



杨焕彬,曾庆培,李京,等. 广东隔水蒸鸡产业化生产关键工艺优化[J]. 轻工学报,2021,36(2):1-9.

YANG H B, ZENG Q P, LI J, et al. Optimization of key process for the industrialization of Guangdong steam chicken [J]. Journal of Light Industry, 2021, 36(2): 1-9. DOI: 10.12187/2021.02.001

中图分类号: TS251.55 文献标识码: A 文章编号: 2096-1553(2021)02-0001-09

广东隔水蒸鸡产业化生产关键工艺优化

Optimization of key process for the industrialization of Guangdong steam chicken

杨焕彬¹, 曾庆培¹, 李京¹, 刘晓丽^{1,2,3}, 宋琳^{2,3}, 杨锡洪^{2,3},
林光明¹, 解万翠^{2,3}

YANG Huanbin¹, ZENG Qingpei¹, LI Jing¹, LIU Xiaoli^{1,2,3}, SONG Lin^{2,3},
YANG Xihong^{2,3}, LIN Guangming¹, XIE Wancui^{2,3}

1. 广东无穷食品集团有限公司, 广东 潮州 515700;
 2. 青岛科技大学 海洋科学与生物工程学院/山东省生物化学工程重点实验室, 山东 青岛 266042;
 3. 江南大学 食品学院/食品科学与技术国家重点实验室/江苏省食品安全与质量控制协同创新中心, 江苏 无锡 214122
1. Guangdong Wuqiong Food Groups Co., Ltd., Chaozhou 515700, China;
 2. School of Marine Science and Bioengineering/Shandong Key Laboratory of Biochemical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China;
 3. School of Food Science and Technology/State Key Laboratory of Food Science and Technology/Collaborative Innovation Center of Food Safety and Quality Control in Jiangsu Province, Jiangnan University, Wuxi 214122, China

关键词:
广东隔水蒸鸡; 蒸制;
工艺优化; 感官品质

Key words:
Guangdong steam
chicken; steaming;
process optimization;
sensory quality

摘要:以广东土鸡为原料制作广东隔水蒸鸡,采用单因素试验和正交试验对广东隔水蒸鸡产业化生产的关键工艺进行优化,并利用感官定量描述性测试和电子鼻对最佳工艺条件下制作的广东隔水蒸鸡与市售广东隔水蒸鸡进行比较。结果表明:广东隔水蒸鸡产业化生产的最佳关键工艺条件为香辛料添加量0.5%,腌制时间5 h,蒸制时间20 min,该条件下制作的广东隔水蒸鸡的感官综合评分达96.0分;与市售广东隔水蒸鸡相比,最佳工艺条件下制作的广东隔水蒸鸡具有相似的特征风味和香味,但甲基类挥发性成分更高,味道和质构均得到显著改善,香气、口感和咸度更均匀稳定。

收稿日期:2020-11-02

基金项目:中国博士后科学基金项目(2020M682924);山东省重点研发计划项目(2017GHY15127)

作者简介:杨焕彬(1979—),男,广东省潮州市人,广东无穷食品集团有限公司工程师,主要研究方向为休闲食品质量安全管理与研发。

通信作者:解万翠(1969—),女,山东省莒南县人,青岛科技大学教授,博士,主要研究方向为食品生物化学。

Abstract: The key process of industrial production of Guangdong steamed chicken was optimized by single factor test and orthogonal test with Guangdong native chicken as raw material. The sensory quantitative descriptive test and electronic nose were used to compare the preparation of Guangdong steamed chicken and the commercial Guangdong steamed chicken under the optimal technological conditions. The results showed that the key technological conditions for industrial production of Guangdong steamed chicken were as follows: spice content 0.5%, pickling time 5 h, steaming time 20 min. The comprehensive sensory score of Guangdong steamed chicken was 96.0 under the optimal conditions. Compared with the commercial Guangdong steamed chicken, the Guangdong steamed chicken prepared by the best technology had similar characteristic flavor and aroma, but the methyl volatile components were higher, and the flavor and texture were significantly improved. In addition, the aroma, taste and saltiness were more uniform and stable.

0 引言

“蒸”是中国最早的烹调方式之一,素有“无菜不蒸”之说.与煎、炒、炸等烹调方式(温度高达300℃)相比,蒸的温度不超过100℃且受热均衡,虽有较少的热分解损失和氧化损失,但食材的原味不易挥发,营养物质不易被破坏,因此蒸菜更美味可口,且汤色更清亮.此外,蒸菜清淡少油,能有效控制人体的油脂摄入量,且蒸制过程中无油烟产生,不会对烹饪者的健康造成威胁^[1-2].

广东隔水蒸鸡是以广东土鸡为原料,采用蒸制方式制作的广东传统特色美食,因隔水蒸制这种做法能最大限度地保持鸡的原汁原味,使鸡肉肉质鲜美少油,香味浓郁,故广受人们的喜爱^[1,3-4].目前,广东隔水蒸鸡以现做现卖为主,生产规模小,管理水平低,没有生产标准及检验能力,无法保证产品的品质与安全,同时也难以适应产业化生产的需求^[3,5-7].因此,探究广东隔水蒸鸡产业化生产的关键工艺对其品质的提高具有重要意义.

风味由滋味和气味构成,是检验肉制品食用品质的指标之一^[8].目前对肉制品风味的分析多采用感官评价、气相色谱-质谱联用、电子鼻等方法^[9-12].例如,张同刚等^[9]以感官评分为指标,对手抓羊肉加工过程中的关键因素进行了优化,获得手抓羊肉加工的最佳工艺

参数为浸泡时间17 min,煮制时间70 min,食盐添加量3.50%,香辛料添加量0.20%;M. Nurjulina等^[11]采用带有顶空分析仪(GCMS-HS)的电子鼻和气相色谱-质谱联用仪对猪肉、羊肉等肉产品的挥发性化合物进行研究,发现主成分分析(PCA)可以很好地分离样本,其中PC1占总方差的67%.电子鼻主要由气敏传感器阵列、信号处理系统和模式识别系统三大部分组成,是模拟哺乳动物鼻子的嗅觉功能而开发的人工嗅觉仪器^[13-14].电子鼻因具有操作简单、评定客观、重现性好、检测快速等特点,被广泛应用于猪肉、禽肉、牛肉等肉制品风味的检测^[15-18].

基于此,本研究拟以广东土鸡为原料制作广东隔水蒸鸡,利用单因素试验和正交试验对广东隔水蒸鸡产业化生产的关键工艺进行优化,并通过感官定量描述性测试和电子鼻对最佳工艺条件下制作的广东隔水蒸鸡与市售广东隔水蒸鸡进行比较,以期在广东隔水蒸鸡的产业化生产提供参考.

1 材料与amp;方法

1.1 材料

广东土鸡,购自广东湛江霞山区东风市场,每只净重约1.5 kg;市售广东隔水蒸鸡,购自大润发超市,每只净重约1.5 kg;鲜姜、桂叶、大蒜、料酒、生抽、白胡椒粉、白糖、食盐等,均为市售.

1.2 主要仪器与设备

BL-6205 型电子天平,日本岛津公司产; C21-STZ106 型电磁炉,美的日用家电集团产; SX2-4-10 型马弗炉,上海博迅实业有限公司产; HBC26D553 型电蒸箱,博世公司产; PEN 3 型电子鼻,德国 AIRSENSE 公司产; WSC-S 型测色色差计,上海仪电物理光学仪器有限公司产。

1.3 实验方法

1.3.1 工艺流程及操作要点 广东隔水蒸鸡工艺流程如图 1 所示。

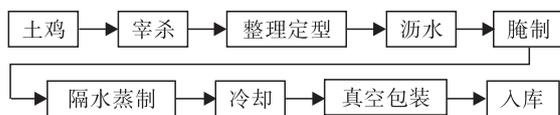


图 1 广东隔水蒸鸡工艺流程

Fig. 1 Process flow of Guangdong steam chicken

具体操作时需要注意以下 6 点。

1) 原料: 选用经检疫合格、新鲜屠宰的广东土鸡。

2) 腌料汁: 按照广东土鸡的质量, 依据适宜比例称量食盐、生姜、酱油、料酒等配料, 混匀后备用。

3) 腌制: 将洗净的广东土鸡放入腌制容器内, 加入调配好的腌料汁, 使腌料汁在土鸡体内逐步渗透, 达到鸡肉入味和嫩化的目的。

4) 隔水蒸制: 蒸锅加清水烧开, 将腌制好的广东土鸡连同盘一起放入蒸箱, 蒸制 15~20 min。

5) 冷却: 将蒸制好的广东隔水蒸鸡迅速冷却至 40℃ 左右。

6) 真空包装: 用真空包装机将冷却后的广东隔水蒸鸡分只包装, 另将 20~50 mL 老汤装袋, 一同搭配装箱。

1.3.2 感官评价方法 采用感官定量描述性测试法, 邀请 8—10 名食品专业人员组成感官评价小组^[19-20], 根据表 1 所示的广州隔水蒸鸡感官评价标准, 对其进行感官评价, 结果取平均值。

表 1 广东隔水蒸鸡感官评价标准

Table 1 Sensory evaluation standard of Guangdong steam chicken

| 评价项目 | 评分要点 | 得分 |
|------|------------------|-------|
| 色泽 | 黄色, 色泽均匀 | 20~25 |
| | 淡黄色或白色, 色泽均匀 | 15~20 |
| | 其他杂色, 色泽不均 | 10~15 |
| 质构 | 坚实, 有弹性, 无软烂 | 20~25 |
| | 较坚实, 指压较快复原 | 15~20 |
| | 弹性差, 软烂, 指压易裂 | 10~15 |
| 滋味 | 爽口, 滑嫩, 细腻, 软硬适中 | 25~30 |
| | 稍软或不易嚼碎, 比较细腻 | 20~25 |
| | 过硬或过软, 无韧性 | 15~20 |
| 香气 | 鸡肉味纯正, 香气浓厚 | 15~20 |
| | 鸡肉味正常, 香气一般 | 10~15 |
| | 无鸡肉香气, 有异味 | 5~10 |

1.3.3 色泽测定 选取蒸制好的质量、大小接近的广东隔水蒸鸡鸡胸肉, 以肉样中心点所在水平面为基准, 曝光 15 min 后, 用测色色差计测定每一点的 L^* 值、 a^* 值和 b^* 值, 以标准白板进行校正, 每个样品取 10 个点^[21]。

1.3.4 电子鼻分析方法 称取鸡胸肉样品 2 g 置于样品瓶中, 于 60℃ 条件下平衡 20 min, 以洁净空气清洗传感器, 清洗时间为 60 s, 平衡时间为 10 s, 进气速度为 0.3 L/min, 检测时间为 120 s^[22], 每个样品重复 3 次实验, 取平均值。电子鼻中气敏传感器阵列见表 2。

表 2 电子鼻中气敏传感器阵列

Table 2 Gas sensor array of electronic nose

| 传感器序号 | 响应特性 |
|-------|--------------|
| R(1) | 对苯类芳香成分灵敏 |
| R(2) | 对氮氧化物灵敏 |
| R(3) | 对氨基类芳香成分灵敏 |
| R(4) | 对氢化物有选择性 |
| R(5) | 对短链烷烃芳香成分灵敏 |
| R(6) | 对甲基类灵敏 |
| R(7) | 对无机硫化物灵敏 |
| R(8) | 对醇类、醛酮类化合物灵敏 |
| R(9) | 对有机硫化物灵敏 |
| R(10) | 对长链烷烃灵敏 |

1.3.5 单因素试验设计 根据食盐添加量、腌制时间、蒸制时间和香辛料添加量这4个影响广东隔水蒸鸡感官品质的主要因素设计单因素试验方案。

1) 食盐添加量: 设定腌制时间为4 h、蒸制时间为20 min、香辛料添加量为0.3%, 研究食盐添加量(以整理好的生鸡计)分别为5%、6%、7%、8%、9%、10%、11%时对广东隔水蒸鸡色泽和感官品质的影响。

2) 腌制时间: 设定食盐添加量为8%、香辛料添加量为0.3%、蒸制时间为20 min, 研究腌制时间分别为1 h、2 h、3 h、4 h、5 h、6 h、7 h时对广东隔水蒸鸡色泽和感官品质的影响。

3) 蒸制时间: 先设定食盐添加量为8%、香辛料添加量为0.3%、腌制时间为4 h, 研究蒸制时间分别为16 min、18 min、20 min、22 min、24 min、26 min时对广东隔水蒸鸡色泽和感官品质的影响。

4) 香辛料添加量: 设定腌制时间为4 h、蒸制时间为20 min、食盐添加量为8%, 研究香辛料添加量分别为0.1%、0.2%、0.3%、0.4%、0.5%、0.6%时对广东隔水蒸鸡色泽和感官品质的影响。

1.3.6 正交试验设计 在单因素试验结果的基础上, 以感官综合评分为指标, 选取香辛料添加量(A)、腌制时间(B)、蒸制时间(C)3个因素进行 $L_9(3^3)$ 正交试验。正交试验因素和水平见表3。

1.4 数据处理与分析

所有实验均做3次平行, 结果取平均值, 采用Origin 8.5和SPSS进行统计学分析。

2 结果与讨论

2.1 主要因素对广东隔水蒸鸡色泽和感官品质的影响

2.1.1 食盐添加量

食盐添加量对色泽和感

表3 正交试验因素和水平表

Table 3 The factors and levels table of orthogonal experiments

| 水平 | 因素 | | |
|----|-----|-----|-------|
| | A/% | B/h | C/min |
| 1 | 0.2 | 3 | 18 |
| 2 | 0.3 | 4 | 20 |
| 3 | 0.5 | 5 | 22 |

官品质的影响如图2所示。由图2a)可以看出, 随着食盐添加量的增加, 广东隔水蒸鸡的色差值在食盐添加量小于8%时均呈增加的趋势, 在食盐添加量大于8%后均呈减小的趋势。这主要是因为当过量的食盐进入鸡肉中时, 溶质与溶剂的互换使水分流失, 导致 L^* 值减小; 另外, 食盐添加量增加后, 鸡肉中的血红蛋白会下降, 导致 a^* 值和 b^* 值减小。由图2b)可以看出, 广东隔水蒸鸡的感官评分均随食盐添加量的增加先增加后减小, 这主要是因为适量的食盐既能促使鸡肉产生挥发性风味物质, 还能促进蛋白质在鸡肉成熟过程中的水解, 增加游离氨基酸的含量, 同时, 在较高温度下, 多肽和氨基酸会发生热降解, 通过脱氨、脱羧等方式形成烃、胺等物质, 从而提升广东隔水蒸鸡的感官品质^[23-24]。然而, 过量的食盐又会加速鸡肉脂质的氧化, 降低广东隔水蒸鸡的感官品质^[25]。综合考虑, 食盐添加量以8%较为适宜。

2.1.2 腌制时间 腌制时间对色泽和感官品质的影响如图3所示。由图3a)可以看出, 随着腌制时间的延长, 广东隔水蒸鸡的色差值在腌制时间小于4 h时均呈增加的趋势, 在腌制时间大于4 h后均呈减小的趋势。由图3b)可以看出, 广东隔水蒸鸡的感官评分均随腌制时间的延长呈先增加后减少的趋势。当腌制时间较短时, 肉质未达到良好的腌制效果; 而当腌制时间过长时, 微生物数量的增多会引发食品安全问题^[26]。综合考虑, 腌制时间以4 h较为适宜。

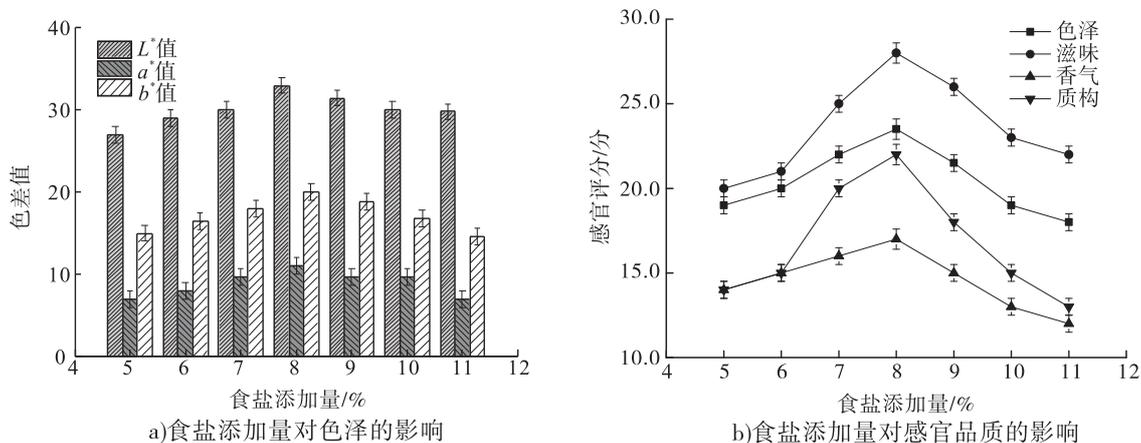


图2 食盐添加量对色泽和感官品质的影响

Fig. 2 The effect of salt content on color and sensory quality

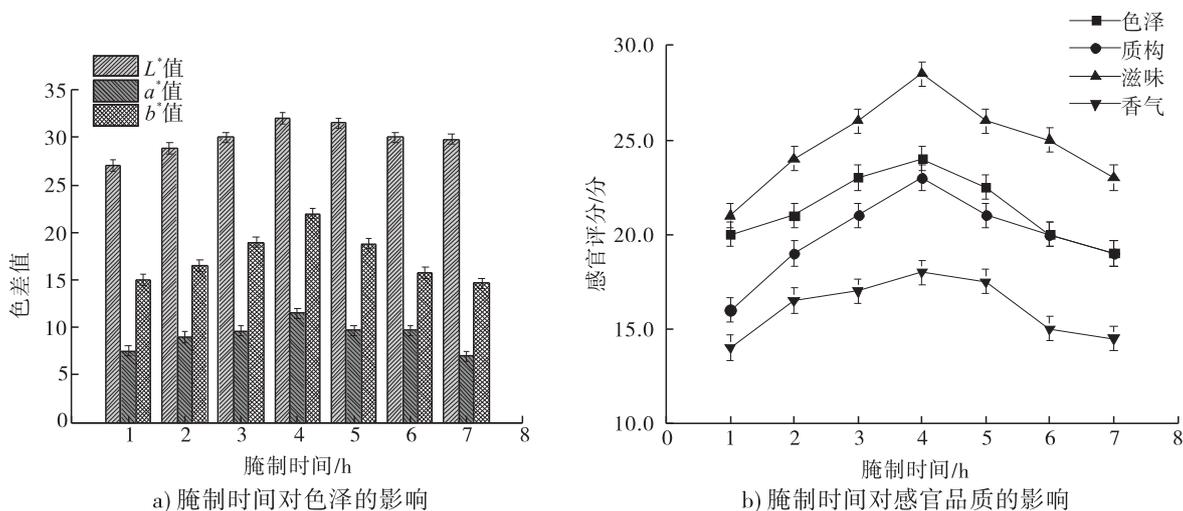


图3 腌制时间对色泽和感官品质的影响

Fig. 3 The effect of pickling time on color and sensory quality

2.1.3 蒸制时间 蒸制时间对色泽和感官品质的影响如图4所示. 由图4a)可以看出,随着蒸制时间的延长,广东隔水蒸鸡的色差值在蒸制时间小于20 min时均呈增加的趋势,在蒸制时间大于20 min后均呈减小的趋势. 由图4b)可以看出,当蒸制时间为20 min时,广东隔水蒸鸡的结构致密,口感细腻,咀嚼性佳,鲜爽可口;当蒸制时间超过20 min时,广东隔水蒸鸡的结构开始松散,肉质较烂,咀嚼性降低,口感变差. 综合考虑,蒸制时间以20 min较为适宜^[27-28].

2.1.4 香辛料添加量 香辛料添加量对色泽和感官品质的影响如图5所示. 由图5a)可以看出,随着香辛料添加量的增加,广东隔水蒸鸡的色差值在香辛料添加量小于0.3%时均呈增加的趋势,在香辛料添加量大于0.3%后均呈减小的趋势. 由图5b)可以看出,广东隔水蒸鸡的感官评分均随香辛料添加量的增加先增加后减小. 香辛料主要用于增加香气,掩盖原料的不良气味. 使用白胡椒、桂叶等能够有效掩盖鸡肉本身具有的不良“腥”味. 然而,随着香辛料添加量的增加,浓郁的香料味会掩盖广东隔水蒸

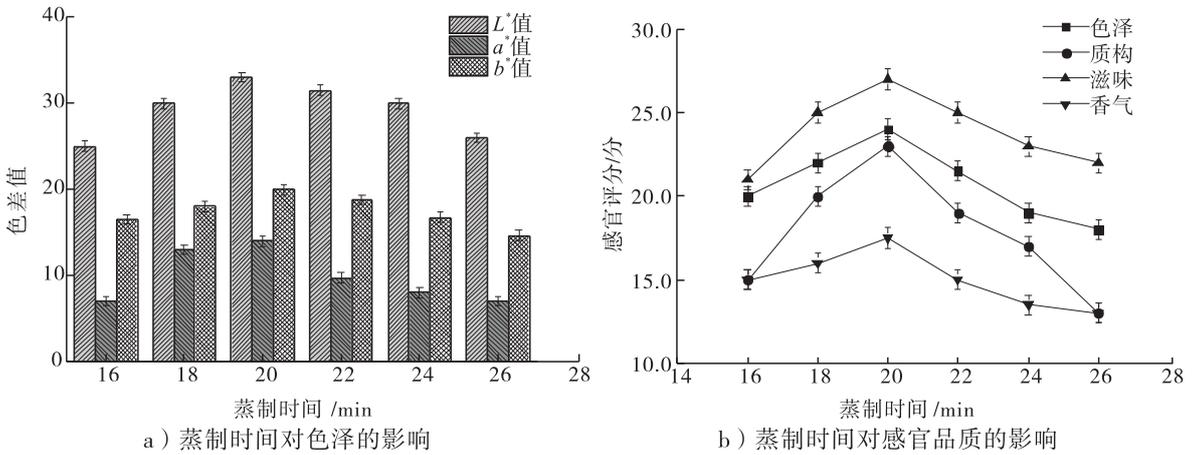


图4 蒸制时间对色泽和感官品质的影响

Fig.4 The effect of steamed time on color and sensory quality

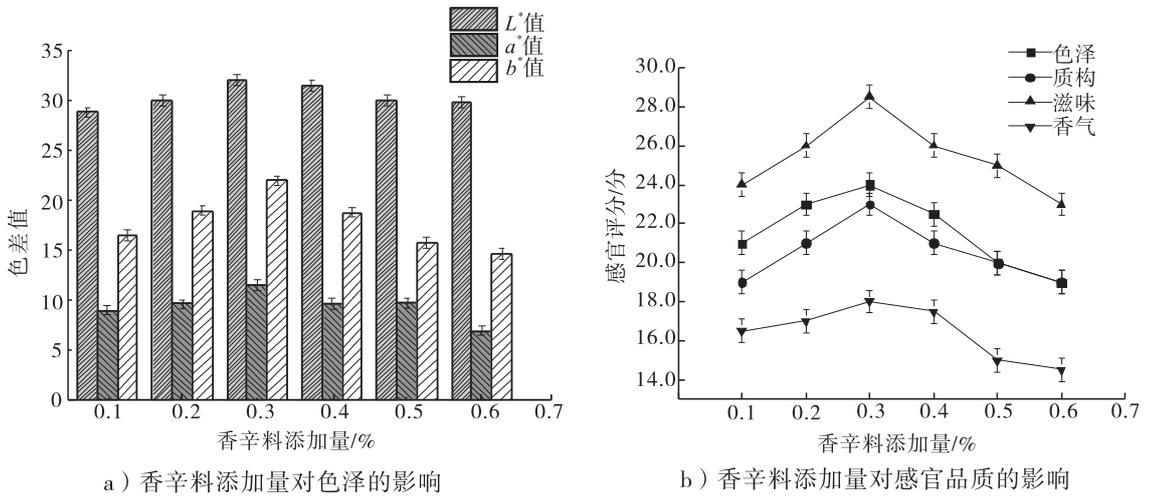


图5 香辛料添加量对色泽和感官品质的影响

Fig.5 The effect of spice content on color and sensory quality

鸡本身的香味,且添加量过大还会使广东隔水蒸鸡的口感变差.综合考虑,香辛料添加量以0.3%较为适宜.

2.2 正交试验优化结果

正交试验结果和方差分析分别见表4和表5.由表4和表5可知,影响广东隔水蒸鸡感官品质的各因素主次顺序为 $A = B > C$,即制作广东隔水蒸鸡时,香辛料添加量和腌制时间对感官综合评分的影响较大且一致,蒸制时间对感官综合评分的影响较小;各因素的最优组合为 $A_3B_3C_2$,即香辛料添加量为0.5%,腌制时间为

5 h,蒸制时间为20 min.

2.3 验证实验结果

采用最佳工艺条件制作广东隔水蒸鸡,进行3次重复实验,结果见表6.由表6可知,在最佳工艺条件下制作的广东隔水蒸鸡,感官综合评分结果稳定.因此,确定广东隔水蒸鸡产业化生产关键工艺的最优方案为香辛料添加量0.5%,腌制时间5 h,蒸制时间20 min.

2.4 感官风味评价结果

将最佳工艺条件下制作的广东隔水蒸鸡与市售广东隔水蒸鸡进行比较,二者的感官定量

表4 正交试验结果

Table 4 Results of orthogonal experiments

| 试验号 | A | B | C | 感官综合评分/分 |
|-------|-------------|-------|-------|----------|
| 1 | 2 | 1 | 1 | 73.2 |
| 2 | 1 | 2 | 2 | 77.6 |
| 3 | 3 | 3 | 3 | 78.4 |
| 4 | 2 | 1 | 3 | 88.6 |
| 5 | 1 | 2 | 1 | 82.8 |
| 6 | 3 | 3 | 2 | 96.0 |
| 7 | 2 | 1 | 2 | 80.2 |
| 8 | 1 | 2 | 3 | 70.4 |
| 9 | 3 | 3 | 1 | 79.2 |
| K_1 | 230.8 | 242.0 | 235.2 | |
| K_2 | 242.0 | 230.8 | 253.8 | |
| K_3 | 253.6 | 253.6 | 237.4 | |
| k_1 | 76.9 | 80.7 | 78.4 | |
| k_2 | 80.7 | 76.9 | 84.6 | |
| k_3 | 84.5 | 84.5 | 79.1 | |
| R | 7.6 | 7.6 | 6.2 | |
| 因素主次 | A = B > C | | | |
| 最优组合 | $A_3B_3C_2$ | | | |

表5 方差分析

Table 5 Variance analyse

| 方差来源 | 平方和 | 自由度 | 均方 | F 值 | 显著性水平 |
|------|-------|-----|-------|--------|-------|
| A | 0.357 | 2 | 0.179 | 44.750 | ** |
| B | 0.013 | 2 | 0.007 | 1.750 | * |
| C | 0.077 | 2 | 0.039 | 9.750 | |
| 误差 | 0.007 | 2 | 0.004 | | |
| 总和 | 0.454 | 8 | | | |

注: $F_{0.05}(2,2) = 19.00, F_{0.10}(2,2) = 9.00$; ** 为差异极显著 ($P < 0.01$), * 为差异显著 ($P < 0.05$).

表6 3次重复实验结果

Table 6 Results of three repetition experiments

| 试验次数 | 感官综合评分/分 |
|------|----------|
| 1 | 95.8 |
| 2 | 96.4 |
| 3 | 95.8 |
| 均值 | 96.0 |
| 标准偏差 | 0.346 41 |

质构特性,整体可接受性明显提高。

2.5 电子鼻分析结果

电子鼻不仅能够有效区分不同种类产品的差异,而且对同一种不同生产批次的产品也能很好地进行区分^[16]. 采用电子鼻对市售广东隔水蒸鸡与最佳工艺条件下制作的广东隔水蒸鸡的风味进行检测对比,二者的检测信号图如图7所示. 由图7可以看出,最佳工艺条件下制作的广东隔水蒸鸡和市售广东隔水蒸鸡,除传感器

描述性测试图如图6所示. 由图6可以看出,最佳工艺条件下制作的广东隔水蒸鸡与市售广东隔水蒸鸡的特征风味虽相差不大,但最佳工艺条件下制作的广东隔水蒸鸡在味道和质构上均有显著改善,且香气、口感和咸度更均匀稳定. 这表明最佳工艺条件下制作的广东隔水蒸鸡与市售广东隔水蒸鸡的风味接近,且具有更好的

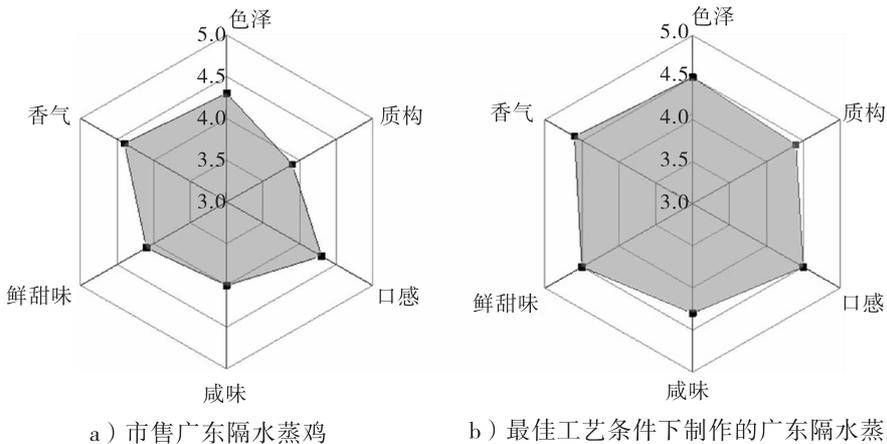


图6 市售和最佳工艺条件下制作的广东隔水蒸鸡的感官定量描述性测试图

Fig. 6 Sensory quantitative descriptive test chart of commercially available and best process prepared Guangdong steamed chicken

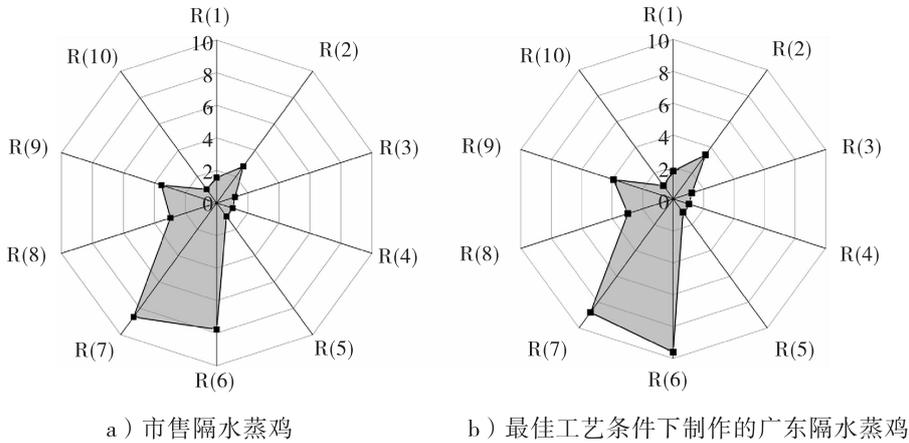


图7 市售和最佳工艺条件下制作的广东隔水蒸鸡检测信号图

Fig. 7 Signal detection chart of commercially available and best process prepared Guangdong steamed chicken

R(6) (对甲基类灵敏)有差异外,其他风味轮廓的变化趋势基本相似. 这表明最佳工艺条件下制作的广东隔水蒸鸡与市售隔水蒸鸡的香气相似,但甲基类挥发性成分比市售广东隔水蒸鸡高.

3 结论

本文以广东土鸡为原料,经调味、腌制、蒸制等工艺加工制作了风味独特的广东隔水蒸鸡,通过单因素试验和正交试验获得广东隔水蒸鸡的最佳产业化生产关键工艺条件为香辛料添加量 0.5%,腌制时间 5 h,蒸制时间 20 min,在该条件下制作的广东隔水蒸鸡的感官综合评分达 96.0 分. 感官定量描述性测试和电子鼻检测结果表明,与市售广东隔水蒸鸡相比,在最佳工艺条件下制备的广东隔水蒸鸡具有相似的特征风味和香味,但甲基类挥发性成分更高,且在味道和质构上均有显著改善,香气、口感和咸度更均匀稳定. 本文研制的广东隔水蒸鸡的鸡味浓郁、甜香悠久、咸淡适中、香气和口感俱佳,无需复杂的加工设备,且工艺简单易控,有望为广东特色隔水蒸鸡从作坊式生产转向产业化生产提供借鉴.

参考文献:

- [1] 刘新,王盛莉,王海滨. 蒸肉蒸菜粉的营养及开发进展研究[J]. 粮食科技与经济,2015,40(2):66.
- [2] 刘立新,王东. 我国古烹饪方法:蒸[J]. 中国食品,2006,15(4):10.
- [3] 吴建文,杨漓,关继华,等. 水蒸鸡整鸡贮藏温度的研究[J]. 肉类工业,2017,10(7):26.
- [4] PROBST Y. Nutrient values for Australian and overseas chicken meat [J]. Nutrition & Food Science,2009,39(6):685.
- [5] 徐幸莲,王虎虎. 我国肉鸡加工业科技现状及发展趋势分析[J]. 食品科学,2010,31(7):1.
- [6] SKOG K,ENEROTH Å,SVANBERG M. Effects of different cooking methods on the formation of food mutagens in meat[J]. International Journal of Food Science & Technology,2003,38(3):313.
- [7] 陈坤杰. 关于传统中式禽肉制品的工业化生产[J]. 食品科学,2003,24(3):150.
- [8] 欧全文,王卫,张崧,等. 肉类风味的研究进展[J]. 食品科技,2012,37(12):107.
- [9] 张同刚,刘敦华,周静. 手抓羊肉加工工艺优

- 化及挥发性风味物质检测[J]. 食品与机械, 2014, 30(2):192.
- [10] 龙门, 门佳丽, 詹歌, 等. Curdlan 协同 Alcalase 嫩化生鲜调理牛肉工艺优化[J]. 食品与机械, 2016, 32(7):171.
- [11] NURJULIANA M, CHE MAN Y B, MATHASH-IMD A K S, et al. Rapid identification of pork for halal authentication using the electronic nose and gas chromatography mass spectrometer with headspace analyzer[J]. *Meat Science*, 2011, 88(4):638.
- [12] 孙钦秀, 董福家, 陈倩, 等. 应用电子鼻技术检测肉与肉制品的风味和品质[J]. 食品研究与开发, 2015, 36(12):123.
- [13] PERSAUD K C, KHAFFAF S M, PAYNE J S, et al. Sensor array techniques for mimicking the mammalian olfactory system[J]. *Sensors and Actuators B (Chemical)*, 1996, 36(1):267.
- [14] ZHANG H M, WANG J, TIAN X J, et al. Optimization of sensor array and detection of stored duration of wheat by electronic nose[J]. *Journal of Food Engineering*, 2007, 82(4):403.
- [15] TIAN X J, WANG J, CUI S Q. Analysis of pork adulteration in minced mutton using electronic nose of metal oxide sensors[J]. *Journal of Food Engineering*, 2013, 119(4):744.
- [16] 贾洪锋, 卢一, 何江红, 等. 肉类电子鼻识别模型的建立[J]. 食品与机械, 2011, 27(3):96.
- [17] 辛松林, 李诚, 肖岚, 等. 基于电子鼻的黑胡椒鸭胸肉调理产品品质评价[J]. 食品科学, 2012, 33(8):191.
- [18] 贡慧, 史智佳, 杨震, 等. 电子鼻快速检测不同煮制时间的酱牛肉风味[J]. 肉类研究, 2014, 28(11):34.
- [19] 霍红. 食品感官质量满意体系的模型研究[J]. 食品科学, 2004, 25(7):44.
- [20] 张秋会, 赵改名, 李苗云, 等. 肉制品的食用品质及其评价[J]. 肉类研究, 2011, 5(2):58.
- [21] 陈小芳, 王扬, 王鼎南, 等. 饵料类型对乌鳢肉色、肉质和营养成分的影响[J]. 浙江农业科学, 2018, 59(8):1421.
- [22] 杨鑫, 郑丽敏, 杨璐. 基于电子鼻的红肠风味评价研究[J]. 食品科学, 2019, 40(16):177.
- [23] AASLYNG M D, VESTERGAARD C, KOCH A G. The effect of salt reduction on sensory quality and microbial growth in hotdog sausages, bacon, ham and salami[J]. *Meat Science*, 2014, 96(1):47.
- [24] 杨调调, 何志勇, 秦昉, 等. 美拉德反应对产品风味品质的影响及其衍生危害物研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(3):854.
- [25] 周洋, 谷大海, 王桂瑛, 等. 食盐对肉制品脂质氧化影响的研究进展[J]. 肉类研究, 2017, 31(10):56.
- [26] ANDRES A I, CAVA R, MARTIN D, et al. Lipolysis in dry-cured ham: influence of salt content and processing conditions[J]. *Food Chemistry*, 2005, 90(4):523.
- [27] ZIELBAUER B I, FRANZ J, VIEZENS B, et al. Physical aspects of meat cooking: time dependent thermal protein denaturation and water loss[J]. *Food Biophysics*, 2016, 11(1):34.
- [28] SINGH V P, PATHAK V, VERMA A K. Fermented meat products: organoleptic qualities and biogenic amines—a review[J]. *American Journal of Food Technology*, 2012, 7(5):278.



曾庆培,刘琳,谢静雯,等. 烤制鸡翅根加工过程中病原微生物的菌相分析及溯源[J]. 轻工学报,2021,36(2):10-16.

ZENG Q P, LIU L, XIE J W, et al. Microflora analysis and traceability of pathogenic microorganisms during the processing of roasted chicken wing roots[J]. Journal of Light Industry, 2021, 36(2): 10-16. DOI:10.12187/2021.02.002

中图分类号:TS251 文献标识码:A 文章编号:2096-1553(2021)02-0010-07

烤制鸡翅根加工过程中病原微生物的菌相分析及溯源

Microflora analysis and traceability of pathogenic microorganisms during the processing of roasted chicken wing roots

曾庆培¹, 刘琳², 谢静雯², 杨焕彬¹, 刘晓丽^{1,2,3}, 宋琳^{1,2},
杨锡洪², 解万翠²

ZENG Qingpei¹, LIU Lin², XIE Jingwen², YANG Huanbin¹, LIU Xiaoli^{1,2,3},
SONG Lin^{1,2}, YANG Xihong², XIE Wancui²

1. 广东无穷食品集团有限公司, 广东 潮州 515700;
 2. 青岛科技大学 海洋科学与生物工程学院/山东省生物化学工程重点实验室, 山东 青岛 266042;
 3. 江南大学 食品学院/食品科学与技术国家重点实验室/江苏省食品安全与质量控制协同创新中心, 江苏 无锡 214122
1. Guangdong Wuqiong Food Groups Co., Ltd., Chaozhou 515700, China;
2. School of Marine Science and Bioengineering/Shandong Key Laboratory of Biochemical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China;
3. School of Food Science and Technology/State Key Laboratory of Food Science and Technology/Collaborative Innovation Center of Food Safety and Quality Control in Jiangsu Province, Jiangnan University, Wuxi 214122, China

摘要:通过模拟烤制鸡翅根的加工过程,对实验环境、解冻水、接触面、肉制品进行微生物取样和检测,研究烤制鸡翅根加工过程中病原微生物的来源及菌相变化规律.结果表明:在烤制鸡翅根加工过程中,实验环境空气中菌落总数最高的是解冻区,为165 CFU/皿,其次是预处理区,为105 CFU/皿;解冻水中的微生物数量在解冻过程中总体呈上升趋势;预处理区实验人员手部的菌落总数高于真空包装区实验人员手部,且预处理区实验人员的手部有一定数量的大肠杆菌和真菌;解冻池、预处理区的剪刀和筐接触面上的菌落总数较多,包装筐接触面上的菌落总数达到最高值4.1 CFU/cm²;随着加工工序的进行,烤制鸡翅根中微生物数量呈先上升后下降趋势,在解冻、预处理、滚揉过程中,半成品菌落总数明显较多,烘烤后微生物数量明显下降.通过采取控制原料的卫生状况、实时对实验环境进行消毒、严格遵守操作规定、缩短解冻时间、减少二次污染等措施,可有效控制病原微生物的污染,保证产品的品质.

关键词:

烤制;鸡翅根;微生物;腐败;溯源

Key words:

roast; chicken wing roots; microorganism; decomposition; traceability

收稿日期:2020-11-02

基金项目:中国博士后科学基金项目(2020M682924);山东省重点研发计划项目(2017GHY15127)

作者简介:曾庆培(1984—),男,广东省潮州市人,广东无穷食品集团有限公司工程师,主要研究方向为休闲食品质量安全管理与研发.

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

Abstract: By simulating the processing of roasted chicken wing roots, the experimental environment, thawing water, contact surface, and meat products were sampled and tested to study the source of pathogenic microorganisms and the law of bacterial phase change during the processing of roasted chicken wing roots. The results showed that during the processing of roasted chicken wing roots, the highest number of colonies in the experimental ambient was in the thawing zone, which was 165 CFU/dish, followed by the pretreatment zone, which was 105 CFU/dish. The number of microorganisms in the thawing water showed an overall upward trend with the thawing process. The total number of bacterial colonies in the hands of the experimenters in the pretreatment area was higher than that of the experimenters in the vacuum packaging area, and the hands of the experimenters in the pretreatment area had a certain amount of *E. coli* and fungi. The total number of colonies on the contact surface of the scissors and the basket of the thawing tank and the pretreatment area was large, and the total number of colonies on the contact surface of the packaging basket reached the highest value of 4.1 CFU/cm². As the processing progresses, the number of microorganisms in the roasted chicken wing roots increased first and then decreased. In the process of thawing, pretreatment and tumbling, the total number of colonies in the semi-finished product was significantly higher, and the number of microorganisms decreased significantly after roasting. By taking measures such as controlling the sanitary condition of raw materials, disinfecting the experimental environment in real time, strictly abiding by operating regulations, shortening the thawing time, and reducing secondary pollution, the pollution of pathogenic microorganisms could be effectively controlled and the quality of products could be guaranteed.

0 引言

我国是禽肉生产、加工和消费大国。禽肉加工制品历史悠久,主要有腌腊、酱卤、熏烧烤、肉干等多种不同类型的风味特色产品。在当今消费形势下,消费者对身体健康的关注使得高蛋白、低脂肪的禽肉加工制品备受青睐^[1-2]。烤制鸡翅根是传统的烘烤类禽肉加工制品,口味因产地不同而存在差异。国内部分主营鸡肉休闲食品的企业以鸡翅根为原料,将传统烘烤制作方法与现代先进工艺技术相结合,烤制出烤香味浓郁、色泽暗红有光泽、肉质有嚼劲的真空包装产品,深受广大消费者喜爱。

目前,食品安全是重要的全球性问题,而禽肉加工制品是与食品安全和食源性疾病相关性较强的食品之一^[3-8]。研究表明,禽肉加工制品中的微生物主要来源于动物的皮毛、粪便、内脏,以及屠宰加工环境和人为操作的交叉污染,其中,不动杆菌、假单胞菌、索丝菌、黄杆菌、嗜冷杆菌、梭状杆菌、莫拉氏菌、葡萄球菌、微球菌、乳酸菌和肠杆菌是最常见的病原微生物

物^[9-10]。由此可见,在生产、加工和运输过程中,禽肉加工制品极易受到病原微生物的污染而腐败变质,既可能影响产品的品质,还可能引发食品安全问题^[11-16]。因此,禽肉生产企业普遍在积极寻找抑制禽肉加工生产过程中病原微生物污染的办法,并严格控制生产过程中的卫生状况,以降低病原微生物的污染风险^[17]。

食品危害的来源有天然存在的、环境污染造成的、添加剂滥用造成的及加工和储运造成的^[18]。鉴于此,本研究拟对实验环境、解冻水、接触面、肉制品进行微生物取样,并接种到试纸或培养皿中培养计数,探究烤制鸡翅根加工过程中病原微生物的来源及菌相变化规律,为降低禽肉加工制品中病原微生物数量、提高产品的品质和安全性,进而为禽肉加工制品工业化生产过程中微生物控制模型的建立,以及病原微生物污染的科学预防提供理论依据和参考。

1 材料与amp;方法

1.1 材料、试剂和培养基

材料:鸡翅根、香辛料、调味品等,均由广东

无穷食品集团有限公司提供。

主要试剂:3M 菌落总数测试片 6406、3M 酵母菌和霉菌快速测试片 6477、3M 大肠杆菌/大肠菌群检测片 6414,美国 3M 公司产;DNA 试剂盒,美国 Omega 公司产;Qubit3.0DNA 检测试剂盒,美国 Life 公司产;耐热性 DNA 聚合酶,美国 Thermo 公司产;核酸纯化试剂盒,美国 Beckman 公司产。

主要培养基:胰蛋白胨大豆琼脂(TSA)培养基、结晶紫中性红胆盐琼脂(VRBA)培养基,三河市陆桥质检科技有限公司产;马铃薯葡萄糖琼脂(PDA)培养基,广东环凯微生物科技有限公司产。

1.2 主要仪器和设备

SW-CJ-1FD 型超净化工作台,阿尔泰实验室设备(北京)有限公司产;DHP-9082B 型电热恒温培养箱,上海一恒有限公司产;SPX-250B III 型生化培养箱,天津市泰斯特仪器有限公司产;YXQ-100A 型立式压力蒸汽灭菌锅,上海博迅实业有限公司医疗设备厂产;FA1004B 型电子天平,上海佑科仪器仪表有限公司产;DW-86L338J 型超低温冰箱,海尔集团公司产;Vortex-1 型旋涡混合器,上海沪析实业有限公司产;Happy-TL8 型高速冷冻离心机,济南福的机械有限公司产;PHS-2F 型 pH 计,上海仪电科学仪器股份有限公司产。

1.3 实验方法

1.3.1 烤制鸡翅根的主要工艺流程 以鸡翅根为原料,经过解冻、修剪、滚揉、烘烤等主要工艺,制成香味浓郁、表面色泽油亮、香酥可口的烤制鸡翅根休闲食品。图 1 为烤制鸡翅根的主要生产工艺流程图。

1.3.2 不同洁净级别实验环境空气中沉降菌的取样检测 预设不同洁净级别实验环境,参考《医药工业洁净室(区)沉降菌的测试方法》(GB/T 16294—2010)^[15] 中的沉降法,对解冻

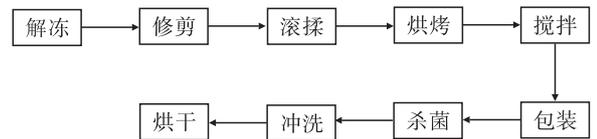


图 1 烤制鸡翅根的主要生产工艺流程图

Fig. 1 The main production process flow chart of roasted chicken wing roots

区、预处理区、批筛区、烘烤区、真空包装区的空气取样,进行空气沉降菌检测。

1.3.3 解冻水取样及微生物检测 分别在解冻开始、解冻中和解冻结束取 10 mL 水,并于 4 °C 条件下保存,进行平板计数实验。

1.3.4 接触面取样及微生物检测 在预处理区和真空包装区均随机选取 3 名实验人员,对其手部、剪刀、筐、解冻池、台筛、包装机台、筐和鸡翅根包装袋取样。用灭菌级棉签蘸取质量分数为 0.85% (如无特殊说明,文中百分数均指质量分数)的无菌生理盐水,在接触面 5 cm² 范围内反复擦拭;将棉签置于盛有 10 mL 0.85% 无菌生理盐水的试管内并带回实验室,按 10 倍梯度进行稀释;选 3 个合适的稀释梯度接种到 3M 试纸上,培养后计数。

1.3.5 肉制品取样及微生物检测 对原料、解冻后、预处理后、滚揉后、烘烤后、搅拌后和包装后鸡翅根 7 个关键节点处的半成品、成品取样,具体取样方法参考《肉与肉制品取样方法》(GB/T 9695.19—2008)^[18]。用剪刀剪取 10 g 肉样,剪碎后置于盛有 90 mL 0.85% 无菌生理盐水的锥形瓶中振荡摇匀,取 1 mL 样液进行 10 倍梯度稀释;选取 3 个合适的稀释梯度接种到 3M 试纸上,培养后计数。

2 结果与分析

2.1 不同洁净级别实验环境空气中的沉降菌分析

不同洁净级别实验环境空气中的沉降菌检

测结果如图 2 所示. 由图 2 可以看出,解冻区菌落总数为 165 CFU/皿,预处理区菌落总数为 105 CFU/皿,均明显高于批筛区、烘烤区、真空包装区的菌落总数. 这一方面可能是因为在解冻区和预处理区主要进行原料的解冻、修剪、滚揉,环境湿度较高,鸡翅根残渣较多,容易滋生细菌;另一方面,预处理区存放的香辛料本身带菌,加之环境密封,通风较差,也会导致环境中微生物数量的增多. 批筛区是滚揉后样品保存的待烘烤区域,其真菌总数高于其他区域. 这可能是因为批筛区的半成品停滞时间较长,操作人员的流动导致交叉感染,从而引起环境污染. 烘烤区是对产品进行高温处理的区域,环境温度高,不利于微生物滋生,因此其菌落总数较低,为 20 CFU/皿. 真空包装区是对灭菌后产品进行包装的区域,此时产品的菌落总数最低,仅为 6 CFU/皿. 这主要是因为其环境干燥,沉降菌数量较其他区域少. 因此,为保证实验环境的卫生质量,每天都应使用臭氧、紫外线、消毒液等对实验环境进行消毒,生、熟分区以避免交叉污染,同时控制人员流动情况.

2.2 解冻水中的微生物分析

解冻水中的微生物检测结果如图 3 所示. 由图 3 可以看出,解冻水中的微生物数量在解冻过程中总体呈现上升趋势. 解冻中的菌落总数由解冻刚开始时的 1.1 CFU/mL 上升到了 6.8 CFU/mL,解冻开始时几乎没有大肠杆菌,而解冻结束时大肠杆菌的数量达到了 7.3 CFU/mL. 这可能是因为,在解冻过程中,一些鸡翅根残渣漂浮在水中,且随着解冻过程的进行,原料温度的逐渐升高为微生物的生长繁殖提供了有利条件,从而导致解冻水中微生物的数量增多.

2.3 不同接触面的微生物分析

2.3.1 实验人员手部

对预处理区和真空包装区实验人员的手部进行微生物检测,结果如

图 4 所示. 由图 4 可以看出,预处理区实验人员手部的菌落总数高于真空包装区实验人员手部,其中,预处理区实验人员的手部有一定数量的大肠杆菌和真菌,而包装区实验人员的手部没有发现大肠杆菌和真菌. 这可能是因为预处理区实验人员与生肉接触较多,存在交叉感染,而真空包装区实验人员接触的都是烘烤之后的熟制品,污染较少. 因此,实验人员需严格遵守规定:地面要经常使用经过稳定性二氧化氯消毒的拖布擦拭;每个独立实验区都要使用紫外线

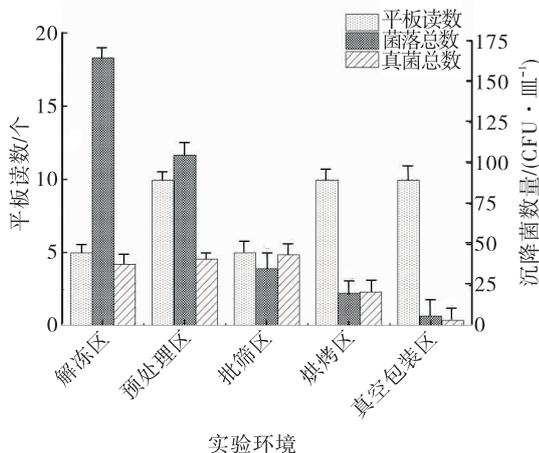


图 2 不同洁净级别实验环境空气中的沉降菌检测结果

Fig. 2 Test results of sedimentation bacteria in the experimental ambient air of different cleanliness levels

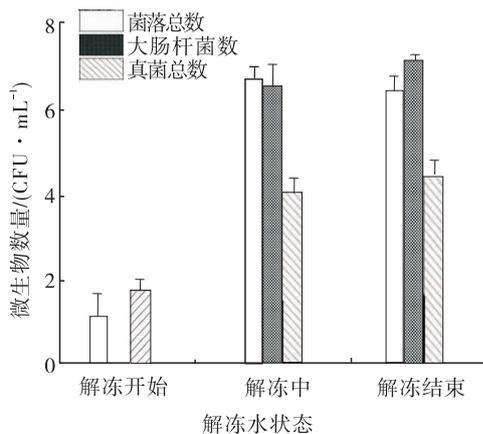


图 3 解冻水中的微生物检测结果

Fig. 3 The results of microbiological test in thawed water

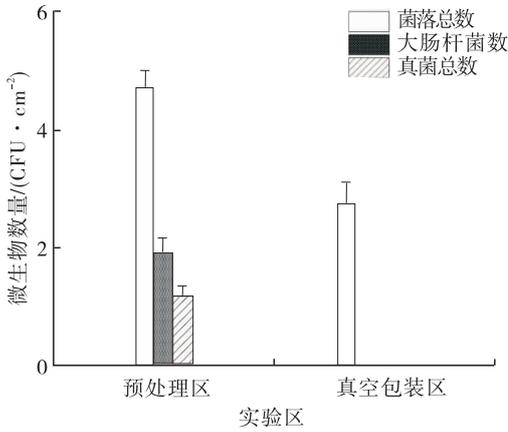


图4 实验人员的手部微生物检测结果

Fig. 4 The results of microbiological test in the laboratory operator's hand

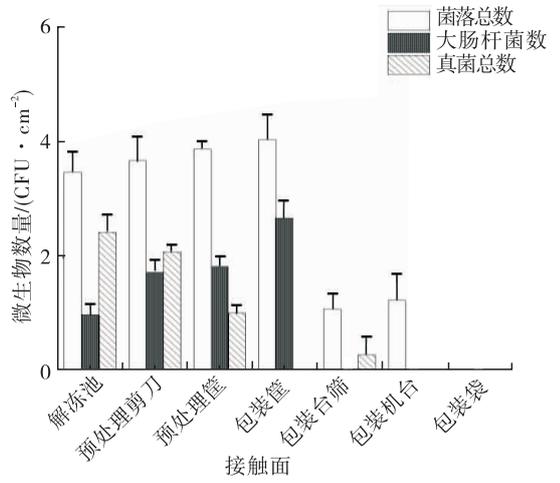


图5 其他接触面的微生物检测结果

Fig. 5 The microbiological test results of other contact surfaces

杀菌消毒灯消毒;在更衣室穿好实验服,经消毒液、脚踏池消毒后再进入实验区.应用到禽肉加工制品工厂时,厂房中应设有原料库房、配料室、加工制造场、成品库房、更衣室和厕所,并予以标示,各场所应有足够空间并做适当的排列,以方便操作;凡使用性质不同的场所应分别设置或加以有效分隔,凡对洁净度要求不同的场所应加以有效隔离^[19].

2.3.2 其他接触面 其他接触面的微生物检测结果如图5所示.由图5可以看出,不同接触面的菌落总数按生产工艺流程呈先增加后减少的趋势,其中,解冻池、预处理区的剪刀和筐接触面上的菌落总数较多,包装筐接触面上的菌落总数达到最高值 4.1 CFU/cm².这主要是因为预处理区的剪刀、筐和解冻池与原料接触较多,且湿度大,容易滋生细菌,所以微生物数量较多;真空包装区的筐、台筛、包装机台与肉制品接触频繁,会影响其卫生状况,另外,实验人员的流动和环境中的微生物也会导致其微生物数量的增加.真空包装区的鸡翅根包装袋是经过杀菌处理后的半成品,袋内未出现微生物.因此,应定期对加工设备、操作台、周转器具等进行清洗消毒,避免对肉制品造成二次污染.

2.4 半成品、成品的微生物分析

实验过程中半成品、成品的微生物检测结果见表1.由表1可知,原料的微生物数量级是 10² CFU/g,符合一级冷鲜肉卫生检验标准^[20-22].原料鸡翅根经过验收后直接存入卫生状况良好的冷库,二次污染的可能性非常小.随着加工工序的进行,微生物数量呈先上升后下降趋势,到烘烤阶段微生物数量最少.在解冻、预处理、滚揉过程中,半成品菌落总数明显较多,这可能是因为原料解冻过程中温度逐渐上升,且解冻池中存在漂浮的残渣,有利于微生物的生长繁殖,导致微生物数量增多;预处理过程中,原料直接与周转器具和实验人员接触,存在交叉污染,同时,潮湿的环境也有利于微生物的生存;滚揉是对原料进行加料调味的工序,半成品会直接接触香料,而香料本身带有微生物,从而导致微生物数量增多;此外,实验设备的卫生条件也会影响微生物数量的变化.烘烤过程实现了半成品的熟制和杀菌,高温下大部分微生物被杀灭,因此烘烤后微生物数量明显下降.拌料是根据产品口感的不同需求拌入不同调味料的过程.拌料后菌落总数、大肠菌群数和真菌总数均增多,这可能是因为实验环境、实验工具,

香辛料等携带微生物,与半成品产生交叉污染,导致微生物数量增多.真空包装后,成品要经过高压蒸汽灭菌、冲洗和烘干,因此真空包装后的微生物数量减少.

表1 实验过程中半成品、成品的微生物检测结果

Table 1 The microbiological test results of semi-finished products and finished products during the experiment CFU/g

| 实验过程 | 菌落总数 | 大肠杆菌数 | 真菌总数 |
|------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 原料 | 1.75×10^2 | 1.00×10^2 | 15 |
| 解冻后 | 3.00×10^5 | 6.00×10^2 | 8.20×10^2 |
| 预处理后 | 6.15×10^5 | 7.85×10^2 | 4.25×10^2 |
| 滚揉后 | 1.85×10^5 | 1.50×10^2 | 5.25×10^2 |
| 烘烤后 | 10 | 20 | 5 |
| 搅拌后 | 1.62×10^5 | 50 | 1.45×10^2 |
| 包装后 | 7.00×10^3 | 23 | 9 |

综上所述,控制好原料的卫生状况,可提高后期工序的可控性,有利于保证产品品质.原料初始菌落总数应控制在 10^4 CFU/g 以下,因此采购的原料必须是经过严格卫生检疫检验合格的健康鸡翅根,并保证原料的冷链运输过程,防止运输过程中因冷链中断、温度升高等导致微生物增殖.在解冻过程中,解冻池、盛装物料的工具等要及时清洗消毒;实验人员要注意自己的个人卫生,避免交叉污染;尽量缩短解冻时间,控制温度在 $8\text{ }^\circ\text{C}$ 左右.原料中心温度控制在 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 以下,避免因局部温度升高而有利于微生物繁殖.烘烤过程中,要严格按照操作规定执行,保证烘烤产品的中心温度达到要求;同时,应及时清洗、消毒烘烤架,保证卫生状况良好.拌料工序也应严格控制搅拌器具的卫生状况,严格按照操作规程进行.真空包装过程要控制环境卫生和规范操作,减少二次污染,装箱后应抽查成品的微生物数量.

3 结论

本文对烤制鸡翅根的加工生产过程进行了

全程跟踪,通过检测菌落总数、大肠杆菌数和真菌总数发现,烤制鸡翅根加工过程中的各个环节均存在病原微生物污染的问题:解冻区菌落总数为 165 CFU/皿,预处理区菌落总数为 105 CFU/皿,均明显高于批筛区、烘烤区、真空包装区的菌落总数;解冻水中的微生物数量在解冻过程中总体呈上升趋势;预处理区实验人员手部的菌落总数高于真空包装区实验人员手部,且预处理区实验人员的手部有一定数量的大肠杆菌和真菌,而包装区实验人员的手部没有发现大肠杆菌和真菌;解冻池、预处理区的剪刀和筐接触面上的菌落总数较多,包装筐接触面上的菌落总数达到最高值 4.1 CFU/cm^2 ,而真空包装区的鸡翅根包装袋是经过杀菌处理后的半成品,袋内未出现微生物;烤制鸡翅根中微生物数量随加工工序的进行呈先上升后下降趋势,其中原料符合一级冷鲜肉的卫生检验标准,半成品菌落总数在解冻、预处理和滚揉过程中明显较多,而烘烤后微生物数量明显下降.然而,病原微生物对烤制鸡翅根的污染在一定程度上是可控的,通过提高原料的卫生状况、及时消毒各处理区和器械、实验人员严格遵循卫生要求、缩短解冻时间等措施均可有效控制病原微生物的污染,提高产品品质,延长产品保质期.

参考文献:

- [1] 冯月荣.我国禽肉制品的现状与发展方向[J].肉类工业,2001(3):47.
- [2] PATSIAS A,BADEKA A V,SAVVAIDIS I N, et al. Combined effect of freeze chilling and MAP on quality parameters of raw chicken filets[J]. Food Microbiology,2008,25(4):575.
- [3] TINE H,WILLY A,BRECHT D, et al. World health organization estimates of the relative contributions of food to the burden of disease due to selected foodborne hazards: a structured expert elicitation[J]. PLoS ONE,2016,11(1):1.

- [4] NEWELL D G, KOOPMANS M, VERHOEF L, et al. Food-borne diseases-the challenges of 20 years ago still persist while new ones continue to emerge [J]. *International Journal of Food Microbiology*, 2010, 139: s3.
- [5] DIARRA M S, MALOUIN F. Antibiotics in Canadian poultry productions and anticipated alternatives [J]. *Frontiers in Microbiology*, 2014, 5: 282.
- [6] KHAN R U, NAZ S. The applications of probiotics in poultry production [J]. *World's Poultry Science Journal*, 2013, 69(3): 621.
- [7] JIMÉNEZ S M, TIBURZI M C, SALSÍ M S, et al. The role of visible faecal material as a vehicle for generic *Escherichia coli*, coliform, and other enterobacteria contaminating poultry carcasses during slaughtering [J]. *Journal of Applied Microbiology*, 2003, 95(3): 451.
- [8] GOKSOY E O, KIRKAN S, KOK F. Microbiological quality of broiler carcasses during processing in two slaughterhouses in Turkey [J]. *Poultry Science*, 2004, 83(8): 1427.
- [9] PELLISSERY A J, VINA YAMOHAN P G, AMALARADJOU M A R, et al. Meat quality analysis [M]. New York: Academic Press, 2020: 307-334.
- [10] ARGYRI A A, MALLOUCHOS A, PANAGOUE E Z, et al. The dynamics of the HS/SPME-GC/MS as a tool to assess the spoilage of minced beef stored under different packaging and temperature conditions [J]. *International Journal of Food Microbiology*, 2015, 193: 51.
- [11] SMITH D P, CASON J A, BERRANG M E. Effect of fecal contamination and cross-contamination on numbers of coliform, *Escherichia coli*, *Campylobacter*, and *Salmonella* on immersion-chilled broiler carcasses [J]. *Journal of Food Protect*, 2005, 68(7): 1340.
- [12] ESTEBAN J I, OPORTO B, ADURIZ G, et al. A survey of food-borne pathogens in free-range poultry farms [J]. *International Journal of Food Microbiology*, 2008, 123(1/2): 177.
- [13] VOIDAROU C, VASSOS D, ROZOS G, et al. Microbial challenges of poultry meat production [J]. *Anaerobe*, 2011, 17(6): 341.
- [14] WANG H, YE K, WEI X, et al. Occurrence, antimicrobial resistance and biofilm formation of *Salmonella isolates* from a chicken slaughter plant in China [J]. *Food Control*, 2013, 33(2): 378.
- [15] ZHOU G H, XU X L, LIU Y. Preservation technologies for fresh meat: a review [J]. *Meat Science*, 2010, 86(1): 119.
- [16] MINOR T, PARRETT M. An evaluation of the USDA's policy to reduce listeria illnesses in ready-to-eat meat and poultry products [J]. *Agribusiness*, 2020, 36(3): 347.
- [17] PETROU S, TSIRAKI M, GIATRAKOU V, et al. Chitosan dipping or oregano oil treatments, singly or combined on modified atmosphere packaged chicken breast meat [J]. *International Journal of Food Microbiology*, 2012, 156(3): 264.
- [18] 郑裕, 林玲. 禽肉制品企业须创新发展 [J]. *农业知识*, 2014(24): 12.
- [19] 王盼盼. 食品工厂的卫生设计 [J]. *肉类研究*, 2010(10): 3.
- [20] 国家食品药品监督管理总局, 国家卫生和计划生育委员会. 肉与肉制品 取样方法: GB/T 9695.19—2008 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [21] 国家食品药品监督管理总局, 国家卫生和计划生育委员会. 医药工业洁净室(区)沉降菌的测试法: GB/T 16294—2010 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
- [22] 余静, 陈林, 王卫, 等. 禽肉制品加工技术研究进展 [J]. *成都大学学报(自然科学版)*, 2018, 37(3): 278.



王鹏,张晶,李岩,等. 酸鲜鸡肉的食用品质研究[J]. 轻工学报,2021,36(2):17-24.

WANG P,ZHANG J,LI Y,et al. Study on the edible quality of sour chicken[J]. Journal of Light Industry,2021,36(2):17-24. DOI:10.12187/2021.02.003

中图分类号:TS251.5 文献标识码:A 文章编号:2096-1553(2021)02-0017-08

酸鲜鸡肉的食用品质研究

Study on the edible quality of sour chicken

王鹏¹,张晶¹,李岩¹,曲玉姣²,孙京新^{1,3}

WANG Peng¹,ZHANG Jing¹,LI Yan¹,QU Yujiao²,SUN Jingxin^{1,3}

1. 青岛农业大学 食品科学与工程学院,山东 青岛 266109;
2. 青岛农业大学 化学与药学院,山东 青岛 266109;
3. 青岛农业大学 青岛特种食品研究院,山东 青岛 266109

1. College of Food Science and Engineering, Qingdao Agricultural University, Qingdao 266109, China;
2. College of Chemistry and Pharmaceutical Sciences, Qingdao Agricultural University, Qingdao 266109, China;
3. Qingdao Special Food Research Institute, Qingdao Agricultural University, Qingdao 266109, China

摘要:以采用黔渝、湘西地区传统的密封厌氧发酵方式制作的酸鲜鸡肉为研究对象,以新鲜鸡肉为对照,检测二者的 pH 值、色泽、质构、嫩度、挥发性风味物质的变化,并进行微生物分离、鉴定和感官评价,研究酸鲜鸡肉的食用品质. 结果表明:与新鲜鸡肉相比,酸鲜鸡肉的品质显著改变,其中, pH 值、 L^* 值和弹性均显著减小, b^* 值、硬度、内聚性、咀嚼性和嫩度均显著增加, a^* 值变化不显著;挥发性风味物质由新鲜鸡肉的 36 种增至 55 种,其中,对酸鲜鸡肉风味有直接贡献的酸类物质的质量分数从 6.03% 增至 29.00%;发酵后的菌落总数和乳酸菌数量均显著增加;酸鲜鸡肉的组织形态、气味、滋味 3 个方面的感官评分均显著提高,色泽也优于新鲜鸡肉,但差异不显著.

关键词:

酸鲜鸡肉;新鲜鸡肉;
食用品质;厌氧发酵

Key words:

sour chicken;
fresh chicken;
edible quality;
anaerobic fermentation

收稿日期:2020-12-29

基金项目:“十三五”国家重点研发计划重点专项项目(2018YFD0501400);山东省现代农业(家禽)产业技术体系创新团队项目(SDAIT-11-11)

作者简介:王鹏(1995—),男,山东省烟台市人,青岛农业大学硕士研究生,主要研究方向为肉品加工与安全.

通信作者:孙京新(1970—),男,山东省青岛市人,青岛农业大学教授,博士,主要研究方向为肉品加工与质量安全控制.

Abstract: The sour chicken sealed anaerobically fermented by traditional methods in Qianyu and Xiangxi regions was studied, with the fresh chicken as the control. Their pH value, color, texture, tenderness and volatile flavor compounds were determined and microbial isolation, identification and sensory evaluation were conducted. The results showed that compared with the fresh chicken, the quality of sour chicken has changed significantly. The pH value, L^* value and elasticity of the sour chicken reduced significantly, the b^* value, hardness, cohesion, chewiness and tenderness increased significantly, and the a^* value did not change significantly. Volatile flavor compounds increased from 36 kinds (fresh chicken) to 55 kinds, and among them, the mass fraction of acidic flavor substances that directly contribute to the flavor of sour chicken increased from 6.03% to 29.00%. The amount of colony and quantity of lactic acid bacteria increased significantly. The sensory scores of the three aspects of the texture, smell, and taste of the sour chicken meat significantly increased, and the color was better than that of fresh chicken, but the difference was not significant.

0 引言

酸鲜肉也称酸肉,是一类具有两千多年历史的乳酸菌型发酵肉制品,也是黔渝、湘西地区少数民族的传统特色食品^[1]。由于微生物和酶的作用,酸鲜肉中的糖类、脂肪、蛋白质、有机酸等组分及其含量均发生了变化,这不仅形成了酸鲜肉独特的风味,而且其营养价值也发生了很大改变^[2]。早在1998年,业界就对永德酸鲜肉进行了研究^[3]。目前,酸鲜肉的研究报道主要集中在传统酸鲜肉制品:俞彦波等^[4]研究发现,酸鲜肉的最佳制作工艺条件为食盐添加量4.5%,糯米粉添加量8%,15℃条件下密闭发酵60d,同时可添加辣椒等佐料进行发酵;韦诚等^[5]研究发现,酸鲜肉在食盐添加量为5%,糯米粉添加量为10%,20~25℃条件下发酵20~80d时,具有较好的食用品质;张瑶等^[6]研究发现,酸鲜肉的最佳制作工艺条件为发酵温度30℃,发酵时间10d,糯米粉与猪肉的质量比2.5:1;周才琼等^[7]对酸鲜肉中的微生物区系进行研究,发现传统酸鲜肉中可分离乳酸菌、酵母菌、葡萄球菌等,其中乳酸菌为优势菌群,未发现霉菌;姜亚^[8]对酸鲜肉风味物质的形成进行研究,发现酸鲜肉的挥发性成分从发酵前的31种增至发酵结束时的85种,其中酯类、醛类和碳氢化合物从发酵

前的7种、8种和10种分别增至发酵结束时的23种、23种和27种,且质量分数也发生了很大变化。国外也有对酸鲜肉的大量研究成果:J. Lyu等^[9-10]研究了温度对酸鲜肉五花肉酸味细菌群落、代谢产物和品质的影响,发现在发酵过程中可观察到微生物的演替,其中优势微生物种类发生了变化,同时,随着发酵温度的升高和发酵时间的延长,酸鲜猪肉的pH值降低,乳酸和游离氨基酸含量增加($P < 0.05$),且这种趋势在高温下更明显,另外,较高的发酵温度(尤其是25℃)有利于实现快速发酵,提高其食用品质;J. E. Moore等^[11]对酸鲜猪肉的食用安全性进行分析发现,不适宜的制作条件及食用方法易导致胃肠疾病的发生;M. Ohata等^[12]对酸鲜猪肉的风味物质进行研究,发现风味物质主要包括酸类、醛类、醇类等,其中以酸味物质为主。

目前关于酸鲜鸡肉的研究成果较少。然而,在发酵过程中,酸鲜鸡肉由于微生物和酶的作用,其糖类、脂肪、蛋白质等大分子化合物会发生降解,产生多肽、氨基酸、挥发性脂肪酸等小分子化合物,使得酸鲜鸡肉更易消化吸收;另外,酸鲜鸡肉不仅具有鸡肉的香味和糯米粉的清香,还具有独特的发酵酸味,极具食用价值^[13-14]。但目前关于酸鲜鸡肉的色泽、质构、微生物等食用品质特性的研究还较少,这在一定

程度上制约了其工业化生产. 鉴于此,本研究拟以采用黔渝、湘西地区传统密封厌氧发酵方式制作的酸鲜鸡肉为研究对象,以新鲜鸡肉为对照,通过测定二者的 pH 值、色泽、质构、嫩度、挥发性风味物质、微生物、感官评分等指标,研究酸鲜鸡肉的食用品质,以期为酸鲜鸡肉的深入研究和工业化生产提供参考.

1 材料与方法

1.1 主要材料与试剂

新鲜鸡胸肉,青岛正大有限公司产;糯米粉,鑫贝食品有限公司产;食盐,鲁盐集团有限公司产;即用型平板计数培养基(PCA)、乳酸菌培养基(MRS),青岛海博生物有限公司产.

1.2 主要仪器与设备

STARTER300 型便携式 pH 计,奥豪斯仪器公司产;CR-400 型便携色差仪(测量直径 10 mm),上海怡森仪器有限公司产;TPA-Xtplus 型质构仪,英国 Stable Micro System 公司产;C-LM3 型数显式肌肉嫩度仪,东北农业大学工程学院研制;气相色谱-质谱联用仪(GC-MS),江苏天瑞仪器股份有限公司产.

1.3 实验方法

1.3.1 样品制备 将新鲜鸡胸肉洗净,切成约 3 cm × 5 cm × 0.5 cm 的块状;加入质量分数分别为 5%、15% 的食盐和糯米粉后揉制均匀;装入无菌坛中,在 20 ~ 25 °C 条件下密封厌氧发酵 30 d.

1.3.2 pH 值测定 参照张倩等^[15-16]的方法,并稍作修改. 称取 10 g 绞碎的样品,加入 90 mL 蒸馏水,浸提 20 min 后过滤,取上清液,用便携式 pH 计测定样品的 pH 值.

1.3.3 色泽测定 使用便携色差仪对样品进行色泽测定,分别记录 L^* 值、 a^* 值和 b^* 值作为所测样品的亮度值、红度值和黄度值. 每个样品取 3 个点进行测定,取平均值.

1.3.4 质构测定 参照韦诚等^[5,17]的方法,并稍作修改. 采用质构仪对样品进行 TPA 质构分析,测试条件为:TPA 0.5 探头;测试速度 1.00 mm/s;循环次数 2 次;触发点负载 5 g;压缩度 50%. 每个样品取 3 个点进行测定,取平均值.

1.3.5 嫩度测定 采用数显式肌肉嫩度仪测定样品的嫩度,每个样品取 3 个点进行测定,取平均值.

1.3.6 挥发性风味物质测定 参照黄群等^[18-19]的方法,并稍作修改,对样品进行固相微萃取. 具体操作为:称取 5.0 g 样品置于萃取瓶中,在 60 °C 固相微萃取手动套装中预热 5 min 后,插入 65 μm PDMS/DVB 萃取柱;在 60 °C 水浴中吸附 30 min 后,于 GC-MS 进样口 250 °C 解吸 25 min.

参照黄群等^[18,20]的方法测定样品挥发性风味物质,并稍作修改. 主要测试条件如下.

GC 测试条件:色谱柱为 HP-5 毛细管柱(30 m × 0.32 mm × 0.25 μm);载气为 N_2 ,流速为 1.8 mL/min,不分流模式;进样口初始温度为 40 °C,保留 10 min,以 4.0 °C/min 速率升温至 60 °C 后,再以 18.0 °C/min 速率升温至 250 °C,保留 10 min.

MS 测试条件:接口温度为 250 °C;电离子源温度为 200 °C;电离方式为 EI;电子能量为 70 eV;扫描质量范围为 33 ~ 450 Amu;250 °C 解吸附 25 min.

1.3.7 微生物分离鉴定 参照胡永金等^[21]的方法,并稍作修改,采用涂布平板计数法测定样品菌落总数. 称取 25.0 g 样品,加入 225 mL 无菌生理盐水中,于 8000 ~ 10 000 r/min 条件下均质 1 ~ 2 min;吸取 1 mL 样液,加入 9 mL 无菌生理盐水中,吹打均匀,进行样品的系列梯度稀释,制成 10 倍梯度稀释样液;选择 2—3 个不同梯度稀释样液,分别吸取 0.2 mL 样液涂布于

2个PCA培养基平板中;将培养基平板置于(36±1)℃恒温培养箱内培养(48±2)h后,计数平板上的所有菌落数。

按照GB 4789.35—2016^[22]测定样品乳酸菌数量.选择2—3个上述不同梯度稀释液,分别吸取1.0 mL样液涂布于2个MRS培养基平板中;将培养基平板置于(36±1)℃恒温厌氧培养箱内培养(72±2)h后,计数平板上的所有菌落数。

1.3.8 感官评价 参考韦诚等^[5]的方法,并稍作修改.采用10分制,分别对样品的色泽(X_1)、组织状态(X_2)、气味(X_3)、蒸熟后滋味(X_4)进行评价.感官评价总分记为 X ,且 $X = 0.2X_1 + 0.2X_2 + 0.3X_3 + 0.3X_4$.感官评价标准见表1。

1.4 数据分析

采用Excel进行数据处理,采用SPSS 21.0进行单因素方差分析(one-way ANOVA)。

2 结果与分析

2.1 pH值分析

pH值是衡量酸鲜鸡肉食用品质的一个重要指标.酸鲜鸡肉的pH值变化见表2.由表2可知,酸鲜鸡肉较新鲜鸡肉的pH值显著减小($P < 0.05$),表明发酵对鸡肉的pH值有较大影响.这可能是因为酸鲜鸡肉在厌氧发酵过程中产生了一些酸性物质,且乳酸菌大量增殖.该研

究结果与冉春霞等^[23]的研究结果一致。

2.2 色泽分析

色泽是判断肉制品新鲜度的重要指标.酸鲜鸡肉的色泽变化见表3.由表3可知,新鲜鸡肉较酸鲜鸡肉的 L^* 值显著减小($P < 0.05$), a^* 值变化不显著($P > 0.05$), b^* 值显著增加($P < 0.05$).这可能一方面是因为新鲜鸡肉中含有的肌红蛋白(Mb)和血红蛋白(Hb)对其呈现红色有重要作用,而在发酵过程中,脂质氧化产生的自由基会引起Mb氧化,从而使酸鲜鸡肉呈褐红色或苍白色;另一方面,发酵过程中产生的NO与Mb螯合生成亚硝基肌红蛋白,使酸鲜鸡肉呈暗红色.该研究结果与韦诚等^[5]的研究结果一致.但新鲜鸡肉的 L^* 值/ a^* 值大于酸鲜鸡肉,而 b^* 值/ a^* 值小于酸鲜鸡肉.这可能是因为酸鲜鸡肉的颜色逐渐变淡,由暗红色开始变为黄色。

2.3 质构分析

肉制品的质构特性能反映一些成分的变化.酸鲜鸡肉的质构变化见表4.由表4可知,酸鲜鸡肉与新鲜鸡肉在硬度、弹性、内聚性、咀嚼性4个方面均有显著差异($P < 0.05$),其中,酸鲜鸡肉的硬度、内聚性、咀嚼性均大于新鲜鸡肉,而弹性小于新鲜鸡肉.这可能是因为鸡肉在发酵过程中产生的酸与盐发生胁迫作用,使酸凝胶化程度增加,并发生蛋白质变性,从而导致

表1 感官评价标准表

Table 1 Sensory evaluation standard table

| 分值/分 | X_1 | X_2 | X_3 | X_4 |
|----------|--------------------|---------------------------|-----------------------------|------------------|
| 7.6~10.0 | 色泽红润诱人,相对鲜肉略偏暗红色 | 肉表面的米粉湿润发黏,呈白色糊状,组织较鲜肉更紧致 | 酸味香醇浓郁,有良好的乳酸发酵肉香,无生肉气味,无异味 | 酸爽适口,回味悠长 |
| 5.1~7.5 | 暗红或紫红色,但光泽略暗 | 肉表面的米粉较湿润,略微呈白色糊状,组织较鲜肉紧致 | 发酵酸香味较淡,无生肉气味,略有刺激性气味 | 酸味较适口,回味较长,异味不明显 |
| 2.6~5.0 | 淡红色,光泽偏暗,肉表面颜色分布不均 | 肉表面粘附较多米粉或米粉层消失,组织略微疏松 | 发酵酸香味很淡,有刺激性气味,或酸味过于浓烈 | 略有酸涩感,回味短,略带异味 |
| 0~2.5 | 色泽暗淡无光泽,或发黄发白,或有异色 | 肉表面粘附的米粉干燥粗糙,组织过硬或松散 | 无发酵酸香味,异味、生肉味明显,或有氨臭味 | 有酸涩味、哈喇味等,难以入口 |

表2 酸鲜鸡肉的 pH 值变化

Table 2 Changes of pH value of sour chicken

| 组别 | pH 值 |
|------|--------------------------|
| 新鲜鸡肉 | 6.44 ± 0.14 ^a |
| 酸鲜鸡肉 | 5.73 ± 0.12 ^b |

注:同列中不同小写字母肩标表示差异显著 ($P < 0.05$), 下同。

其硬度和咀嚼性增加;微生物代谢导致的 pH 值减小使鸡肉内部结合键的强度增加,从而使其内聚性增加;而蛋白质的凝胶劣化可使鸡肉的弹性减小^[24]。

2.4 嫩度分析

嫩度是评价肉类食用品质的重要指标之一,也是消费者评判肉质优劣进而影响消费意向的重要因素,主要由组织成分和结构决定^[25]。酸鲜鸡肉的嫩度变化见表 5。由表 5 可知,酸鲜鸡肉较新鲜鸡肉的嫩度显著增加 ($P < 0.05$)。这可能是因为食盐、糯米粉与鸡肉混合发酵对肉质产生了影响。有研究发现,加工过程中肉制品内部发生的复杂变化对肉制品嫩度有很大影响^[26],但具体发生了哪些变化尚待进一步研究。

2.5 挥发性风味物质分析

新鲜鸡肉和酸鲜鸡肉的挥发性风味物质离子流图如图 1 所示。由图 1 可以看出,与新鲜鸡肉相比,酸鲜鸡肉的挥发性风味物质增加,其主要挥发性风味物质变化见表 6。由表 6 可知,酸

鲜鸡肉的主要挥发性风味物质由新鲜鸡肉的 36 种增至 55 种,主要包含酯类、醇类、醛类、酸类、烷烃类等物质。其中,酯类物质由 4 种增至 6 种,质量分数由 9.04% 增至 10.83%;醇类物质由 6 种增至 9 种,质量分数由 10.09% 增至 14.19%;醛类物质由 4 种增至 9 种,质量分数由 3.53% 增至 9.10%;酸类物质由 3 种增至 9 种,质量分数由 6.03% 增至 29.00%;烷烃类物质由 11 种增至 12 种,质量分数由 20.93% 减至 11.60%;烯烃类物质由 1 种增至 2 种,质量分数由 1.32% 增至 3.60%。除上述主要挥发性风味物质外,酸鲜鸡肉和新鲜鸡肉还含有酮类、醚类等物质。这可能是因为蛋白质和脂肪被分解后产生了醇类、醛类、酯类等产物,再加上乳酸菌大量增殖,其发酵糖类的主要产物是酸类物质,因此,这些产物的综合作用形成了酸鲜鸡肉的独特风味。该结果与周才琼等^[1,15]的研究结果一致。

2.6 微生物分析

酸鲜鸡肉是一类厌氧自然发酵的发酵肉制品,因而在发酵过程中控制好微生物的数量极其重要。酸鲜鸡肉的微生物变化见表 7。由表 7 可知,酸鲜鸡肉较新鲜鸡肉菌落总数和乳酸菌数量均显著增加 ($P < 0.05$),但二者的数量变化均在国家食品安全标准范围之内,对人体健康无危害;发酵后乳酸菌数量的显著增加也表

表3 酸鲜鸡肉的色泽变化

Table 3 Changes in the color of sour chicken

| 组别 | L^* 值 | a^* 值 | b^* 值 | b^* 值/ a^* 值 | L^* 值/ a^* 值 |
|------|---------------------------|--------------------------|--------------------------|------------------|------------------|
| 新鲜鸡肉 | 51.05 ± 0.92 ^a | 3.89 ± 0.19 ^a | 3.44 ± 0.17 ^b | 0.88 | 13.11 |
| 酸鲜鸡肉 | 44.24 ± 0.13 ^b | 3.71 ± 0.12 ^a | 4.53 ± 0.19 ^a | 1.22 | 11.92 |

表4 酸鲜鸡肉的质构变化

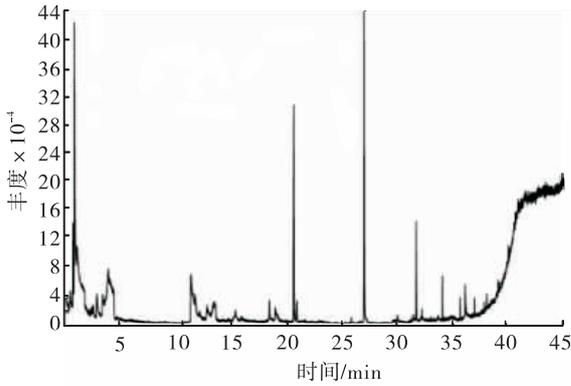
Table 4 Changes of texture of sour chicken

| 组别 | 硬度/N | 弹性/mm | 内聚性 | 咀嚼性/N |
|------|-------------------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------------|
| 新鲜鸡肉 | 636.95 ± 22.89 ^b | 0.73 ± 0.01 ^a | 0.48 ± 0.03 ^b | 334.29 ± 47.76 ^b |
| 酸鲜鸡肉 | 2166.34 ± 130.98 ^a | 0.64 ± 0.02 ^b | 0.67 ± 0.03 ^a | 683.17 ± 83.59 ^a |

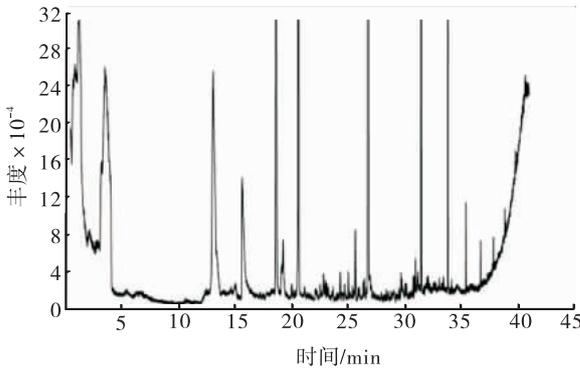
表5 酸鲜鸡肉的嫩度变化

Table 5 Changes of tenderness of sour chicken

| 组别 | 嫩度/N |
|------|---------------------------|
| 新鲜鸡肉 | 18.99 ± 1.51 ^b |
| 酸鲜鸡肉 | 28.74 ± 1.27 ^a |



a) 新鲜鸡肉



b) 酸鲜鸡肉

图1 新鲜鸡肉和酸鲜鸡肉的挥发性风味物质离子流图

Fig. 1 Ion flow diagram of volatile flavor substances in fresh chicken and sour chicken

明,乳酸菌在发酵过程中可能逐渐成为优势菌.这可能是因为厌氧发酵有利于乳酸菌的增殖,而抑制了其他杂菌的生长.该结果与刘晓强等^[27-30]的研究结果一致.

2.7 感官评价分析

酸鲜鸡肉的感官评价结果见表8.由表8可知,酸鲜鸡肉较新鲜鸡肉在组织形态、气味、滋味3个方面均存在显著差异($P < 0.05$),且得分均呈增长趋势;在色泽方面,二者无显著差

表6 酸鲜鸡肉的主要挥发性风味物质变化

Table 6 Changes of main volatile flavor compounds in sour chicken

| 类别 | 保留时间/min | 化合物名称 | 质量分数/% | |
|--------|----------|----------------------|-----------|------|
| | | | 新鲜鸡肉 | 酸鲜鸡肉 |
| 酯类 | 0.133 | 异硫氰酸乙酯 | 3.50 | — |
| | 0.345 | 异磺胆酸乙酯 | 1.61 | 3.11 |
| | 5.691 | 叔丁基二甲基甲硅烷基酯 | — | 1.35 |
| | 13.024 | 丁酸乙酯 | — | 0.75 |
| | 36.320 | 棕榈酸异丙酯 | — | 0.95 |
| | 38.292 | (5β)孕烷-3,20β-二醇-二乙酸酯 | 3.45 | 2.43 |
| | 39.298 | 异乙醇酸乙酯 | 0.48 | 1.24 |
| | 0.568 | 1-戊醇 | — | 2.80 |
| | 1.210 | 2,3-丁二醇 | 2.14 | 2.42 |
| | 4.018 | 1-己醇 | 1.27 | 2.16 |
| 醇类 | 4.173 | Z,Z-2,5-十五碳二烯-1-醇 | 1.89 | — |
| | 6.274 | 1-辛烯-2-醇 | 0.35 | 1.50 |
| | 7.684 | 1,3-二甲基-2-丁醇 | — | 1.52 |
| | 12.058 | 2,4-二甲基环己醇 | — | 0.98 |
| | 15.561 | 1-辛烯-3-醇 | — | 0.47 |
| | 15.780 | 2-壬烯-1-醇 | — | 0.65 |
| | 18.219 | 2-乙基-1-己醇 | 2.91 | — |
| | 18.524 | Z,Z-2,13-十八碳二烯-1-醇 | 1.53 | 1.69 |
| | 0.970 | 己醛 | — | 2.31 |
| | 3.530 | 庚醛 | 0.48 | 0.79 |
| 醛类 | 4.469 | 己醛 | 1.17 | 1.49 |
| | 8.092 | 1,4-庚二烯醛 | — | 1.26 |
| | 10.405 | 苯乙醛 | — | 0.41 |
| | 11.516 | 2-辛烯醛 | 1.29 | 1.34 |
| | 12.287 | 壬烯醛 | — | 0.25 |
| | 13.773 | 辛醛 | 0.59 | 0.97 |
| | 19.542 | 壬醛 | — | 0.28 |
| | 1.663 | 胱氨酸 | 3.04 | 0.29 |
| | 3.924 | 棕榈酸 | — | 5.28 |
| | 5.347 | 苯丙酸 | — | 3.72 |
| 酸类 | 7.223 | 辛酸 | 0.59 | 3.47 |
| | 8.461 | 己酸 | — | 2.67 |
| | 15.112 | 癸酸 | — | 2.41 |
| | 40.571 | 1,1,3-丙三酯-二十二烷酸 | 2.40 | 3.47 |
| | 40.781 | 丙酸 | — | 4.20 |
| | 41.022 | 十二烷酸 | — | 3.49 |
| | 0.298 | 7-8-环氧木烷 | 8.32 | — |
| | 0.844 | 辛烷 | — | 1.14 |
| | 2.989 | 己烷 | — | 1.26 |
| | 烷烃类 | 5.217 | 六甲基-环三硅氧烷 | 0.91 |
| 5.993 | | 壬烷 | — | 1.94 |
| 13.990 | | 反-1,2-甲基环丁烷 | 5.60 | — |

表6(续)

| 类别 | 保留时间/min | 化合物名称 | 质量分数/% | |
|-----|----------|-------------------|--------|------|
| | | | 新鲜鸡肉 | 酸鲜鸡肉 |
| | 16.420 | 3-乙酰氧基十二烷 | — | 0.43 |
| | 17.082 | 八甲基-环四硅氧烷 | 1.23 | 1.48 |
| | 19.351 | 十一烷 | 2.41 | 2.78 |
| | 20.741 | 十甲基-环戊硅氧烷 | 0.24 | — |
| | 20.870 | 3,5-二丁氧基-六甲基-四硅氧烷 | 0.17 | — |
| | 21.380 | 十二甲基-环己硅氧烷 | 0.35 | — |
| | 22.553 | 十四甲基-环庚硅氧烷 | 0.61 | — |
| | 27.630 | 十六烷基-环辛硅氧烷 | 0.43 | 0.31 |
| | 30.192 | 十八烷基-环壬基硅氧烷 | 0.66 | 0.31 |
| | 32.413 | 十四烷基-环氧乙烷 | — | 0.46 |
| | 34.268 | 八硅氧烷-十六烷 | — | 0.27 |
| | 39.963 | 三癸烷 | — | 0.72 |
| | 42.075 | 3-乙酰氧基-7,8-环氧木烷 | — | 0.50 |
| 烯炔类 | 3.007 | 1,3-环戊二烯 | 1.32 | 2.89 |
| | 6.970 | 四甲基-环己烯 | — | 0.71 |
| 其他类 | 0.611 | 1,3-氧嗪-2-硫酮 | — | 0.23 |
| | 6.538 | 辛酮 | 4.92 | 1.69 |
| | 25.670 | 0-癸基-羟胺 | — | 0.39 |
| | 1.368 | 苯乙胺 | 1.95 | 0.87 |
| | 4.872 | 1,2-苯并异噻唑-3-胺 | 2.76 | 3.17 |
| | 1.333 | 四乙酰-d-二甲苯腈 | 0.61 | 1.33 |
| | 1.690 | S-甲基-二硫代氨基甲酸盐 | 4.79 | — |
| | 16.117 | 二正癸基砷 | — | 0.72 |
| | 35.866 | 1-单油酸甘油三甲基硅醚 | 1.31 | 2.48 |
| | 37.163 | 3-羟基-螺甾 | 0.32 | — |

表7 酸鲜鸡肉的微生物变化

Table 7 Changes of microbial bacteria of

| 组别 | sour chicken | |
|------|--------------------------|--------------------------|
| | 菌落总数 | CFU/g |
| 新鲜鸡肉 | 4.54 ± 0.03 ^b | 3.79 ± 0.06 ^b |
| 酸鲜鸡肉 | 6.07 ± 0.02 ^a | 5.89 ± 0.05 ^a |

表8 新鲜鸡肉和酸鲜鸡肉的感官评价结果

Table 8 Sensory evaluation results of

fresh chicken and sour chicken 分

| 组别 | 色泽 | 组织形态 | 气味 | 滋味 |
|------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 新鲜鸡肉 | 6.7 ± 0.78 ^a | 6.5 ± 0.68 ^b | 5.8 ± 0.72 ^b | 6.1 ± 0.87 ^b |
| 酸鲜鸡肉 | 7.2 ± 0.53 ^a | 7.4 ± 0.50 ^a | 7.1 ± 0.64 ^a | 7.3 ± 0.91 ^a |

异($P > 0.05$),但得分也有一定增长.由感官评价总得分可知,酸鲜鸡肉的可接受性较高.该结果与范晓文等^[31]的研究结果一致.

3 结论

本文以酸鲜鸡肉为研究对象,以新鲜鸡肉为对照,测定了二者的pH值、色泽、质构、嫩度、挥发性风味物质、微生物、感官评分等指标,结果表明:与新鲜鸡肉相比,酸鲜鸡肉具有良好的食用品质,其中,pH值、 L^* 值和弹性均显著减小, b^* 值、硬度、内聚性、咀嚼性和嫩度均显著增加, a^* 值呈下降趋势但变化不显著;酸鲜鸡肉的挥发性风味物质由新鲜鸡肉的36种增至55种,主要为酯类、醇类、醛类、酸类、烷烃类等物质,其中,对酸鲜鸡肉风味影响较大的酸类物质的质量分数显著增加,从6.03%增至29.00%;酸鲜鸡肉的菌落总数和乳酸菌数量均显著增加,但二者的数量变化均符合国家安全标准,且乳酸菌在发酵过程中起到重要作用;酸鲜鸡肉的组织形态、气味、滋味3个方面的感官评分均显著提高,色泽也优于新鲜鸡肉,但差异不显著.未来可进一步优化酸鲜鸡肉的制作工艺,分离、纯化和利用有益菌株,推进酸鲜鸡肉的工业化生产,在满足现代人群对食物营养、安全、美味追求的同时,促进黔渝、湘西地区少数民族饮食文化的传承和发展.

参考文献:

- [1] 周才琼,代小容,杜木英.酸肉发酵过程中挥发性风味物质形成的研究[J].食品科学,2010,31(7):98.
- [2] 谢月英,李成龙,韦诚,等.发酵酸肉胆酸盐结合肽的分离纯化及初步鉴定[J].食品与发酵工业,2017,43(2):49.
- [3] 陈韬,董文明.永德酸肉鲜[J].肉类工业,1998(12):18.
- [4] 俞彦波,代小容,周才琼.酸肉滋味品质的形成及其影响因素研究[J].食品与发酵工业,2010,36(3):156.
- [5] 韦诚,常荣,段珍珍,等.发酵时长对酸肉物理

- 特性及食用安全性的影响[J]. 食品与发酵工业, 2019, 45(8): 86.
- [6] 张瑶, 白娟, 王承明. 鲜肉粉的加工工艺研究[J]. 中国酿造, 2017, 36(10): 175.
- [7] 周才琼, 李艳芳, 杜木英. 渝黔地区传统酸肉发酵过程中微生物区系研究[J]. 食品工业科技, 2010, 31(4): 171.
- [8] 姜亚. 酸肉生产工艺优化及其细菌多样性的研究[D]. 南宁: 广西大学, 2014.
- [9] LYU J, YANG Z X, XU W H, et al. Relationships between bacterial community and metabolites of sour meat at different temperature during the fermentation [J]. International Journal of Food Microbiology, 2019, 307: 108286.
- [10] LYU J, LI C C, LI S J, et al. Effects of temperature on microbial succession and quality of sour meat during fermentation [J]. LWT-Food Science and Technology, 2019, 114: 108391.
- [11] MOORE J E. Gastrointestinal outbreaks associated with fermented meats [J]. Meat Science, 2004, 67(4): 565.
- [12] OHATA M, ZHOU L X, HIGUCHI K, et al. Investigation of volatile components and identification of the most potent odour-active component in fermented meat sauce [J]. Flavour and Fragrance Journal, 2017, 32(3): 171.
- [13] 李华丽. 改进传统湘西酸肉生产工艺研究[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2005.
- [14] 郭晓芸, 龙江, 张亮, 等. 贵州荔波传统酸肉微生物菌群与营养品质评价[J]. 中国酿造, 2009(7): 69.
- [15] 张倩, 郭晓芸, 张海松, 等. 贵州荔波传统酸肉发酵期间理化成分与发酵风味物质分析[J]. 食品科学, 2013, 34(4): 173.
- [16] 于美娟, 谭欢, 马美湖, 等. 腌制工艺对固态发酵鲑鱼品质的影响[J]. 湖南农业科学, 2017(3): 90.
- [17] 白艳红, 牛苑文, 吴月, 等. 不同冰温贮藏对鸡胸肉品质变化的影响[J]. 轻工学报, 2016, 31(1): 17.
- [18] 黄群, 滕慧, 宋洪波, 等. 固相微萃取结合GC-MS分析湘西酸肉挥发性成分[J]. 食品工业, 2016, 37(11): 277.
- [19] 祁立波, 尚珊, 傅宝尚, 等. 鱿鱼松夹心酥的制作工艺及焙烤过程中的风味变化研究[J]. 轻工学报, 2020, 35(1): 1.
- [20] 余冰, 周红丽, 李宗军. 固相微萃取分析发酵肉制品中的挥发性风味组分[J]. 湖南农业大学学报(自然科学版), 2007(2): 232.
- [21] 胡永金, 陈红, 薛桥丽, 等. 云南三川火腿加工中微生物区系变化规律研究[J]. 轻工学报, 2017, 32(5): 8.
- [22] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会, 国家食品药品监督管理局. 食品微生物学检验 乳酸菌检验: GB/T 4789. 35—2016 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- [23] 娄爱华, 邹畅, 李华丽. 酸肉生产主发酵期发酵条件的确定[J]. 肉品卫生, 2005(6): 20.
- [24] 李成龙, 袁军, 刘淑贞, 等. 米粉及食盐添加量对发酵酸肉蛋白质降解及 γ -氨基丁酸形成的影响[J]. 食品科学, 2015, 36(13): 202.
- [25] 陈阳楼, 朱学伸, 杨珊珊, 等. 影响肉类嫩度的因素及其嫩化方法[J]. 肉类工业, 2012(8): 48.
- [26] 李胜杰. 宰后肌动球蛋白的解离对鸡肉嫩度的影响[D]. 南京: 南京农业大学, 2011.
- [27] 刘晓强. 传统酸肉中可降低胆固醇乳酸菌的分离筛选及鉴定[J]. 现代农业科技, 2017(3): 238.
- [28] 高慢慢, 焦新雅, 张志胜, 等. 侗族传统发酵酸肉中乳酸菌的筛选、发酵特性及安全性分析[J]. 食品工业科技, 2020, 41(12): 94.
- [29] 陈曦, 周彤, 许随根, 等. 贵州酸肉中具有高亚硝酸盐降解和耐受能力乳酸菌的筛选与鉴定[J]. 中国食品学报, 2018, 18(2): 256.
- [30] 李宗军, 江汉湖. 中国传统酸肉发酵过程中微生物的消长变化[J]. 微生物学通报, 2004(4): 9.
- [31] 范晓文, 常荣, 赵珠莲, 等. 酸肉发酵中挥发性风味物质的变化及对品质的影响[J]. 食品与发酵工业, 2019, 45(22): 68.



王琳琳,高兴明,韦海涛,等. 固定化酶在食品工业中的应用研究进展[J]. 轻工学报,2021,36(2):25-33.
WANG L L, GAO X M, WEI H T, et al. Research progress in the application of immobilized enzymes in food industry[J]. Journal of Light Industry, 2021, 36(2):25-33. DOI:10.12187/2021.02.004
中图分类号:TS201.1 文献标识码:A 文章编号:2096-1553(2021)02-0025-09

固定化酶在食品工业中的应用研究进展

Research progress in the application of immobilized enzymes in food industry

王琳琳¹,高兴明²,韦海涛²,范小雪¹,王存芳¹

WANG Linlin¹, GAO Xingming², WEI Haitao², FAN Xiaoxue¹, WANG Cunfang¹

1. 齐鲁工业大学(山东省科学院)食品科学与工程学院,山东 济南 250353;
2. 山东熊猫乳品有限公司,山东 济南 251400

关键词:

固定化酶;食品工业;
加工贮藏;食品添加剂;
生物活性肽;食品
检测

Key words:

immobilized enzyme;
food industry;
processing and storage;
food additives;
bioactive peptide;
food testing

1. School of Food Science and Engineering, Qilu University of Technology (Shandong Academy of Science), Ji'nan 250353, China;
2. Shandong Panda Dairy Co., Ltd., Ji'nan 251400, China

摘要:在简述固定化酶及其特性的基础上,对固定化酶在食品工业(食品加工贮藏、食品添加剂生产、生物活性肽制备和食品检测)中的应用研究进行综述.指出:将固定化酶应用于食品工业中,既可提高酶的稳定性和生产效率、实现酶的重复利用、增加目标物的工业产量、降低生产成本,还可保留产品的原有风味、增加其功能性,同时也可提高生物传感器的检测灵敏度、缩短反应时间及简化操作步骤.未来可在寻求新的固定化技术和固定化载体、优化固定化预分离技术、制备能够进行多酶反应的新型固定化酶等方面开展深入研究,以进一步推进固定化酶在食品工业中的应用.

收稿日期:2020-05-23

基金项目:山东省重点研发计划项目(2019YYSP025);国家级大学生创新创业训练计划项目(201910431002)

作者简介:王琳琳(1997—),女,山东省德州市人,齐鲁工业大学硕士研究生,主要研究方向为食品生物技术.

通信作者:王存芳(1977—),女,山东省聊城市人,齐鲁工业大学教授,博士,主要研究方向为食品生物技术和食品营养学.

Abstract: On the basis of a brief description of immobilized enzymes and their characteristics, the relevant application research of immobilized enzymes in the food industry (food processing and storage, food additive production, bioactive peptide preparation and food testing) was reviewed. It was pointed out that the application of immobilized enzymes in the food industry could not only increase the decomposition rate, increase the output of industrial production, and reduce production costs; but also help to retain the original flavor of the product and increase its functionality. Biosensors based on immobilized enzymes had the advantages of fast, high efficiency and easy operation. In the future, further research could be done on seeking new immobilization technologies and immobilized carriers, optimizing immobilized pre-separation technologies, and preparing new immobilized enzymes capable of multi-enzyme reactions to promote the application of immobilized enzymes in the food industry.

0 引言

早在 80 年前,一些专家发现吸附在骨炭粉上的酶具有生物活性,启发了业界学者对固定化酶的探索. 1953 年, N. Grubhofer 等^[1]将聚苯乙烯树脂重氮化后作为载体与胃蛋白酶、淀粉酶、羧肽酶、核糖核酸酶共价结合,制成了最早的固定化酶. 1969 年,日本的千畑一郎将固定化的氨基酰化酶(该固定化酶的生产成本比游离酶低 60%)成功应用于 D-氨基酸、L-氨基酸的光学分析,开拓了国际上利用固定化酶进行连续工业化生产的道路,这也是酶应用历史上的一次伟大变革^[2]. 1970 年,中国科学院生物化学研究所和中国科学院微生物所开始研究固定化酶,揭开了我国探索固定化酶的序幕. 随后,国内多家科研单位开始研究固定化酶,发展势头锐不可挡. 本文在简述固定化酶及其特性的基础上,综述了固定化酶在食品加工贮藏(乳制品加工、水产品加工、油脂改性、啤酒储存)、食品添加剂(高果糖浆、低聚果糖、L-苹果酸、L-天门冬氨酸、阿斯巴甜)生产、生物活性肽(酪蛋白磷酸肽(CPP)、高 F 值寡肽)制备和食品检测中的应用现状,并指出了未来的研究方向,以期固定化酶在食品工业中的广泛应用提供参考和新思路.

1 固定化酶

采用人工措施将酶从生物体内提取出来并

固定到相应的载体上,即可制得在一定空间内具有催化效应的固定化酶. 固定化酶主要有线条、颗粒、薄膜、酶管等形状,其中,颗粒固定化酶的应用最为广泛,它和线条固定化酶主要用于发酵工业生产,可大大提高发酵的反应效率;薄膜固定化酶主要用于酶电极;酶管固定化酶的机械强度较大,主要用于食品检测^[3-5]. 固定化酶除了具有酶的一般催化特性(如底物特异性、反应温和、高效等)^[6]外,还具有如下优点:可提高对温度、pH 值的适应性,以及对蛋白酶、抑制剂的抗性^[7];可通过简单的方法回收再利用,且酶活力损耗少;后续与产物、底物的分离纯化较容易^[8];可批量操作并具有连续性,适用于连续化、自动化的工业生产^[9]. 然而,固定化酶在固定化处理、分离等过程中具有如下缺点:工业化生产投资较大;固定化预分离时酶活力的损失较大,其中胞内酶尤为明显;不易进行多酶反应,辅助因子在某些酶的反应中起关键作用;小分子底物易与固定化酶反应,大分子底物与其反应概率较低,且只对水溶性底物具有催化作用^[10].

固定化酶的固定方法主要包括包埋法、吸附法、共价法和交联法^[11-18]. 其中,包埋法不涉及酶的构象和酶分子的化学变化,合成简单,但存在扩散限制、传质受阻等问题,不适合催化大分子底物^[17];吸附法工艺简单,条件温和,载体选择范围广且可再生,主要通过一些较弱的相

相互作用力(如氢键、范德华力、亲疏水作用、静电作用等)实现酶的固定化;共价法和交联法属于化学固定方法,所形成的化学键由于能量较高而难以断裂,故这两种固定方法不可逆^[18]。

近年来,固定化酶被广泛应用于食品、医药、化工等行业^[19],因其具有节约资源和能源、减少或防治污染的生态环境效应而符合当代可持续发展的战略要求。王欢等^[20]利用氨基化树枝状介孔 SiO₂ 固定葡萄糖氧化酶,用于检测血清和饮料中的葡萄糖,该固定化酶重复使用 36 次以上仍具有 80% 的相对酶活力。该方法操作方便、准确度高,提高了酶的 pH 稳定性和热稳定性,降低了检测成本。N. Marjan 等^[21]使用多醛交联剂制备了磁性纳米粒子固定果胶酶,提高了果胶酶的回收率和酶活力。M. M. D. Júlia 等^[22]利用固定化壳聚糖酶生产壳寡糖,与 β -葡萄糖苷酶、纤维素酶相比,该固定化酶表现出较高的稳定性,在水解 6 个周期后,仍可保持 70% 的初始酶活力。

2 固定化酶在食品加工贮藏中的应用

2.1 乳制品加工

乳制品是人们日常所需蛋白质等的重要来源,其对固定化酶的要求较高,因而,如何利用固定化酶生产高质量的乳制品是研究人员一直关注的重点。1998 年底,中国食品添加剂标准化委员会将乳糖酶列为食品添加剂的新品种,使乳糖酶在乳制品工业中的应用更为广泛。固定化乳糖酶可分解乳糖、制造干酪,主要应用于液体乳制品(如低乳糖牛奶)、冷冻乳制品(如冰激凌、雪糕、速冻酸乳酪)、糖的替代添加剂(如低聚半乳糖)等方面。牛奶中的乳糖含量一般为 4.3%~4.5%,乳糖酶可将其分解为葡萄糖和半乳糖,避免乳糖不耐症患者产生腹胀、腹

泻等不良反应。固定化乳糖酶能够连续水解乳制品中的乳糖,大大提高乳糖的分解效率^[23]。李燕等^[24]采用聚丙烯酰胺凝胶包埋米曲霉制备了固定化乳糖酶,该固定化酶的热稳定性明显增强且适宜的温度范围增大,酶活力损失较少,机械强度也有所增大。使用该固定化酶水解牛奶,不但能够保持牛奶原有的风味,还能增加甜度,减少其他糖类的添加量^[25]。将固定化乳糖酶应用于冰淇淋类产品的加工中,既可提升冰淇淋类产品的口感和甜度,还可弥补乳糖在低温时易结晶的缺点^[26]。

2.2 水产品加工

酶工程是对水产品加工影响最大的一种生物技术,固定化酶不仅可改善水产品的品质,还可提升水产品的营养价值。海参是一种营养价值较高的海鲜产品,由于放养密度过大、日常管理不科学、池底环境含氮量较高、人工复合饵料研究滞后等问题,海参的多种并发症日益凸现。在饵料中适量添加益生菌和有助于海参消化的酶制剂是解决上述问题的关键。李向阳等^[27]采用包埋法,将真菌 α -淀粉酶固定化在环保、无毒、廉价的海藻酸钠上制成海参饵料添加剂,提高了海参肠道内淀粉的消化利用率,减少了代谢产物的排出量。固定化酶也可使一些低附加值水产品副产物得到更为合理的利用。罗非鱼是较为常见的淡水养殖鱼类,在水产加工方面主要用于鱼片的生产,其副产物一般用作饲料或肥料,利用率很低。瞿叶辉^[28]采用吸附法制备壳聚糖埃洛石(CS/HNTs)复合微球并用于固定木瓜蛋白酶,该固定化酶储存性更好,稳定性更高,可大大提高木瓜蛋白酶的利用价值。利用该固定化酶从罗非鱼副产物中提取的抗氧化活性多肽,可作为添加剂应用于食品、化妆品等行业。

2.3 油脂改性

脂肪酶是一种能够显著提高油脂催化效率

的绿色生物催化剂,在油脂工业中应用广泛,可通过水解、酯交换、酯转移等反应达到油脂改性的目的^[29],例如,1,3-特异性脂肪酶可进行酶促酯交换反应,将棕榈油催化改性为制作巧克力的代可可脂^[30]。然而,脂肪酶易受水、温度、pH值、酶液浓度、底物浓度、酶的激活剂或抑制剂等因素影响,导致酶失活、目标物产率降低^[31]。为了解决上述问题,R. Rao等^[32]使用固定化的脂肪酶 M60 催化鳕鱼肝油,获得了富含 *w-6* 或 *w-3* 系列多不饱和脂肪酸等脂类物质;J. B. Lyu等^[33]通过共价连接方式,将用醛标记的枯草芽孢杆菌脂肪酶 A 固定在 Fe_3O_4 单分散磁铁矿微球上,重复反应 10 次后,该固定化脂肪酶的酶活力仍能保持在 90%,同时,酶的热稳定性和溶解度大大提高,酶凝聚在一起的可能性也被降低。

2.4 啤酒储藏

在储藏过程中,啤酒中的多肽和多酚成分会发生聚合反应,造成啤酒出现浑浊现象。木瓜蛋白酶可以水解啤酒中的多肽和蛋白质,但由于水解度的大小直接影响啤酒的泡沫稳定性,所以需要控制水解程度^[34]。温燕梅等^[35]采用吸附-交联法使胰蛋白酶先吸附于磁性胶体粒子表面,然后利用戊二醛双功能试剂交联形成固定化酶,该固定化酶对预防啤酒浑浊有明显的效果。赵炳超等^[36]以戊二醛为交联剂、介孔分子筛 MCM-48 为载体固定木瓜蛋白酶,所得固定化酶的热稳定性显著提高,pH 稳定性和储藏稳定性也有明显改善。经固定化酶处理的啤酒,既可保持储藏过程中良好的澄清度,也可保证风味上与传统啤酒无明显差异。

3 固定化酶在食品添加剂生产中的应用

高果糖浆、低聚果糖、L-苹果酸等是常用的食品添加剂,利用性能稳定的固定化酶生产

这些食品添加剂,具有产量高、成本低等优点。

3.1 高果糖浆的生产

固定化葡萄糖异构酶是目前全球产量最高、应用范围最广的一种固定化酶,一般是将其固定在菌体上,常用的固定方法是热处理法,温度需达到 60~65℃,热处理时间持续 15 min。以淀粉为原料生产高果糖浆的关键酶主要有以下 3 种: α -淀粉酶,又称液化酶,主要起到淀粉液化的作用;葡萄糖淀粉酶,其水解产物为 β -葡萄糖;葡萄糖异构酶,可将葡萄糖异构为果糖,是催化淀粉最关键的酶。早在 1973 年,研究者就使用固定化的葡萄糖异构酶催化淀粉生产高果糖浆。采用此方法获得的高果糖浆,果糖含量高达 55%,且价格比蔗糖低 10%~20%,经济效益较高^[37]。使用高果糖浆替代蔗糖是固定化酶应用最成功的工业案例,500 t 固定化的葡萄糖可生产约 1×10^7 t 高果糖浆^[38]。但该工艺在我国发展比较缓慢,目前只应用于高果糖浆的小规模生产^[39],因此,急需寻找新型固定化载体,制备可以高产量生产高果糖浆的固定化葡萄糖异构酶,以降低生产成本,提高经济效益。

3.2 低聚果糖的生产

低聚果糖(Fructo Oligosaccharids, FOS),又称蔗果低聚糖,以菊芋粉为原料,通过菊糖内切酶水解作用制得。低聚果糖既是一种新型糖源,又是一种功能性保健食品,受到广大消费者的青睐。低聚果糖的生产主要采用液体深层发酵法,但此方法存在一定的缺点:生产酶的菌体不能够再利用,酶的利用率也较低;过滤、除杂、脱色等工艺使后处理过程成本增加。1995 年,魏远安等^[40]以少量 CaCl_2 和戊二醛作为交联剂,固定了 GX-0010 菌株中的果糖基转移酶和壳聚糖凝胶,发现 1 kg 固定化果糖基转移酶可生产 11 330 kg 的低聚果糖浆,且该糖浆中的果糖含量高达 58%。2000 年,该团队研究发现,经固

定化的果糖基转移酶对温度的适应性更强,热稳定性、酸碱稳定性和储存稳定性更高^[41]。目前,低聚果糖生产中的主要问题是产率较低,仅为40%~60%^[42],而酶的固定化技术为提高低聚果糖生产效率、降低成本提供了可能。

3.3 L-苹果酸、L-天门冬氨酸和阿斯巴甜的生产

L-苹果酸是一种人体必需的有机酸,在三羧酸循环中起重要作用,广泛应用于食品和医药行业。L-天门冬氨酸是一种良好的营养增补剂,主要添加于各种清凉饮料,是糖代用品阿斯巴甜(Aspartame, APM)的主要生产原料。研究发现^[43],固定化的富马酸酶在生产L-苹果酸和L-天门冬氨酸方面具有得天独厚的优势:富马酸在固定化的富马酸酶催化下,可生成L-苹果酸;富马酸与氨的结合物在天门冬氨酸酶(从大肠杆菌中提取)催化下,可生成L-天门冬氨酸。通过该方法获得的L-苹果酸和L-天门冬氨酸产量较高,一个10 m³的固定化细胞柱每月可生产数吨L-苹果酸和L-天门冬氨酸。阿斯巴甜,又称阿斯巴坦,是由L-天门冬氨酸和L-苯丙氨酸(或L-甲基苯丙氨酸酯)以化学或酶催化反应合成的一种氨基酸二肽衍生物,作为一种非碳水化合物类的人造甜味剂,已被广泛应用于食品添加剂行业。目前,工业生产阿斯巴甜最常用的方法是固定化酶耦合反应。与传统的酶催化反应相比,固定化酶耦合反应具有反应时间短、酶的回收剪用率高、产物分离纯化简单等优势。陈飞飞^[44]采用一种NaCl增溶和微波辅助的方法,快速高效地制备了固定化嗜热菌蛋白酶,该固定化酶的催化活力是游离酶的1.6倍,其热稳定性和耐有机溶剂性均有所提高,且可回收剪用,极大地节约了生产成本。

4 固定化酶在生物活性肽制备中的应用

生物活性肽是一类对机体具有积极作用的

特异性蛋白片段,在蛋白序列中通常不具有活性,但可通过酶解或微生物发酵等方式释放后发挥作用^[45]。生物活性肽来源广泛,易消化利用,安全性较高,因具有降胆固醇、降血压、抗菌、抗氧化等生物活性而成为食品领域的研究热点。然而,生物活性肽在食品中的应用受其制备方法的影响^[46]。固定化酶酶解是制备生物活性肽的主要方法之一,与酸水解、碱水解等化学水解方法相比,不仅是一种绿色安全的方法,还可最大限度地保护氨基酸不被破坏。

4.1 CPP的制备

CPP是一类源于酪蛋白的磷酸肽,在促进机体对矿物质吸收和预防龋齿方面具有重要作用,可添加到婴幼儿奶粉、中小学生营养奶、高钙饼干、预防龋齿的牙膏等产品中^[47]。目前,日本已生产液体营养食品、儿童咖喱饭、口香糖等多种CPP商业产品^[48]。1999年,吴思方等^[49]采用固定化酶酶解酪蛋白制备了CPP,并通过正交试验优化了其工艺参数,获得了粗制的CPP产品。张黎明^[50]以壳聚糖为载体、戊二醛为交联剂,利用固定化的胰蛋白酶酶解酪蛋白生产CPP,得率较高,生产成本较低。尽管CPP的制备方法有很多,但每种方法各有利弊。其中固定化酶酶解法具有天然、易控制、效果佳、可大批量工业化生产等优势而应用广泛,但因酶的种类有限,在食品工业中的应用也存在一定的局限性。

4.2 高F值寡肽的制备

高F值寡肽是一个由2—9个氨基酸残基组成的混合小肽(或称寡肽)体系,其支链氨基酸与芳香族氨基酸的物质的量比值大于20,具有保肝、护肝、治疗肝脏疾病、抗疲劳、抗氧化、延缓衰老等生理功能,食品和医学界对其关注度均较高^[51]。黄程^[52]以碎鱿鱼肉为原料,以固定化风味酶和固定化胃蛋白酶(由壳聚糖和戊二醛为材料制备)作为催化酶制备了高F值寡

肽,并利用活性炭吸附法降低了其芳香族氨基酸的含量.固定化的胃蛋白酶在酶解反应之后仍可保持较高的酶活力,并可实现重复再利用.

5 固定化酶在食品检测中的应用

随着食品安全问题重要性的日益凸显,快速、即时、低成本、便捷化的食品安全检测方法受到研究者的重视^[53].生物传感器是一种对生物物质敏感,并可将生物物质浓度转换为电信号进行检测的仪器,主要应用于食品检测、环境监测等领域^[54].生物传感器不仅可快速高效地鉴定食品成分,降低检测仪器、试剂成本,而且可实现实时在线检测,其可快速进行分子识别和有毒有害物质检测得益于利用生物活性物质固定化制备的敏感膜^[55].张彦等^[56]制备了利用壳聚糖将葡萄糖氧化酶固定在蛋膜和氧电极的葡萄糖传感器,建立了快速测定葡萄糖含量的方法,该生物传感器具有灵敏度高、反应时间短、操作简单、成本低等特点.舒友琴等^[57]将固定化酶和生物传感器联用,采用化学发光法高效精准地检测食品中的淀粉含量,该方法误差较小.伍周玲等^[58]采用固定化乙酰胆碱酯酶和多碳纳米管制备了电化学生物传感器,该传感器可用于食品中农药残留的快速高效检测,其中,氨基甲酸酯类杀虫剂的含量可通过峰电流值来定量.在酶基生物传感器中,酶固定化是影响传感器性能的关键步骤,纳米生物催化技术可大大提高其性能,展现出更好的选择性、稳定性、可重复性和再现性.

6 结语与展望

本文对固定化酶及其特性、制备方法进行了简述,对固定化酶应用于食品加工贮藏、食品添加剂生产、生物活性肽制备和食品检测的研究现状进行了综述,指出了固定化酶以其高催

化效率、高剩余酶活力、高稳定性已被广泛应用于食品工业的多个领域;以固定化酶为基础的生物传感器以其高选择性、高灵敏度已被成功应用于食品中有毒有害物质和营养物质的检测,在食品检测领域取得了较大进展.然而,目前固定化酶在食品工业化生产中的投资较大且应用技术尚不成熟,固定化预分离时酶活力的损失较大,不易进行多酶反应.因此,研究者未来可着重探索新的固定化技术和固定化载体,优化固定化预分离技术,制备能够进行多酶反应及对大分子底物具有催化效应的新型固定化酶,以降低生产成本,提高经济效益.随着生物、化学、信息技术等相关学科的快速发展,符合当代可持续发展战略要求的固定化酶在食品行业中的应用前景将会更加广阔.

参考文献:

- [1] GRUBHOFER N, SCHLEITH L. Protein coupling with diazotized polyaminostyrene [J]. Hoppe-Seyler's Zeitschrift für Physiologische Chemie, 1954, 297(2): 108.
- [2] TADASHI S, TAKAO M, TETSUYA T, et al. Studies on immobilized enzymes: IX. Preparation and properties of aminoacylase covalently attached to halogenoacetylcelluloses [J]. Archives of Biochemistry and Biophysics, 1971, 147(2): 788.
- [3] 李青山, 刘铠, 张嗣良, 等. 用固定化酶管流动注射测定谷氨酸[J]. 华东理工大学学报, 1995, 21(3): 316.
- [4] 李青山, 刘铠, 张嗣良, 等. 固定化酶管安培法快速测定青霉素[J]. 华东理工大学学报, 1995, 21(2): 161.
- [5] 胡伟平, 张先恩, 李翔, 等. 蔗糖酶在尼龙丝上的固定化及酶管性能研究[J]. 生物化学与生物物理进展, 1993, 20(5): 380.

- [6] RUSHIKESH F, SANTHOSH P, PARESH K, et al. Strategies, challenges and opportunities of enzyme immobilization on porous silicon for bio-sensing applications [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8 (5): 104266.
- [7] ROSWANIRA A W, NURSYAFIQAH E, FAIZUAN A, et al. On the taught new tricks of enzymes immobilization: an all-inclusive overview [J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2020, 152: 104613.
- [8] JOSE C S S, OVEIMAR B, CLAUDIA O, et al. Importance of the support properties for immobilization or purification of enzymes [J]. *Chemcatchem*, 2015, 7(16): 2413.
- [9] 李彦峰, 李军荣, 伏莲娣. 固定化酶的制备及应用[J]. *高分子通报*, 2001(2): 13.
- [10] 王璋. 食品酶学[M]. 北京: 轻工业出版社, 2001.
- [11] DU Y J, GAO J, ZHOU L Y, et al. Enzyme nanocapsules armored by metal-organic frameworks: a novel approach for preparing nanobio-catalyst [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 327: 1192.
- [12] DU Y J, GAO J, ZHOU L Y, et al. MOF-based nanotubes to hollow nanospheres through protein-induced soft-templating pathways [J]. *Advanced Science*, 2019, 6(6): 1801684.
- [13] ANA P M T, CLÁUDIA G S, GORAN D, et al. Laccase immobilization over multi-walled carbon nanotubes; kinetic, thermodynamic and stability studies [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, 454: 52.
- [14] GAO J, KONG W X, ZHOU L Y, et al. Monodisperse core-shell magnetic organosilica nanoflowers with radial wrinkle for lipase immobilization [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 309: 70.
- [15] KAHINA L, HABIBA D, AMINA K, et al. Tyrosinase immobilization on functionalized porous silicon surface for optical monitoring of pyrocatechol [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 446: 3.
- [16] LIU D M, CHEN J, SHI Y P, et al. Tyrosinase immobilization on aminated magnetic nanoparticles by physical adsorption combined with covalent crosslinking with improved catalytic activity, reusability and storage stability [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2018, 1006: 90.
- [17] 陈海欣, 张赛男, 赵力民, 等. 固定化酶: 从策略到材料设计 [J]. *生物加工过程*, 2020, 18(1): 88.
- [18] MOHAMAD N R, MARZUKI N H C, BUANG N A, et al. An overview of technologies for immobilization of enzymes and surface analysis techniques for immobilized enzymes [J]. *Biotechnology and Biotechnological Equipment*, 2015, 29(2): 205.
- [19] YANG J O, PU S J, WANG J Z, et al. Enzymatic hydrolysate of geniposide directly acts as cross-linking agent for enzyme immobilization [J]. *Process Biochemistry*, 2020, 99: 187.
- [20] 王欢, 所金泉, 王春艳, 等. 氨基化树枝状介孔二氧化硅固定葡萄糖氧化酶用于检测葡萄糖 [J]. *高等学校化学学报*, 2020, 41(8): 1731.
- [21] MARJAN N, FARAMARZ K. Green synthesis of chitosan magnetic nanoparticles and their application with poly-aldehyde kefirin cross-linker to immobilize pectinase enzyme [J]. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 2020, 29: 101681.
- [22] JÚLIA M M D, NAYARA S S, CARLOS E A P, et al. Enhancing chitosan hydrolysis aiming chitoligosaccharides production by using immobi-

- lized chitosanolytic enzymes [J]. Biocatalysis and Agricultural Biotechnology, 2020, 28: 101759.
- [23] 陈雄. 固定化糖化酶的研究 [J]. 中国酿造, 2001 (2): 19.
- [24] 李燕, 刘庆军, 王锦, 等. 乳糖酶的固定化及应用 [J]. 山东轻工业学院学报 (自然科学版), 2003, 17 (3): 52.
- [25] CHIBALA I. Immobilized enzymes [M]. New York: Johy Wily and Sons, 1978.
- [26] 罗丽萍, 熊绍员. 固定化酶及其在食品工业中的应用 [J]. 江西食品工业, 2003 (3): 10.
- [27] 李向阳, 单守水, 徐世艾. 固定化真菌 α -淀粉酶在海参饵料添加剂方面的应用研究 [J]. 烟台大学学报 (自然科学与工程版), 2011, 24 (4): 275.
- [28] 瞿叶辉. 罗非鱼副产物酶解工艺优化及壳聚糖埃洛石微球固定化木瓜蛋白酶的研究 [D]. 广州: 广东工业大学, 2016.
- [29] 陈冬梅. 固定化酶及其在食品工业中的应用 [J]. 现代农业科技, 2010 (19): 330.
- [30] MERON F B, ANNA G L S, NOBREGA R. Enzyme hydrolysis of babassu oil in a membrane bioreactor [J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2000, 77 (10): 1043.
- [31] 张灿, 姜国芳, 杨江楠, 等. 多孔材料固定化脂肪酶的研究进展 [J]. 分子催化, 2020, 34 (4): 378.
- [32] RAO R, M ANOHAR B, SAMBAIAH K, et al. Enzymatic acidolysis in hexane to produce *w*-3 or *w*-6 FA-enriched structured lipids from coconut oil optimization of reactions by response surface methodology [J]. Journal of the American Oil Chemists Society, 2002, 79 (9): 885.
- [33] LYU J B, LI Z D, MEN J C, et al. Covalent immobilization of *Bacillus subtilis* lipase A on Fe₃O₄ nanoparticles by aldehyde tag: an ideal immobilization with minimal chemical modification [J]. Process Biochemistry, 2019, 81: 63.
- [34] 侯瑾, 李迎秋. 固定化酶的研究进展及其在食品工业中的应用 [J]. 江苏调味副食品, 2017 (1): 9.
- [35] 温燕梅, 邱彩虹. 吸附-交联法固定胰蛋白酶及在澄清啤酒中的应用 [J]. 湛江海洋大学学报, 2001, 12 (4): 42.
- [36] 赵炳超, 马润宇, 石波. 介孔分子筛 MCM-48 固定化木瓜蛋白酶性质的研究 [J]. 食品与发酵工业, 2005, 31 (10): 60.
- [37] 韩文静. 固定化酶的新型制备方法及其在食品工业中的应用 [J]. 食品工业科技, 2009, 30 (2): 345.
- [38] TUFVESSON P, FU W J, JENSEN S J, et al. Process considerations for the scale-up and implementation of biocatalysis [J]. Food and Bioproducts Processing, 2010, 88 (1): 3.
- [39] 冯柏成, 张田林, 金青. 固定化酶在食品和药物工业中的应用 [J]. 化学工业与工程技术, 1998, 19 (1): 36.
- [40] 魏远安, 马丽, 杨海, 等. 固定化酶法合成蔗果低聚糖的研究 [J]. 食品与发酵工业, 1995, 21 (4): 12.
- [41] 魏远安, 姚评佳, 谢庆武, 等. 蔗果低聚糖的研究和生产应用 [J]. 食品与发酵工业, 2000, 26 (1): 48.
- [42] 张伟. 固定化酶制备低聚果糖的研究 [D]. 北京: 首都师范大学, 2000.
- [43] 胡永红, 欧阳平凯. 苹果酸生产中残留富马酸转成天门冬氨酸的研究 [J]. 南京化工大学学报 (自然科学版), 1995 (2): 58.
- [44] 陈飞飞. 微波辅助嗜热菌蛋白酶的固定化及其在阿斯巴甜前体合成中的应用 [D]. 杭州: 杭州师范大学, 2012.
- [45] BHAT Z F, SUNIL K, HINA F B. Bioactive peptides of animal origin: a review [J]. Journal of Food Science and Technology, 2015, 57 (3):

- 566.
- [46] 谢博,傅红,杨方. 生物活性肽的制备、分离纯化、鉴定以及构效关系研究进展[J/OL]. 食品工业科技:1-19[2020-04-26]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1759.TS.20200826.1133.004.html>.
- [47] 孙延春. 酪蛋白磷酸肽应用研究进展[J]. 中国乳品工业,2011,39(2):53.
- [48] 汤亚杰,吴思方. 酪蛋白磷酸肽的研究进展[J]. 食品科学,1998,19(5):3.
- [49] 吴思方,汤亚杰,方尚玲. 固定化酶生产活性肽 CPP 研究[J]. 食品科学,1999(12):15.
- [50] 张黎明. 固定化胰蛋白酶酶解酪蛋白产生酪蛋白磷酸肽的条件研究[D]. 成都:西华大学,2009.
- [51] YING M, LIN L, SUN D W. Preparation of high fischer ratio oligo-peptide by proteolysis of corn gluten meal [J]. Czech Journal of Food Sciences,2008,26(1):38.
- [52] 黄程. 固定化酶法制备鱿鱼高 F 值寡肽的研究[D]. 舟山:浙江海洋学院,2015.
- [53] 齐骥,范鑫霞,邓冬梅,等. 基于纸基平台的食物安全快速检测方法研究进展[J/OL]. 分析化学:1-10[2020-04-26]. <https://doi.org/10.19756/j.issn.0253-3820.201172>.
- [54] 董文玥,姚培圆,吴洽庆. 纳米材料固定化酶的研究进展[J]. 微生物学通报,2020,47(7):2161.
- [55] 尹志娜. 固定化酶及其在食品和生物领域的研究进展[J]. 生命科学仪器,2009,7(8):11.
- [56] 张彦,南彩凤,冯丽,等. 壳聚糖固定化葡萄糖氧化酶生物传感器测定葡萄糖的含量[J]. 分析化学,2009,37(7):1049.
- [57] 舒友琴,徐军. 固定化酶化学发光法测定食品中的淀粉含量[J]. 中国粮油学报,2013,28(8):102.
- [58] 伍周玲,梁东军,郭明,等. 新型固定化乙酰胆碱酯酶传感器的制备及氨基甲酸酯农残检测[J]. 浙江农林大学学报,2014,31(3):457.



杨鹏飞,张增辉,何春雨,等. 基于分子感官科学的烟用香精关键香气活性成分分析[J]. 轻工学报,2021,36(2):34-42.

YANG P F,ZHANG Z H,HE C Y,et al. Analysis of key aroma-active constituents in tobacco flavors based on molecular sensory science[J]. Journal of Light Industry,2021,36(2):34-42. DOI:10.12187/2021.02.005

中图分类号:TS41⁺1 文献标识码:A 文章编号:2096-1553(2021)02-0034-09

基于分子感官科学的 烟用香精关键香气活性成分分析

Analysis of key aroma-active constituents in tobacco flavors based on molecular sensory science

杨鹏飞¹,张增辉¹,何春雨¹,杨靖¹,贾春晓²,毛多斌¹

YANG Pengfei¹,ZHANG Zenghui¹,HE Chunyu¹,YANG Jing¹,JIA Chunxiao²,
MAO Duobin¹

1. 郑州轻工业大学 食品与生物工程学院,河南 郑州 450001;

2. 郑州轻工业大学 材料与化学工程学院,河南 郑州 450001

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

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

关键词:

烟用香精;气相色谱-质谱-嗅觉检测器联用技术;香气活性成分;香气活性值

Key words:

tobacco flavor;
GC-MS-O; aroma-active constituent;
odor activity value

摘要:采用同时蒸馏萃取结合气相色谱-质谱联用技术分析烟用香精中的挥发性成分,利用气相色谱-质谱-嗅觉检测器联用技术结合香气提取稀释分析确定其香气活性成分,同时对香气活性成分进行定量分析并计算其香气活性值,通过香气重组实验与缺失实验确定烟用香精的关键性香气活性成分.结果表明:在烟用香精中共鉴定出54种挥发性成分,其中有22种香气活性成分;结合香气稀释因子和香气活性值确定了17种重要香气活性成分;最终确定烟用香精中的关键香气活性成分为 β -大马酮、芳樟醇、乙基麦芽酚、乙酸芳樟酯、乙酸橙花酯、月桂烯、橙花醇、乙酸香叶酯、D-柠檬烯、苯甲醇.

收稿日期:2020-09-27

基金项目:国家自然科学基金青年基金资助项目(81903507);郑州轻工业大学博士科研启动基金项目(0123-13501050063)

作者简介:杨鹏飞(1981—),男,河南省洛阳市人,郑州轻工业大学讲师,博士,主要研究方向为烟草香精香料.

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

Abstract: The volatile chemical components of tobacco flavor were prepared by simultaneous distillation extraction and analyzed using gas chromatography-mass spectrometry. The aroma-active volatiles were determined by means of gas chromatography-mass spectrometry-olfactometry combined with aroma extraction dilution analysis, and the important odorants were further screened out according to quantitative study and odor activity values. Aroma recombination and omission experiments identified the key odorants of the tobacco flavor. The results exhibited that simultaneous distillation extraction of tobacco flavor included 54 kinds of volatile compounds, including 22 aroma-active compounds, and 17 odorants were screened out as the predominant odorants according to flavor dilution factors and odor activity values. β -damascenone, linalool, ethyl maltol, linalyl acetate, neryl acetate, myrcene, nerol, geranyl acetate, D-limonene, and benzyl alcohol were confirmed as the key odorants of tobacco flavor.

0 引言

对卷烟生产而言,加香可以在一定程度上提高烟叶等级、增加卷烟甜润度、补充香气和掩盖杂气,从而使烟草制品燃吸时产生良好的烟气效果,在中式卷烟的生产和研制过程中发挥着关键作用.烟用香精是一种烟草制品添加剂,是卷烟生产中的重要原料之一^[1].烟用香精是由两种或两种以上香料与辅料按照一定配比,再通过特殊调配工艺制成的香料混合物,对烟草制品的致香作用至关重要^[2].然而,我国关于烟用香精的研究起步较晚,香精深加工欠缺,国内烟草行业的仿香和调创香多依赖于调香师的主观经验.随着国家烟草专卖局大力发展中式卷烟,对烟用香精也提出了更高的要求,因此有必要对烟用香精的关键致香成分进行剖析,进一步实现部分香精使用香料单体调配、拥有自主核心技术的目标.

气相色谱-质谱-嗅觉检测器联用(GC-MS-O)技术是研究食品香精的有力手段,已广泛应用于各种食品的香气和风味分析.该技术将现代分析仪器与人的感官相结合,通过保留指数、气味和MS数据库匹配鉴定样品中的芳香活性化合物,并对香气物质进行表征^[3-4].Y. Takakura等^[5]运用GC-MS-O技术,通过香气稀释因子(Flavor Dilution Factor, FD因子)、重组实验和缺失实验鉴定出牛肉汤中4种关键香气活性成分.O. Lasekan等^[6]运用GC-O技术结

合感官评价发现,2-甲基丁酸甲酯、己酸甲酯等8种化合物对菠萝香气品质的影响最大.J. P. Munafò等^[7]将芒果中香气活性值>8的芳香化合物按照其天然质量浓度重组,成功模拟出芒果的香气.D. Langos等^[8-9]通过分子感官科学方法确定了酒类中的关键香气活性成分,并成功模拟出巴伐利亚小麦啤酒和朗姆酒的整体香气.范彬彬^[10]采用GC-MS-O联用技术分析3种典型菊花精油样品,经缺失实验确定菊花精油中的关键香气物质,通过对菊花香精进行调配,研究其在卷烟加香中的应用效果.目前,鲜见将GC-MS-O技术应用于烟用香精的分析研究,鉴于此,本文拟以烟用香精为研究对象,采用同时蒸馏萃取法(SDE)提取烟用香精的挥发性成分,通过GC-MS-O技术结合香气提取稀释分析(AEDA)筛选鉴定烟用香精的香气活性成分,并通过定量实验计算其香气活性值以获得重要香气活性成分,最后结合重组实验、缺失实验模拟烟用香精的香韵轮廓,确定关键香气活性成分,以期为保持卷烟产品风格和针对性调香提供依据,进而为中式卷烟调香提供新的方法和思路.

1 材料与方法

1.1 材料、试剂和仪器

主要材料与试剂:烟用香精,河南中烟技术中心提供;无水 Na_2SO_4 (分析纯),烟台市双双化工有限公司产; CH_2Cl_2 (色谱纯),山东禹王

和天下新材料有限公司产;食用酒精(纯度 $\geq 95\%$),郑州奥利实业有限公司产。

标准品和内标:苯甲醛、橙花醇,上海斯信生物公司产;月桂烯、 β -大马酮、反式石竹烯、苯甲酸苄酯,西格玛奥德里奇公司产;D-柠檬烯、萜品油烯、乙基麦芽酚、乙酸芳樟酯,梯希爱(上海)化成工业发展有限公司产;苯甲醇、 α -松油醇,上海阿拉丁生化科技股份有限公司产;芳樟醇、乙酸苄酯、4-萜品醇、乙酸松油酯、乙酸橙花酯、石竹素、十四酸乙酯,阿达玛斯试剂有限公司产;乙酸香叶酯,阿法埃莎(中国)化学有限公司产,2,6-二氯甲苯,百灵威科技有限公司产。以上试剂纯度均大于97%。

主要仪器:XR-1000ML型同时蒸馏萃取装置,郑州科技玻璃仪器厂产;DLSB-5/20型低温冷却液循环泵、SHB-III型循环水式多用真空泵、WB-2000型水浴锅、R-1001VN型旋转蒸发仪,郑州长城科工贸有限公司产;HH-S2型数显恒温水浴锅,江苏金怡仪器科技有限公司产;ZDHW型调温电热套,北京中兴伟业仪器有限公司产;7890A-5977B型气相色谱-质谱联用仪,美国Agilent公司产;Sniffer 9000型嗅闻检测仪,瑞士Brechtbühler公司产;MS205DU型精密电子天平(感量0.000 01 g),瑞士梅特勒-托利多公司产。

1.2 实验方法

1.2.1 样品前处理 取烟用香精10 mL于1000 mL圆底烧瓶中,加入300 mL超纯水和50 g无水 Na_2SO_4 ,连接同时蒸馏萃取装置一端,放置于电热套待加热;取100 mL CH_2Cl_2 置于60 °C恒温水浴锅中,连接同时蒸馏萃取装置另一端,两端同时加热;水相回流开始计时,回流2.5 h后停止反应;将100 mL CH_2Cl_2 萃取液加入无水 Na_2SO_4 中,静置3 h,过滤后通过旋转蒸发仪将 CH_2Cl_2 萃取液浓缩至2 mL,取1 mL过微孔滤膜后,待GC-MS检测分析。

1.2.2 GC-MS分析条件确定 GC分析条件:HP-5MS(60 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm)色谱柱;进样口温度为280 °C;载气为He($\geq 99.999\%$);恒流流速为1.0 mL/min;进样口温度为280 °C;升温程序设置初始温度为50 °C,保持2 min,以2 °C/min升至100 °C,保持4 min,以2 °C/min升至170 °C,保持4 min,以2 °C/min升至280 °C,保持0 min。所有待测样品均为不分流进样,进样量均为1.0 μL 。

MS分析条件:传输线温度为280 °C;离子源温度为230 °C;四极杆温度为150 °C;电离方式为电子轰击电离(EI);电离能量为70 eV;溶剂延迟时间为6.0 min;采用全扫描监测,扫描范围为35~500 amu,定量时采用选择离子检测(SIM)扫描。

1.2.3 定性分析 采用NIST14谱库检索,将标准品进行比对,并结合保留指数 $\text{RI}^{[11]}$ 、嗅闻香气特征进行定性分析。

1.2.4 香气活性成分分析 GC分析条件:色谱柱及升温条件同1.2.2中HP-5MS毛细管柱的升温程序,不分流进样,载气(N_2)流速1.8 mL/min,进样量1.0 μL 。样品经进样口解析和GC色谱柱分离后,分别进入MS检测器和嗅闻检测仪,分流比为1:1。

嗅闻检测仪测试条件:接口温度200 °C,加热线温度250 °C, N_2 输出流量15 mL/min。6位嗅闻评价人员在嗅闻端口记录所闻到的香味特征和保留时间。

AEDA条件:将1.2.1中SDE提取物样品用无水乙醇按照 2^n ($n=0,1,2,3$)逐级进行稀释,稀释后的液体依次经GC-O分析,直至6位嗅闻评价人员在嗅闻端口感受不到任何化合物的气味为止。嗅闻评价人员记录不同化合物的香气和最后闻到某香气化合物的稀释倍数,嗅辨结果人数 ≥ 2 认为结果可靠。FD因子为6位嗅闻评价人员嗅闻到每个化合物的最大稀释倍数。

1.2.5 定量分析 对 1.1 中的化合物标准品进行定量分析,用 CH_2Cl_2 将各标准品配制成单标,然后依次配制成 9 个不同质量浓度的混标;以 2,6-二氯甲苯为内标,进行 GC-MS 分析,建立内标标准曲线,计算 SDE 提取物中香味活性成分的含量。

其余香气活性成分采用半定量分析,根据内标物的含量、内标物的相对峰面积与目标物的相对峰面积计算目标物质的含量,公式如下:

$$\rho = \rho_{\text{IS}} \times A/A_{\text{IS}}$$

其中, ρ 为目标物质的含量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$; ρ_{IS} 为内标物的含量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$; A 为目标物质的相对峰面积; A_{IS} 为内标物的相对峰面积。

1.2.6 香气活性值计算 通常,当化合物的香气活性值 ≥ 1 时,认为该化合物对混合物整体香气有贡献,香气活性值越大则贡献度越大.各香气化合物的香气活性值计算公式如下:

$$\text{香气活性值} = \frac{\text{某体系中香气化合物的浓度}}{\text{某香气化合物的香气阈值}}$$

1.2.7 香气重组、缺失实验及关键香气活性成分验证 将 1.2.1 中 CH_2Cl_2 萃取液浓缩至微干,用体积分数为 70 % 的乙醇溶液定容至 10 mL,记为香气原样(Original Aroma, OA)。

将 17 种关键香气成分按照烟用香精中香气活性成分的定量结果,加入体积分数为 70 % 乙醇溶液,定容至 10 mL,记为香气重组模型(Aroma Recombinate, AR)。

对上述模型的感官属性进行评价,感官评价小组采用 10 分制的记录方法对不同香韵的香气强度进行打分(0 分代表无,5 分代表中等,10 分代表最强).以所得各香韵分数绘制香韵轮廓图。

由 10 位经过培训的嗅闻评价人员进行描述性测验,并比较重组液和原液的气味,通过不断修正和改善模型中单体香料的含量,最终得到重组模型。

AEDA 和香气活性值分析是建立在烟用香精经 SDE 基础之上的,故应将重组样品香韵轮廓与烟用香精中的 CH_2Cl_2 萃取物香韵轮廓进行对比.在成功建立重组模型的基础上,按照香韵分类将各化合物逐一去除,对比重组模型判断香气变化,得到烟用香精的关键香气活性成分,最后按照重组模型中化合物的含量,将关键香气活性成分进行重组,得到缺失模型。

将烟用香精样品和缺失模型香精样品以 2/10 000(以烟丝质量计)的比例分别等量注入参比卷烟中,为加香样品组和对照样品组;将两组样品同时置于恒温恒湿($(22 \pm 2)^\circ\text{C}$, $(60 \pm 5)\%$)环境中平衡 48 h 以上,备用。

2 结果与讨论

2.1 烟用香精中挥发性成分定性分析结果

将烟用香精样品经 SDE 提取后进行 GC-MS 联用分析,烟用香精中挥发性成分定性分析结果如表 1 所示。

表 1 烟用香精中挥发性成分定性分析结果

Table 1 Qualitative result of volatile compounds of tobacco flavor

| 序号 | 种类 | 中文名称 | RI(文献值 ^[12] /计算值) | 定性指标 |
|----|----|--------------------------|------------------------------|-----------|
| 1 | | 乙酸苜酯 | 1165/1163 | MS、RI、S、O |
| 2 | | 丁二酸二乙酯 | 1181/1184 | MS、RI |
| 3 | | 乙酸芳樟酯 | 1253/1248 | MS、RI、S、O |
| 4 | | 乙酸松油酯 | 1367/1372 | MS、RI、S、O |
| 5 | | 乙酸橙花酯 | 1365/1366 | MS、RI、S、O |
| 6 | | 乙酸香叶酯 | 1386/1382 | MS、RI、S、O |
| 7 | | 丁酸二甲基苜基原酯 | —/1496 | MS、RI、O |
| 8 | 酯类 | 茉莉酸甲酯 | 1655/1661 | MS、RI、O |
| 9 | | 3-甲酰基-2,4-二羟基-6-甲基-苯甲酸甲酯 | —/1675 | MS、RI |
| 10 | | 苔色酸甲酯 | 1735/1739 | MS、RI |
| 11 | | 苔色酸乙酯 | 1759/1762 | MS、RI |
| 12 | | 苯甲酸苜酯 | 1762/1768 | MS、RI、S |
| 13 | | 十四酸乙酯 | 1793/1796 | MS、RI、S |
| 14 | | 棕榈酸甲酯 | 1928/1931 | MS、RI |
| 15 | | 邻苯二甲酸二丁酯 | 1967/1973 | MS、RI |

表1(续)

| 序号 | 种类 | 中文名称 | RI(文献值 ^[12] /计算值) | 定性指标 |
|----|---------|-----------------------|------------------------------|--------------|
| 16 | | 9-十六碳烯酸乙酯 | 1977/1983 | MS, RI |
| 17 | | 十六酸乙酯 | 1997/1999 | MS, RI |
| 18 | | 肉桂酸苄酯 | —/2118 | MS, RI |
| 19 | 酯类 | 亚油酸乙酯 | 2155/2153 | MS, RI |
| 20 | | 亚麻酸乙酯 | 2163/2169 | MS, RI |
| 21 | | 油酸乙酯 | 2171/2176 | MS, RI |
| 22 | | 十八酸乙酯 | 2197/2199 | MS, RI |
| 23 | | 甲苯 | 773/779 | MS, RI |
| 24 | | 苯乙烯 | 890/896 | MS, RI |
| 25 | | 月桂烯 | 992/998 | MS, RI, S, O |
| 26 | | D-柠檬烯 | —/1021 | MS, RI, S |
| 27 | | 萜品油烯 | 1097/1100 | MS, RI, S, O |
| 28 | | 别罗勒烯 | 1131/1129 | MS, RI, O |
| 29 | 烯 烃类 | 2,6-二甲基-2,4, 6-辛三烯 | 1147/1156 | MS, RI |
| 30 | | α -蒎烯 | 1372/1379 | MS, RI, O |
| 31 | | 反式石竹烯 | 1444/1451 | MS, RI, S, O |
| 32 | | 蛇麻烯 | 1477/1482 | MS, RI, O |
| 33 | | γ -衣兰油烯 | 1485/1489 | MS, RI |
| 34 | | β -甜没药烯 | 1505/1501 | MS, RI, O |
| 35 | | δ -杜松烯 | 1541/1540 | MS, RI, O |
| 36 | | 1,13-十四烷二烯 | —/1692 | MS, RI |
| 37 | | 芳樟醇 | 1106/1112 | MS, RI, S, O |
| 38 | | 苯甲醇 | 1034/1036 | MS, RI, S |
| 39 | 醇类 | 4-萜品醇 | 1175/1178 | MS, RI, S |
| 40 | | α -松油醇 | 1190/1196 | MS, RI, S, O |
| 41 | | 橙花醇 | 1229/1236 | MS, RI, S, O |
| 42 | | L- α -松油醇 | 1526/1532 | MS, RI, O |
| 43 | 酮类 | 乙基麦芽酚 | —/1212 | MS, RI, S, O |
| 44 | | β -大马酮 | 1388/1390 | MS, RI, S, O |
| 45 | | 苯甲醛 | 966/972 | MS, RI, S |
| 46 | 醛类 | 2,4-二甲基-2, 4-庚二烯醛 | 1290/1294 | MS, RI |
| 47 | | 2,4-二羟基-6- 甲基苯甲醛 | —/1578 | MS, RI |
| 48 | | 肉豆蔻酸 | 1759/1764 | MS, RI |
| 49 | 酸类 | 棕榈酸 | 1963/1969 | MS, RI |
| 50 | | 亚油酸 | 2140/2142 | MS, RI |
| 51 | | 亚麻酸 | 2143/2146 | MS, RI |
| 52 | 醚类 | 香叶基乙醚 | —/1319 | MS, RI |
| 53 | 酚类 | 甲氧基橄榄醇 | —/1721 | MS, RI |
| 54 | 杂环 类 | 石竹素 | 1613/1617 | MS, RI, S |

注:“—”表示未搜索到RI文献值;MS表示质谱数据;S表示标准品保留时间;O表示标准品香气特征;RI表示标准品保留指数。

由表1可知,从烟用香精中共鉴定出54种挥发性化合物,其中酯类化合物最多,占化合物总数的41%。乙酸芳樟酯具有清甜花果香,香气优雅,天然存在于薰衣草、香紫苏、酸橙油等精油中,其中在香紫苏油中可达54.3%^[13-14],是玳玳花香精油的重要成分^[15]。乙酸香叶酯具有玫瑰花薰衣草香,带有柑橘和酒香。苔色酸乙酯存在于树苔浸膏中,为苔清香香气的关键成分^[16]。亚油酸乙酯具有温和的脂肪香、果香。

醇类物质也是烟用香精中重要的挥发性成分,共检测到6种,分别是 α -松油醇、芳樟醇、橙花醇、4-萜品醇、L- α -松油醇、苯甲醇。其中, α -松油醇、芳樟醇、橙花醇、4-萜品醇、L- α -松油醇互为同分异构体,分子式均为C₁₀H₁₈O;苯甲醇具有特有的令人愉悦的果香气息,天然存在于甜橙油、依兰油中^[17]。

烟用香精中共检测到2种酮类化合物,分别是乙基麦芽酚和 β -大马酮。其中,乙基麦芽酚具有焦糖样甜香与水果香气,香气浓郁易挥发、留香持久^[18]; β -大马酮香气惬意,具有强烈的玫瑰花香和茶叶、烟草的香气,能够影响烤烟的香气量和香气质^[19]。

烟用香精共检测到13种烯烃类化合物,其中月桂烯、D-柠檬烯、萜品油烯、别罗勒烯、 α -蒎烯、反式石竹烯、蛇麻烯、 γ -依兰油烯、 β -甜没药烯、 δ -杜松烯均是萜烯类化合物,月桂烯、D-柠檬烯、萜品油烯、别罗勒烯、 α -蒎烯是一萜烯类化合物,互为同分异构体,分子式都为C₁₀H₁₆;反式石竹烯、蛇麻烯、 γ -依兰油烯、 β -甜没药烯和 δ -杜松烯都是倍半萜烯类化合物,也都互为同分异构体,分子式都为C₁₅H₂₄。

2.2 烟用香精中香气活性成分鉴定结果

采用SDE法提取烟用香精中的香气成分,结合GC-O分析,通过AEDA的分析方法筛选香气活性成分,结果如表2所示。

表2 烟用香精香气活性成分分析结果

Table 2 Flavor dilution factors of aroma-active compounds in tobacco flavor

| 序号 | 种类 | 名称 | 气味 ^① | FD因子 |
|----|-----|------------------|-----------------|------|
| 1 | 酯类 | 乙酸苜酯 | 花果香,略带甜香 | 16 |
| 2 | | 乙酸芳樟酯 | 清甜花果香 | 64 |
| 3 | | 乙酸松油酯 | 柠檬般清香 | 4 |
| 4 | | 乙酸橙花酯 | 甜的花香 | 64 |
| 5 | | 乙酸香叶酯 | 花香,略带甜香 | 8 |
| 6 | 烯炔类 | 丁酸二甲基苜基原酯 | 轻微的果香 | 1 |
| 7 | | 茉莉酸甲酯 | 花香,甜香 | 2 |
| 8 | | 月桂烯 | 清香,松脂香 | 8 |
| 9 | | 萜品油烯 | 松木香,略带果香 | 16 |
| 10 | | 别罗勒烯 | 轻微类似柑橘的花果香 | 2 |
| 11 | | α -蒎烯 | 轻微的木香、甜香 | 4 |
| 12 | | 反式石竹烯 | 轻微的甜香并带点辛香 | 2 |
| 13 | | 蛇麻烯 | 木辛香 | 2 |
| 14 | | β -甜没药烯 | 木脂香 | 4 |
| 15 | | δ -杜松烯 | 淡淡的药草香 | 4 |
| 16 | 醇类 | 芳樟醇 | 花果香,带甜 | 512 |
| 17 | | α -松油醇 | 水果香,甜香 | 4 |
| 18 | | 橙花醇 | 花香,清甜 | 8 |
| 19 | | L- α -松油醇 | 轻微的清甜,花果香 | 2 |
| 20 | 酮类 | 乙基麦芽酚 | 焦糖香,甜香 | 256 |
| 21 | | β -大马酮 | 蜂蜜甜香,特别浓郁 | 1024 |
| 22 | 未知 | 未知化合物 | 微弱的甜香 | 2 |

注:①为嗅闻评价人员对气味的描述。

由表2可知,本研究共鉴定出22种香气活性成分。由FD因子可知,贡献率较大的香气活性成分为酮类,其中 β -大马酮的FD因子最高(FD因子为1024),其次为乙基麦芽酚(FD因子为256)。其他FD因子>7的香气活性成分依次为芳樟醇(FD因子为512),乙酸芳樟酯、乙酸橙花酯(FD因子为64),萜品油烯、乙酸苜酯(FD因子为16),橙花醇、乙酸香叶酯、月桂烯(FD因子为8)。其余香气活性成分的FD因子较低,说明它们对烟用香精的贡献不大。因此, β -大马酮、芳樟醇、乙基麦芽酚、乙酸芳樟酯、乙酸橙花酯、萜品油烯、乙酸苜酯、橙花醇、乙酸香叶酯、月桂烯可被视为烟用香精的关键

香气活性成分。

2.3 烟用香精中香气活性成分的定量及香气活性值分析

采用内标法对烟用香精样品中香气活性成分的含量进行定量或半定量分析,并对香气活性值进行计算,以补充和支持这些香味活性成分对烟用香精整体香韵的贡献,结果如表3所示。

由表3可知,查阅到香气阈值数据的20种香气活性成分中,香气活性值 ≥ 1 的香气活性成分共有17种,表明它们均对烟用香精的香气有贡献作用。香气活性值 ≥ 40 的香气活性成分有14种,表明它们是烟用香精中的关键风味化合物,其中 β -大马酮的香气活性值最高,其次是乙基麦芽酚、芳樟醇、乙酸芳樟酯、月桂烯。另外,烟用香精中含量最高的是苯甲醇(7 306.48 $\mu\text{g}/\text{mg}$),较高的依次是乙基麦芽酚(2 643.36 $\mu\text{g}/\text{mg}$)、 β -大马酮(954.94 $\mu\text{g}/\text{mg}$)、乙酸芳樟酯(505.49 $\mu\text{g}/\text{mg}$)、芳樟醇(295.13 $\mu\text{g}/\text{mg}$)、 α -松油醇(125.53 $\mu\text{g}/\text{mg}$)、乙酸香叶酯(86.63 $\mu\text{g}/\text{mg}$)、乙酸橙花酯(46.67 $\mu\text{g}/\text{mg}$)。这些物质的香气活性值也较大,对烟用香精的香气贡献较大。其中,苯甲醇呈花香,含量较高,是茉莉花、茶叶等植物中重要的香气成分^[20-21]。

由表3也可知,香气活性值的结果与FD因子的结果较为一致,其中,苯甲醇、D-柠檬烯等香气活性成分在烟用香精中具有较高的香气活性值,但是在GC-O-AEDA中未被嗅闻到,这可能是因为在整体香气贡献中,实际香气组分相互具有协同或拮抗效应,而香气活力值的应用是建立在“食物整体香气特征仅仅是每种香气活性成分香气属性的简单叠加”这一假设之上的^[22]。香气活性值法和AEDA法各具特点,在实际应用中常需将两种方法结合使用^[23]。结合FD因子和香气活性值分析,以FD因子 ≥ 8 、香气活性值 ≥ 40 为判断标准,初步推测烟用香精中关键香气活性成分为苯甲醇、乙

表3 烟用香精重要香气活性成分定量分析结果

Tab 3 Quantitative analysis results of the key aroma-active compounds in tobacco flavor

| 序号 | 化合物名称 | 阈值 ^① /(mg·kg ⁻¹) | 相对含量/(μg·mg ⁻¹) | 香气活性值 | 线性方程 | R ² |
|----|------------------|---|-----------------------------|---------------------|--------------------------|----------------|
| 1 | 苯甲醛 | 0.350 | 15.040 | 42.971 | $y = 1.032 4x - 0.185 7$ | 0.998 8 |
| 2 | 月桂烯 | 0.036 | 26.170 | 726.944 | $y = 0.883 6x - 0.013 6$ | 0.999 9 |
| 3 | D-柠檬烯 | 0.150 | 11.040 | 73.600 | $y = 0.649 3x - 0.089 7$ | 0.999 1 |
| 4 | 苯甲醇 | 20.000 | 7 306.480 | 365.324 | $y = 0.791 1x - 8.186 6$ | 0.999 1 |
| 5 | 萜品油烯 | 0.200 | 4.530 | 22.650 | $y = 0.878 1x + 0.024 7$ | 0.999 5 |
| 6 | 芳樟醇 | 0.006 | 295.130 | 49 188.333 | $y = 0.410 2x + 0.037 5$ | 1.000 0 |
| 7 | 乙酸苜酯 | 0.270 | 1.910 | 7.074 | $y = 0.933 8x - 0.034 2$ | 0.999 4 |
| 8 | α-松油醇 | 1.200 | 125.530 | 104.608 | $y = 0.872 6x + 0.130 3$ | 0.996 8 |
| 9 | 乙基麦芽酚 | 0.010 | 2 643.360 | 2.643×10^5 | $y = 0.673 4x - 2.303 2$ | 0.999 8 |
| 10 | 橙花醇 | 0.680 | 28.400 | 41.765 | $y = 0.751 7x - 0.120 4$ | 0.998 4 |
| 11 | 乙酸芳樟酯 | 0.150 | 505.490 | 3 369.933 | $y = 0.654 3x - 0.254 3$ | 0.999 8 |
| 12 | 乙酸松油酯 | 2.500 | 1.680 | 0.672 | $y = 0.829 1x - 0.003 7$ | 0.998 2 |
| 13 | 乙酸橙花酯 | 2.000 ~ 8.500 | 46.670 | 5.491 ~ 23.335 | $y = 0.844 6x - 0.045 9$ | 0.999 9 |
| 14 | 乙酸香叶酯 | 0.150 ~ 18.000 | 86.630 | 4.812 ~ 577.533 | $y = 0.815 3x - 0.111 7$ | 0.999 9 |
| 15 | β-大马酮 | 0.000 01 | 954.940 | 9.549×10^7 | $y = 0.270 8x - 0.204 7$ | 0.998 0 |
| 16 | 反式石竹烯 | 0.150 | 7.050 | 47.000 | $y = 0.527 4x - 0.008 7$ | 0.999 8 |
| 17 | 石竹素 | 5.500 | 3.570 | 0.649 | $y = 0.435 6x - 0.036 3$ | 0.999 7 |
| 18 | 苯甲酸苜酯 | 0.341 | 28.220 | 82.757 | $y = 1.249 2x - 0.463 4$ | 0.997 2 |
| 19 | 十四酸乙酯 | 4.000 | 1.160 | 0.290 | $y = 0.973 3x - 0.035 5$ | 0.995 7 |
| 20 | 亚麻酸 ^② | 0.005 | 3.440 | 688.000 | — | — |

注:①为水中香气阈值;②为缺少标准品的化合物按照相对峰面积比进行的半定量计算结果。

基麦芽酚、β-大马酮、乙酸芳樟酯、芳樟醇、α-松油醇、乙酸香叶酯、乙酸橙花酯、橙花醇、苯甲酸苜酯、月桂烯、苯甲醛、D-柠檬烯、反式石竹烯、萜品油烯、乙酸苜酯、亚麻酸共 17 种香气活性成分。

2.4 重组实验和缺失实验结果分析

2.4.1 重组实验结果 由图 1 所示烟用香精(OA)与相应重组(AR7)样品的香韵轮廓图可以看出,AR7模型的整体香韵轮廓与OA基本一致,但清(青)香、花香和甜香较OA弱一些,果香持平。感官评价小组对比二者发现:初闻时OA整体香韵表现较AR7协调,更加丰富浓郁,这种差异表现在OA中清香、花香、甜香、果香四者整体协调性比AR7好,给人一种怡人、甜蜜的舒适感,而AR7整体香韵不如OA丰富,花香和甜香的协调性稍差一些;静置 30 ~ 60 s 后,除甜香外,二者整体差异基本消失,整体香韵轮廓基本一致,OA的清香、甜香更持久一些,但是较初闻时已有减弱;放置 3 min 左右,

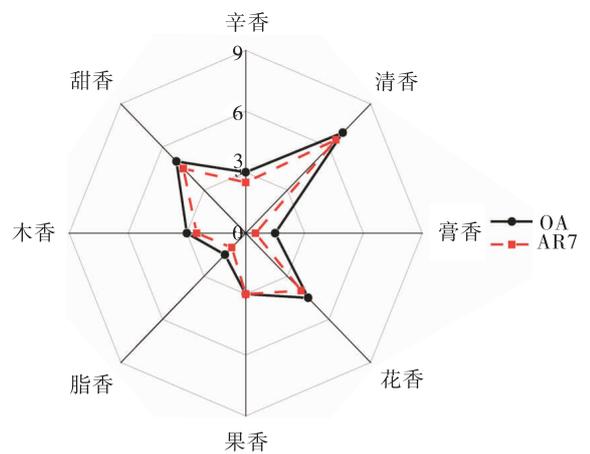


图 1 烟用香精(OA)与相应重组(AR7)样品的香韵轮廓图

Fig. 1 The aroma profile of tobacco flavor (OA) and the corresponding aroma of the reconstructed (AR7) sample

二者整体香韵轮廓基本一致。90%的嗅闻评价人员认为,AR7最接近模型OA,重组成功。

2.4.2 缺失实验结果 基于 2.4.1 中确定的重组模型 AR7 中各化合物的含量进行缺失实

验.按照香韵分类,逐一减少某香韵中的化合物,通过感官评价绘制香韵轮廓图,并与OA香韵轮廓对比后得出:芳樟醇、乙酸橙花酯、橙花醇、乙酸香叶酯、苯甲醇、 β -大马酮、乙基麦芽酚、D-柠檬烯、乙酸芳樟酯、月桂烯10种化合物是OA中的关键香气活性成分,而苯甲酸苄酯、亚麻酸是OA中的非关键香气活性成分.

2.4.3 关键香气活性成分验证 按照重组模型AR7中化合物的含量,将缺失实验得到的10种关键香气活性成分进行重组,得到缺失模型OE9,将OE9与香气原样OA进行感官对比,二者香韵轮廓基本一致.

另外,将1.2.7节的加香样品组与对照样品组分别由13位经过培训的评吸专家组成的评吸委员会进行专业评吸,两组样品在卷烟烟气香气方面评吸结果基本一致.

综上所述,进一步验证了 β -大马酮、芳樟醇、乙基麦芽酚、乙酸芳樟酯、乙酸橙花酯、月桂烯、橙花醇、乙酸香叶酯、D-柠檬烯、苯甲醇10种化合物为烟用香精的关键香气活性成分.

3 结论

本文采用SDE结合GC-MS技术对烟用香精的挥发性成分进行分析,鉴定出54种挥发性化合物,通过GC-O结合AEDA法确定了22种香气活性成分,其中,FD因子 ≥ 8 的香气活性成分有10种.利用内标法对鉴定出的重要香气活性成分进行定量分析,并计算香气活性值,其中,香气活性值 ≥ 40 的香气活性成分有14种.结合FD因子和香气活性值,初步推测有关键香气活性成分17种.通过香气重组与缺失实验,最终确定烟用香精的关键香气活性成分为10种,分别为 β -大马酮、芳樟醇、乙基麦芽酚、乙酸芳樟酯、乙酸橙花酯、月桂烯、橙花醇、乙酸香叶酯、D-柠檬烯、苯甲醇.本文研究结果可为中式卷烟调香提供新的技术和思路,为中式

卷烟配方技术的深入研究提供理论参考.由本研究确定的关键香气活性成分组成的香精在卷烟中的应用还需进一步研究,从而为中式卷烟调香技术的开发提供更深入的指导.

参考文献:

- [1] 谢剑平.烟草香料技术原理与应用[M].北京:化学工业出版社,2009.
- [2] 张晓旭,万宇超,李园园,等.不同提取工艺制备的果干复合香料化学成分与致香效果分析[J].轻工学报,2020,35(4):46.
- [3] BARTSCH J, UHDE E, SALTHAMMER T. Analysis of odour compounds from scented consumer products using gas chromatography-mass spectrometry and gas chromatography-olfactometry[J]. Analytica Chimica Acta, 2016, 904:98.
- [4] AMENDUNI A, BRATTOLI M, DE GENNARO G, et al. Chemical characterization of odor active volatile organic compounds emitted from perfumes by GC/MS-O[J]. Environmental Engineering and Management Journal, 2016, 15(9): 1963.
- [5] TAKAKURA Y, SAKAMOTO T, HIRAI S, et al. Characterization of the key aroma compounds in beef extract using aroma extract dilution analysis[J]. Meat Science, 2014, 97(1):27.
- [6] LASEKAN O, HUSSEIN F K. Classification of different pineapple varieties grown in Malaysia based on volatile fingerprinting and sensory analysis[J]. Chemistry Central Journal, 2018, 12(1):1.
- [7] MUNAFO J P, DIDZBALIS J, SCHNELL R J, et al. Insights into the key aroma compounds in mango (*Mangifera indica* L. 'Haden') fruits by stable isotope dilution quantitation and aroma simulation experiments[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2016, 64(21):4312.
- [8] LANGOS D, GRANVOGL M, SCHIEBERLE P.

- Characterization of the key aroma compounds in two bavarian wheat beers by means of the sensomics approach [J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2013, 61(47):11303.
- [9] FRANITZA L, GRANVOGL M, SCHIEBERLE P. Characterization of the key aroma compounds in two commercial rums by means of the sensomics approach [J]. *J Agric Food Chem*, 2016, 64(3):637.
- [10] 范彬彬. 菊花精油特征香气成分的鉴定及香气模拟研究[D]. 上海:上海应用技术大学, 2016.
- [11] CATES V E, Meloan C E. Separation of sulfones by gas chromatography [J]. *Journal of Chromatography A*, 1963, 11(4):472.
- [12] ADAMS R P. Identification of essential oil components by gas chromatography/mass spectrometry [M]. 4th ed. Illinois: Carol Stream Allured, 2007.
- [13] 沈进. 陈化烟叶致香成分分析及陈化烟香仿制研究[D]. 上海:华东理工大学, 2014.
- [14] 鲁文华, 许松林, 王燕飞. 从香紫苏油中分离提纯芳樟醇和乙酸芳樟酯工艺的研究[J]. *香料香精化妆品*, 2006(5):5.
- [15] 潘一山. 柑桔类果树香料成分的提取[J]. *福建农业科技*, 1991(3):45.
- [16] 朱怀远, 庄亚东, 张映, 等. 分子蒸馏和同时蒸馏萃取法分析树苔浸膏的化学成分[J]. *食品科学*, 2012, 33(10):212.
- [17] 谢剑平. 烟草香原料[M]. 北京:化学工业出版社, 2009.
- [18] 钱东尔. 烟用香料前体的合成及其卷烟加香研究[D]. 南京:东南大学, 2017.
- [19] 肖协忠, 王放, 贺英, 等. 烤烟致香成分与香气质量的相关性分析[J]. *中国烟草科学*, 2008, 29(6):1.
- [20] 游陈娜, 俞诗雯. 茉莉花的香气成分研究进展[J]. *福建茶叶*, 2010, 32(10):20.
- [21] 施梦南. 利用 SDE 改良法对茶叶香气的分析研究[D]. 杭州:浙江大学, 2014.
- [22] 宋焕禄. 分子感官科学[M]. 北京:科学出版社, 2014.
- [23] 庞雪莉, 胡小松, 廖小军, 等. FD-GC-O 和 OAV 方法鉴定哈密瓜香气活性成分研究[J]. *中国食品学报*, 2012, 12(6):174.



楚文娟,田海英,李红涛,等. 标准分评价法在烟梗可用性量化评价中的应用[J]. 轻工学报,2021,36(2):43-48.
CHU W J, TIAN H Y, LI H T, et al. Application of standardized score evaluation method in quantitative evaluation
of tobacco stem usability[J]. Journal of Light Industry, 2021, 36(2):43-48. DOI:10.12187/2021.02.006
中图分类号:TS452.1 文献标识码:A 文章编号:2096-1553(2021)02-0043-06

标准分评价法在烟梗可用性量化评价中的应用

Application of standardized score evaluation method in quantitative evaluation of tobacco stem usability

楚文娟,田海英,李红涛,王鹏飞,于建春,刘博,程向红

CHU Wenjuan, TIAN Haiying, LI Hongtao, WANG Pengfei, YU Jianchun, LIU Bo,
CHENG Xianghong

河南中烟工业有限责任公司 技术中心,河南 郑州 450000

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

关键词:

标准分评价法;烟梗;
可用性;量化评价

Key words:

standardized score
evaluation method;
tobacco stem; usability;
quantitative evaluation

摘要:为实现烟梗配方的数字化设计,以国内6个主要产地(楚雄、南平、郴州、重庆、毕节和平顶山)烤烟的上部烟梗、中部烟梗和下部烟梗共18个样本为研究对象,针对烟梗光泽、填充值、感官品质、单克梗丝的焦油释放量和烟气综合危害性指数5个指标,结合不同档次卷烟对烟梗原料的需求,采用标准分评价法构建烟梗原料可用性量化评价方法.结果表明,将采用标准分评价法优选的烟梗原料制成梗丝,其相关指标与梗丝配方设计目标一致,说明该方法客观、简便,可作为烟梗可用性综合评价的定量方法.

收稿日期:2020-07-25

基金项目:河南中烟工业有限责任公司重点项目(ZW2014051)

作者简介:楚文娟(1983—),女,河南省平顶山市人,河南中烟工业有限责任公司工程师,主要研究方向为烟草化学与卷烟材料.

通信作者:程向红(1977—),男,河南省上蔡县人,河南中烟工业有限责任公司高级工程师,主要研究方向为卷烟产品研发.

Abstract: In order to realize the digital design of tobacco stem formula, 18 samples of upper, middle and lower tobacco stems from 6 main producing areas (Chuxiong, Nanping, Chenzhou, Chongqing, Bijie and Pingdingshan) in China were selected as the research objects. Based on the standardized score comprehensive evaluation, a quantitative evaluation method for usability of tobacco stem raw materials was established from five factors including luster of tobacco stem, filling value, sensory quality, tar release per gram of tobacco stem and comprehensive hazard index of smoke, combined with the demand of different grades of cigarettes for tobacco stem raw materials. The results showed that the tobacco stem raw materials optimized by the standard score evaluation method were made into stem shreds, and the relevant indicators were consistent with the design goals of the stem shred formula, indicating that the method was objective and simple, and it could be used as a quantitative method for comprehensive evaluation of tobacco stem usability.

0 引言

烟草原料的可用性是一个综合概念,指烟草原料对一定时间、地点和特定要求的满足程度^[1]。从工业使用的角度讲,可用性就是工业上常讲的使用价值,既包括烟草原料的品质因素,也包括成本和安全性因素^[2]。烟梗的可用性是由其所制成梗丝的光泽、填充值、感官品质、烟气有害成分释放量等指标共同决定的^[3-4]。这些指标相互独立,其量值标准也不同,很难进行不同指标对烟梗可用性影响程度的比较,即使同一个指标,也难以直观地比较出不同烟梗样本间的差异程度。目前,烟梗配方在选择烟梗等级时,往往只能关注其中一个或两个指标,不能较为直观、全面地评定备选烟梗的可用程度。

统计学方法在烟叶品质及可用性判定方面的应用已较为成熟^[5-8],但这些方法大多建立在烟叶化学成分的基础上,而烟梗的主要成分是细胞壁物质(含量40%左右)^[9],与烟叶的主要化学成分相差较大^[10],因此统计学方法并不适用于烟梗可用性的评价。标准分评价法是用指标的标准分值作为指标计分的一种评价方法,能够消除不同指标量度的差异,准确反映样本在样本群中的位置,并可同时对多种指标进行深入准确地评价。目前,标准分评价法已在教学、社会管理等领域得到广泛推广及应用^[11-12],但在烟草行业中的应用还未见报道。

鉴于此,本文拟将标准分评价法应用于烟梗可用性的量化评价,通过检测所制作梗丝的相关指标对该评价方法进行验证,旨在为实现烟梗配方数字化提供技术支撑。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

材料:烤烟的上部烟梗、中部烟梗和下部烟梗,分别产自楚雄、南平、郴州、重庆、毕节和平顶山。

主要仪器与设备:PROTOS70型卷接机组,常德烟草机械有限责任公司产;ML204型电子分析天平,瑞士Mettler Toledo公司产;RM200A型转盘吸烟机,德国Borgwaldt公司产;Agilent 7890A型气相色谱仪,美国Agilent公司产;New Burghart DD60B型梗丝填充测量仪,德国Kurt Burghart公司产。

1.2 实验方法

1.2.1 标准分评价法原理 标准分是一种由原始分推导出来的相对地位量数,用来说明原始分在所属的那批分值中的相对位置,以 $z = (x - x_{\text{bar}}) / s$ 表示。式中, x 为原始分值, x_{bar} 为原始分的平均分, s 为原始分值的标准差。

1.2.2 标准分值函数的建立和标准分值的计算 标准分理论建立在指标期大分的基础上,原始分值越大,转化后的标准分值也越大。但影响烟梗可用性的各指标,有的量度为“分”,有

的量度则为“值”,这些指标既有期大分值(期望指标分值越大越好),又有期小分值(期望指标分值越小越好)和期间分值(期望指标分值越接近某设定区间越好),因此需在标准分值的基础上作进一步转换,将标准分函数转换为标准分值函数.转换后的标准分值函数类型包括期大分值函数、期小分值函数和期间分值函数,通式分别如下.

期大分值函数:

$$z_1 = (x - x_bar) / s \quad (1)$$

期小分值函数:

$$z_2 = -(x - x_bar) / s \quad (2)$$

期间分值函数:

$$z_3 = \begin{cases} (b - x) / s - z'_bar & x > b \\ -z'_bar & a \leq x \leq b \\ (x - a) / s - z'_bar & x < a \end{cases} \quad (3)$$

式中, z'_bar 为修正前标准分值的平均分, a 、 b 分别为待评指标期望区间的下界点和上界点, z' 为修正前标准分值,且

$$z' = \begin{cases} (b - x) / s & x > b \\ 0 & a \leq x \leq b \\ (x - a) / s & x < a \end{cases}$$

根据每一指标的期望建立标准分值函数,在原始分值的基础上计算各指标的标准分值.

1.2.3 指标及其权重的确定 根据卷烟产品的实际情况,先确定配方烟梗所关注的指标,再根据各指标的相对重要性赋予其相应的权重值,较重要的指标赋予较大的权重值.

1.2.4 综合标准分值的计算 根据各指标的标准分值及权重值,利用加权和法求得综合标准分值,再根据综合标准分值的排序先后,评判待评样本的优劣.第 j 个待评样本的综合标准分值 z_j 为

$$z_j = \sum_i^m z_{ij} p_i (i = 1, 2, \dots, m; j = 1, 2, \dots, n)$$

式中, z_{ij} 为第 j 个待评样本的第 i 个指标的标准

分值, m 为待评指标数, n 为待评样本数, p_i 为第 i 个待评指标的权重值.

1.2.5 待评样本的选取和检测 选取河南中烟工业有限责任公司 2018 年度国内 6 个主要产地烤烟的上部烟梗(B)、中部烟梗(C)和下部烟梗(X)共 18 个样本为研究对象,将各样本制成梗丝后,检测其光泽、填充值、感官品质及每克梗丝的焦油释放量和烟气综合危害性指数 5 个指标的原始分值.

待评样本光泽的原始分值为期大分值,单位记录为分,参照文献[13]的方法对成品卷烟光泽的要求进行打分,满分设定为 10 分.

待评样本填充值的原始分值为实际测量值,参照文献[14]的方法进行检测,单位记录为 cm^3/g .填充值在理论上应为期大分值,但在实际生产中,出于对卷烟烟支物理指标(如硬度、端部落丝、吸阻)稳定性的考虑,企业希望其为某一期间分值.因此,本研究将待评样本填充值设置为期间分值,且设定期间为 7.0 ~ 7.5 cm^3/g .

待评样本感官品质的原始分值为期大分值,单位记录为分,参照文献[15]的方法进行打分.感官品质的原始分值采用单项 5 分制,香气质、香气量、浓度、杂气、刺激性和余味 6 个单项的总分为 30 分.

待评样本每克梗丝的焦油释放量的原始分值为实际测量值和期小分值,单位记录为 mg,可根据现行相应国标进行检测^[16].

待评样本每克梗丝的烟气综合危害性指数 H 为期小分值,其原始分值不具有单位,计算方法^[17]如下.

$$H = \left(\frac{Y_{\text{CO}}}{14.2} + \frac{Y_{\text{NNK}}}{5.5} + \frac{Y_{\text{B[a]P}}}{10.9} + \frac{Y_{\text{CRO}}}{18.6} + \frac{Y_{\text{PHE}}}{17.4} + \frac{Y_{\text{NH}_3}}{8.1} + \frac{Y_{\text{HCN}}}{146.3} \right) \times \frac{10}{7}$$

式中, Y 为卷烟主流烟气有害成分的释放量.

2 结果与讨论

2.1 待评样本 5 个指标的原始分值分析

梗丝指标的原始分值代表其品质和使用价值. 待评样本 5 个指标的原始分值检测结果见表 1. 由表 1 可知, 油润鲜亮的待评样本(楚雄 C、南平 C 和毕节 C)的光泽分值可达 10.00 分, 暗淡的待评样本(郴州 B、郴州 X 和重庆 X)的光泽分值低至 4.00 分, 而光泽分值的大小体现了梗丝的外观品质, 该分值越高, 梗丝的外观品质越好, 反之, 梗丝的外观品质越差. 各待评样本填充值的差异较明显, 其中, 待评样本重庆 X 的填充值最小(为 $5.93 \text{ cm}^3/\text{g}$), 待评样本平顶山 B 的填充值最大(为 $8.88 \text{ cm}^3/\text{g}$). 梗丝填充值与卷烟烟支的耗丝量、燃烧性能等密切相关, 梗丝填充值越高, 卷烟烟支的耗丝量越低、燃烧性能越强、单支卷烟烟支燃吸后的烟气有害成分释放量也越低. 各待评样本感官品质的差异不明显, 其中, 待评样本郴州 X 的感官品质分值最小(为 15.69 分), 待评样本毕节 B 的感官品质分值最大(为 17.16 分), 而梗丝感官品质也是直接影响卷烟感官品质的重要因素, 梗丝感官品质的负面作用越低, 其使用价值越高. 各待评样本的焦油释放量和 H 均有较明显差异, 其中, 待评样本平顶山 B 的每克梗丝的焦油释放量最多(为 11.21 mg), 待评样本南平 C 的每克梗丝的焦油释放量最少(为 9.02 mg), 待评样本楚雄 B 的每克梗丝的 H 最大(为 15.64), 待评样本南平 X 和郴州 X 的每克梗丝的 H 最小(为 11.02), 而梗丝燃吸后产生的有害成分越少, H 越小, 其使用价值越高.

2.2 待评样本 5 个指标的标准分值计算结果分析

按照公式①—③, 将待评样本 5 个指标的原始分值转化为标准分值, 计算结果见表 2. 由表 2 可知, 将待评样本的原始分值转化为标准

表 1 待评样本 5 个指标的原始分值检测结果

Table 1 Test results of the original score of five factors of the sample to be evaluated

| 样本 | 光泽/ 分 | 填充值/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) | 感官 品质/分 | 每克梗丝的焦 油释放量/mg | 每克梗 丝的 H |
|-------|----------|---|------------|-------------------|---------------|
| 楚雄 B | 8.00 | 7.12 | 16.94 | 11.01 | 15.64 |
| 楚雄 C | 10.00 | 6.96 | 16.70 | 9.65 | 14.12 |
| 楚雄 X | 8.00 | 6.68 | 16.03 | 9.12 | 12.02 |
| 南平 B | 6.00 | 7.90 | 17.00 | 9.42 | 12.41 |
| 南平 C | 10.00 | 6.52 | 16.75 | 9.02 | 12.06 |
| 南平 X | 8.00 | 6.45 | 15.91 | 9.36 | 11.02 |
| 郴州 B | 4.00 | 7.79 | 16.86 | 11.02 | 11.96 |
| 郴州 C | 6.00 | 7.35 | 16.07 | 10.78 | 11.84 |
| 郴州 X | 4.00 | 6.56 | 15.69 | 9.26 | 11.02 |
| 重庆 B | 6.00 | 7.32 | 16.29 | 10.98 | 14.35 |
| 重庆 C | 8.00 | 6.43 | 16.17 | 10.03 | 13.91 |
| 重庆 X | 4.00 | 5.93 | 15.84 | 10.32 | 13.89 |
| 毕节 B | 8.00 | 7.91 | 17.16 | 10.06 | 13.01 |
| 毕节 C | 10.00 | 7.80 | 16.86 | 9.45 | 12.90 |
| 毕节 X | 8.00 | 7.16 | 16.30 | 9.28 | 11.92 |
| 平顶山 B | 6.00 | 8.88 | 16.93 | 11.21 | 15.62 |
| 平顶山 C | 8.00 | 7.26 | 16.90 | 10.23 | 13.69 |
| 平顶山 X | 6.00 | 7.02 | 16.68 | 9.83 | 11.14 |
| 平均值 | 7.11 | 7.17 | 16.50 | 10.00 | 12.92 |
| 标准差 | 1.97 | 0.71 | 0.46 | 0.74 | 1.45 |

表 2 待评样本 5 个指标的标准分值计算结果

Table 2 Calculation results of standard scores of five factors of the sample to be evaluated

| 样本 | 光泽/ 分 | 填充值/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) | 感官 品质/分 | 每克梗丝的焦 油释放量/mg | 每克梗 丝的 H |
|-------|----------|---|------------|-------------------|---------------|
| 楚雄 B | 0.45 | 0.49 | 0.93 | -1.37 | -1.87 |
| 楚雄 C | 1.47 | 0.43 | 0.43 | 0.48 | -0.82 |
| 楚雄 X | 0.45 | 0.04 | -1.03 | 1.20 | 0.62 |
| 南平 B | -0.56 | -0.07 | 1.07 | 0.79 | 0.35 |
| 南平 C | 1.47 | -0.19 | 0.54 | 1.33 | 0.59 |
| 南平 X | 0.45 | -0.29 | -1.27 | 0.87 | 1.31 |
| 郴州 B | -1.58 | 0.08 | 0.76 | -1.38 | 0.66 |
| 郴州 C | -0.56 | 0.49 | -0.93 | -1.06 | 0.74 |
| 郴州 X | -1.58 | -0.13 | -1.77 | 1.01 | 1.30 |
| 重庆 B | -0.56 | 0.49 | -0.46 | -1.32 | -0.98 |
| 重庆 C | 0.45 | -0.31 | -0.72 | -0.04 | -0.68 |
| 重庆 X | -1.58 | -1.02 | -1.43 | -0.43 | -0.67 |
| 毕节 B | 0.45 | -0.09 | 1.41 | -0.08 | -0.07 |
| 毕节 C | 1.47 | 0.07 | 0.77 | 0.75 | 0.01 |
| 毕节 X | 0.45 | 0.49 | -0.44 | 0.98 | 0.69 |
| 平顶山 B | -0.56 | -1.45 | 0.92 | -1.64 | -1.86 |
| 平顶山 C | 0.45 | 0.49 | 0.85 | -0.31 | -0.53 |
| 平顶山 X | -0.56 | 0.49 | 0.38 | 0.23 | 1.22 |

分值后,不仅可了解单个梗丝样本某一指标在全体样本中的位置,而且可消除因梗丝不同指标评价量度不同的问题,使不同指标具有可比性,同时也能使不同指标具有可加权性.例如,楚雄 C 梗丝样本在光泽、填充值、感官品质和每克梗丝的焦油释放量方面均表现出较高的可用性;楚雄 X 样本每克梗丝的 H 相对较低,表现出较好的可用性,但其光泽、填充值、感官品质和每克梗丝的焦油释放量方面表现出的可用性均相对较差.因此,若要综合评价某烟梗样本的可用性程度,可根据烟梗样本进入的卷烟价类或对梗丝品质的不同需求,赋予光泽、填充值、感官品质、烟气有害成分释放量等指标相应的权重值,进而得出烟梗综合可用性排序,以提升烟梗配方的数字化设计水平.

2.3 待评样本 5 个指标的权重确定

当同一批烟梗待评样本进入不同价类卷烟烟梗配方时,由于对烟梗各指标的要求不同,所以赋予各指标的权重值不同,进而导致其综合可用性的排名不同.因此,梗丝评价指标及其权重的确定是标准分评价法恰当表述烟梗综合可用性的关键.河南中烟工业有限责任公司针对二类以上卷烟梗丝的要求,赋予其可用性关注的 5 个指标的权重值如下:光泽为 0.20,填充值为 0.10,感官品质为 0.35,每克梗丝的焦油释放量为 0.25,每克梗丝的 H 为 0.10;针对三类卷烟梗丝的要求,赋予其可用性关注的 5 个指标的权重值如下:光泽为 0.35,填充值为 0.35,感官品质为 0.15,每克梗丝的焦油释放量为 0.10,每克梗丝的 H 为 0.05.

2.4 待评样本综合标准分值计算结果分析

待评样本综合标准分值计算结果及可用性排序见表 3.由表 3 可知,河南中烟工业有限责任公司二类以上卷烟烟梗配方中烟梗原料的综合可用性排序前 5 名分别为南平 C、毕节 C、毕节 B、楚雄 C 和南平 B;三类卷烟烟梗配方中烟

表 3 待评样本综合标准分值计算结果及可用性排序
Table 3 Comprehensive standard score calculation results and usability ranking of samples to be evaluated

| 样本 | 综合标准 分值/分 (二类以上) | 可用性 排序 (二类以上) | 综合标准 分值/分 (三类) | 可用性 排序 (三类) |
|-------|------------------------|---------------------|----------------------|-------------------|
| 楚雄 B | -0.06 | 11 | 0.24 | 7 |
| 楚雄 C | 0.52 | 4 | 0.74 | 1 |
| 楚雄 X | 0.10 | 9 | 0.17 | 8 |
| 南平 B | 0.49 | 5 | 0.04 | 10 |
| 南平 C | 0.85 | 1 | 0.69 | 3 |
| 南平 X | -0.04 | 10 | 0.02 | 11 |
| 郴州 B | -0.32 | 13 | -0.52 | 15 |
| 郴州 C | -0.58 | 16 | -0.23 | 13 |
| 郴州 X | -0.57 | 15 | -0.70 | 16 |
| 重庆 B | -0.66 | 17 | -0.27 | 14 |
| 重庆 C | -0.27 | 12 | -0.10 | 12 |
| 重庆 X | -1.09 | 18 | -1.20 | 18 |
| 毕节 B | 0.55 | 3 | 0.33 | 6 |
| 毕节 C | 0.76 | 2 | 0.73 | 2 |
| 毕节 X | 0.30 | 7 | 0.40 | 5 |
| 平顶山 B | -0.53 | 14 | -0.82 | 17 |
| 平顶山 C | 0.31 | 6 | 0.40 | 4 |
| 平顶山 X | 0.25 | 8 | 0.12 | 9 |

梗原料的综合可用性排序前 5 名分别为楚雄 C、毕节 C、南平 C、平顶山 C 和毕节 X.在实际生产使用时,应优先选用综合可用性排序较靠前的烟梗原料.

2.5 验证试验结果

根据标准分评价法的评价结果,再分别根据不同价类卷烟的需求,选择综合可用性排序较前的烟梗原料组成烟梗配方(见表 4),并制作梗丝.

将制作的两种梗丝进行相关指标检测,结果见表 5.由表 5 可知,二类以上梗丝的光泽劣于三类梗丝,但每克梗丝的焦油释放量和 H 均低于三类梗丝,感官品质优于三类梗丝,与烟梗配方的设计目标一致.验证试验结果进一步表明,标准分评价法是一种客观、简便、可作为烟梗综合评价的定量方法,在烟梗可用性综合评价中的应用效果良好.

表4 烟梗配方组成

Table 4 The composition of formula of tobacco stem %

| 烟梗原料 (二类以上) | 质量 分数 | 烟梗原料 (三类) | 质量 分数 |
|----------------|----------|--------------|----------|
| 南平 C | 30 | 楚雄 C | 25 |
| 毕节 C | 20 | 毕节 C | 25 |
| 毕节 B | 20 | 南平 C | 20 |
| 楚雄 C | 15 | 平顶山 C | 15 |
| 南平 B | 15 | 毕节 X | 15 |
| 合计 | 100 | 合计 | 100 |

表5 梗丝相关指标检测结果

Table 5 Test results of the sample to be evaluated

| 样本 | 光泽/ 分 | 填充值/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) | 感官 品质/分 | 每克梗丝 的焦油释 放量/mg | 每克 梗丝 的H |
|--------|----------|---|------------|-----------------------|----------------|
| 二类以上梗丝 | 8.50 | 7.42 | 16.81 | 9.24 | 12.42 |
| 三类梗丝 | 9.40 | 7.21 | 15.90 | 9.61 | 13.14 |

3 结论

本文以国内6个主要产地烤烟的上部烟梗、中部烟梗和下部烟梗样本为研究对象,针对烟梗光泽、填充值、感官品质及单克梗丝的焦油释放量和烟气综合危害性指数5个指标,结合不同档次卷烟对烟梗原料的需求,采用标准分评价法构建了烟梗原料的可用性量化评价方法。结果表明,标准分评价法是一种客观、简便、可作为烟梗可用性综合评价的定量方法,在烟梗可用性综合评价中的应用具有良好的效果。标准分评价法不仅能够准确反映单个梗丝样本某一指标在全体样本中的位置,还能消除因梗丝不同指标评价量度不同的问题,使不同指标具有可比性,同时也能使不同指标具有可加性。标准分评价法对烟梗可用性的评价结果具有较强的针对性,可为实现烟梗配方的数字化设计提供技术支撑。

参考文献:

[1] 唐远驹. 关于烟叶的可用性问题[J]. 中国烟

草科学,2007,28(1):1.

- [2] 朱尊权. 烟叶的可用性与卷烟的安全性[J]. 烟草科技,2000(8):3.
- [3] 程向红,韦凤杰,董顺德,等. 不同部位、产地烤烟梗丝主流烟气有害成分释放量分析[J]. 河南农业大学学报,2015(5):590.
- [4] 宋丽丽,魏涛,杨旭,等. 烟梗结构特征及其热解特性研究[J]. 轻工学报,2020,35(6):27.
- [5] 马京民,刘国顺,时向东,等. 主成分分析和聚类分析在烟叶质量评价中的应用[J]. 烟草科技,2009(7):57.
- [6] 胡钟胜,陈晶波,周兴华,等. 模糊评判与欧氏距离法在烟叶化学成分评价中的应用[J]. 烟草科技,2012(11):33.
- [7] 徐文姗,谭馨,鲁黎明. 基于物元可拓模型的烤烟化学成分协调性研究[J]. 河南农业大学学报,2014,48(5):561.
- [8] 马慧婷,赵铭钦,于海顺,等. 基于模糊综合评判烟叶原料使用类群的初步划分[J]. 中国烟草科学,2015,36(2):1.
- [9] 于建军. 卷烟工艺学[M]. 北京:中国农业出版社,2003:246-247.
- [10] 王月侠,葛善礼,贾涛,等. 烟梗化学组成的分析[J]. 烟草科技,1996(3):16.
- [11] 杨焯. 标准分数在ESSE中的应用[J]. 南京财经大学学报,2009(3):81.
- [12] 黄光扬. 高考标准分数制度及其应用[J]. 中国考试,1996(5):10.
- [13] 国家烟草专卖局. 卷烟 第4部分 感官技术要求:GB 5606.4—2005[S]. 北京:中国标准出版社,2005.
- [14] 国家烟草专卖局. 卷烟 膨胀梗丝填充值的测定:YC/T 163—2003[S]. 北京:中国标准出版社,2003.
- [15] 国家烟草专卖局. 烟草及烟草制品 感官评价方法:YC/T 138—1998[S]. 北京:中国标准出版社,1998.
- [16] 国家烟草专卖局. 卷烟 用常规分析用吸烟机测定总颗粒物 and 焦油:GB/T 19609—2004[S]. 北京:中国标准出版社,2004.
- [17] 谢剑平,刘惠民,朱茂祥,等. 卷烟烟气危害性指数研究[J]. 烟草科技,2009(2):5.



李朝荣,张燕,黄治,等. 细支卷烟辅材参数对主流烟气苯并[a]芘释放量的影响效应[J]. 轻工学报,2021, 36(2):49-54.

LI Z R, ZHANG Y, HUANG Z, et al. Effects of slim cigarette auxiliary material parameters on benzo[a]pyrene delivery in cigarette mainstream smoke[J]. Journal of Light Industry, 2021, 36(2):49-54. DOI:10.12187/2021.02.007

中图分类号:TS41⁺1 文献标识码:A 文章编号:2096-1553(2021)02-0049-06

细支卷烟辅材参数 对主流烟气苯并[a]芘释放量的影响效应

Effects of slim cigarette auxiliary material parameters on benzo[a]pyrene delivery in cigarette mainstream smoke

李朝荣¹,张燕²,黄治¹,王毅¹,齐延鹏¹,陶文生¹,陈昆燕¹,
汪长国¹

LI Zhaorong¹,ZHANG Yan²,HUANG Zhi¹,WANG Yi¹,QI Yanpeng¹,
TAO Wensheng¹,CHEN Kunyan¹,WANG Changguo¹

1. 重庆中烟工业有限责任公司 技术中心,重庆 400060;

2. 云南省烟草质量监督检测站,云南 昆明 650106

1. Technology Center, China Tobacco Chongqing Industrial Co., Ltd., Chongqing 400060, China;

2. Tobacco Quality Supervision and Inspection Station in Yunnan Provincial, Kunming 650106, China

摘要:为考查细支卷烟辅材参数对主流烟气苯并[a]芘(B[a]P)释放量的影响效应,运用均匀设计方法进行试验方案的设计,采用逐步回归法建立B[a]P释放量与卷烟纸透气度(X_1)、接装纸透气度(X_2)、成型纸透气度(X_3)、滤嘴丝束规格(X_4) 4种不同辅材参数的回归方程,并对优化后的辅材参数进行了验证,结果表明:4种辅材对B[a]P释放量影响的大小顺序为 $X_3 > X_4 > X_2 > X_1$,且各因素均与B[a]P释放量呈负效应;各因素或因素的交互对目标值影响的大小顺序为 $X_2X_3 > X_1X_4 > X_3^2 > X_4$,其中 X_3^2 、 X_4 与B[a]P释放量呈正相关, X_2X_3 、 X_1X_4 与B[a]P释放量呈负相关;B[a]P释放量较低的辅材参数组合为卷烟纸透气度100 CU,接装纸透气度800 CU,成型纸透气度26 000 CU,滤嘴丝束规格6.0Y/17 000,预测值与试验组的最低值相比,B[a]P释放量降低了39.30%。

关键词:

细支卷烟;辅材参数;
均匀设计;苯并[a]芘

Key words:

slim cigarette;
auxiliary material factor;
uniform design;
benzo[a]pyrene

收稿日期:2020-07-09

作者简介:李朝荣(1976—),男,陕西省富平县人,重庆中烟工业有限责任公司工程师,主要研究方向为卷烟产品设计和烟草化学分析。

通信作者:汪长国(1977—),男,安徽省宿松县人,重庆中烟工业有限责任公司研究员,主要研究方向为烟草、烟气化学和生物技术应用。

Abstract: In order to explore the effects of slim cigarette material parameters on benzo[a]pyrene (B[a]P) delivery in mainstream smoke, the uniform design method was used to design the test plan, and the stepwise regression method was used to establish the regression equations between the release of B[a]P and slim cigarette auxiliary material factors, including cigarette paper permeability (X_1), tipping paper permeability (X_2), plug wrapper permeability (X_3), tow specification in the filter (X_4). The optimized auxiliary material parameters were verified. The results showed that the sequence of every factor on the B[a]P yield was $X_3 > X_4 > X_2 > X_1$, and all the factors had negative effects on the release of B[a]P. The order of the influence of each factor or interaction of factors on the target value was as follows: $X_2X_3 > X_1X_4 > X_3^2 > X_4$, the positive correlation with the delivery of B[a]P were X_3^2 and X_4 , and the negative correlation with the delivery of B[a]P were X_2X_3 and X_1X_4 . The optimized auxiliary material combination for low B[a]P delivery were 100 CU (X_1), 800 CU (X_2), 26 000 CU (X_3), 6.0Y/17 000 (X_4). Compared with the lowest B[a]P in the experimental group, the predictive value of the B[a]P delivery in mainstream smoke of slim cigarette decreased by 39.3%.

0 引言

与普通卷烟相比,细支卷烟具有节约资源、低害低焦等优势。近年来,烟草行业坚持把发展细支卷烟作为降焦减害、节能环保和降本增效的重要方向,细支卷烟产销量、销售结构、税利水平都实现了较快增长^[1],国内各大卷烟品牌也都推出了自己的细支卷烟产品。苯并[a]芘(B[a]P)释放量是卷烟危害性评价指数中的重要参数^[2],一直是研究者关注的焦点,但相关研究主要集中在传统卷烟上。目前关于细支卷烟的研究主要集中在细支卷烟的烟机改造^[3-5]、制丝工艺对细支卷烟质量稳定性和烟气常规成分的影响^[6-7]、卷烟纸参数和滤嘴参数对细支卷烟烟气常规成分释放量的影响^[8-10],而有关细支卷烟辅材参数对主流烟气释放量影响的研究甚少,特别是对细支卷烟主流烟气 B[a]P 释放量的影响尚未检索到相关文献。鉴于此,本文拟运用数理统计方法,基于实际应用,研究卷烟纸、接装纸、成型纸及滤嘴丝束规格参数组配对细支卷烟主流烟气 B[a]P 释放量的影响,旨在科学搭配细支卷烟材料,从而为降低细支卷烟 B[a]P 释放量提供参考。

1 材料与与方法

1.1 材料、试剂与仪器

1.1.1 主要材料 卷烟纸、接装纸、成型纸、滤嘴丝束、某牌号烤烟型叶组配方烟丝,均由重庆中烟工业有限责任公司提供。

1.1.2 主要试剂 甲醇(HPLC级),美国 Thermo Fisher Scientific 公司产;环己烷(HPLC级),北京迪马科技有限公司产;B[a]P、D12-B[a]P,纯度均 $\geq 98\%$,美国 Accustandard 公司产。

1.1.3 主要仪器 200A型吸烟机,德国 Borgwaldt 公司产;7890B GC/5977 质谱检测器,美国 Agilent 公司产;DELTA D200H 型超声波发生器,台湾台达公司产;V-805/R-205 型真空旋转蒸发仪,瑞士 Büchi 公司产。

1.2 实验方法

1.2.1 辅材参数的选择 通过调研重点规格卷烟所用辅材的应用情况,结合前期项目组研究成果^[11],以 B[a]P 释放量为指标,选取不同卷烟纸透气度 X_1 (50 CU、60 CU、70 CU、80 CU、100 CU)、接装纸透气度 X_2 (200 CU、400 CU、600 CU、800 CU、1000 CU)、成型纸透气度 X_3 (6000 CU、10 000 CU、16 000 CU、20 000 CU、26 000 CU) 和滤嘴丝束规格 X_4 (8.0Y/15 000、7.5Y/16 000、6.0Y/17 000) 为主要因素,进行

均匀试验设计.

1.2.2 试验设计与样品卷制 采用均匀设计方法^[12-13]设计试验组配方案,为消除不同量纲和数量级带来的影响,对各个因素水平进行极差归一化处理^[14],所得试验组配详见前期项目组的研究结果^[11],每组进行3次重复试验.按照试验设计组配方案,以某牌号烤烟型叶组配方烟丝卷制样品卷烟,除试验组配方案中所涉及的因素外,配方烟丝和其他参数均一致.

1.2.3 B[a]P 释放量检测 依据《卷烟 烟气总粒相物中苯并[a]芘的测定》(GB/T 21130—2007)^[15]对样品卷烟主流烟气 B[a]P 释放量进行检测.

1.2.4 数据处理与分析 以 X_1 — X_4 为自变量,以 B[a]P 释放量为因变量,利用 SPSS 和 DPS 软件,采用二次多项式回归方法建立回归方程,并进行检验;运用因子主效应分析法^[16]计算各因子的贡献率;以其他因子取中水平(0.5)为例,分别进行细支卷烟辅材参数对 B[a]P 释放量的单因子效应、边际效应及双因子效应分析^[16];基于生产实际参数,采用极值寻优法和综合平衡法^[16-20],获得 B[a]P 释放量较低的细支卷烟辅材参数组合.

2 结果与分析

2.1 试验结果的数据统计

按照文献[11]试验组合获得卷烟样品,检测其主流烟气 B[a]P 释放量,统计结果为平均值 5.89 ng/支、最小值 5.14 ng/支、最大值 6.79 ng/支、标准差 0.68 ng/支、变异系数 11.52%、偏度系数 0.13、峰度系数 -0.23. 偏度系数稍大于零,表示为正偏峰,峰度系数略小于零,表示为平阔峰,说明数据略显分散;变异系数、标准差都较小,偏度系数、峰度系数都接近于零,说明样品基本符合正态分布特征,可作为整体进行分析.

2.2 模型构建及效应分析

2.2.1 回归分析模型 采用 1.2.4 的方法得到的模型为

$$Y = 6.959 + 0.296X_4 + 0.451X_3^2 - 2.014X_1X_4 - 4.083X_2X_3$$

该回归方程的决定系数 $R^2 = 0.9999$,表明模型拟合度好,解释能力强;进行模型各自变量系数 T 检验, $P = 0.003 < 0.01$,说明模型各自变量系数达到极显著水平;进行模型 F 检验, $F = 56.394 > F_{0.05}(4, 1) = 224.58$,说明模型达到显著水平,具有统计学意义;对模型的残差进行独立性检验, Durbin-Watson 统计量 $d = 2.12$,说明残差无自相关.表 1 是目标值的标准回归系数.由表 1 可知,各因子或因子的交互对目标值的影响的大小顺序为 $X_2X_3 > X_1X_4 > X_3^2 > X_4, X_3^2, X_4$ 与 B[a]P 释放量呈正相关, X_2X_3, X_1X_4 与 B[a]P 释放量呈负相关.

2.2.2 因子主效应分析 采用因子主效应分析法计算各因子对因变量的贡献率,该贡献率表征了在试验范围内各因子的贡献大小.经统计得到 X_1 的贡献率为 0.496、 X_2 的贡献率为 0.498、 X_3 的贡献率为 1.488、 X_4 的贡献率为 1.465.其中, X_3 对细支卷烟主流烟气 B[a]P 释放量影响最大,这与文献[16]的结论不同,究其原因可能在于烟支圆周变小后,成型纸透气度与接装纸透气度的匹配不同.因此,在辅材搭配时应关注成型纸透气度与接装纸透气度的匹配关系.

2.2.3 单因子效应分析 为探讨单因素对 B[a]P 释放量的影响规律,在其他因素分别取

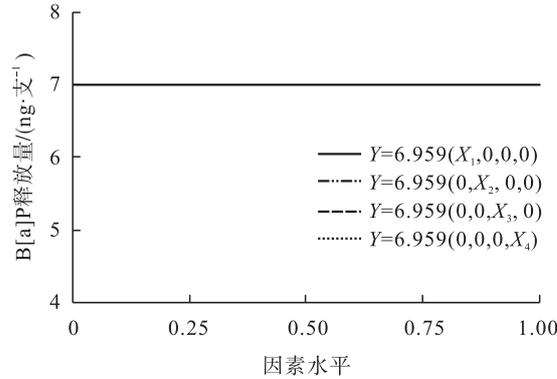
表 1 目标值的标准回归系数

Table 1 Standard regression coefficient of target value

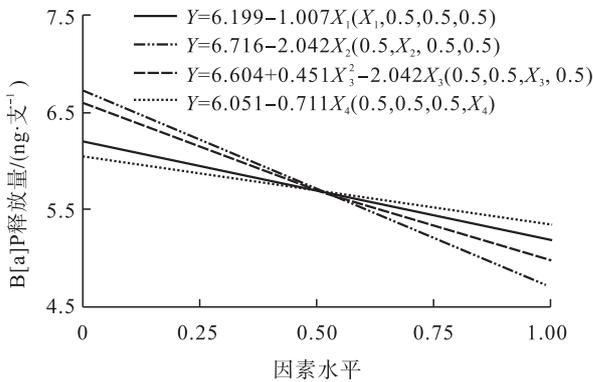
| 因素 | 标准回归系数 |
|----------|----------|
| X_4 | 0.198 6 |
| X_3^2 | 0.245 0 |
| X_1X_4 | -0.755 0 |
| X_2X_3 | -0.805 5 |

低水平(0)、中水平(0.5)、高水平(1.0)时,根据回归方程,进行B[a]P释放量的单因子效应分析,结果如图1所示.由图1a)可知, X_1 、 X_2 、 X_3 和 X_4 取不同水平时,B[a]P释放量均为恒定值,表明B[a]P的释放量不随 X_1 、 X_2 、 X_3 和 X_4 的水平变化而变化.由图1b)可知, X_1 、 X_2 、 X_4

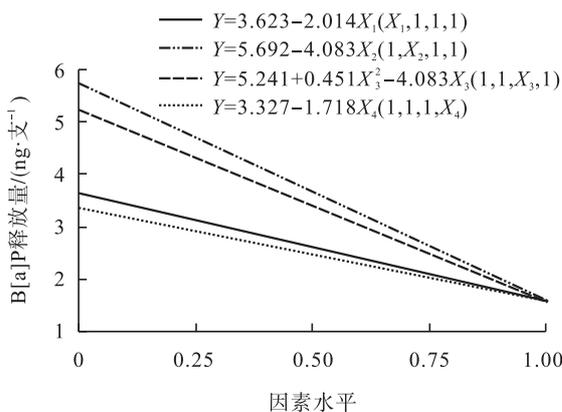
与B[a]P释放量呈负线性相关关系;在试验参数设定范围内, X_3 与B[a]P释放量存在非线性关系,且当 $X_3 = 2.26$ 时出现拐点,当 $0 \leq X_3 \leq 1.0$ 时,B[a]P的释放量随着 X_3 的增加而减少.从图1c)可知, X_1 、 X_2 、 X_4 与B[a]P释放量呈负线性相关关系;在试验参数设定范围内, X_3 与细支卷烟主流烟气中B[a]P的释放量存在非线性关系,且当 $X_3 = 4.53$ 时出现拐点,当 $0 \leq X_3 \leq 1.0$ 时,B[a]P的释放量随着 X_3 的增加而减少,与其他因素取中水平时相同.



a) 其他因素取低水平



b) 其他因素取中水平



c) 其他因素取高水平

图1 单因素对B[a]P释放量的影响

Fig. 1 Effect of single factor on B[a]P delivery

2.2.4 边际效应分析 通过对回归方程中各因素求偏导,可以得到各因素对细支卷烟主流烟气中B[a]P释放量的影响速率.以其他因素取中水平(0.5)为例,各因素B[a]P释放量的边际效应如表2所示.由表2可知,在试验参数设定范围内, X_1 、 X_2 、 X_4 与B[a]P释放量呈负效应,且不随其水平变化而变化; X_3 的影响速率也与B[a]P释放量呈负效应,影响速率绝对值随其水平的增加而减小.

2.2.5 双因子效应分析 对前述试验结果进行两两因素的交互作用分析,可能存在交互作用的因素有 X_1 和 X_2 、 X_1 和 X_3 、 X_1 和 X_4 、 X_2 和 X_3 、 X_2 和 X_4 、 X_3 和 X_4 .由回归方程可知,交互作用明显的因素有 X_1 和 X_4 、 X_2 和 X_3 .以其他因素取中水平(0.5)为例,采用等高线分析法,探讨两组因素交互作用对B[a]P释放量的影响效应,结果如图2所示.由图2可知, X_1 与 X_4 、 X_2 与 X_3 的交互作用均表现为:两因素的水平值愈小,交互作用愈弱;两因素的水平值愈大,交互作用愈强;两因素水平值较小(接近低水平时)

表2 B[a]P释放量的边际效应

Table 2 Edge effect of B[a]P delivery

| 因子 | 偏导分析结果 | 边际效应关系式 |
|-------|---|--|
| X_1 | $\partial Y/\partial X_1 = -2.014X_4$ | $\partial Y/\partial X_1 = -1.007$ |
| X_2 | $\partial Y/\partial X_2 = -4.083X_3$ | $\partial Y/\partial X_2 = -2.042$ |
| X_3 | $\partial Y/\partial X_3 = 0.902X_3 - 4.083X_2$ | $\partial Y/\partial X_3 = 0.902X_3 - 2.042$ |
| X_4 | $\partial Y/\partial X_4 = 0.296 - 2.014X_1$ | $\partial Y/\partial X_4 = -0.711$ |

时,不利于 B[a]P 释放量的降低;两因素水平值取较高水平时,任一因素水平值的增加均有利于 B[a]P 释放量的降低.

2.3 参数优化结果与验证

2.3.1 参数优化

由因子主效应、单因子效应和边际效应分析得知,各因素与 B[a]P 释放量均为负相关;而双因子效应分析表明,存在两两因素间的交互效应.因此,需要对参数组合进行寻优,优化出有利于细支卷烟主流烟气 B[a]P 释放量降低的卷烟辅料参数组合.

根据已建立的数学模型,在各因素的变化范围内($0 < r < 1$),通过极值寻优法和综合平衡法,对主流烟气 B[a]P 释放量的二次模型进行求解,得到 B[a]P 释放量较低的辅材参数组合,即当 $X_1 = 1.00$, $X_2 = 0.75$, $X_3 = 1.00$, $X_4 = 1.00$ 时,主流烟气中 B[a]P 释放量较小.利用反归一化进行转换,获得优化后的辅料参数组合为:卷烟纸透气度 100 CU,接装纸透气度 800 CU,成型纸透气度 26 000 CU,滤嘴丝束规格 6.0Y/17 000.

2.3.2 试验验证

依据前述参数优化组合进行 3 次验证试验,测定的细支卷烟样品主流烟气 B[a]P 释放量分别为 2.99 ng/支、3.15 ng/支、3.22 ng/支,平均值为 3.12 ng/支.将优化

参数代入回归方程,可得主流烟气 B[a]P 释放量预测值为 2.63 ng/支,与验证样品检测平均值的相对偏差为 8.52%,相对偏差小于 10%,与模型预测值有较好的一致性,与试验组的 B[a]P 释放量最低值相比,降幅达 39.30%.

3 结论

本文通过多种数据分析方法研究了卷烟纸透气度(X_1)、接装纸透气度(X_2)、成型纸透气度(X_3)、滤嘴丝束规格(X_4)对细支卷烟主流烟气 B[a]P 释放量的影响.结果表明,在试验范围内, X_3 对 B[a]P 释放量的影响最大,其次依序分别是 X_4 、 X_2 和 X_1 ,各因素均与主流烟气 B[a]P 释放量呈负效应; X_1 与 X_4 、 X_2 与 X_3 有强的交互作用,各因素或因素的交互对目标值的影响大小依次为 X_2X_3 、 X_1X_4 、 X_3^2 及 X_4 ,其中, X_3^2 、 X_4 与 B[a]P 释放量呈正相关, X_2X_3 、 X_1X_4 与 B[a]P 释放量呈负相关;B[a]P 释放量较低的辅材参数组合为卷烟纸透气度 100 CU,接装纸透气度 800 CU,成型纸透气度 26 000 CU,滤嘴丝束规格 6.0Y/17 000,预测值与试验组的最低值相比,细支卷烟主流烟气 B[a]P 释放量降低了 39.30%.上述结论是基于某一配方烟丝获得的,是否适用于试验范围以外的情况还

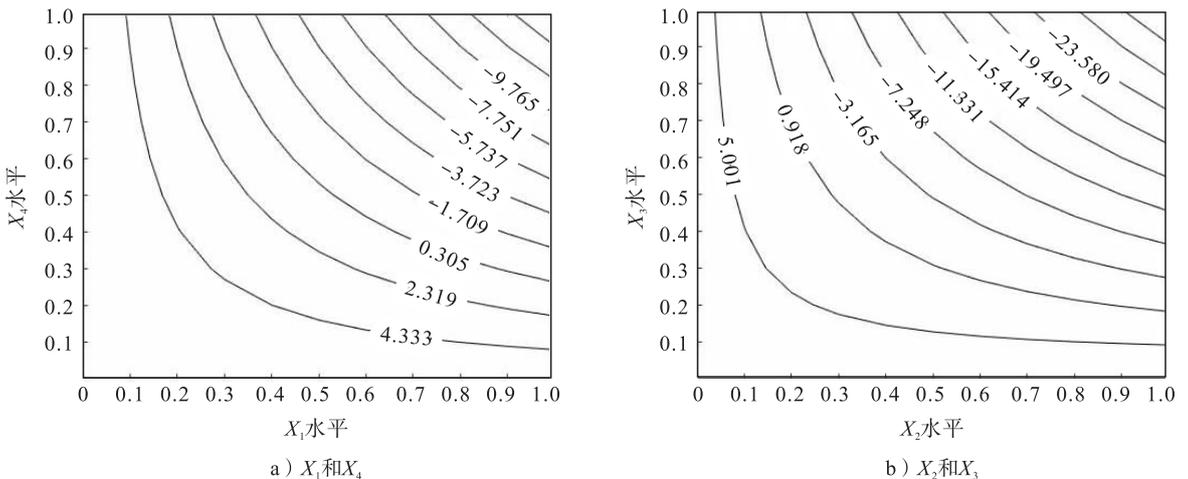


图 2 双因素交互作用

Fig.2 Two factor interaction

有待验证,而对于不同配方烟丝还需深入研究.

参考文献:

- [1] 韩彦东. 关于细支烟发展的分析和思考[J]. 中国烟草,2018(19):48.
- [2] 谢剑平. 卷烟危害性评价原理与方法[M]. 北京:化学工业出版社,2009:290.
- [3] 李钊. 提高细支烟在 PASSIM 机型改造后的可靠性[J]. 机械工程师,2014(9):222.
- [4] 刘小苏,文胜辉,冯雄裕,等. 一种新型 GDX2 细支烟异型包装机六号轮模盒:201520524458. 7[P]. 2015-12-16.
- [5] 杨旭,韩忠华. 一种用于细支烟卷烟机的重量控制系统[J]. 电脑知识与技术,2018,36(14):235.
- [6] 田忠,陈闯,许宗保,等. 制丝关键工序对细支卷烟燃烧温度及主流烟气成分的影响[J]. 中国烟草学报,2015,21(6):19.
- [7] 廖晓祥,赵云川,邹泉,等. 梗丝形态对细支卷烟品质稳定性的影响[J]. 烟草科技,2016,49(10):74.
- [8] 董艳娟,田海英,高明奇,等. 卷烟纸参数对细支卷烟烟气常规成分释放量的影响[J]. 烟草科技,2018,51(6):51.
- [9] 李海锋,杨皓,宣润泉,等. 卷烟纸特性对细支烟主流烟气指标的影响[J]. 中国造纸,2017,36(6):38.
- [10] 楚文娟,田海英,冯晓民,等. 滤嘴参数对细支烟主流烟气中 5 种关键烤甜香释放量的影响[J]. 烟草科技,2018,51(6):51.
- [11] 吴金凤,戴亚,庄亚东,等. 卷烟材料参数对细支卷烟主流烟气氢氰酸释放量的影响[J]. 西南大学学报(自然科学版),2020,48(1):37.
- [12] 方开泰,刘民千,周永道. 试验设计与建模[M]. 北京:高等教育出版社,2011:148-200.
- [13] 曹慧荣,李莉. 均匀设计表的 MATLAB 实现[J]. 统计与决策,2008(6):144.
- [14] 刘慧敏,王宏强,黎湘. 基于 RPROP 算法目标识别的数据归一化研究[J]. 现代雷达,2009,31(5):55.
- [15] 国家烟草专卖局. 卷烟 烟气总粒相物中苯并[a]芘的测定:GB/T 21130—2007 [S]. 北京:中国标准出版社,2007.
- [16] 谭兰兰,汪长国,冯广林,等. 不同材料组合对卷烟主流烟气中苯并[a]芘释放量的影响[J]. 烟草科技,2015,48(3):33.
- [17] 包和平,刘士彪,王晓波,等. N、P、K 三要素对水稻产量的效应分析[J]. 吉林农业大学学报,2001,23(2):5.
- [18] 周学政,汪长国,戴亚,等. 综合平衡法在滚筒管板烘丝机工艺参数优化中的作用[J]. 烟草科技,2009(4):18.
- [19] 杨铎. 基于 Gauss-Newton 法的空间管形拟合算法的研究[J]. 大连大学学报,2014,5(3):19.
- [20] 韩敏,王亚楠. 求解非线性回归问题的 Newton 算法[J]. 计算机学报,2010,33(5):841.



孙淑敏,闫培琦,侯一航,等. 含 S 缺陷 MoS_2 的合成及其电化学析氢反应性能研究[J]. 轻工学报,2021,36(2):55-63.

SUN S M, YAN Y Q, HOU Y H, et al. Band structure regulation of sulfur-vacancy MoS_2 and its electrochemical hydrogen evolution performance[J]. Journal of Light Industry, 2021, 36(2):55-63. DOI:10.12187/2021.02.008

中图分类号:O631.1 文献标识码:A 文章编号:2096-1553(2021)02-0055-09

含 S 缺陷 MoS_2 的合成及其 电化学析氢反应性能研究

Study on synthesis of sulfur-vacancy MoS_2 and its electrochemical hydrogen evolution reaction performance

孙淑敏,闫培琦,侯一航,周超,王培远

SUN Shumin, YAN Yuqi, HOU Yihang, ZHOU Chao, WANG Peiyuan

郑州轻工业大学 材料与化学工程学院, 河南 郑州 450001

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

关键词:

MoS_2 ; S 缺陷; 电化学析氢反应; 乙醇溶剂热处理法

Key words:

MoS_2 ; sulfur-vacancy; electrochemical hydrogen evolution reaction; ethanol solvothermal treatment method

摘要:以四硫代钼酸铵和水合肼为原料,通过简单的水热合成与乙醇溶剂热处理相结合的方法制备含 S 缺陷的 MoS_2 ,考查其电化学析氢反应(HER)性能,并利用第一性原理密度泛函理论对其电化学性能进行理论计算,结果表明:S 缺陷对 MoS_2 的 HER 性能具有显著影响,经乙醇溶剂热处理 24 h 所得样品 Eth24h- MoS_2 的 Tafel 斜率约为 69 mV/dec,达到 10 mA/cm² 电流密度时其过电位为 237 mV,相比原始 MoS_2 均有较大幅度的降低,且具有良好的电化学稳定性;随着 S 缺陷密度的增加, MoS_2 的带隙逐渐降低,其导电性改善,缺陷位置和非缺陷位置的 H 吸附自由能 ΔG_{H} 均随之迅速降低,且 H 吸附位点距离 S 缺陷位置越近, ΔG_{H} 越小。

收稿日期:2020-05-12

基金项目:国家自然科学基金项目(21301159)

作者简介:孙淑敏(1980—),女,河南省封丘县人,郑州轻工业大学副教授,博士,主要研究方向为电化学功能材料。

通信作者:王培远(1979—),男,河南省南乐县人,郑州轻工业大学副教授,博士,主要研究方向为功能复合材料。

Abstract: Using ammonium tetrathiomolybdate and hydrazine hydrate as raw materials, the sulfur-vacancy containing MoS₂ was synthesized by simple hydrothermal synthesis combined with subsequent ethanol solvothermal treatment, and its hydrogen evolution reaction (HER) performance was investigated. The electrochemical performance was calculated by first principle density functional theory. The results showed that sulfur-vacancy had obvious effect on HER performance of MoS₂. The Tafel slope of the sample Eth24h-MoS₂ obtained by ethanol solvothermal treatment for 24 h was 69 mV/dec and the overpotential was 237 mV at current density of 10 mA/cm², which was significantly lower than that of the original MoS₂, and had good electrochemical stability. With the increase of sulfur-vacancy density, the band gap of MoS₂ decreased and its conductivity improved. The hydrogen adsorption free energy ΔG_{H} of sulfur-vacancy position and sulfur-vacancy free position decreased rapidly. The closer the hydrogen adsorption site was to the sulfur-vacancy position, the smaller the ΔG_{H} value was.

0 引言

MoS₂ 因成本较低、元素分布丰富且具有良好的稳定性^[1], 成为很有前景的铂(Pt)等贵金属电化学析氢反应(HER)催化剂的替代物. 关于 MoS₂ 在 HER 领域的应用, 业界已经进行了多方面的研究, 其中, 优化构成 MoS₂ 体相的主要组成部分 MoS₂ 惰性基面的有效边缘位置备受关注^[2-3]. 上述研究侧重于制备纳米结构的 MoS₂, 以最大限度地暴露边缘位点, 例如纳米颗粒^[3]、垂直纳米薄片^[4]、纳米线^[5]、富含缺陷的薄膜^[6]或微孔薄膜^[7]. 另外, 有学者致力于通过掺杂的方式改进 MoS₂ 原有的电催化惰性^[8-9], 以及使 MoS₂ 稳定的 2H 相转变为亚稳态 1T 相^[10-11]. 除此以外, 很少有学者直接针对 MoS₂ 惰性基面进行研究. 为了充分利用稳定存在的 2H-MoS₂ 材料, 仍然需要探索激活 MoS₂ 基面的方法.

H. Li 等^[12]通过第一性原理密度泛函理论(First Principle Density Functional Theory, DFT)计算和氩(Ar)等离子体处理实验, 证明了可以通过直接在常见的 2H-MoS₂ 基面产生 S 缺陷, 进而产生活性位点以提高 MoS₂ 的 HER 性能; 其内在活性可以通过微调 S 缺陷浓度和 MoS₂ 的弹性拉伸应变进行优化; 在 S 缺陷位置, 未配位的 Mo 原子在基面上暴露出来, 使这些局部

区域的电子态发生了变化, 产生的间隙也为与 H 原子的结合提供了有利条件. J. Y. Zhang 等^[13]通过实验和 DFT 计算证实了 S 缺陷对与 MoS₂ 类似的 CoS₂ 的 HER 性能有一定的提升作用, 材料的氢吸附自由能 ΔG_{H} 从 0.40 eV 降至 0.16 eV, 过电位和塔菲尔(Tafel)斜率也有所降低. 目前, MoS₂ 基面中的 S 缺陷主要通过控制使用 Ar 等离子体和 H₂ 退火的方式产生^[14], 但 Ar 等离子体的方向性使这种方法仅对平面 MoS₂ 薄膜有效^[15]. 因此, 为了拓宽 MoS₂ 催化剂的应用领域, 亟需开发一种可以使任何形态的 MoS₂ 产生 S 缺陷, 从而增强其 HER 性能简单、通用的手段.

基于此, 本文拟通过简单的水热合成法与乙醇溶剂热处理法制备含 S 缺陷的 MoS₂, 研究其 HER 性能, 并利用 DFT 对其电化学性能进行理论计算, 以期高性能 HER 非贵金属催化剂的开发提供新思路.

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

主要试剂: 四硫代钼酸铵((NH₄)₂MoS₄) (分析纯), 北京百灵威科技有限公司产; 水合肼(N₂H₄·H₂O) (分析纯), 国药集团化学试剂有限公司产; 无水乙醇(分析纯), 天津市风船化学试剂科技有限公司产; 浓硫酸(H₂SO₄) (分

析纯),开封市芳晶化学试剂有限公司产。

主要仪器: D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD),德国 Bruker 公司产; ESCALab 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪(XPS),美国热电公司产; JSM-6490LV 型扫描电子显微镜(SEM),日本电子公司产; CHI660E 型电化学工作站,上海辰华仪器有限公司产。

1.2 实验方法

1.2.1 含 S 缺陷 MoS₂ 的制备

MoS₂ 的制备: 取 0.442 g (NH₄)₂MoS₄ 溶于 45 mL 蒸馏水中,搅拌均匀后逐滴加入 5 mL 的 N₂H₄ · H₂O,继续搅拌 1 h;将上述混合溶液置于 100 mL 的聚四氟乙烯反应釜中,180 °C 加热处理 24 h;反应完成后,待反应釜自然冷却,过滤收集黑色沉淀,用蒸馏水和无水乙醇进行洗涤后,置于 60 °C 真空干燥箱烘干,即得 MoS₂ 样品,记为 P-MoS₂。

含 S 缺陷 MoS₂ 的制备:取两份 P-MoS₂ 样品各 50 mg,分别分散到 40 mL 无水乙醇中,超声处理 3 h 后转移至聚四氟乙烯反应釜中,分别于 220 °C 条件下加热处理 8 h 和 24 h,待反应釜自然冷却,过滤收集黑色沉淀,用无水乙醇进行洗涤后,置于 60 °C 真空干燥箱烘干。所得样品分别记为 Eth8h-MoS₂ 和 Eth24h-MoS₂。

1.2.2 材料的表征及性能测试

采用 X 射线衍射仪对样品进行物相测定:管电压 40 kV,管电流 40 mA,Cu K α 辐射源, $\lambda = 0.1542$ nm,扫描范围 $2\theta = 5^\circ \sim 80^\circ$;利用扫描电子显微镜观察样品的形貌;采用 X 射线光电子能谱仪对样品的表面元素组成进行测试:单色 Al K α 源($\lambda = 1486.7$ eV)。

以 0.5 mol/L 的 H₂SO₄ 溶液为电解液,使用电化学工作站对样品的电化学性能进行测试:在 -0.35 ~ 0.10 V 之间进行线性伏安扫描,扫描速率设定为 5 mV/s;在不同的扫描速率下于 0.1 ~ 0.2 V 之间进行循环伏安测试;在固定电压下采用计时电流法测试电流-时间曲

线。测试采用三电极体系,以负载有活性物质的玻碳电极为工作电极,20% Pt/C 为对照电极,饱和甘汞为参比电极,Pt 片为辅助电极。其中工作电极的制备方法为:首先称取 5 mg 粉末样品于 4 mL 离心管中,用移液枪逐滴加入 50 μ L 质量分数为 5% 的 Nafion 溶液,再分别加入 500 μ L 的蒸馏水和异丙醇,超声处理 2 h 至悬浊液均匀;取 20 μ L 上述悬浊液缓慢滴在已抛光的玻碳电极表面(0.196 cm²),放入干燥器中于室温下自然晾干,即得工作电极,制备的工作电极应表面平滑、无孔洞或褶皱。

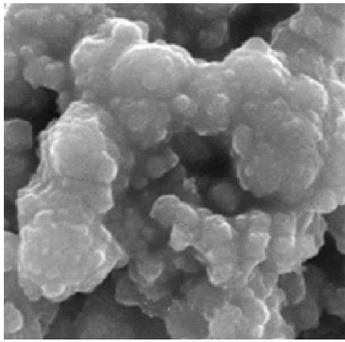
1.3 DFT 计算

应用 DFT,通过 VASP 软件包进行理论计算。采用广义梯度近似(GGA)中的佩卓-伯克-恩泽霍夫(Perdew-Burke-Ernzerhof, PBE)赝势处理电子交换关联能,并考虑自旋极化与范德华力的相互作用。在结构弛豫过程中,收敛准则为能量小于 1.0×10^{-5} eV,原子受力小于 0.005 eV/Å,平面波截断能为 500 eV。结构优化计算和自洽计算采用 Monkhorst-Pack 网格对布里渊区进行采样,K 点倒易空间取点分别为 $3 \times 3 \times 1$ 和 $9 \times 9 \times 1$ 。利用 VESTA 软件建模,取 4×4 的 MoS₂ 单胞作为单层结构,并将 Z 轴方向真空层设置为 15 Å,以减弱范德华力对计算结果的影响。

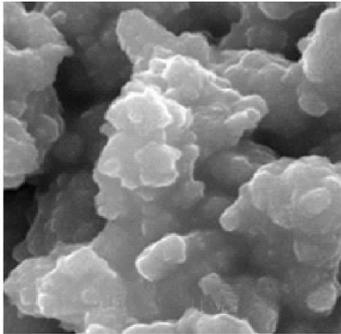
2 结果与讨论

2.1 含 S 缺陷 MoS₂ 的结构与形貌分析

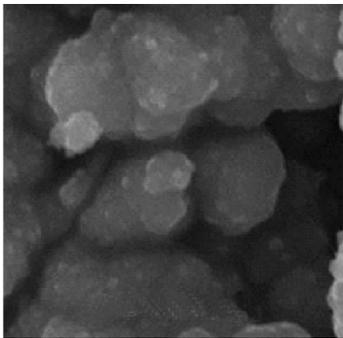
图 1 为样品的 SEM 图。由图 1 可以看出,按本文制备的 MoS₂ 样品由不规则的颗粒堆叠而成,经过乙醇溶剂热处理 8 h 和 24 h 后,MoS₂ 的形貌没有发生明显的变化,即乙醇溶剂热处理对 MoS₂ 的形貌没有明显影响。图 2 为样品的 XRD 图。由图 2 可以看出,其与文献[19]中的 yolk-shell 结构 MoS₂ 的 XRD 图类似,在 8.3°、16.3°、33.0°和 57.4°处出现的宽峰,分别代表



a) P-MoS₂



b) Eth8h-MoS₂



c) Eth24h-MoS₂

图1 样品的SEM图

Fig. 1 SEM images of samples

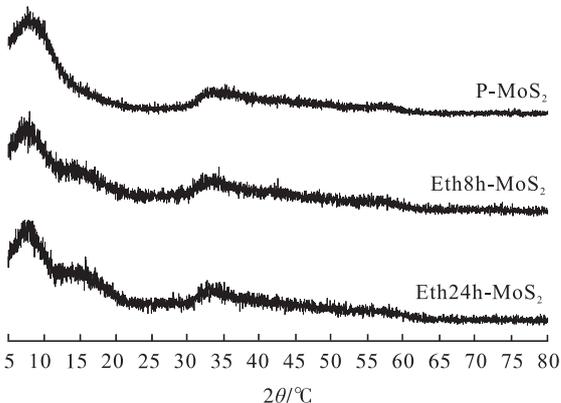
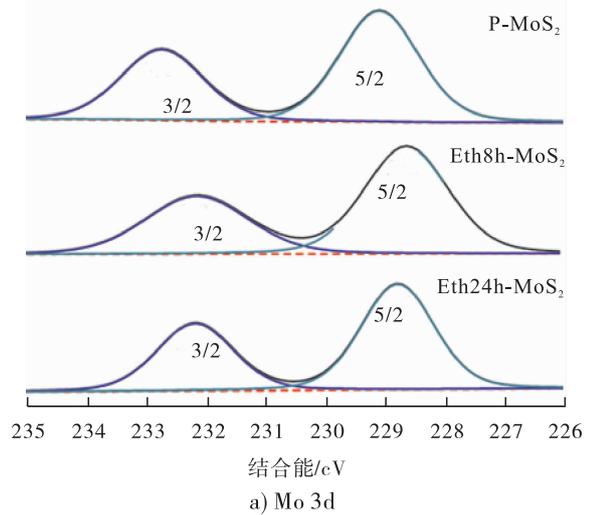


图2 样品的XRD图

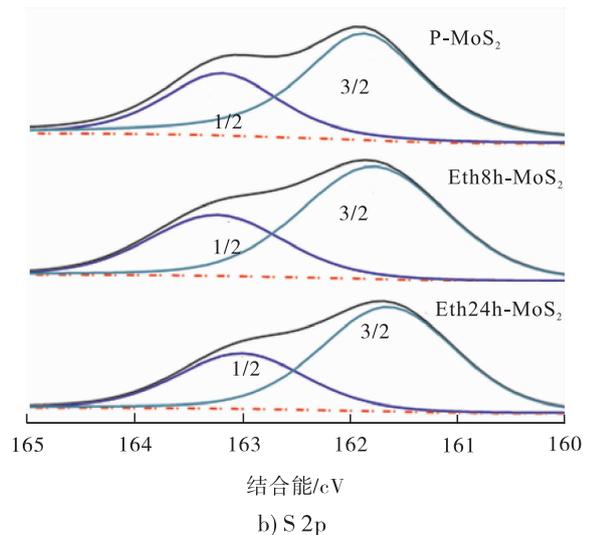
Fig. 2 XRD patterns of samples

MoS₂ 的(100)、(101)、(102)和(110)晶面^[16]. 乙醇溶剂热处理前后,衍射峰的位置没有出现明显的变化,这表明乙醇溶剂热处理对 MoS₂ 的晶体结构没有明显的影响. 图3为乙醇溶剂热处理前后样品的 Mo 3d 和 S 2p 的 XPS 图. 由图3可以看出, P-MoS₂、Eth8h-MoS₂ 和 Eth24h-MoS₂ 的 Mo 3d 及 S 2p 的峰形均相似,但 Eth8h-MoS₂ 和 Eth24h-MoS₂ 的 Mo 3d 和 S 2p 均具有比 P-MoS₂ 更低的结合能,这表明,经乙醇溶剂热处理后, MoS₂ 产生了 S 空位^[17]. 由 XPS 结果还可知, P-MoS₂、Eth8h-MoS₂、Eth24h-MoS₂ 这3种物质中 S 与 Mo 的原子比值分别为 1.99、1.92、1.90,经乙醇溶剂热处理后, S 与 Mo 的原子比值



结合能/eV

a) Mo 3d



结合能/eV

b) S 2p

图3 样品的XPS图

Fig. 3 XPS spectra of samples

有所下降,且随着处理时间的延长,在 MoS₂ 中会产生更多的 S 空位. 图 4 为样品的拉曼光谱图. 由图 4 可以看出,与 P-MoS₂ 相比, Eth8h-MoS₂ 和 Eth24h-MoS₂ 的 E_{2g} 和 A_{1g} 峰均发生了红移,这一现象是由与引入的 S 空位有关的振动模式的不同恢复力常数引起的^[18].

2.2 含 S 缺陷 MoS₂ 的 HER 性能分析

图 5 为样品的线性扫描极化曲线(LSV 曲线)和 Tafel 曲线. 由图 5 可以看出,20% Pt/C 表现出最优的 HER 性能. P-MoS₂、Eth8h-MoS₂ 和 Eth24h-MoS₂ 的起始过电位分别为 175 mV、160 mV 和 155 mV;若达到 10 mA/cm² 的电流密度, P-MoS₂ 需 332 mV 的过电位,而 Eth8h-MoS₂ 和 Eth24h-MoS₂ 分别需 255 mV 和 237 mV

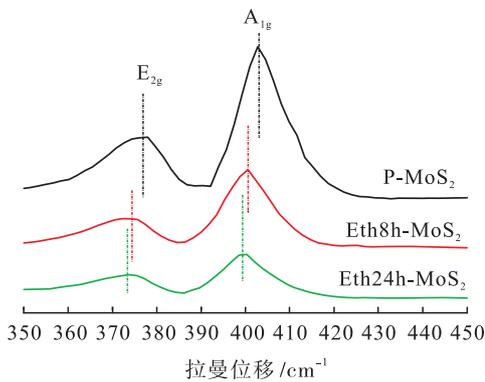


图 4 样品的拉曼光谱图

Fig. 4 Raman spectra of samples

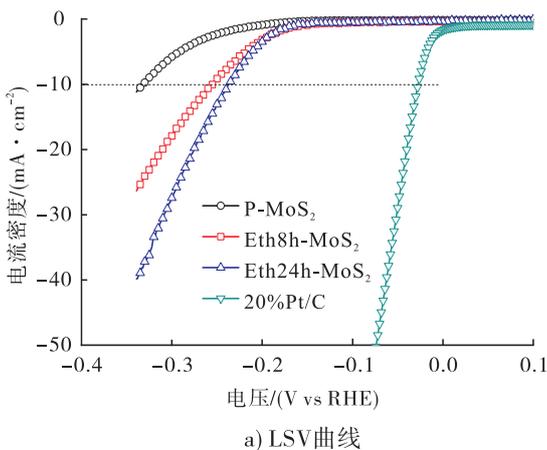


图 5 样品的 HER 性能曲线

Fig. 5 HER performance curves of the samples

的过电位. 从 Tafel 斜率来看, P-MoS₂ 的 Tafel 斜率约为 121 mV/dec, Eth8h-MoS₂ 和 Eth24h-MoS₂ 的 Tafel 斜率分别约为 95 mV/dec 和 69 mV/dec.

0.1 ~ 0.2 V 电压区间内,根据样品在 2 mV/s、4 mV/s、6 mV/s、8 mV/s、10 mV/s 扫描速率下的 CV 曲线及其相应的电容响应电流对扫描速率的线性拟合曲线,即图 6 中扫描速率与不同样品在过电位 150 mV (vs RHE) 时的电流密度差值 Δj ,可以得到不同样品的阴极界面电容 C_{dl} 值. 通过计算得到 P-MoS₂、Eth8h-MoS₂ 和 Eth24h-MoS₂ 的 C_{dl} 值分别是 8.88 mF/cm²、10.62 mF/cm² 和 11.09 mF/cm². 由以上结果可知, S 缺陷的引入对 MoS₂ 的 HER 性能有较大的提升作用.

MoS₂ 基 HER 催化剂在酸性溶液中的性能比较如表 1 所示. 由表 1 可知, Eth24h-MoS₂ 与文献中 MoS₂ 基 HER 催化剂的性能相近. 为了检测 Eth24h-MoS₂ 的电化学稳定性,测试了其在 -230 mV (vs RHE) 电压时的电流-时间曲线,如图 7 所示. 由图 7 可以看出,随着催化时间延长至 24 h,其电流密度基本维持在 10 mA/cm²,这说明 Eth24h-MoS₂ 作为 HER 催化剂具有很好的电化学稳定性.

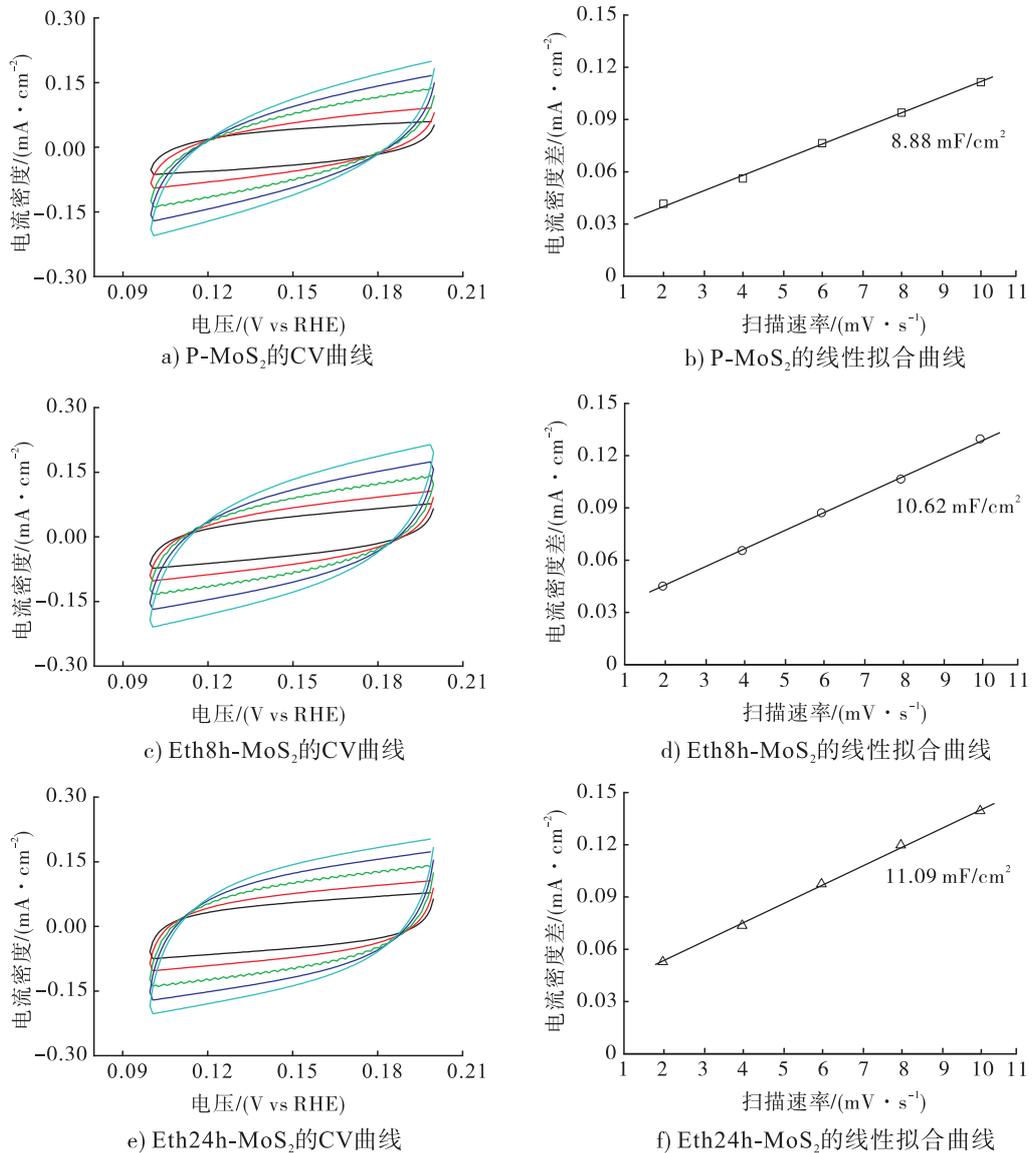


图6 样品在不同扫描速率下的 CV 曲线及其相应的电容响应电流对扫描速率的线性拟合曲线

Fig. 6 Cyclic voltammograms at different scan rates and the corresponding linear fitting of the capacitive currents with respect to scan rates

表1 MoS₂ 基 HER 催化剂在酸性溶液中的性能比较

Table 1 Performance comparison of MoS₂ based electrocatalytic hydrogen evolution catalysts in acidic solution

| 催化剂种类 | 电解质 | η_{10}/mV | Tafel 斜率/ $(\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1})$ | 来源 |
|--------------------------|--|-----------------------|---|------|
| MoS ₂ 量子点 | 0.5 mol/L H ₂ SO ₄ | 241 | 163 | [19] |
| MoS ₂ | 0.5 mol/L H ₂ SO ₄ | 217 | 74.5 | [20] |
| Al 修饰的 MoS ₂ | 0.5 mol/L H ₂ SO ₄ | 248 | 82 | [21] |
| MoS ₂ | 0.5 mol/L H ₂ SO ₄ | 200 | 65 | [22] |
| 三维结构镍负载 MoS ₂ | 0.5 mol/L H ₂ SO ₄ | 237 | 110 | [23] |
| 含 S 缺陷 MoS ₂ | 0.5 mol/L H ₂ SO ₄ | 237 | 67 | 本文 |

注: η_{10} 指取得 10 mA/cm² 电流密度时的过电位.

2.3 含 S 缺陷 MoS₂ 的 DFT 理论计算分析

图 8 为含有不同 S 缺陷密度的 MoS₂ 的结构模拟俯视图及其对应的能带结构,其中,上面 4 张图分别代表 P-MoS₂ 和带有 3.12%、6.25% 和 9.38% S 缺陷的 MoS₂ 单层结构俯视图,淡蓝色圆球代表 Mo 原子,黄色圆球代表 S 原子,黑色空线框代表 S 原子缺陷位置;下面 4 张图则分别代表其对应的能带结构.由图 8 可以看出,没有 S 缺陷的 P-MoS₂ 的带隙大约为 1.73 eV;随着 S 缺陷的引入,在原始 MoS₂ 的带隙间出现了新的能带结构,使得导带逐渐接近费米能级,带隙逐渐变窄,分别约为 1.13 eV、0.82 eV 和 0.69 eV.随着带隙的降低,电子将更容易从价带

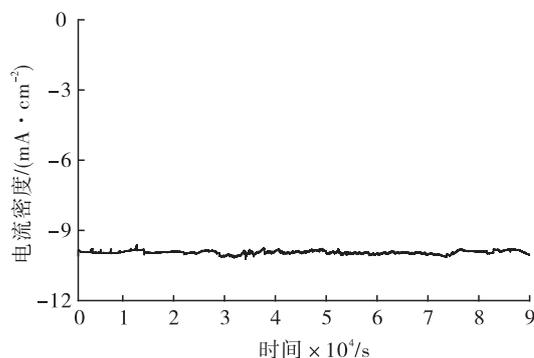


图 7 Eth24h-MoS₂ 在 -230 mV (vs RHE)

电压下的时间 - 电流曲线

Fig. 7 Current-time curves of Eth24h-MoS₂ at the applied potential of -230 mV (vs RHE)

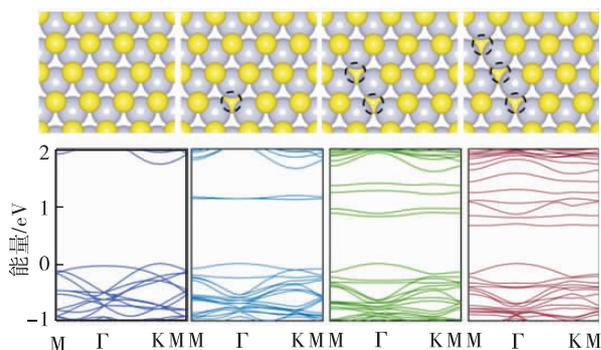


图 8 含有不同 S 缺陷密度的 MoS₂ 的结构模拟俯视图及其对应的能带结构

Fig. 8 The top view and the energy band structure of MoS₂ with various sulfur-vacancy density

被激发到导带,本征载流子浓度提高,电导率也会随之增大,导电性增强.

图 9 为含有不同 S 缺陷密度的 MoS₂ 的能带结构和态密度图,其中, Sv1、Sv2 和 Sv3 分别代表 3.12%、6.25% 和 9.38% S 缺陷的 MoS₂ 样品.由图 9 可以更直观地观察样品能带带隙的变化趋势.

为进一步了解 S 缺陷对 MoS₂ 的 HER 性能影响,计算了不同 S 缺陷密度的 MoS₂ 吸附 H 原子时的吉布斯自由能 ΔG_H .依据图 8 构建的模型,将 H 原子置于不同位置以模拟 H 原子吸附在带有不同 S 缺陷密度的 MoS₂ 表面的状态,如图 10 所示,其中,蓝色球体代表 H 原子,选择 S 缺陷位置作为活性位点.由图 10 可以看出, H 原子吸附在完整的 MoS₂ 表面的 ΔG_H 约为 2.13 eV,当引入 S 缺陷后, ΔG_H 迅速降低至接近 0.006 eV,这正是笔者所期待的比较理想的 HER 催化性能,即随着 S 缺陷逐渐增多, ΔG_H 也越来越小.

以含有 3.12% S 缺陷的 MoS₂ 为例,计算 H 原子吸附在非 S 缺陷位置不同位点的 ΔG_H ,如图 11 所示.由图 11 可以看出,即使在非 S 缺陷位置, ΔG_H 也比在完整 MoS₂ 上的 ΔG_H 小.由

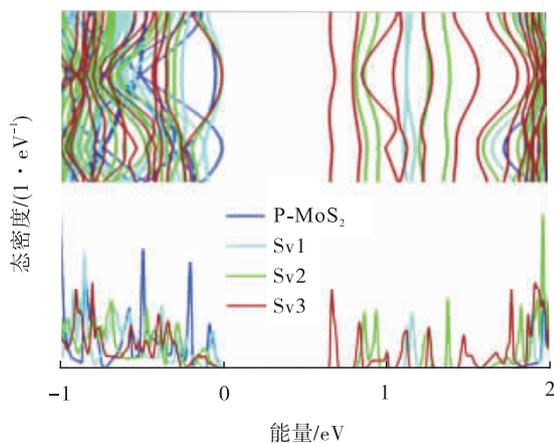


图 9 含有不同 S 缺陷密度的 MoS₂ 的能带结构和态密度图

Fig. 9 Contrastive analysis of band energy structure and DOS of MoS₂ with various sulfur-vacancy density

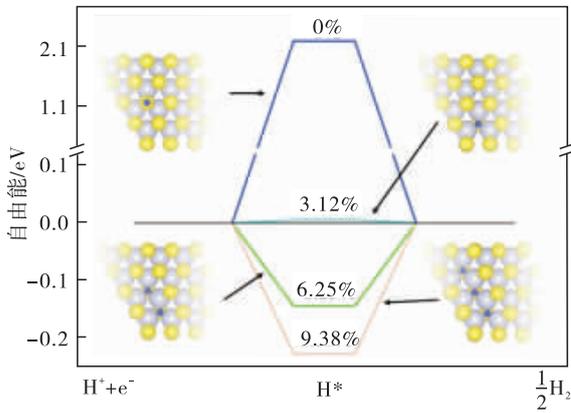


图 10 含有不同 S 缺陷密度的 MoS₂ 的 ΔG_H 示意图

Fig. 10 ΔG_H of hydrogen adsorption on with various sulfur-vacancy density

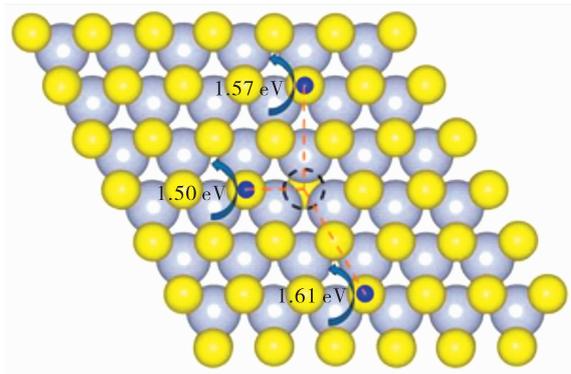


图 11 H 原子吸附在含有 3.12% S 缺陷的 MoS₂ 的不同位点的 ΔG_H

Fig. 11 ΔG_H of 3.12% sulfur-vacancy MoS₂ with different H adsorbed site

此可知,S 缺陷的引入对 MoS₂ 的 HER 性能具有较大的促进作用,与前面的实验结果一致。

3 结论

本文通过简单的水热合成与乙醇溶剂热处理相结合的方法合成了含 S 缺陷的 MoS₂。通过 XPS 及拉曼测试结果证明了 S 空位的存在。对含 S 缺陷 MoS₂ 的 HER 性能进行研究后发现,S 缺陷的引入对 MoS₂ 的 HER 性能有较大的提升作用,其中 Eth24h-MoS₂ 在 10 mA/cm² 的电流密度下,过电位为 237 mV, Tafel 斜率仅约为 69 mV/dec,具有良好的 HER 性能和电化学稳

定性。DFT 理论计算结果表明,S 缺陷的引入使 MoS₂ 的带隙变窄,导电性增强, ΔG_H 降低,提升了其 HER 性能。

本文所述含 S 缺陷的 MoS₂ 的制备,其制备方法简单、价格低廉、可放大生产,既是一种获得高性能 HER 催化剂的普适性方法,也是获得高性能 MoS₂ 基催化剂的有效策略,为 HER 催化剂的发展提供了新的思路。

参考文献:

- [1] MERKI D, HU X L. Recent developments of molybdenum and tungsten sulfides as hydrogen evolution catalysts [J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4(10): 3878.
- [2] JARAMILLO T F, JORGENSEN K P, BONDE J, et al. Identification of active edge sites for electrochemical H₂ evolution from MoS₂ nanocatalysts [J]. Science, 2007, 317(5834): 100.
- [3] LI Y G, WANG H L, XIE L M, et al. MoS₂ nanoparticles grown on graphene: an advanced catalyst for the hydrogen evolution reaction [J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(19): 7296.
- [4] KONG D S, WANG H T, CHA J J, et al. Synthesis of MoS₂ and MoSe₂ films with vertically aligned layers [J]. Nano Letters, 2013, 13(3): 1341.
- [5] CHEN Z B, CUMMINS D, REINECKE B N, et al. Core-shell MoO₃-MoS₂ nanowires for hydrogen evolution: a functional design for electrocatalytic materials [J]. Nano Letters, 2011, 11(10): 4168.
- [6] XIE J F, ZHANG H, LI S, et al. Defect-rich MoS₂ ultrathin nanosheets with additional active edge sites for enhanced electrocatalytic hydrogen evolution [J]. Advanced Materials, 2013, 25(40): 5807.
- [7] KIBSGAARD J, CHEN Z, REINECKE B N, et al.

- Engineering the surface structure of MoS₂ to preferentially expose active edge sites for electrocatalysis [J]. *Nature Materials*, 2012, 11 (11) :963.
- [8] BONDE J, MOSES P G, JARAMILLO T F, et al. Hydrogen evolution on nano-particulate transition metal sulfides [J]. *Faraday Discussions*, 2008, 140 :219.
- [9] WANG H, TSAI C, KONG D, et al. Transition-metal doped edge sites in vertically aligned MoS₂ catalysts for enhanced hydrogen evolution [J]. *Nano Research*, 2015, 8(2) :566.
- [10] VOIRY D, SALEHI M, SILVA R, et al. Conducting MoS₂ nanosheets as catalysts for hydrogen evolution reaction [J]. *Nano Letters*, 2013, 13 (12) :6222.
- [11] LUKOWSKI M A, DANIEL A S, MENG F, et al. Enhanced hydrogen evolution catalysis from chemically exfoliated metallic MoS₂ nanosheets [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(28) :10274.
- [12] LI H, TSAI C, KOH A L, et al. Activating and optimizing MoS₂ basal planes for hydrogen evolution through the formation of strained sulphur vacancies [J]. *Nature Materials*, 2016, 15(1) :48.
- [13] ZHANG J Y, XIAO W, XI P X, et al. Activating and optimizing activity of CoS₂ for hydrogen evolution reaction through the synergic effect of N dopants and S vacancies [J]. *Acs Energy Letters*, 2017, 2(5) :1022.
- [14] YE G L, GONG Y J, LIN J H, et al. Defects engineered monolayer MoS₂ for improved hydrogen evolution reaction [J]. *Nano Letters*, 2016, 16(2) :1097.
- [15] MA Q, ODENTHAL P M, MANN J, et al. Controlled argon beam-induced desulfurization of monolayer molybdenum disulfide [J]. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 2013, 25(25) :252201.
- [16] WANG P Y, ZHOU C, ZHENG B Y, et al. Synthesis of yolk-shell MoS₂ microspheres with enhanced supercapacitance [J]. *Materials Letters*, 2018, 233 :286.
- [17] SIM D M, KIM M, YIM S, et al. Controlled doping of vacancy-containing few-layer MoS₂ via highly stable thiol-based molecular chemisorption [J]. *ACS Nano*, 2015, 9(12) :12115.
- [18] SONG J W, LI Y, LIU Z, et al. Enhanced lithium storage for MoS₂-based composites via a vacancy-assisted method [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 515 :146103.
- [19] ZHOU Q L, LUO X H, LI Y L, et al. A feasible and environmentally friendly method to simultaneously synthesize MoS₂ quantum dots and pore-rich monolayer MoS₂ for hydrogen evolution reaction [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(1) :433.
- [20] LIN Z P, WANG Z P, SHEN S J, et al. One-step method to achieve multiple decorations on lamellar MoS₂ to synergistically enhance the electrocatalytic HER performance [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 834 :155217.
- [21] JIAN J H, LI Y, BI H, et al. Aluminum decoration on MoS₂ ultrathin nanosheets for highly efficient hydrogen evolution [J]. *Acs Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(11) :4547.
- [22] WANG C, LU H L, TANG K, et al. Atom removal on the basal plane of layered MoS₂ leading to extraordinarily enhanced electrocatalytic performance [J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 336 :135740.
- [23] KIM K, TIWARI A P, HYUN G, et al. Improving electrochemical active area of MoS₂ via attached on 3D-ordered structures for hydrogen evolution reaction [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(52) :28143.



刘瑞雪,李迎博,陈纪超. 基于 pH 调节的 CMCS-PMMS/PAAm 复合水凝胶的构筑与性能研究[J]. 轻工学报, 2021, 36(2): 64-73.

LIU R X, LI Y B, CHEN J C. Preparation and properties of CMCS-PMMS/PAAm composite hydrogel based on pH-adjustment[J]. Journal of Light Industry, 2021, 36(2): 64-73. DOI: 10.12187/2021.02.009

中图分类号: TB324 文献标识码: A 文章编号: 2096-1553(2021)02-0064-10

基于 pH 调节的 CMCS-PMMS/PAAm 复合水凝胶的构筑与性能研究

Preparation and properties of CMCS-PMMS/PAAm composite hydrogel based on pH-adjustment

刘瑞雪, 李迎博, 陈纪超

LIU Ruixue, LI Yingbo, CHEN Jichao

郑州轻工业大学 材料与化学工程学院, 河南 郑州 450001

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

关键词:

pH 值; CMCS-PMMS/PAAm 复合水凝胶; 流变性能; 力学性能; 溶胀性能; 导电性能; 生物相容性

Key words:

pH value;
CMCS-PMMS/PAAm
composite hydrogel;
rheological property;
mechanical property;
swelling property;
electrical conductivity;
biocompatibility

摘要:以聚甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸/二氧化硅(Poly(MMA/MAA)/SiO₂, PMMS)、羧甲基壳聚糖(CMCS)、丙烯酰胺(AAm)为原料, EDC/NHS 为催化剂, 通过调节体系 pH 值和自由基聚合反应制备了系列 CMCS-PMMS/PAAm 复合水凝胶, 并对其流变性能、力学性能、溶胀性能、导电性能及生物相容性进行研究。结果表明: pH 值对复合水凝胶的流变性能具有较大影响, 储能模量 G' 整体呈先减小后增大的趋势, 当 pH 值为 6 时, G' 最大为 9200 Pa; 在较低 pH 值条件下制备的复合水凝胶强度较大, 较高 pH 值条件下则呈现软而韧的性质, 且当 pH 值为 9 或 10 时, 复合水凝胶能在较大压缩应变下保持良好的形态并拥有较好的拉伸性能和可循环压缩性能; 该复合水凝胶具有良好的溶胀性能, 即使在吸水达到溶胀平衡后, 仍能保持形变恢复能力(纯水中平衡溶胀率可达 860%); 另外, 它还具有较好的导电性能, 其电导率最大可达 2.98×10^{-4} S/cm, 且具有良好的抗溶血性能与细胞相容性, 所有复合水凝胶样品的溶血率均小于 5%, 细胞活性均在 75% 以上。

收稿日期: 2020-06-16; 修回日期: 2021-01-14

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

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

Abstract: polymethyl methacrylate-methacrylic acid/silica (Poly (MMA/MAA)/SiO₂, that is, PMMS), carboxymethyl chitosan (CMCS), acrylamide (AAm) were used as raw materials, EDC/NHS as catalysis, the CMCS-PMMS/PAAm composite hydrogel was prepared by pH adjustment, free radical polymerization. The rheological properties, mechanical properties, swelling properties, electrical conductivity and biocompatibility of the hydrogels were studied. The results showed that the pH value had a great influence on the rheological properties of the composite hydrogel. The storage modulus (G') decreased first and then increased. When the pH value was 6, the G' maximum was 9200 Pa; Hydrogels with low pH were stiff, and the ones with high pH were soft and tough. When the pH value was 9 or 10, the composite hydrogel could maintain a good shape under a large compressive strain. It had good tensile properties and cyclic compressibility. The composite hydrogel also had good swelling properties, and even after water absorption reached the swelling equilibrium, it could still maintain the deformation recovery ability (the equilibrium swelling rate in pure water could reach 860%). In addition, the hydrogel had good conductivity, the highest conductivity could reach 2.98×10^{-4} S/cm; and it had good anti-hemolysis performance and cell compatibility. The hemolysis rate of all composite hydrogel samples was less than 5%, and the cytoactive was more than 75%.

0 引言

羧甲基壳聚糖 (CMCS) 是壳聚糖经羧基化后形成的一种多糖^[1-2], 侧链上易电离的羧基增大了其在水中的溶解能力, 且在溶解过程中不受 pH 值的限制. 这既保留了 CMCS 自身良好的生物相容性, 也增加了其溶解性, 在高 pH 值条件下自身不会发生凝胶化反应, 因此被广泛应用于生物医学、生物技术等领域^[3-4].

天然高分子魔芋葡甘聚糖^[5]、明胶^[6]、壳聚糖 (如 CMCS) 等常被用作基础原料合成水凝胶. 传统的 CMCS 水凝胶通常采用戊二醛进行交联反应制得^[7-8], 如 E. Y. Yan 等^[9]以戊二醛为交联剂, 制备了一种具有有效孔洞结构的 CMCS 水凝胶. 但由于戊二醛具有一定的毒性, 且该类水凝胶强度较小, 这在一定程度上限制了 CMCS 水凝胶的应用. 采用生物毒性较小的交联剂制备水凝胶成为近年来的研究趋势. 朱寿进等^[10]采用 1-乙基-(3-二甲基氨基丙基)碳二亚胺盐酸盐/N-羟基琥珀酰亚胺 (EDC/NHS) 交联体系, 制备了一种羧甲基壳聚糖自交联水凝胶; 刘水莲等^[11]通过调节 EDC/NHS 用量, 制备了不同交联度的 CMCS 水凝胶. 上述文献都仅研究了该类水凝

胶的溶胀、生物降解、药物缓释等性能, 而未对其力学性能、导电性能等进行分析研究.

聚甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸/二氧化硅 (Poly (MMA/MAA)/SiO₂, PMMS) 乳胶粒, 是一种表面负载纳米 SiO₂ 的碱溶胀型阴离子乳胶粒子微球. 该乳胶粒可以在碱性条件下发生体积溶胀, 在 pH 值大于 pKa (乳胶粒中含有羧基基团, 其电离平衡常数 pKa 为 7.5^[12]) 的条件下会发生溶胀, 形成物理凝胶. 在更高的 pH 值条件下, PMMS 乳胶粒的高分子链会解缠结, 形成舒展的聚合物链^[12-14], 具有一定的 pH 调节性. 基于此, 本文拟以 PMMS、CMCS、丙烯酰胺 (AAm) 为原料, EDC/NHS 为催化剂, 采用 pH 调节, 通过自由基聚合反应制备 CMCS-PMMS/PAAm 复合水凝胶, 并研究其流变性能、力学性能、溶胀性能、电导性能及生物相容性, 以为该类复合水凝胶在组织工程、伤口敷料、柔性电极等生物医学和生物技术领域的应用提供参考.

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

主要试剂: CMCS、AAm, 上海麦克林公司生化科技有限公司产; MMA、MAA、NHS、EDC、

过硫酸铵 (APS)、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺 (MBA),阿拉丁试剂上海股份有限公司产;NaOH,天津市风船化学试剂科技有限公司产。以上试剂均为分析纯。SiO₂溶胶 (Bindzil CC301),阿克苏诺贝尔公司产;PMMS 乳胶粒,郑州轻工业大学实验室自制;抗凝兔血,广州鸿泉生物科技有限公司产。

主要仪器:DHG-9140A型电热恒温鼓风干燥箱,上海精宏实验设备有限公司产;RTS-9型双电测四探针测试仪、AK-1140型电子天平,梅特勒-托利多仪器有限公司产;DZF-6030型真空干燥箱,上海新苗医疗器械制造有限公司产;HAKE MARSIII型哈克流变仪,美国 Thermo Fisher 公司产;HY型微机控制万能材料试验机,深圳三思纵横科技股份有限公司产;JSM-7001E型扫描电子显微镜,日本 JEOL 公司产;DF-101S型集热式恒温加热磁力搅拌器,巩义市予华仪器有限责任公司产;EFZ UV-4802H型紫外可见分光光度计,尤尼科(上海)仪器有限公司产。

1.2 PMMS 乳胶粒的制备

参照课题组前期的合成方法^[15-16],以 SiO₂溶胶为稳定剂、MMA 和 MAA 为共聚单体,通过 Pickering 乳液聚合的方法制备得到 PMMS 乳胶粒。

1.3 CMCS-PMMS/PAAm 复合水凝胶的制备

称取一定量质量分数为 23% 的 PMMS 乳胶粒,加水稀释,搅拌均匀,使用注射器滴加微量质量分数为 32% 的 NaOH 溶液,调节溶液的 pH 值;然后,加入一定量质量分数为 15% 的 CMCS 溶液,再加入少量的 EDC 和 NHS,搅拌 30 min;最后依次加入一定量的 AAm、MBA、APS,搅拌均匀,60 °C 下反应 5 h,即可制得 pH 值分别为 6、7、9、10 的 CMCS-PMMS/PAAm 复合水凝胶。

1.4 表征和测试方法

内部结构表征:将复合水凝胶快速冷冻后,

置于加热型冷冻干燥机中真空干燥至恒重,切片,喷金,使用扫描电子显微镜,在 25 kV 的加速电压下观察其内部结构。

流变性能测试:测试仪器为哈克流变仪;样品规格为圆片状,直径为 20 mm,高为 4 mm;测试温度为 25 °C;应变扫描范围为 0.1% ~ 1000%,固定频率为 1 Hz。

力学性能测试:测试仪器为万能材料试验机;压缩性能样品规格为圆柱状,直径为 20 mm,高度为 15 mm,压缩速度保持为 5 mm/min,测试温度为室温;拉伸性能测试样品为哑铃型,长度为 60 mm,宽度为 5 mm,厚度为 3 mm,拉伸速率为 20 mm/min,测试温度为室温。

溶胀性能测试:采用质量分析法,将复合水凝胶样品自然风干后,称质量,记为 W_0 ;将复合水凝胶浸泡在去离子水溶液中,按照一定时间间隔称取水凝胶质量,记为 W_d ,直至溶胀平衡,溶胀率 SR 计算公式为

$$SR = (W_d - W_0) / W_0 \times 100\%$$

电导率测试:测试仪器为双电测四探针测试仪;样品规格为圆片,直径为 20 mm,高度为 3 mm;每个样品均重复 3 次,取平均值。

溶血性能测试:参考文献[17],将一定量离心所得新鲜抗凝兔血红细胞加入 37 °C 生理盐水中,再加入一定量所制备的复合水凝胶,恒温振荡 60 min,利用紫外分光光度计测量其 545 nm 处的吸光度 (OD)。记 OD_a 、 OD_b 和 OD_c 分别为实验组、阳性对照 (没有浸泡复合水凝胶的去离子水兔血红细胞溶液) 和阴性对照 (没有浸泡复合水凝胶的生理盐水兔血红细胞溶液) 的吸光度,溶血率 HR 计算公式为

$$HR = \frac{OD_a - OD_b}{OD_c - OD_b} \times 100\%$$

细胞活性测试:委托公司为武汉赛维尔生物科技有限公司;采用甲基噻唑基四唑 (MTT) 法^[18],细胞活性 CV 计算公式为

$$CV = \frac{OD_1}{OD_2} \times 100\%$$

其中, OD_1 为实验组的吸光度, OD_2 为对照组的吸光度.

2 结果与分析

2.1 CMCS-PMMS/PAAm 复合水凝胶的制备机理分析

在低 pH 值(酸性)条件下, PMMS 微球内部的羧基(—COOH)没有发生去质子化, 微球仍以疏水性为主; 随着 pH 值的升高(中性和弱碱性), PMMS 内部大量的—COOH 发生去质子化, 电离产生—COO⁻ 基团, 微球从疏水性变为亲水性, 发生吸水溶胀, 内部相互挤压形成物理凝胶^[19]; 在更高的 pH 值(高碱性)条件下, PMMS 乳胶粒的高分子链在—COO⁻ 的相互排斥作用下解缠结, 形成带有一COO⁻ 基团的高分子链. 利用 PMMS 具有经 pH 诱导可从微粒到线状离子链的结构变化的性质, 通过简单滴加 NaOH 溶液改变凝胶体系的 pH 值, 制备出具有不同性能的 CMCS-PMMS /PAAm 复合水凝胶. PMMS 乳胶粒的 pH 响应机理示意图见图 1.

2.2 CMCS-PMMS/PAAm 复合水凝胶的结构分析

图 2 为不同 pH 值条件下制备的 CMCS-

PMMS/PAAm 复合水凝胶的 SEM 图与实例图. 由图 2a) 可以看出, 在 pH 值为 6 和 7 的条件下所制备的复合水凝胶孔洞结构内部仍有小孔存在, 整个结构呈大孔套小孔的现象. 随着 pH 值的不断增大, 这一结构逐渐消失, 形成骨架厚实的单一孔洞结构. 这可能是因为在较低 pH 值条件下, PMMS 仍为纳米级别的微球结构^[5], 此时在网络中虽有交联, 但由于微球结构的存在, CMCS-PMMS 网络并不密集, 主要以小片网络的形式穿插在 PAAm 网络中. 而当 pH 值为 9 时, PMMS 开始出现解缠结现象, 成为聚合物长链, 在 EDC/NHS 的作用下, 与 CMCS 的交联更紧密, 网络结构也更为规整, 复合水凝胶孔洞的骨架也因此变得更加厚实. 由图 2b) 可以看出, 复合水凝胶的透明度随着 pH 值的增大而变大, 这也从侧面验证了 pH 值对复合水凝胶结构的影响, 以及 PMMS 在凝胶体系中发生了从微球到聚合物链的转变.

2.3 CMCS-PMMS/PAAm 复合水凝胶流变性能分析

图 3 为不同 pH 值对 CMCS-PMMS/PAAm 复合水凝胶流变性能的影响. 由图 3a) 可以看出, 储能模量 G' 整体呈先减小后增大的趋势, 当 pH 值为 6 时, G' 最大, 为 9200 Pa. 这可能是由于 CMCS-PMMS 在 EDC/NHS 的作用下发生了交联反应, 虽然 PMMS 发生了溶胀, 但是微球

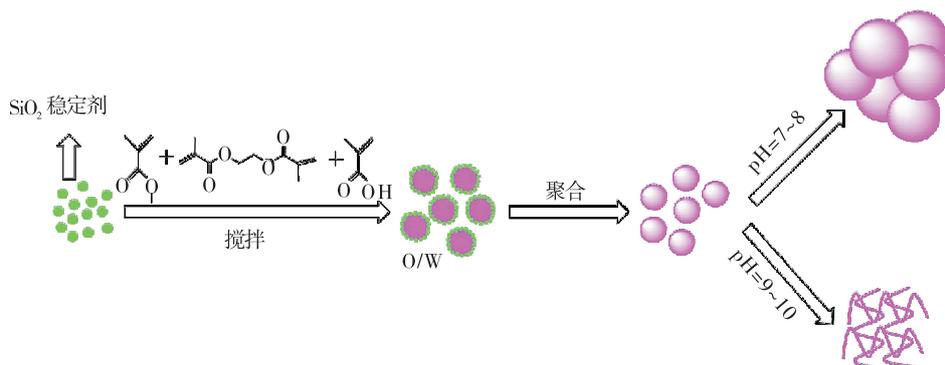


图 1 PMMS 乳胶粒的 pH 响应机理示意图

Fig. 1 The schematic diagram of pH responsiveness of PMMS emulsoid particles

之间没有相互挤压,仍留有空隙可以与 CMCS 进行交联. 但当 pH 值与 pKa ($pKa = 7.5^{[12]}$) 值相等时, PMMS 发生充分的溶胀挤压, 使其与 CMCS 的交联点减少, 凝胶内部结构不连续, 多为游离的 CMCS 高分子链, G' 出现下降趋势. 随着 pH 值继续增大, PMMS 溶胀逐渐解开, 体系中开始出现共聚物的高分子链, 在 EDC/NHS 的作用下, 高分子链部分与 CMCS 形成交联网络, G' 有所升高. 另外, 由图 3b) 可以看出, 在不同 pH 值条件下, 复合水凝胶的损耗因子 $\tan\delta$ 在临界应变前均小于 0.1, 这进一步表明复合

水凝胶内部形成了有效的交联^[20].

2.4 CMCS-PMMS/PAAm 复合水凝胶力学性能分析

图 4 为不同 pH 值对 CMCS-PMMS/PAAm 复合水凝胶力学性能的影响. 由图 4a) 可以看出, 当 pH 值为 6 和 7 时, 复合水凝胶的抗压缩强度较大, 但易发生屈服破裂; 而当 pH 值为 9 和 10 时, 复合水凝胶可以承受压缩应变至 83% 的变化而未出现屈服破裂的现象 (此时的压缩变量为现用仪器的最大压缩量程). 由图 4b) 可以看出, 当 pH 值从 6 增至 7 时, 复合水凝

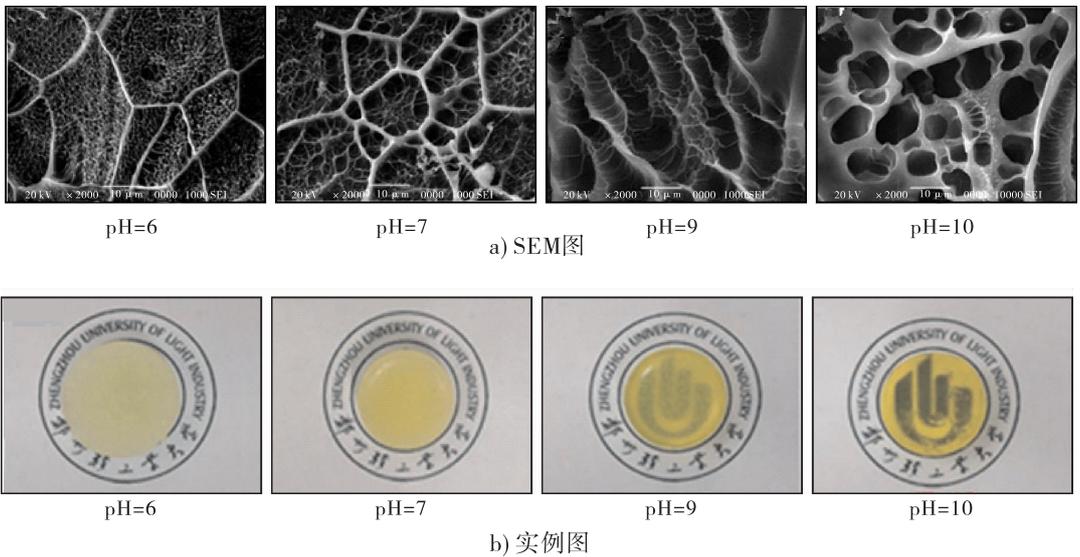
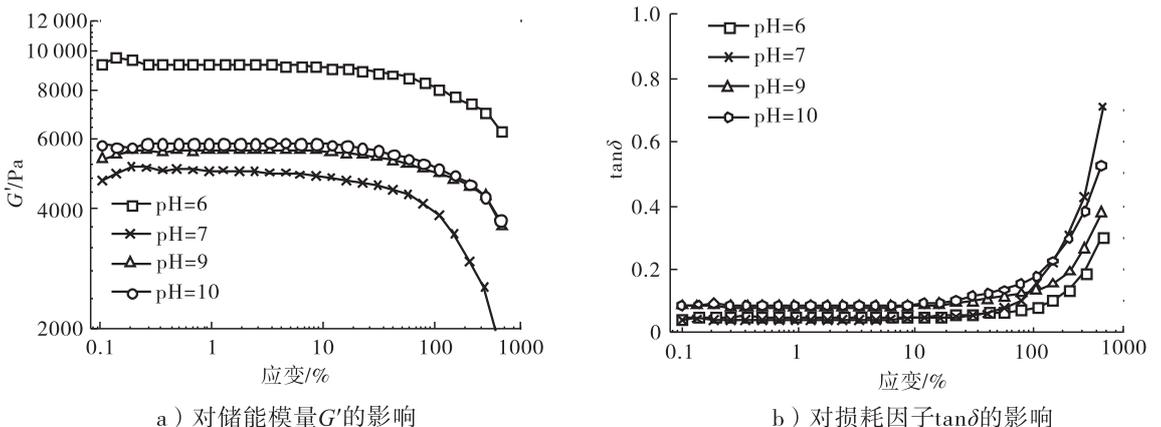


图 2 不同 pH 值条件下制备的 CMCS-PMMS/PAAm 复合水凝胶的 SEM 图与实例图

Fig. 2 SEM images and example diagrams of CMCS-PMMS/PAAm composite hydrogel prepared at different pH values



a) 对储能模量 G' 的影响

b) 对损耗因子 $\tan\delta$ 的影响

图 3 不同 pH 值对 CMCS-PMMS/PAAm 复合水凝胶流变性能的影响

Fig. 3 The effect of pH value on rheological properties of CMCS-PMMS/PAAm composite hydrogels

胶的断裂伸长率和最大拉伸强度都得到明显提升,这与压缩性能结果基本一致;当 pH 值继续增至 9 或 10 时,其拉伸强度有所降低,但断裂伸长率增至 178% 左右,这说明复合水凝胶的韧性随 pH 值的增大变得更好. 这可能是因为当体系 pH 值为 6 和 7 时,复合水凝胶中 PMMS 部分仍为溶胀的微球,微球体积的增大造成微球之间相互挤压,提升了 PMMS 之间的物理交联点密度,虽然仍有游离的 CMCS 分子链存在,但是 PMMS 微球溶胀后的抗压缩强度在体系中起主导作用,因此复合水凝胶呈现刚而强的状态. 这与先前研究报道^[16]中,PMMS 物理凝胶在 pH 值为 6~7 时机械强度最大的结果一致. 随着 pH 值的继续增大,PMMS 部分或全部解缠结变为舒展的高分子链,可以在凝胶体系中起到润滑的作用,从而增加复合水凝胶的柔韧性.

基于力学性能结果,选取 pH = 10 条件下制备的 CMCS-PMMS/PAAm 复合水凝胶样品为模型,通过不间断的循环压缩评价抗疲劳性和形变恢复能力. 图 5 为 CMCS-PMMS/PAAm 复合水凝胶 (pH = 10) 的循环压缩曲线与耗散能变化趋势. 由图 5 可以看出,复合水凝胶经历 8 次循环压缩至形变的 80% 后,除第 1 次循环外,其他循环压缩曲线图基本重合,滞后环基本

一致,且在装卸循环过程中存在明显的滞后现象,这表明复合水凝胶可以有效耗散能量. 尽管第 1 次循环压缩耗散能较大,为 1037 kJ/m^3 ,但随后第 2 次至第 6 次循环压缩耗散能均值降低至 860 kJ/m^3 ,第 7 次和第 8 次循环压缩的耗散能又有所升高,均值为 900 kJ/m^3 . 首次循环压缩耗散能较大可能是复合水凝胶内部有结构缺陷的网络发生了坍塌所致;在随后的循环压缩过程中,复合水凝胶的网络结构渐趋稳定,从而耗散能变化减小,逐渐趋于平衡;而随着循环压缩次数的继续增加,复合水凝胶内部游离的具有较大塑性形变能力的 PMMS 分子恢复形变的能力较弱,使耗散能又有所升高.

2.5 CMCS-PMMS/PAAm 复合水凝胶导电性能分析

图 6 为不同 pH 值对 CMCS-PMMS/PAAm 复合水凝胶导电性能的影响. 从图 6a) 可以看出,复合水凝胶的电导率随体系 pH 值的增大略有升高,最高可达 $2.98 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$. 这可能是因为复合水凝胶中羧基的电离程度随体系 pH 值的升高也有所提升,即羧酸根浓度升高,复合水凝胶内部形成较好的离子导电通路,进而使其电导率增加. 由图 6b) 可以看出,将 pH = 10 条件下制备的复合水凝胶作为导体连接在一

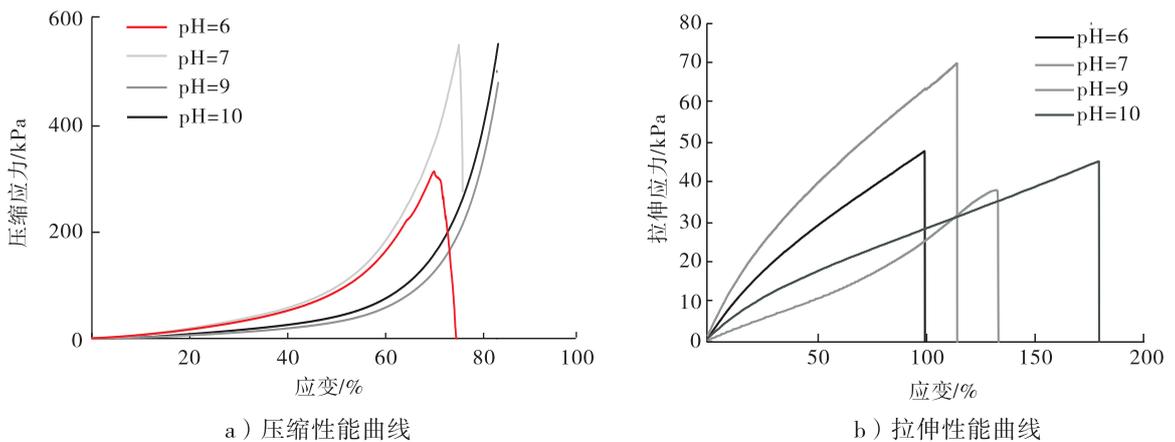


图 4 不同 pH 值对 CMCS-PMMS/PAAm 复合水凝胶力学性能的影响

Fig. 4 The effect of pH value on the mechanical properties of CMCS-PMMS/PAAm composite hydrogels

个电压为 3 V 的闭合电路中,电路中的二极管可以发光,这进一步表明该复合水凝胶具有良好的导电性.

2.6 CMCS-PMMS/PAAm 复合水凝胶溶胀性能分析

溶胀能力是指水凝胶吸收纯水、盐溶液或生理盐水的能力^[21]. 图 7 为 CMCS-PMMS/PAAm 复合水凝胶的溶胀性能曲线与溶胀前后抗压能力对比图. 由图 7a) 可以看出, pH 值分别为 6, 7, 9 条件下制备的复合水凝胶在水中的平衡溶胀率(约为 600%)及达到溶胀平衡所需的时间相差不大. 但 pH 值为 10 时所制备的复合水凝胶的平衡溶胀率却高达

860%. 这可能是因为碱性条件下复合水凝胶中未发生交联的带负电离子基团(COO⁻)增加,尽管体系中氨基处于疏水状态,但由于电荷排斥和渗透作用,复合水凝胶的平衡溶胀率也会随之增大.

对于大多数吸水溶胀型的水凝胶,在达到平衡溶胀后,都会变脆,并失去弹性形变能力. 但笔者发现,CMCS-PMMS/PAAm 复合水凝胶即使在吸水达到溶胀平衡后,目测未见破损的痕迹,仍具有良好的压缩形变性能. 由图 7b) 可以看出,复合水凝胶吸水后明显变大,用手尽力压缩溶胀后的凝胶,表面未见任何破裂之处,去除指压,复合水凝胶瞬即恢复至原来的形态. 由

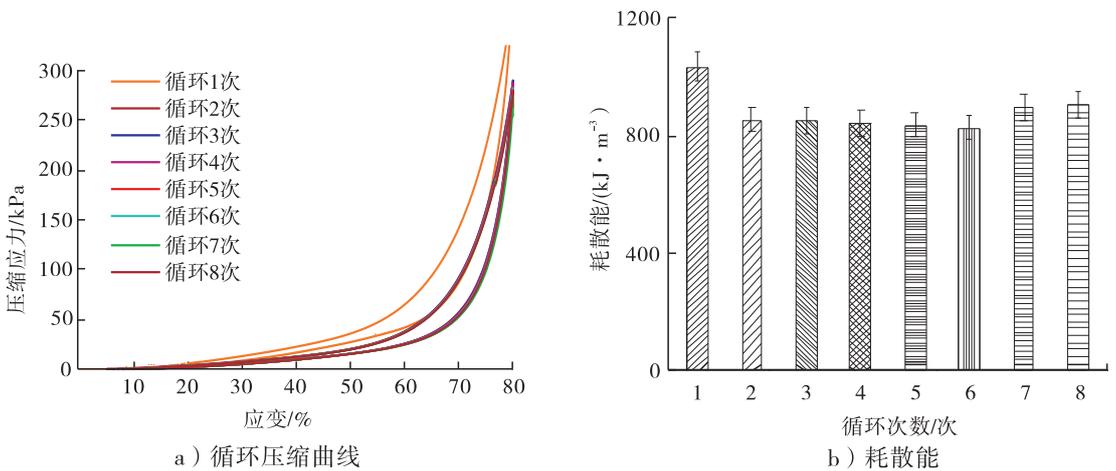


图 5 CMCS-PMMS/PAAm 复合水凝胶 (pH = 10) 的循环压缩曲线与耗散能变化趋势

Fig. 5 Cyclic compression and dissipative energy change of CMCS-PMMS/PAAm composite hydrogels during cyclic comprising (pH = 10)

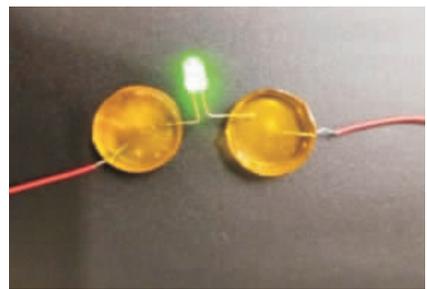
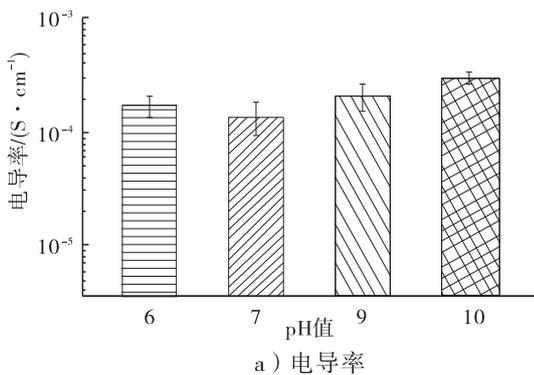


图 6 不同 pH 值对 CMCS-PMMS/PAAm 复合水凝胶导电性能的影响

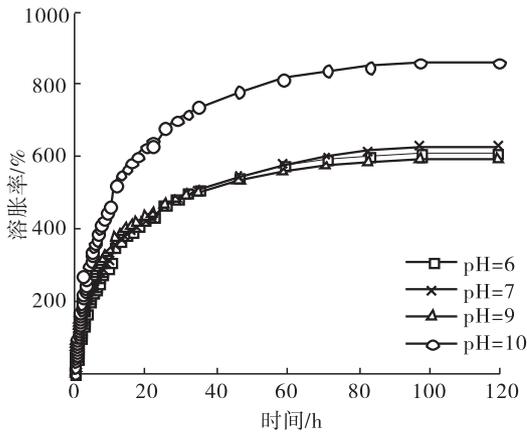
Fig. 6 The effect of pH value on the conductivity of composite CMCS-PMMS/PAAm hydrogel

此可知, CMCS-PMMS/PAAm 复合水凝胶具有应用于水环境的潜能。

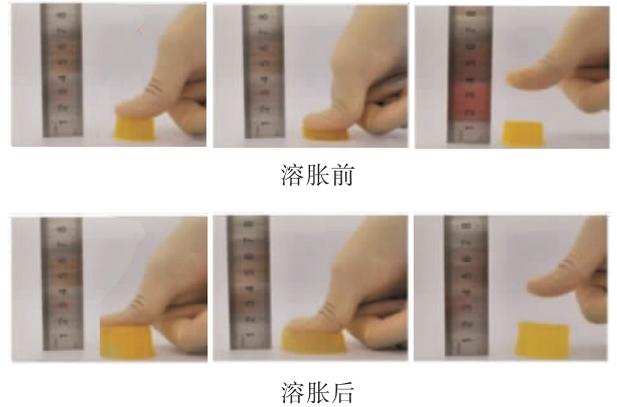
2.7 CMCS-PMMS/PAAm 复合水凝胶生物相容性分析

在生物医学和生物技术领域的应用中,考虑到合成高分子材料 PAAm 及小分子交联剂 MBA 与生物系统之间的相互作用^[22],对不同 pH 值条件下制备的 CMCS-PMMS/PAAm 复合水凝胶进行了溶血性能测试和细胞相容性研究,结果见图 8。由图 8 可以看出,所有复合水

凝胶样品的溶血率均小于 5%,细胞活性均在 75% 以上。溶血性能测试往往被认为是评估材料血液相容性简单、可靠的方法。一般来说,溶血率应低于 5%,且越低说明材料与血液的相容性越好^[17]。另外,根据文献[22],当某种材料表面细胞活性大于 75% 时,可认为该材料具有良好的生物相容性。由以上结果可知,CMCS-PMMS/PAAm 复合水凝胶具有良好的血液相容性和细胞相容性,有望作为生物材料应用于生物传感件、电子皮肤等领域。



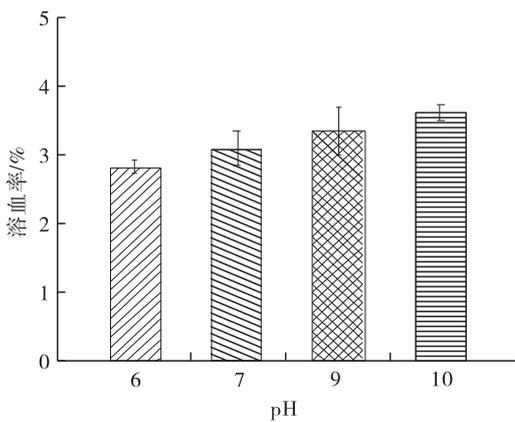
a) 溶胀性能曲线



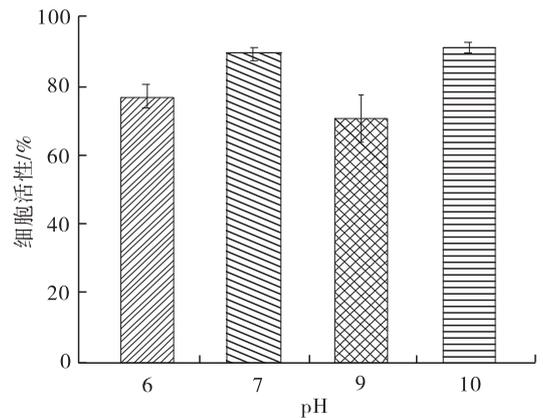
b) 溶胀前后抗压缩能力对比图

图 7 CMCS-PMMS/PAAm 复合水凝胶的溶胀性能曲线与溶胀前后抗压缩能力对比图

Fig. 7 Property curves of CMCS-PMMS/PAAm composite hydrogels and comparison of anti-compression capacity before and after swelling



a) 溶血率



b) 细胞活性

图 8 不同 pH 值对 CMCS-PMMS/PAAm 复合水凝胶生物相容性的影响

Fig. 8 The effect of pH value on the biocompatibility of CMCS-PMMS/PAAm composite hydrogel

3 结论

本文通过调节体系 pH 值和自由基聚合反应制备了一系列 CMCS-PMMS/PAAm 复合水凝胶,并考查了其流变性能、力学性能、导电性能、溶胀性能及生物相容性,得出如下结论:该复合水凝胶具有良好的流变性能、压缩性能和稳定的拉伸应变能力,即使经吸水溶胀后,仍具有良好的抗压缩性;具有良好的导电性和生物相容性,pH = 10 时电导率最高,可达 $2.98 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$,所有复合水凝胶样品的溶血率均低于 5%,细胞相对增殖率大于 75%,均达到了国内相关标准对生物材料的要求^[23]. 本文研究结果为 CMCS-PMMS/PAAm 复合水凝胶在溶液环境下的应用提供了可能,也使该类复合水凝胶有望应用于软骨修复、伤口敷料、生物传感器件、电子皮肤等生物医学领域.

参考文献:

- [1] 刘奇,药萌瑶,韩萍,等. 壳聚糖改性方法研究进展[J]. 能源与环境,2015(2):12.
- [2] 鲁从华,罗传秋,曹维孝. 壳聚糖的改性及其应用[J]. 高分子通报,2001(6):46.
- [3] 王晓燕,姜慧君. 辣根过氧化物酶在多壁碳纳米管-壳聚糖膜中的电化学和生物传感性质[J]. 功能材料与器件学报,2008,14(6):1035.
- [4] LIU M,ZENG X,MA C,et al. Injectable hydrogels for cartilage and bone tissue engineering[J]. Bone Research,2017,5(2):79.
- [5] 刘瑞雪,李义梦,樊晓敏,等. 魔芋葡甘聚糖基水凝胶的研究进展[J]. 轻工学报,2018,33(3):16.
- [6] 刘瑞雪,周腾,樊晓敏,等. 明胶基复合水凝胶研究进展[J]. 轻工学报,2018,33(6):42.
- [7] 王洪振,赵传山,于淑慧. 水溶性羧甲基壳聚糖的制备及其应用[J]. 华东纸业,2011,42(4):34.
- [8] 徐甲坤,毕彩丰,范玉华,等. 羧甲基壳聚糖水凝胶制备及在药物控释中的应用[J]. 中国海洋大学学报,2007,37(3):503.
- [9] YAN E Y,HAO X Y,CAO M L,et al. Preparation and characterization of carboxymethyl chitosan hydrogel[J]. Pigment & Resin Technology,2016,45(4):246.
- [10] 朱寿进,刘法谦,王璟朝,等. 新型羧甲基壳聚糖水凝胶的合成与表征[J]. 高等学校化学学报,2014,35(4):863.
- [11] 刘水莲,周洋,陈福花,等. 新型羧甲基壳聚糖水凝胶流变性能,药物释放及细胞相容性研究[J]. 化学学报,2015,73(1):47.
- [12] 樊晓敏. pH 响应复合微凝胶合成及凝胶化研究[D]. 郑州:郑州轻工业学院,2018.
- [13] LALLY S,MACKENZIE P,LEMAITRE C L,et al. Microgel particles containing methacrylic acid:pH-triggered swelling behaviour and potential for biomaterial application[J]. Journal of Colloid&Interface Science,2007,316(2):367.
- [14] ANDERSSON T M,WENDEL A,HOLMBERG K,et al. The effect of pH on charge, swelling and desorption of the dispersant poly(methacrylic acid) from poly(methyl methacrylate) microcapsules[J]. Journal of Colloid&Interface Science,2012,375(1):213.
- [15] 刘瑞雪,周腾,利月珍,等. pH 调节法制备自愈合明胶/聚甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸复合水凝胶[J]. 化工新型材料,2019,47(12):248.
- [16] 李义梦. 多糖复合水凝胶的制备与性能研究[D]. 郑州:郑州轻工业大学,2019.
- [17] LANG X Q,LI Y,SUN G H,et al. Researches on the internal molecular weight uniformity of chitosan biomaterials[J]. Journal of Ocean University China,2020,19(2):459.
- [18] ZHOU Q,KANG H F,BIELEC M,et al. Influ-

- ence of different divalent ions cross-linking sodium alginate-polyacrylamide hydrogels on antibacterial properties and wound healing [J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 197: 292.
- [19] RODRIGUEZ B E, WOLFE M S, FRYD M. Nonuniform swelling of alkali swellable microgels [J]. Macromolecules, 1994, 27(22): 6642.
- [20] 刘瑞雪, 李迎博, 李义梦, 等. 壳聚糖-柠檬酸/聚丙烯酰胺双网络水凝胶的构筑与性能研究[J]. 轻工学报, 2020, 35(1): 63.
- [21] PEPPAS N A, HILT J Z, KHADEMHOSEINI A, et al. Hydrogels in biology and medicine: from molecular principles to bionanotechnology [J]. Advanced Materials, 2006, 18(11): 1345.
- [22] ARCHANA D, SINGH B K, DUTTA J, et al. Chitosan-PVP-nano silver oxide wound dressing: in vitro and in vivo evaluation [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2015, 73: 49.
- [23] 全国医疗器械生物学评价标准化技术委员会. 医疗器械生物学评价 第 5 部分: 体外细胞毒性试验: GB/T 16886. 5—2017 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.

本刊数字网络传播声明

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



张果,岳凌宇,叶建斌,等. 基于 TG-FTIR 技术的竹粉热解特性及其动力学行为分析 [J]. 轻工学报,2021,36(2):74-82.

ZHANG G, YUE L Y, YE J B, et al. Pyrolysis characteristics and kinetics behavior analysis of bamboo powder using TG-FTIR [J]. Journal of Light Industry, 2021, 36(2): 74-82. DOI: 10. 12187/2021. 02. 010

中图分类号:TK6 文献标识码:A 文章编号:2096-1553(2021)02-0074-09

基于 TG-FTIR 技术的竹粉热解特性及其动力学行为分析

Pyrolysis characteristics and kinetics behavior analysis of bamboo powder using TG-FTIR

张果¹, 岳凌宇¹, 叶建斌², 贺远², 李瑞丽², 梁淼²

ZHANG Guo¹, YUE Lingyu¹, YE Jianbin², HE Yuan², LI Ruili², LIANG Miao²

1. 郑州轻工业大学 材料与化学工程学院, 河南 郑州 450001;

2. 郑州轻工业大学 食品与生物工程学院, 河南 郑州 450001

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

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

关键词:

竹粉; 热重-红外联用技术; 热解特性; 分布活化能模型; 动力学行为

Key words:

bamboo powder;
TG-FTIR;
pyrolysis characteristics;
distributed activation energy model;
kinetics behavior

摘要:以竹粉为研究对象,采用热重-红外联用分析技术和分布活化能模型研究其在较宽升温速率范围(20 °C/min、50 °C/min、100 °C/min)内的热解气体释放特性和热解动力学行为。结果表明:竹粉的热解过程经历了干燥预热、快速热解及炭化3个阶段,升温速率的提高使得热解失重曲线和微分失重曲线均向高温侧偏移,同时增加了最大失重速率,有利于挥发成分的充分析出;竹粉热解气体释放相对含量较多的是CO₂,其次为醛、酮、酸类及芳香烃、烷烃、酚类等有机组分。竹粉的热解活化能随其转化率的增加波动明显,转化率在0.10~0.25间主要发生半纤维素的热解反应,活化能逐渐升高,转化率在0.25~0.80时主要发生纤维素、木质素分解及热解焦的二次分解反应,活化能整体在219.7~268.8 kJ/mol间波动。

收稿日期:2020-06-05

基金项目:国家自然科学基金项目(41807401);郑州轻工业大学众创空间项目(2019ZCKJ304)

作者简介:张果(1987—),女,河南省南阳市人,郑州轻工业大学实验师,硕士,主要研究方向为生物质资源化利用。

通信作者:梁淼(1987—),男,河南省南阳市人,郑州轻工业大学讲师,博士,主要研究方向为生物质高值化利用。

Abstract: The pyrolysis gas release behavior and pyrolysis kinetics characteristics of bamboo powder were investigated by using TG-FTIR instrument and distributed activation energy model (DAEM) under a wide range of heating rates (20 °C/min, 50 °C/min, and 100 °C/min). The results showed that the pyrolysis process of bamboo powder experienced three stages, that was, the preheating drying stage, fast degradation stage and carbonization stage. The pyrolysis weight loss curve and differential weight loss curve shifted to the high temperature side with the increase of heating rate. The maximum of mass loss rate also increased as the heating rate increased, which was conducive to the full release of volatile components. The prominent volatile components released during the pyrolysis process of bamboo were CO₂, aldehydes, ketones, organic acids and aromatic hydrocarbon, alkanes, phenols, etc. The activation energies fluctuated obviously with the conversion degree. The activation energies increased gradually with conversion degree during 0.10 and 0.25. During 0.25 and 0.80, the decomposition of cellulose/lignin and secondary decomposition of coke occurred, and the activation energies ranged from 219.7 kJ/mol to 268.8 kJ/mol.

0 引言

竹子具有生长周期短、成材快、产量高等优点,在我国素有“第二森林”的美称^[1]。在竹材加工利用过程中会产生约 65% 的废弃物,这是一种重要的生物质资源。热解技术作为生物质资源热化学转化的重要途径,可将其转化为附加值较高的活性炭、可燃气和生物油产品,是生物质资源化利用领域的研究热点。利用热重-红外联用分析(TG-FTIR)技术,既可获得生物质在热解过程中的失重规律,又能根据热解气体成分的特征吸收峰所对应的特定官能团,对热解气相产物进行鉴定,实时分析其相对含量的变化规律。例如,Z. Q. Ma 等^[2]采用 TG-FTIR 方法研究了棕榈核壳的热失重行为和热解产物释放规律,结果表明,热解气体的主要成分为 H₂O、CO₂ 及醛、酮、酸、烷烃、苯酚等化合物;B. S. Li 等^[3]研究了硅酸铝沸石对工业木质素的催化热解特性,结果表明,催化剂 HZSM-5 促进了高分子化合物的热分解和含氧产物的裂化反应;Z. H. Jiang 等^[4-5]考查了毛竹粉在 10 K/min 升温速率下的热解失重行为及气相产物组成,发现热解气相产物组成及气体释放特性受升温速率影响显著。

生物质组成结构复杂,热解过程涉及复杂

的链式反应,热解机制及反应难易程度的相关研究需借助热分析动力学方法^[6-7]。一般而言,传统的动力学模式函数法(如 Coats-Redfern 等)采用某特定模式函数计算活化能,只能获得在某个温度区间或总体反应的平均活化能^[8],未考虑反应进程对活化能的影响。而分布活化能模型(Distributed Activation Energy Model, DAEM)基本假设为反应体系由多个平行且独立的反应组成,随着反应的进行,独立平行反应的活化能呈连续分布函数变化,且分布函数近似为正态分布,适用于生物质等多组分样品的动力学分析^[9-10]。鉴于此,本文拟利用 TG-FTIR 技术考查竹粉在不同升温速率下的热解失重特性,以及升温速率对热解气相产物释放行为的影响,进而采用 DAEM 对竹粉热解动力学行为进行分析,以期对竹粉等生物质资源的热化学转化及产物调控提供理论参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料与主要仪器

实验材料为毛竹碎屑(产地为广东省江门市),将其粉碎并筛分,获得粒径为 30~40 目的竹粉,干燥备用。

主要仪器:Vario EL-III 型元素分析仪,德国 Elementar 公司产;Discovery 型热重分析仪,

美国 TA 公司产; JEOL - 6010LA 型扫描电子显微镜 (SEM), 日本电子株式会社产; Nicolet 6700 型红外光谱仪 (FTIR), 美国尼高力仪器公司产; 热重 - 红外联用分析 (TG-FTIR) 仪, 由 Netzsch STA 449F3 型热重分析仪 (德国耐驰公司产) 和 Thermo Nicolet iS50 型傅里叶红外光谱仪 (美国赛默飞世尔科技公司产) 串联而成。

1.2 表征与测试方法

利用元素分析仪进行有机元素分析: 选用 CHNS 模式, 采用差减法计算 O 含量。

利用热重分析仪进行竹粉中水分 (M)、挥发分 (VM)、固定碳 (FC) 和灰分 (ASH) 的测定^[11]。

采用扫描电子显微镜观察竹粉的表面形貌: 电压 10 kV, 工作距离为 10 mm。

采用红外光谱仪分析原料结构: 波长范围为 4000 ~ 400 cm^{-1} 。

利用热重 - 红外联用分析仪检测竹粉热解过程中气体的释放行为: 热解气体由热传输线连接输送至红外光谱, 载气为 N_2 , 热传输线温度设置为 250 $^{\circ}\text{C}$, 竹粉用量每次约 30 mg, 载气流量设置为 40 mL/min, 热解温度范围为 40 ~ 800 $^{\circ}\text{C}$, 升温速率分别设置为 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、50 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、100 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

1.3 热解动力学模型

采用 DAEM 描述非等温热解过程时, 转化率与活化能的关系表达式如下:

$$1 - \frac{W_0 - W_t}{W_0 - W_f} =$$

$$\int_0^{\infty} \exp\left[-\frac{k_0}{\beta} \int_0^t \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT\right] f(E) dE \quad (1)$$

式中, W_0 为样品的初始质量 /mg; W_t 为 t 时刻样品质量 /mg; W_f 为反应终止时样品质量 /mg; k_0 为指前因子 / min^{-1} ; β 为升温速率 /($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$); E 为活化能 /($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$); R 为摩尔气体常数, 其值为 8.314 J/(mol · K); $f(E)$ 为活化能分布函数; T 为热力学温度 /K。

采用 Miura 积分法对式 (1) 进行数学简化和

近似可得^[12]:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{k_0 R}{E}\right) + 0.6075 - \frac{E}{RT} \quad (2)$$

由 (2) 式可拟合出不同升温速率下相同转化率时 $\ln(\beta/T^2)$ 对 $1/T$ 的线性关系直线, 通过斜率 - E/R 计算得到活化能。

2 结果与分析

2.1 竹粉的理化特性分析

竹粉的元素分析和工业分析结果如表 1 所示。由表 1 可知, 竹粉中 C 元素质量分数为 45.86%, N 元素和 S 元素质量分数均较低。工业分析显示, VM 质量分数远高于 FC, 约是 FC 质量分数的 4 倍, 这是由于在热解过程中易因 VM 大量析出, 而引起床层密度和空隙率的急剧变化; 另外, 竹粉中 ASH 质量分数相对较低, 为 0.72%, 通常 ASH 质量分数 (尤其是矿物质) 对热解过程有显著影响。

表 1 竹粉的元素分析和工业分析结果

Table 1 Results of elemental analysis and proximate analysis of bamboo powder %

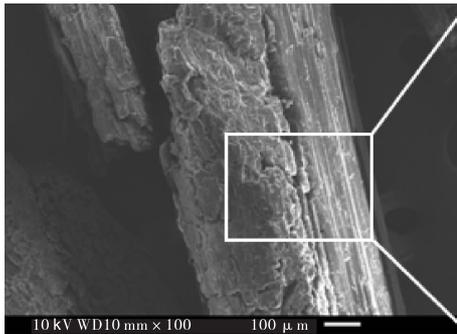
| 材料 | 元素分析 | | | | | 工业分析 | | | |
|----|------|-------|------|------|-------|------|-------|-------|------|
| | N | C | H | S | O | M | VM | FC | ASH |
| 竹粉 | 0.44 | 45.86 | 6.09 | 0.07 | 47.55 | 1.75 | 78.88 | 18.64 | 0.72 |

图 1 为竹粉在不同放大倍数下的 SEM 图。由图 1 可以看出, 竹粉颗粒表面相对粗糙且呈不规则沟壑状结构。生物质是由多种复杂高分子化合物组成的复合结构, 其热解过程实质为大分子化学键和官能团的断裂、异构化及聚合过程, 竹粉原料红外光谱图的 FTIR 图 (见图 2) 显示, 竹粉中富含有机基团。3400 cm^{-1} 处为醇和酚分子中 -OH 的伸缩振动峰, 2930 cm^{-1} 处为饱和/不饱和烷烃的 C-H 伸缩振动峰, 1730 cm^{-1} 处为半纤维素的 C=O 伸缩振动峰, 1600 cm^{-1} 处为木质素中与芳香环相连的 C-O 伸缩振动峰, 1450 cm^{-1} 、1250 cm^{-1} 和 1045 cm^{-1}

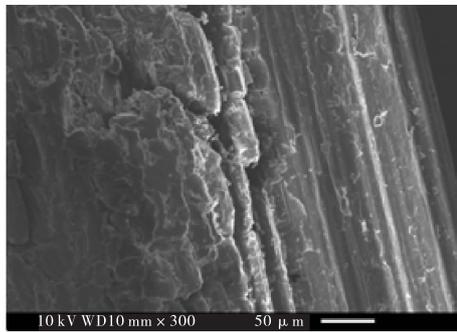
与纤维素及木质素中的 C=C 和 C—O 振动有关,其中 C=C 的吸收峰强度大于连接木质素芳香核的 C—O—C 键。

2.2 竹粉热解过程分析

竹粉粒径大小是影响热解过程的因素之一,实验中采用的竹粉粒径均介于 30 ~ 40 目之



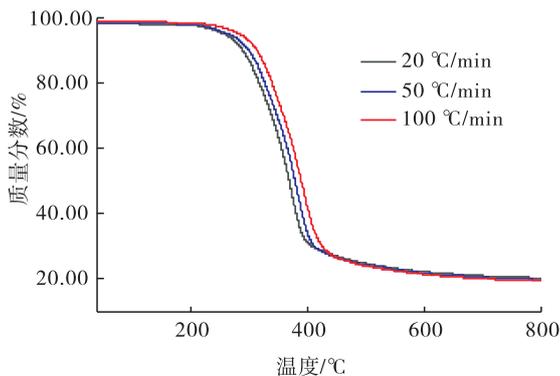
a) × 100



b) × 300

图 1 不同放大倍数下竹粉颗粒的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of bamboo powder at different magnification



a) TG曲线

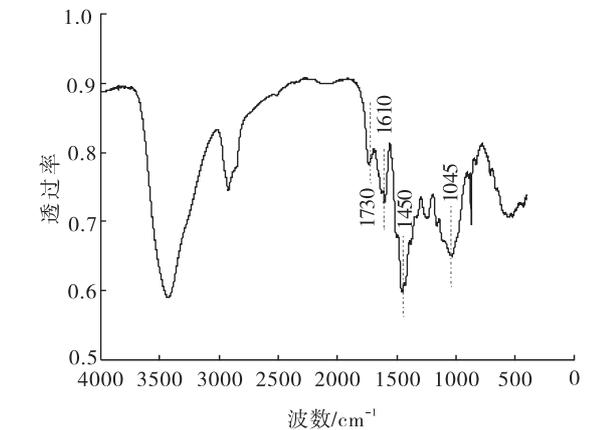
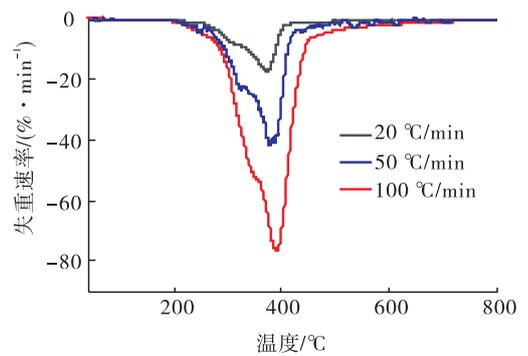


图 2 竹粉的 FTIR 图

Fig. 2 FTIR spectra of bamboo powder



b) DTG曲线

图 3 竹粉原料在不同升温速率条件下的 TG 曲线及 DTG 曲线

Fig. 3 TG and DTG curves of bamboo powder at different heating rates

间. 图 3 为不同升温速率下竹粉的热重(TG)及微分热重(DTG)曲线. 由图 3 可以看出,不同升温速率下竹粉的热解过程均可分为干燥预热、快速热解和炭化 3 个阶段. 以 20 °C/min 升温速率为例,第 1 阶段(室温至 200 °C)主要为自由水/结合水的析出及热解预热阶段,失重率约为 1.01%,该阶段未见明显的 DTG 失重峰,表明水分含量较少,未有 VM 析出;第 2 阶段(200 ~ 431 °C)是热解的主要阶段,失重率达 68.10%,DTG 曲线显示一个较大的失重峰并伴有肩状峰,这主要是由纤维素、半纤维素和部分木质素分解生成小分子气体和大分子可凝气体所致;第 3 阶段(431 ~ 800 °C)为炭化阶段,主要是残余木质素的分解及焦油的炭化过程。

为便于比较,将不同升温速率下的热解特征参数列于表2中,其中 T_1 为参照TG-DTG切线法求取的热解VM大量析出的起始温度^[13],对应的转化率为 α_1 , T_2 为热解终止温度,定义为DTG的拐点,对应的转化率为 α_2 ,则快速热解阶段的失重率为 $W_1 = (\alpha_2 - \alpha_1)$,炭化阶段的失重率为 $W_2 = (\alpha_3 - \alpha_2)$.由表2可知,提高升温速率时, T_1 、 T_2 及最大失重速率温度均向高温方向偏移,这是由于竹粉为热的不良导体,竹粉颗粒表面与内部存在温度梯度,升温速率的增加引起了温度梯度的增加,进而导致热滞后现象的加剧^[14];另外,快速热解阶段的失重率 W_1 及最大失重速率均随升温速率的升高而增加,这表明较快的升温速率加速了热重反应炉与样品内部间的热量传递,有利于VM的充分析出.进一步分析表明,竹粉在各升温速率下的最大失重速率与升温速率间表现出良好的线性关系,具体关系式为 $y = -3.11 - 0.74x (R^2 = 0.998)$;最大失重速率对应的温度与升温速率间

线性关系式为 $z = 366.91 + 0.24x (R^2 = 0.964)$.

图4为不同升温速率下竹粉热解的3D-FTIR图.由图4可以看出,以波数为横坐标,可见多个明显的吸收峰,而以时间为横坐标时,特征峰呈现肩峰和尖峰的形式,这与图3中竹粉的热解曲线失重规律一致.以50℃/min升温速率为例,基于前人对生物质热解气体成分分析结果^[15-16],对竹粉在热解失重速率最大处(377.5℃)的气体成分进行鉴定,结果如图5所示.其中,4000~3500 cm^{-1} 处为 H_2O 中—OH的伸缩振动峰,3100~2700 cm^{-1} 处为 CH_4 中C—H的伸缩振动峰,2400~2250 cm^{-1} 和600~750 cm^{-1} 处为C=O的伸缩振动峰,所对应的气体是 CO_2 ,紧邻的2250~2000 cm^{-1} 处的双峰为CO的特征吸收峰,主要是由C—O—C和C=O的裂解形成.另外,热解气体中的有机组分吸收波段主要介于1900~1000 cm^{-1} 之间,包括醛、酮、酸类及芳香烃、烷烃、酚、醇、酯类等.

表2 不同升温速率下竹粉的热解参数

Table 2 Characteristic parameters of bamboo powder pyrolysis at different heating rates

| 升温速率/ ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) | $T_1/^{\circ}\text{C}$ | $T_2/^{\circ}\text{C}$ | $\alpha_1/\%$ | $W_1/\%$ | $\alpha_2/\%$ | $W_2/\%$ | $\alpha_3/\%$ | 最大失重速率温度/ $^{\circ}\text{C}$ | 最大失重速率/ ($\% \cdot \text{min}^{-1}$) |
|---|------------------------|------------------------|---------------|----------|---------------|----------|---------------|------------------------------|---|
| 20 | 314.9 | 420.2 | 17.0 | 52.4 | 69.4 | 9.1 | 78.5 | 372.7 | -17.1 |
| 50 | 321.8 | 431.5 | 15.9 | 54.8 | 70.7 | 8.4 | 79.2 | 377.5 | -41.1 |
| 100 | 327.6 | 452.4 | 13.3 | 59.1 | 72.5 | 7.4 | 79.9 | 391.7 | -76.3 |

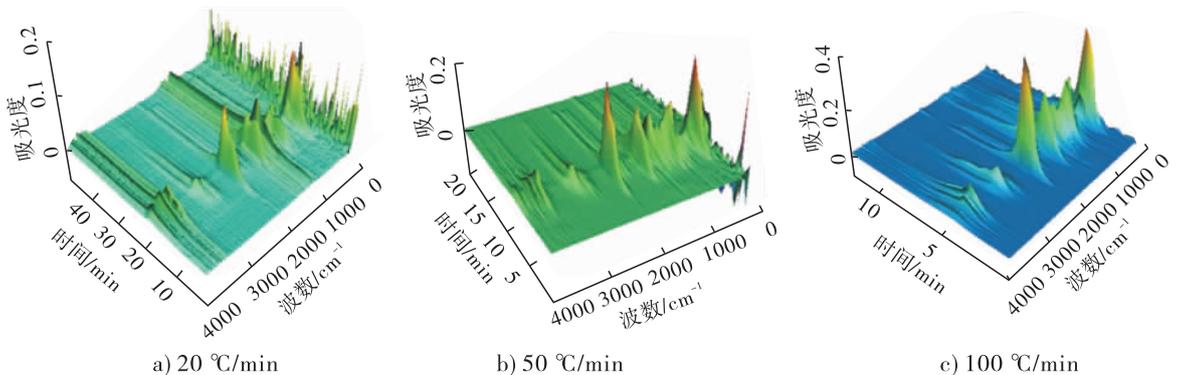


图4 不同升温速率下竹粉热解的3D-FTIR图

Fig. 4 3D-FTIR spectrum of bamboo powder pyrolysis under different heating rates

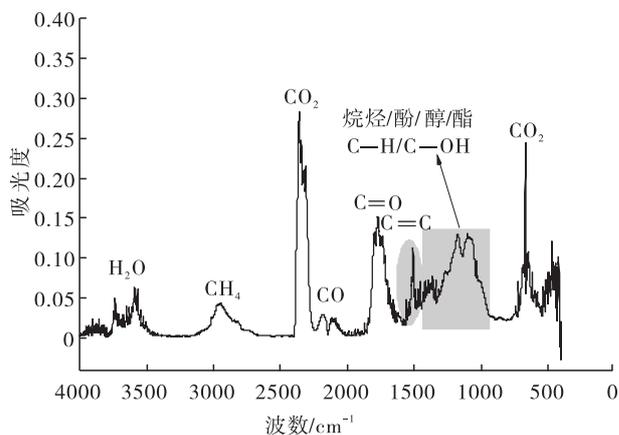


图5 50 °C/min 升温速率下竹粉在最大失重速率处(377.5 °C)的挥发成分鉴定

Fig. 5 The identification of gaseous products of bamboo powder pyrolysis process at 377.5 °C under heating rate of 50 °C/min

50 °C/min 升温速率下竹粉热解气态产物释放量随温度的变化曲线如图6所示。由图6可以看出,特征吸收峰强度越强,所对应物质在总气体中的相对含量越高。其中,CO₂的释放量明显高于其他气体,这主要是竹粉的热解脱羧反应和羰基的断裂所致,其次为C=O键所代表的化合物(如醛、酮、酸类化合物)和C-H/C-OH/C=C键所代表的化合物(如烷烃、酚、芳香烃类等化合物)。另外,当温度从室温升至321 °C时,热解气体释放量逐渐增加,并达到一个较小的峰值(尤其对于CO₂、醛、酮、酸类化合物更为明显),此时对应热解失重的肩峰处,之后随着温度继续升至380 °C附近(即最大失重速率温度处),气体释放量达到峰值;温度继续升至终温,气体释放量又逐渐减小至最低值。

进一步考查不同升温速率对竹粉热解过程主要气态产物释放特性的影响,结果如图7所示。根据 Lambert-Beer 定律,特征吸收峰强度越大,表明气体的相对含量越高。由图7可以看出,对于所有的热解气体,提高升温速率一方面

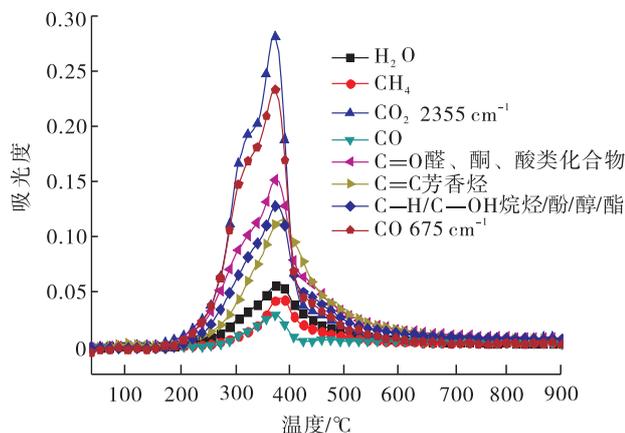


图6 50 °C/min 升温速率下竹粉热解气态产物释放量随温度的变化曲线

Fig. 6 The evolution of bamboo powder pyrolysis gas with the increasing temperature under heating rate of 50 °C/min

使得气体达到最大释放量的温度向高温方向偏移,另一方面也使气体释放量显著增加,这与微分热重曲线分析结果中的最大失重速率及其相应温度变化趋势一致。当升温速率为20 °C/min时,多数气体呈现双峰释放,而升温速率增至100 °C/min时,热滞后现象的加剧使得气体释放均表现为单峰行为。这些现象表明,升温速率对热解气体的释放量有显著影响,甚至也会改变热解炭的孔隙结构特征。

2.3 竹粉热解动力学分析

根据竹粉在不同升温速率(20 °C/min、50 °C/min、100 °C/min)下的 TGA 数据,利用 DAEM 对其在热解转化率在 0.10 ~ 0.80 之间的活化能进行计算。图8为竹粉热解转化率在 0.10 ~ 0.80 范围内的 Arrhenius 曲线及活化能随转化率增加的变化曲线。由图8a)可以看出,竹粉热解转化率不同时,DAEM 的线性拟合曲线的拟合效果均较好(R^2 均大于 0.93)。由图8b)可以看出,竹粉的热解活化能介于 177.3 ~ 268.8 kJ/mol 之间,活化能随转化率的增加整体呈上升趋势,但局部存在上下波动的情况,这

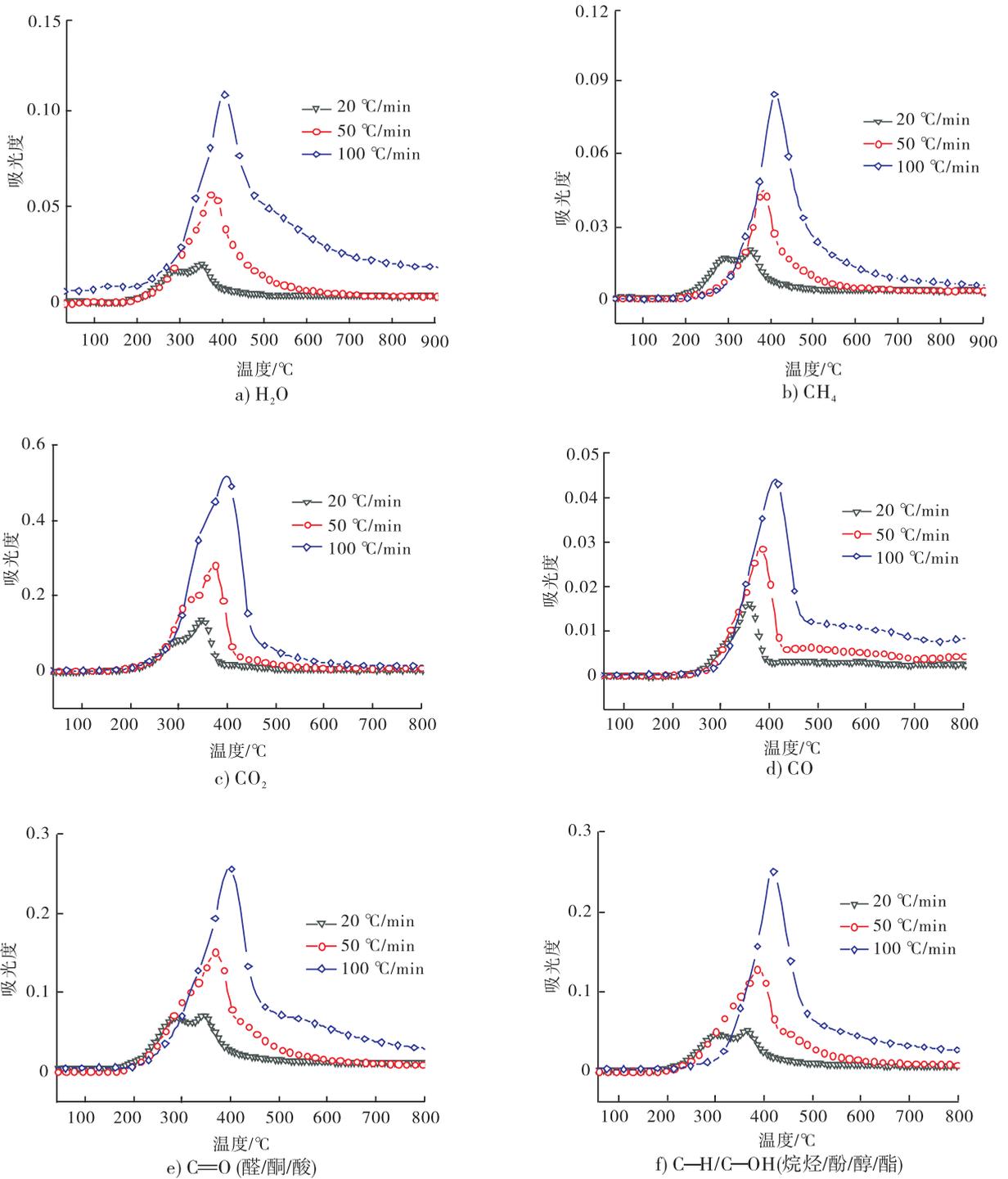


图7 不同升温速率对竹粉热解过程主要气态产物释放特性的影响

Fig.7 Effect of heating rates on the release characteristics of main gaseous products from bamboo powder pyrolysis

说明竹粉在热解过程中涉及的化学反应较为复杂,包括平行、重叠和连续反应等^[17-19]. 转化率在 0.10~0.25 之间时,活化能从 177.3 kJ/mol 逐渐上升至 219.7 kJ/mol,这是由于该阶段主要发生半纤维素的热裂解反应,而该反应首先

发生在键能较小的支链部位,反应所需活化能较低,随后半纤维素主链开始分解,所需活化能逐渐增加^[2];转化率在 0.25~0.80 之间时,主要发生纤维素、木质素热裂解及热解焦的二次分解反应,该阶段所需活化能整体高于半纤维

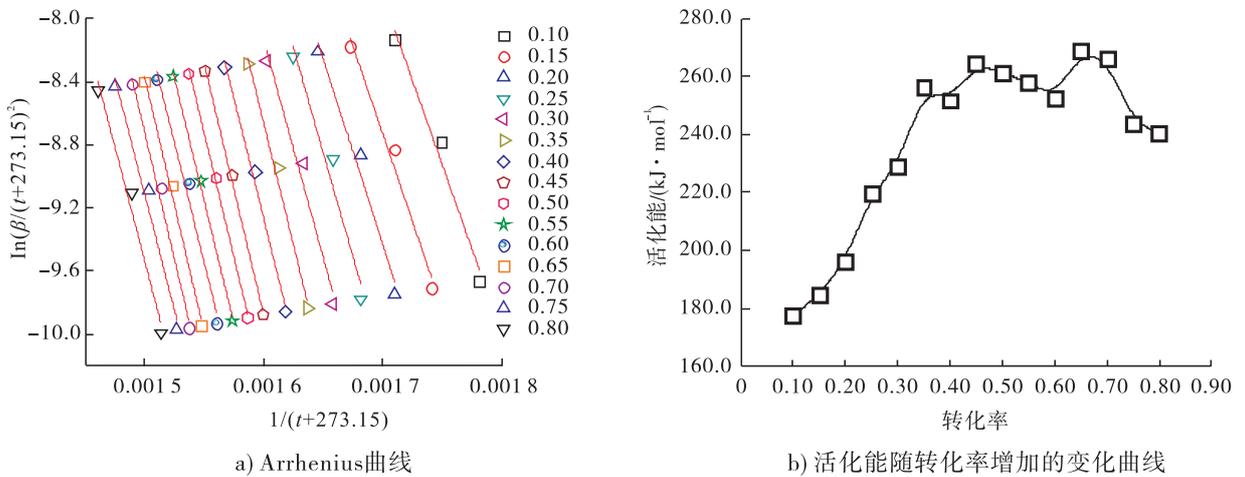


图8 竹粉热解转化率在0.10~0.80范围的Arrhenius曲线及活化能随转化率增加的变化曲线

Fig. 8 Arrhenius plots of bamboo powder pyrolysis with the conversion degree of 0.10~0.80, and activation energy variation during pyrolysis at different conversion degrees

素热裂解阶段,在219.7~268.8 kJ/mol间波动。其中,转化率在0.30~0.70之间时,活化能呈波动性上升趋势,这一方面是由于纤维素和木质素的聚合度较高、分子结构较复杂及两者间交联会导致分解难度增加,特别是木质素结构中的苯丙烷结构相互结合形成的立体网状结构热解难度更大^[20],另一方面热解过程产生的焦炭可能覆盖了半纤维素/木质素表面,这在一定程度上也会降低内部反应活性;当转化率继续增至0.80时,活化能又逐渐降低,这可能是由于木质素类聚合物的分解及挥发成分析出使得焦炭孔隙率增加,加之高温环境、前期热解的热量供应及分子键断裂等过程增加了反应活性,使得活化能有所降低^[8]。

3 结论

本文利用热重-红外联用技术研究了竹粉在较宽升温速率范围(20 °C/min、50 °C/min、100 °C/min)内的热解气体释放特性发现,竹粉的热解过程经历了干燥预热、快速热解及炭化3个阶段,升温速率的增加有利于挥发成分的充分析出,提高了最大失重速率,并且最大失重速率与升温速率间具有较好的线性关系;随着

升温速率的增加,受传热传质影响,热解失重曲线及微分失重曲线均向高温一侧移动。热解气体释放相对含量较多的是CO₂、醛、酮、酸类及芳香烃、烷烃、酚类等有机组分,提高升温速率使得气体达到最大释放量对应的温度向高温方向偏移。利用DAEM研究竹粉在不同升温速率下的热解动力学行为发现,竹粉热解过程中发生了复杂的化学反应,获得的热解活化能随转化率增加波动明显,转化率在0.10~0.25之间时,主要发生半纤维素的热裂解反应,活化能从177.3 kJ/mol逐渐上升至219.7 kJ/mol;转化率介于0.25~0.80之间时,主要是纤维素、木质素热裂解及热解焦的二次分解反应,活化能整体在219.7~268.8 kJ/mol间波动。本文的研究结果可为竹粉废弃物的热解工艺参数选择及热解炭、气、固三态产物的定向调控提供数据支撑,并可为其他生物质资源的热化学转化基础与应用研究提供借鉴与参考。

参考文献:

- [1] 董庆,张书平,张理,等. 竹材热解动力学特性分析[J]. 过程工程学报,2015,15(1):89.
- [2] MA Z Q, CHEN D Y, GU J, et al. Determination

- of pyrolysis characteristics and kinetics of palm kernel shell using TGA-FTIR and model-free integral methods [J]. *Energy Conversion and Management*, 2015, 89: 251.
- [3] LI B S, LYU W, ZHANG Q, et al. Pyrolysis and catalytic pyrolysis of industrial lignins by TG-FTIR: kinetics and products [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2014, 108: 295.
- [4] JIANG Z H, LIU Z J, FEI B H, et al. The pyrolysis characteristics of moso bamboo [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2012, 94: 48.
- [5] TIAN B, QIAO Y Y, TIAN Y Y, et al. Investigation on the effect of particle size and heating rate on pyrolysis characteristics of a bituminous coal by TG-FTIR [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2016, 121: 376.
- [6] 王浚浩, 张雨, 杨优优, 等. 微藻种类对其热解质量损失规律和产物及动力学的影响 [J]. *农业工程学报*, 2018, 34(19): 239.
- [7] YANG J L, CHEN H X, ZHAO W T, et al. Combustion kinetics and emission characteristics of peat by using TG-FTIR technique [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2016, 124(1): 519.
- [8] 王昭, 戴亚, 马扩彦, 等. 基于分布活化能模型的烟草燃烧动力学特性研究 [J]. *烟草科技*, 2016, 49(12): 71.
- [9] LI C S, SUZUKI K. Kinetic analyses of biomass tar pyrolysis using the distributed activation energy model by TG/DTA technique [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2009, 98(1): 261.
- [10] LI Z Q, LIU C L, CHEN Z C, et al. Analysis of coals and biomass pyrolysis using the distributed activation energy model [J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(2): 948.
- [11] GARCÍA R, PIZARRO C, LAVÍN A G, et al. Biomass proximate analysis using thermogravimetry [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 139: 1.
- [12] MIURA K, MAKI T. A Simple method for estimating $f(E)$ and $k_0(E)$ in the distributed activation energy model [J]. *Energy & Fuels*, 1998, 12(5): 864.
- [13] KIM D, LEE K, BAE D, et al. Characterizations of biochar from hydrothermal carbonization of exhausted coffee residue [J]. *Journal of Material Cycles & Waste Management*, 2016, 19(3): 1.
- [14] LI D M, CHEN L M, ZHANG X W, et al. Pyrolytic characteristics and kinetic studies of three kinds of red algae [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2011, 35(5): 1765.
- [15] YAN J W, JIANG X M, HAN X X, et al. A TG-FTIR investigation to the catalytic effect of mineral matrix in oil shale on the pyrolysis and combustion of kerogen [J]. *Fuel*, 2013, 104: 307.
- [16] 马中青, 徐嘉炎, 叶结旺, 等. 基于热重红外联用和分布活化能模型的樟子松热解机理研究 [J]. *西南林业大学学报*, 2015, 35(3): 90.
- [17] ANCA-COUCÉ A. Reaction mechanisms and multi-scale modelling of lignocellulosic biomass pyrolysis [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2016, 53: 41.
- [18] MA Z Q, WANG J H, YANG Y Y, et al. Comparison of the thermal degradation behaviors and kinetics of palm oil waste under nitrogen and air atmosphere in TGA-FTIR with a complementary use of model-free and model-fitting approaches [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2018, 134: 12.
- [19] 张颖璞, 李桂珍, 黄朝章, 等. 不同产地烟叶的热解反应动力学研究 [J]. *轻工学报*, 2018, 33(2): 55.
- [20] MA Z Q, SUN Q F, YE J W, et al. Study on the thermal degradation behaviors and kinetics of alkali lignin for production of phenolic-rich bio-oil using TGA-FTIR and Py-GC/MS [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2016, 117: 116.



吴振军,冯凯,窦智峰,等. 磁场耦合谐振式无线电能传输补偿拓扑结构效率特性分析[J]. 轻工学报,2021, 36(2):83-91.

WU Z J, FENG K, DOU Z F, et al. Analysis of efficiency characteristics of compensation topology structure in magnetic coupled resonance wireless power transfer[J]. Journal of Light Industry, 2021, 36(2):83-91. DOI:10.12187/2021.02.011

中图分类号:TM15 文献标识码:A 文章编号:2096-1553(2021)02-0083-09

磁场耦合谐振式无线电能传输补偿拓扑结构效率特性分析

Analysis of efficiency characteristics of compensation topology structure in magnetic coupled resonance wireless power transfer

吴振军,冯凯,窦智峰,高鹏飞,金楠,武洁

WU Zhenjun, FENG Kai, DOU Zhifeng, GAO Pengfei, JIN Nan, WU Jie

郑州轻工业大学 电气信息工程学院,河南 郑州 450002

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

关键词:

无线电能传输;谐振;
等效电路;系统效率

Key words:

wireless power transfer;
resonance;
equivalent circuit;
system efficiency

摘要:构建磁场耦合谐振式无线电能传输系统4种谐振补偿拓扑结构(原边串联副边串联型、原边串联副边并联型、原边并联副边串联型和原边并联副边并联型)的等效电路模型,分析磁场耦合谐振式无线电能传输系统的效率特性,研究耦合系数和品质因数对系统效率的影响.仿真结果表明,副边谐振补偿拓扑结构对系统效率影响较大,系统效率对耦合系数和品质因数的变化较为敏感,与副边采用串联补偿拓扑结构方式相比,副边采用并联补偿拓扑结构时,系统有更宽的高传输效率范围.实验结果验证了仿真结果的正确性.

收稿日期:2021-02-15

基金项目:河南省科技攻关项目(202102210090,202102210304)

作者简介:吴振军(1971—),男,河南省偃师市人,郑州轻工业大学副教授,博士,主要研究方向为电气工程.

Abstract: Four resonance compensation topologies equivalent circuit models for magnetic field coupling resonance wireless power transfer system (primary side series and secondary side series type, primary side series secondary side parallel type, primary side parallel secondary side series type and primary side parallel secondary side parallel type) was constructed. The efficiency characteristics of magnetic field coupling resonance wireless power transfer system was analyzed. The influence of coupling coefficient and quality factor on system efficiency was studied. The simulation results showed that the secondary side resonance compensation topology had a greater impact on the system efficiency, and the system efficiency was more sensitive to changes in the coupling coefficient and quality factors. Compared with the secondary side using the series compensation topology, the system had a wider range of high transfer efficiency when the secondary side used the parallel compensation topology. The experimental results verified the correctness of the simulation results.

0 引言

作为一种新型电能传输技术,无线电能传输技术可实现电能的非接触传输,摆脱导线的束缚,使电能的接入更加灵活、安全、方便,在移动机器人、便携式移动设备、植入式医疗设备等方面具有广阔的应用前景^[1-3]。

无线电能传输方式主要有电磁感应式、电磁辐射式和耦合谐振式3种^[4-7]。电磁感应式无线电能传输通过磁耦合方式传输能量,采用分离变压器在传输空间产生高频交变磁场,完成电能的非接触传输。但该传输方式中磁芯容易饱和,线圈热损耗较大,只适用于短距离无线电能传输^[8]。电磁辐射式无线电能传输先将电能转换为电磁波进行传输,再由天线接收,通过转换器将电磁波转换为电能。该传输方式传输距离较远,但传输效率较低且传输辐射较大^[9-10]。耦合谐振包括电场耦合和磁场耦合两种形式。在电场耦合式无线电能传输中,电源侧的金属平板和负载侧的金属平板形成电容,利用电容的电场进行电能传输,这种传输方式的应用较少^[11-12]。磁场耦合式无线电能传输主要利用共振和电磁感应原理,将电能通过磁场传递到接收侧,使其在中等距离传输时,仍能获得较高效率,并且电能传输不受空间非磁性障碍物的影响^[14]。根据补偿电容位置不同,磁场耦

合式无线电能传输系统的补偿拓扑结构可分为原边串联副边串联(SS)型补偿拓扑结构、原边串联副边并联(SP)型补偿拓扑结构、原边并联副边串联(PS)型补偿拓扑结构和原边并联副边并联(PP)型补偿拓扑结构。与电磁辐射式相比,磁场耦合式无线电能传输方式对电磁环境影响较小,且功率较大;与电场耦合式相比,该方式传输距离较远,因此磁场耦合式无线电能传输得到广泛应用^[15-16]。

目前磁场耦合式无线电能传输的研究主要集中在传输距离、带负载能力等方面^[17-21],由于磁场耦合谐振式无线电能系统本身固有的特点,系统磁路耦合机构的漏磁现象较严重,系统中的无功功率较大,限制了系统的传输效率和能力。针对这个问题,目前普遍采用谐振补偿方式进行无功功率补偿,但磁场耦合谐振式无线电能传输系统的传输效率^[22]、品质因数和耦合系数对不同谐振补偿结构的影响等问题^[23]尚未得到有效解决。文献[24]利用负载阻抗模型,分析原、副边采用不同补偿拓扑时对初、次级绕组电压电流的影响,但补偿结构对效率特性的影响尚不明确。文献[25]采用新型LCL谐振补偿结构降低了系统损耗,提高了系统传输效率,但增加了系统控制复杂度。文献[26]通过改变谐振补偿结构的电感值,使系统始终保持谐振状态,但结构相对复杂,实现

较困难.

鉴于此,本文拟针对磁场耦合式无线电能传输系统,建立4种谐振补偿拓扑结构的等效电路模型,推导系统效率表达式,研究耦合系数和品质因数对系统传输效率的影响,以期明确不同补偿拓扑结构的效率特性,为实际应用场景选择不同补偿拓扑结构提供理论参考.

1 磁场耦合谐振式无线电能传输系统结构

磁场耦合谐振式无线电能传输系统由直流电压源供电,逆变后产生高频交流电,原边与副边线圈通过磁场耦合的方式传输电能,将交流电传输至副边整流后供负载使用. 本文从等效电路的角度建立无线电能传输模型,构建等效电路并设置其具体参数,对系统的传输效率和传输功率进行计算、推导和分析. 为了简化分析,将副边整流部分去掉,副边剩余部分直接连接负载,在研究不同副边拓扑结构时只需等效折算即可.

系统结构原理如图1所示,其中 V_{in} 为原边输入电压;MOSFET全控开关管 Q_1 — Q_4 组成原边逆变电路; L_p 、 L_s 、 R_p 、 R_s 、 C_p 、 C_s 分别为原边和副边的线圈自感值、电阻、补偿电容; V_o 为负载电压值; I_o 为负载电流; V_p 为交流电压源; I_p 为逆变器输出电流; R_L 为负载电阻; M 为初级绕组

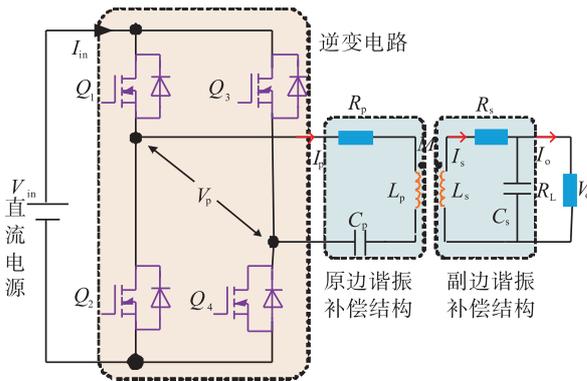


图1 系统结构原理图

Fig. 1 System structure schematic diagram

与次级绕组之间的互感值,其大小主要取决于线圈.

本文SS型和SP型补偿拓扑结构组成的无线电能传输系统,输入电压的有效值恒定,输入电流随负载变化而改变,被称为电压型磁场耦合谐振式系统;PS型和PP型无线电能传输系统输入电流的有效值恒定,输入电压随负载变化而改变,被称为电流型磁场耦合谐振式系统.

2 4种补偿拓扑结构等效电路模型

2.1 SS型补偿拓扑结构

SS型无线电能传输系统等效电路如图2所示,根据基尔霍夫定律(KVL)可列出方程:

$$\begin{cases} V_p = \left(R_p + j\omega L_p + \frac{1}{j\omega C_p} \right) I_p - j\omega M I_s \\ j\omega M I_p = \left(R_s + R_L + j\omega L_s + \frac{1}{j\omega C_s} \right) I_s \end{cases}$$

其中, ω 为变换器激励角频率. 令系统发射端和接收端电抗值 X_p 和 X_s 分别为

$$X_p = \omega L_p - \frac{1}{\omega C_p}$$

$$X_s = \omega L_s - \frac{1}{\omega C_s}$$

则系统输出功率 P_{load} 和输入功率 P_{in} 分别为

$$P_{load} = \text{Re} \{ V_o I_o^* \} = \frac{R_L [(\omega M V_p B)^2 + (\omega M V_p A)^2]}{[(\omega^2 M^2 + R_p R_s + R_p R_L - X_p X_s)^2 + (R_p X_s + X_p R_s - X_p R_L)^2]^2}$$

$$P_{in} = \text{Re} \{ V_p I_p^* \} = \frac{V_p^2 (A R_s + A R_L + B X_s)}{(\omega^2 M^2 + R_p R_s + R_p R_L - X_p X_s)^2 + (R_p X_s + X_p R_s - X_p R_L)^2}$$

其中, I_o^* 为共轭输出电流, I_p^* 为共轭输入电流. 令

$$A = \omega^2 M^2 + R_p R_s + R_p R_L - X_p X_s$$

$$B = R_p X_s + X_p R_L + X_p R_s$$

则系统传输效率 η 为

$$\eta = \frac{P_{load}}{P_{in}} = \frac{\omega^2 M^2 R_L}{A R_s + A R_L + B X_s}$$

系统传输效率公式包含过多参数,直接进

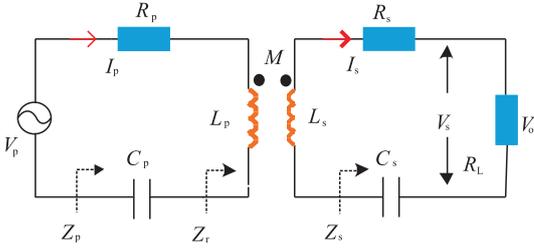


图2 SS型无线电能传输系统等效电路
Fig.2 SS model equivalent circuit of wireless power transfer

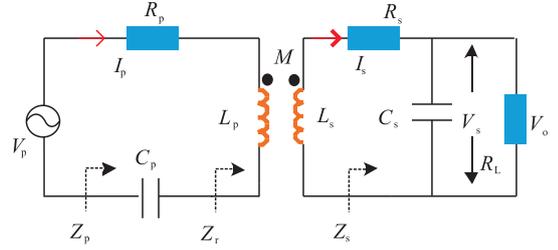


图3 SP型无线电能传输系统等效电路
Fig.3 SP model equivalent circuit of wireless power transfer

行分析较为复杂,通过标么化的方法可简化电路参数.令

$$\omega_r = \frac{\omega}{\omega_0}$$

$$\alpha^2 = \frac{L_p}{L_s} = \frac{R_p}{R_s}$$

$$X_s = (\omega_r - \frac{1}{\omega_r}) R_L Q_0$$

$$X_p = (\omega_r - \frac{1}{\omega_r}) R_L Q_0 \alpha^2$$

其中, ω 为变换器激励角频率, ω_r 为系统工作频率对副边固有谐振频率的相对值, α 为副边自感与原边自感的比例系数, Q_0 为副边结构品质因数,联立上述方程解得传输效率表达式为

$$\eta = \frac{P_{load}}{P_{in}} = \frac{B_{ss}}{B_{ss} \left(\frac{B_s}{B_L} + 1 \right) + A_{ss}}$$

其中

$$A_{ss} = \frac{R_s}{R_L} \left(\frac{R_s}{R_L} + 1 \right)^2 + \frac{R_s}{R_L} Q_0^2 \left(\omega_r - \frac{1}{\omega_r} \right)^2$$

$$B_{ss} = K^2 \omega_r^2 Q_0^2$$

这里, K 为系统耦合系数.

2.2 SP型补偿拓扑结构

SP型无线电能传输系统等效电路如图3所示,根据KVL可列出方程:

$$\begin{cases} V_p = (R_p + j\omega L_p + \frac{1}{j\omega C_p}) I_p - j\omega M I_s \\ j\omega M I_p = (R_s + j\omega L_s + \frac{1}{j\omega C_s + 1/R_L}) I_s \end{cases}$$

SP型无线电能传输系统中的输入功率、输出功率和系统效率计算方法与SS型无线电能传输系统类似.因此,SP型系统传输效率表达式为

$$\eta = \frac{P_{load}}{P_{in}} = \frac{C_{sp}}{C_{sp} \left(\frac{R_s}{R_L} + 1 \right) + A_{sp} + B_{sp}}$$

其中

$$A_{sp} = 2 \frac{R_s^2}{R_L^2} + \frac{R_s}{R_L} \left(\frac{R_s^2}{R_L^2} + 1 \right)^2 + \omega_r^4 \frac{R_s}{R_L} (1 + K^2)$$

$$B_{sp} = \frac{R_s}{R_L} \omega_r^2 Q_0^2 + \frac{R_s^3}{R_L^3} \omega_r^2 - \frac{1}{Q_0^2} - \omega_r^2 \frac{R_s}{R_L}$$

$$C_{sp} = K^2 \omega_r^2 Q_0^2$$

2.3 PS型补偿拓扑结构

PS型无线电能传输系统等效电路如图4所示,根据KVL可列出方程:

$$\begin{cases} V_p = (R_p + j\omega L_p) I_p - j\omega M I_s \\ j\omega M I_p = (R_s + R_L + j\omega L_s + \frac{1}{j\omega C_s}) I_s \end{cases}$$

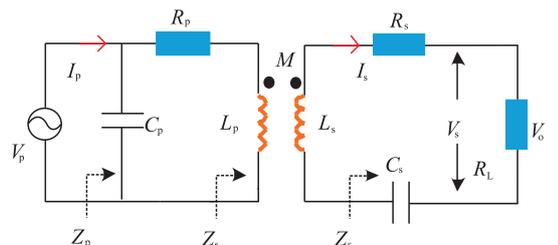


图4 PS型无线电能传输系统等效电路
Fig.4 PS model equivalent circuit of wireless power transfer

与 SS 型系统分析方法类似,PS 型系统传输效率表达式为

$$\eta = \frac{P_{\text{load}}}{P_{\text{in}}} = \frac{C_{\text{sp}}}{A_{\text{ps}} + B_{\text{ps}}}$$

其中

$$A_{\text{ps}} = 3 \frac{R_s^2}{R_L^2} + \frac{R_s}{R_L} + K^2 \omega_r^2 Q_0^2 \left(\frac{R_s}{R_L} + 1 \right)$$

$$B_{\text{ps}} = \left(\omega_r - \frac{1}{\omega_r} \right)^2 Q_0^2 \frac{R_s}{R_L}$$

$$C_{\text{ps}} = K^2 \omega_r^2 Q_0^2$$

2.4 PP 型补偿拓扑结构

PP 型无线电能传输系统等效电路如图 5 所示,根据 KVL 可列出方程:

$$\begin{cases} V_p = (R_p + j\omega L_p) I_p - j\omega M I_s \\ j\omega M I_p = (R_s + j\omega L_s + \frac{1}{j\omega C_s + 1/R_L}) I_s \end{cases}$$

与 SS 型系统分析方法类似,PP 型系统传输效率表达式为

$$\eta = \frac{P_{\text{load}}}{P_{\text{in}}} = \frac{C_{\text{pp}}}{C_{\text{pp}} \left(\frac{R_s}{R_L} + 1 \right) + A_{\text{pp}} + B_{\text{pp}}}$$

其中

$$A_{\text{sp}} = \frac{R_s^2}{R_L^2} \left(\frac{R_s}{R_L} + 1 \right) + \frac{R_s}{R_L} \left(\frac{R_s}{R_L} + 1 \right) - 2\omega_r^2 \frac{R_s}{R_L}$$

$$B_{\text{pp}} = \frac{R_s}{R_L} \omega_r^4 (K^2 + 1) + \frac{R_s^3}{R_L^3} \omega_r^2 \frac{1}{Q_0^2} + \omega_r^2 Q_0^2 \frac{R_s}{R_L}$$

$$C_{\text{pp}} = K^2 \omega_r^2 Q_0^2$$

从 4 种补偿拓扑结构无线电能传输系统效率公式可以看出,系统传输效率与系统副边品

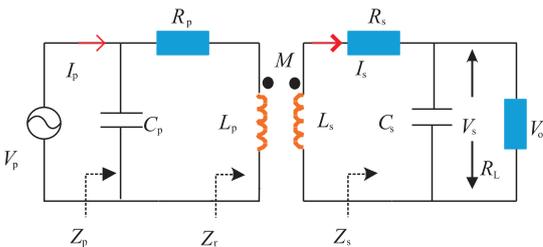


图 5 PP 型无线电能传输系统等效电路

Fig. 5 PP model equivalent circuit of wireless power transfer

质因数 Q_0 和系统耦合系数 K 有关.但系统传输效率公式较为复杂,需进行仿真进一步分析其变化趋势.

3 仿真结果与分析

为进一步分析耦合系数和品质因数变化时系统传输效率的变化趋势,在 Matlab 软件中搭建 4 种谐振补偿拓扑结构的仿真模型,仿真参数如表 1 所示,仿真结果如图 6—7 所示.

表 1 系统仿真参数

Table 1 System simulation parameters

| 参数 | 取值 |
|----------------------|--------------------|
| 原、副边串联电容 C_p, C_s | 0.25 μF |
| 线圈寄生电阻 R_p, R_s | 0.15 Ω |
| 线圈自感值 L_p, L_s | 124 μH |
| 电能传输频率 f | 28.6 kHz |
| 输入电压 U_{in} | 15 V |
| 线圈互感 M | 36 μH |
| 线圈距离 | 5.5 cm |

当系统副边品质因数 $Q_0 = 20$ 时,不同谐振拓扑耦合系数与效率关系曲线如图 6 所示.由图 6 可知,4 种谐振补偿拓扑结构的最高效率点均出现在谐振点 $\omega_r = 1.00$ 附近.由图 6a) 和 b) 可知,对于副边串联补偿结构,耦合系数 K 越低,系统效率对谐振频率变化越敏感,即保证系统工作在高传输效率的频率范围越窄.当 $\omega_r < 1.00$ 时,系统效率随谐振频率的增大而升高,耦合系数较大时,系统在低频段效率随耦合系数的增大而升高;当 $\omega_r > 1.00$ 时,系统效率随谐振频率的增大而降低,耦合系数较小时,系统效率对谐振频率变化较敏感,即 K 值的微小增加会引起效率明显下降.

由图 6c) 和 d) 可知,对于副边并联补偿拓扑结构,当 $\omega_r < 1.00$ 时,系统效率随谐振频率的增大而升高,耦合系数较大时,系统效率对谐振频率的变化较敏感,即 K 值的微小增加会引起效率明显上升,且在其他条件相同的情况下,

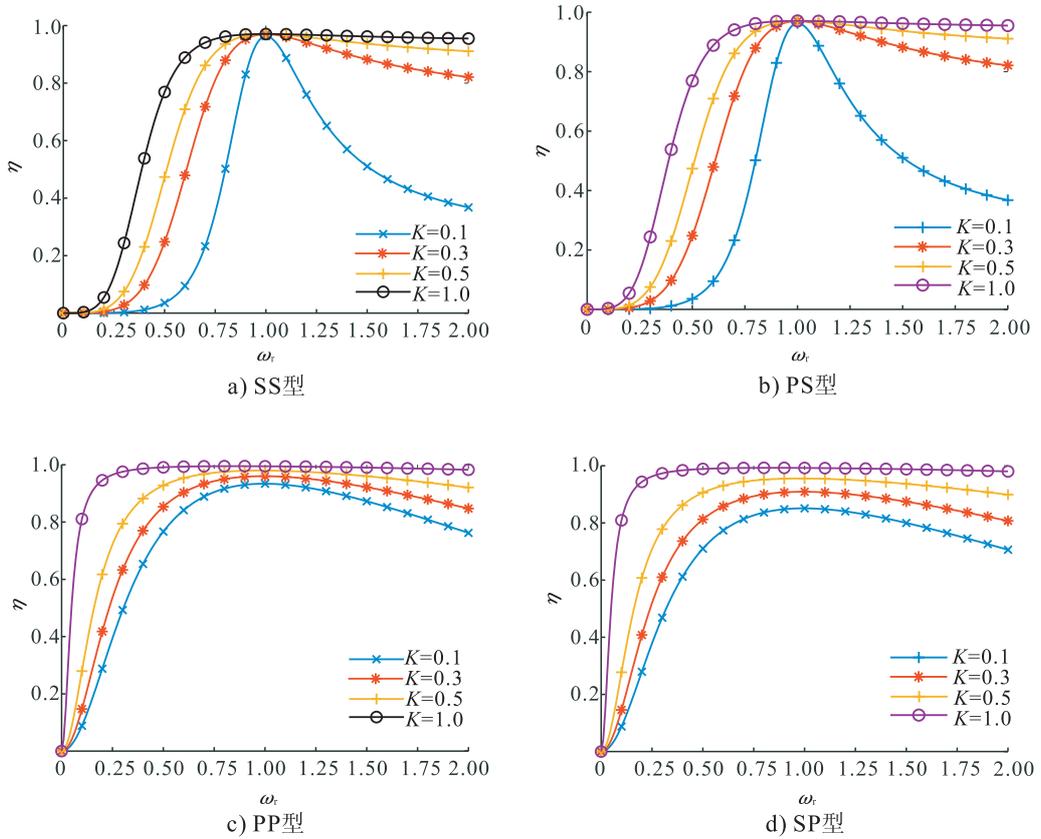


图6 不同谐振拓扑结构的耦合系数与效率关系曲线

Fig. 6 Relation curve of coupling coefficient and efficiency under different resonant topology structure

耦合系数越大,系统传输效率越高;当 $\omega_r > 1.00$ 时,系统效率随谐振频率的增大而降低,耦合系数较小时,系统效率对谐振频率变化较敏感.对比副边串联结构与副边并联结构的效率曲线可知,副边采用并联补偿拓扑结构时,系统工作在高传输效率的范围比串联补偿拓扑结构更宽.

图7给出了当耦合系数 $K = 0.3$ 时,不同谐振拓扑品质因数与效率关系曲线.由图7a)和b)可知,对于副边串联补偿拓扑结构,在 Q_0 值较低时,系统效率随谐振频率的增加而逐渐升高;在 Q_0 值较高时,系统效率最高值在 $\omega_r = 1.00$ 附近,若谐振频率继续升高,系统效率略微下降;当 $\omega_r > 2.00$ 时,系统效率受品质因数影响较小,若谐振频率继续升高,不同品质因数下系统效率会趋于一个相对稳定的值.

由图7c)和d)可知,对于副边并联补偿拓

扑结构,系统效率最高值在 $\omega_r = 1.00$ 附近,当 $\omega_r < 1.00$ 时,系统效率随谐振频率增大而升高,品质因数 Q_0 较大时,系统效率对谐振频率变化较敏感,即 Q_0 值的微小增加会引起系统效率明显上升,且在其他条件相同的情况下,品质因数 Q_0 越高,系统效率越高;当 $\omega_r > 1.00$,系统品质因数 $Q_0 = 50$ 时,谐振频率的变化对系统效率几乎没有影响,随着 Q_0 值的减小,系统效率随谐振频率增大而降低,且 Q_0 值越小,系统效率对谐振变化越敏感,在低品质因数下,系统工作在高传输效率的频率范围较窄.

4 实验验证

为进一步验证仿真结果的正确性,搭建实验平台进行系统电能传输实验以验证系统传输效率与副边不同结构的影响,实验中原边系统采用串联补偿拓扑结构,副边系统分别采用串

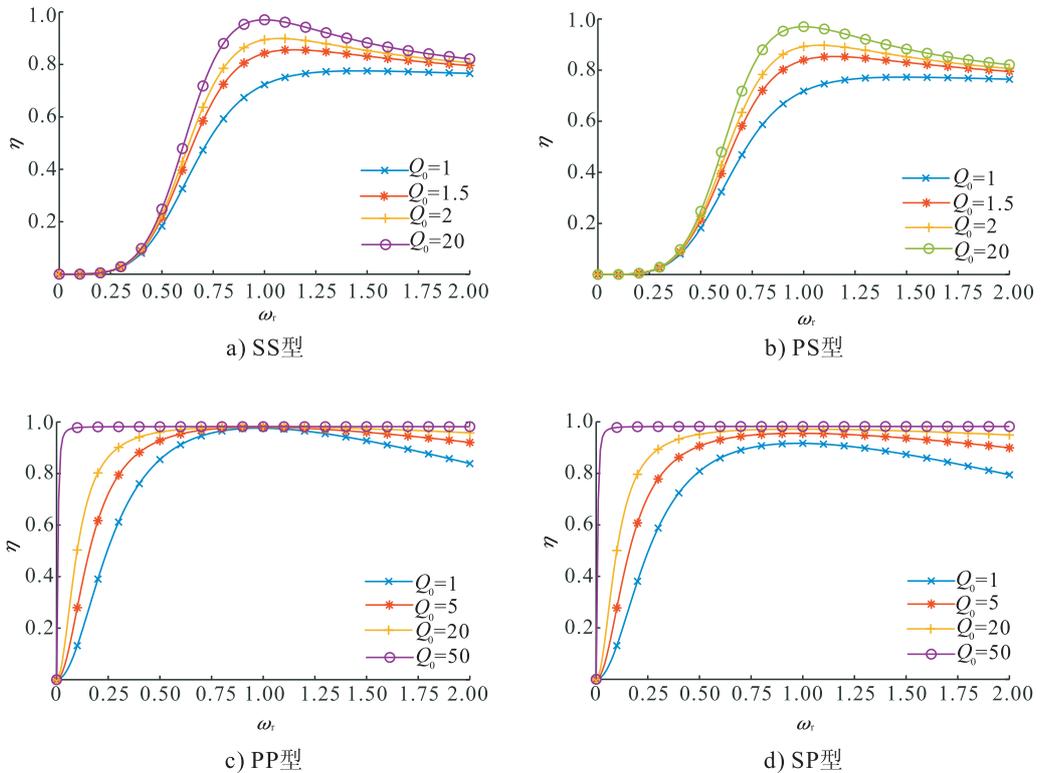


图7 不同谐振拓扑结构的品质因数与效率关系曲线

Fig.7 Relation curve of quality factor and efficiency under different resonant topology structure

联和并联补偿拓扑结构,直流电压源为 Myway APL-II,控制芯片选择为 TMS320F28335 DSP,功率开关管选择为 C2M0080120D,二极管选择为 C4D20120D,使用示波器 YOKOGAWA DLM4058 采集波形.实验平台参数与仿真参数一致.实验结果如图8—9所示.

根据系统参数设定,系统电能传输谐振频率为 28.6 kHz.由图8可知,系统副边为串联和并联补偿拓扑结构时,原、副边输出的电压和电流同相位,说明本文无线电能传输以磁场耦合谐振方式进行.由图9可知,系统副边采用串联和并联补偿拓扑结构时,系统效率的实验数据和仿真数据基本吻合,且副边为并联补偿拓扑结构时,系统的高传输效率范围更宽,该结果验证了仿真分析的正确性.

5 结语

本文针对无线电能传输系统,构建了4种

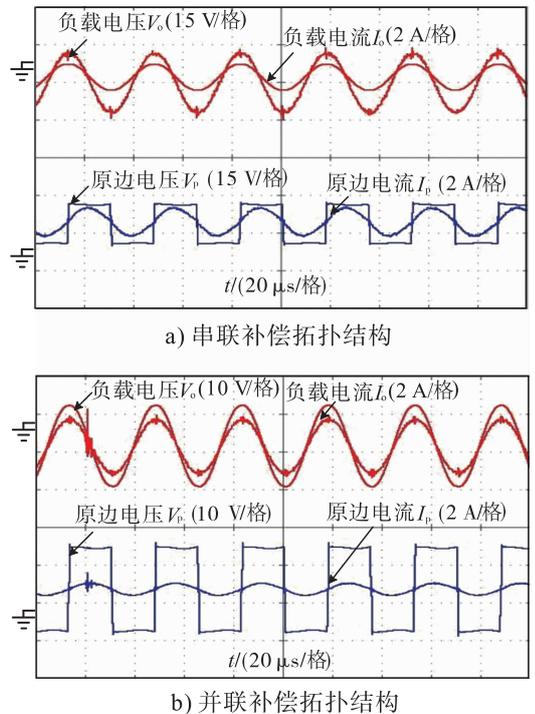
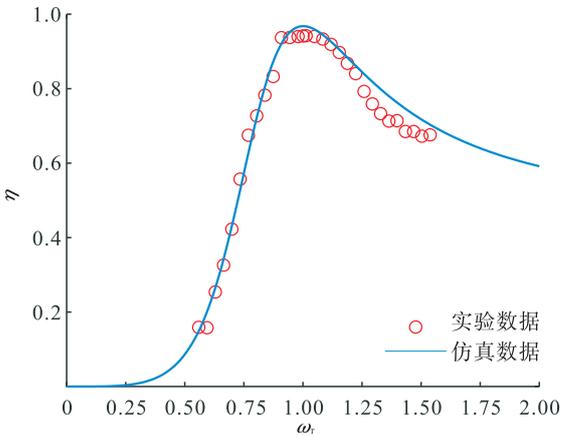
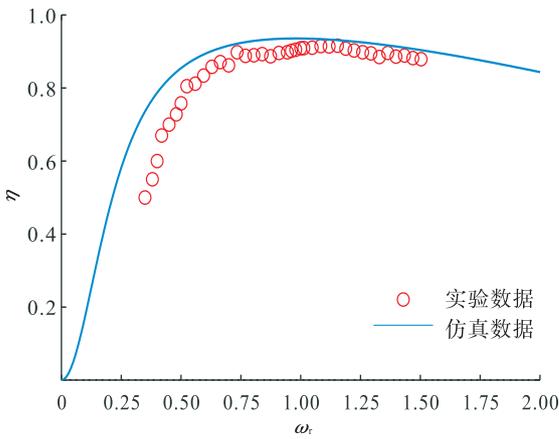


图8 副边为串联和并联补偿拓扑结构时的谐振波形
Fig.8 Resonant waveform when the secondary side is series and parallel compensation topology structure



a) 串联补偿拓扑结构



b) 并联补偿拓扑结构

图9 副边为串联和并联补偿拓扑结构时的效率特性曲线

Fig.9 The efficiency characteristic curve when the secondary side is a parallel and series compensation topology structure

谐振补偿拓扑结构等效电路模型,分析了磁场耦合谐振式无线电能传输系统的效率特性,研究了耦合系数和品质因数对系统效率的影响.仿真结果表明,副边谐振补偿拓扑结构对系统效率影响较大,系统效率对耦合系数和品质因数的变化较敏感,当副边为串联补偿拓扑结构时,系统工作在高传输效率的范围较窄;当副边为并联补偿拓扑结构时,相比于串联结构系统有更宽的高传输效率范围.实验结果验证了理论分析的正确性.在无线电能单向传输的基础上,下一步工作将重点研究分析无线电能双向

传输,并加入信息传输部分以扩大实际应用领域.

参考文献:

[1] 范兴明,莫小勇,张鑫. 无线电能传输技术的研究现状与应用[J]. 中国电机工程学报, 2015,35(10): 2584.

[2] 苏玉刚,吴学颖,赵鱼名,等. 互补对称式 LCC 谐振网络的电场耦合式无线电能传输系统参数优化[J]. 电工技术学报, 2019, 34(14): 2874.

[3] 杨庆新,章鹏程,祝丽花,等. 无线电能传输技术的关键基础与技术瓶颈问题[J]. 电工技术学报, 2015,30(5): 1.

[4] 黄学良,王维,谭林林. 磁耦合谐振式无线电能传输技术研究动态与应用展望[J]. 电力系统自动化, 2017,41(2):2.

[5] GONG C, LIU D, MIAO Z, et al. A magnetic-balanced inductive link for the simultaneous up-link data and power telemetry [J]. Sensors, 2017,17(8): 1768.

[6] JI L, WANG L, LIAO C, et al. Simultaneous wireless power and bidirectional information transmission with a single-coil, dual-resonant structure [J]. IEEE Trans on Industrial Electronics, 2019,66(5): 4013.

[7] PENG K, TANG X, MAI S, et al. A simultaneous power and downlink data transfer system with pulse phase modulation[J]. IEEE Trans on Circuits and Systems II: Express Briefs, 2019,66(5): 808.

[8] 张望,伍小杰,夏晨阳,等. 补偿参数对串串补偿型无线电能传输系统特性的影响分析[J]. 电力系统自动化, 2019,43(7): 166.

[9] 刘方,陈凯楠,蒋焯,等. 双向无线电能传输系统效率优化控制策略研究[J]. 电工技术学报, 2019,34(5): 891.

[10] YI X, CHEN X, ZHOU L, et al. A microwave

- power transmission experiment based on the near-field focused transmitter [J]. IEEE Antennas and Wireless Propagation Letters, 2019, 18(6): 1105.
- [11] ABRAMOV E, PERETZ M M. Multi-loop control for power transfer regulation in capacitive wireless systems by means of variable matching networks[J]. IEEE Journal of Emerging and Selected Topics in Power Electronics, 2020, 8(3): 2095.
- [12] 苏玉刚,侯信宇,戴欣. 磁耦合 WPT 系统异物检测技术综述[J/OL]. 中国电机工程学报: 1-13 [2021-02-05]. <https://doi.org/10.13334/j.0258-8013.pcsee.200807>.
- [13] ABRAMOV E, ZELTSER I, PERETZ M M. A network-based approach for modeling resonant capacitive wireless power transfer systems[J]. CPSS Trans Power Electronics and Applications, 2019, 4(1): 19.
- [14] KURS A, KARALIS A, MOFFATT R, et al. Wireless power transfer via strongly coupled magnetic resonances [J]. Science, 2007, 317(5834): 83.
- [15] NAM Y H, LEE J H. Efficient near-field beamforming using two-layer planar loop array for magnetic resonance wireless power transfer[J]. IEEE Microwave and Wireless Components Letters, 2020, 30(8): 818.
- [16] SUN H, LIN H, ZHU F, et al. Magnetic resonant beamforming for secured wireless power transfer [J]. IEEE Signal Processing Letters, 2017, 24(8): 1173.
- [17] 麦瑞坤,刘野然,陈阳. 基于最优等效负载控制的感应电能传输系统效率优化方法研究[J]. 中国电机工程学报, 2016, 36(23): 6468.
- [18] KHAN N, MATSUMOTO H, TRESKASES O. Wireless electric vehicle charger with electromagnetic coil-based position correction using impedance and resonant frequency detection [J]. IEEE Trans on Power Electronics, 2020, 35(8): 7873.
- [19] 唐治德,杨帆,徐阳阳,等. 磁耦合谐振式无线电能传输系统功效同步研究[J]. 电工技术学报, 2017, 32(21): 161.
- [20] ZHONG W X, HUI S Y R. Maximum energy efficiency tracking for wireless power transfer systems[J]. IEEE Trans on Power Electronics, 2015(7): 4025.
- [21] 薛明,杨庆新,章鹏程,等. 无线电能传输技术应用研究现状与关键问题[J/OL]. 电工技术学报: 1-22 [2021-02-02]. <https://doi.org/10.19595/j.cnki.1000-6753.tces.200059>.
- [22] 李中启,黄守道,袁小芳. 线圈非同轴时磁耦合谐振式无线电能传输系统的效率优化[J]. 电工技术学报, 2017, 32(8): 151.
- [23] 张献,杨庆新,陈海燕,等. 电磁耦合谐振式传能系统的频率分裂特性研究[J]. 中国电机工程学报, 2012, 32(9): 167.
- [24] 刘闯,郭赢,葛树坤,等. 基于双 LCL 谐振补偿的电动汽车无线充电系统特性分析与实验验证[J]. 电工技术学报, 2015, 30(15): 127.
- [25] 夏晨阳,陈国平,任思源,等. 采用新型负载恒流供电复合谐振网络的无线电能传输系统[J]. 电力系统自动化, 2017, 41(2): 46.
- [26] 刘闯,郭赢,葛树坤,等. 基于双 LCL 谐振补偿的电动汽车无线充电系统特性分析与实验验证[J]. 电工技术学报, 2015, 30(15): 127.



王楠, 窦智峰, 李琰琰, 等. 基于优化代价函数的三电平 ANPC 并网逆变器电流预测控制方法[J]. 轻工学报, 2021, 36(2): 92 - 101.

WANG N, DOU Z F, LI Y Y, et al. Current predictive control method of three-level ANPC grid-connected inverter based on optimized cost function[J]. Journal of Light Industry, 2021, 36(2): 92 - 101. DOI: 10.12187/2021.02.012

中图分类号: TM464 文献标识码: A 文章编号: 2096 - 1553(2021)02 - 0092 - 10

基于优化代价函数的三电平 ANPC 并网逆变器 电流预测控制方法

Current predictive control method of three-level ANPC grid-connected inverter based on optimized cost function

王楠, 窦智峰, 李琰琰, 武洁

WANG Nan, DOU Zhifeng, LI Yanyan, WU Jie

关键词:
ANPC 并网逆变器; 有限控制集模型预测; 中点电压波动; 三相开关状态

郑州轻工业大学 电气信息工程学院, 河南 郑州 450002
College of Electric and Information Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China

Key words:
ANPC grid-connected inverter; finite control set model prediction; mid-point voltage fluctuation; three-phase switching state

摘要: 针对传统三电平有源中点钳位 (ANPC) 并网逆变器有限控制集模型预测控制存在的计算流程复杂、中点电压波动较大、输出电流谐波较大的问题, 提出了一种基于优化代价函数的三电平 ANPC 并网逆变器电流预测控制方法. 该方法简化了传统模型预测控制方法中建立直流侧中点电压偏移量 ΔU_{dc} 与三相开关状态 S_x 中间变量的步骤, 在静止 $\alpha\beta$ 坐标系下, 利用负载电流 i 、 ΔU_{dc} 与 S_x 之间的关系直接建立数学模型, 通过对 27 种开关状态的实时计算, 确定最优输出开关状态. 仿真和实验结果表明, 该方法有效降低了电流谐波畸变率, 达到了抑制中点电压波动的效果.

收稿日期: 2020 - 04 - 02

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51707176); 河南省自然科学基金项目 (162300410321)

作者简介: 王楠 (1996—), 男, 河南省南阳市人, 郑州轻工业大学硕士研究生, 主要研究方向为多电平电能变换器故障容错及其控制策略.

通信作者: 窦智峰 (1979—), 男, 吉林省松原市人, 郑州轻工业大学讲师, 博士, 主要研究方向为多电平电能变换器故障容错及其控制策略.

Abstract: Aiming at the problems of complicated calculation process, large neutral point potential fluctuation and large output current harmonic of the traditional three-level ANPC grid-connected inverter limited control set model predictive control, a current control method of three-level ANPC grid-connected inverter based on optimized cost function was proposed. This method simplified the steps of establishing the intermediate variable of the DC side mid-point voltage offset ΔU_{dc} and the three-phase switching state S_x in the traditional model predictive control method. Under the static $\alpha\beta$ coordinate system, the relationship between load current i , ΔU_{dc} and S_x was used to directly establish a mathematical model. Through the real-time calculation of 27 switch states, the optimal output switch state was selected. Simulation and experiment result showed that the method effectively reduced the total harmonic distortion rate and achieved the effect of suppressing midpoint voltage fluctuations.

0 引言

近年来,随着能源需求的不断扩大和环境保护意识的日益增强,电力领域内高转换效率和低谐波含量的分布式可再生能源发电需求不断增加.三电平并网逆变器作为电能转换的主要设备之一,广泛应用于风力发电、储能、微型智能电网、电动汽车等领域.三电平有源中点钳位(ANPC)并网逆变器具有较高的转换效率和灵活的运行方式,在太阳能发电、海上风力发电等新型可再生能源的中高压交流传动、柔性输电、电网无功补偿和吸收等方面都有重要应用^[1-3].但中点电压不平衡问题一直是三电平并网逆变器的研究热点,具体表现为中点电压直流偏置和中点电压低频纹波增加,进而对电能转换系统的可靠性造成严重危害^[4-6].

在不改变系统结构的前提下,有效的控制策略是解决中点电压不平衡问题的主要方式,其中有限控制集模型预测控制(FCS-MPC)方法已经在两电平逆变器领域得到了广泛应用和深入研究,并取得了较好的经济效益和环境效益.相比传统两电平并网逆变器,三电平并网逆变器具有输出负载电流谐波少、控制效果好等优点,是中压大功率逆变器的主要拓扑结构^[7-12],如何将FCS-MPC方法应用于三电平并网逆变器成为当前的研究热点.FCS-MPC方法基于三电平并网逆变器有限的27种开关组合矢量状态,通过建立三电平ANPC并网逆变器数学预测模型并采用滚动计算代价函数最优解

的方法,选择使系统定义的目标函数最小的开关状态作用于逆变器,达到抑制中点电压波动和减少输出电流谐波的目的,具有控制简单、灵活、无需脉宽调制等优点^[4-5].针对三电平电压源并网逆变器的中点电压波动问题,在对三电平ANPC并网逆变器建模过程中,传统的模型预测控制方法需要对每相开关状态进行判断,不能直接采用27种开关状态,其控制流程复杂,计算过程时间长,而且控制效率不高,容易导致逆变器开关损耗的增加和中点电压的波动.文献[13]设计了一种在线修正分支定界的方法,其中优化计算部分包含系统跟踪性和开关损耗优化项的指标函数,通过函数来实施滚动优化以达到控制目的.该方法鲁棒性好,在系统多变量受约束的情况下,减少了高次谐波的含量,但计算量较大、控制方法较复杂,对中点电压波动的控制并不理想.文献[14]通过引入基于递推最小二乘法的电感在线辨识算法,提高了三电平并网逆变器系统的参数鲁棒性,但所辨识的电感参数与电感实际值有差异,计算方法稍显复杂.鉴于此,本文拟提出一种基于优化代价函数的三电平ANPC并网逆变器电流预测控制方法,直接以逆变器开关状态对代价函数进行计算和求值,以期减少输出电流的谐波含量,降低中点电压波动,减小总谐波畸变率.

1 三电平 ANPC 并网逆变器建模

三电平ANPC并网逆变器简化电路如图1所示.由图1可知,三电平ANPC并网逆变器主

体结构为三相,每相包括6个开关管,其中2个开关管的中点都连接到直流侧母线电容的中点上.所以,ANPC的每一相相对于直流侧母线电容中性点产生3个相位($U_{dc}/2, 0, -U_{dc}/2$).以

开关状态变量 S_x 表示 x 相的开关状态,这里的 $x \in \{a, b, c\}$,用符号 P、O 和 N 分别表示每相产生的3个相位.三电平 ANPC 并网逆变器三相产生的空间矢量相位如图2所示.

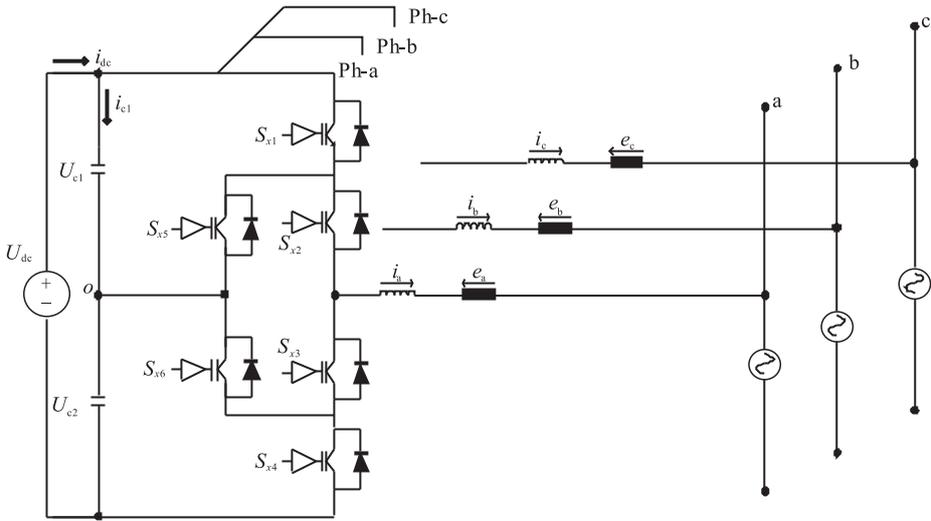


图1 三电平 ANPC 并网逆变器简化电路

Fig.1 Three-level ANPC grid-connected inverter simplified circuit

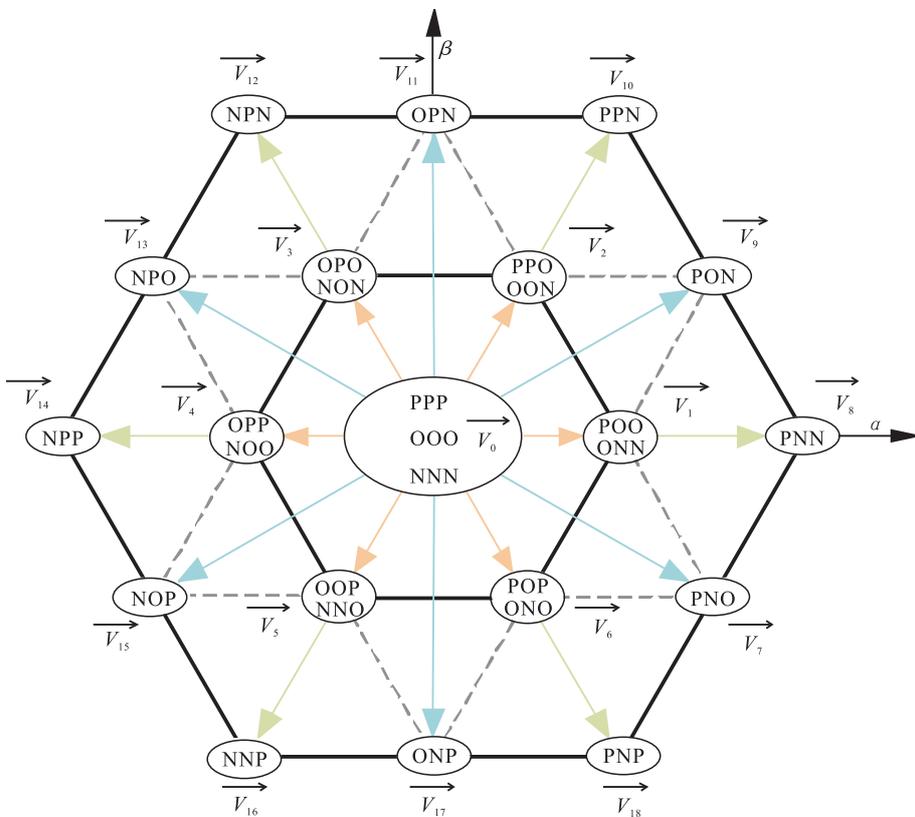


图2 三电平 ANPC 并网逆变器空间矢量图

Fig.2 Three-level ANPC grid-connected inverter space vector

由图 2 可知,三电平 ANPC 并网逆变器三相可产生 27 种开关状态,其对应电压矢量中有 8 个冗余矢量(包括 2 个冗余零矢量),表 1 为逆变器某一相的开关状态。

表 1 某一相的开关状态

Table 1 Switching state of a phase

| S_x | S_{x1} | S_{x2} | S_{x3} | S_{x4} | S_{x5} | S_{x6} | U_{x0} |
|-------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-------------|
| P | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 1 | $U_{dc}/2$ |
| O | 0 | 1 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| O | 0 | 1 | 0 | 1 | 1 | 0 | 0 |
| O | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 1 | 0 |
| O | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 | 1 | 0 |
| N | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | 0 | $-U_{dc}/2$ |

三电平 ANPC 并网逆变器的 a, b, c 相每相产生的 3 个相位对应每个桥臂的 3 种通断情况: $S_x = P$ 表示第 x 相的 S_{a1}, S_{a2}, S_{a6} 开关管闭合,其余开关管断开,其输出电压是 $U_{dc}/2$; $S_x = O$ 表示第 x 相输出电压是 0 时,4 种不同的开关管通断情况; $S_x = N$ 表示第 x 相的 S_{a3}, S_{a4}, S_{a5} 开关管闭合,其余开关管断开,其输出电压是 $-U_{dc}/2$ 。因此,逆变器的输出电压可以表示为

$$U_{xo} = S_x U_{dc}$$

则逆变器输出三相电压可以描述为

$$\begin{bmatrix} U_{ao} \\ U_{bo} \\ U_{co} \end{bmatrix} = \frac{U_{dc}}{2} \begin{bmatrix} S_a \\ S_b \\ S_c \end{bmatrix}$$

逆变器输出电压矢量为

$$\mathbf{U} = \frac{2}{3}(U_{ao} + U_{bo} + U_{co})$$

假定三相逆变器系统平衡,电网电压为正弦且对称,则并网电流矢量 \mathbf{i} 和电网电压矢量 \mathbf{e} 可分别定义为

$$\mathbf{i} = \frac{2}{3}(i_a + \gamma i_b + \gamma^2 i_c)$$

$$\mathbf{e} = \frac{2}{3}(e_a + \gamma e_b + \gamma^2 e_c)$$

则连续时域内并网电压动态方程为

$$\mathbf{u} = R_x \mathbf{i} + L \frac{d\mathbf{i}}{dt} + \mathbf{e} \quad (1)$$

2 传统电流预测控制方法

传统有限控制集模型预测控制的直流侧环节电容器电压的动态过程可以通过以下电容差分方程进行描述:

$$\begin{cases} \frac{dU_{c1}}{dt} = \frac{1}{C} i_{c1} \\ \frac{dU_{c2}}{dt} = \frac{1}{C} i_{c2} \end{cases} \quad (2)$$

其中, C 为电容值. 采样时刻 T_s 的电容电压为导数近似值:

$$\frac{dU_{cx}}{dt} \approx \frac{U_{cx}(k+1) - U_{cx}(k)}{T_s} \quad (3)$$

故式②、③对应的离散时间方程为

$$\begin{cases} U_{c1}^p(k+1) = U_{c1}(k) + \frac{1}{C} i_{c1}(k) T_s \\ U_{c2}^p(k+1) = U_{c2}(k) + \frac{1}{C} i_{c2}(k) T_s \end{cases} \quad (4)$$

其中, 电流 $i_{c1}(k)$ 和 $i_{c2}(k)$ 依赖逆变器开关状态和输出电流的值, 可通过下式进行定义:

$$\begin{cases} i_{c1}(k) = i_{dc}(k) - H_{1a} i_a(k) - H_{1b} i_b(k) - H_{1c} i_c(k) \\ i_{c2}(k) = i_{dc}(k) - H_{2a} i_a(k) - H_{2b} i_b(k) - H_{2c} i_c(k) \end{cases}$$

其中, i_{dc} 为电压源 U_{dc} 所产生的电流; 开关状态决定变量 H_{1x} 和 H_{2x} 的值, 并通过下式进行定义:

$$H_{1x} = \begin{cases} 1 & S_x = P \\ 0 & S_x = O \text{ 或 } N \end{cases}$$

$$H_{2x} = \begin{cases} 1 & S_x = N \\ 0 & S_x = P \text{ 或 } N \end{cases}$$

输出负载电流矢量的离散时间模型为

$$\begin{aligned} i^p(k+1) &= \left(1 - \frac{RT_s}{L}\right) i(k) + \frac{T_s}{L} \cdot \\ & \quad (\mathbf{V}(k) - \delta(k)) \end{aligned} \quad (5)$$

其中, $\mathbf{V}(k)$ 为所要评价的 27 个矢量; $\delta(k)$ 为负载反向电动势, 其离散时间模型为

$$\delta(k-1) = V(k-1) - \frac{L}{T_s}i(k) - (R - \frac{L}{T_s})i(k-1)$$

对于由 ANPC 并网逆变器所产生的 27 种开关状态,首先测量每个开关状态下电容器的负载电流和电压的当前值,电容器的负载电流和电压的预测值可通过式④⑤得到,再选择使开关状态评估代价函数 g 最小的开关状态,并在下一个采样时刻使用,其预测控制框图如图 3 所示. 其中代价函数 g 为

$$g = |i_{\alpha}^* - i_{\alpha}^p| + |i_{\beta}^* - i_{\beta}^p| + \lambda_{dc} |U_{c1}^p - U_{c2}^p|$$

其中, i_{α}^p 和 i_{β}^p 分别是预测电流矢量的实部和虚部, i_{α}^* 和 i_{β}^* 是参考电流矢量的实部和虚部. 参考电流由下式获得:

$$\begin{cases} i_{\alpha}^* = 3i_{\alpha}^*(k-1) - 3i_{\alpha}^*(k-2) + i_{\alpha}^*(k-3) \\ i_{\beta}^* = 3i_{\beta}^*(k-1) - 3i_{\beta}^*(k-2) + i_{\beta}^*(k-3) \end{cases}$$

3 基于优化代价函数的电流预测控制方法

传统模型预测控制的基本原理是由逆变器输出电流预测值与参考电流值差的绝对值、直流侧两个电容电压的绝对值得到代价函数,求得该代价函数的极小值,即得系统最优解,并输出最佳的开关状态. 但是传统方法中增加了电容电压差和开关状态关系的中间变量,使得三电平并网逆变器系统中点电压振荡较高. 因此本文直接利用开关状态与电容电压差的关系,建立数学模型,优化传统方法. 通过 Clark 变换,在 $\alpha\beta$ 坐标系下通过系统数学模型充分利用逆变器的离散化特征进行预测算法设计. 变换公式可表示为

$$[\alpha \ \beta]^T = T_{3/2} [a \ b \ c]$$

其中 $T_{3/2}$ 为变换矩阵:

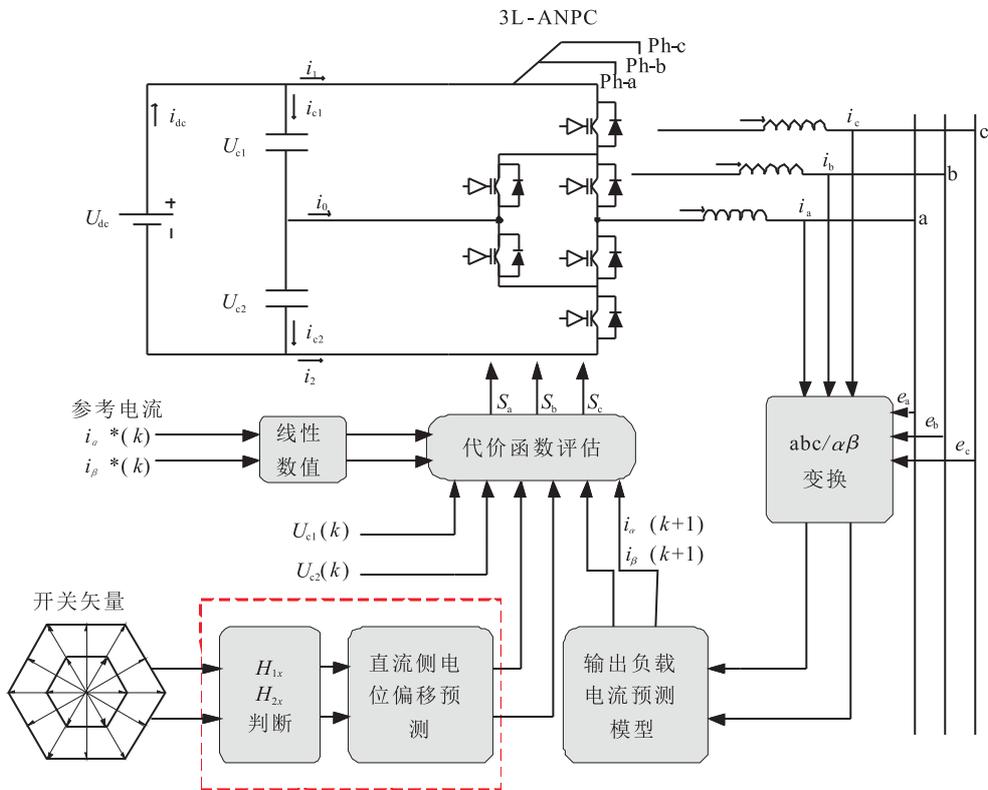


图 3 传统有限控制集模型预测控制框图

Fig. 3 Traditional finite control set model prediction block diagram

$$T_{3/2} = \frac{2}{3} \begin{bmatrix} 1 & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \end{bmatrix}$$

根据基尔霍夫电压定律和式①,可得:

$$\begin{cases} L \frac{di_a}{dt} = e_a - Ri_a - U_{ao} - U_{on} \\ L \frac{di_b}{dt} = e_b - Ri_b - U_{bo} - U_{on} \\ L \frac{di_c}{dt} = e_c - Ri_c - U_{co} - U_{on} \end{cases} \quad (6)$$

假定三相电网电压平衡($e_a + e_b + e_c = 0$),可得三电平并网逆变器在静止 $\alpha\beta$ 坐标系下的模型为

$$\begin{cases} L \frac{di_\alpha}{dt} = e_\alpha - Ri_\alpha - U_\alpha \\ L \frac{di_\beta}{dt} = e_\beta - Ri_\beta - U_\beta \end{cases}$$

其中, e_α 和 e_β 、 i_α 和 i_β 、 U_α 和 U_β 分别是静止 $\alpha\beta$ 坐标系下三电平并网逆变器网侧电压、电流和交流侧电压. 根据三电平整流器的直流母线电压和其开关状态,可得三电平并网逆变器交流侧电压 U_α 和 U_β 为

$$\begin{cases} U_\alpha = \frac{U_{dc}}{6}(2S_a - S_b - S_c) \\ U_\beta = \frac{\sqrt{3}U_{dc}}{6}(S_b - S_c) \end{cases} \quad (7)$$

在三电平并网逆变器高频数学模型中,直流侧中点电位偏移量与开关函数的关系如下:

$$C \frac{d(U_{c1} - U_{c2})}{dt} = [S_a^2 \quad S_b^2 \quad S_c^2] \begin{bmatrix} i_a \\ i_b \\ i_c \end{bmatrix}$$

在一个采样周期内,对式⑥中的导数进行前向欧拉近似处理,得 $k+1$ 时刻电流预测值为

$$\begin{cases} i_\alpha(k+1) = \left(1 - \frac{RT_s}{L}\right) i_\alpha(k) + \frac{T_s}{L} (e_\alpha(k) - u_\alpha(k)) \\ i_\beta(k+1) = \left(1 - \frac{RT_s}{L}\right) i_\beta(k) + \frac{T_s}{L} (e_\beta(k) - u_\beta(k)) \end{cases}$$

将式⑦进行离散化,可得 $k+1$ 采样时刻直流侧电位偏移的预测值为

$$\Delta U_c(k+1) = \frac{T_s}{C} [S_a^2 \quad S_b^2 \quad S_c^2] \begin{bmatrix} i_a(k) \\ i_b(k) \\ i_c(k) \end{bmatrix} + \Delta U_c(k) \quad (8)$$

其中, $\Delta U_c(k) = U_{c2}(k) - U_{c1}(k)$. 三电平并网逆变器的控制目标是快速跟踪参考电流和平衡中点电位,因此设定代价函数为

$$g = |i_\alpha^*(k+1) - i_\alpha(k+1)| +$$

$$|i_\beta^*(k+1) - i_\beta(k+1)| + \lambda_{dc} \Delta U_{dc}(k+1)$$

其中, λ_{dc} 为电压平衡权重因子, $i_\alpha^*(k+1)$ 和 $i_\beta^*(k+1)$ 为输入参考电流的值,由下式获得:

$$\begin{cases} i_\alpha^*(k+1) = 3i_\alpha^*(k) - 3i_\alpha^*(k-1) + i_\alpha^*(k-2) \\ i_\beta^*(k+1) = 3i_\beta^*(k) - 3i_\beta^*(k-1) + i_\beta^*(k-2) \end{cases}$$

改进的有限控制集模型预测控制框图如图 4 所示.

4 仿真结果与分析

为了验证本文基于优化代价函数的电流预测控制方法的有效性,对传统电流预测控制方法和本文方法进行建模仿真. 仿真参数如表 2 所示,仿真结果如图 5—7 所示.

表 2 仿真参数

Table 2 Simulation parameters

| 参数 | 取值 |
|---------------------|--------------------|
| 电阻 R | 0.000 1 Ω |
| 电感 L | 15 mH |
| 直流母线电容 C | 1200 μF |
| 电网电压 U | 150 V |
| 电网频率 f | 50 Hz |
| 直流侧母线电压 U_{dc} | 350 V |
| 权重系数 λ_{dc} | 0.5 |

由图 5 可知,在某一段时刻,由于 ANPC 并网逆变器系统中以某一种开关矢量状态的持续输出作为最优解,造成这段时间内其中点电压波动较大;本文优化方法建立的模型直流侧中

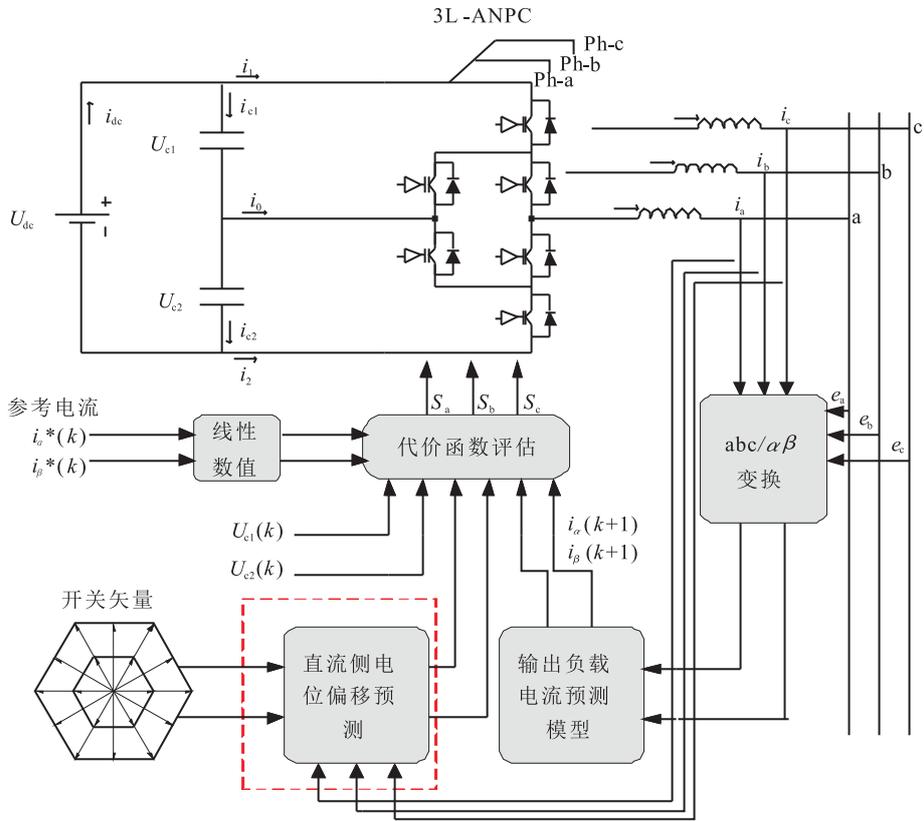
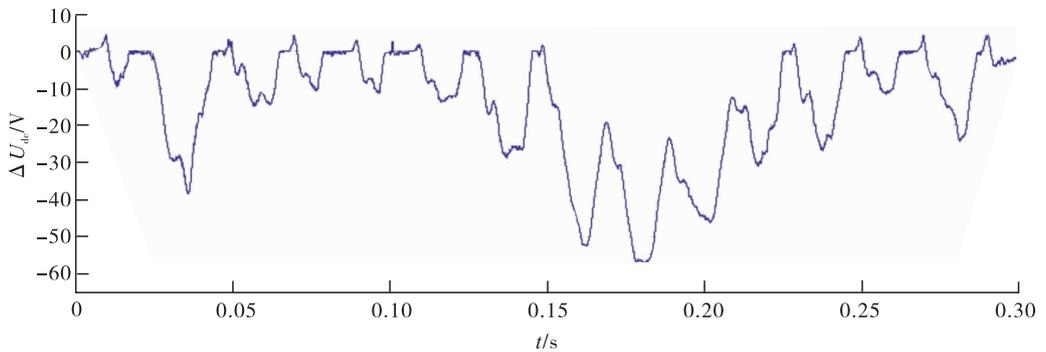
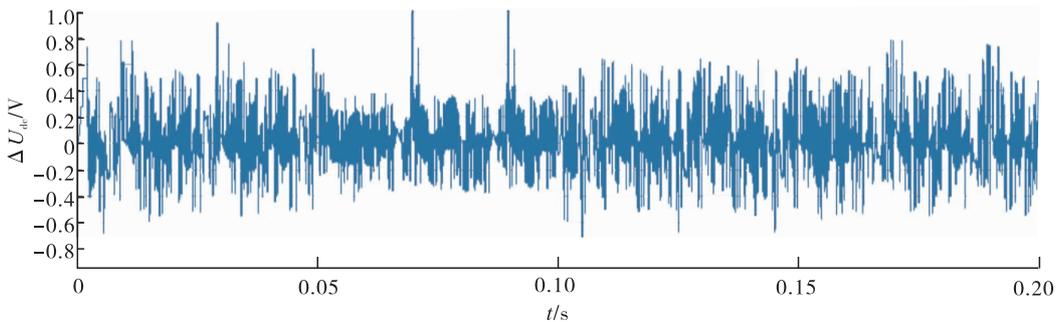


图4 改进的有限控制集模型预测控制框图

Fig. 4 Improved finite control set model predictive control block diagram



a) 传统方法



b) 本文方法

图5 中点电压波形

Fig. 5 Mid-point voltage waveform

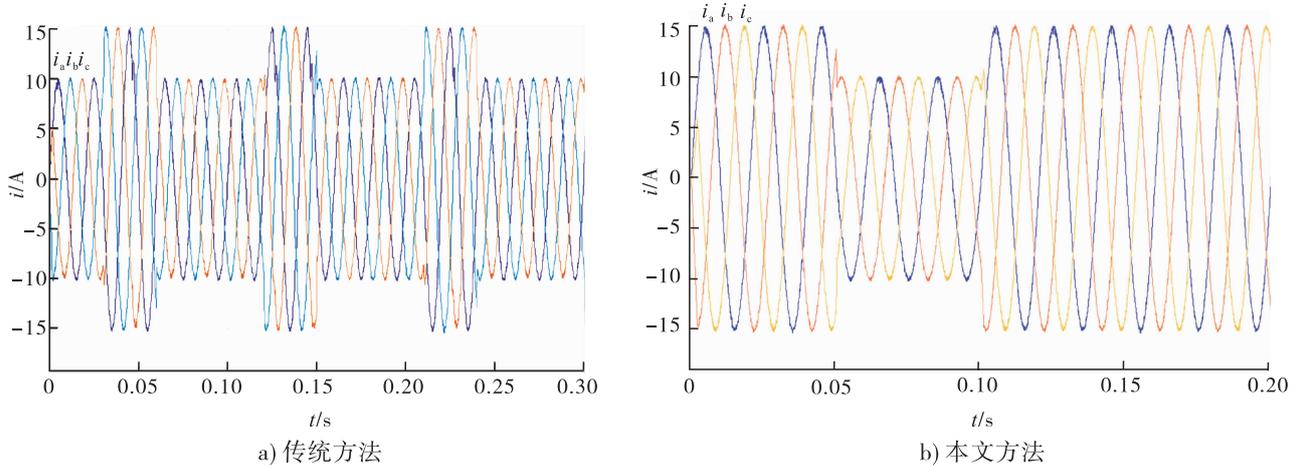


图6 输出负载电流波形

Fig. 6 Output load current waveform

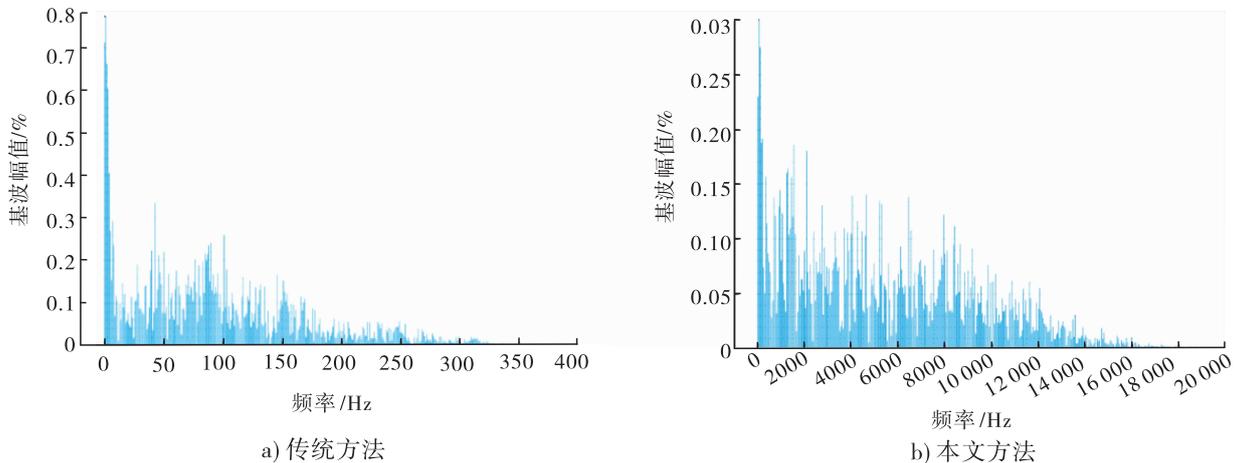


图7 负载电流谐波分析

Fig. 7 Load current harmonic analysis

点电压波动显著减小,由改进前的 60 V 降到了改进后的 1 V 以内,并且波形整体波动更有规律、更加对称,说明其 27 种开关状态都得到应用.由图 6 和图 7 可知,传统方法的输出负载电流波形总体良好,但电流谐波畸变率较高(1.89%);本文优化方法使得三电平 ANPC 并网逆变器的输出负载电流谐波畸变率减小至 1.14%.

5 实验结果与分析

为验证本文方法在实际工程应用中的有效性,设计如下实验平台:直流侧电源采用 Myway

APL-II 的可编程双向直流电源,交流侧并网部分采用 Ametek 型号为 MX30 的可编程交流电源,并采用横河 DLM4000 系列 8 通道示波器记录实验结果.实验所用参数与上述仿真参数一致,实验结果如图 8—9 所示.

由图 8 可知,优化的模型预测控制方法电流波形效果较好,电流谐波畸变率由 3.72% 降至 3.34%,验证了本文方法的有效性.由图 9 可知,相比传统有限控制集模型预测电流控制方法,本文方法中点电压波动显著减少,输出电流谐波畸变率得到控制.

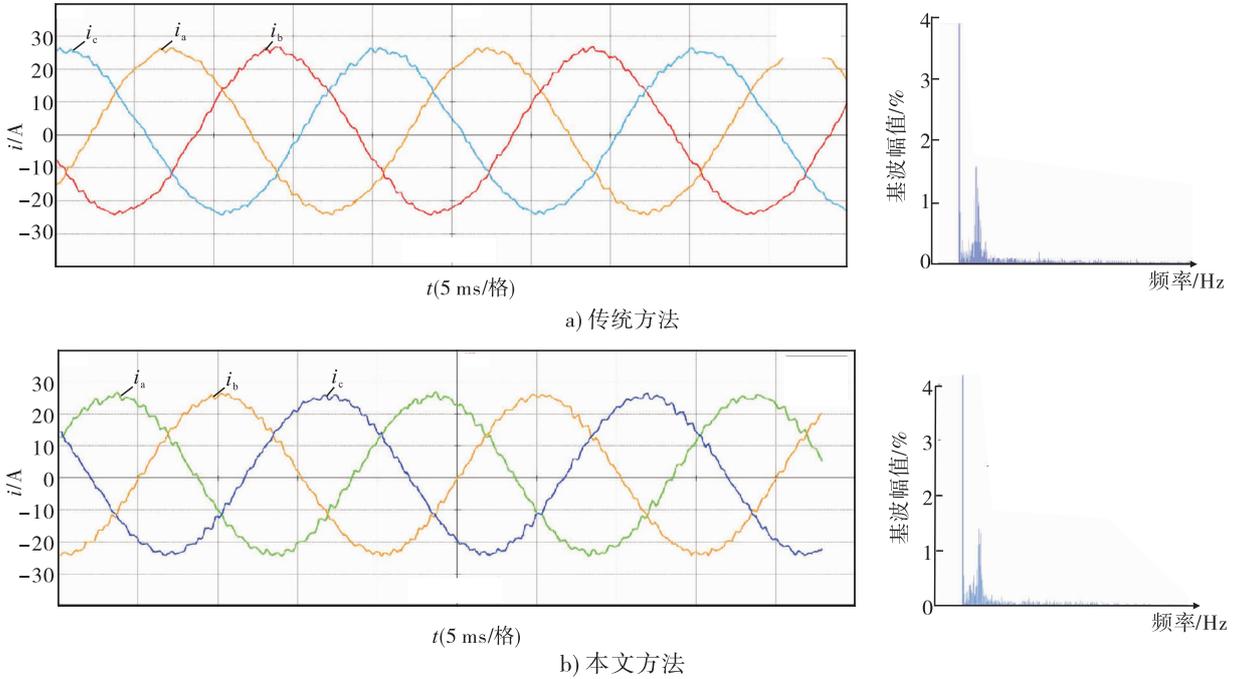


图 8 电流预测控制实验波形

Fig. 8 Current predictive control experimental waveform

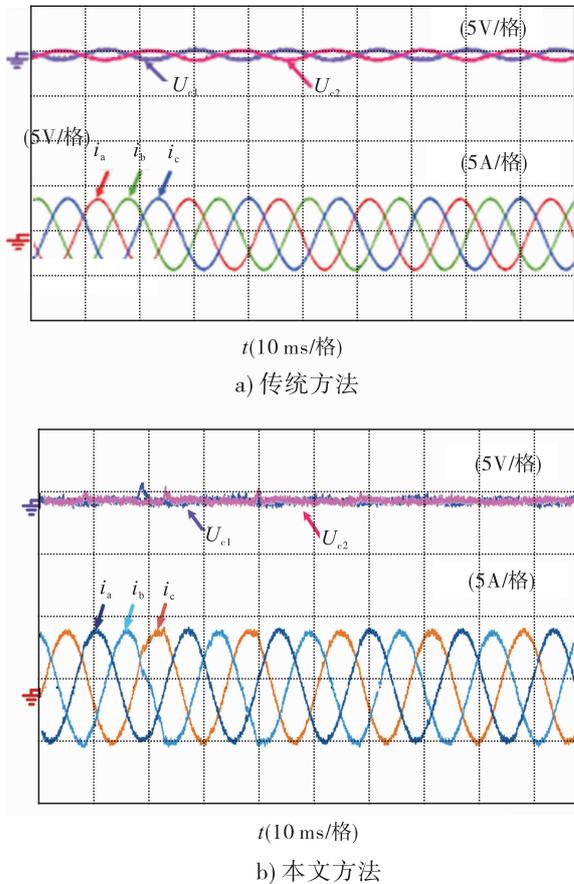


图 9 中点电压波动实验波形

Fig. 9 Mid-point voltage fluctuation experimental waveform

6 结论

本文提出了一种基于优化代价函数的三电平 ANPC 并网逆变器电流预测控制方法,建立了三电平 ANPC 三相逆变器在静止 $\alpha\beta$ 坐标系下直流侧母线电容中点电压与逆变器输出电流之间的关系,并对传统有限控制集模型预测控制方法和改进的有限控制集模型预测控制方法进行对比.仿真和实验结果表明,本文方法有较好的控制效果,直流侧母线电容电压波动由 60 V 降到了 1 V 以内;改进的有限控制集模型预测控制有良好的稳态性能和优越的动态性能,仿真结果显示电流谐波畸变率由 1.89% 降至 1.14%,实验结果显示电流谐波畸变率由 3.72% 降至 3.34%.本文只针对单个目标进行预测控制,为了得到更好的控制效果,今后可以进行多个目标同时预测控制研究.

参考文献:

[1] 汪杨俊. 模型预测控制在大功率低开关频率

- 并网逆变器中的应用[D]. 合肥:合肥工业大学,2015.
- [2] ZHANG Y C, BAI Y N. Model predictive flux control of three-level inverter-fed induction motor drives based on space vector modulation [C] // 2017 IEEE 3rd International Future Energy Electronics Conference and ECCE Asia (IFEEC 2017-ECCE Asia). Piscataway: IEEE, 2017: 986.
- [3] BEKHOUCHA N, MESBAHI N, OUCHEN S. Predictive current control of three level neutral point clamped grid connected inverter in photovoltaic generation systems [C] // 2018 International Conference on Electrical Sciences and Technologies in Maghreb (CISTEM). Piscataway: IEEE, 2018: 1.
- [4] 许杭蓬, 陈权, 李国丽, 等. 基于改进 SVPWM 的三电平 NPC 逆变器中点电压平衡的研究 [J]. 现代电子技术, 2019, 42(4): 129.
- [5] 黄竞智, 吴雷, 沈佳焯. NPC 型三电平逆变器的中点电位控制方法研究 [J]. 电子测量技术, 2019, 42(3): 40.
- [6] 潘镜元, 赵香花, 朱大为, 等. 基于三电平 NPC 逆变器的并网控制策略 [J]. 电气自动化, 2018, 40(4): 9.
- [7] 沈坤, 章兢, 王玲, 等. 三相电压型逆变器模型预测控制 [J]. 电工技术学报, 2013, 28(12): 283.
- [8] 邓知先, 宋文胜, 曹梦华. 单相 PWM 整流器模型预测电流控制算法 [J]. 中国电机工程学报, 2016, 36(11): 2996.
- [9] 张永昌, 蔡倩, 彭玉宾, 等. 带参数辨识功能的三电平变换器高效模型预测控制方法 [J]. 电气工程学报, 2018, 13(4): 1.
- [10] PERANTZAKIS G, XEPAPAS F, PAPATHANASSIOU S, et al. A predictive current control technique for three-level NPC voltage source inverters [C] // 2005 IEEE 36th Power Electronics Specialists Conference. Piscataway: IEEE, 2005: 1241.
- [11] YARAMASU V, WU B. Predictive control of a three-level boost converter and an NPC inverter for high-power PMSG-based medium voltage wind energy conversion systems [J]. IEEE Transactions on Power Electronics, 2014, 29(10): 5308.
- [12] CHEN X T, GAO N, WU W M, et al. Finite Control set model predictive control for LCL-filter-based grid-tied npc inverter [C] // 2018 IEEE International Power Electronics and Application Conference and Exposition (PEAC). Piscataway: IEEE, 2018: 1.
- [13] 刘斌, 夏龙清, 李俊, 等. 并网逆变多目标约束预测控制器设计及在线算法 [J]. 中国电机工程学报, 2014, 34(30): 5277.
- [14] DADU A M, SOON T K, MEKHILEF S, et al. Lyapunov law based model predictive control scheme for grid connected three phase three level neutral point clamped inverter [C] // 2017 IEEE 3rd International Future Energy Electronics Conference and ECCE Asia (IFEEC 2017-ECCE Asia). Piscataway: IEEE, 2017: 512.



朱志伟,史慧革,张振,等. 电力系统随机小扰动区间稳定性分析[J]. 轻工学报,2021,36(2):102-108.
ZHU Z W, SHI H G, ZHANG Z, et al. Stochastic interval stability analysis of power systems under small random excitation[J]. Journal of Light Industry, 2021, 36(2):102-108. DOI:10.12187/2021.02.013
中图分类号:TM711;TM712 文献标识码:A 文章编号:2096-1553(2021)02-0102-07

电力系统随机小扰动区间稳定性分析

Stochastic interval stability analysis of power systems under small random excitation

朱志伟¹, 史慧革², 张振¹, 曹桂州¹
ZHU Zhiwei¹, SHI Huige², ZHANG Zhen¹, CAO Guizhou¹

- 1. 郑州大学 电气工程学院, 河南 郑州 450001;
- 2. 国网河南省电力公司 南阳供电公司, 河南 南阳 473000
- 1. School of Electrical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;
- 2. Nanyang Power Supply Company, He'nan Electric Power Company of State Grid, Nanyang 473000, China

关键词:
电力系统; 随机激励;
参数摄动; 随机区间
稳定

Key words:
power system;
random excitation;
parameter
perturbation; stochastic
interval stability

摘要:通过建立含异步风力发电机组的电力系统随机不确定动态模型,基于随机微分方程、矩阵论等相关理论,给出系统依概率稳定定理,构造 Lyapunov 函数,并利用微分算子分析包含参数摄动的异步风力发电机组的随机小扰动区间稳定性. 仿真结果验证了本文所提出的考虑参数摄动的电力系统依概率稳定定理的有效性.

收稿日期:2020-07-23

基金项目:国家自然科学基金项目(61473265,61603345);河南省高校科技创新团队支持计划项目(17IRTSTHN013)

作者简介:朱志伟(1968—),男,河南省郑州市人,郑州大学实验师,主要研究方向为电力系统故障检测、非线性系统.

Abstract: A stochastic uncertain dynamic model was put forward for power systems with asynchronous wind turbines. Based on the stochastic differential equation, matrix theory and other related theories, a Lyapunov function was constructed according to the probability stability theorem, and the stochastic small disturbance interval stability of the asynchronous wind turbine with parameter perturbation was analyzed by differential operator. Simulation results verified the validity of the proposed probabilistic stability theorem for power systems with parameter perturbation.

0 引言

电力系统在运行过程中会不可避免地受到随机扰动的影响,风力发电等新能源并网过程中随机因素对电力系统稳定性和电能质量的影响不容忽略^[1-2]。此外,由于温度、湿度等环境因素的影响,以及电力系统元件制造工艺、信息采集准确度等条件的限制,系统参数往往无法准确获取^[3],存在参数摄动问题。在这种情况下,对系统的不定参数取某个确定的值来分析系统的稳定性,无法得到符合实际的结论。在实际的电力系统中建立随机不确定动态模型,明确不定参数与随机因素及它们之间的关系尤为重要。

近些年,研究人员针对电力系统中小干扰稳定性的研究取得了一些成果。文献[3]建立了含异步风电机组的电力系统确定性模型,给出了系统的区间稳定定理,并对其稳定性进行了分析,但未考虑随机因素对系统性能的影响。文献[4-5]对风电并网电力系统小干扰依概率稳定性进行了分析,但未考虑系统中某些参数的不确定性,以及系统参数与小扰动之间的约束关系。文献[6-12]建立了电力系统随机小扰动下的模型,并对其小干扰稳定性进行了分析,但采用的 p 阶矩稳定性或均值稳定性、均方稳定性分析并不能突出随机因素的存在及对系统的影响,而且未考虑系统参数摄动问题,以及不定参数与随机扰动之间的关系。文献[13]建立了电力系统的随机模型,在稳定性分析中突出了随机因素的存在,但不能明确随机因素

与参数之间的关系。以上研究未能建立基于系统不定参数的随机模型,在随机扰动下对系统的稳定性分析中,均未能表现随机因素与系统参数之间的约束关系。

鉴于此,本文拟在随机因素扰动及参数不确定情况下,建立含异步风电电力系统的随机不确定动态模型,结合随机微分理论^[14-15]给出系统依概率稳定定理,明确随机因素与系统参数之间的约束关系,以期为系统稳定性分析与控制提供理论依据。

1 电力系统随机不确定动态模型的建立

不考虑风速等随机波动因素对异步风力发电机组的影响,风力发电机组的轴系模型^[3]可以表示为

$$\begin{cases} T_t \frac{d\omega_t}{dt} = T_\omega - T_{sh} \\ T_J \frac{d\omega_r}{dt} = T_{sh} - T_e \\ \frac{d\theta_\omega}{dt} = (\omega_t - \omega_r) \omega_0 \end{cases}$$

其中, ω_t 和 ω_r 分别为风力机转速和发电机转速, θ_ω 为轴系扭曲角度, T_t 和 T_J 分别为风力机和发电机的转动惯量, T_ω 、 T_{sh} 和 T_e 分别为风力机输出机械转矩、轴系转矩和发电机电磁转矩。

在实际系统中,风速等随机波动会造成风力发电机输入机械功率的波动,此功率波动在短时间内围绕某一均值波动,把功率波动作为高斯随机扰动项,且把系统的阻尼系数作为不确定参数,建立新的系统模型。

风力机机械功率可以用随机微分方程表示为

$$\begin{cases} p_m = p_{m0} + \Delta p_m(t) \\ d\Delta p_m(t) = \vartheta dW(t) \end{cases} \quad (1)$$

其中, p_m 为风力机机械功率; $W(t)$ 为维纳过程; p_{m0} 为机械功率的初值, 即确定性部分; $\Delta p_m(t)$ 为由于随机扰动引起的功率波动部分; ϑ 为随机扰动的扩散系数.

异步风机组的转子运动方程为

$$T_t \frac{d\omega_t}{dt} = \frac{p_m - p_e}{\omega_r} \quad (2)$$

其中, p_e 为电磁功率, 将式(2)代入式(1)得到异步风机转子运动随机微分方程为

$$\frac{d\omega_t}{dt} = \frac{p_{m0} - p_e}{T_t \omega_r} + \frac{\vartheta p_{m0}}{T_t \omega_r} W(t)$$

由功率等于转矩与角速度的乘积可知, 考虑随机扰动的电机轴系动态模型为

$$\begin{cases} T_t \frac{d\omega_t}{dt} = T_\omega - T_{sh} + \sigma W(t) \\ T_J \frac{d\omega_r}{dt} = T_{sh} - T_e \\ \frac{d\theta_\omega}{dt} = (\omega_t - \omega_r) \omega_0 \end{cases} \quad (3)$$

其中, $\sigma = \frac{\vartheta p_{m0}}{\omega_r}$, 系统中轴系转矩为

$$T_{sh} = K\theta_\omega + D_l \frac{d\theta_\omega}{dt} \quad (4)$$

其中, K 为轴的刚性系数, D_l 为阻尼系数. 将式(4)代入式(3), 可得异步风机随机模型为

$$\begin{cases} T_t \frac{d\omega_t}{dt} = T_\omega - K\theta_\omega - D_l(\omega_t - \omega_r)\omega_0 + \sigma W(t) \\ T_J \frac{d\omega_r}{dt} = K\theta_\omega + D_l(\omega_t - \omega_r)\omega_0 - T_e \end{cases} \quad (5)$$

考虑系统中的参数摄动, 即令 $\omega_t = \omega_{t0} + \Delta\omega_t$, $\omega_r = \omega_{r0} + \Delta\omega_r$, 其中 $\Delta\omega_t$, $\Delta\omega_r$ 为参数摄动项, 则系统(5)可以表示为

$$\begin{cases} \frac{d\Delta\omega_t}{dt} = \frac{1}{T_t} [T_\omega - K\theta_\omega - D_l(\Delta\omega_t - \Delta\omega_r)\omega_0] + \frac{\sigma}{T_t} W(t) \\ \frac{d\Delta\omega_r}{dt} = \frac{1}{T_J} [K\theta_\omega + D_l(\Delta\omega_t - \Delta\omega_r)\omega_0 - T_e] \end{cases}$$

令 $s = -\Delta\omega_r$, 则有

$$\begin{cases} \frac{d\Delta\omega_t}{dt} = \frac{1}{T_t} [T_\omega - K\theta_\omega - D_l(\Delta\omega_t + s)\omega_0] + \frac{\sigma}{T_t} W(t) \\ \frac{ds}{dt} = -\frac{1}{T_J} [K\theta_\omega + D_l(\Delta\omega_t + s)\omega_0 - T_e] \end{cases}$$

当风电机组处于某个稳定运行点时, 即

$T_\omega = K\theta_\omega = T_{e0}$, 由文献[3], 可得

$$T_e = \frac{U_1^2 r_m}{r_m^2 + x_m^2} + \frac{U_1^2 (r_r + r_s + r_r/s)}{(r_s + r_r/s)^2 + (x_s + x_r)^2} \quad (6)$$

对式(6)在 s_0 处作泰勒展开, 可得

$$T_e = T_{e0} + (dT_e/ds)_{s=s_0} \Delta s$$

令 $s = s_0 + \Delta s$, 则

$$\begin{cases} \frac{d\Delta\omega_t}{dt} = \frac{-D_l\omega_0}{T_t} \Delta\omega - \frac{D_l\Delta\omega_0}{T_t} \Delta s - \frac{D_l\omega_0}{T_t} s_0 + \frac{\sigma}{T_t} W(t) \\ \frac{d\Delta s}{dt} = \frac{-D_l\omega_0}{T_J} \Delta\omega_t + \left(\frac{-D_l\omega_0}{T_J} + \frac{(dT_e/ds)_{s=s_0}}{T_J} \right) \Delta s + \frac{-D_l\omega_0}{T_J} s_0 \end{cases} \quad (7)$$

其中

$$R = dT_e/ds = \frac{-U_1^2 r_r [(r_s + r_r/s)^2 + (x_s + x_r)^2]}{[(r_s + r_r/s)^2 + (x_s + x_r)^2]^2} + \frac{2U_1^2 r_r (r_r + r_s + r_r/s)(r_s + r_r/s)}{[(r_s + r_r/s)^2 + (x_s + x_r)^2]^2} \Big|_{s=s_0}$$

将式(7)表示为向量形式, 即得电力系统随机不确定动态模型为

$$dX(t) = AX(t) dt + U dt + Q dB(t) \quad (8)$$

其中

$$X(t) = \begin{bmatrix} \Delta\omega_t \\ \Delta s \end{bmatrix}$$

$$A = \begin{bmatrix} \frac{-D_l\omega_0}{T_t} & \frac{-D_l\omega_0}{T_t} \\ \frac{-D_l\omega_0}{T_J} & \frac{-D_l\omega_0 + R}{T_J} \end{bmatrix}$$

$$U = \begin{bmatrix} -\frac{D_l \omega_0}{T_l} s_0 \\ -\frac{D_l \omega_0}{T_j} s_0 \end{bmatrix}$$

$$Q = \begin{bmatrix} \frac{\sigma}{T} \\ 0 \end{bmatrix}$$

在实际工程中,由于生产工艺、精度及系统运行过程中环境等因素的影响,阻尼系数不是一个精确值,而是在某一范围内取值. 本文定义 $D_l \in (\underline{D}, \bar{D})$, 取 $D = (\underline{D} + \bar{D})/2$, $\tilde{D} = (\bar{D} - \underline{D})/2$, 则 \tilde{D} 非负, 令 $D_l = D + \Delta D$, 其中 $\Delta D \in (-\tilde{D}, \tilde{D})$.

2 随机电力系统变参数稳定性分析

定理 1 考虑系统⑧, 矩阵 A 的特征值实部为负, 且系统解初值有界, 若满足

$$\begin{cases} L_1(\bar{D}^2 + \underline{D}^2) \pm [L_2 - L_3 \lambda \sigma^2 + L_1(\bar{D} + \underline{D})](\bar{D} + \underline{D}) + \\ (L_2 - L_3 \lambda \sigma^2)(\bar{D} + \underline{D}) > L_4 \\ M_1 \underline{D}^3 + (M_2 + M_3 \lambda \sigma^2) \underline{D}^2 + (M_4 \lambda^2 \sigma^4 - M_5 \lambda \sigma^2 + \\ M_6) \underline{D} \leq M_7 \lambda \sigma^2 - M_8 \end{cases}$$

则系统是依概率稳定的, 其中 $\lambda, L_1 = \frac{2(4 - T_l - T_j)}{T_l T_j}, L_2 = \frac{2(T_l + T_j)R}{T_l T_j^2}, L_3 = 2T_j, L_4 =$

$$\frac{2R^2}{T_j^2}, M_1 = 4T_l T_j (T_j^2 - T_l^2), M_2 = [4T_l^3 T_j - (T_l +$$

$$T_j)^2]R, M_3 = 2T_l^2 T_j - 4T_j^3 + \frac{(T_l + T_j)^2}{2T_l}, M_4 = \frac{T_j^3}{T_l},$$

$$M_5 = -2T_l^2 T_j R - R(T_l + T_j), M_6 = 2R^2(T_l + T_j)T_l,$$

$$M_7 = T_l^2 R^3, M_8 = -\frac{1}{2}T_l R^2 \text{ 均为常量.}$$

证明 对于系统⑧, 若矩阵 A 为负定矩阵, 则系统是小干扰稳定的.

构造 Lyapunov 函数 $V = e^{\lambda x_1 x_2}$, 其中 λ 是常量, 对其关于 x_1, x_2 分别求一阶和二阶偏导, 得 V_x 和 V_{xx} [15]:

$$V_x = [\lambda x_2 e^{\lambda x_1 x_2}, \lambda x_1 e^{\lambda x_1 x_2}]$$

$$V_{xx} = \begin{bmatrix} \lambda^2 x_2^2 e^{\lambda x_1 x_2} & (\lambda^2 x_1 x_2 + \lambda) e^{\lambda x_1 x_2} \\ (\lambda^2 x_1 x_2 + \lambda) e^{\lambda x_1 x_2} & \lambda^2 x_1^2 e^{\lambda x_1 x_2} \end{bmatrix}$$

对于系统⑧, 令 $a_{11} = \frac{-D_l \omega_0}{T_l}, a_{12} = \frac{-D_l \omega_0}{T_l},$
 $a_{21} = \frac{-D_l \omega_0}{T_j}, a_{22} = \frac{-D_l \omega_0 + R}{T_j}, b_1 = -\frac{D_l \omega_0 s_0}{T_l},$
 $b_2 = \frac{-D_l \omega_0 s_0}{T_l},$ 取 $a = a_{21}, b = \frac{\lambda \sigma^2}{2T_l^2} + a_{12}, c = a_{11} +$
 $a_{22}, d = b_2, e = b_1,$ 则微分算子 [13] 为

$$LV = e^{\lambda x_1 x_2} \left[a_{21} x_1^2 + \left(\frac{\lambda \sigma^2}{2T_l^2} + a_{12} \right) x_2^2 + (a_{11} + a_{22}) x_1 x_2 + b_2 x_1 + b_1 x_2 \right]$$

因为 $e^{\lambda x_1 x_2} > 0$, 那么当

$$a_{21} x_1^2 + \left(\frac{\lambda \sigma^2}{2T_l^2} + a_{12} \right) x_2^2 + (a_{11} + a_{22}) x_1 x_2 + b_2 x_1 + b_1 x_2 \leq 0$$

即 $ax_1^2 + bx_2^2 + cx_1 x_2 + dx_1 + ex_2 \leq 0$ 时, $LV \leq 0$. 进一步, 取函数 $f = ax_1^2 + bx_2^2 + cx_1 x_2 + dx_1 + ex_2$, 对函数 f 关于 x_1, x_2 求一阶偏导, 则

$$\begin{cases} \frac{\partial f}{\partial x_1} = 2ax_1 + cx_2 + d = 0 \\ \frac{\partial f}{\partial x_2} = 2bx_2 + cx_1 + e = 0 \end{cases}$$

解得唯一极值点为 $\left(-\frac{2bd - ce}{4ab - c^2}, \frac{cd - 2ae}{4ab - c^2} \right)$, 无扰

动下系统平衡点为 $\left(\frac{a_{22}e - a_{11}d}{a_{11}(a - a_{22})}, \frac{a_{11}d - ae}{a_{11}(a - a_{22})} \right)$.

对函数 f 关于 x_1, x_2 求二阶偏导, 得 $\bar{A} = \frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_1} = 2a, \bar{B} = \frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_2} = c, \bar{C} = \frac{\partial^2 f}{\partial x_2 \partial x_2} = 2b$, 函数 f 在极值点为极大值时, 满足

$$\begin{cases} \bar{A}\bar{C} - \bar{B}^2 > 0 \\ \bar{A} < 0 \end{cases}$$

即

$$\begin{cases} 2a_{21} \left(\frac{\lambda \sigma^2}{T_l^2} + 2a_{12} \right) - (a_{11} + a_{22})^2 > 0 \\ a_{21} < 0 \end{cases}$$

那么, 如果令函数 f 在点 $\left(-\frac{2bd - ce}{4ab - c^2}, \right.$

$\frac{cd-2ae}{4ab-c^2}$ 处的极大值小于等于零, 即 $f_{\max} =$

$$f\left(-\frac{2bd-ce}{4ab-c^2}, \frac{cd-2ae}{4ab-c^2}\right) \leq 0, \text{ 可得}$$

$$-4ab^2d^2 - 4a^2be^2 + ac^2e^2 + bc^2d^2 + 4abcde - c^3de \leq 0$$

综上, 若要使 $LV \leq 0$, 需满足:

$$\begin{cases} 4ab - c^2 > 0 \\ a < 0 \\ -4ab^2d^2 - 4a^2be^2 + ac^2e^2 + \\ bc^2d^2 + 4abcde - c^3de \leq 0 \end{cases} \quad (9)$$

把 a, b, c, d, e 带入式(9), 整理可得:

$$2k_4D_l(2D_l - k_1\lambda\sigma^2) > [k_2(D_l - R) + k_1D_l]^2 \quad (10)$$

$$k_3D_l(2D_l - k_1\lambda\sigma^2)[k_1^2(2D_l - k_1\lambda\sigma^2) - 2k_2^2(D_l - R)] \leq [k_2(2D_l - R) + k_1D_l]^2(R - k_1\lambda\sigma^2/2) \quad (11)$$

其中, $k_1 = 1/T_i, k_2 = 1/T_j, k_3 = T_iT_j, k_4 = 1/(T_iT_j)$. 将 $D = (\underline{D} + \bar{D})/2, \tilde{D} = (\bar{D} - \underline{D})/2, D_l = D + \Delta D$, 其中 $\Delta D \in (-\tilde{D}, \tilde{D})$, 代入式(10)和式(11), 整理得

$$L_1(\bar{D}^2 + \underline{D}^2) \pm [L_2 - L_3\lambda\sigma^2 + L_1(\bar{D} + \underline{D})](\bar{D} + \underline{D}) + (L_2 - L_3\lambda\sigma^2)(\bar{D} + \underline{D}) > L_4 \quad (12)$$

$$M_1\bar{D}^3 + (M_2 + M_3\lambda\sigma^2)\underline{D}^2 + (M_4\lambda^2\sigma^4 - M_5\lambda\sigma^2 + M_6)\underline{D} \leq M_7\lambda\sigma^2 - M_8 \quad (13)$$

由定理已知条件知式(12)与式(13)成立, 则 $LV \leq 0^{[15]}$ 成立, 即系统是依概率稳定的.

3 仿真结果与分析

本节将以具体算例对系统进行分析, 取异步风电机组相关参数如下: $T_i = 10, T_j = 2.5, D_l \in (1.35, 1.65), s_0 = 0.08$, 计算得 $R = -7.23$, 额定电压 0.69 kV , 频率 50 Hz , 定子电抗 0.125 pu , 定子电阻 0.003 pu , 转子电阻 0.004 pu , 转子电抗 0.05 pu , 激励电抗 2.5 pu .

在阻尼系数变化区间内, 分别取 4 组不同的阻尼系数, 则相应矩阵 A 的特征值的实部如表 1 所示.

表 1 不同阻尼系数对应矩阵 A 的特征值的实部
Table 1 The real part of eigenvalues of matrix A corresponding to different damping factors

| D_l | λ_1 | λ_2 |
|-------|-------------|-------------|
| 1.35 | -0.113 0 | -3.454 0 |
| 1.45 | -0.119 9 | -3.497 1 |
| 1.55 | -0.126 6 | -3.540 4 |
| 1.65 | -0.133 1 | -3.583 9 |

由表 1 可知, 4 组阻尼系数对应的系统矩阵 A 的特征值的实部均为负值, 这是因为选取的阻尼系数包含了区间的端值, 此时系统是小干扰稳定的; 在随机高斯小扰动下, 存在常量 λ 能够满足所述定理, 则系统是依概率稳定的.

为了验证定理 1 的合理性与正确性, 本文采用 M 算法^[16] 对系统进行 Matlab 仿真, 本文共选取 4 组不同参数进行仿真. 在 Gaussian 小扰动下选取两组参数: $D_l = 1.45, \sigma = 0.02$; $D_l = 1.55, \sigma = 0.02$, 仿真结果如图 1 所示; 在较大随机扰动下选取另外两组参数: $D_l = 1.55, \sigma = 0.5$; $D_l = 1.55, \sigma = 1.0$, 仿真结果如图 2 所示.

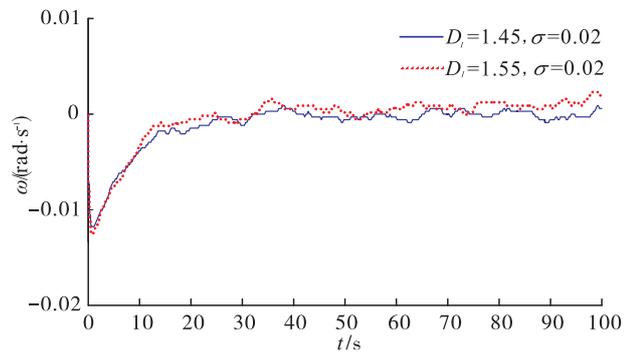


图 1 高斯小扰动下系统角速度变化量

Fig. 1 Angular velocity variation of the system under small Gaussian disturbance

由图 1 可以看出, 在 $t = 0$ 时, 由于受到高斯随机小扰动的影响, 系统角速度变化量会有一个较明显的波动, 但此波动幅值较小, 均在 0.02 rad/s 范围内, 且系统角速度变化量很快开始收敛; 在大约 $t = 20 \text{ s}$ 时, 角速度的变化量趋于 0, 即能够平衡在零点处, 系统稳定.

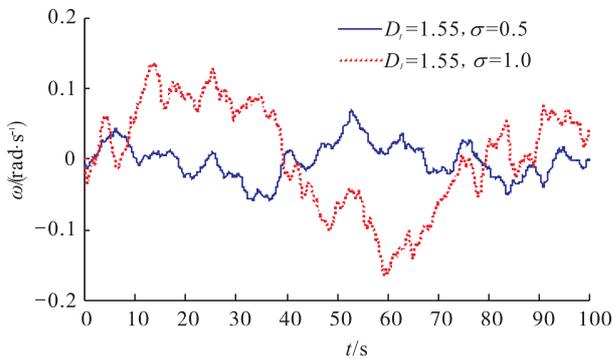


图2 较大随机扰动下系统角速度变化量
Fig.2 Angular velocity variation of the system under larger stochastic disturbance

由图2可以看出,在随机扰动增大的情况下,系统角速度出现明显的变化,角速度变化量波动幅值较大,系统处于失稳边缘;当随机扰动强度继续增大时,系统角速度变化量较初值有15%的变化量,波动更明显,无法稳定在平衡点处,系统失稳。

综上所述,阻尼系数在给定范围内,系统是小干扰稳定的。在随机小扰动下,依据所述定理,系统是依概率稳定的,图1所示系统运行点几乎可以稳定在扰动前的稳态初值,即系统稳定;而在大扰动下,图2所示系统角速度变化更明显,系统运行点不能稳定在扰动前的稳态初值,即系统失稳。

4 结语

本文基于系统不定参数建立了系统的随机模型,并对电力系统在随机扰动下的稳定性进行了分析,给出了系统依概率稳定性定理,明确了保证系统稳定时的系统参数与随机激励之间的约束关系。仿真结果验证了所得理论的合理性与正确性。本文基于不定参数与随机扰动对系统进行建模与稳定性分析,能够更准确地描述实际系统的动态过程,所得结论方法更具实际价值,有望更好地应用于系统稳定性分析与控制。由于实际运行中系统的输入端也会受到

外部不确定扰动的影响,下一步的研究将会在系统输入端加入随机扰动后再对系统稳定性进行分析。

参考文献:

- [1] 谷玉宝,宋敦文,李月乔,等. 风电并网对电力系统小干扰稳定性的影响综述[J]. 智能电网,2016,4(2):157.
- [2] 彭云建,邓飞其. 电力系统随机稳定性分析与控制问题综述[J]. 电工电能新技术,2007,26(3):52.
- [3] 颀迪,卢占会,李庚银,等. 一类含异步风电机组的电力系统小干扰区间稳定性分析[J]. 中国电机工程学报,2015,35(3):609.
- [4] 杜文娟,卜思齐,王海风. 考虑并网风电随机波动的电力系统小干扰概率稳定性分析[J]. 中国电机工程学报,2011,31(增刊):7.
- [5] 边晓燕,耿燕,李学武,等. 风电并网系统小干扰概率稳定性分析与改善[J]. 电力系统保护与控制,2015,43(20):1.
- [6] YUAN B,ZHOU M,LI G,et al. Stochastic small-signal stability of power systems with wind power generation [J]. IEEE Transactions on Power Systems,2015,30(4):1680.
- [7] LIU Y F,JU P,WU F,et al. Computation comparisons of power system dynamics under random excitation[C]// Chinese Society for Electrical Engineering. 2014 International Conference on Power System Technology: Towards Green, Efficient and Smart Power System. Piscataway:IEEE,2014:752.
- [8] 周明,元博,张小平,等. 基于SDE的含风电电力系统随机小干扰稳定性分析[J]. 中国电机工程学报,2014,34(10):1575.
- [9] CHEN L,ZHU W. First passage failure of dynamical power system under random perturbations [J]. Science China Technological Sciences, 2010,53(9):2495.
- [10] 鞠平,李洪宇,薛禹胜,等. 考虑随机的激励的

- 电力系统机电暂态过程模型[J]. 河海大学学报(自然科学版), 2013, 41(6): 536.
- [11] ZHANG J, JU P, YU Y, et al. Responses and stability of power system under small Gauss type random excitation [J]. Science China Technological Sciences, 2012, 55(7): 1873.
- [12] 蒋长江, 刘俊勇, 刘友波, 等. 计及风电随机激励的电力系统暂态稳定分析[J]. 电力自动化设备, 2016, 36(3): 100.
- [13] ZHANG Z, LIU Y. Stochastic stability analysis power system under gauss small random excitation [C] // Southwest Jiaotong University. Proceedings of the 35th Chinese Control Conference. Piscataway: IEEE Computer Society, 2016: 1039.
- [14] KSN DAL B. Stochastic differential equations: an introduction with application [M]. Berlin: Springer, 2003.
- [15] MAO X. Stochastic differential equations and applications [M]. Bristol: Horwood Press, 2007.
- [16] ZHENG J, YANG X, LI Z. Low-complexity detection method for spatial modulation based on M-algorithm [J]. Electronics Letters, 2014, 50(21): 1552.