	1.1	2.8	4.6	38.3	1.1	5.2	6.1
19 [#]	33.4	1.4	1.4	3.2	4.1	37.6	1.3	5.1	6.0
20 [#]	30.5	1.6	1.1	2.8	4.4	35.7	1.4	5.2	5.9
21 [#]	27.4	1.1	0.6	1.7	3.6	19.6	1.4	5.3	4.6
22 [#]	30.0	1.1	0.6	1.5	2.8	29.1	1.0	4.6	5.4
23 [#]	27.9	1.2	0.3	1.1	3.5	26.0	0.9	6.2	5.2
24 [#]	31.9	1.3	0.7	2.0	4.1	35.6	1.2	5.3	6.5
25 [#]	37.1	1.7	0.8	2.0	3.6	29.7	0.7	4.1	7.1
平均值	30.9	1.1	0.9	2.0	3.9	32.4	1.0	4.9	5.2

巴豆醛、2-丁酮和丁醛,并用于滤嘴截留效率的研究.滤嘴中8种羰基物的加标回收率在80.8%~115.7%之间;甲醛、乙醛、巴豆醛的日内及日间精密度较好,*RSD*均<10%.滤嘴样品中甲醛、乙醛、巴豆醛含量较高,其他几种羰基物含量很低.滤嘴对甲醛、巴豆醛的截留效率较高(>10%),对其他6种羰基物截留效率均较低(<7.0%).不同类型滤嘴对甲醛截留效率为活性炭>醋纤≈纸>丙纤滤嘴;对巴豆醛的截留效率为活性炭>醋纤>纸>丙纤滤嘴.本方法仪器条件与主流烟气中羰基物的检测方法

一致,适合滤嘴截留效率的研究.

参考文献:

- [1] International Agency for Research on Cancer. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans [EB/OL]. (2010-04-10) [2016-01-08]. <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/index.php>.
- [2] 李艳平,文建辉,彭斌,等.不同结构滤嘴的烟碱截留效率和空间分布模式[J].烟草科技,2013(2):57.

(下转第64页)



引用格式: 张国强, 毛多斌, 黄朝章, 等. 不同类型卷烟纸浆原料的热裂解产物分析[J]. 轻工学报, 2016, 32(1): -.

中图分类号: TS411.2 文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.2096-1553.2017.1.007

文章编号: 2096-1553(2017)01-0043-07

不同类型卷烟纸浆原料的热裂解产物分析

Investigation of the pyrolysis products of different materials of pulp for cigarette paper

张国强^{1,2}, 毛多斌¹, 黄朝章², 李跃锋², 张颖璞², 陈笃建²
ZHANG Guo-qiang^{1,2}, MAO Duo-bin¹, HUANG Chao-zhang², LI Yao-feng²,
ZHANG Ying-pu², CHEN Du-jian²

1. 郑州轻工业学院 食品与生物工程学院, 河南 郑州 450001;

2. 福建中烟工业有限责任公司 技术中心, 福建 厦门 361022

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

2. Technology Center, China Tobacco Fujian Industrial Co., Ltd., Xiamen 361022, China

摘要: 采用热裂解-固相微萃取-气相色谱-质谱法(Py-SPME-GC-MS)分析17种常用卷烟纸浆原料的热裂解产物,在空气气氛中,将浆原料分别在300℃, 500℃和700℃条件下热裂解后进行固相微萃取,采用HP-5MS毛细管色谱柱对热裂解产物进行定性分析.结果表明:随着热裂解温度的升高,阔叶木浆、针叶木浆和麻浆3种纸浆的热解产物种类也随之增加,主要是以醛类、酮类化合物为主;在300℃条件下,阔叶木浆的热裂解产物种类最多(7种).在500℃条件下,阔叶木浆和麻浆的热裂解产物种类相当(13种);在700℃条件下,3种纸浆的热裂解产物种类基本相当(≈15种);同一温度下阔叶木浆热裂解产生的酚类物质、巴豆醛和稠环芳烃类物质最多.

关键词:
卷烟纸; 浆原料; 热裂解

Key words:
cigarette paper;
materials of pulp;
pyrolysis

收稿日期: 2016-04-25

基金项目: 福建中烟技术中心科技项目(JSZXJH2013024)

作者简介: 张国强(1977—),男,福建省漳州市人,福建中烟工业有限责任公司工程师,郑州轻工业学院硕士研究生,主要研究方向为烟用辅材.

通信作者: 毛多斌(1962—),男,河南省南阳市人,郑州轻工业学院教授,博士,主要研究方向为烟草化学和烟草香精香料.

Abstract: The pyrolysis products of different materials of pulp for cigarette paper were investigated by using solid phase micro-extraction (SPME) coupled with pyrolysis gas chromatography mass spectrometry (Py-GC-MS). In air atmosphere, the pulp was pyrolyzed at 300 °C, 500 °C and 700 °C, respectively. The pyrolysis products were extracted by SPME and introduced into GC-MS with HP-5MS capillary column, and were qualitatively analyzed. The results showed that: with the increasing of the pyrolysis temperatures mentioned, the types of the pyrolysis products of hardwood pulp, softwood pulp and hemp pulp were increased, mainly with aldehydes and ketones compounds. And at 300 °C the type and amount of the pyrolysis products of hardwood pulp were most at different pyrolysis temperatures (7 types). While at 500 °C the pyrolysis products of hardwood pulp were the same in amount with that of hemp pulp (13 types). At 700 °C the pyrolysis products of the 3 types of pulp were about the same in amount (about 15 types).

0 引言

卷烟纸是卷烟生产的主要辅助材料,在卷烟抽吸过程中,卷烟纸直接参与燃烧,在烟草工业中占有重要的地位^[1-4]。卷烟纸主要由碳酸钙和纸浆组成,在卷烟燃烧的过程中,碳酸钙裂解生成 CaO 和 CO₂,对卷烟质量无影响;但纸浆的裂解产物极其丰富,直接影响卷烟的香味、焦油及烟气有害成分的释放^[5-13]。黄朝章等^[5]研究了卷烟纸参数设计对卷烟有害成分的影响;周春平^[6]考察了卷烟纸亚麻含量与烟气常规成分释放量的相关性;谢卫等^[7]研究了卷烟纸助剂含量变化对焦油和危害指数的影响;王晔等^[14]通过裂解-气质联用(Py-GC-MS)技术对比了 550~650 °C 条件下木浆和麻浆热裂解后苯、酚类化合物等有害产物的生成量;孙川等^[15]采用热失重(TG)和裂解气相色谱-质谱法研究麻浆卷烟纸在 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C 和 900 °C 条件下的热裂解行为。现有研究存在以下问题:涉及的纸浆类型不全,未能涵盖现有卷烟纸厂使用纸浆的类型;涉及的裂解温度段较窄;前处理没有采用富集手段,难以测定痕量化学成分。鉴于此,本文拟采用热裂解-固相微萃取-气相色谱-质谱法(Py-SPME-GC-MS)联用技术,在空气中于不同温度下对常见的 17 种卷烟纸浆进行热裂解研究,对其裂解产物与数量进行探讨,旨在为卷烟减害

和增香研究提供全面可靠的数据支撑。

1 材料与方法

1.1 仪器和材料

Agilent 7890 GC / 5975C MS 型气相色谱/质谱联用仪,美国 Agilent 公司产;Pyroprobe 2000 热裂解仪,美国 Cds 公司产;75 m CAR/PDMS 固相微萃取头,美国 Supelco 公司产。纸浆由华丰卷烟纸厂和民丰卷烟纸厂提供,样品信息及编号列于表 1。

表 1 纸浆信息及其编号

Table 1 The information and number of pulp

华丰卷烟纸厂		民丰卷烟纸厂	
纸浆信息	编号	纸浆信息	编号
巴西鸚鵡阔叶木浆	HF-A	乌拉圭桉木阔叶木浆	MF-A
泰国 AA 阔叶木浆	HF-B	瑞典斯道拉阔叶木浆	MF-B
加拿大北木针叶木浆	HF-C	巴西金鱼阔叶木浆	MF-C
加拿大金虹鱼针叶木浆	HF-D	赛丽莎麻浆	MF-D
芬兰 J0 针叶木浆	HF-E	芬兰 LPM 桦木阔叶木浆	MF-E
芬兰 KML 针叶木浆	HF-F	瑞典森林阔叶木浆	MF-F
国产亚麻浆	HF-G	瑞典森林针叶木浆	MF-G
进口亚麻浆	HF-H	巴西鸚鵡阔叶木浆	MF-H
西班牙小草浆	HF-I		

1.2 实验方法

1.2.1 热裂解(Py)条件 初始温度为 30 °C, 升温速率为 10.00 °C/ms, 裂解温度为 300 °C, 500 °C, 700 °C, 持续时间为 15 s, 裂解氛围为空气环境。

1.2.2 固相微萃取(SPME)条件 采用萃取

头从自行设计的裂解瓶中对裂解产物进行萃取,萃取温度为 70 ℃,萃取时间为 30 min,然后将 SPME 进样针头插入气相色谱高温气化室中进行解吸附,解吸附时间为 2 min.

1.2.3 GC-MS 条件 毛细管柱为 HP-5MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm),进样口温度为 240 ℃,载气为 He,流速为 1 mL/min,GC-MS 接口温度为 250 ℃,升温程序:50 ℃ (1 min) → 100 ℃ (1 min) → 260 ℃ (5 min). 分流比为 10 : 1,离子源为 EI 源,电子能量为 70 eV,扫描范围 35 ~ 455 amu,标准图谱库为 NIST, WILEY 谱库.

2 结果与分析

2.1 不同阔叶木浆的热裂解结果分析

2.1.1 300 ℃ 条件下不同阔叶木浆热裂解产物分析

300 ℃ 条件下阔叶木浆热裂解产物比较如图 1 所示. 从图 1 可以看出,阔叶木浆在 300 ℃ 条件下热裂解产物和种类较少,以易挥发的小分子醛类、酮类和醇类化合物为主,8 种不同的阔叶木浆均产生了醛类物质,5 种阔叶木浆产生了醇类物质,其中, MF - C 在 300 ℃ 条件下的热裂解产物最为丰富,有醛类、酮类、醇类、呋喃类、氮杂环类、苯酚类等种类化合物.

2.1.2 500 ℃ 条件下不同阔叶木浆热裂解产物分析

500 ℃ 条件下阔叶木浆热裂解产物比较如图 2 所示. 从图 2 可以看出,500 ℃ 条件下阔叶木浆中化学物质热裂解反应程度提高,其热裂解产物和种类与 300 ℃ 条件下的热裂解产

物相比均有所增加,8 种不同的阔叶木浆共产生 13 大类化合物. 其中,除了产生巴豆醛、醛类、酮类、醇类物质外,8 种木浆均产生了较高沸点的呋喃类及苯酚类物质. 由于 8 种木浆的热裂解前体物有差异,因此其热裂解产物在种类及数量上也有差异, MF - B 和 MF - C 两种木浆热裂解产物种类数最多,而 MF - B 热裂解产物数量最多; MF - B, MF - C, MF - F, MF - H 这 4 种阔叶木浆在 500 ℃ 条件下热裂解产生的呋喃类物质相对较多; HF - B 热裂解产生的苯酚类物质最少;只有 MF - B 和 MF - C 两种阔叶木浆热裂解产生苯类物质; MF - E 和 MF - H 未产生茈萜类物质.

2.1.3 700 ℃ 条件下不同阔叶木浆热裂解产物分析

700 ℃ 条件下阔叶木浆热裂解产物比较如图 3 所示. 从图 3 可以看出,随着热裂解温度的进一步上升,阔叶木浆的热裂解产物数量和种类持续增加,8 种不同的阔叶木浆共产生

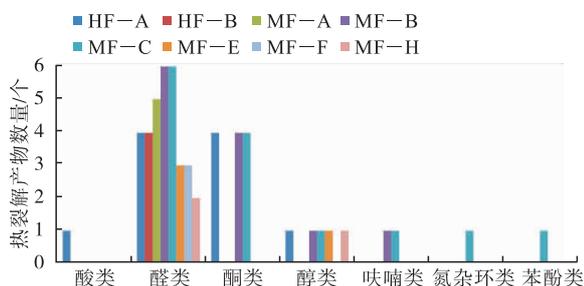


图 1 300 ℃ 条件下阔叶木浆热裂解产物比较

Fig. 1 Comparison of the pyrolysis products of hardwood pulp at 300 ℃

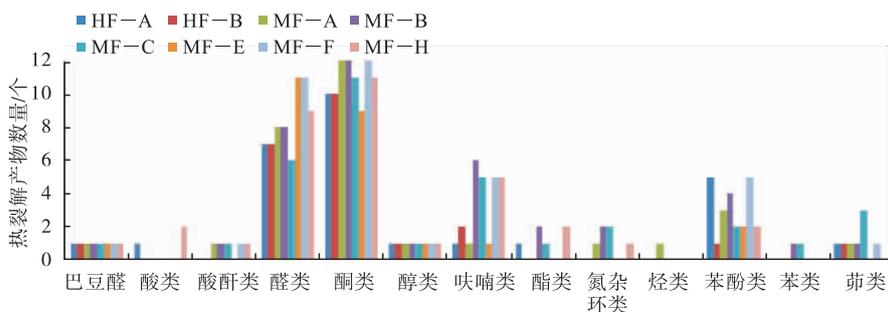


图 2 500 ℃ 条件下阔叶木浆热裂解产物比较

Fig. 2 Comparison of the pyrolysis products of hardwood pulp at 500 ℃

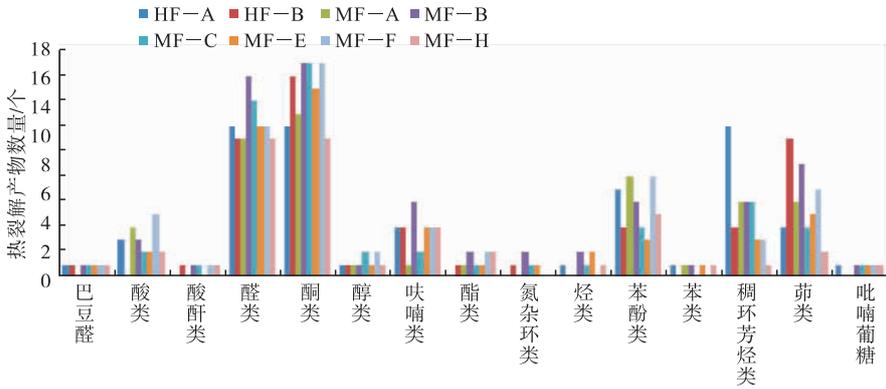


图3 700 °C条件下阔叶木浆热裂解产物比较

Fig. 3 Comparison of the pyrolysis products of hardwood pulp at 700 °C

15 大类化合物,高温 (>600 °C) 裂解产物——稠环芳烃类物质,开始出现. 8 种阔叶木浆均产生了巴豆醛、醛类、酮类、醇类、呋喃类、苯酚类、稠环芳烃类和茛类物质,其中,醛类、酮类物质种类数量最多. 8 种阔叶木浆的热裂解产物在种类及数量上均有差异, MF - B 热裂解产物种类和数量最多,产生了 15 大类 74 种化合物.

2.2 不同针叶木浆的热裂解结果分析

2.2.1 300 °C 条件下不同针叶木浆热裂解产物分析 300 °C 条件下针叶木浆热裂解产物比较如图 4 所示. 从图 4 可以看出,针叶木浆在 300 °C 条件下热裂解产物和种类较少,主要为低沸点的挥发性醛类化合物和醇类化合物, 5 种不同的针叶木浆均产生了醛类物质,与阔叶木浆的热裂解产物相比,300 °C 条件下针叶木浆的热裂解产物种类相对较少.

2.2.2 500 °C 条件下不同针叶木浆热裂解产物分析 500 °C 条件下针叶木浆热裂解产物比

较如图 5 所示. 从图 5 可以看出,针叶木浆在 500 °C 条件下热裂解产物和种类与 300 °C 条件下热裂解产物相比均有所增加,5 种不同的针叶木浆共产生 10 大类化合物. 5 种针叶木浆热裂解均新增加了较高沸点的酸酐类、呋喃类和苯酚类物质,4 种针叶木浆热裂解产生了半挥发性的酯类物质和醚类物质,热裂解产物均以醛类、酮类物质为主. 5 种针叶木浆内含物的差

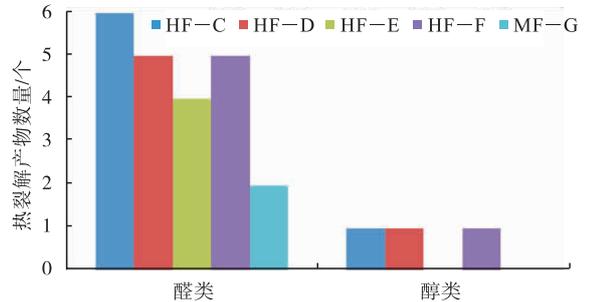


图4 300 °C条件下针叶木浆热裂解产物比较

Fig. 4 Comparison of the pyrolysis products of softwood pulp at 300 °C

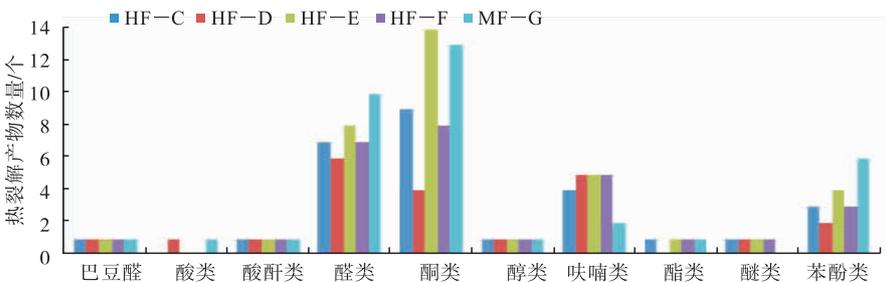


图5 500 °C条件下针叶木浆热裂解产物比较

Fig. 5 Comparison of the pyrolysis products of softwood pulp at 500 °C

异导致其热裂解产物数量有所差异, HF - E 和 MF - G 两种针叶木浆热裂解产物数最多; HF - D 热裂解产生的酮类物质最少; MF - G 热裂解产生的呋喃类物质最少, 但苯酚类物质数量最多。

与阔叶木浆在 500 °C 条件下的热裂解产物相比, 针叶木浆的热裂解产物种类相对较少, 未出现氮杂环类、苯类和茛类物质, 而阔叶木浆热裂解时未产生醚类化合物。

2.2.3 700 °C 条件下不同针叶木浆热裂解产物比较 700 °C 条件下针叶木浆热裂解产物比较如图 6 所示。从图 6 可以看出, 针叶木浆在 700 °C 条件下热裂解产物数量和种类与 500 °C 条件下的热裂解产物数量相比均有所增加, 5 种不同的针叶木浆共产生 16 大类化合物, 出现了高沸点的氮杂环类、烃类、苯类、稠环芳烃类、茛类和吡喃葡萄糖类物质, 热裂解产物以酮类化合物为主, 醛类物质次之。MF - G 热裂解产物种类最多, 其热裂解产物中稠环芳烃类、苯酚类和茛类物质的数量也最多; HF - C 热裂解未产生稠环芳烃类物质。

与阔叶木浆在 700 °C 条件下的热裂解产物相比, 针叶木浆的热裂解产物数量相对较少, 尤其是稠环芳烃类物质。

2.3 不同麻浆的热裂解结果分析

2.3.1 300 °C 条件下不同麻浆热裂解产物分析 300 °C 条件下麻浆热裂解产物比较如图 7

所示。从图 7 可以看出, 麻浆在 300 °C 条件下热裂解产物种类较少, 主要为低沸点的醛类、酮类和醇类化合物。4 种麻浆均产生醛类物质, HF - I 为西班牙小草浆, 其在 300 °C 条件下热裂解产生了 3 大类化合物。

2.3.2 500 °C 条件下不同麻浆热裂解产物分析 500 °C 条件下麻浆热裂解产物比较如图 8 所示。从图 8 可以看出, 麻浆在 500 °C 条件下热裂解产物数量和种类与其在 300 °C 条件下相比均有所增加, 4 种不同的麻浆共产生 13 大类化合物, 以醛类化合物为主, 酮类化合物次之。HF - I 的热裂解产物种类与另外 3 类麻浆略有差异, 其热裂解产物中出现了酸类, 而未出现氮杂环类、苯酚类、苯类和茛类物质; 3 种麻浆热裂解产物有差异: HF - H 未出现酸酐类物质、氮杂环类、苯类和茛类物质; HF - H 和 MF - D 热裂解产物中的烃类数量较多。

与木浆在 500 °C 条件下的热裂解产物相比, 麻浆的热裂解产物除 HF - I 外, 未出现酸类物质, 而烃类物质含量相对较高。

2.3.3 700 °C 条件下不同麻浆热裂解产物分析 700 °C 条件下麻浆热裂解产物比较如图 9 所示。从图 9 可以看出, 麻浆在 700 °C 条件下热裂解产物数量和种类与其在 500 °C 条件下裂解结果基本一致, 共产生 14 大类化合物, 出现了高沸点热裂解产物稠环芳烃类物质。麻浆裂解产物以酮类化合物为主, 醛类物质次之。与木浆

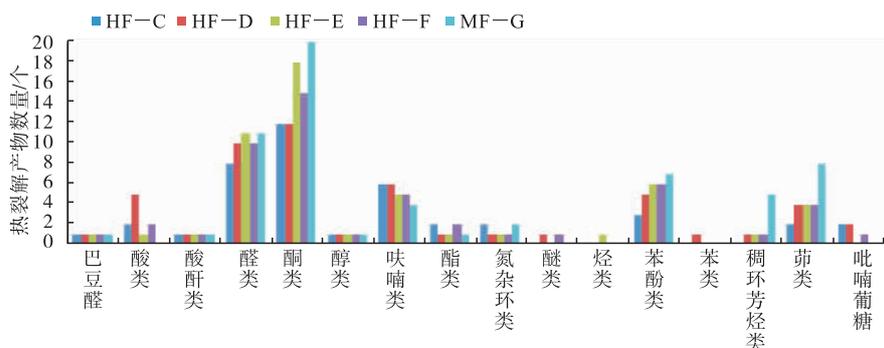


图 6 700 °C 条件下针叶木浆热裂解产物比较

Fig. 6 Comparison of the pyrolysis products of softwood pulp at 700 °C

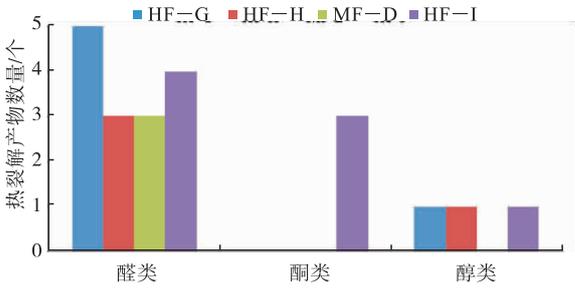


图7 300 °C条件下麻浆热裂解产物比较

Fig. 7 Comparison of the pyrolysis products of hemp pulp at 300 °C

相比,麻浆的热裂解产物中的烃类物质含量相对较高.

2.4 不同纸浆的热裂解产物总量分析

将3个裂解温度下17种纸浆的热裂解产物总数量统计于表2.由表2可以看出,在300 °C条件下,阔叶木浆的热裂解产物数量较多,其中巴西金鱼阔叶木浆、瑞典斯道拉阔叶木浆和巴西鸚鵡阔叶浆的热裂解产物数量分别达到了14种、12种和10种.在500 °C时,3种类

型纸浆的热裂解产物数量急剧上升,大部分浆原料的热裂解产物数量≥30种;其中赛丽莎麻浆的热裂解产物从3种上升到50种,变化最为明显.随着温度的上升,到700 °C时,3种类型纸浆的热裂解产物更加丰富,大部分浆原料的热裂解产物数量≥50种;其中瑞典斯道拉阔叶木浆的热裂解产物数量达到了74种.

3 结论

本文系统地分析了17种常用卷烟纸浆原料在300 °C,500 °C和700 °C下的热裂解产物,对产物中的气味物质和有害物质进行了归类和比对,得到以下结论.

1)阔叶木浆、针叶木浆和麻浆3种纸浆在300 °C,500 °C,700 °C条件下的热裂解产物均以低沸点小分子醛类、酮类化合物为主,不同产地的木浆内含物不同,导致其热裂解产物种类和数量存在一定差异;随着热裂解温度的升高,3种纸浆的热裂解产物及种类也随之增加.

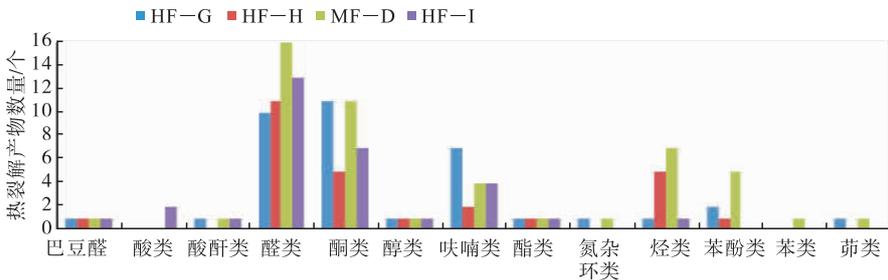


图8 500 °C条件下麻浆热裂解产物比较

Fig. 8 Comparison of the pyrolysis products of hemp pulp at 500 °C

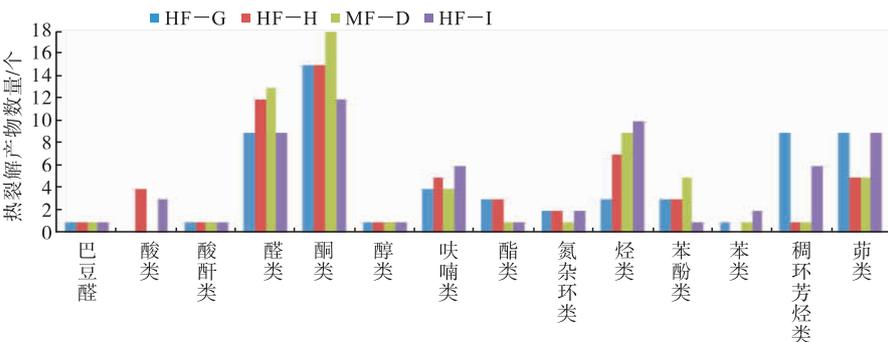


图9 700 °C条件下麻浆热裂解产物比较

Fig. 9 Comparison of the pyrolysis products of hemp pulp at 700 °C

表2 3种温度下不同纸浆的热裂解产物总量比较

Table 2 Total amount of pyrolysis products at the same 3 temperatures different paper pulp 种

纸浆原料	300 °C	500 °C	700 °C
巴西鸚鵡阔叶木浆	10	28	59
泰国 AA 阔叶木浆	4	23	55
加拿大北木针叶木浆	7	28	42
加拿大金虹鱼针叶木浆	6	22	52
芬兰 J0 针叶木浆	4	36	52
芬兰 KML 针叶木浆	6	28	51
国产亚麻浆	6	37	61
进口亚麻浆	4	27	60
西班牙小草浆	8	31	64
乌拉圭桉木阔叶木浆	5	30	52
瑞典斯道拉阔叶木浆	12	39	74
巴西金鱼阔叶木浆	14	34	57
赛丽莎麻浆	3	50	61
芬兰 LPM 桦木阔叶木浆	4	25	52
瑞典森林阔叶木浆	3	37	63
瑞典森林针叶木浆	2	36	61
巴西鸚鵡阔叶木浆	3	35	44

2) 在 300 °C 条件下,阔叶木浆的热裂解产物种类最多(7 种). 在 500 °C 条件下,阔叶木浆和麻浆的热裂解产物种类相当(13 种);针叶木浆的热裂解产物未出现氮杂环类、烃类、苯类和萘类物质,但出现醚类物质. 在 700 °C 条件下,3 种纸浆的热裂解产物种类基本相当(≈ 15 种);相较于针叶木浆,阔叶木浆的热裂解产物未出现醚类物质,麻浆的热裂解产物未出现醚类物质和吡喃葡萄糖类物质.

3) 同一温度下,不同纸浆热裂解产物中的有害成分不一致. 对于酚类物质,阔叶木浆和针叶木浆产生的种类和数量较多;对于巴豆醛,3 种纸浆产生的数量一致;而对于稠环芳烃类物质,阔叶木浆产生的种类及数量较多,麻浆次之,针叶木浆最少.

通过 Py-SPME-GC-MS 方法分析 17 种常用

卷烟纸浆原料的热裂解产物,可以获得全面、准确的信息,为卷烟减害及增香研究提供可靠的数据支撑. 与以往的研究相比,本文涉及的纸浆品种多,热裂解温度段宽,测定的热裂产物种类多,为卷烟产品设计提供了更为全面的信息,为烟草企业开发出低焦低害、具有更好香味和吸味的卷烟产品提供辅助依据.

参考文献:

- [1] SHEN J, LI J, QIAN X, et al. A review on engineering of cellulosic cigarette paper to reduce carbon monoxide delivery of cigarettes [J]. Carbohydr Polym, 2014, 101: 769.
- [2] BERNHARD D. Cigarette smoke toxicity: Linking individual chemicals to human diseases [M]. Weinheim: John Wiley & Sons, 2011.
- [3] LIU C, DEGRANDPRÉ Y, PORTER A, et al. The use of a novel tobacco treatment process to reduce toxicant yields in cigarette smoke [J]. Food Chem Toxicol, 2011, 49: 1904.
- [4] MCADAM K G, GREGG E O, LIU C, et al. The use of a novel tobacco-substitute sheet and smoke dilution to reduce toxicant yields in cigarette smoke [J]. Food Chem Toxicol, 2011 (49): 1684.
- [5] 黄朝章, 李桂珍, 连芬燕, 等. 卷烟纸特性对卷烟主流烟气 7 种有害成分释放量的影响 [J]. 烟草科技, 2011(4): 29.
- [6] 周春平. 卷烟纸特性对卷烟主流烟气成分的影响研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2010.
- [7] 谢卫, 黄朝章, 苏明亮, 等. 辅助材料设计参数对卷烟 7 种烟气有害成分释放量及其危害性指数的影响 [J]. 烟草科技, 2013(1): 31.
- [8] 焦观厚. 降低高档卷烟纸透气度变异系数的研究 [D]. 南京: 南京林业大学, 2005.



引用格式:王猛,凌军,韦克毅,等. 多孔葛根颗粒的制备及其在卷烟中的应用[J]. 轻工学报, 2016,32(1): -.

中图分类号:TQ46;TS231 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2017.1.008

文章编号:2096-1553(2017)01-0050-08

多孔葛根颗粒的制备及其在卷烟中的应用

Preparation and application of porous pueraria granule in the cigarette exploitation

王猛,凌军,韦克毅,颜克亮,蔡波,周国福

WANG Meng, LING Jun, WEI Ke-yi, YAN Ke-liang, CAI Bo, ZHOU Guo-fu

云南中烟工业有限责任公司 技术中心, 云南 昆明 650231

Technolgy Center, China Tobacco Yunnan Industrial Co., Ltd., Kunming 650231, China

关键词:

酶解;流化床制粒;多孔葛根颗粒;卷烟滤棒

Key words:

enzymatic hydrolysis; fluidized bed granulation; porous pueraria granule; cigarette filter

摘要:以葛根全粉为原粒,采用正交试验设计优化酶解反应体系参数,制备多孔葛根粉末,并经流化床制粒工艺得到多孔葛根颗粒,将所制备的多孔葛根颗粒添加到卷烟滤棒中可降低卷烟有害成分,改善卷烟感官品质.葛根全粉酶解制备多孔葛根粉末的最佳条件为:酶添加量0.8%,糖化酶与 α -淀粉酶的质量比1:1,pH=5.5,反应温度50℃,酶解时间16h.流化床制粒配方为:选取粒径>80目的酶解多孔葛根粉末作为制粒原料; m (羧甲基淀粉钠): m (羧甲基纤维素)=3:5,浓度为8%的复配溶液作为制粒粘结剂.

收稿日期:2015-11-17;修回日期:2016-09-10

基金项目:云南省重点新产品开发计划项目(2015BA006);中国烟草总公司科技重点项目(110201402042)

作者简介:王猛(1987—),女,山东聊城人,云南中烟工业有限责任公司工程师,主要研究方向为植物材料烟用技术.

Abstract: Orthogonal test was investigated to optimize conditions of enzymatic hydrolysis for Pueraria with pueraria whole powder as material. Porous pueraria granule was prepared by fluid-bed granulation technology. The optimal enzymatic hydrolysis conditions were determined as enzyme concentration 0.8%, the mass ratio of glucoamylase and α -amylase was 1:1, pH value was 5.5, the reaction temperature was 50 °C, and hydrolysis time was 16 h. Formulation factors of fluidized bed granulation processing were as follows: particle size of micro-porous starch was larger than 80 mesh as granulating material, and the optimized binder formulation contained 3 wt% sodium carboxymethyl starch and 5 wt% Sodium carboxymethyl cellulose mix solution. The prepared porous pueraria granule was added to cigarette filter rod to reduce the harmful ingredients in cigarette smoke and improve the cigarette sensory quality.

0 引言

随着烟草增香提质逐渐向烟用辅材前移,行业内要求滤棒添加剂在吸附烟气有害成分的同时,还能保留、弥补卷烟的香气和香味^[1]. 多孔淀粉具有比表面积高、孔结构丰富、堆积密度和颗粒密度较低等特点,具有较高的吸附能力和吸附容量^[2]. 酶解法制备多孔淀粉工艺简单、天然安全,可同时得到不同尺寸和孔深度的中孔结构,具有较高的应用价值^[3]. 唐忠锋等^[4]研究表明,葛根全粉经酶解后,在颗粒表面能够形成许多微孔,并经脐心进入淀粉粒内部. 近年来,国内外相关科研工作者已将多种吸附材料开发成滤棒添加剂,但往往存在制备工艺条件苛刻、来源有限、影响卷烟吸食品质和质量安全等缺陷^[5]. 多孔淀粉可作为一种新型、安全、食品级的烟用添加剂用于开发滤棒材料^[6],但将葛根尤其是酶解后的多孔葛根粉末制成颗粒应用于卷烟还鲜见报道. 本文拟对制备多孔葛根粉末和多孔葛根颗粒的方法与工艺进行研究,并将其添加到卷烟中,进行相关测试与评价,以期开发天然滤棒材料提供研究基础.

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

材料:葛根干片(一级)购自安徽省;糖化酶(200 000 U/g), α -淀粉酶(20 000 U/g),邢台万达生物工程有限公司产;柠檬酸、

Na_2HPO_4 , NaOH, 色拉油, 羧甲基淀粉钠, 羧甲基纤维素, 均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司产.

仪器: Glatt (Midi) 流化床, 德国 Glatt 公司产; RX-94-3 自动振筛机, 美国 RO-TOP 公司产; FEI Quanta 200 FEG 扫描电镜, 荷兰飞利浦公司产; Mastersizer 2000 激光衍射粒度分析仪, 英国马尔文仪器公司产.

1.2 实验方法

1.2.1 多孔葛根粉末的制备 取葛根全粉 50 g 加入到 500 mL 三角瓶中, 加入不同 pH 值的柠檬酸/ Na_2HPO_4 缓冲液共 200 mL, 在 40 ~ 50 °C 条件下预处理 15 min; 加入 α -淀粉酶和糖化酶, 可通过添加 NaOH 或 H_3PO_4 调节反应溶液的 pH 值, 将三角瓶置于恒温水浴锅中搅拌, 酶解后, 加入 4% NaOH 溶液终止反应. 将反应液冷却, 在 3000 r/min 条件下离心 15 min; 倾出上层液体, 剩余物抽滤, 并用水洗涤抽滤物 3 次后, 在 45 °C 条件下干燥至含水率 8% 左右; 粉碎, 过 80 目筛, 得到多孔葛根粉末.

1.2.2 吸油率的测定 多孔淀粉吸油率往往对应着酶解淀粉本身的开孔率. 精确称取烘干多孔葛根粉末样品 5.00 g, 室温下与色拉油混合搅拌 30 min, 用布氏漏斗抽滤, 直至没有液滴滴下, 按以下公式计算吸油率:

$$\text{吸油率} = \frac{m_{\text{色拉油}}}{m_{\text{多孔淀粉}}} \times 100\%$$

1.3 多孔葛根颗粒的制备

根据《烟用活性炭》(YC/T 265—2008) 和

企业滤棒复合成型机的生产情况,烟用滤棒颗粒的基本技术要求如下:粒径范围 20—60 目,水分 $\leq 7\%$,卡尔指数 ≤ 20 。

1.3.1 流化床制粒 将原料粉末 800 g 置于流化床中,在进风温度 50 °C,进风压力 25 kPa,喷雾压力 27 kPa,蠕动泵流速 8 mL/min 的工艺条件下进行流化喷雾干燥制粒。以制粒效率、检测颗粒的堆积密度和振实密度、感官评价为衡量指标,优选配方中的原料粉末粒径、粘结剂种类和配比。

1.3.2 制粒效率及颗粒特性分析 粒度合格率测定采用筛分析法,取美国标准筛一套,选取 20 目、60 目两种孔径。取不能通过 60 目筛与能通过 20 目筛的颗粒作为合格颗粒,称定质量,按照式①计算制粒效率。

$$\text{制粒效率} = \frac{m_{\text{合格颗粒}}}{m_{\text{原始物料}}} \times 100\% \quad \text{①}$$

颗粒堆积密度及振实密度的测定:称量 100.0 g 的颗粒试样至透明量筒中(整个过程切忌振动),直接读数 H_1 ,其堆积密度/($\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)按照式②进行计算。堆积密度测定后,将透明量筒固定到自动振筛机上,振筛 6 min,停止后读数 H_2 ,其振实密度/($\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)按式③进行计算。

$$\text{堆积密度} = \frac{100.0}{H_1} \quad \text{②}$$

$$\text{振实密度} = \frac{100.0}{H_2} \quad \text{③}$$

1.4 多孔葛根颗粒在卷烟中的应用评价方法

将多孔葛根颗粒按照 20 mg/支的添加量,通过滤棒成型机均匀地添加到滤棒丝束中。料棒与常规白棒进行复合成型制成二元复合滤棒,用两段空白滤棒制备对照复合滤棒。为保障后续卷烟感官评价工作能够对卷烟样品作出客观评价,在制作空白复合滤棒时,采用相同的丝束规格,通过调整丝束填丝量,尽量保障空白复合滤棒与实验复合滤棒的吸阻较为接近。

参照 GB/T 16447—2004《烟草和烟草制品调节和测试的大气环境》的规定,将制备的实验卷烟置于温度(22 ± 1) °C 和相对湿度(60 ± 2)% 条件下平衡 48 h,利用多功能综合测试台,测试烟支物理参数。按照行业标准 YC/T 28—1996,挑出符合要求的实验卷烟,用于后续的感官评价和烟气化学成分分析。将挑选的卷烟进行感官和减害效果评价:采用 YC/T 497—2014《卷烟 中式卷烟风格感官评价方法》进行感官评价;烟气常规检测标准采用 GB/T 19609—2004, GB/T 23355—2009, GB/T 23356—2009, GB/T 23203.1—2008。

对卷烟的总粒相物进行 HPLC-ESI-MS 分析。高效液相色谱条件:色谱柱为 Waters Acquity BEH C18 柱(1.7 μm , 2.1 mm × 100 mm),流速为 0.2 mL/min,柱温为 30 °C,进样量为 5 μL ,流动相 A 为乙腈,流动相 B 为 0.1% 的甲酸溶液。梯度洗脱条件见表 1。

表 1 高效液相色谱梯度洗脱条件

Table 1 Solvent gradient elution program of HPLC

时间/min	流动相 A/%	流动相 B/%
0	80	20
8	80	20
10	100	0
12	100	0
13	80	20

质谱条件:离子源为电喷雾电离源(ESI),扫描方式为负离子扫描,检测方式为多反应监测(MRM),电喷雾电压为 5000 V。

2 结果与讨论

2.1 多孔葛根粉末最佳酶解条件的确定

为了获得多孔葛根粉末最佳酶解条件,根据酶解葛根全粉的单因素试验结果,确定酶解体系酶用量(A)0.6 wt%,糖化酶与 α -淀粉酶质量比(B) $m_{\text{糖化酶}} : m_{\alpha\text{-淀粉酶}} = 2 : 1$,pH 值(C) 5.0,反应温度(D)45 °C,酶解时间(E)12 h,以

此为基准确定正交试验因素水平.以吸油率为指标,进行多孔葛根粉末制备工艺正交试验 $L_{16}(4^5)$,因素水平见表2,试验结果见表3.

表2 酶解工艺正交试验因素水平表

Table 2 Factors and levels of orthogonal experiments for enzymolysis

水平	A/%	B	C	D/°C	E/h
1	0.2	1:1	4.5	40	8
2	0.4	2:1	5.0	45	12
3	0.6	3:1	5.5	50	16
4	0.8	4:1	6.0	55	20

表3 酶解工艺正交试验设计与结果 $L_{16}(4^5)$

Table 3 Program and results of orthogonal experiments for enzymolysis $L_{16}(4^5)$

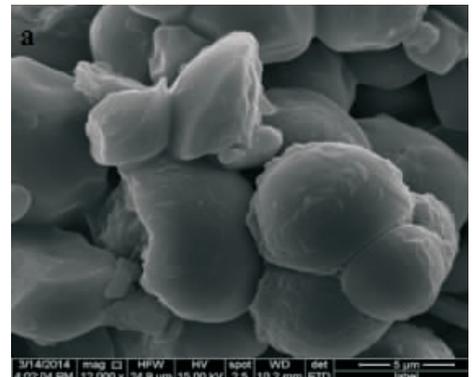
试验号	水平					吸油率/%
	A	B	C	D	E	
1	1	1	1	1	1	38
2	1	2	2	2	2	48
3	1	3	3	3	3	57
4	1	4	4	4	4	49
5	2	1	2	3	4	60
6	2	2	1	4	3	50
7	2	3	4	1	2	47
8	2	4	3	2	1	50
9	3	1	3	4	2	59
10	3	2	4	3	1	54
11	3	3	1	2	4	45
12	3	4	2	1	3	50
13	4	1	4	2	3	56
14	4	2	3	1	4	49
15	4	3	2	4	1	50
16	4	4	1	3	2	56
均值1	48.0	53.2	47.2	46.0	48.0	
均值2	51.7	50.2	52.0	49.7	52.5	
均值3	52.0	49.7	53.7	56.7	53.2	
均值4	52.7	51.2	51.5	52.0	50.7	
极差	4.8	3.5	6.5	10.8	5.3	

极差反映了各因素水平对试验指标的响应程度,极差越大,因素水平对试验指标的影响越大.由表3可知,各因素影响吸油率的主次顺序为 $D > C > E > A > B$,即温度 $>$ pH值 $>$ 酶解时间 $>$ 酶用量 $>$ 糖化酶与 α -淀粉酶的质量比.经正交试验设计优化后,最佳酶解条件为

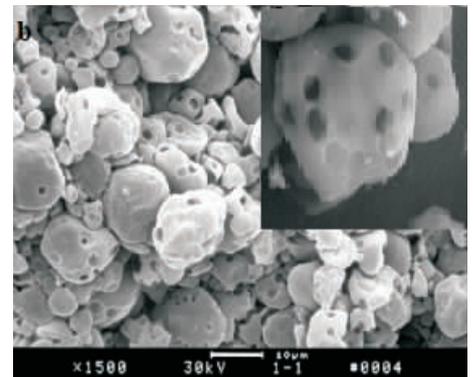
$A_4B_1C_3D_3E_3$,即酶用量为0.8%,酶解时间16 h, pH=5.5,反应温度50 °C,糖化酶与 α -淀粉酶的质量比1:1.按照正交试验设计方案中的 $A_4B_1C_3D_3E_3$ 进行试验,得到多孔葛根粉末的吸油率为69%,表明在该条件下酶解效率较高,所制备的酶解葛根全粉具有较好的开孔率.

2.2 酶解葛根全粉的特征

为分析酶解葛根全粉的表面微观结构,采用扫描电镜(SEM)对普通葛根全粉和酶解后的葛根全粉的形貌进行表征(见图1).



a) 普通葛根全粉



b) 酶解葛根全粉

图1 普通葛根全粉和酶解葛根全粉的SEM图

Fig. 1 SEM images of the normal and enzymolysis pueraria full powder

由图1可以看出,酶解后的葛根全粉由很多细小的多孔葛根粉末颗粒聚集形成,颗粒表面具有多孔结构,且在颗粒间有很多缝隙和空腔.从图1b)可以看出,酶解后的葛根全粉表面形成了良好的孔状结构,为类似马蜂窝的中空

颗粒. 酶解后的多孔粉末有一定程度的凝胶化, 使其具备一定的强度和弹性. 多孔粉末内部具有凹腔, 由表面向颗粒中心深入形成孔洞, 可以很好地吸附和包埋目标物质. 而普通葛根全粉颗粒间有少量间隙和空腔, 但颗粒表面无多孔结构. 因此, 葛根全粉经酶解和颗粒成型过程后, 能获得较普通葛根全粉更高的孔隙率.

2.3 多孔葛根颗粒制备

与天然淀粉相比, 多孔葛根粉末比表面积、振实密度和堆积密度较低, 适合采用流化床技术制备多孔葛根颗粒; 应用于卷烟中, 也可避免直接添加多孔粉末产生粉尘和添加不均匀的缺陷. 对于流化床制粒, 影响制粒效果的配方因素主要是原料和粘结剂.

2.3.1 葛根制粒原料 采用流化床设备对不同目数的多孔葛根粉末进行制粒, 以确定原料的粒径范围. 多孔葛根粉末的粒径对制粒效果的影响见表4.

由表4可知, 60—80目粒径范围内的多孔

表4 多孔葛根粉末粒径对制粒效果的影响

Table 4 The impact of pueraria powder sizes for granulating

原料粒径	制粒效率/%	颗粒外观
60—80目	—	难以制备更大的颗粒
80—100目	49.5	颗粒圆整, 较为均匀
100—120目	50.3	颗粒圆整、较为均匀
>120目	36.4	颗粒圆整、较为均匀
>80目	45.3	颗粒圆整、较为均匀

葛根粉末难以制成更大的颗粒. 在制粒过程中, 较大的多孔葛根粉末颗粒与粘结剂接触后, 原料微粒之间接触面积小, 难以被粘结剂粘结在一起. 大于80目的多孔葛根粉末所制备的颗粒外观较为均匀, 均为球状小颗粒, 能够得到目标颗粒. 在流化床制粒中, 粒径和粒径分布是物料最重要的物理性质. 物料粒径过小, 表面积较大, 粘结剂用量越大, 粒子间容易产生粘连. 物料的粒径分布宽, 制得的颗粒牢固、孔隙率低. 为此, 选取颗粒粒径 >80 目的多孔葛根粉末作为制粒原料.

2.3.2 粘结剂的选择与优化 粘结剂的种类和浓度对颗粒的外观、流动性和卷烟吸味也有较大的影响. 结合实际应用, 以5 wt%的羧甲基淀粉钠、羧甲基纤维素、聚乙烯吡咯烷酮、羟丙基甲基纤维素和明胶水溶液作为粘结剂, 进行平行制粒试验, 试验结果见表5.

综合考虑颗粒外观、制粒效率、流动性和在卷烟中的感官品质, 采用羧甲基淀粉钠、羧甲基纤维素进行复配确定合适的粘结剂. 这两种粘结剂都具有良好的亲水性、生物相容性和生物降解性, 同时两种大分子间的交互作用还可改善胶体的性能. 结合目标制粒强度和流化床喷孔对粘结剂浓度的要求, 固定复配粘结剂浓度8%, 将羧甲基淀粉钠和羧甲基纤维素按不同比例(质量比)复配以提高粘结剂溶液的黏度. 羧甲基淀粉钠与羧甲基纤维素配比及溶液黏度见表6.

表5 粘结剂对多孔葛根粉末制粒效果的影响

Table 5 The impact of binders for porous pueraria powder granulating

粘结剂	颗粒外观	制粒效率/%	堆积密度 / (g · mL ⁻¹)	振实密度 / (g · mL ⁻¹)	CI 指数/%	感官品质
羧甲基淀粉钠	圆整球状	39.7	0.32	0.43	25.58	刺激性降低
羧甲基纤维素	呈圆柱状	62.2	0.29	0.33	12.12	无明显差异
聚乙烯吡咯烷酮	呈圆柱状	65.3	0.30	0.36	16.67	刺激性增强
羟丙基甲基纤维素	呈圆柱状	29.8	0.25	0.32	21.88	无明显差异
明胶水溶液	类圆球状	46.9	0.28	0.34	17.65	刺激性降低

表6 羧甲基淀粉钠与羧甲基纤维素
质量比和溶液黏度

Table 6 The viscosity and quality ratio of
the formulation in CMS/CMC

试验编号	$m_{\text{羧甲基淀粉钠}} : m_{\text{羧甲基纤维素}}$	黏度/($\text{mPa} \cdot \text{s}$)
G-2	6 : 2	116.1
G-3	5 : 3	148.5
G-4	4 : 4	182.6
G-5	3 : 5	238.2
G-6	2 : 6	227.7

由表6可知,复配粘结剂的黏度基本上随着羧甲基纤维素用量增加而增强,这可能是羧甲基纤维素在溶液中可以形成更多的缠结点,增加了分子的交联程度,使复配黏结剂体系的黏度提高. 粘结剂黏度对葛根粉制粒效果影响见表7.

表7 粘结剂黏度对葛根粉制粒效果的影响

Table 7 The impact of binder viscosity for granulating

试验编号	制粒效率/ $\%$	堆积密度/ $(\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	振实密度/ $(\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	CI 指数/ $\%$
G-2	51.3	0.308	0.382	19.37
G-3	57.1	0.316	0.380	16.84
G-4	66.8	0.324	0.382	15.18
G-5	76.3	0.358	0.412	13.11
G-6	75.9	0.357	0.414	13.77

由表7可知,随着粘结剂黏度的增强,颗粒的振实密度变大,流动性也随之增强,说明粘结剂的黏度对颗粒的紧密程度有较大的影响. 粘结剂黏度对制粒效率的影响也较为显著,黏度越大制粒效率越高. 由于在颗粒成型过程中,羧甲基淀粉钠还起到赋型的作用,所以最终选择 $m_{\text{羧甲基淀粉钠}} : m_{\text{羧甲基纤维素}} = 3 : 5$,浓度为8%的复配溶液作为制粒粘结剂.

2.3.3 粒径分析 多孔葛根粉末和制备颗粒粒径分布见图2.

采用激光粒度分析仪对多孔葛根粉末和多孔葛根颗粒进行粒径分析. 从图2a)可以看出,多孔葛根粉末粒径分布较宽,平均粒径

$D(0.5) = 66.0 \mu\text{m}$,大部分多孔葛根粉末粒径在 $120 \mu\text{m}$ 左右,部分原料粒径较小 ($< 20 \mu\text{m}$). 经流化床制备的多孔葛根颗粒粒径分布较窄(见图2b)),总体呈正态分布,平均粒径 $D(0.5) = 308.3 \mu\text{m}$. 说明通过流化床制粒,多孔葛根粉末在粘结剂的作用下,团聚、粘合,形成适宜在卷烟滤棒中添加的较大颗粒.

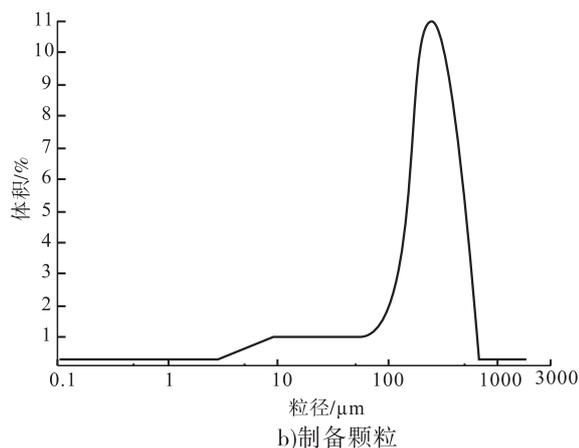
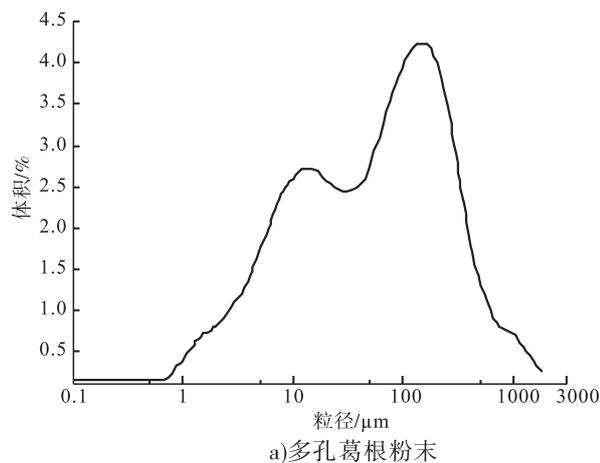


图2 多孔葛根粉末和制备颗粒粒径分布图

Fig. 2 Particle size distributions of the pueraria powder and the obtained granule

3 多孔葛根颗粒在卷烟中的应用

3.1 试样卷烟的物理参数和常规烟气指标

试样卷烟和对照卷烟的物理参数、常规烟气指标检测结果见表8. 结果显示,添加了多孔葛根颗粒的试样卷烟的烟支质量、吸阻和平均圆周与对照卷烟较为接近,满足卷烟抽吸要求.

表8 试样卷烟物理参数和常规烟气指标检测结果

Table 8 Physical parameters and Conventional smoking gas of the tested cigarette

卷烟样品	平均质量 $/(mg \cdot 支^{-1})$	平均吸阻/ $(Pa \cdot 支^{-1})$	平均圆周 $/(mm \cdot 支^{-1})$	抽吸口数 $/(口 \cdot 支^{-1})$	总粒相物 $/(mg \cdot 支^{-1})$	焦油 $/(mg \cdot 支^{-1})$	烟碱 $/(mg \cdot 支^{-1})$	水分 $/(mg \cdot 支^{-1})$	CO $/(mg \cdot 支^{-1})$
对照卷烟	855.4	1045.7	24.33	8.01	13.03	11.60	1.13	1.26	13.0
试样卷烟	864.9	1066.2	24.35	7.68	11.83	10.68	0.89	1.18	11.7

在卷烟中加入多孔葛根颗粒,烟气常规指标中的总粒相物、焦油、烟碱和CO均有一定程度的降低.结合对多孔葛根颗粒的形貌表征,其较高的比表面积和内部的凹腔对烟气气溶胶具有一定的吸附引力.相关研究表明^[7],烟气气溶胶的大小在0.1~10 μm之间,其中小于1 μm的小尺寸粒子占大多数,能将主流烟气中有害物质吸附到凹腔内部.

3.2 试样卷烟的感官评价

添加多孔葛根颗粒与空白对照的品质特征和口味特征见图3.

从图3可以看出,与对照卷烟相比,在品质特征方面,多孔葛根颗粒的添加能够明显改善卷烟抽吸时的干燥感,减轻口腔和喉部刺激,同时使烟气细腻圆润,而对其他指标无明显影响.在口味特征方面对甜味指标有正面贡献作用.

添加多孔葛根颗粒与空白对照的风格特征见图4.

由表4可知,多孔葛根颗粒的添加应用对风格特征中甜香指标有所改善,其主要作用是

改善卷烟抽吸舒适性,提升烟气在口腔中的滋润感和甜感,且较为自然舒适.将多孔葛根颗粒添加到卷烟滤棒中,不参与燃烧裂解,抽吸时卷烟燃烧产生的热气流通过多孔结构并在造粒过程中引入大量孔隙的葛根颗粒,可以以蒸馏的方式把葛根活性成分从滤嘴中带出,给抽吸者带来较好的抽吸体验和安全性.葛根主要活性成分是异黄酮(葛根素、大豆苷元、大豆苷等),含量也比较高,因此葛根具有微弱的涩味和酸味,同时各类糖苷类物质种类较为丰富、回味甘甜,能够在一定程度上增加唾液分泌.经流化床造粒后,多孔葛根颗粒较之原料粉末结构更疏松,内部的孔结构和较高的比表面积使得葛根的功能成分更容易持续稳定地释放,同时与主流烟气充分接触,可长期稳定地起到增香提质的作用.结合感官评价结果,可推测出葛根中的部分成分被携带进入烟气.烟气粒相物中葛根素和大豆苷的MRM色谱图见图5.

将高效液相电喷雾离子化串联质谱技术(HPLC-ESI-MS)应用于检测葛根功能成分,主

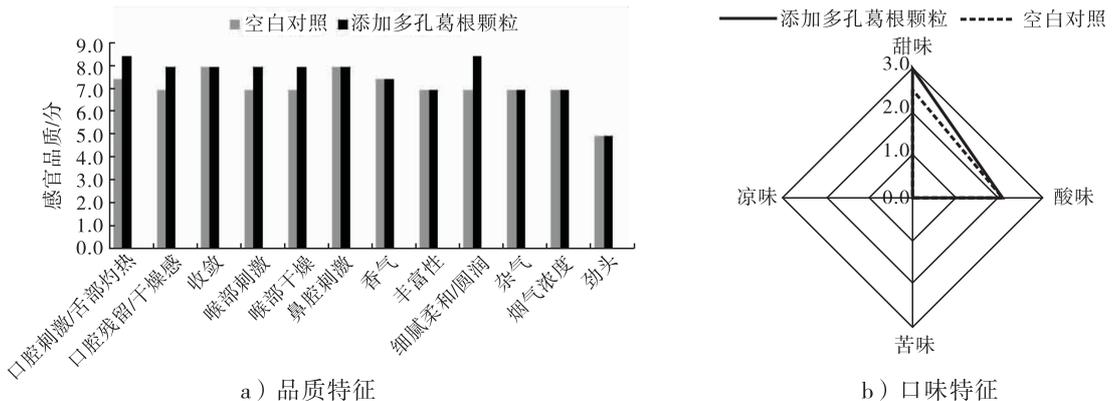


图3 添加多孔葛根颗粒与空白对照的品质特征和口味特征图

Fig. 3 Quality and flavor characteristic of the cigarette using porous pueraria granule and the contrast

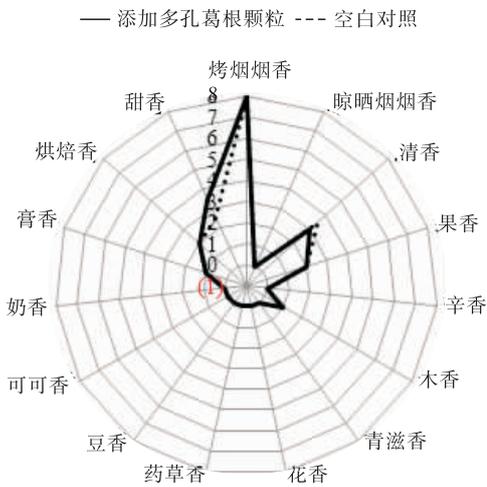


图4 添加多孔葛根颗粒与空白对照的风格特征图

Fig. 4 Sensory profile characteristic of the cigarette using porous pueraria granule and the contrast

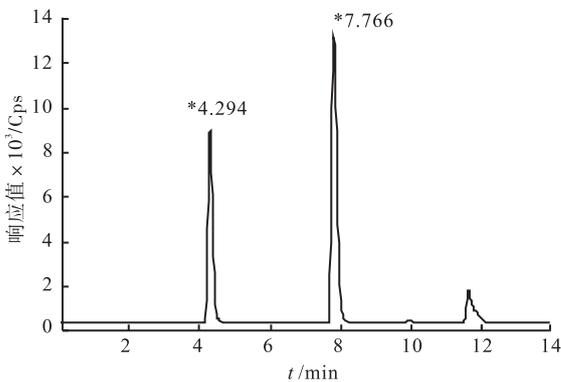
图5 烟气颗粒物中葛根素和
大豆苷的MRM色谱图

Fig. 5 The puerarin and daidzein in total particulate matter monitored with MRM

要针对已知或假定信息设定质谱检测规则,对符合要求的离子进行信号记录,具有高灵敏度和高特异性.在多反应监测负离子电喷雾模式下进行分析,确保葛根异黄酮的检测灵敏度.结合相关研究报道^[7],在添加多孔葛根颗粒卷烟的主流烟气颗粒物中检出了葛根素($t_R = 4.29 \text{ min}$)和大豆苷($t_R = 7.77 \text{ min}$),见图5.而空白卷烟主流烟气颗粒物中未检出,这表明葛根素和大豆苷能够转移到主流烟气.因此,多孔

葛根颗粒中的异黄酮化合物、葛根苷类化合物和三萜皂苷类化合物等,可能转移到主流烟气颗粒物中,对卷烟的感官品质产生了影响.

4 结论

以葛根全粉为原料,采用酶解法制备了具有多孔结构的葛根粉末,通过正交试验优化制备工艺,使其具有较好的开孔率.以多孔葛根粉末为原料,采用流化床工艺制备多孔葛根颗粒,所制备的颗粒具有较高的比表面积和丰富的微孔结构,可显著提高颗粒材料与卷烟主流烟气的有效接触面积,在降低卷烟有害成分的同时,兼具减轻烟气刺激、改善余味、增加烟气甜润感的功效.

参考文献:

- [1] 王宗英,王建民,邓宝安. 多孔淀粉在卷烟滤嘴中的应用研究[J]. 郑州轻工业学院学报, 2010, 25(1): 9.
- [2] 赵锴,陆天健,全学军,等. 多孔淀粉制备与应用的研究进展[J]. 重庆工学院学报, 2005, 19(5): 130.
- [3] 陈丽,谭亦成,张喻. 多孔淀粉的酶法制备及在食品中的应用研究进展[J]. 粮油食品科技, 2013, 21(2): 16.
- [4] 唐忠锋,梁兴泉,杨思广,等. 微孔淀粉制备及性能研究进展[J]. 辽宁化工, 2004, 33(4): 403.
- [5] 杨松,聂聪,孙学辉,等. 聚甲基丙烯酸缩水甘油酯互通多孔材料选择性降低卷烟烟气中的苯酚[J]. 烟草科技, 2012(8): 44.
- [6] 姚二民,张超帅,李晓,等. 多孔淀粉茶叶包埋颗粒在卷烟过滤器中的应用[J]. 江苏农业科学, 2014(42): 311.
- [7] 赖玲. 葛根的研究进展[J]. 海峡医药, 2013(25): 10.



引用格式:张肖静,庞龙,何领好,等.壳聚糖-聚乙烯醇复合水凝胶对水体和土壤中总砷的吸附性能研究[J].轻工学报,2016,32(1):-.

中图分类号:X703.1 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2017.1.009

文章编号:2096-1553(2017)01-0058-07

壳聚糖-聚乙烯醇复合水凝胶 对水体和土壤中总砷的吸附性能研究

Study on adsorption ability of arsenic in wastewater and soil by chitosan-polyvinyl alcohol composite hydrogel

张肖静¹,庞龙¹,何领好¹,王明花¹,陈砚²,张治红¹
ZHANG Xiao-jing¹,PANG Long¹,HE Ling-hao¹,WANG Ming-hua¹,
CHEN Yan²,ZHANG Zhi-hong¹

1. 郑州轻工业学院 材料与化学工程学院/河南省环境污染治理与生态修复协同创新中心,河南 郑州 450001;

2. 河南省岩石矿物测试中心,河南 郑州 450052

1. College of Material and Chemical Engineering/Collaborative Innovation Center of Environmental Pollution Control and Ecological Restoration He'nan Province,Zhengzhou University of Light Industry,Zhengzhou 450001,China;

2. He'nan Testing Center of Rock Mineral,Zhengzhou 450052,China

关键词:

壳聚糖-聚乙烯醇复合水凝胶;总砷;吸附;解吸;环境保护

Key words:

chitosan-polyvinyl alcohol composite hydrogel; arsenic; adsorption; desorption; environmental protection

摘要:采用水热法制备壳聚糖-聚乙烯醇复合水凝胶,利用扫描电镜观察其表面形态,通过吸附试验和解吸试验分别考察其对水溶液及土壤溶液中总砷的吸附及解吸性能.结果表明:所制壳聚糖-聚乙烯醇复合水凝胶是一种比表面积较大且具有较多孔隙的材料,孔隙直径为10~60 μm;该水凝胶对水溶液及土壤溶液中的总砷均有较好的去除能力,对水溶液,每g水凝胶吸附3.976 mg砷,对土壤溶液,每g水凝胶吸附3.480 mg砷;该水凝胶对总砷的解吸率较高,可重复利用,对水溶液和土壤溶液中的总砷解吸率分别为74.7%~81.4%和64.1%~77.0%.这说明,利用壳聚糖-聚乙烯醇复合水凝胶可以有效去除水体和土壤中的总砷.

收稿日期:2016-05-05

基金项目:国家自然科学基金项目(21601161);河南省教育厅重点科研项目(16A610013);郑州轻工业学院博士科研基金项目(2014BSJJ055)

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

通信作者:张治红(1975—),女,河南省周口市人,郑州轻工业学院教授,博士,主要研究方向为功能高分子材料.

Abstract: Chitosan-polyvinyl alcohol composite hydrogel was prepared using the hydrothermal method and scanning electron microscope (SEM) was used to detect the surface morphology of the composite hydrogel. Then the adsorption ability was detected through static adsorption experiments and desorption tests in water solution and soil digestion solution, respectively. Results suggested that the chitosan-polyvinyl alcohol composite hydrogel, as material with large surface area and more pores 10 ~ 60 μm in diameter, could effectively remove arsenic from both wastewater and soil. The adsorbing capacity were 3.976 mg arsenic/g hydrogel and 3.480 mg arsenic/g hydrogel, respectively. The desorption efficiency of this composite hydrogel to arsenic was higher, and the hydrogel could be reused. The desorption efficiency were 74.7% ~ 81.4% and 64.1% ~ 77.0%, respectively for wastewater and soil. So the chitosan/polyvinyl alcohol composite hydrogel could effectively remove arsenic from both wastewater and soil.

0 引言

砷具有显著的内分泌干扰作用,能在植物、动物体内富集,并最终通过食物链进入人体,危害人体健康^[1],是全球公认的危害环境的物质之一.砷和含砷金属的开采、冶炼,以砷或砷化合物作原料的玻璃、颜料、纸张生产,以及煤的燃烧等工业生产过程,都有可能将砷进入水体或土壤,进而通过食物链进入人体,造成危害^[2].随着我国经济社会的快速发展,不仅大规模的河流湖泊水体砷污染时有发生,土壤中砷污染的情况也经常出现,严重威胁到人类的生存环境^[3].因此,探究一种可以有效去除水体或土壤中砷的方法已迫在眉睫.

砷的传统去除方法主要有化学沉淀法、电解法、离子交换法、生物法等,这些方法一般难以达到处理要求,且易造成二次污染^[4-7].相比之下,吸附法具有适用范围广、反应速度快、去除效率高、环境友好等优势,因此受到高度关注.

水凝胶是一种具有三维网络结构、亲水但不溶于水的新型功能高分子材料^[8],被广泛地应用于工业、农业、环保、医药和生物工程等领域.水凝胶的功能基团可以与重金属发生吸附、离子交换和螯合作用^[9].壳聚糖是一种无毒、来源广、价格低廉且可生物降解的天然水凝胶,它的分子结构中具有一 NH_2 和一 OH 基团,与其他有机化合物复合之后可以高效稳定地吸附多

种重金属离子^[10-13].利用壳聚糖水凝胶可以吸附多种重金属离子,但是利用其去除水体和土壤中总砷的研究还鲜见报道.

为考察利用水凝胶去除水体和土壤中总砷的可行性,本文采用水热法制备壳聚糖-聚乙烯醇复合水凝胶,考察其对水溶液和土壤溶液中总砷的吸附与解吸能力,以期为水体或土壤中总砷的去除提供参考.

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

主要材料:硫脲、硼氢化钾、NaOH,均为分析纯,天津风船化学试剂有限公司产;聚乙烯醇,分析纯,国药集团化学试剂有限公司产;壳聚糖,分析纯,上海承启化工有限公司产;戊三醛,分析纯,上海贝合化工有限公司产;抗坏血酸、 HNO_3 ,均为优级纯,天津风船化学试剂有限公司产;HCl,优级纯,东莞市言诚化工科技有限公司;砷标准储备液(浓度为100 mg/L),环境保护部标准样品研究所产;土壤样品(GSS-4),购自中国环境监测局,为石灰岩土壤,含有多种重金属离子(Cr, Mn, Zn等)、多种元素(N, P, S)和未知杂质,可以代表实际样品,水凝胶对该土壤样品消解液的吸附结果可在一定程度上反映该水凝胶对实际样品的吸附性能.

硫脲-抗坏血酸溶液的配制:将2.5 g NaOH溶解于水后,加入10.0 g硼氢化钾,定容

至 500 mL, 配制成质量分数为 2% 的硼氢化钾溶液; 将 10 g 硫脲和 10 g 抗坏血酸置于 200 mL 容量瓶中, 超声溶解于水中后定容, 得到硫脲 - 抗坏血酸溶液。

仪器: AL204 电子天平, 上海精密仪器有限公司产; KQ500 超声清洗仪, 昆山超声仪器有限公司产; NC5044 微波消解仪、AFS9700 双道原子荧光光度计, 北京科创海光仪器有限公司产; DZKW 电热恒温水浴锅, 上海科析有限公司产; SZCL-2A 数显智能控温磁力搅拌器, 巩义市予华仪器有限公司产; JSM-6490LV 扫描电镜, 日本电子株式会社产。

1.2 壳聚糖 - 聚乙烯醇复合水凝胶的制备

1) 聚乙烯醇溶液的配制: 称取 5 g 聚乙烯醇溶于 50 mL 蒸馏水中, 水浴加热 (70 °C) 至其完全溶解, 得聚乙烯醇溶液。

2) 壳聚糖溶液的配制: 称取 1 g 壳聚糖溶于 50 mL 质量分数为 2% 的醋酸溶液中, 搅拌均匀, 得壳聚糖溶液。

3) 将聚乙烯醇溶液和壳聚糖溶液混合后在磁力搅拌器上搅拌 2 h, 加入 0.4 mL 质量分数为 25% 的戊三醛继续搅拌 3 h。

4) 将第 3 步所得混合溶液放入冰箱冷冻 24 h, 取出解冻 6 h, 如此循环 3 次, 得壳聚糖 - 聚乙烯醇复合水凝胶。

5) 将水凝胶置于 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液中过夜, 用清水冲洗至 pH = 7.0。将水凝胶碾碎, 装入离心管, 加入无水乙醇, 离心冲洗 3 次 (转速为 500 r/min, 每次间隔为 5 min), 之后放入烘箱烘干待用。

1.3 总砷的测定

以砷标准储备液作为原液, 加水稀释至砷浓度为 200 μg/L, 得含砷水溶液 (下文简称水溶液)。对于土壤中的总砷, 先对土样消解后再进行测定。土样消解方法参照文献 [14]: 称取 0.30 g (精确至 0.001 g) 土壤标准样品, 置于微

波消解压力罐中。加入 10 mL 硝酸 - 盐酸溶液 (体积比 4 : 6), 放入微波消解萃取仪中消解 1 h。消解完成后, 取出冷却至室温, 用漏斗过滤至 100 mL 容量瓶, 加水定容, 即为土壤溶液。

采用原子荧光光度计测定总砷浓度: 以 5% HCl 作为载流溶液, 硼氢化钾溶液作为上机还原剂, 取 5 mL 样品溶液置于 50 mL 容量瓶中, 分别加入 2.5 mL HCl 和 10 mL 硫脲 - 抗坏血酸溶液, 用水定容至 50 mL 后摇匀, 放置 30 min 后进行测定。

1.4 总砷的静态吸附试验

分别取不同质量的壳聚糖 - 聚乙烯醇水凝胶加入到 100 mL 上述水溶液中, 在室温下静态吸附。对于土壤样品, 则对 1.3 中制备的土壤溶液进行室温静态吸附。每隔一段时间取出 5 mL 上清液置于 50 mL 容量瓶中, 加入 2.5 mL HCl 和 10 mL 硫脲 - 抗坏血酸溶液, 用水定容后摇匀, 使用双光道原子荧光光度计检测其中砷浓度, 待其浓度稳定后, 结束试验。吸附过程温度为 20 ~ 25 °C。水凝胶对总砷的去除率、吸附速率和水凝胶对总砷的静态解吸率计算:

$$\text{砷去除率} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\%$$

$$\text{吸附速率} = \frac{C_0 - C_t}{t} \times V$$

$$\text{砷解吸率} = \frac{C'_0 - C'_e}{C'_0} \times 100\%$$

式中, C_0 , C_e 分别为吸附前后溶液中总砷浓度; C'_0 , C'_e 分别为解吸试验前后溶液中总砷浓度; C_t 为吸附饱和时对应的总砷浓度 / ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$); t 为吸附饱和所需要的时间 / min; V 为溶液体积 / L。

2 结果与讨论

2.1 壳聚糖 - 聚乙烯醇复合水凝胶的形貌表征

肉眼观察壳聚糖 - 聚乙烯醇复合水凝胶外

观呈微黄色、半透明、胶体状态. 采用 SEM 扫描电镜对该水凝胶的形貌进行表征, 结果如图 1 所示. 由图 1 可知, 该水凝胶表面呈现出水凝胶特有的三维网络结构, 比表面积较大. 材料的比表面积越大, 表面能越高, 不仅物理吸附能力强, 而且吸附点位也会增多, 从而吸附能力增强^[15]. 此外, 该水凝胶的表面遍布孔隙, 孔隙直径为 10~60 μm . 水凝胶孔隙越多, 则吸附能力越强. 本文所制得的壳聚糖-聚乙烯醇水凝胶经 SEM 表征, 表明是一种具有多孔结构、大比表面积的材料, 这样的形貌结构, 有利于对有害物质的吸附, 因此可以推测该水凝胶符合本文的试验要求.

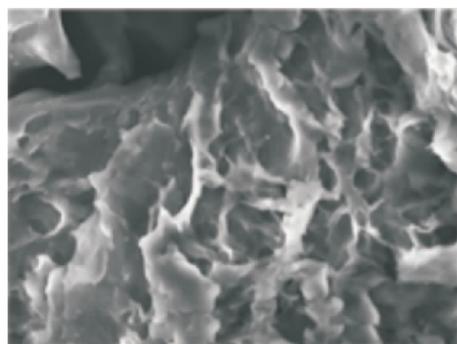
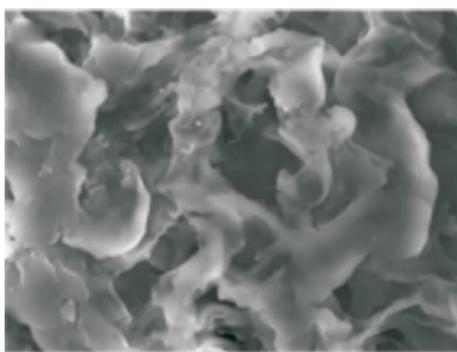
a) $\times 1000$ b) $\times 2000$

图 1 壳聚糖-聚乙烯醇复合水凝胶的 SEM 图

Fig. 1 SEM results of the chitosan-polyvinyl alcohol composite hydrogel

2.2 壳聚糖-聚乙烯醇复合水凝胶对水溶液中总砷的吸附和解吸性能分析

在通过 SEM 证明壳聚糖-聚乙烯醇复合

水凝胶具有较强吸附能力后, 分别对其进行水溶液及土壤中总砷的吸附和解吸试验. 不同质量壳聚糖-聚乙烯醇水凝胶对水溶液中总砷的吸附结果如图 2 所示. 由图 2 可知, 在水溶液中加入该水凝胶后, 每组试验溶液中总砷含量均逐渐下降, 且呈线性趋势, 这说明该水凝胶对水溶液中总砷具有良好的吸附性能. 为了考察水凝胶质量对水溶液中总砷吸附效果的影响, 分别考察了 0.3 mg(试验 1), 0.5 mg(试验 2), 0.7 mg(试验 3) 水凝胶对同一浓度水溶液中总砷的吸附效果. 试验 1 中, 吸附在 70 min 左右达到平衡, 此时水溶液中的总砷浓度稳定在 2 $\mu\text{g}/\text{L}$ 左右, 说明此时水凝胶已达到饱和. 该组试验中水凝胶对总砷的最终吸附量为 1.763 μg , 吸附速率为 0.252 $\mu\text{g}/\text{min}$, 吸附率为 88.2%. 试验 2 中, 水溶液中总砷浓度下降变快, 说明吸附速率增大. 在 50 min 左右时, 水溶液中的总砷浓度降低速度变缓, 吸附趋于饱和, 该组试验中对总砷的最终吸附量为 1.988 μg , 吸附速率为 0.373 $\mu\text{g}/\text{min}$, 吸附率达到 99.0%, 基本达到了总砷的去除要求. 试验 3 中, 水凝胶对水溶液中总砷的吸附速率最快, 在 50 min 左

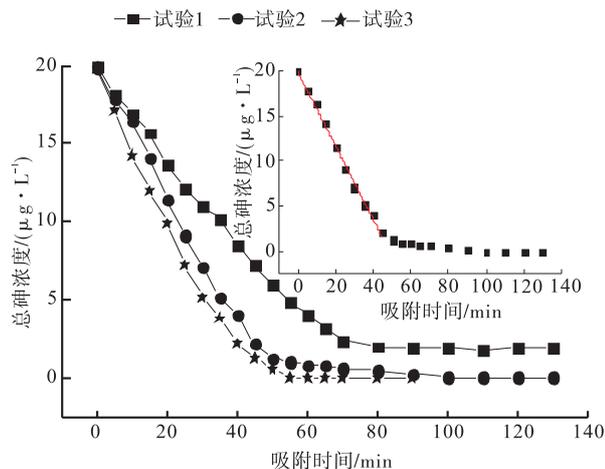


图 2 不同质量的水凝胶对水溶液中总砷的吸附结果

Fig. 2 The adsorption results of arsenic in wastewater by the different quality of the hydrogel

右就完成水溶液中总砷的吸附, 溶液中总砷含量达到稳定. 该组试验中水凝胶对总砷的最终吸附量为 1.987 μg , 吸附速率达到 0.386 $\mu\text{g}/\text{min}$, 吸附率接近 100%. 因此, 从经济方面考虑, 选用质量为 0.5 mg 的水凝胶即可, 每 g 水凝胶可吸附 3.976 mg 砷.

对试验 2 中的数据进行线性拟合, 可得到吸附速率方程为 $y = 19.89 - 0.408x$ ($R^2 = 0.993$), 线性良好. 因此该一维方程可以代表该水凝胶对水溶液中总砷的吸附过程.

将 3 组试验中吸附饱和的水凝胶分别放置到空白的纯水中进行静态解吸试验, 结果如图 3 所示. 从图 3 可知, 3 组饱和水凝胶的解吸均在 60 min 左右完成, 达到稳定. 在经过 80 min 的静态解吸之后, 试验 1' 解吸液中总砷浓度达到 13.25 $\mu\text{g}/\text{L}$, 解吸率为 74.7%. 试验 2' 和试验 3' 解吸液中总砷浓度分别为 16.12 $\mu\text{g}/\text{L}$ 和 15.37 $\mu\text{g}/\text{L}$, 解吸率分别为 81.4% 和 77.4%. 3 组试验的解吸率相差不多, 说明该水凝胶容易解吸, 有利于总砷的转移, 解吸之后的水凝胶还可以重复利用.

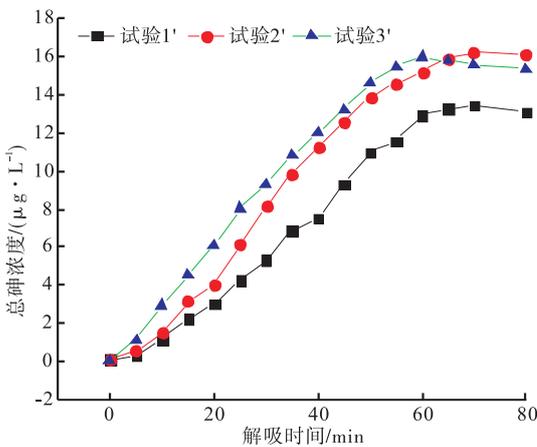


图 3 水溶液中饱和水凝胶对总砷的解吸结果
Fig. 3 The desorption results of arsenic in the wastewater by the saturated hydrogel

2.3 壳聚糖 - 聚乙烯醇复合水凝胶对土壤溶液中总砷的吸附和解吸性能分析

考察了不同质量壳聚糖 - 聚乙烯醇复合水

凝胶对土壤溶液中总砷的吸附性能, 在消解后的土壤溶液中分别加入 0.3 mg (试验 A)、0.5 mg (试验 B) 和 0.7 mg (试验 C) 壳聚糖 - 聚乙烯醇复合水凝胶进行吸附试验, 结果如图 4 所示. 由图 4 可知, 3 组试验测得土壤溶液中总砷浓度分别为 17.28 $\mu\text{g}/\text{L}$, 17.58 $\mu\text{g}/\text{L}$ 和 17.20 $\mu\text{g}/\text{L}$, 以单位土样重量计, 则为 57.6 $\mu\text{g}/\text{g}$, 58.6 $\mu\text{g}/\text{g}$ 和 57.4 $\mu\text{g}/\text{g}$. 环境监测局公布数据中砷含量为 (58 ± 6) $\mu\text{g}/\text{g}$, 与本文所测结果相差不大, 说明本文所采用的总砷测定方法可靠性较强. 试验 A 中, 在 90 min 左右, 总砷浓度稳定在 3.5 $\mu\text{g}/\text{L}$ 左右, 此时水凝胶吸附量达到饱和, 最终吸附量为 1.395 μg , 吸附速率为 0.147 $\mu\text{g}/\text{min}$, 总砷去除率为 80.7%; 试验 B 中, 吸附速率增加, 在 70 min 时, 土壤溶液中总砷浓度即降到 1 $\mu\text{g}/\text{L}$ 以下, 最终吸附量为 1.740 μg , 吸附速率为 0.240 $\mu\text{g}/\text{min}$, 总砷去除率为 99%; 试验 C 中, 吸附速率最快, 在 60 min 时溶液中总砷浓度即降到 1 $\mu\text{g}/\text{L}$ 以下, 最终吸附量为 1.720 μg , 吸附速率为 0.277 $\mu\text{g}/\text{min}$, 吸附率接近 100%. 从 3 组试验结果来看, 加 0.5 mg 的水凝胶即可以达到吸附要求, 每 g 水

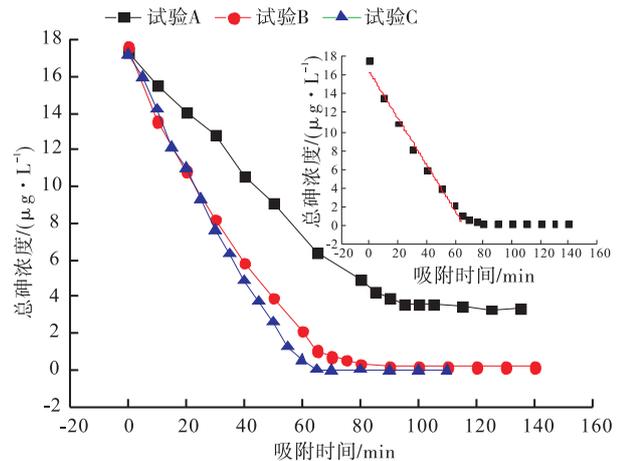


图 4 不同质量的水凝胶对土壤溶液中总砷的吸附结果

Fig. 4 The desorption results of arsenic in soil by the different quality of the hydrogel

凝胶吸附3.480 mg砷;加量大于0.5 mg之后,虽然吸附速率有所提升,但吸附效率几乎没有上升的空间.

对实验B中的数据点进行线性拟合,可得到吸附速率方程为 $y = 16.30 - 0.244x$ ($R^2 = 0.981$),线性良好.因此,该一维方程可以反映该水凝胶对土壤溶液中总砷的吸附过程.

将3组饱和水凝胶进行静态解吸试验,结果如图5所示.由图5可知,3组试验均在60 min左右达到平衡,解吸液中最终总砷浓度分别为9.132 $\mu\text{g/L}$, 11.025 $\mu\text{g/L}$ 和13.248 $\mu\text{g/L}$,解吸率分别为65.5%,64.1%和77.0%.实验C'的解吸效率最高,因此从回收利用角度考虑,应选择较大质量的水凝胶完成土壤溶液中总砷的去除.

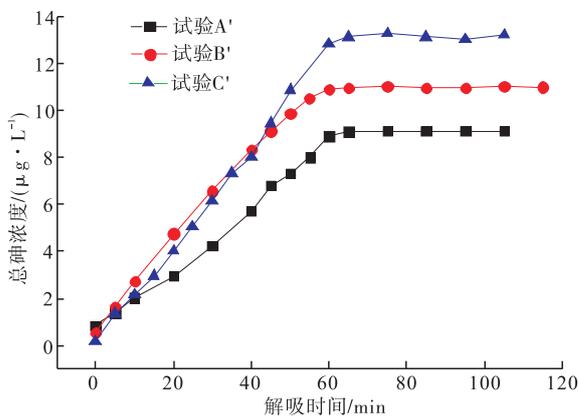


图5 土壤溶液中饱和水凝胶对总砷的解吸结果

Fig. 5 The desorption results of arsenic in the soil by the saturated hydrogel

3 结论

本文采用水热法制备了壳聚糖-聚乙烯醇复合水凝胶,利用扫描电镜观察其表面形态.该水凝胶比表面积大,具有多孔结构,表面孔隙直径为10~60 μm .通过比较分析壳聚糖-聚乙烯醇复合水凝胶对水溶液和土壤溶液中总砷的吸附及解吸结果可知,对水溶液,每g水凝胶吸附3.976 mg砷,对土壤溶液,每g水凝胶吸附

3.480 mg砷,说明该水凝胶对水体和土壤中总砷均有较好的去除效果.该水凝胶对总砷的解吸率较高,可重复利用,对水溶液和土壤溶液中的总砷解吸率分别为74.7%~81.4%和64.1%~77.0%.其对土壤溶液中总砷的去除率低于对水溶液中总砷的去除率,这可能是由于本文中所采用土壤为实际样品,样品中不只存在砷,还包含其他多种重金属和杂质,会在一定程度上影响水凝胶对总砷的特异性吸附效果.因此,在以后的研究中应考虑特异性较强的水凝胶的制备.

参考文献:

- [1] 关连珠,周景景,张昀,等.不同来源生物炭对砷在土壤中吸附与解吸的影响[J].应用生态学报,2013,24(10):2941.
- [2] 吴万富,徐艳,史德强,等.我国河流湖泊砷污染现状及除砷技术研究进展[J].环境科学与技术,2015(S1):190.
- [3] 赵金艳,王金生,郑骥.含砷废水、废渣的处理处置技术现状[J].北京师范大学学报(自然科学版),2012,48(3):287.
- [4] KHELIFA A, AOUDJ S, MOULAY S, et al. A one-step electrochlorination/electroflotation process for the treatment of heavy metals wastewater in presence of EDTA[J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2013, 70: 110.
- [5] ZEWAILA T M, YOUSEFB N S. Kinetic study of heavy metal ions removal by ion exchange in batch conical air spouted bed[J]. Alexandria Engineering Journal, 2015, 54(1): 83.
- [6] CHOONG T S Y, CHUAH T G, ROBIAH Y, et al. Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview[J]. Desalination, 2007, 217(1-3): 139.
- [7] 吴文铸,郭敏,石利利,等.土壤固砷处理砷污

- 染水体应用研究初探[C]//中国环境科学学会. 中国环境科学学会学术年会论文集. 北京:中国农业大学出版社,2012:1462-1469.
- [8] WU N M, LI Z K. Synthesis and characterization of poly (HEA/MALA) hydrogel and its application in removal of heavy metal ions from water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 215/216:894.
- [9] HUA R, LI Z K. Sulfhydryl functionalized hydrogel with magnetism: synthesis, characterization, and adsorption behavior study for heavy metal [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 249: 189.
- [10] 马丽娜, 纪卿, 张伟. 壳聚糖水凝胶的制备及其对 Zn^{2+} 的吸附性能[J]. *光谱实验室*, 2012, 29(6):3628.
- [11] 吴宁梅, 李正魁. 改性水凝胶的制备及其对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 吸附性能研究[J]. *环境科学*, 2013, 34(6):2263.
- [12] 郭逗逗, 庞浩, 刘海露, 等. 壳聚糖复合水凝胶对水溶液中铜离子(II)的高效吸附[J]. *林产化学与工业*, 2014, 34(1):8.
- [13] 杨金艳, 蒲生彦, 周艳, 等. 壳聚糖水凝胶制备及其对 Pb^{2+} 吸附性能研究[J]. *环境工程*, 2016, 34(1):16.
- [14] 任占军, 郝贵奇, 尹长田, 等. 微波消解-氢化物发生原子荧光光谱法测定污泥中汞和砷[J]. *冶金分析*, 2014, 34(3):52.
- [15] VALDERRUTENA N E, VALVERDEA J D, RUIZ-DURÁNTEZA E, et al. Synthesis and characterization of chitosan hydrogels cross-linked with dicarboxylic acids [J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2014, 84:21.
- (上接第42页)
- [3] 中国国家标准化管理委员会. 卷烟滤嘴中烟碱的测定 气相色谱法:YC/T 154—2001[S]. 北京:中国标准出版社,2001.
- [4] 虞苏行, 胡念念, 戴云辉. LC-MS/MS 法检测卷烟滤嘴截留的烟气 TSNA_s [J]. *烟草科技*, 2008(12):42.
- [5] 于涛, 张杰, 曹建华, 等. 醋酸纤维滤嘴对卷烟主流烟气中主要酚类物质的选择性过滤研究[J]. *中国烟草学报*, 2009, 15(3):25.
- [6] 吴银菊, 吴名剑, 蒋腊梅, 等. 固相萃取-气相色谱/质谱同时测定卷烟滤嘴中的四种芳香胺[J]. *分析科学学报*, 2008, 24(5):557.
- [7] 王丽苹, 任凤莲, 吴名剑, 等. 固相萃取毛细管气相色谱法测定卷烟滤嘴中7种挥发性羰基化合物[J]. *分析实验室*, 2009, 28(2):116.
- [8] 王丽苹, 任凤莲, 吴名剑, 等. 不同材料滤嘴对卷烟主流烟气中挥发性羰基化合物截滤性能的研究[J]. *化学研究与应用*, 2008, 20(6):796.
- [9] 余晶晶, 王昇, 王冰, 等. LC-ESI-MS-MS 法检测卷烟滤嘴中8种挥发性羰基化合物[J]. *烟草科技*, 2013(9):36.
- [10] 中国国家标准化管理委员会. 卷烟主流烟气中主要羰基化合物的测定 高效液相色谱法:YC/T 254-2008[S]. 北京:中国标准出版社,2008.
- [11] DONG J, MOLDOVEANU S C. Gas chromatography-mass spectrometry of carbonyl compounds in cigarette mainstream smoke after derivatization with 2,4-dinitrophenylhydrazine[J]. *J Chromatogr A*, 2004, 1027(1/2):25.
- [12] 谢复炜, 吴鸣, 王昇, 等. 卷烟主流烟气中羰基化合物的改进分析方法[J]. *中国烟草学报*, 2006, 12(5):15.



引用格式:王林,陈晔. 纳米复合双层防垢涂层的制备及其性能研究[J]. 轻工学报,2016,32(1): -.

中图分类号:TQ63 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2017.1.010

文章编号:2096-1553(2017)01-0065-07

纳米复合双层防垢涂层的制备及其性能研究

Preparation and properties of nano-composite bistratal antiscaling coating

王林,陈晔

WANG Lin, CHEN Ye

关键词:

大型化工设备;环氧改性有机硅树脂;纳米 SiO₂;双层防垢涂层;附着力;防粘污力

Key words:

large chemical equipment; epoxy modified organosilicone resin; nano-SiO₂; bistratal antiscaling coating; adhesion; anti-adhesion property

南京工业大学 机械与动力工程学院,江苏 南京 211816

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

摘要:以环氧改性有机硅树脂作为涂层的底层材料、纳米 SiO₂ - 环氧改性有机硅树脂复合涂层作为面层材料,制备适用于大型化工设备的纳米复合双层防垢涂层. 通过对涂层各层涂料主要成分配比进行分析,并分别对单、双层涂层的综合性能进行测试,结果表明:在底层溶剂含量为 40 wt%,面层树脂含量为 40 wt%,纳米 SiO₂ 含量为 9.1 wt% 时,所制备出的双层复合涂层,其疏水性能达到最佳状态(接触角为 153.69°);双层涂层具有单层涂层良好的耐化学腐蚀性、理想的硬度(3H 级)与 150 °C 较低温固化等优点,而且其金属附着力和防粘污力明显优于纳米复合单层涂层,符合大型化工设备的使用标准.

收稿日期:2016-03-14

作者简介:王林(1989—),男,江苏省靖江市人,南京工业大学硕士研究生,主要研究方向为化工设备防粘污涂料.

通信作者:陈晔(1972—),男,江苏省无锡市人,南京工业大学教授,博士,主要研究方向为流动分析与测控技术、过程装备新材料和结构的设计制造技术.

Abstract: Nano-composite bistratal antiscaling coating for large chemical equipment was prepared with epoxy modified organosilicone resin as base course material, with nano SiO₂-epoxy modified organosilicone resin composite coating as surface course material. Through analyzing the ingredient ratio of each layer, and testing integrated performance of single-deck coating and double-deck coating by experiment, the results showed that hydrophobic of the bistratal composite coating could reach the best status (contact angle was 153.69°) with base course coating solvent content at 40 wt%, surface course coating resin content at 40 wt%, and nanometer SiO₂ content at 9.1 wt%. As single-deck coating, double-deck coating had good resistance to chemical corrosion, ideal hardness(3H) and could be solidified at 150 °C. Besides, the metal adhesion and anti-adhesion property were superior to nano-composite single-deck coating. It could reach the use standard of large chemical equipment.

0 引言

大型化工设备在生产中存在内壁结垢问题,随着设备污垢厚度的不断增加,热传导工作情况随之恶化,传热面温度过高会引发壁面机械性能下降,壁面会出现鼓疱、裂纹,可能造成安全事故。据统计,化工行业由设备内壁结垢问题造成的损失一年高达一百亿元^[1]。

采用喷涂超疏水涂层的方法可以解决金属表面结垢的问题。目前,超疏水涂层在建筑、船舶及军事工业领域应用比较广泛,若将其应用于大型化工设备,需具备超疏水特性,还需有较高的硬度、较强的金属附着力、较低的固化温度和良好的耐化学腐蚀性。

环氧改性有机硅树脂不仅具有有机硅树脂表面能低、柔韧性高等优点,而且拥有环氧树脂良好的耐化学腐蚀性能、优异的金属附着力,将其与纳米 SiO₂ 复合后制备的涂层具备良好的疏水能力,且固化温度不高^[2]。但纳米 SiO₂ 的复合会在一定程度上降低涂层材料与金属表面之间的附着力,限制复合涂层材料中纳米 SiO₂ 的含量。这一方面使复合涂层材料很难达到超疏水要求,另一方面喷涂较为困难,涂层容易脱落,从而限制了其在化工设备领域中的应用。

鉴于此,本文在纳米 SiO₂ - 环氧改性有机硅树脂复合涂层^[3]的研究基础上,用环氧改性有机硅树脂作为涂层的底层材料、纳米 SiO₂ -

环氧改性有机硅树脂复合涂层作为面层材料,制备纳米复合双层防垢涂层。通过对涂层各层涂料主要成分的配比进行分析,并分别对单、双层涂层的综合性能进行测试,确定金属表面双层防垢复合涂层的技术可行性,以期有效解决大型化工设备内壁污垢粘附问题。

1 材料与方法

1.1 原料与设备

本文研制的涂料包括底层涂料与面层涂料。底层涂料原料由基料(树脂)、溶剂、消泡剂、流平剂和固化剂组成;面层涂料在底层涂料的基础上添加填料、分散剂、偶联剂。

主要材料:SH-023 环氧改性有机硅树脂(有机硅含量 70%),湖北新四海化工有限公司产;二甲苯、丙酮,均为分析纯,上海凌风化学试剂有限公司产;R-972 型气相纳米 SiO₂(平均粒径 16 nm),德国赛化学有限公司产;德谦 530(不挥发成分 5%),东莞杉木化工有限公司产;德谦 904S(不挥发成分 49%~51%)、德谦 435(不挥发成分 100%),江门苏比化工有限公司产;KH560(纯度 99%),南京曙光硅烷化工有限公司产;T31(固体含量 98%),广州祺化工有限公司。

涂料喷涂基材:T2 铜板 12 cm × 3 cm × 0.3 cm,无锡中岳石化设备有限公司产。

主要设备:D971 恒速搅拌机,郑州长城科

工贸有限公司产;JY92 - II D 超声波细胞粉碎机,上海五相仪器仪表有限公司产;202 - O 恒温干燥箱,上海双旭电子有限公司产;V - 0.25/8 空气喷涂系统,上海沪工科技有限公司产;JCY 接触角测量仪,上海方瑞仪器有限公司产;QFD 电动附着力仪,天津精科材料试验机厂产;QHQ 硬度测试仪,天津市蓝佳仪器仪表厂产;JSM - 6490LV 扫描电子显微镜,日本电子株式会社产。

1.2 涂料制备工艺

1.2.1 底层涂料的制备 底层的作用是在面层与金属底材之间形成缓冲层,使整个涂层体系拥有良好的金属附着力,由于环氧改性有机硅树脂具有优异的金属附着力,所以将环氧改性有机硅树脂作为底层的成膜物。底层涂料的制备流程为:将二甲苯与丙酮按照质量比 2 : 1 配置成混合型溶剂,与环氧改性有机硅树脂、各类助剂混合,所得溶液用搅拌机搅拌一段时间,加入固化剂搅拌得底层涂料。

1.2.2 面层涂料的制备 面层的作用是防止设备内壁污垢的粘附,同时面层应具有良好的疏水性。通过在环氧改性有机硅树脂中加入填料(纳米 SiO_2) 复合,来提高面层的防粘污能力。面层涂料制备流程为:将二甲苯与丙酮按照质量比 2 : 1 的配比配置成混合型溶剂,与环氧改性有机硅树脂、各类助剂混合,所得溶液用恒速搅拌机搅拌一段时间,加入纳米 SiO_2 ,直至其全部浸润后,将所得混合溶液用超声波细胞粉碎机分散均匀,最后加入固化剂搅拌,得面层涂料。

1.3 喷涂工艺

1.3.1 试样基材处理 一般情况下,试样基材上存在锈蚀和油污,在涂料喷涂过程中会将涂膜与基材分隔开,影响涂膜与基材的附着力,所以在涂料喷涂前,基材应进行预处理。预处理的步骤为:先用酸液浸泡试样基材去除铜锈,用去

离子水清洗后,用碱液浸泡去除残留的油脂,用丙酮擦拭干净后,再用大量去离子水清洗,最后将处理后的试样基材放入恒温干燥箱中烘干待用。

1.3.2 涂料的喷涂 喷涂前,将空气喷涂设备压力调至 0.5 MPa,喷枪调试至最佳雾化喷涂状态。涂料喷涂时喷枪与试样表面之间的距离控制在 20 cm 左右。

将制备好的底层涂料倒入重力式喷枪桶中,在预处理好的铜板上进行喷涂,喷涂完毕静置一段时间,待涂膜流平,将涂膜试样放入恒温干燥箱中(150 °C)固化,成膜后取出试样常温静置;将制备好的面层涂料倒入喷枪桶中在底层上进行喷涂,喷涂完毕后常温静置流平,然后将试样放入干燥箱中(150 °C)固化成膜。

2 结果和讨论

2.1 喷涂层数的确定

涂层的厚度是整个涂层体系防护性能的关键影响因素。过薄的涂层防护效果差^[4];过厚的涂层其内应力过大,涂层会因开裂或脱落失效,失去了实验的可行性。涂层的厚度根据喷涂后的涂膜是否能保持连续完整性而确定。

2.1.1 底层层数确定 底层厚度的确定是面层喷涂的前提,实验喷涂中底层涂料黏度低,流动性佳,可以从 1 层起喷。图 1 为面层喷涂完毕的试样。由图 1 可以看出,底层喷涂 2 层时表面遭到破坏,出现裂纹(第 2 次喷涂后没有进行烘烤,所以表面颜色与图 1a)有差异)。造成这一现象的原因可能是底层在烘烤固化过程中溶剂挥发,再次喷涂时树脂黏度过大无法再次流平,涂层内部已经形成细小孔道,底层过厚,引发孔道总体积过大,面层过度填补孔道形成了凹陷^[5];底层喷涂 1 层时表面平整均匀,所以底层喷涂 1 层具有实验可行性,测得此时底层厚度为 10 μm 。

2.1.2 面层层数确定 实验操作中面层涂料黏度较大,流动性较弱,喷涂1层不能完全覆盖整个基材,所以喷涂层数应由2层起.图2为底层喷涂1层,面层层数不同的SEM图.从图2a)和图2c)可以看出,试样表面均匀平整,而图2b)试样表面产生裂纹(为方便分辨,图中挑出3点),这可能是由涂层体系过大的收缩应力引起的,整个涂层的收缩应力是随涂层厚度的增加而增大的,应力过大导致涂层开裂^[6],涂层没有完整性,不具有防护作用.考虑到经济性,得出面层喷涂2层较为合适,测得此时面层厚度为15 μm.

2.2 涂料制备的主要参数

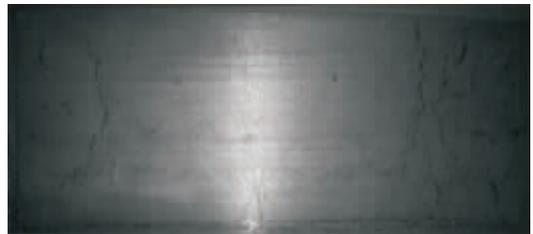
2.2.1 底层溶剂的用量 黏度是涂料一个非常重要的性能,它影响涂层成膜后的性能.涂料黏度过低,喷涂后涂膜可能不平整,甚至流挂,

涂层厚度不均匀,影响涂层性能;黏度过大则导致涂层流动性差,不能流平,也会不平整.实验中可以通过改变溶剂在涂料中的比例来控制涂料的黏度.实验喷涂中溶剂占比与涂膜平整情况之关系见表1.从表1中可以看出,溶剂占比超过45 wt%时涂料黏度过低,喷涂所得涂膜出现流挂现象,溶剂占比为35 wt%时涂料黏度过高,导致喷涂所得涂膜流平困难,涂膜不均匀.所以根据溶解度参数及涂层平整情况,混合溶剂占比选择40 wt%较合适,经测试,制备的涂层附着力可达1级,满足工作要求.

2.2.2 面层树脂的用量 环氧改性有机硅树脂投入量与涂膜接触角关系如图3所示.从图3可以看出,涂层表面接触角随着树脂投入量的增加表现出先增大后减小的趋势,树脂投入量为40 wt%时对应的接触角最大.这种变化趋



a) 底层喷涂1层



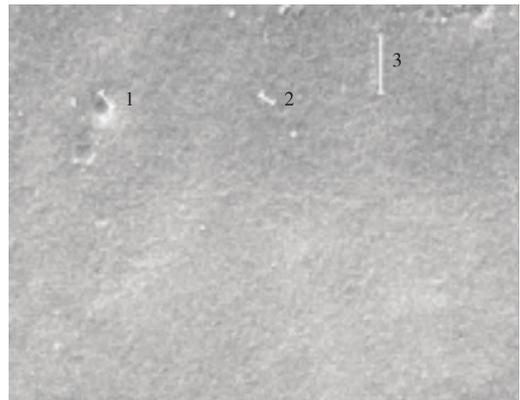
b) 底层喷涂2层

图1 不同底层喷涂层数试样表面观图

Fig. 1 The sample apparent figures with different underlying spraying layer



a) 面层喷涂2层



b) 面层喷涂4层

图2 不同面层喷涂层数试样表面SEM图(×10 000)

Fig. 2 The sample surface SEM figures with different surface coating layers(×10 000)

表1 溶剂占比与涂层平整情况之关系

Table 1 The relationship between solvent ratio and the ground of coating wt%

溶剂占比	平整情况
35	有凸起
40	平整
45	流挂
50	流挂
55	流挂

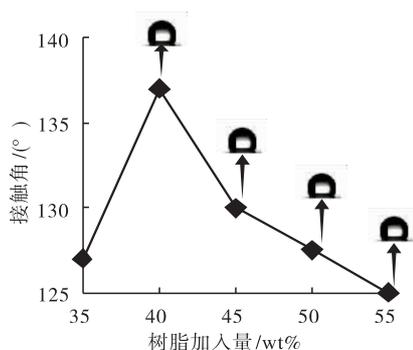


图3 环氧改性有机硅树脂投入量与接触角的关系

Fig. 3 The relationship between contact angle of surface coat with different epoxy modified organosilicone resin dosage

势的原因在于:当树脂投入量较小时,纳米 SiO_2 与树脂结合不充分,造成纳米 SiO_2 团聚,涂层表面没有形成足够的微纳米突起和粗糙的孔道结构,疏水性能欠佳;随着树脂投入量增加,树脂与纳米 SiO_2 充分混合,涂层形成了均匀的微纳米级表面结构,此时疏水性能最佳;当树脂投入量超过 40 wt% 时,纳米 SiO_2 被树脂过度包覆,无法形成微纳米粗糙结构,疏水性能变弱。

2.2.3 纳米 SiO_2 的用量 涂料中填料的粒径越小、粒度越细,其比表面积越大、吸附能力越强,在涂料中的流动性及分散性越好,就越能在涂料体系中分散均匀,所制备的涂膜质量就越高。本实验要求制备的涂膜表面有较强的疏水性,所以填料也需具备疏水性。面层中使用的填料为经过 DDS(二甲基二氯硅烷)后处理得到的

气相纳米 SiO_2 (平均粒径 16 nm),呈现疏水性。

不同纳米 SiO_2 投入占比对单、双层涂层表面接触角的影响见表 2。从表 2 可以看出,随着纳米 SiO_2 投入占比的增大,两种涂层表面的接触角都逐渐增大,这说明随着纳米 SiO_2 在涂料体系中含量的增多,涂层表面形成了“荷叶效应”,即类似荷叶表面微米、纳米乳突的粗糙表面结构^[7]。

表2 不同纳米 SiO_2 投入占比对单、双层涂层表面接触角的影响Table 2 Effect of nano SiO_2 dosage to single-deck coating and double-deck coating surface contact angle

纳米 SiO_2 投入占比/wt%	单层涂层表面接触角/(°)	双层涂层表面接触角/(°)
0	92.60	92.60
1.6	109.72	109.23
3.1	113.36	112.94
4.7	116.54	116.70
6.2	119.12	120.35
7.6	130.69	132.33
8.1	136.33	138.61
8.6	142.75	145.73
9.1	149.32	153.69

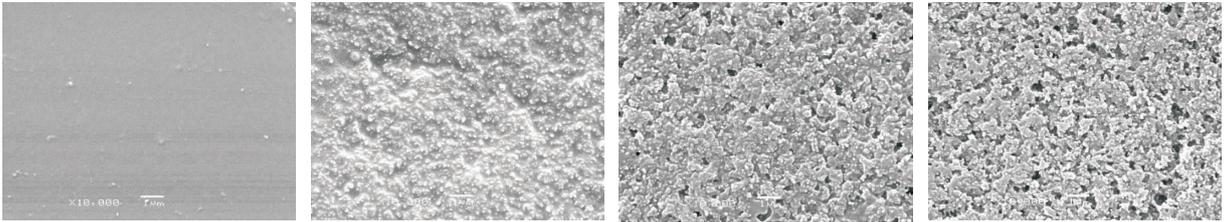
注:本文对比中的单层涂层均为铜板基材表面直接喷涂 2 遍纳米 SiO_2 - 环氧改性有机硅树脂复合涂层,下同。

图 4 是双层涂层不同纳米 SiO_2 投入占比对应的表面 SEM 图。从图 4 可以看出,纳米 SiO_2 投入占比为 8.1 wt% 时涂层呈现出立体网状多孔结构,当投入占比增加到 9.1 wt% 时最为明显,此时涂层表面的疏水性能最优异。实验中当纳米 SiO_2 投入占比超过 9.1 wt% 时,涂料黏度过大,难以喷涂。因此,纳米 SiO_2 投入占比选择 9.1 wt% 较为适宜。

综合表 2 和图 4 可知,纳米 SiO_2 在涂料体系中占比越大,涂层表面越粗糙,接触角越大,疏水性能越好。

2.3 单、双层涂层各自性能测试

树脂中由于纳米 SiO_2 的复合,涂膜的主要成分发生变化,涂膜固化后的机械性也会发生变



a) 纳米SiO₂投入占比0wt% b) 纳米SiO₂投入占比3.1wt% c) 纳米SiO₂投入占比8.1wt% d) 纳米SiO₂投入占比9.1wt%

图4 双层涂层不同纳米 SiO₂ 投入占比下的 SEM 图(×10 000)

Fig.4 SEM figures of double-deck coating with different nano SiO₂ dosage(×10 000)

化,通过实验测试了不同纳米 SiO₂ 投入占比对应的单、双层涂层表面硬度,结果见表3.由表3可以得出,纳米 SiO₂ 投入占比对单、双层涂层表面硬度影响趋势一致,当投入一定量的纳米 SiO₂ 后两种涂层表面硬度均降低,但仍可达H级.

表3 不同纳米 SiO₂ 投入占

比对单、双层涂层表面硬度的影响

Table 3 Effect of nano SiO₂ dosage to single-deck coating and double-deck coating surface hardness

纳米 SiO ₂ 投入量/wt%	单层涂层表面硬度	双层涂层表面硬度
0~1.6	6H	6H
1.6~4.7	5H	5H
4.7~7.6	4H	4H
7.6~9.1	3H	3H

表4给出了单、双层涂层在不同纳米 SiO₂ 投入占比下的金属附着力大小.由表4可以得出,纳米 SiO₂ 投入量对双层复合涂层的金属附着力没有影响,一直保持在1级;单层涂层中纳米 SiO₂ 投入占比在4.7 wt%时金属附着力开始降到2级;当投入占比在8.6 wt%时,金属附着力下降到3级,无法应用于工程实际.这是由于单层涂层由于纳米 SiO₂ 的加入形成微观的立体网状多孔结构,涂层致密性减弱,与金属底材接触面积减小,涂层抓附面积减小,导致附着力变差.

分别制备纳米 SiO₂ 投入占比在9.1 wt%时的单、双层涂层,固化24 h后进行性能检测对

表4 不同纳米 SiO₂ 投入占比

对单、双层涂层金属附着力的影响

Table 4 Effect of nano SiO₂ dosage to single-deck coating and double-deck coating metal adhesion

纳米 SiO ₂ 投入占比/wt%	单层涂层附着力/级	双层涂层附着力/级
0	1	1
1.6	1	1
3.1	1	1
4.7	2	1
6.2	2	1
7.6	2	1
8.1	2	1
8.6	3	1
9.1	3	1

比,检测结果见表5.由表5可知,双层涂层的理化性能比较优异,具有优良的耐化学腐蚀性,可满足化工设备工作要求;而单层涂层由于附着力较差,在恶劣环境下易出现裂纹、脱落的情况,不能满足工程需要.

3 结论

本文采用环氧改性有机硅树脂作为涂层的底层材料,纳米 SiO₂ - 环氧改性有机硅树脂复合涂层作为面层材料,通过对涂层各层涂料主要成分配比进行分析,并分别对单、双层涂层的综合性能进行测试,得到以下结论.

1) 双层涂层中,底、面层各自厚度决定了喷涂工艺的可行性,当底层厚度为10 μm,面层厚度为15 μm,底层涂料溶剂含量在40 wt%时,

表5 涂层基本性能检测结果

Table 5 Test results of basic property of the coating

检测项目	指标要求(国标或行业标准)	双层涂层	单层涂层
涂层外观	平整无缺陷	平整	平整
接触角	> 120°	153.69°	149.32°
硬度	H 以上	3H	3H
附着力	1 级	1 级	3 级
10 wt% NaOH 溶液浸泡 28 d	涂膜不脱落,不起泡	涂膜无变化	出现裂纹
10 wt% H ₂ SO ₄ 溶液浸泡 28 d	涂膜不脱落,不起泡	涂膜无变化	涂膜脱落
10 wt% NaCl 溶液浸泡 28 d	涂膜不脱落,不起泡	涂膜无变化	出现裂纹
100 °C 环境 28 d	涂膜不脱落,不起泡	涂膜无变化	涂膜脱落

所喷涂制备出的涂膜具有平整完整性。

2) 双层涂层中,面层树脂含量为 40 wt%, 纳米 SiO₂ 含量为 9.1 wt% 时,涂层体系表面疏水性能达到最佳,接触角为 153.69°,超过了单层涂层的 149.32°,达到疏水标准,并且金属附着力达到 1 级,高于单层涂层的 3 级。

3) 研制出的双层涂层表面硬度达 3H,耐化学腐蚀性能良好,可在 150 °C 较低温度下固化成膜。

因此,本文所制备的纳米复合双层防垢涂层,其综合性能优于纳米复合单层涂层,并且符合大型化工设备使用标准,能够有效解决大型化工设备内壁污垢粘附问题。

参考文献:

[1] 任保勇. 石油和化工行业换热设备污垢问题

与治理现状[J]. 清洗世界,2013(5):42.

[2] 施彦斌,熊蓉春. 环氧改性有机硅涂料的制备及性能研究[D]. 北京:北京化工大学,2006.

[3] 李楠,陈晔. 纳米改性有机硅环氧耐粘附涂层的制备[J]. 现代化工,2015(9):93.

[4] 熊瑜,刘雪佳,梁璐. 有机防护涂层厚度优化的设计[J]. 现代涂料与涂装,2012,15(6):25.

[5] 孙自松,张辉,王宗田,等. 中涂面漆缩孔案例浅析[J]. 现代涂料与涂装,2010(9):21.

[6] 郝岩. 等离子喷涂耐熔融锌液腐蚀的涂层喷涂工艺与性能研究[D]. 镇江:江苏科技大学,2013.

[7] 陈美玲,曲园园,杨莉,等. SiO₂ 改性低表面能纳米结构无毒海洋防污涂料[J]. 化工新型材料,2008,36(8):71.



引用格式:徐粉,康位粉,孟彦羽,等. 金属催化腈水解反应制备伯酰胺衍生物的研究进展 [J]. 轻工学报,2016,32(1): - .

中图分类号:O621.3;O626.32 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2017.1.011

文章编号:2096-1553(2017)01-0072-10

金属催化腈水解反应制备伯酰胺衍生物的研究进展

Research progress of hydrdysis reaction of nitriles to form amide derivatives catalyzed by metal catalyst

徐粉¹,康位粉¹,孟彦羽²,张立朝¹,方少明¹

XU Fen¹,KANG Wei-fen¹,MENG Yan-yu²,ZHANG Li-chao¹,FANG Shao-ming¹

1. 郑州轻工业学院 材料与化学工程学院,河南 郑州 450001;

2. 河南农业大学 理学院,河南 郑州 450002

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

2. College of Science, He'nan Agricultural University, Zhengzhou 450002, China

关键词:

金属催化剂;腈水解反应;伯酰胺衍生物

Key words:

metal catalyst; hydrdysis reaction of nitriles; amide derivative

摘要:鉴于金属催化腈水解制备伯酰胺衍生物的反应表现出高原子经济性、高选择性,对 Mo 系金属催化剂、Ru 系金属催化剂、Rh 系金属催化剂、Pd 系金属催化剂、Au/Ag 系金属催化剂等不同类型金属催化剂催化腈水解反应制备伯酰胺衍生物的研究进展进行了综述. 提出,对腈水解反应制备伯酰胺衍生物的研究仍存在巨大的挑战,如非均相 Ru 系金属催化体系和选择性专一的伯酰胺催化剂体系的研发、均相和非均相催化体系反应机理的实验验证、将水作为唯一溶剂的研究等,都是未来的发展方向.

收稿日期:2016-01-05

基金项目:河南省高等学校重点项目(17A150053);郑州轻工业学院博士基金项目(2014BSJJ017)

作者简介:徐粉(1984—),女,陕西省咸阳市人,郑州轻工业学院讲师,博士,主要研究方向为催化杂环化合物构建.

通信作者:方少明(1963—),男,河南省汝南县人,郑州轻工业学院教授,博士,主要研究方向为功能材料合成及改性.

Abstract: Considering the high atom economy and selectivity towards hydrolysis reaction derivatives of nitriles to form amides, progress in recent years for this transformation catalyzed by different metal catalysts was reviewed such as a variety of catalysts composed of transition-metal complexes such as Mo, Ru, Rh, Pd and Au/Ag. Specially, Ru-metal catalysts was exploited deeply and draw more attention of science researcher. However, hydrolysis reaction derivatives of nitriles to form amides catalyzed by metal catalysts remains a formidable challenge, including the development of heterogeneous Ru-metal catalysts and high selectivity catalysts, bringing insight into the mechanism of homogeneous and heterogeneous catalytic reaction, seeking for new system with pure water as solvent.

0 引言

伯酰胺衍生物可以作为中间体合成药物、聚合物、稳定剂、润滑剂,它不但在化学科学的各个领域占据着重要的地位,在材料科学和生命科学领域的应用也很广泛,许多天然产物中都含有伯酰胺结构单元.最近的统计数据表明,2012年美国排名前200名的药物中约有40种属于酰胺衍生物,排名前200名的处方药物中又有44种含有酰胺键,因此研究酰胺键的合成具有重要的意义^[1-4].

传统制备伯酰胺衍生物的方法是在强酸或者强碱条件下,高温催化腈进行水解,但是这些方法往往存在以下缺陷:1)苛刻的条件限制了其他敏感基团的参与;2)反应很难停留在酰胺阶段,经常发生进一步的水解,生成羧酸,特别是在碱性条件下,这种现象更易发生.从工业角度和绿色化学的概念出发,无论是酸性条件还是碱性条件都需要最后的中和步骤,这往往会

导致大量盐的形成,污染产品,也污染环境.随着对腈水解制备伯酰胺衍生物的不断研究,科学工作者们发现了多种催化剂体系,研发了较好的催化剂包括腈水解酶、非均相催化剂、离子液体催化剂、过渡金属催化剂^[5-8].虽然对腈水解制备伯酰胺衍生物反应的研究不断深入,但仍然存在很多不足,例如,对反应温度要求高、反应体系通常需采用有毒易挥发的有机溶剂、无法有效抑制羧酸副产物的生成等.金属配合物可与 $C\equiv N$ 配位达到活化氰基的目的,加速亲核加成步骤,进而实现腈到伯酰胺的转变,提高水解反应速率并且避免使用极端的酸和碱(见图1).V. Y. Kukushkin等^[9-10]综述了2005年之前的金属促进和金属催化腈水解制备伯酰胺衍生物反应的研究,R. García-álvarez等^[11]也对钌催化剂催化腈水解制备伯酰胺衍生物的研究进行了专项总结.本文拟对近年来金属催化腈水解制备伯酰胺衍生物的反应进行阐述,总结在水相体系中该反应的研究进展,以期对该

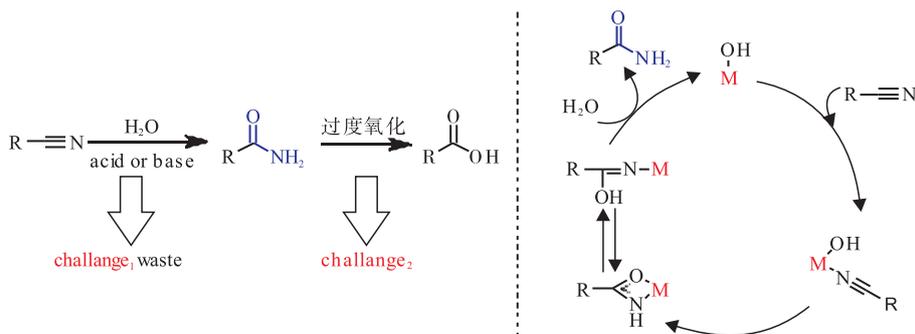


图1 传统腈水解反应(左)与金属催化腈水解制备伯酰胺衍生物反应(右)

Fig.1 Traditional hydrolysis reaction of nitriles(left) and hydrolysis reaction of nitriles to form amides derivatives catalyzed by metal catalyst (right)

反应的后续发展提供方向与灵感。

1 不同金属催化体系催化腈水解反应

1.1 Mo 系金属催化体系

K. L. Breno 等^[12-13]以 $[\text{Cp}_2^* \text{Mo}(\mu\text{-OH})_2 \text{MoCp}_2^*]^{2+}$ ($\text{Cp}^* = \text{pentamethylcyclopentadienyl}$) 为催化剂前体,在水相中,于比较温和的条件下实现腈到伯酰胺衍生物的水解反应,但是该反应条件不能有效地将 2-甲氧基乙腈水解为伯酰胺产物.他们认为催化剂前体首先转变为单体 $[\text{Cp}_2^* \text{Mo}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^+$,之后腈与之配位,然后分子内羟基进攻腈中的碳原子,再转变为酰胺键.此体系对于官能团的普适性不好,所说 $\text{C}=\text{C}$ 键可以共存,但是酯基、醚键都不能共存.

1.2 Ru 系金属催化体系

W. K. Fung 等^[14]发现 $(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Ru}(\text{dppm})\text{H}$ 可以催化腈水解制备伯酰胺的反应,但当 Ru-H 转变为 Ru-Cl 时,无催化活性. $\text{Ru-H}\cdots\text{H-OH}$ 中的二氢键对反应活性和区域选择性起到了关键作用.使用密度泛函理论(DFT)计算对结果进行验证,发现过渡态中 $\text{Ru-H}\cdots\text{H-OH}$ 的存在使得能级降低,而在 Ru-Cl 中则无这样的过渡态,能级都比较高,因此反应活性较低(见图2).之后 C. W. Leung 等^[15]合成了 $\text{TpRu}(\text{PPh}_3)(\text{H}_2\text{O})(\text{NHC}(\text{O})\text{Ph})$ 并用于催化腈水解反应,值得一提的是他们提出了不同的催化机理:腈首先取代水与金属配位,然后酰胺异构化,再经历分子内合环、1,3-氢迁移与水进攻开环生成产物,但是反应需要二氧六环作为溶剂且反应时间也比较长.

2004年, K. Yamaguchi 等^[16]使用廉价易制备的 $\text{Ru}(\text{OH})_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 作为固载催化剂高效地催化多种腈到伯酰胺衍生物的反应,使用环境友好的水做溶剂,避免使用易爆、有毒、致癌的有机溶剂,甚至在后处理过程中也无需使用有

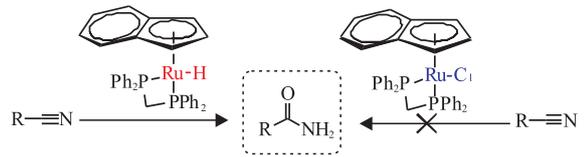


图2 $(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Ru}(\text{dppm})\text{H}$

催化腈到伯酰胺衍生物的水解反应

Fig. 2 $(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Ru}(\text{dppm})\text{H}$ catalyzed hydrolysis reaction of nitriles to amides derivatives

机试剂. $\text{Ru}(\text{OH})_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂显示了极高的催化活性和选择性,反应只需简单过滤分离就可以得到纯的伯酰胺产品.在这种催化条件下,催化丙烯腈可以得到高产量的丙烯酰胺,而 $\text{C}=\text{C}$ 双键并不受影响,为工业应用打下了基础.推测其机理可能是:1)腈先与钌中心配位;2)羟基与腈发生分子内亲核进攻,形成钌亚胺配合物或者钌-N,O配合物,再与水、配体交换重生钌羟基化合物,获得伯酰胺产物.

S. Yic 等^[17]将四核钌配合物 $\{[(\text{PCy}_3)(\text{CO})\text{RuH}]_4(\mu_4\text{-O})(\mu_3\text{-OH})(\mu_2\text{-OH})\}$ 用于腈水解反应,在反应过程中发现:对位带有吸电子基团的腈在反应过程中与催化剂具有协同作用,而富电子的腈却无协同效应;对于丙烯腈的水解,选择性地生成丙烯酰胺,无1,4-加成产物和其他副产物产生;在共溶剂的存在下,脂肪腈、芳基腈都可以取得优良的反应效果; $[\text{RuCl}(\text{NCMe})_4(\text{PiPr}_3)]\text{BF}_4$ 的水合产物 $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{NCMe})_4(\text{PiPr}_3)]^{2+}$ 可以选择性地催化乙腈的水解,水相中, pH 为 10.5, 温度为 353 K 条件下,最高催化剂转化频率 TOF 为 50 h^{-1} ^[18].

6-diphenylphosphino-N-pivaloyl-2-aminopyridine 与 3-diphenylphosphinoisoquinolone 配体的双乙酰丙酮钌(II)配合物可以催化4-甲基苯甲腈的水解反应^[19](见图3, C_1),其中腈通过与钌的空位点配位达到活化的目的,而配体中的氮原子可与水形成氢键加速水

亲核进攻,进而提高水解反应速度,但是该体系需要二甲醚作为溶剂.新型的催化剂 $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)(\text{PTABn})]$ ^[20]可以选择性催化有机腈到伯酰胺衍生物的水解反应,反应在水相条件下进行,官能团容忍性较好,硝基、醚、酮、醛、酯、炔等基团都可以稳定存在(见图3, C₂);微波的引入可以减少催化剂用量,缩短反应时间;无论是芳基腈还是烷基腈都可以得到高产率(>95%)的伯酰胺衍生物.考虑到钌催化剂存在难分离、难回收且会对环境造成污染等缺点, S. E. Garcia-Garrido 等^[21]将 ruthenium-arene-PTA 配合物固载在无机固体 Fe₃O₄ 磁性材料上,制备出了普适性好、高效的、可以回收的催化剂(见图4).选择该催化剂,并引入微波,在 150 °C 反应条件下,芳基腈和杂芳基腈几乎能定量地得到伯酰胺衍生物,也能高收率地得到脂肪腈对应的伯酰胺产物,还能通过对反应时间的控制选择性地得到相应产物.

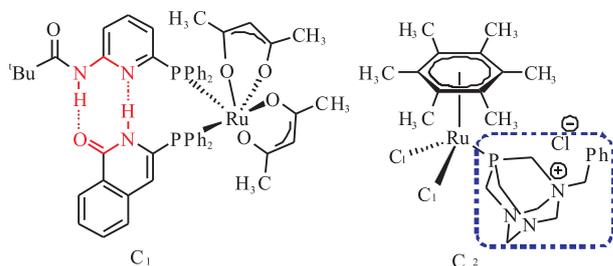


图3 催化腈水解反应的自组装钌配合物与 $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)(\text{PTABn})]$

Fig. 3 The self-assembly ruthenium complexes to catalyze nitrile hydrolysis reactions and $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)(\text{PTABn})]$

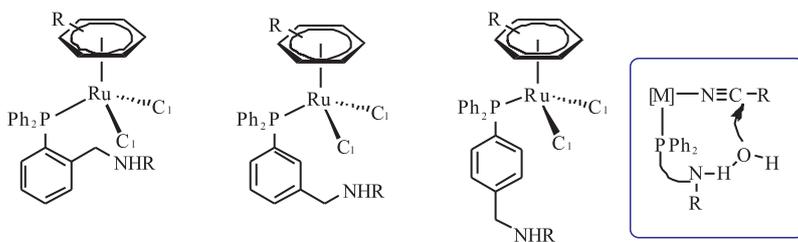


图5 双官能团化芳烃钌配合物催化剂

Fig. 5 Bifunctional aromatic ruthenium complexes catalysts

R. García-álvarez 小组^[22]对钌催化腈水解反应做了大量的研究,先后合成了多种双官能团化氨基-膦配体的芳烃-钌配合物催化剂,如 $[\text{RuCl}_2\{\kappa^1(\text{P})-2-\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NHR}\}(\eta^6\text{-arene})]$, $[\text{RuCl}_2\{\kappa^1(\text{P})-3-\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NHR}\}(\eta^6\text{-arene})]$ 和 $[\text{RuCl}_2\{\kappa^1(\text{P})-4-\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NHR}\}(\eta^6\text{-arene})]$,在纯水介质中,无需共催化剂便可以高效、高选择性地催化有机腈的水解反应(见图5).他们认为钌中心可以作为路易斯酸活化腈分子,侧链的氨基是水解过程真正的亲核试剂,这种催化剂比未官能团化的三苯基膦形成的催化剂 $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\eta^6\text{-arene})]$ 更加高效,但是针对脂肪腈只能中等收率地转化为伯酰胺衍生物,即便是延长时间也不能有效地改善收率.

二聚体 $[\{\text{RuCl}(\text{m}-\text{Cl})(\eta^3:\eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_{16})\}_2]$ 与水溶性配体或者笼状配体反应可以制备多种新型的钌催化剂,并在水相中性条件



图4 磁性 Fe₃O₄ 固载的用于腈水解反应的钌催化剂

Fig. 4 Ruthenium catalyst immobilized on the magnetic Fe₃O₄ which was used in hydrolysis reaction of nitriles

下选择性催化腈水解反应^[23] (见图6). 该催化剂制备简单, 官能团容忍性高, 无需使用传统的有机溶剂; 值得关注的是, 水溶性配体的引入并不能高效制得产物, 而笼状配体的引入可以得到专一的伯酰胺产物, 这恰好证明了双官能团机理, 并说明了水对腈的亲核进攻并非决速步骤. R. García-álvarez 等^[24] 还报道了微波、水相中性条件下 $[RuCl_2(\eta^6-C_6Me_6)\{P(NMe_2)_3\}]$ 催化腈水解为伯酰胺衍生物的反应, 该条件下得到的产物选择性高、产率极高, 反应时间短, 催化剂转化频率高达 $11\ 400\ h^{-1}$ (见图7). 此催化剂体系具有较高的官能团容忍性与普适性, 芳基腈、脂肪腈和 α, β -不饱和有机腈都可以有效地水解为对应的伯酰胺产物. 但是针对 1, 4-二氰基苯、己二腈、富马酸腈等二腈化合物, 此类催化剂体系反应效果不佳. 该催化剂本身也存在一定的缺陷, 其在水中的稳定性很差, 易发生分解反应, 不能回收.

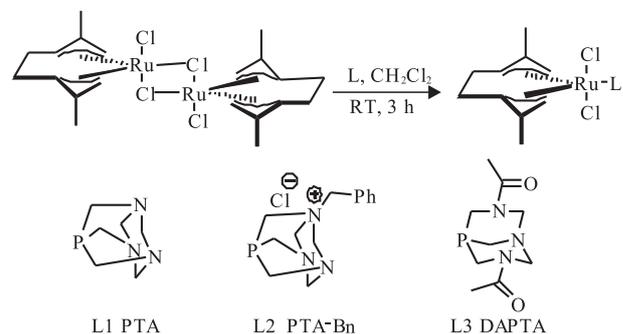


图6 催化腈水解反应的

$[RuCl_2(\eta^3:\eta^3-C_{10}H_{16})\{L\}]$ 型催化剂

Fig. 6 $[RuCl_2(\eta^3:\eta^3-C_{10}H_{16})\{L\}]$

as catalysts for hydrolysis reaction of nitriles

为了继续研究钌催化腈水解反应, R. García-álvarez 等^[25] 以水溶性的 5-(2-aminothiazolyl)-phosphines 为配体, $[RuCl_2(\eta^6-p-cymene)]$ 为催化剂前体合成了新型的钌催化剂 C_3 (见图8), 并在水相中实现了有机腈水解为伯酰胺衍生物的反应, 该反应转化速率高,

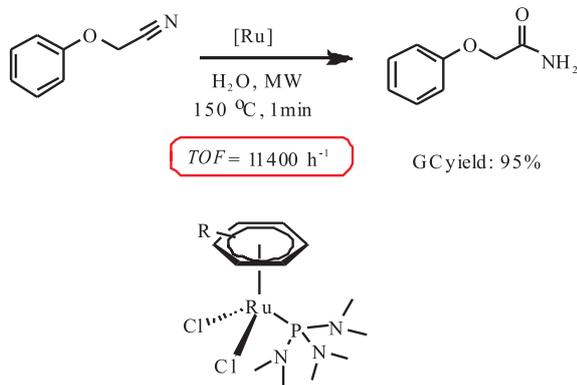


图7 微波条件下 $[RuCl_2(\eta^6-C_6Me_6)\{P(NMe_2)_3\}]$ 催化腈水解反应制备伯酰胺衍生物

Fig. 7 Using $[RuCl_2(\eta^6-C_6Me_6)\{P(NMe_2)_3\}]$

to catalyze hydrolysis reaction of nitriles to form amides under microwave derivatives

产物易分离, 催化剂可回收. 该催化剂的效果受配体的支配, 此类配体明显优于有笼子结构的水溶性膦配体或者 $P(NMe_2)_3$. 特别值得注意的是, 在这个体系中, 卤代腈也可以很好地转化为对应伯酰胺, 并未出现卤素被水解的现象, 反应化学选择性高; 另外, 还能实现醛、盐酸羟胺一锅法合成伯酰胺衍生物的反应. 但该反应体系存在活性催化剂需要预合成、不能实现原位反应、操作难度增加等问题. 最近他们^[26] 又设计了一种新的金属催化剂 $[RuCl_2(\eta^3:\eta^3-C_{10}H_{16})\{PMe_2(OH)\}]C_4$ 用于腈到伯酰胺衍生物的水解反应 (见图8). 该反应体系以水为溶剂, 催化剂用量低至 1%, 反应条件温和, 反应时间短, 几乎都能定量地得到伯酰胺产物, 无需引入额外的酸或者碱共催化剂, 最重要的是该催化剂可以循环使用. 对于具有挑战性的氯乙腈等底物也可以在极短的时间内转化为相应的伯酰胺, 这种催化剂是目前报道的最佳的适于水相反应的均相催化剂.

钌配合物 $[cis-Ru(acac)_2(PPh_2Py)_2]$ 可以作为双官能团催化剂, 在中性条件下催化腈的水解反应, 虽然几乎能定量得到产物, 二氯二

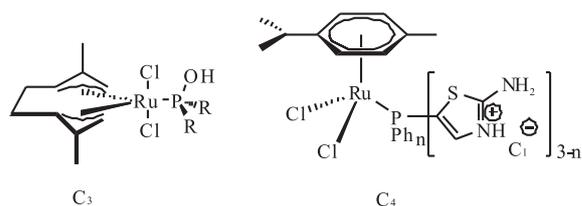


图8 水溶性钌配合物催化腈水解反应制备伯酰胺衍生物

Fig. 8 Water-soluble ruthenium(II) complexes for hydrolysis reaction of nitriles to form amides derivatives

茂铁配合物中的氰基也可以被水解为相应的伯酰胺,但是反应条件苛刻,温度高达 180 °C,这是第一例水解铁配合物中的腈基团的报道^[27]. 之后 M. Muranaka 等^[28] 尝试发现新的 [Ru (methallyl)₂(cod)] 催化剂体系,催化剂中甲基烯基不稳定,易脱除,进而产生具有空配位点的高活性催化剂. 研究发现:在中性条件下可以实现多种腈的水解反应,反应所需的时间短并且无副产物生成. 但是在水相条件下,反应效果很差.

E. Bolyog-Nagy 等^[29] 通过 [RuCl₂(dms o)₄] (见图 9 C₅) 与 (pta - Bn)Cl (见图 9 C₆) 反应制备了高活性的钌催化剂,此催化剂可以选择性地催化腈到伯酰胺衍生物的水解反应. 该反应无需特殊气体保护、以水为溶剂,分离简单,但是最简单的乙腈不适于此体系. 商业易得的几丁质、氯化钌、硼氢化钠反应可以制备出几丁质固载的钌金属催化剂,这种催化剂可以用于催化水相中的腈水解反应^[30]. 烯基、醛基、酯基等基团在反应体系中均可以稳定存在,反应可以扩大到 g 级别,后期应用更有潜力. 与 [RuCl₂(η³:η³ - C₁₀H₁₆) { PMe₂(OH) }] 催化剂相比,该催化剂产率相对较低,脂肪族的腈只能中等收率地得到伯酰胺产物,反应时间长,但是优势在于催化剂制备简单,可以回收.

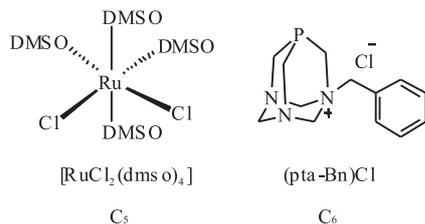


图9 两种可以用于催化腈水解反应的配体
Fig. 9 Two kinds of ligands for hydrolysis reaction of nitriles

1.3 Rh 系金属催化体系

[Rh(COD) Cl]₂ 与 P(m - C₆H₄SO₃Na)₃ 原位产生的水溶性铑催化剂可以在碱性条件下水解腈到伯酰胺衍生物的反应^[31]. 在对乙腈和苯甲腈进行详细研究的过程中发现:催化剂可以重复使用,但催化剂转化频率下降比较明显. A. Goto 等^[32] 研究的 [{ Rh (μ - OMe) (cod) }₂] / PCy₃ 催化剂与 P. Daw 等^[33] 研究的 [RhBr(PIN) (cod)] 催化剂在温和的条件下都显示出很高的活性,但 [RhBr(PIN) (cod)] 体系还需要碱作为共催化剂. J. H. Kim 等^[34] 发现 [Co(cyclen) (OH₂)₂]³⁺ 可以有效地催化乙腈到乙酰胺的水解反应,但由于 Co(III) 配体交换速率缓慢,使得催化反应中的时间转换频率很低.

1.4 Pd 系金属催化体系

H. S. Kim 等^[35] 使用 Pd(OAc)₂ 和 PPh₃ 作为催化剂,乙腈作为溶剂,将脞脱水得到腈. 他们认为 Pd 与脞、氰基形成配合物后能够催化反应的进行. 他们还将这种策略用于反向反应,在乙醛脞和均相催化剂 Pd 的作用下实现腈到伯酰胺衍生物的转化^[36]. 近期, T. Hirano 等^[37] 研究发现 Pd(OAc)₂ 和 TBA₄ [γ - SiW₁₀ O₃₄(H₂O)₂] 的混合物可以高效地催化多种腈的水解反应,而且芳基腈、脂肪腈、杂芳基腈、含双键的腈都可以高效地转化为对应的伯酰胺产物,双钨化合物 [γ - H₂SiW₁₀ O₃₆ Pd₂(OAc)₂]⁴⁻ 与混合物具有相似的反应活性.

1.5 Au/Ag 系金属催化体系

R. S. Ramon 等^[38]首次实现了 $[(\text{IPr})\text{Au}(\text{NTf}_2)]$ 催化腈水解反应,改变了第 8 族到第 11 族的 12 种后过渡金属催化剂中只有金不能催化腈水解反应的现状,也打破了金对腈不能活化的认识,填补了后过渡金属金催化腈水解反应的空白,高度肯定了离子型金催化剂应用的可能性. 该研究发现带有吸电子基团的苯甲腈转化率较高,而带有给电子基团的苯甲腈转化率相对较低;遗憾的是含氮的杂芳基腈只能中等收率地转化为相应产物,主要是氮原子优先与金中心配位导致腈不能被有效地活化. 除了离子型的催化剂外,羟基磷灰石固载的银纳米粒子 Ag/HAP 也可以在水相条件下高效地催化腈水解为伯酰胺衍生物的反应^[39]. 他们认为可能的机理是水与芳基腈在银纳米粒子表面配位,Ag/HAP 的银纳米粒子强烈活化腈和芳基基团,银纳米粒子表面的水中的羟基亲核进攻腈中的碳原子,再经过亚胺基过渡态形成相应的伯酰胺衍生物. Ag/TiO₂ 代替 Ag/HAP 时,反应的转化率相近,但是存在副产物羧酸. Ag/HAP 催化反应对于芳烃腈效果好,但是脂肪族腈效果极差,产率仅仅为 2%,限制了应用. 此催化体系最大的优点是对于含氮、氧、硫原子的杂芳基腈能表现出卓越的活性.

A. Kiss 等^[40]将二价铜固载在分子筛上形成了非均相催化剂,乙醛肟作为辅剂,甲醇作为溶剂,完成了腈到伯酰胺衍生物的水解反应,该催化体系对于氯乙腈和氰基乙酸乙酯这类具有挑战性的底物也能获得高收率的伯酰胺产物,但是对于含有氨基的脂肪族腈并不适用. 除了这种固载的催化剂以外,X. Y. Ma 等^[41]发现采用廉价的铜盐与商业易得的乙醛肟在环境友好的水溶剂中,可以选择性的水解腈制备酰胺、芳基腈、杂环腈、脂肪腈,且都能较高收率地得到对应的伯酰胺产物. 如果不加入乙醛肟则无产

物生成,更换为苯甲醛肟时,也不能高收率地将腈转化为伯酰胺衍生物,而是得到苯甲腈与苯甲酰胺的混合物.

1.6 其他催化体系

M. N. Kopylovich 等^[42]研究发现 ZnX₂/酮肟体系可以催化水解大位阻腈、苄基腈和芳基腈制备得到伯酰胺衍生物,ZnX₂ 与酮肟必须同时存在,具体机理还不明确,他们提出的可能机理是反应初期形成的 $[\text{ZnX}_2(\text{R}_2\text{C}=\text{NOH})_2]$,提供两个相邻的配位点,利于腈和水的配位,更有利于分子内水对腈的亲核进攻,因此可以加速反应的进行,但是此体系会产生 5%~9% 的过度水解产物羧酸. CeO₂ 也是催化腈水解反应的有效催化剂,对于 α 位含有杂原子的腈可以高收率地得到伯酰胺衍生物,但是无 α 位杂原子时活性很低,没有杂原子的苯甲腈和戊腈几乎没有活性^[43-46]. 催化历程可能为:CeO₂ 上的水解离 \rightarrow CeO₂ 吸附腈 \rightarrow 羟基对吸附的腈进行亲核进攻.

2 结论与展望

近年来,对金属催化腈水解反应制备伯酰胺衍生物的研究取得了巨大的进展. 与传统的酸、碱法相比,金属催化的反应常常表现出高原子经济性、高选择性. 这种优势使得金属催化腈水解反应可以用于制备天然产物、有机功能材料、有机中间体. 但是对腈水解反应制备伯酰胺衍生物的研究仍存在着巨大的挑战: 1) 目前报道的催化剂体系多为 Ru 系催化剂体系,且多数为均相体系,催化剂分离困难,有待继续研发非均相的催化剂体系; 2) 腈水解反应选择性是催化体系选择的关键,寻找选择性专一的伯酰胺催化剂体系还需继续深入研究; 3) 对于均相催化条件和非均相催化条件下的反应机理的认识主要还处在推断阶段,还应寻找更加可靠的实验依据进行验证; 4) 遵从绿色化学的概念,

将水作为唯一的溶剂也是发展目标之一. 因此,对腈水解制备伯酰胺衍生物反应的研究有待进一步拓展.

参考文献:

- [1] CONSTABLED J C, DUNNP J, HAYLERJ D, et al. Key green chemistry research areas—A perspective from pharmaceutical manufacturers [J]. *Green Chemistry*, 2007, 9(5):411.
- [2] CAREY J S, DAVID L, THOMSON C, et al. Analysis of the reactions used for the preparation of drug candidate molecules [J]. *Org Biomol Chem*, 2006(4):2337.
- [3] DUGGER R W, RAGAN J A, BROWN RIPIN D H. Survey of GMP bulk reactions run in a research facility between 1985 and 2002 [J]. *Org Process Res Dev*, 2005, 9(3):253.
- [4] CAREY J S, LAFFAN D, THOMSON C, et al. Analysis of the reactions used for the preparation of drug candidate molecules [J]. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2006, 4(12):2337.
- [5] MASCHARAK P K. Structural and functional models of nitrile hydratase [J]. *Coord Chem Rev*, 2002, 225(1/2):201.
- [6] DOWNS E L, TYLERD R. Nanoparticle catalysts for nitrile hydration [J]. *Coord Chem Rev*, 2014, 280:28.
- [7] VEISI H, MALEKI B, HAMELIAN M, et al. Chemoselective hydration of nitriles to amides by hydrated ionic liquid (IL) tetrabutylammonium hydroxide (TBAH) as a green catalyst [J]. *RSC Adv*, 2015(5):6365.
- [8] YASUDA K, OBORA Y. NbCl₅-mediated amidation of olefins with nitriles to secondary amides [J]. *J Organomet Chem*, 2015, 775:33.
- [9] KUKUSHKIN V Y, POMBEIRO A J L. Metal-mediated and metal-catalyzed hydrolysis of nitriles [J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2005, 358(1):1.
- [10] KUKUSHKIN V Y, POMBEIRO A J L. Additions to metal-activated organonitriles [J]. *Chem Rev*, 2002, 102(5):1771.
- [11] GARCÍA-ÁLVAREZ R, FRANCO J, TOMÁS-MENDIVIL E, CROCHET P, et al. Metal-catalyzed nitrile hydration reactions: the specific contribution of ruthenium [J]. *J Organomet Chem*, 2014, 771:93.
- [12] BRENO K L, PLUTH M D, TYLER D R. Organometallic chemistry in aqueous solution: hydration of nitriles to amides catalyzed by a water-soluble molybdocene, (MeCp)₂Mo(OH)(H₂O)⁺ [J]. *Organometallics*, 2003, 22(6):1203.
- [13] AHMED T J, ZAKHAROV L N, TYLER D R. Organometallic catalysis in aqueous solution: the hydrolytic activity of a water-soluble ansa-molybdocene catalyst [J]. *Organometallics*, 2007, 26(21):5179.
- [14] FUNG W K, HUANG X, LOK M, et al. Dihydrogen-bond-promoted catalysis: catalytic hydration of nitriles with the indenylruthenium hydride complex (η⁵-C₉H₇)Ru(dppm)h(dppm)bis(diphenylphosphino)methane [J]. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(38):11539.
- [15] LEUNG C W, ZHENG W X, ZHOU Z Y, et al. Mechanism of catalytic hydration of nitriles with hydrotris(pyrazolyl)borato (tp) ruthenium complexes [J]. *Organometallics*, 2008, 27(19):4957.
- [16] YAMAGUCHI K, MATSUSHITA M, MIZUNO N. Efficient hydration of nitriles to amides in water, catalyzed by ruthenium hydroxide supported on alumina [J]. *Angew Chem*, 2004, 116(12):1602.
- [17] YIC S, ZECZYCKI T N, LINDEMAN S V. Kinetic, spectroscopic, and x-ray crystallograph-

- ic evidence for the cooperative mechanism of the hydration of nitriles catalyzed by a tetranuclear ruthenium- μ -oxo- μ -hydroxo complex [J]. *Organometallics*, 2008, 27(9) : 2030.
- [18] MARTÍN M, HORVÁTH H, SOLA E, et al. Water-soluble triisopropylphosphine complexes of ruthenium (II): synthesis, equilibria, and acetonitrile hydration [J]. *Organometallics*, 2009, 28(2) : 561.
- [19] SÝMEJKAL T, BREIT B. Self-assembled bidentate ligands for ruthenium-catalyzed hydration of nitriles [J]. *Organometallics*, 2007, 26(9) : 2461.
- [20] CADIerno V, FRANCOS J, GIMENO J. Selective ruthenium-catalyzed hydration of nitriles to amides in pure aqueous medium under neutral conditions [J]. *Chemistry—A European Journal*, 2008, 14(22) : 6601.
- [21] GARCIA-GARRIDO S E, FRANCOS J, CADIerno V, et al. Chemistry by nanocatalysis: first example of a solid-supported rapt complex for organic reactions in aqueous medium [J]. *ChemSusChem*, 2011, 4(1) : 104.
- [22] GARCÍA-ÁLVAREZ R, DíEZ J, CROCHET P, et al. Arene-ruthenium (II) complexes containing amino-phosphine ligands as catalysts for nitrile hydration reactions [J]. *Organometallics*, 2010, 29(17) : 3955.
- [23] CADIerno V, DíEZ J, FRANCOS J, et al. Bis (allyl) ruthenium (IV) complexes containing water-soluble phosphine ligands: synthesis, structure, and application as catalysts in the selective hydration of organonitriles into amides [J]. *Chemistry—A European Journal*, 2010, 16(32) : 9808.
- [24] GARCÍA-ÁLVAREZ R, DíEZ J, CROCHET P, et al. Arene-ruthenium (II) complexes containing inexpensive tris (dimethylamino) phosphine: highly efficient catalysts for the selective hydration of nitriles into amides [J]. *Organometallics*, 2011, 30(20) : 5442.
- [25] GARCÍA-ÁLVAREZ R, ZABLOCKA M, CROCHET P, et al. Thiazolyl-phosphine hydrochloride salts: effective auxiliary ligands for ruthenium-catalyzed nitrile hydration reactions and related amide bond forming processes in water [J]. *Green Chemistry*, 2013, 15(9) : 2447.
- [26] TOMÁS-MENDIVIL E, SUÁREZ F J, DíEZ J, et al. An efficient ruthenium (IV) catalyst for the selective hydration of nitriles to amides in water under mild conditions [J]. *Chem Commun*, 2014, 50(68) : 9661.
- [27] OSHIKI T, YAMASHITA H, SAWADA K, et al. Dramatic rate acceleration by a diphenyl-2-pyridylphosphine ligand in the hydration of nitriles catalyzed by Ru (acac)₂ complexes [J]. *Organometallics*, 2005, 24(26) : 6287.
- [28] MURANAKA M, HYODO I, OKUMURA W, et al. 2-Diphenylphosphanyl-4-pyridyl (dimethyl) amine as an effective ligand for the ruthenium (II) complex catalyzed homogeneous hydration of nitriles under neutral conditions [J]. *Catalysis Today*, 2011, 164(1) : 552.
- [29] BOLYOG-NAGY E, UDVARDY A, JOóF, et al. Efficient and selective hydration of nitriles to amides in aqueous systems with Ru (II)-phosphatropine catalysts [J]. *Tetrahedron Letters*, 2014, 55(26) : 3615.
- [30] MATSUOKA A, ISOGAWA T, MORIOKA Y, et al. Hydration of nitriles to amides by a chitin supported ruthenium catalyst [J]. *RSC Adv*, 2015, 5(16) : 12152.
- [31] DJOMAN M C K B, AJJOU A N. The hydration of nitriles catalyzed by water-soluble rhodium complexes [J]. *Tetrahedron Letters*, 2000, 41(25) : 4845.

- [32] GOTO A, ENDO K, SAITO S. RhI-catalyzed hydration of organonitriles under ambient conditions [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47(19): 3607.
- [33] DAW P, SINHA A, RAHAMAN S M W, et al. Bifunctional water activation for catalytic hydration of organonitriles [J]. *Organometallics*, 2012, 31(9): 3790.
- [34] KIM J H, BRITTEN J, CHIN J. Kinetics and mechanism of a cobalt (III) complex catalyzed hydration of nitriles [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1993, 115(9): 3618.
- [35] KIM H S, KIM S H, KIM J N. Highly efficient Pd-catalyzed synthesis of nitriles from aldoximes [J]. *Tetrahedron Letters*, 2009, 50(15): 1717.
- [36] KIM E S, KIM H S, KIM J N. An efficient Pd-catalyzed hydration of nitrile with acetaldoxime [J]. *Tetrahedron Letters*, 2009, 50(24): 2973.
- [37] HIRANO T, UEHARA K, KAMATA K, et al. Palladium(II) containing γ -keggin silicodetungstate that efficiently catalyzes hydration of nitriles [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(14): 6425.
- [38] RAMON R S, MARION N, NOLAN S P. Gold activation of nitriles: catalytic hydration to amides [J]. *Chemistry—A European Journal*, 2009, 15(35): 8695.
- [39] MITSUDOME T, MIKAMI Y, MORI H, et al. Supported silver nanoparticle catalyst for selective hydration of nitriles to amides in water [J]. *Chemical Communications*, 2009 (22): 3258.
- [40] KISS A, HELL Z. A heterogeneous catalytic method for the conversion of nitriles into amides using molecular sieves modified with copper (II) [J]. *Tetrahedron Letters*, 2011, 52: 6021.
- [41] MA X Y, HE Y, HU Y L, et al. Copper (II)-catalyzed hydration of nitriles with the aid of acetaldoxime [J]. *Tetrahedron Letters*, 2012, 53(4): 449.
- [42] KOPYLOVICH M N, KUKUSHKIN V Y, HAUKKA M, et al. Zinc (II)/ketoxime system as a simple and efficient catalyst for hydrolysis of organonitriles [J]. *Inorganic Chemistry*, 2002, 41(18): 4798.
- [43] TAMURA M, WAKASUGI H, SHIMIZU K, et al. Efficient and substrate-specific hydration of nitriles to amides in water by using a CeO₂ catalyst [J]. *Chemistry—A European Journal*, 2011, 17(41): 11428.
- [44] TAMURA M, SHIMIZU K, SATSUMA A. CeO₂-catalyzed transformations of nitriles and amides [J]. *Chemistry Letters*, 2012, 41(11): 1397.
- [45] TAMURA M, TONOMURA T, SHIMIZU K, et al. Transamidation of amides with amines under solvent-free conditions using a CeO₂ catalyst [J]. *Green Chemistry*, 2012, 14(3): 717.
- [46] TAMURA M, TONOMURA T, SHIMIZU K, et al. CeO₂-catalysed one-pot selective synthesis of esters from nitriles and alcohols [J]. *Green Chemistry*, 2012, 14(4): 984.



引用格式:杨倩,王洋,赵红梅,等. 基于无迹卡尔曼滤波的室内超宽带跟踪算法[J]. 轻工学报,2016,31(3): -.

中图分类号:TP92 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2017.1.012

文章编号:2096-1553(2017)01-0082-07

基于无迹卡尔曼滤波的室内超宽带跟踪算法

UWB indoor tracking algorithm based on UKF

杨倩,王洋,赵红梅,崔光照

YANG Qian, WANG Yang, ZHAO Hong-mei, CUI Guang-zhao

郑州轻工业学院 电气信息工程学院,河南 郑州 450002

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

关键词:

超宽带;目标跟踪;无迹卡尔曼滤波;扩展卡尔曼滤波;TOA-RSS

Key words:

ultra wide band (UWB); target tracking; unscented Kalman filter (UKF); extended Kalman filter (EKF); time of arrival-received signal strength (TOA-RSS)

摘要:为解决移动目标在室内跟踪定位误差较大的问题,提出了一种基于无迹卡尔曼滤波(UKF)的超宽带(UWB)跟踪定位算法.该算法在定位阶段联合到达时间(TOA)与接收信号强度(RSS)两种定位算法的优势以获得较高的定位精度;在跟踪阶段,将TOA-RSS联合定位算法获得的量测值进行UKF估计,以得到移动目标的跟踪轨迹.仿真结果表明,该算法室内滤波误差与均方根误差均比同样使用TOA-RSS定位方法而采用扩展卡尔曼滤波(EKF)估计算法有一定程度的降低,跟踪定位精度有较大提高.

收稿日期:2016-01-12

基金项目:国家自然科学基金地区联合基金项目(U1504604);国家自然科学基金青年科学基金项目(61501252);河南省省院科技合作项目(122106000049);郑州市UWB实时定位系统院士工作站项目(131PYSGZ211);郑州轻工业学院2014年度研究生科技创新基金资助项目

作者简介:杨倩(1981—),女,河南省信阳市人,郑州轻工业学院副教授,博士,主要研究方向为无线通信定位技术.

Abstract: In order to solve the problem of the errors of moving target tracking in indoor positioning, the ultra wide band tracking localization algorithm was proposed based on unscented Kalman filter (UKF). In indoor positioning, a combination of TOA and RSS path loss model was used to estimate a targets position to get a higher positioning accuracy; In the tracking phase, the measured values obtained by the TOA-RSS joint localization algorithm were estimated by UKF to obtain the tracking trajectory of the moving target. The simulation results showed that the filtering error and root mean square error had a certain degree of reduction and the tracking and positioning accuracy was greatly improved when TOA-RSS joint localization algorithm was estimated by EKF.

0 引言

当今社会,人们对于无线定位技术的需求越来越迫切,如在消防、大型超市等场合,希望获得目标的精确位置信息.目前,传统的室外定位技术已较为成熟,对复杂的室内环境进行精确定位正成为研究热点.

超宽带 UWB (Ultra Wide Band) 作为一种无载波通信技术,因为其所具有的 GHz 量级带宽的优势,可以提供 cm 级的定位精度,而且发射信号功率和系统复杂度都非常低,因而被广泛应用于室内定位中.

目前无线定位算法已经有了大量的研究成果^[1-8].文献[1]提出了接收信号强度(RSS)指纹识别算法,采用粒子滤波根据无线电地图进行位置估计.因为 RSS 方法的精度有限,使得它常与其他技术组合使用,因此文献[2]在基于无线传感器网络(WSN)的跟踪定位中采用 RSS 和到达时间差(TDOA)联合定位方法,最后使用粒子滤波进行估计,通过对比 TDOA 和 RSS 方法的单独使用效果,表明了联合定位算法的优异性能.文献[3]采用到达时间-到达角度(TOA-AOA)联合定位,并使用线性最小二乘法进行估计,取得了较好的定位精度.文献[4]使用与文献[3]同样的方法,但采用近似最大似然估计算法进行反复迭代的估计,收敛快,复杂度低,易于实现.文献[3-4]采用的方法存在同样的缺点,即 AOA 技术需要特殊的天线阵列,费用昂贵且较难实现.文献[5]提出了一

种新的基于混合协同技术的定位算法,在定位时使用三角测量和最大似然估计,而跟踪时采用扩展卡尔曼滤波(EKF)估计,即使在阴影区,该算法也有很好的跟踪定位性能.但是该方法在使用最大似然估计非线性迭代时很耗费时间,而且使用 EKF 计算复杂度较高.

综合考虑该领域目前各种算法的优缺点,本文拟提出一种基于 UWB 的室内跟踪定位算法,将 RSS 和 TOA 的测量数据进行融合,并使用无迹卡尔曼滤波(UKF)对目标位置进行估计,以期获得较高的跟踪定位精度.

1 UKF 滤波算法

UKF 是一种新型的滤波估计算法,以无迹(UT)变换为基础.与 EKF 对非线性函数进行线性化的传统做法不同的是,UKF 使用 UT 变换来处理均值和协方差的非线性传递,是对非线性函数的概率密度分布进行近似,用一系列确定样本来逼近状态的后验概率密度,而不是对非线性函数进行近似,不要求导计算雅可比矩阵. UKF 没有线性化忽略高阶项,因此非线性分布统计量的计算精度较高.对于离散时间非线性系统,其状态方程和量测方程分别为

$$\begin{aligned} \mathbf{x}_{k+1} &= f_k(\mathbf{x}_k) + \mathbf{w}_k \\ \mathbf{z}_k &= h_k(\mathbf{x}_k) + \mathbf{v}_k \end{aligned}$$

其中, $k \in N$ 为时间指标, $\mathbf{x}_k \in R^n$ 为 k 时刻的系统状态向量, $\mathbf{z}_k \in R^m$ 为 k 时刻的量测向量, f_k 为 n 维状态传播函数, h_k 为 m 维向量的测量函数, \mathbf{w}_k 和 \mathbf{v}_k 为互不相关的高斯白噪声. 下面

是 UKF 的实现过程.

首先进行初始化:

$$\bar{\mathbf{x}} = E[\mathbf{x}_0]$$

$$\mathbf{P}_0 = E[(\mathbf{x}_0 - \bar{\mathbf{x}})(\mathbf{x}_0 - \bar{\mathbf{x}})^T]$$

通过 \mathbf{x} 的统计特性 $(\bar{\mathbf{x}}, \mathbf{P}_x)$, 设计 $2n+1$ 个 σ 点, 设为 $\xi_i (i = 0, 1, \dots, 2n)$, 则产生 σ 点的方法为

$$\xi_0 = \bar{\mathbf{x}}$$

$$\xi_i = \bar{\mathbf{x}} + (\sqrt{(n+\lambda)\mathbf{P}_x}) \quad i = 1, 2, \dots, n$$

$$\xi_i = \bar{\mathbf{x}} - (\sqrt{(n+\lambda)\mathbf{P}_x})$$

$$i = n+1, n+2, \dots, 2n$$

其中, $\lambda = \alpha^2(n+k) - n$, α 决定了 σ 的散布程度 (一般取 0.01), 一般取为 $k = 0$; $(\sqrt{(n+\lambda)\mathbf{P}_x})_i$ 为矩阵 $(n+\lambda)\mathbf{P}_x$ 平方根矩阵的第 i 列. 则可得到其一步提前预测系统的状态预测方程为

$$\xi_{klk-1}^{(i)} = f_k(\xi_{k-1k-1}^{(i)}) \quad i = 0, 1, \dots, 2n$$

$$\hat{\mathbf{x}}_{klk-1} = \sum_{i=0}^{2n} \omega_i^{(m)} \xi_{klk-1}^{(i)}$$

$$\mathbf{P}_{klk-1} = \sum_{i=0}^{2n} \omega_i^{(c)} (\xi_{klk-1}^{(i)} - \hat{\mathbf{x}}_{klk-1}) (\xi_{klk-1}^{(i)} - \hat{\mathbf{x}}_{klk-1})^T + Q_k$$

其中, Q_k 为 \mathbf{w}_k 的方差, ω 为权值.

量测预测公式为

$$\xi_{klk-1}^{(i)} = f_k(\xi_{k-1k-1}^{(i)}) \quad i = 0, 1, \dots, 2n$$

$$\hat{\mathbf{x}}_{klk-1} = \sum_{i=0}^{2n} \omega_i^{(m)} \xi_{klk-1}^{(i)}$$

$$\mathbf{P}_{klk-1} = \sum_{i=0}^{2n} \omega_i^{(c)} (\xi_{klk-1}^{(i)} - \hat{\mathbf{x}}_{klk-1}) (\xi_{klk-1}^{(i)} - \hat{\mathbf{x}}_{klk-1})^T + Q$$

$$\xi_{klk-1}^{(i)} = h_k(\xi_{klk-1}^{(i)}) \quad i = 0, 1, \dots, 2n$$

$$\hat{\mathbf{z}}_{klk-1} = \sum_{i=0}^{2n} \omega_i^{(c)} \xi_{klk-1}^{(i)}$$

$$\mathbf{P}_z^k = \sum_{i=0}^{2n} \omega_i^{(c)} (\xi_{klk-1}^{(i)} - \hat{\mathbf{z}}_{klk-1}) (\xi_{klk-1}^{(i)} - \hat{\mathbf{z}}_{klk-1})^T + R_k$$

$$\mathbf{P}_{x^k z^k} = \sum_{i=0}^{2n} \omega_i^{(c)} (\xi_{klk-1}^{(i)} - \hat{\mathbf{x}}_{klk-1}) (\xi_{klk-1}^{(i)} - \hat{\mathbf{z}}_{klk-1})^T$$

$$\hat{\mathbf{z}}_{klk-1})^T$$

其中, R_k 为 \mathbf{v}_k 的方差.

状态更新公式为

$$\hat{\mathbf{x}}_{klk} = \hat{\mathbf{x}}_{klk-1} + \mathbf{K}_k(\mathbf{z}_k - \hat{\mathbf{z}}_{klk-1})$$

$$\mathbf{K}_k = \mathbf{P}_{x^k z^k} \mathbf{P}_z^k - 1$$

$$\mathbf{P}_{klk} = \mathbf{P}_{klk-1} - \mathbf{K}_k \mathbf{P}_z^k \mathbf{K}_k^T$$

$$\omega_0^{(m)} = \lambda / (\lambda + n)$$

$$\omega_i^{(m)} = \frac{0.5}{\lambda + n} \quad i = 1, 2, \dots, 2n$$

$$\omega_0^{(c)} = \lambda / (\lambda + n) + (1 - \alpha^2 + \beta)$$

$$\omega_i^{(m)} = \omega_i^{(c)} = 0.5 / (\lambda + n) \quad i = 1, 2, \dots, 2n$$

其中, \mathbf{K}_k 为滤波增益阵, β 用来表示 x 的分布信息, 一般最优值取 2.

2 基于 TOA 和 RSS 的运算模型

目标跟踪定位是一个不确定性问题, 单纯的定位针对静止的目标, 当目标运动时由于机动性、状态的不确定性等, 因而位置信息也不断变化而不确定. 目标跟踪实际上是对目标的运动状态进行估计, 所以只要能够建立合适的目标运动状态模型、选取正确的滤波算法, 就能够达到对移动目标的跟踪定位. 本文定位方法中选择 TOA 和 RSS 联合定位, 在这种方法中将运算模型分成两个独立的部分. 第一部分是 TOA 测量, 由于在 UWB 条件下 TOA 的测量精度较高, 因此该部分作为测量信息的主要来源. 在第二部分, RSS 对 TOA 进行补充, 对其进行一定的矫正. 如果第一部分基于 TOA 的计算模型出现明显的不准确估计, 那么 RSS 测量模型就可以作为校正估计. 系统状态模型如下:

假设目标在 4 个参考基站 (BS) 监测区域内的二维平面上移动, 定义 k 时刻目标运动的状态向量为

$$\mathbf{X}(k) = [x(k) \quad v_x(k) \quad y(k) \quad v_y(k)]$$

而系统方程为

$$\mathbf{X}(k) = \mathbf{F}\mathbf{X}(k-1) + \mathbf{G}\mathbf{v}_k \quad k = 1, 2, \dots, n$$

$$\mathbf{F} = \begin{bmatrix} 1 & t & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 5 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \mathbf{G} = \begin{bmatrix} t^2/2 & 0 \\ 0 & t \\ t^2/2 & 0 \\ 0 & t \end{bmatrix}$$

其中, t 为采样时间,一般取 1 s; \mathbf{F} 为状态转移矩阵,描述两个连续时间步之间的运动形式;过程噪声 \mathbf{v}_k 描述移动目标的未建模随机加速度,假设为零均值的高斯白噪声,其协方差矩阵为

$$\mathbf{Q}_k = \begin{bmatrix} \sigma_\omega^2 & 0 \\ 0 & \sigma_\omega^2 \end{bmatrix}$$

2.1 TOA 测量模型

$(x(k), y(k))$ 是移动目标在 k 时刻的坐标, (x_{BS_k}, y_{BS_k}) 是 BS 的坐标, t_k^{TOA} 是目标从基站接收到信号的时间,基于 TOA 测量获得的移动目标 (MS) 到 BS 的距离

$$r_{\text{TOA}} = d_k + \mathbf{a}_k$$

BS 与 MS 真实距离为

$$d_k = ct_k^{\text{TOA}} = \sqrt{(x - x_{BS_k})^2 + (y - y_{BS_k})^2}$$

\mathbf{a}_k 是 TOA 的测量噪声,是期望为零的高斯白噪声,方差为 σ_k^2 ,且对于每一个 k 都保持不变. 相应的测量向量 $\mathbf{z}_k^{\text{TOA}} = [d_1 \quad d_2 \cdots d_k]^T + \mathbf{a}_k$.

2.2 RSS 测量模型

RSS 定位通过检测接收信号的场强值,利用已知的信道衰落模型估算出 BS 与 MS 间的距离. UWB 信号总能量的衰减模型^[9] 为

$$\mathbf{P}_k = \begin{cases} P_0 + 10n\lg\left(\frac{d_k}{d_0}\right) + \theta & d_k \leq 10 \\ P_0 + 10n\lg\left(\frac{10}{d_0}\right) + 10n\lg\left(\frac{d_k}{d_0}\right) + \theta & d_k > 10 \end{cases}$$

式中, d_0 是参考距离; P_0 是距离为参考距离 d_0 时的信号强度; θ 是遮蔽因子,服从均值为 0,方差为 σ^2 的正态随机分布^[10]; P_k 是接收端的接收信号强度; n 是传播因子,一般取 2^[11].

RSS 的测量向量为

$$\mathbf{z}_k^{\text{RSS}} = [P_1 \quad P_2 \quad \cdots \quad P_k]^T + \theta_k$$

为了提高跟踪的定位性能,需要把 TOA 和 RSS 的测量同时用在定位的估计上,为简单起见,改写成向量的形式,即

$$\mathbf{z}_k = [\mathbf{z}_k^{\text{TOA}} \quad \mathbf{z}_k^{\text{RSS}}]^T$$

3 仿真结果与分析

3.1 仿真场景 1

场景 1 选择匀速直线运动模型进行仿真. 该模型的仿真分析分为两个部分:第一部分是 UKF 的跟踪效果;第二部分是相同的定位方法上 UKF 和 EKF 进行对比. 仿真过程中假定两个 BS 对 MS 进行跟踪定位,BS 的坐标分别为(2, 2), (20, 40). 跟踪定位共用时间为 50 s,周期 $t = 1$ s,每种算法进行 50 次蒙特卡洛仿真. 移动目标的初始状态为(2, 0.1, 10, 0.5).

图 1 是目标在 X 方向的 UKF 前后的速度对比,图 2 是目标在 Y 方向的 UKF 前后的速度对比. 通过分析可以发现,经过 UKF 和无滤波的效果差距较大,而且 10 s 之后目标在 X, Y 方向上经过滤波后速度值与真实值基本吻合.

图 3 是移动目标经过 UKF 估计后的误差变化,其中 A, C 代表目标分别在 X, Y 方向的位置误差, B, D 代表目标分别在 X, Y 方向的速度误差. 由图 3 可知, X 方向上的位置误差基本都在 0.25 m 以内,平均误差为 0.1 m 左右, Y 方向上的位置平均误差在 0.2 m 左右. 考虑到室内定位应用的实际需求主要是对人员和物品进行定位,文中平均定位误差可以满足小型实验室、办公室的人员或物品定位需求.

第二部分将实验中所提出的算法与相同测量条件下的基于 UKF 和 EKF 的跟踪算法进行对比. 50 次仿真后,取均方根误差

$$RMSE =$$

$$\sqrt{\frac{1}{50} \sum_{k=1}^{50} (x(k) - x(\hat{k}))^2 + (y(k) - y(\hat{k}))^2}$$

作为精度评价指标.

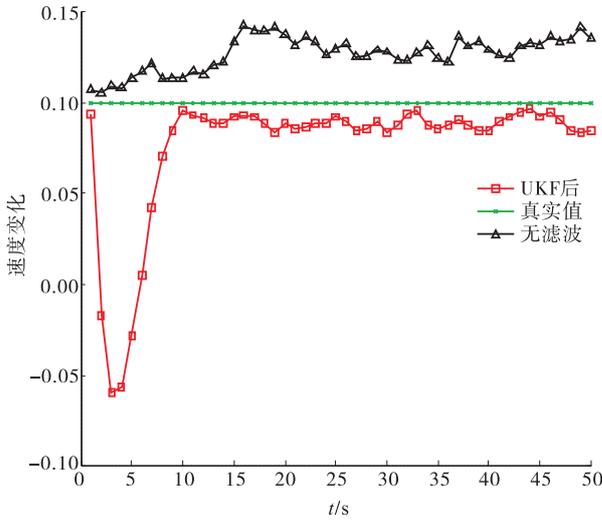


图1 UKF 前后 X 方向目标速度对比

Fig. 1 Comparison of X direction velocity before and after UKF

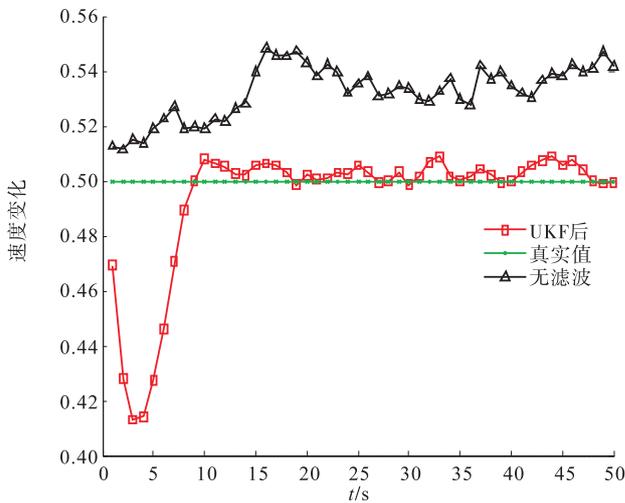


图2 UKF 前后 Y 方向目标速度对比

Fig. 2 Comparison of Y direction velocity before and after UKF

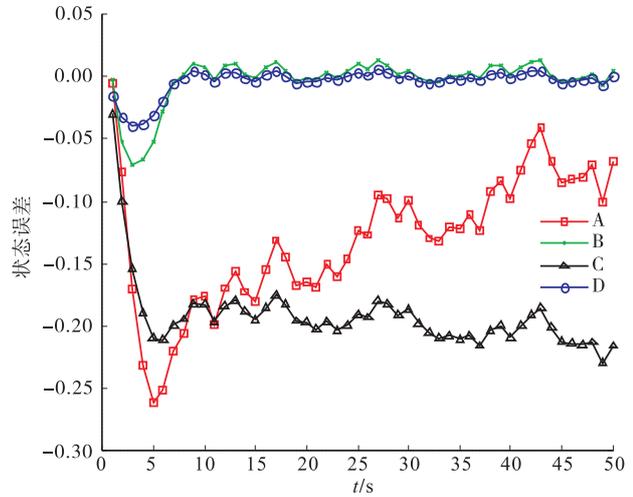


图3 UKF 后目标状态的误差变化

Fig. 3 The changes of the target state error after UKF

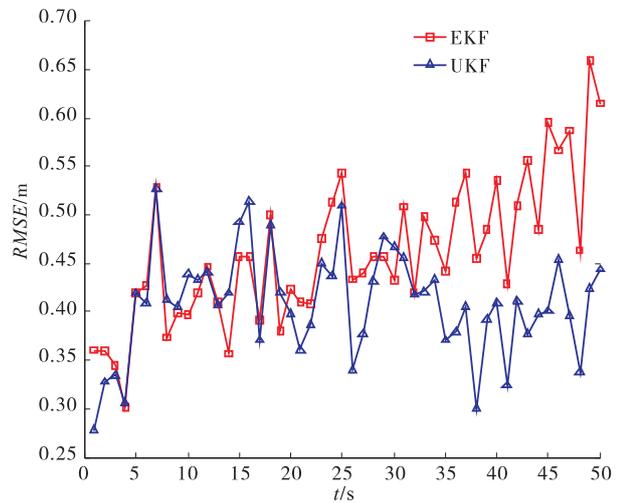


图4 EKF 与 UKF 的 RMSE 对比

Fig. 4 Comparison of RMSE between EKF and UKF

图4和图5分别是目标在运动过程中,UKF和EKF滤波时RMSE值的变化和目标运动轨迹的对比图。由图4可知,基于UKF算法的RMSE为0.27~0.53 m,而EKF算法的RMSE的平均值则为0.30 m~0.67 m。由图5可知,UKF滤波后的运动轨迹更接近目标的实际运动轨迹,可见在匀速直线运动模型下采用UKF滤波算法的跟踪效果要明显优于EKF算法。

3.2 仿真场景2

场景2选择匀速转弯运动模型进行仿真,基本设置与场景1相同。图6是场景2中目标的运动轨迹对比,采用UKF滤波后的轨迹更接近目标的真实轨迹。图7是经过EKF和UKF算法滤波后的X,Y方向位置误差对比图,图8是滤波后的RMSE对比效果。从图7,图8可以明显看出,UKF滤波后的误差和RMSE值更小,突显出UKF算法在匀速圆周运动模型下较高的跟踪定位精度。

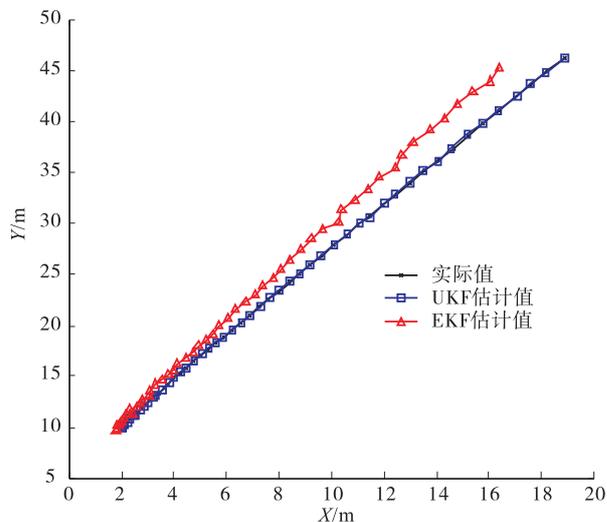


图5 场景中目标运动轨迹对比

Fig. 5 Comparison of target trajectory in Scenario 1

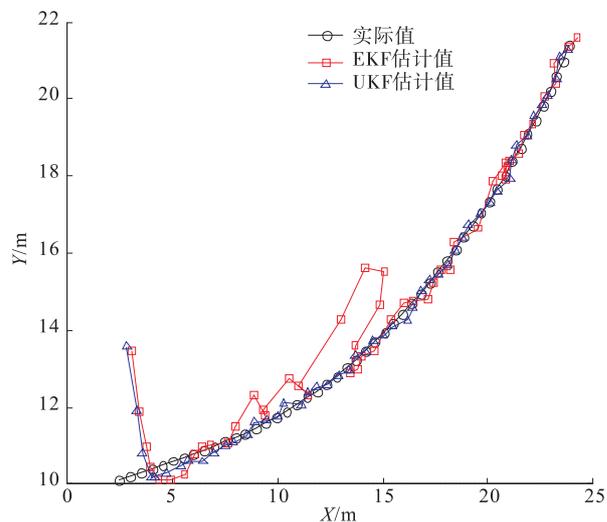
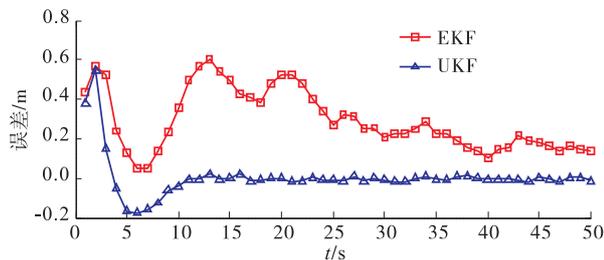


图6 场景2中目标运动轨迹对比

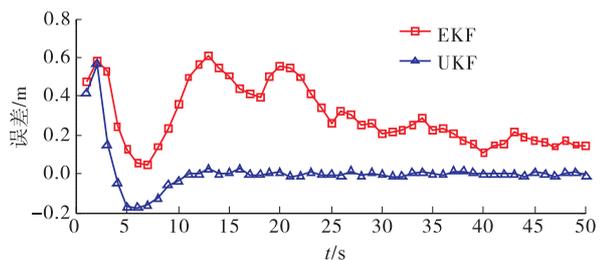
Fig. 6 Comparison of target trajectory in Scenario 2

4 结语

本文针对室内复杂环境下定位跟踪的问题,提出了一种 UWB 条件下室内跟踪定位算法.该算法充分利用 UWB 时间分辨率高等优点,使用 TOA 与 RSS 相结合的定位方法,并采用 UKF 对目标位置进行滤波估计.仿真结果表明:基于 UKF 的非线性定位估计算法对于室内移动目标的跟踪定位有很好的效果.与 EKF 的



a) X方向滤波误差



b) Y方向滤波误差

图7 滤波误差对比

Fig. 7 Comparison of filtering error

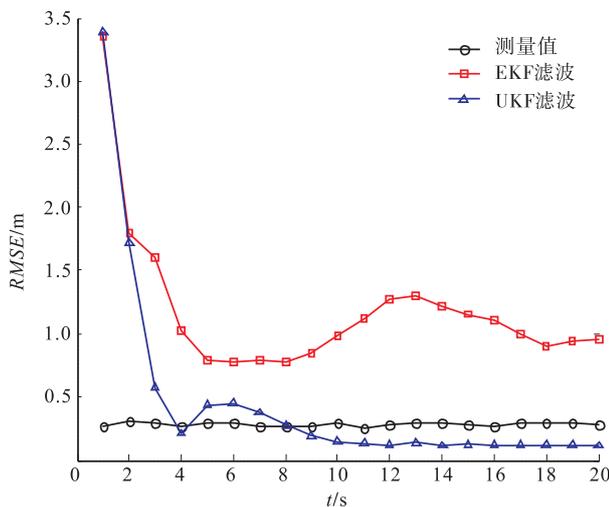


图8 各算法 RMSE 对比

Fig. 8 RMSE comparison of each algorithm

算法相比,该算法定位精度有较大的提高,可见 UKF 算法在解决存在较大噪声误差或非线性状态的目标跟踪问题时,有比较好的跟踪性能和滤波结果.

参考文献:

[1] TSUJI J, KAWAMURA H, SUZUKI K, et al. ZigBee based indoor localization with particle

- filter estimation[C]//2010 IEEE International Conference on Systems Man and Cybernetics, Piscataway:IEEE,2010:1115.
- [2] HEDLEY M,ZHAI Q. Wireless sensor network using hybrid TDOA/RSS tracking of uncooperative targets[C]//2014 International Symposium on Wireless Personal Multimedia Communications (WPMC), Piscataway: IEEE, 2014: 385.
- [3] KHAN M W, SALMAN N, KEMP A H. Enhanced hybrid positioning in wireless networks I: AoA-ToA [C] // 2014 International Conference on Telecommunications and Multimedia (TEMU),Piscataway:IEEE,2014:86.
- [4] BAO X,LI J, YUEN C. A new indoor localization strategy via node cooperation and iterative detection[C] // 2013 47th Annual Conference on Information Sciences and Systems (CISS), Piscataway:IEEE,2013:1.
- [5] 陈晓海,彭舰,刘唐. 基于最优信标节点的无线传感器网络质心定位算法[J]. 计算机应用,2015,35(1):5.
- [6] YASSIN A, JAFFAL Y, NASSER Y. On the evaluation of geometric localization using recursive maximum likelihood estimation[C]//Mediterranean Electro technical Conference (MELECON),2014 17th IEEE, Piscataway:IEEE, 2014:357 - 361.
- [7] 杜娟娟. 无迹卡尔曼滤波在无线传感器网络节点定位中的应用[J]. 南京邮电大学学报(自然科学版),2013,33(1):84.
- [8] 常强,侯洪涛,曾祥辉,等. GNSS 合作定位研究综述[J]. 宇航学报,2014,35(1):13.
- [9] 王沁,何杰,张前雄,等. 测距误差分级的室内 TOA 定位算法[J]. 仪器仪表学报,2011,32(12):2851.
- [10] LAARAIEDH M,AVRILLON S,UGUEN B. Hybrid data fusion techniques for localization in UWB networks [C] // WPNC 2009 6th Workshop on Positioning, Navigation and Communication, Piscataway:IEEE,2009:51.
- [11] ALAVI B, PAHLAVAN K, ALSINDI N, et al. Using UWB measurements for statistical analysis of the ranging error in indoor multi-path environment[J]. International journal of wireless and optical communications (IJWOC),2011,3(2):189.
- [12] WANG L K, HSIEH S, HUANG K, et al. Target tracking in clusters of sensor networks via handoff scheme with extended Kalman filter [C] // IIH-MSP '09 Fifth International Conference on Intelligent Information Hiding and Multimedia Signal Processing, Piscataway: IEEE,2009:446.



引用格式:邹东尧,刘碧微,李晨. 基于 RSSI 的加权蜂窝形状质心定位算法[J]. 轻工学报, 2016,32(1): -.

中图分类号:TP397 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2017.1.013

文章编号:2096-1553(2017)01-0089-08

基于 RSSI 的加权蜂窝形状质心定位算法

The honeycomb-shaped weighted centroid positioning algorithm based on RSSI

邹东尧,刘碧微,李晨

ZOU Dong-yao, LIU Bi-wei, LI Chen

郑州轻工业学院 计算机与通信工程学院,河南 郑州 450002

College of Computer and Communication Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China

关键词:

质心定位算法;RSSI;
加权函数;最小二乘法拟合;高斯分布模型

Key words:

centroid positioning
algorithm;RSSI;weight-
ed function;the least
squares fitting;Gaussian
distribution model

摘要:针对基于 RSSI 定位精度易受外界环境因素干扰这一缺点,提出一种带有加权函数的质心改进定位算法:1)通过对通信距离与测距误差之间关系的分析,采取最优通信距离来提高定位精度;2)根据整体环境的情况对区域进行划分,采用蜂窝正六边形布局信标节点,对划分的各区域进行环境参数最小二乘法拟合;3)利用高斯分布模型对实验数据进行预处理,通过对参考节点的加权运算来保证其可靠性.仿真实验表明,这一改进算法与传统的加权三角形质心定位算法相比,在效率与精度上都有一定的提高.

收稿日期:2016-05-24

基金项目:河南省高等学校重点科研项目(15A520109);河南省科技厅科技攻关项目(112102210321);河南省产学研合作项目(122107000022);研究生科技创新基金项目

作者简介:邹东尧(1973—),男,河南省许昌市人,郑州轻工业学院副教授,博士,主要研究方向为物联网、无线传感网络定位及信息处理.

Abstract: Aiming at the problem that the positioning accuracy based on received signal strength (RSSI) algorithm was easily affected by environmental disturbance, an improved weighted centroid positioning algorithm was proposed. First, an optimal length was adopted to improve localization accuracy by analyzing the relationship between the communication distance and ranging error. Then, the localization area was divided into several honeycomb sub-regions with the optimal length according to the situation of the overall environment. And these honeycomb sub-regions developed their environmental parameters by the least squares fitting method. Last, RSSI values were filtrated by Gaussian distribution model and weighted arithmetic to ensure the reliability. The simulation results showed the improved algorithm had better efficiency and positioning accuracy, compared with the traditional weighted triangular centroid positioning algorithm.

0 引言

无线传感网络中,节点的定位技术起着至关重要的作用.无线传感网是面向事件的实时监测网络,对于大多数的应用来说,不知道节点位置时所获取的数据是没有意义的^[1-2].利用节点的位置信息不仅能够确定数据来源,还可以跟踪定位目标,预测目标的运动轨迹和方向.因此,是否能够得到更为准确的目标位置信息,是无线传感网络目前研究的热点.

在定位过程中,根据是否需要测量距离或角度,可以把定位算法分为两大类,一是基于测距(Range-based)的算法^[3],二是基于非测距(Range-free)的算法.基于测距的定位算法主要有 TOA (Time of Arrival), TDOA (Time Difference of Arrival), RSSI (Received Signal Strength Indication) 和 AOA (Angle of Arrival). 基于非测距的算法主要有质心算法、Dv-Hop 算法等.由于现在很多无线通信设备都可以直接读取信号强度,并且能耗小、操作简单,因此 RSSI 测距方法得到广泛应用.

传统的 RSSI 测距是一种虽然精度低却简单有效的定位算法.文献[3]采用中位数的方法对 RSSI 值进行预处理,并且修正获得的 RSSI 权值,利用加权质心算法求得未知节点的位置,但是由于没有考虑到外界干扰等环境因素的影响,定位精度较低.文献[4]提出基于 RSSI 值的质心定位算法,即以 RSSI 作为权值的一种室

内定位算法,这种算法没有考虑到无线传感网中的自组织特点,节点分布不均匀,定位误差较大.文献[5]将测试距离倒数之和代替距离和的倒数作为权重,同时修正系数,提出一种结合质心的新型定位算法.虽然算法中权值的修正对减小误差有一定的帮助,但是没有考虑到通信测试距离过长会降低权值的有效性.文献[6]考虑到天气和障碍物对定位误差的影响,提出了一种 RSSI 测距模糊算法,提高了传播路径损耗模型的精度,但没有对定位的整体和局部环境参数作进一步的比较.文献[7]针对噪声干扰引起的节点不均匀分布和丢包率导致 RSSI 测距误差大的缺点,提出一种基于 RSSI 的适应性过滤技术.对 RSSI 值进行筛选和处理,在很大程度上提高了定位的精度,然而由于忽略了测距阶段的通信距离过长和突发环境因素的干扰,对最终的定位结果造成很大的影响.文献[8]在三角形质心定位算法的基础上,同时参考节点间的距离和信号强度来校正 RSSI 值,实现最终定位.其优点是考虑到信标节点间距离过长会造成误差偏大,其不足是仅仅在测距阶段考虑到节点的分布,而没有分析周围环境对定位的影响.

鉴于此,本文拟提出一种改进算法,即在加权质心算法的基础上,先对通信区域进行子区域的划分,同时对各个子区域进行环境参数的最小二乘法拟合和通信测试距离的限制,再加上对 RSSI 值的加权运算,以期较好地解决因环

境因素和参考节点分布不均匀所造成的测距误差,提高定位精度.

1 经典算法模型分析

基于 RSSI 算法的定位精度,在很大程度上受到无线电信号传播损耗的影响. RSSI 的测距原理就是根据发射节点和接收节点的信号强度计算出传播损耗,然后利用模型将其转化为距离.现实定位中广泛应用的是对数-常态分布模型^[9],其表达式如下:

$$P_L(d) = P_L(d_0) + 10n \lg\left(\frac{d}{d_0}\right) + X_0 \quad (1)$$

其中, d 是节点间的实际距离 /m; d_0 是参考距离,一般取为 1 m; $P_L(d)$ 是距离 d 的路径损耗 /dBm; $P_L(d_0)$ 是单位距离的路径损耗 /dBm; m 是路径衰减因子^[10],一般为 2 ~ 4; X_0 是均值为 0 的高斯随机数^[11],标准差为 4 ~ 10.

设 $P_L(d_0) = A$, 由于 $d_0 = 1$ m, 所以 (1) 式改写为

$$RSSI = A - 10n \lg(d) \quad (2)$$

其中 RSSI 是接收节点的信号强度值. 由 (2) 式可知, 如果得到测量的 RSSI 值, 那么就可以算出发射节点与接收节点之间的距离 d . 与此同时也可以看出, 影响 RSSI 测距准确性的因素除了无线通信信道易受干扰之外, 还有环境参数. 现实环境中, 室内环境的反射、绕射、多径效应等, 都会对 RSSI 的测量产生较大的干扰.

基于 RSSI 的定位算法模型常见的有质心定位、加权质心定位、三角形面积定位等. 其中, 加权质心算法^[12] 因简单、可提高定位精度而得到普遍运用. 质心算法是一种基于连接性而无需距离信息的定位算法. 质心即多边形的几何中心. 未知节点读取不同信标节点的数据包, 一旦超过阈值, 这些信标节点组成的多边形质心即为定位结果. 在三角形质心定位算法中, 以

3 个信标节点组成的三角形进行研究, 采用三角形的质心作为未知节点的估计坐标 (见图 1), 即

$$\begin{cases} x = \frac{x_A + x_B + x_C}{3} \\ y = \frac{y_A + y_B + y_C}{3} \end{cases}$$

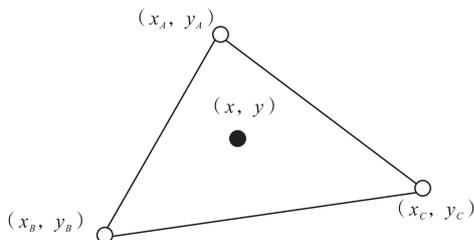


图 1 三角形质心算法原理图

Fig. 1 The principle diagram of triangle centroid algorithm

这种算法主要存在两个问题, 一是无线电信号采用的路径损耗模型容易受到外界因素的干扰, 在不考虑信标节点通信距离的前提下, 测得的 RSSI 值偏大, 因此导致定位的最终结果并不可靠; 二是路径损耗模型中的环境参数在不同环境下取值不同, 却对测量区域采用相同的环境参数, 不考虑突发状况对参数的影响, 定位精度大大降低.

基于对传统加权三角形质心定位算法 (WTCLA) 模型优缺点的分析, 本文提出带有加权函数的质心改进算法, 对定位的整体区域进行划分, 采用合理的通信半径并分布信标节点, 然后对各个子区域采用不同的环境参数, 以克服通信距离过长和单一环境参数不可靠的缺陷, 有效地提高定位精度.

2 改进质心定位算法模型分析

2.1 通信距离与测距误差的关系

在实际环境中, 由于多径衰减、障碍物等环

境随机因素的存在,故在定位之前,要分析通信距离与测距误差之间的关系. 由于不同节点的通信半径不同,本文采用 CC2530 作为信标节点. 让一组 CC2530 节点和接收节点在一条直线上进行通信,并且接收节点从 1—9 m 每隔 1 m 测量一次 RSSI 值,将所得到的数据存放在数组 Distance_A 中,测量 10 次数据后求其平均值 RSSI'. 将 RSSI' 值和经验模型里的环境参数代入对数-常态模型的数学式中,得到实验结果. 通信距离与测距误差之间的关系如图 2 所示.

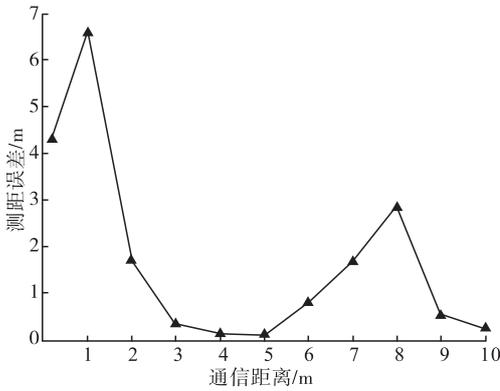


图2 通信距离与测距误差距离之间的关系
Fig.2 Relationship between communication distance and ranging error

由图 2 可知,当信标节点的通信距离小于 2 m 时,测距误差非常大. 2—5 m 时,测距误差减小,5—8 m 时,测距误差随着通信距离的增大而增大,这是因为无线信号在信标节点与未知节点之间存在障碍物时会受到反射等干扰因素的影响. 因此,为了减小定位复杂度和误差,实验取通信距离最优值 5 m 作为区域划分后蜂窝形边长大小的数值.

2.2 最小二乘法拟合环境参数

将定位的区域划分成为一个个的蜂窝正六边形,然后将信标节点分布在各个蜂窝形的边缘顶点上,如图 3 所示. 信标节点的坐标按照公式分布成蜂窝形状,其中 X 为横坐标, Y 为纵坐标(单位坐标系):

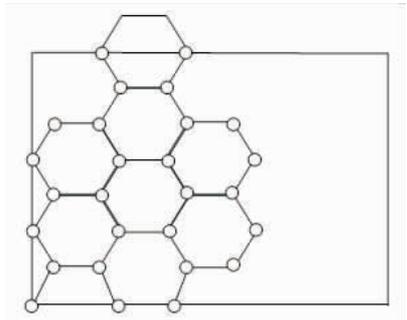


图3 蜂窝形状信标节点的布局

Fig.3 The layout of honeycomb-shaped beacon nodes

$$X = \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{3}{2} & \dots & \frac{1+n}{2} & \dots & \frac{1+N}{2} \\ 0 & 2 & \dots & 2n & \dots & 2N \\ \frac{1}{2} & \frac{3}{2} & \dots & \frac{1+n}{2} & \dots & \frac{1+N}{2} \\ 0 & 2 & \dots & 2n & \dots & 2N \\ & & & \vdots & & \\ 0 & 2 & \dots & 2n & \dots & 2N \end{bmatrix}$$

$$Y = \begin{bmatrix} \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & \dots & \frac{\sqrt{3}}{2} & \dots & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \sqrt{3} & \sqrt{3} & \dots & \sqrt{3} & \dots & \sqrt{3} \\ & & & \vdots & & \\ \frac{\sqrt{3}n}{2} & \frac{\sqrt{3}n}{2} & \dots & \frac{\sqrt{3}n}{2} & \dots & \frac{\sqrt{3}n}{2} \\ & & & \vdots & & \\ \frac{\sqrt{3}N}{2} & \frac{\sqrt{3}N}{2} & \dots & \frac{\sqrt{3}N}{2} & \dots & \frac{\sqrt{3}N}{2} \end{bmatrix}$$

由通信距离与测距误差关系的实验结果可知,最优通信距离为 $D_{max} = 5$ m. 经过区域划分成为蜂窝正六边形后,蜂窝形边长设为 5 m,这样需要被定位的节点在任意位置至少与 6 个信标节点进行通信.

将一个划分后的蜂窝子区域进行环境参数的拟合,信标节点和未知节点的布局情况如图 4 所示.

P_0 是未知节点,放置于蜂窝形的质心位置,经过其周围的信标节点 $P_1 \sim P_6$ 多次测量后取得的 RSSI 值求平均数作为实验数据. 对每一

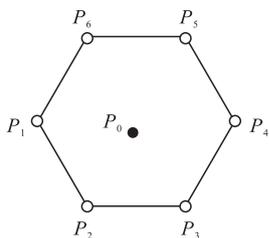


图 4 拟合环境参数节点分布示意图

Fig. 4 The nodes distribution of environmental parameters fitting

个信标节点进行最小二乘法的环境参数拟合^[14],并且建立一张信标节点与子区域环境参数之间对应的表格. 最小二乘法拟合的步骤为

1) 信标节点的总数为 m , 信标节点的坐标为 $(x_i, y_i) (i = 1, 2, \dots, m)$, y_i 为对应 x_i 值的 RSSI 信号强度接收值;

2) 拟合函数 $p(x)$ 包含一系列的线性独立函数 $g_0(x), g_1(x), \dots, g_s(x)$, 可以表示为 $p(x) = a_0g_0(x) + a_1g_1(x) + \dots + a_s g_s(x)$. 其中 a_0, a_1, \dots, a_s 为系数, 代入矩阵 $[x_1 \ x_2 \ \dots \ x_m]^{-1}$, 可以得出

$$P(x) = \begin{bmatrix} a_0g_0(x_1)^0 + a_1g_1(x_1) + \dots + a_s g_s(x_1)^s \\ a_0g_0(x_2)^0 + a_1g_1(x_2) + \dots + a_s g_s(x_2)^s \\ \vdots \\ a_0g_0(x_m)^0 + a_1g_1(x_m) + \dots + a_s g_s(x_m)^s \end{bmatrix}$$

3) 构造平方差和函数 $J(a_0, a_1, \dots, a_s)$:

$$J = \sum_{i=0}^m [P(x_i) - y_i]^2 =$$

$$\text{SUM} \begin{bmatrix} a_0g_0(x_1) + a_1g_1(x_1) + \dots + a_s g_s(x_1) - y_1 \\ a_0g_0(x_2) + a_1g_1(x_2) + \dots + a_s g_s(x_2) - y_2 \\ \vdots \\ a_0g_0(x_m) + a_1g_1(x_m) + \dots + a_s g_s(x_m) - y_m \end{bmatrix}^2$$

4) a_0, a_1, \dots, a_s 表示一组线性函数, 那么平方差和函数 J 的最小值就是当 a_0, a_1, \dots, a_s 的偏导数为 0 的情况.

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial J}{\partial a_0} \\ \frac{\partial J}{\partial a_1} \\ \vdots \\ \frac{\partial J}{\partial a_s} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} a_0 \\ a_1 \\ \vdots \\ a_s \end{bmatrix} = B_{s \times 1} A_{s \times s}^{-1}$$

由于本文只需求出两个环境值 A' 和 n' , 那么构造的近似拟合函数为 $y = p(x) = A' + n'x$, 其中 x 为未知节点到 CC2530 节点间的距离, y 为 RSSI 值, 一对线性无关函数为 $g_0(x) = 0$ 和 $g_1(x) = x$. 当误差公式 $e = \sum_{i=0}^m [f(x_i) - y_i]^2$ 最小时, 拟合函数 $p(x)$ 在某种准则下与数据点最为接近, 得到环境参数 A' 和 n' , 代入对数 - 常态分布模型 $p(x) = A' - 10n' \lg(x)$ 中.

2.3 高斯分布模型的数据预处理

由于测量实验采集 RSSI 值的过程中存在各种干扰, 为了提高定位精度, 通常会对所获取的数据采取预处理. 本文利用正态分布模型, 剔除掉那些不符合要求的 RSSI 值, 克服传统模型运算量大、精度低的缺点, 可以减小定位误差.

一个未知节点在同一位置收到多个 RSSI 值, 必然存在小概率事件, 如人员走动的干扰等, 然而小概率事件往往导致测量结果出现较大误差. 对此, 可先将同一未知节点采集到的 n 个 RSSI 值放入随机变量 X 集合中, 然后利用正态分布模型选取符合条件的 RSSI 值放入数组 $Data_Gauss$ 中, 最后取其均值为最终的 RSSI 测量值. RSSI 值服从正态分布 (高斯分布), 则 $Data[] \sim N(\mu, \sigma^2)$. 其密度函数、均值和平方差分别为

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad -\infty < x < \infty \quad (3)$$

$$\mu = \frac{1}{n} \sum_{i=0}^{n-1} RSSI_i \quad (4)$$

$$\sigma^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (RSSI_i - \mu)^2 \quad (5)$$

选取临界值为0.8,则 $0.8 \leq f(x) < 1$ 时所对应的RSSI为大概率值; $f(x) \leq 0.8$ 时所对应的RSSI为小概率值.将满足 $0.8 \leq f(x) < 1$ 条件的 m 个RSSI放入数组 $Data_Gauss[]$ 中.通过式④⑤可以算出均值和平方差,代入式③可算出RSSI的取值范围.最终的RSSI值为

$$RSSI = \frac{1}{m} \sum_{i=0}^{m-1} Data_Gauss[i]$$

2.4 测量数据的加权处理

每个未知节点都接收全部信标节点的信息,设未知节点取定位采样间隔为 $T_s = 1$ s,对每个采样点进行定位计算,选取以待定位设备(未知节点)为圆心、半径为5 m的圆内的信标节点.分别选取两组数量分别为 M_1 和 M_2 的信标节点,则用质心算法式求得该定位坐标分别是 $Q(x_1, y_1), Q(x_2, y_2)$.然后选取两组信标节点的RSSI平均值作为最终测量值,分别为 $RSSI_1$ 和 $RSSI_2$.根据下式对两组坐标值进行加权运算:

$$\begin{cases} x = \frac{RSSI_1 \times x_1 + RSSI_2 \times x_2}{RSSI_1 + RSSI_2} \\ y = \frac{RSSI_1 \times y_1 + RSSI_2 \times y_2}{RSSI_1 + RSSI_2} \end{cases}$$

则最终未知节点的定位坐标为 (x, y) .假设真实坐标为 (x_i, y_i) ,那么定位误差 $E = \sqrt{(x - x_i)^2 + (y - y_i)^2}$.

3 仿真结果与分析

3.1 通信距离对定位误差的影响

传统的WTCLA算法是在RSSI测距的基础上进行定位,并没有考虑通信距离的长短对定位误差的影响.分析得出,通信距离为5 m时测距误差值达到最小.因此,采用网络连通率和

信标节点比率这两个指标来对比两种算法的定位误差.

本实验仿真环境设置为一个60 m × 60 m的正方形区域,信标节点以边长为5 m的正六边形蜂窝状网络拓扑分布,未知节点处于每个蜂窝子区域的质心位置.对每个节点记录20次RSSI值,多次测量来保证同一节点收到不同节点数值的可靠性,整理数据见表1.

表1 采集的20组RSSI值

Table 1 Collection of 20 groups of RSSI value

距离值/m	RSSI/dBm	距离值/m	RSSI/dBm
0.40	-56.1	2.10	-87.0
0.22	-61.0	2.53	-90.1
0.24	-78.0	3.11	-91.0
0.30	-83.4	3.50	-93.3
0.53	-93.3	5.05	-96.6
0.72	-94.2	5.48	-93.0
0.97	-96.6	6.70	-96.1
1.08	-96.1	7.50	-96.0
1.40	-87.0	9.24	-97.7
1.62	-83.4	9.46	-98.2

最小二乘法拟合得到环境参数为 $A = 41$, $n = 2.8$,由此利用式②,可以计算出相对应的RSSI值.为了降低小概率事件对采集RSSI值的影响,再利用高斯模型进行滤波,去除采样数据中的小概率数据.

为了获取网络连通率对定位精度的影响,可以通过保持信标节点数目不变、调整节点的通信半径来比较.每种情况测试10次,取其均值作为最终结果.因为信标节点的通信半径要随机变化,所以测试平均定位误差率为最终值,其为平均定位误差值除以通信半径.本文改进算法和WTCLA算法的网络连通率对平均定位误差率影响见图5.

从图5可以看出,当网络连通率为5% ~ 25%区间,随着连通率的增大,两种算法的平均定位误差下降较明显;当超过25%以后,两种算法的平均定位误差曲线趋于平缓.这说明在

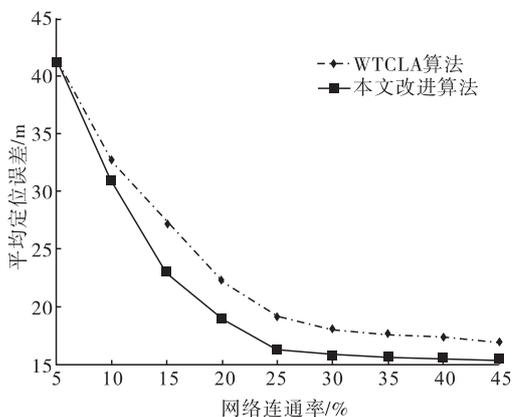


图5 网络连通率对平均定位误差影响

Fig. 5 Influence on average positioning error of network connectivity ratio

一定的通信距离增加范围内,定位误差值有明显的下降,然而超过最优值 5 m 时,误差下降的趋势逐渐弱化,反而导致节点的通信开销增加.

在设置的仿真环境方形区域中,保持节点半径和节点数目不变,信标节点数量占节点总数的比例按 20% , 22.5% , 25% , … , 50% 递增减变化,每种情况测试 10 次,取其均值为最终结果.两种算法的信标节点比率对平均定位误差影响如图 6 所示.

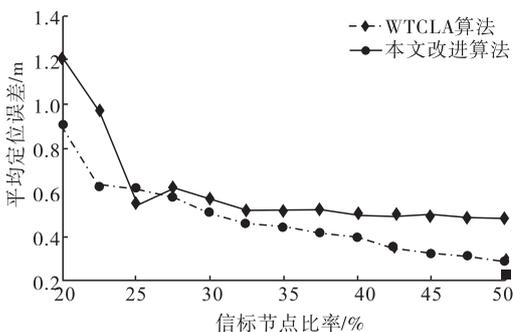


图6 信标节点比率对平均定位误差影响

Fig. 6 Influence on average positioning error of beacon nodes ratio

由图 6 可见,随着信标节点的增多,两种算法的定位误差都呈现下降的趋势.在信标节点比率为 30% ~ 50% 时,本文算法的定位误差比 WTCLA 算法有明显的下降.由于信标节点的数

量直接影响定位算法的硬件成本,所以在相同的情况下,本文算法更加适应室内定位的需求.

采用网络连通率和信标节点比率两个参考指标对比两种算法的定位误差,结果都表明:本文提出的改进算法通过对区域划分后通信距离的合理设定,使定位误差有较为明显的减小.

3.2 区域划分对定位误差的影响

三角形质心定位算法采用经典环境参数,不进行数据加权处理;WTCLA 算法采用经典环境参数并且对 RSSI 值进行加权;本文改进算法采用区域分割后的环境参数和对测量的 RSSI 值加权.区域划分对定位误差影响对比见图 7.

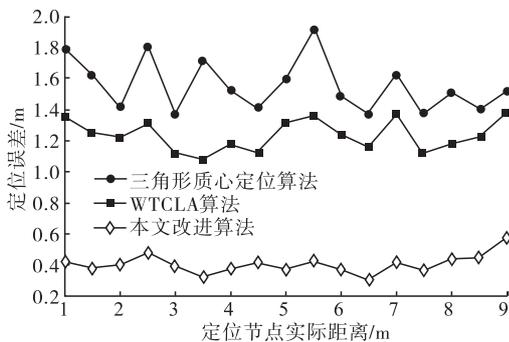


图7 区域划分对定位误差影响对比图

Fig. 7 Influence on average positioning error of regional segmentation

由图 7 可知,三角形质心定位算法定位误差最大值为 1.38 m,平均误差值为 1.23 m,而本文改进算法定位误差最大值为 0.57 m,平均误差值为 0.40 m,比三角形质心定位算法定位精度平均提高了 67.15%.这说明对整个区域采用全局环境参数不能适用于所有的子区域,对整体区域划分采用独立的环境参数对减小定位误差有很显著的效果.

4 结语

为进一步提高无线网络定位精度,特别是针对基于 RSSI 的传统测量定位技术无法适应环境突变的缺点,本文提出了一种基于 RSSI 的

无线定位优化方案. 该方案根据整体环境的情况对区域进行划分, 采用蜂窝正六边形布局信标节点, 对其划分的各区域进行环境参数最小二乘法拟合, 既消除了通信距离过长对测量的干扰, 又排除了环境的突发因素对定位的影响. 然后通过正态模型对采集到的数据进行处理, 筛选掉小概率的 RSSI 值, 最后选择两组可靠的数据值进行加权运算来完成定位. 本文提出的改进算法比传统的 RSSI 定位算法在定位误差上有明显的减小, 可以满足室内定位高精度的要求.

参考文献:

- [1] 孙利民, 李建中, 陈渝, 等. 无线传感网络[M]. 北京: 清华大学出版社, 2005.
- [2] 刘志先, 赵荣阳. 基于 RSSI 的室内定位改进算法[J]. 广西科学院学报, 2015, 31(1): 69.
- [3] 谭志, 张卉. 无线传感器网络 RSSI 定位算法的研究与改进[J]. 北京邮电大学学报, 2013, 36(3): 88.
- [4] 吴彬, 李俊娥. 无线传感网络在室内定位中的应用研究[J]. 计算机科学, 2013, 40(5): 115.
- [5] 刘运杰, 金明录, 崔承毅. 基于 RSSI 的无线传感网络修正加权质心算法[J]. 传感技术学报, 2010, 23(5): 717.
- [6] DENG C, FANG Y Y. Improved RSSI indoor location system based on fuzzy algorithm[C] // 2011 IEEE International Conference on Computer Science and Automation Engineering. Piscataway: IEEE, 2011: 255.
- [7] KAYA S B, ALKAR A Z. Location estimation improvement by signal adaptive RSSI filtering [C] // 2014 22nd Signal Processing and Communications Applications Conference. Piscataway: IEEE, 2014: 1183.
- [8] ZHANG Z H, CHEN D. An improved RSSI-based centroid localization algorithm in wireless sensor networks [C] // 2011 International Conference on Computer Science and Service System. Piscataway: IEEE, 2011: 3008.
- [9] MOSTAFA H, EMAD R. An optimization model for reverse logistics network under stochastic environment using genetic algorithm [J]. International Journal of Business and Social Science, 2012, 3(12): 249.
- [10] 顾宗海. 基于 RSSI 测距的室内定位算法研究 [D]. 郑州: 郑州大学, 2011.
- [11] 刘雪兰, 王宜怀, 陆全华, 等. 无线传感器网络 RSSI 定位算法改进 [J]. 计算机应用软件, 2013, 30(11): 87.
- [12] LEE Y S, LEE J M, YEO S S, et al. A study on the performance of wireless localization system based on AOA in WSN [C] // 2011 Third International Conference on Intelligent Networking and Collaborative Systems. Piscataway: IEEE, 2011: 184.
- [13] 彭宇, 王丹. 无线传感器网络定位技术综述 [J]. 电子测量与仪器学报, 2011, 25(5): 389.
- [14] 杜亚江, 高立兵. 基于最小二乘法的 RSSI 测距环境参数修正方案 [J]. 计算机系统应用, 2012, 21(2): 221.



引用格式:夏永泉,黄海鹏,王兵.一种基于改进非极大值抑制的农作物病斑检测方法[J].轻工学报,2017,32(1):-.

中图分类号:TP391.41 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2017.1.014

文章编号:2096-1553(2017)01-0097-06

一种基于改进非极大值抑制的农作物病斑检测方法

A plant lesion detection method based on improved non-maxima suppression

夏永泉,黄海鹏,王兵

XIA Yong-quan, HUANG Hai-peng, WANG Bing

郑州轻工业学院 计算机与通信工程学院,河南 郑州 450001

College of Computer and Communication Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China

关键词:

形态学滤波;线性插值;非极大值抑制;病斑检测

Key words:

morphological filtering;
linear interpolation;
non-maxima suppression;
lesion detection

摘要:针对传统边缘检测算子在植物病斑检测过程中抗噪性能差、自适应能力较弱、处理过程中采用的非极大值抑制方法容易导致伪噪声边缘出现等问题,提出了一种线性插值的非极大值抑制改进方法.该方法首先在预处理过程中使用改进的形态学滤波法替代高斯滤波,然后通过引入插值因子与邻域相关系数,将8个邻域简化为4个邻域,进行计算插值的梯度幅值与目标点的比较,替代传统方法中直接沿着梯度方向与邻域值相比较.实验结果表明:改进后的方法在抑制伪边缘点出现与适应性方面有了较好的提升,对病斑部分的分割具有非常好的有效性、准确性和鲁棒性.

收稿日期:2015-11-27;修回日期:2016-07-01

基金项目:国家自然科学基金项目(61302118);河南高校青年骨干教师资助计划(2010GGJS-114)

作者简介:夏永泉(1972—),男,辽宁省绥中县人,郑州轻工业学院副教授,博士,主要研究方向为图像处理、模式识别、人工智能、机器学习和计算机视觉.

Abstract: Since the traditional edge detection operators in a plant lesion detection process using non-maxima suppression method very easily led to spurious noise edges, poor anti-noise performance and weak adaptive capacity, a non-maxima suppression based on improved linear interpolation method was proposed. This method at first used improved morphological filtering method to replace Gaussian filtering. Then by introducing interpolation factor and related field coefficient, it used the target pixel four points and related fields around the gradient direction coefficient linear interpolation, thus replacing the traditional method to compare with the field value directly along the gradient direction. The results showed that improved method had good improvements in terms of suppressing false edge point appears and adaptability in the lesion portion division, and had very good validity, accuracy and robustness.

0 引言

在农业生产中,由于农作物病害的不可控制,常常出现大面积减产甚至绝收^[1],因此通过技术手段预防植物病害显得尤为重要.病斑是植物病害最直接的表现形式,传统的边缘检测算法都是通过检测最大值的一阶导数或者二阶导数过0的方法来实现.通过一阶导数实现检测比较有代表性的算子有 Roberts 算子, Prewitt 算子和 Sobel 算子.而通过二阶导数过0实现检测的典型算子有 LOG 算子、Laplace 算子.虽然这些算子都比较简单,容易实现,且都具有很好的性能,但它们对噪声较敏感,抗噪性能较差^[2].

近年来,边缘检测算法广泛应用于临床医学、智能农业、智能交通等领域,相关专家对边缘检测算法进行了改进.郑英娟等^[3]通过八方向 Sobel 算子来实现边缘检测.郭方方等^[4]通过 OTSU 算法来实现 Canny 算子的阈值自适应选取.余洪山等^[5]通过在边缘梯度计算时,将二维滤波模板分解为两个一维滤波模板改进了梯度算法.本文拟在前人研究的基础上提出一种改进的非极大值抑制方法,以提高病斑分割精度和图像的连贯性,得到清晰准确的边缘病斑图像,从而有效避免伪边缘的产生.

1 改进的农作物病斑检测方法

1.1 传统非极大值抑制处理法

非极大值抑制 NMS (Non-maxima Suppres-

sion)作为边缘检测算法的一个重要环节,简单来说可以看作局部区域内的最值搜索问题.进行非极大值抑制,主要目的是找到平滑图像中所有可能出现的边缘点^[6].传统方法在处理过程中局限性较大,由于 NMS 过程中局部最值点的遍历寻找过程中随机性、偶然性较大等因素的影响,非常容易丢失边缘点,同时也易导致伪边缘的产生,给后期的阈值选取和边缘点的连接造成较大影响^[7].

在传统边缘检测方法中,一维高斯函数具有良好的单调性,通常采用该方法进行滤波处理,用来获取平滑图像,但该方法在去除噪声的同时也会产生边界模糊的问题.研究发现用数学形态学进行滤波时,滤波器同样具有上述单调性,并且还具有一些优于高斯滤波器的特征^[8].因而本文提出用改进的形态学滤波法替代高斯滤波,既可解决边缘模糊问题,又具有良好的抗噪性.

传统的 NMS 过程只是采用简单的 3×3 模板在 4 个方向上将目标像素点的梯度幅值分别与梯度幅值方向上两端的邻近像素点的梯度幅值进行对比:若目标像素点的梯度幅值同时大于邻近像素点的梯度幅值,则保持目标像素点的梯度幅值不变;否则,将目标像素点的梯度幅值置为 0,从而实现 NMS 过程.该方法往往会导致边缘信息丢失,也会导致处理后的图像出现断点或噪点.

1.2 改进的检测方法

本文提出 8 个方向上的线性插值法实现新的 NMS,理论上,该方法在抑制伪边缘的出现、获取更加精确的边缘图像方面具有较好的效果.

本改进方法主要通过如下步骤实现:1)采集含有病斑的植物图像;2)原始图像作灰度化处理;3)灰度图像中添加椒盐噪声;4)使用形态学滤波的开闭算子进行图像噪声平滑处理;5)提取图像在 X 轴和 Y 轴方向上的梯度,并改进 NMS 处理,然后提取斜方向上的梯度;6)选取自适应双阈值.

1.2.1 改进形态学滤波法预处理 数学形态学是由一组代数运算符的形态构成^[9].传统的形态学滤波器采用固定的 3×3 正方形元素去除噪声^[10],本文使用两个菱形结构元素 A 和 B 进行改进,其中 A 为 3×3 菱形结构, B 为 5×5 菱形结构:

$$A = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad B = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

由于 A 元素的结构较小,因此它滤除噪声的能力相对较弱,但是它可以保存图像边缘的细节部分. B 元素结构较大,消除噪声的能力相对较强,但会丢失部分图像边缘细节信息.因此,结构元素 A 和 B 被开闭滤波用来滤除图像噪声,并保存图像的边缘细节.

1.2.2 改进的 NMS 处理法 图像经过形态学滤波后,为了更精准地对边缘进行定位,必须保留局部梯度值最大的点,进行 NMS 处理.本文改进方法采用 8 个方向邻域,使用 3×3 模板对中心点 $P(i,j)$ 沿梯度方向全部像素进行插值处理.通过对邻域中心点与沿梯度方向两个插值点的梯度幅值大小进行比较:若邻域中心点

梯度幅值满足小于两个插值点中任意一个的梯度幅值(包含同时小于两个插值的梯度幅值),将邻域中心点梯度幅值置为 0;否则,邻域中心点梯度幅值置为 1.依据几何的对称性质,本文只考虑邻域 8 个方向中第一、二象限部分的 4 个方向,将 $0^\circ \sim 45^\circ$ 和 $135^\circ \sim 180^\circ$ 设为偏水平方向,将 $45^\circ \sim 90^\circ$ 和 $90^\circ \sim 135^\circ$ 设为偏垂直方向.在偏水平方向时插值因子值为 $\alpha = |G_x(i,j)/G_y(i,j)|$,在偏垂直方向时插值因子值为 $\sigma = |G_y(i,j)/G_x(i,j)|$,式中 $G_x(i,j)$ 和 $G_y(i,j)$ 分别为邻域中心点在 X 轴和 Y 轴方向上的梯度幅值.

1) 在 $0^\circ \sim 45^\circ$ 和 $90^\circ \sim 135^\circ$ 度方向上.

令目标点为 G_1, G_2 ,选取偏水平方向插值因子 α ,取目标点邻域内两个像素点 $M_1(i-1, j)$ 和 $M_2(i-1, j+1)$ 进行线性插值,可得插值点 $N_1 = M_1(i-1, j) + \alpha [M_2(i-1, j+1) - M_1(i-1, j)]$ 和 $K_1 = M_1(i, j) + \sigma [M_2(i-1, j) - M_1(i, j)]$,选取 $P_1(i, j)$ 和 $P_2(i, j+1)$ 可得插值点 $N_2 = P_1(i, j) + \alpha [P_2(i, j+1) - P_1(i, j)]$ 和 $K_2 = P_1(i, j-1) + \sigma [P_2(i-1, j-1) - P_1(i, j-1)]$.

根据所求得的 N_1 和 N_2, K_1 和 K_2 ,可确定插值点 G_x 的梯度幅值:

$$G_x(i, j) = \begin{cases} N_2 + \alpha \left| \frac{E_y(i, j)}{E_x(i, j)} \right| (N_1 - N_2) & x = 1 \\ K_1 + \sigma \left| \frac{E_x(i, j)}{E_y(i, j)} \right| (K_2 - K_1) & x = 2 \end{cases}$$

同理可得 G_x 关于中心点对称的插值点 G'_x .

对于 G_1 ,有

$$N'_1 = M_1(i+1, j) + \alpha [M_2(i+1, j-1) - M_1(i+1, j)]$$

$$N'_2 = P_1(i, j) + \alpha [P_2(i, j-1) - P_1(i, j)]$$

对于 G_2 ,有

$$K'_1 = M_1(i, j) + \sigma [M_2(i+1, j) - M_1(i, j)]$$

$$K'_2 = P_1(i, j + 1) + \sigma [P_2(i + 1, j + 1) - P_1(i, j + 1)]$$

则插值点 G'_x 的梯度幅值为

$$G'_x(i, j) = \begin{cases} N'_2 + \alpha \left| \frac{E_y(i, j)}{E_x(i, j)} \right| (N'_1 - N'_2) & x = 1 \\ K'_1 + \sigma \left| \frac{E_x(i, j)}{E_y(i, j)} \right| (K'_2 - K'_1) & x = 2 \end{cases}$$

用目标点 G_1 和 G_2 的梯度幅值与插值点 G_x 和 G'_x 进行梯度幅值大小比较, 如果 $G_1 > G_x$, $G_1 > G'_x$ 且 $G_2 > G_x$, $G_2 > G'_x$, 则目标点 G_1, G_2 为候选点, 反之将其梯度幅值赋值为 0, 进行非极大值抑制。

2) 在 $45^\circ \sim 90^\circ$ 和 $135^\circ \sim 180^\circ$ 度方向上。

令目标点为 G_3, G_4 , 选取偏水平方向插值因子 σ , 取目标点邻域内的两个像素点 $M_1(i, j)$ 和 $M_2(i - 1, j)$ 进行线性插值, 可得插值点 $N_3 = M_1(i, j) + \sigma [M_2(i - 1, j) - M_1(i, j)]$ 和 $K_3 = M_1(i - 1, j) + \alpha [M_2(i - 1, j - 1) - M_1(i - 1, j)]$, 选取目标点邻域内的两个像素点 $P_1(i, j + 1)$ 和 $P_2(i - 1, j + 1)$ 可得插值点 $N_4 = P_1(i, j + 1) + \sigma [P_2(i - 1, j + 1) - P_1(i, j + 1)]$ 和 $K_4 = P_1(i, j) + \alpha [P_2(i, j - 1) - P_1(i, j)]$ 。

根据所求得的 N_3 和 N_4, K_3 和 K_4 可确定插值点 G_x 的梯度幅值:

$$G_x(i, j) = \begin{cases} N_3 + \sigma \left| \frac{E_x(i, j)}{E_y(i, j)} \right| (N_4 - N_3) & x = 3 \\ K_4 + \alpha \left| \frac{E_y(i, j)}{E_x(i, j)} \right| (K_3 - K_4) & x = 4 \end{cases}$$

同理可得 G_x 关于中心点对称的插值点 G'_x 。

对于 G_3 , 有

$$N'_3 = M_1(i, j) + \sigma [M_2(i + 1, j) - M_1(i, j)] \\ N'_4 = P_1(i, j - 1) + \sigma [P_2(i + 1, j - 1) - P_1(i, j - 1)]$$

对于 G_4 , 有

$$K'_3 = M_1(i, j) + \alpha [M_2(i, j + 1) - M_1(i, j)] \\ K'_4 = P_1(i, j + 1) +$$

$$\alpha [P_2(i + 1, j + 1) - P_1(i, j + 1)]$$

则插值点 G'_x 的梯度幅值为

$$G'_x(i, j) = \begin{cases} N'_3 + \sigma \left| \frac{E_x(i, j)}{E_y(i, j)} \right| (N'_4 - N'_3) & x = 3 \\ K'_3 + \alpha \left| \frac{E_y(i, j)}{E_x(i, j)} \right| (K'_4 - K'_3) & x = 4 \end{cases}$$

用目标点 G_3, G_4 的梯度幅值与插值点 G_x, G'_x 进行比较, 如果 $G_3 > G_x, G_3 > G'_x$ 且 $G_4 > G_x, G_4 > G'_x$, 则目标点 G_3, G_4 为候选点, 反之将其梯度幅值赋值为 0, 进行非极大值抑制。

2 实验结果与分析

在边缘检测实验效果分析中, J. Canny 提出了关于边缘检测的最优准则^[11]: 1) 不漏检真实存在的边缘点, 也不将非边缘点当作边缘点, 即输出信噪比最大; 2) 检测边缘点与实际位置的边缘点位置接近, 输出图像定位精度较高; 3) 每一个实际存在的边缘点与所检测到的边缘点一一对应, 即单边缘响应准则。

在文献[12]中提出了另外一种边缘检测效果判定方法: 用 X 来表示检测到的边缘像素点的个数, 用 Y 来表示在边缘像素点中能够满足 8 个邻域单连通条件下的像素点个数, 用 Y/X 来表示边缘线的连接程度, 其数值越小边缘连接程度越高, 算法的效果越好; 反之, 伪边缘点越多, 边缘连接程度越低, 效果越差。在本实验中通过 Canny 准则和文献[12]所提方法多方面验证改进算法的鲁棒性。

在 Windows 7 64 bit 操作系统下, 使用 Matlab 7.0 工具对本文改进方法进行仿真测试。采集的番茄叶片病害、花生叶片病害和山茶叶片病害对于不同非极大值抑制方法的仿真结果见图 1—图 3, 边缘检测结果见表 1。由图 1—图 3 可见, 传统算法丢失了很多边缘细节, 而且包含较大噪声; 本文的改进方法能够有效地滤除噪声, 边缘检测效果更为清晰, 图像边缘细节信息更为丰富。

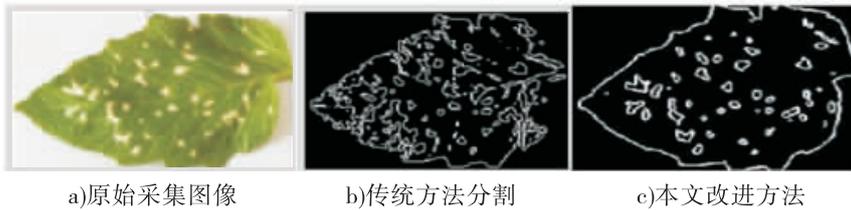


图1 番茄叶片病斑的实验结果

Fig. 1 Experimental results of tomato leaf lesion

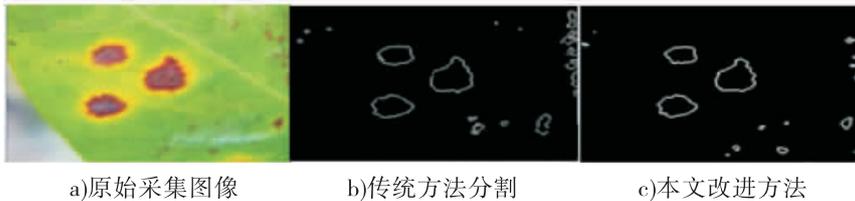


图2 花生叶片病斑的实验结果

Fig. 2 Experimental results of peanut leaf lesion

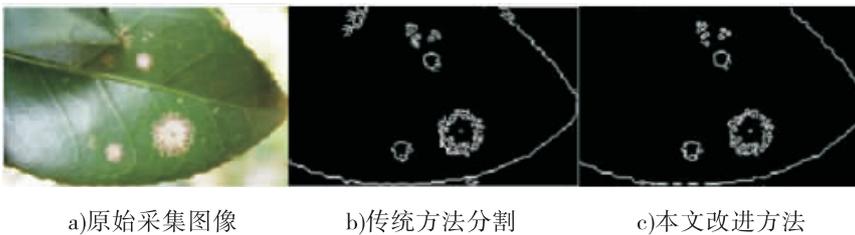


图3 山茶叶片病斑的实验结果

Fig. 3 Experimental results of camellia leaf lesion

表1 边缘检测实验结果

Table 1 Edge detection results

病害类型	传统方法			本文改进方法		
	X	Y	Y/X	X	Y	Y/X
番茄病害	21 354	2 902	0.135 9	19 259	2 071	0.107 5
花生病害	19 325	2 180	0.112 8	17 587	1 701	0.096 7
山茶病害	26 584	2 836	0.106 7	22 896	1 951	0.085 2

由表1可知,使用本文的改进方法检测植物病斑图像比传统算法效果明显.通过对比算法中 Y/X 的值,验证了改进方法的优越性、鲁棒性.该方法能提供更丰富的边缘信息、更清晰的处理结果,同时能够更有效地滤除噪声干扰、伪边缘和噪声边缘,得到更加精确的病斑区域边缘,并有效避免传统算法对于不同光照、噪声

等因素影响的局限性.

3 结论

本文提出了一种改进的非极大值抑制方法,用线性插值法在8个方向的邻域内进行遍历搜索比较从而进行极大值抑制过程.通过实验分析,改进算法取得了较为满意的效果,边缘检测过程中有效地减小了噪声干扰,同时保证边缘部分更完整的细节信息.依据Canny准则,通过实验数据能够客观地反应改进算法的优势,改进方法在边缘检测中能够发挥有效的作用.但是鉴于采集图像背景信息的丰富程度及植物病斑种类的多样性,在今后研究中本方法有待进一步完善.

参考文献:

- [1] 夏永泉,曾莎,李耀斌.一种改进的植物叶片病斑区域边缘提取技术[J].郑州轻工业学院学报(自然科学版),2015,30(1):67.
- [2] 王小俊,刘旭敏,关永.基于改进 Canny 算子的图像边缘检测算法[J].计算机工程,2012,38(14):196.
- [3] 郑英娟,张有会,王志巍,等.基于八方向 Sobel 算子的边缘检测算法[J].计算机科学,2013,40(11):354.
- [4] 郭方方,严高师,李旭东,等.一种改进的基于 Otsu 算法的 Canny 红外边缘检测方法[J].红外,2010,31(7):24.
- [5] 余洪山,王耀南.一种改进型 Canny 边缘检测算法[J].计算机工程与应用,2004,20:27.
- [6] 王兰,吴谨.一种改进的 Canny 边缘检测算法[J].微计算机信息,2010,26(1/2):198.
- [7] 吉玲,杨亚,付珊珊,等.一种改进的 Canny 边缘检测算法[J].微处理机,2015,2(1):40.
- [8] 刘志敏,杨杰.基于数学形态学的图像形态滤波[J].红外与激光工程,1999,28(4):10.
- [9] 王卫星,王李平,员志超.一种基于最大类间后验概率的 Canny 边缘检测算法[J].计算机应用,2009,29(4):962.
- [10] 张成斌,王开福.基于形态开闭算子的高浓度椒盐噪声的去除方法[J].计算机工程,2015,41(2):199.
- [11] 史长琼,易昂.基于 Canny 准则的颗粒图像边缘检测算法[J].计算机工程与科学,2004,26(3):52.
- [12] HU D, TIAN X. A multi-directions algorithm for edge detection based on fuzzy mathematical morphology[C]//16th International Conference on Artificial Reality and Telexistence-Workshops, Piscataway:IEEE, 2006:361-364.
- (上接第 49 页)
- [9] 赵艺强,连芬燕,吴清辉,等.卷烟纸对卷烟主流烟气中氢氰酸的影响[J].安徽农业科学,2010,38(31):17813.
- [10] 黄朝章.卷烟纸特性对卷烟主流烟气中苯酚的影响[J].江西农业学报,2010,22(11):81.
- [11] 白雪平,黄朝章,张建平,等.卷烟纸特性对卷烟主流烟气中氨含量的影响[J].中国造纸,2010,29(12):27.
- [12] 黄敏.含麻卷烟纸的试制[D].南京:南京林业大学,2005.
- [13] 周顺,徐迎波,王程辉,等.应用含有宣纸纸浆纤维的卷烟纸降低卷烟主流烟气有害成分释放量的方法:102733248A[P].2012-10-17.
- [14] 王晔,姚伟,王维生,等.卷烟纸的热失重与热裂解[J].烟草科技,2008(11):91.
- [15] 孙川,桂永发,陆舍,等.麻浆卷烟纸热裂解行为研究[J].质谱学报,2008,29(4):237.



引用格式:张志峰,李世海,汤一明,等. 基于BP神经网络的堆积状不同品种茶叶识别研究[J]. 轻工学报,2016,31(6): - .

中图分类号:TP183;TS272.7 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2017.1.015

文章编号:2096-1553(2017)01-0103-00

基于BP神经网络的 堆积状不同品种茶叶识别研究

Varieties discrimination of accumulation teas based on BP neural network model

张志峰¹,李世海¹,汤一明²,乔林¹,吴凡¹,翟玉生¹

ZHANG Zhi-feng¹,LI Shi-hai¹,TANG Yi-ming²,QIAO Lin¹,WU Fan¹,ZHAI Yu-sheng¹

1. 郑州轻工业学院 物理与电子工程学院,河南 郑州 450002;

2. 郑州轻工业学院 机电工程学院,河南 郑州 450002

1. School of Physics and Electronic Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China;

2. Mechanical and Electrical Engineering Institute, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China

关键词:

灰度共生矩阵;BP神经网络模型;主成分分析;茶叶无损检测

Key words:

gray level co-occurrence matrix;BP neural network model;principal component analysis;tea nondestructive identification

摘要:提出了一种对于堆积状不同品种茶叶的快速无损检测方法. 所检测茶叶为自然颗粒堆积状,通过彩色相机拍摄茶叶彩色图像,经过图像预处理和灰度共生矩阵分析,获得茶叶纹理特征,经主成分分析后,得到3个特征参量作为BP神经网络模型的输入,建立模式识别模型. 结果表明,该方法对于未知32个预测样本的识别率达到93.8%,实现了茶叶品种的无损快速检测,提高了茶叶在生产、加工、贸易过程中品种识别的准确性.

收稿日期:2016-06-25

基金项目:国家自然科学基金项目(61274012,U1304507);河南省高等学校青年骨干教师资助计划项目(2012GGJS-118);国家大学生创新创业训练计划项目(201510462043)

作者简介:张志峰(1976—),男,浙江省宁波市人,郑州轻工业学院副教授,博士,主要研究方向为光电检测技术和机器视觉.

Abstract: A rapid and nondestructive method to discriminate the varieties of accumulation teas was proposed. The color images of the detecting teas with natural grain accumulation captured by CCD were preprocessed with filter, and analyzed by gray level co-occurrence matrix to gain texture feature of tea. Three characteristic parameters from principal component analysis were the input parameters of BP neural network model to set up pattern recognition model. The experimental results showed that the predictive accuracy was 93.80% for unknown 32 forecast samples. the system and method can meet the requirement of tea production and trade circulation. The method provided a kind of recognition technology to realize the tea varieties rapid nondestructive identification and improve the recognition accuracy in the process of production, processing and trade of the tea.

0 引言

我国是世界上主要的茶叶生产国和出口国,近年来中国茶叶的保健功能和药用价值得到了国内外的普遍认可^[1],世界上越来越多的人开始饮用中国茶叶。但是,不同品质的茶叶所具有的保健功能和药用价值相差甚远。目前,在茶叶的生产、加工、贸易过程中,主要由专业技术人员依据感官^[2]来判定茶叶的品种和等级,这种方法容易受环境、人为因素的影响,同时人工劳动成本高、检测效率低,不利于茶叶的生产和流通。

目前国内外学者针对茶叶品质快速识别做了大量的研究。于慧春^[3]将电子鼻技术用于茶叶品质的快速检测并获得了较好的结果,但在复杂环境中,该技术受到了一定的限制。陆江锋等^[4]通过图像处理技术获得茶叶的外形特征参数,建立了不同等级茶叶预测鉴别模型。随着光电技术及计算机技术的发展,机器视觉技术由于具有处理精度高、非接触、无损等特点,在工业、农业、制造业等领域得到了广泛应用^[5-10]。周亚罗等^[11]改进计算机的颜色描述系统,选择计算机视觉(HIS)的颜色系统,研究了HIS在定量描述茶叶色泽变化中的应用。陈哲等^[2]搭建的气体传感器阵列平台,结合相应的模式识别方法可以更好地对茶叶等级做出准确判断。这些方法由于需要对茶叶进行特殊处理,因此在实际应用中受到了一些限制。李晓丽等^[12]利用多光谱成像的机器视觉技术和组合特征进行了茶叶等级区分,但它只能区分单片茶叶,不能进行成批茶叶的分类。

鉴于此,本文拟针对自然堆积状不同品种茶叶,对其快速无损检测技术进行研究,设计基于反向传播(BP)网络的检测方案,以期实现茶叶品种的快速无损检测,提高茶叶在生产和加工贸易过程中识别的准确性。

1 无损检测方案设计

1.1 硬件和软件

本文设计方案的流程如图1所示。实验装置如图2所示。实验所用光源为维视数字图像技术有限公司的两个发光面为199 mm×36 mm的LED条形光源(AFT-WL21244-22),斜45°照射在待测茶叶样品上;光源距离测试样品高25 cm;茶叶样品图像由北京嘉恒中自图像技术有限公司彩色摄像头(OK_AC1310)采集,分辨率为1300像素×1024像素;采用USB 2.0接口;终端数据处理单元为联想计算机,处理器操作系统为Window 2007;采集的茶叶彩色图像由Matlab 7.0软件进行处理分析。

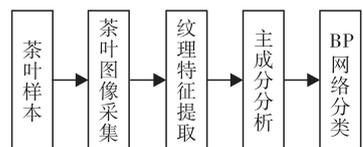


图1 茶叶品种无损检测方案流程图

Fig. 1 Flow chart of the tea varieties nondestructive identification solution

待测茶叶样品品种为西湖龙井、信阳毛尖、洞庭碧螺春、铁观音,购自于郑州市茶叶批发市场,信阳市质量技术监督检验测试中心技术人

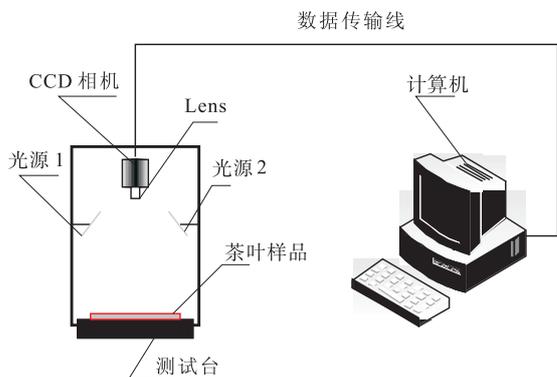


图2 茶叶品种无损检测示意图

Fig.2 Schematic diagram of tea varieties identification

员认定均为一级. 实验中每种茶叶随机选取, 每份样本体积约为 3 cm^3 , 均匀平铺在直径 90 mm 培养皿中.

1.2 图像预处理

茶叶图像预处理主要包括图像灰度化、图像去噪、阈值分割等. 首先提取待测茶叶样品彩色图像, 为了减少由于光照、镜头等因素对彩色图像的干扰, 以拍摄的彩色图像中心为参考点,

分割出 $200 \text{ 像素} \times 200 \text{ 像素}$ 的茶叶图像作为研究对象, 4 种茶叶样品分割处理后的 RGB 彩色图见图 3. 图中, 每个像素点都具有 3 个不同的颜色分量, 灰度图像能够减少运算速度并有利于二值化目标图像, 因此本实验将彩色图像转换为灰度图像, 采用加权平均法进行灰度处理, 公式为 $Gray = 0.30R + 0.59G + 0.11B$, 其中, $Gray$ 为灰度值, R 代表红光通道分量, G 代表近绿色通道分量, B 代表蓝光通道分量. 灰度处理的结果如图 4 所示.

1.3 图像纹理分析

本文根据茶叶图像纹理的特点, 选择基于灰度共生矩阵 (GLCM) 的纹理特征进行分析, 能量、惯性矩、熵和相关性 4 个特征参量定义如下^[13].

能量 (E) 对应图像灰度分布的均匀性或平滑性, 当 GLCM 中元素分布较集中于主对角线附近时, 说明图像局部的灰度分布均匀, 表达式为

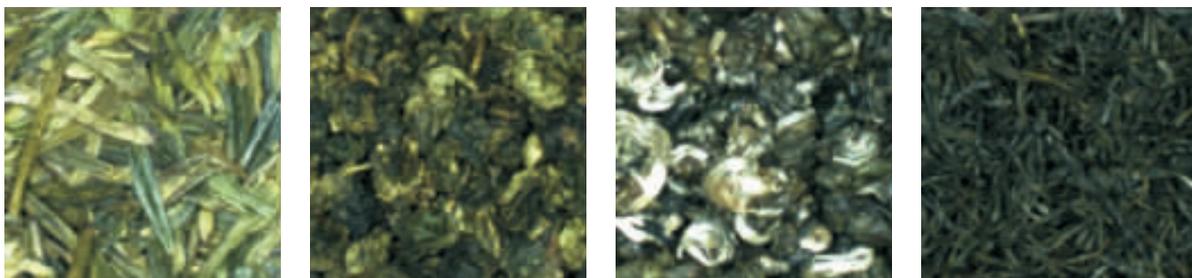


图3 4种茶叶样品 RGB 图像

Fig.3 RGB images of four varieties of tea sample

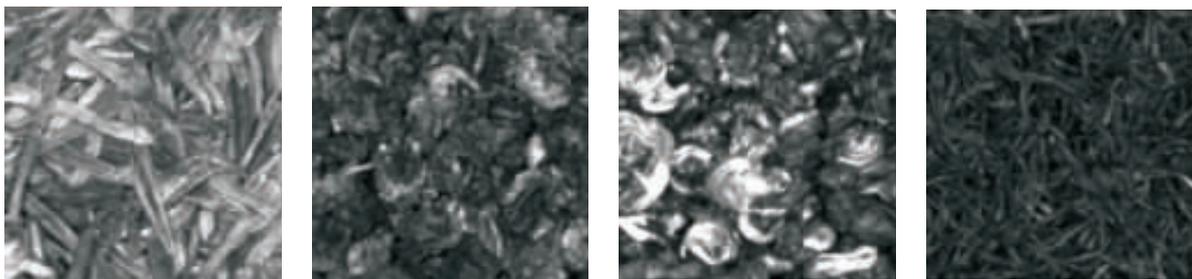


图4 4种茶叶样品的灰度图像

Fig.4 Gray images of four varieties of tea sample

$$E = \sum_i \sum_j (P(i,j))^2$$

GCLM 主对角线附近的惯性矩(I) 表征图像中纹理的清晰度,值越大,纹理沟纹越明显,图像越清晰;反之,图像越模糊.其表达式为

$$I = \sum_i \sum_j (i - j)^2 P(i,j)$$

熵(H) 代表图像所具有的信息量,是度量图像内容随机性的特征参数,表征图像中纹理的复杂程度.图像纹理越复杂,熵值越大;反之则越小,表达式为

$$H = \sum_i \sum_j \ln P(i,j) \cdot P(i,j)$$

相关性(C) 反映了图像局部的灰度相关性,对应 GCLM 元素在行或列方向上的相似程度.矩阵元素值较均匀时,相关性的值较大;反之则较小,其表达式为

$$C = \frac{1}{\sigma_x \sigma_y} \sum_i \sum_j ij P(i,j) - \mu_x \mu_y$$

其中, μ_x 和 σ_x 是 $P_x(i,j)$ 的均值和方差, μ_y 和 σ_y 是 $P_y(i,j)$ 的均值和方差.

由上述定义可知,惯性矩是描述纹理变化快慢、周期性大小的物理量;图像熵表示图像灰度级集合的比特平均数,也描述了图像信源的平均信息量;相关性是灰度线性关系的度量.本文为优化数据,取这4个纹理参数的均值和标准差,即 $\mu_E, \sigma_E, \mu_I, \sigma_I, \mu_H, \sigma_H, \mu_C, \sigma_C$ 作为特征参量.均值和标准差表达式分别为

$$\mu = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - \mu)^2}$$

1.4 模式识别方法

1.4.1 主成分分析 主成分分析(PCA) 是将多个变量进行线性变换以选出较少个数重要变量的一种多元统计分析方法.通过 PCA 将原变量进行转换,使少数几个新变量成为原变量的线性组合,新变量之间互不相关,同时这些新变

量能够最大程度地表征原变量的数据结构特征^[14].假定有 n 个样本,每个样本有 p 个变量,构成一个 $n \times p$ 的数据矩阵,将原变量标准化后的量为 x_1, x_2, \dots, x_p .

$$X = \begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} & \dots & x_{1p} \\ x_{21} & x_{22} & \dots & x_{2p} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ x_{n1} & x_{n2} & \dots & x_{np} \end{bmatrix}$$

将其进行降维处理后的综合指标,即新变量为 $z_1, z_2, \dots, z_m (m \leq p)$,亦即为变量 x_1, x_2, \dots, x_p 的第1,第2, ..., 第 m 主成分.

$$\begin{cases} z_1 = l_{11}x_1 + l_{12}x_2 + \dots + l_{1p}x_p \\ z_2 = l_{21}x_1 + l_{22}x_2 + \dots + l_{2p}x_p \\ \vdots \\ z_m = l_{m1}x_1 + l_{m2}x_2 + \dots + l_{mp}x_p \end{cases}$$

1.4.2 BP神经网络模型 人工神经网络模型是模仿人脑神经细胞结构和功能的学习系统,能够实现输入与输出之间的高度非线性映射.目前使用最多的是多层误差 BP 网络,其基本原理是采用梯度下降法调整权值和阈值,使网络的实际输出值与期望输出值的均方误差最小,模型结构如图5所示.堆积状不同品种茶叶 BP 神经网络识别算法建模包括 BP 神经网络构建、BP 神经网络训练和 BP 神经网络分类三步,算法流程如图6所示.

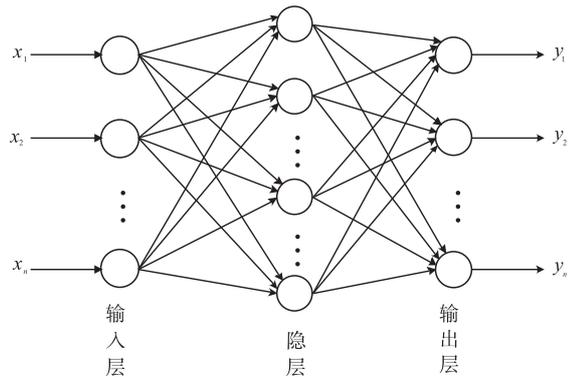


图5 BP神经网络结构模型

Fig.5 BP network structure model

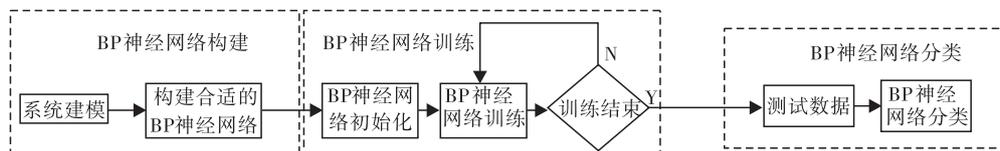


图 6 BP 神经网络算法流程

Fig. 6 BP neural network algorithm flow chart

2 实验结果与分析

2.1 主成分分析

通过 Matlab 7.0 软件对 8 个特征参量和 160 份样本组成特征参数矩阵进行 PCA, 得到主成分表达式

$$F = 0.367X_1 + 0.363X_2 - 0.373X_3 - 0.324X_4 - 0.342X_5 - 0.342X_6 + 0.364X_7 + 0.351X_8$$

主成分对应特征参数的载荷分别为 $\mu_E = 0.980$, $\sigma_E = 0.968$, $\mu_H = -0.995$, $\sigma_H = -0.864$, $\mu_I = -0.912$, $\sigma_I = -0.914$, $\mu_c = 0.973$, $\sigma_c = 0.938$, 绝对值基本都高于 0.91, 说明第一主成分基本反映了这些指标的信息。

采用 PCA 使高维空间的数据降到低维, 根据训练数据的 PCA 贡献率可以得到如图 7 所示的结果, 图中主成分 PC_1 , PC_2 和 PC_3 的特征贡献率排序分别是 89.074%, 5.833%, 3.903%, 这 3 种特征的贡献率总和超过 98%, 表明选取这 3 种特征能够反映茶叶不同品种的区别, 实现茶叶品种快速识别。

2.2 本文算法结果

为了得到稳定的模式识别模型, 把 160 份样本分成建模集 (包含 128 份训练与验证样本) 和预测集 (包含 32 份样本)。把 3 种特征作为 BP 神经网络模型的输入, 4 个茶叶样品的二进制代码作为模型的输出。为了得到精确度较高, 且用时较少的模式识别模型, 各层传递函数均选取 S 型函数, 输入层有 3 个节点, 隐含层有 10 个节点, 输出层有 4 个节点, 误差的期望值为 $2.70e-06$, 学习速度为 0.1, 设定训练迭代

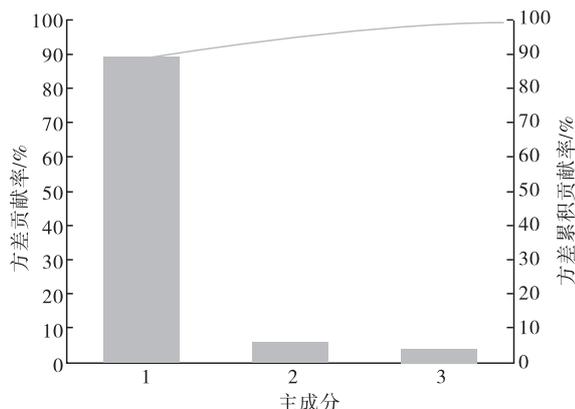


图 7 各主成解释方差帕累托图

Fig. 7 The principal components explained variance of pareto diagram

次数为 1000 次。BP 神经网络模型对于未知的 32 份样本品种进行预测的识别结果如表 1 所示。

整个检测流程花费时间小于 5 s, 从表 1 可以看出, 茶叶种类预测样本的识别率为 93.8%, 表明本模型较近红外光谱技术、电子鼻技术等^[2,12] 识别精度更高, 鲁棒性更强, 检测效率更高, 能够满足茶叶品种快速识别分类的要求。

3 结论

本文提出了一种基于 BP 神经网络的堆积状不同品种茶叶快速无损检测方法: 用相机拍摄自然颗粒堆积状茶叶彩色图像, 经过图像预处理获得茶叶纹理特征, 利用 3 种特征参量作为 BP 神经网络模型的输入, 建立了茶叶快速检测识别模型。本方法实现了对茶叶品种的无损快速检测, 提高了茶叶在生产和加工贸易过程中品种识别的准确性。

表1 基于BP神经网络茶叶品种识别结果

Table 1 Discrimination accuracy of varieties of tea based on BP neural network model

阶段	品种	数量	龙井	铁观音	碧螺春	毛尖	识别率/%
建模训练	龙井	39	39	0	0	0	100.0
	铁观音	25	0	25	0	0	100.0
	碧螺春	26	0	0	25	1	96.2
	毛尖	28	0	0	0	28	100.0
	合计	118	29	31	27	25	99.2
建模验证	龙井	5	5	0	0	0	100.0
	铁观音	3	0	3	0	0	100.0
	碧螺春	4	0	0	4	0	100.0
	毛尖	4	0	0	0	4	100.0
	合计	16	5	3	4	4	100.0
预测	龙井	10	10	0	0	0	100.0
	铁观音	6	0	5	0	1	83.3
	碧螺春	7	0	0	6	1	85.7
	毛尖	9	0	0	0	9	100.0
	合计	32	6	6	9	11	93.8

参考文献:

[1] 李玉梅. 中国茶叶对外贸易动态比较优势研究[D]. 重庆:西南大学,2012.

[2] 陈哲,赵杰文. 基于电子鼻技术的碧螺春茶叶品质等级检测研究[J]. 农机化研究,2012,34(11):133.

[3] 于慧春. 基于电子鼻技术的茶叶品质检测研究[D]. 杭州:浙江大学,2007.

[4] 陆江锋,单春芳,裘正军. 茶叶外形特征数字化及不同等级茶叶鉴别研究[J]. 现代农机,2015(3):49.

[5] ZHANG Z F, ZHAI F X, YANG H J, et al.

Research on cotton fiber qualities evaluation based on optoelectronic techniques[J]. Optik, 2013(19):3876.

[6] ZHANG Z F, GAO Z, LIU Y Y, et al. Computer vision based method and system for online measurement of geometric parameters of train wheel sets[J]. Sensors,2012(12):334.

[7] 张志峰,高岩,任宇芬,等. 非接触测量在轮对参数检测技术的应用[J]. 激光与红外,2010(10):1125.

[8] 苑玮琦,毕天宇. 玻璃质量在线视觉检测系统光源的设计[J]. 应用光学,2015(3):369.

[9] 张志峰,翟玉生,杨桂栓,等. 基于红外探测技术的汽车夜视系统研究[J]. 应用光学,2014(6):1083.

[10] 张志峰,翟玉生,郭莹莹,等. 基于光电技术皮棉疵点快速检测方法的研究[J]. 激光与光电子学进展,2015,52(3):148.

[11] 周亚罗,许金钢,刘文广. 计算机视觉在定量描述茶叶色泽变化中的应用研究[J]. 福建茶叶,2016(5):17.

[12] 李晓丽,何勇. 基于多光谱图像及组合特征分析的茶叶等级区分[J]. 农业机械学报,2009(S1):113.

[13] 原瑞宏,刘军卿,董自卫,等. 基于图像纹理特征的炮膛疵病检测方法[J]. 兵工自动化,2012,31(1):78.

[14] 薛大为,孔慧芳,杨春兰. 主成分分析与神经网络结合的黄山毛峰茶品质检测[J]. 计算机与应用化学,2014,31(5):578.