



引用格式:李学红,郭洋,王相凡,等.环糊精在烟草行业中的应用之研究进展[J].轻工学报,2019,34(2):1-9.

中图分类号:TS41⁺1 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2019.02.001

文章编号:2096-1553(2019)02-0001-09

环糊精在烟草行业中的应用之研究进展

Progress in application of cyclodextrins in tobacco industry

李学红¹,郭洋¹,王相凡²,于国强²,丁红营²,杨峰²,许红涛²
LI Xuehong¹, GUO Yang¹, WANG Xiangfan², YU Guoqiang², DING Hongying²,
YANG Feng², XU Hongtao²

1. 郑州轻工业大学 食品与生物工程学院,河南 郑州 450001;

2. 河南卷烟工业烟草薄片有限公司,河南 许昌 461000

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

2. He'nan Cigarette Industry Tobacco Flakes Co., Ltd., Xuchang 461000, China

摘要:对环糊精应用于烟草行业减焦降害、加香、成分检测等方面的研究进展与现状进行综述,指出:环糊精对烟气中有害成分的包埋,可以减轻有害成分被人体吸入的程度;环糊精对烟草风味成分、烟用香精香料的包埋,可以使香气持续微量释放,增加卷烟烟气的香味量,改善香气质;环糊精对客体的包埋,对客体分子结构具有手性识别能力,可用于烟草成分中同分异构体的检测;环糊精与抗氧化功能成分的包埋物添加于烟草,有助于提高卷烟保健功能;环糊精的添加也能提高卷烟的增润功能和稳定性。但是环糊精在烟草行业的总体应用水平还不高,未来的研究重点将集中在:1)利用不同类型的环糊精对各种有害成分和香味组分的截留与缓释特点,开发混合环糊精应用技术以提高保香降焦的效果;2)利用环糊精的包埋能力进行保香,以解决再造烟叶生产过程中真空浓缩及热干燥工序烟草风味成分大量损失的问题;3)利用环糊精优良的乳化特性,制备网络结构稳定的水包油乳化体系,通过喷雾或涂抹添加于卷烟,赋予烟草制品特殊的功能特性。

关键词:

环糊精;包埋特性;减焦降害;烟草加香;成分检测

Key words:

cyclodextrins;
embedment property;
reducing tar and
decreasing damage;
tobacco flavoring;
component detection

收稿日期:2018-10-24

基金项目:河南卷烟工业烟草薄片有限公司合作项目

作者简介:李学红(1969—),女,河南省荥阳市人,郑州轻工业大学教授,主要研究方向为环糊精的应用研究。

通信作者:王相凡(1971—),男,河南省南阳市人,河南卷烟工业烟草薄片有限公司工程师,主要研究方向为烟草加工。

Abstract: The research progress and present situation of cyclodextrin being applied to tobacco industry were reviewed, including the reducing tar and reducing damage, tobacco flavoring and component detection. It was pointed out that the embedment of harmful components in tobacco smoke could reduce the inhalation degree of harmful components. The embedment of tobacco flavor components and fragrances following the addition of cyclodextrin could lead to the continuous release of aroma, thereby increasing the aroma content of cigarette smoke and improving the aroma quality. The embedment of the object by cyclodextrin had chiral recognition ability to the molecular structure of the object, which could be used for the detection of isomers in various components of tobacco. The embedment of antioxidant components by cyclodextrin and their addition into tobacco could improve the health function of tobacco. The addition of cyclodextrin could improve the moisturizing function and stability of tobacco. However, the overall application of cyclodextrin in tobacco industry was still limited and the future research should focus on as follows: 1) Utilizing the characteristics of different types of cyclodextrins to intercept and sustain the release of harmful components and aroma components to develop the mixed cyclodextrin application technology and improve the effect of aroma retention and tar reduction. 2) Using the embedment ability of cyclodextrin to preserve aroma, in order to solve the loss of tobacco flavor components during the vacuum concentration and hot drying process in reconstituted tobacco industry. 3) Using the excellent emulsifying properties of cyclodextrins to prepare the oil/water emulsion system with stable network structure, which was added into the cigarette by spraying or smearing method, giving the tobacco products special functional characteristics.

0 引言

中式卷烟生产的核心是“低焦油、低危害、高香气”。如何降低卷烟中有害成分及焦油含量,防止烟草中香味物质损失、增进卷烟香味,一直是烟草加工业面临的主要问题。环糊精(CD)是一类由淀粉生物转化而得到的环状麦芽低聚糖,其分子呈中空的圆锥形结构,具有包埋疏水性客体的特性,能够提高被包埋物的水溶性、稳定性,可实现缓释和靶向运输等^[1]。环糊精的这种优良包埋特性在烟草行业有十分突出的应用优势。研究发现^[2],环糊精可以包埋烟草中有害成分以减少其释放,还可以通过包埋烟草风味成分来增香或降低其贮存过程中的香味损失等,从而达到提高香烟品质的目的。

环糊精在烟草生产加工领域具有良好的应用潜力,目前国内外相关文献资料大多为环糊精在烟草领域应用方面的专利。本文拟对研究论文和专利文献进行梳理,从具有代表性的减焦降害、烟草加香、成分检测等方面综述环糊精的研究与应用现状,旨在为国内烟草行业从业

者提供相关信息参考,促进环糊精在烟草领域的开发与应用。

1 环糊精在烟草减焦降害中的应用

在吸烟过程中,由于卷烟的不完全燃烧,可产生一氧化碳、酚类物质、亚硝胺、焦油等有害物质,其中焦油是多种烃类及烃的氧化物、硫化物和氯化物的复杂混合物,是烟气中最具有危害的成分。目前,常用的降害措施是改良卷烟的结构和材质,如使用复合滤嘴、提高滤嘴通风透气度、使用高透气和静燃速率快的卷烟纸、掺用膨胀烟丝和膨胀梗丝等^[3]。由于环糊精对有机化合物具有选择性包埋作用,主流烟气中的气相及粒相物有害成分大多可被环糊精包埋截留,因此将环糊精添加或固载到卷烟特别是滤嘴材料中,可以取得很好的减焦降害效果。环糊精也可以与传统烟草降害措施协同作用,强化传统降害措施的效果。

1.1 降低气相烟气中酚类物质的含量

卷烟烟气中的酚类物质有40多种,主要来源于烟叶中多酚类化合物的裂解,对卷烟的香

气品质有很重要的影响. 但其中的间甲苯酚、对甲苯酚和邻甲苯酚等苯酚类物质具有致癌作用, 需要尽量降低其含量.

将环糊精应用在卷烟滤嘴中, 可选择性地强化滤嘴对有害成分苯酚等的截留. 徐志康等^[4]将环糊精接枝到异氰酸酯活化的醋酸纤维素上, 通过静电纺丝将此环糊精改性纳米醋酸纤维沉积应用到滤嘴丝束和卷烟纸上, 可以有选择性地显著降低主流烟气中的苯酚含量; 徐建等^[5]利用交联剂制备了环糊精聚合物加入到香烟滤嘴中, 通过环糊精选择性包埋和聚合物网络吸附协同作用, 不仅有效地降低了烟气中苯酚的含量, 还保持了香烟的内在品质. 壳聚糖是一种经常被应用于烟草中的功能性聚糖^[6], 郑琴等^[7]将 β -环糊精以质量分数0.3%的添加量加入壳聚糖等多聚糖中制成 β -环糊精复合颗粒, 将此复合颗粒以5~30 mg/支的添加量加入到卷烟滤嘴丝束中, 制得的滤嘴棒能够降低烟气中的酚类有害物质的同时, 还能够赋予卷烟特殊性能, 改善卷烟的感官品质.

1.2 降低烟气中亚硝胺等物质的含量

烟草中特有的亚硝胺(TSNAs)具有强致突变性. 已有不少研究成果表明, 利用环糊精能够降低主流烟气TSNAs含量. Y. Wang等^[8]研究了环糊精与挥发性亚硝胺的包埋吸附和热降解行为, 发现环糊精可以有选择性地吸附亚硝胺形成包合物, 程序升温后被环糊精捕获的亚硝胺没有解吸, 而是降解形成了氮, 这对于环糊精去除卷烟中亚硝胺致癌物是非常有意义的结果. D. I. Hadaruga等^[9]则从另一方面揭示了环糊精降低烟气中亚硝胺含量的机理, 即吸烟过程中具致癌性的亚硝胺可由某些烟草生物碱转化而来, 但尼古丁作为参与烟气中亚硝胺代谢的CYP2E1酶抑制剂, 可以有效降低亚硝胺的生成. 而环糊精对尼古丁的包埋作用大大提高了尼古丁的热稳定性及抗氧化性, 从而达到了

抑制亚硝胺的目的.

在具体实践中, 王英等^[10]直接将相当于烟丝质量0.1%~5%的环糊精溶液喷洒在烟丝上, 晾干之后即在烟丝上形成一个均匀吸附层, 可以有效去除主流烟气中50%~60%, 侧流烟气中17%~48%的亚硝胺, 而原有烟丝的色泽和吃味不变. 如果通过有机多羧酸将环糊精负载到醋酸纤维素表面, 环糊精改性纤维滤嘴可以将主流烟气中亚硝胺的总量减少48%. 李朝建等^[11]制备了壳聚糖-环糊精聚合物和环糊精-茶多酚包合物, 将聚合物或包合物分别添加进卷烟滤棒中制备二元复合滤嘴. 在吸烟过程中, 两种滤嘴都可以对烟气中的亚硝胺进行选择吸附, 实现高效降害, 且茶多酚的抗氧化性也得到一定程度提高.

此外, 环糊精还可以降低主流烟气中挥发性羰基化合物含量. 这些挥发性羰基化合物主要包括甲醛、乙醛、丙酮、丙烯醛、丙醛等, 可增加烟气的刺激性和干燥感, 严重影响卷烟的抽吸品质和消费者的身体健康^[12]. 例如, 乙醛是卷烟主流烟气中含量较高的挥发性羰基化合物, 目前生产中常用的滤嘴对其截留效率非常低. 通过 β -环糊精结合一些吸附剂应用于卷烟滤嘴棒中, 则能够对卷烟中低分子醛进行有效吸附^[13].

1.3 去除颗粒物中有害物质

环糊精对烟气焦油等有害成分有很好的包埋作用, 可以应用在成形纸、滤嘴丝束中, 有效去除烟气颗粒物中有害物质. 以卷烟滤嘴为例, 目前我国使用最广的聚丙烯(PP)纤维滤嘴材料降焦效果差, 如将 β -环糊精通过物理涂覆的方法添加到聚丙烯纤维表面, 能够使其表面粗糙度增大、极性增强, 降焦性能大大提高. 穆丽娟^[14]研究发现, 当 β -环糊精使用量为1.5%时, 总颗粒物 and 焦油分别比未改性纤维降低24.18%和29.51%, 滤嘴过滤效率比之前提高

了 17.74%。环糊精也可提高醋纤滤嘴的性能。李丕高等^[15]将 β -环糊精的三醋酸甘油酯悬浮液均匀喷涂到醋纤丝束上,制成了 β -环糊精含量为 2 mg/支的滤棒,接装此滤嘴的卷烟总粒相物、焦油和烟碱分别比普通醋纤滤嘴降低了 13.17%,14.15% 和 4.20%。

除传统纤维滤嘴外,环糊精还可应用于新型可降解滤嘴材料中,在其中发挥降害除焦作用。例如,聚乳酸是一种理想的生物可降解材料,经纺织和后处理后可制成烟用过滤棒丝束,经环糊精接枝后,对烟气的吸附性能大为提高,部分指标已经超过了醋酸纤维素过滤嘴棒^[16]。被称为环糊精之父的匈牙利的 J. Szejtli 等^[17],将环糊精高量固载到一些天然纤维表面,其中一种材料含有 50% 的 γ -环糊精,将其均匀加入卷烟滤棒中,一个滤嘴可以吸收 6 mg 焦油和 2.8 mg 尼古丁,对焦油和尼古丁的过滤效率分别达 55% 和 90%。

成形纸包裹丝束组成滤嘴,成形纸的透气度直接影响抽吸时卷烟进入人体的焦油量^[18]。 β -环糊精可以和生物可降解材料聚乳酸形成共聚物,将此共聚物涂覆在纤维素纸上制成滤嘴成形纸,由于涂层对有害成分的截留作用,可有效降低卷烟焦油和一氧化碳的释放量^[19]。

1.4 降低二手烟危害

“二手烟”是指香烟燃烧时释放的粒子和气体可依附在墙壁、衣服等周围环境中存留几天、几周甚至数月,这些存留烟雾易被人体再吸入,对健康造成危害。J. Setthayanond 等^[20]通过将一氯三嗪- β -环糊精(MCT- β -CD)接枝到棉织品纤维上,使得该改性衣物面料对烟雾中的尼古丁有包埋作用,从而显著降低了衣物中尼古丁的释放量(降低率达 65.5%),同时衣物上的烟雾气味也明显减少。此外,使用多羧酸类交联剂可将 β -环糊精交联接枝到其他纺织纤维上,也能达到降低二手烟有害气体的作

用^[21]。在活性包装领域,将环糊精及其衍生物加入到包装材料中,可以减少空气中香烟烟雾和废气成分对产品的渗透^[22],对保证产品的品质有积极作用。

因此,将环糊精添加或固载到卷烟滤嘴丝束或成形纸上,通过环糊精对卷烟烟气中有害酚类物质、亚硝胺类物质、焦油等的包埋截留,可以有效提升卷烟的去害降焦效果。在防止二手烟领域,环糊精也具有独特的应用优势。特别是由于环糊精的应用形式相对简单、方便,因此在此领域申请的相关专利较为集中。但环糊精通过添加并以包埋方式去害降焦的应用亦有局限性,例如,环糊精与有害成分形成的包合物在相对较高的温度下(超过 250 °C)并不稳定,如何在卷烟吸食过程中减少包合物内有害成分的释放,是需要考虑并解决的关键问题。

2 环糊精在烟草加香中的应用

在降焦减害技术得到发展的同时,卷烟也面临着香气下降的问题。常用的解决方法是向卷烟中添加烟用香精,但如何增加香料的稳定性是需要解决的主要问题之一。环糊精能够与香料分子形成包合物,提高香料成分的水溶性、热稳定性和抗氧化性^[23-24],在延长烟草保香期方面作用十分突出。

2.1 环糊精包合烟用香精香料在卷烟中的应用

环糊精包埋烟用风味成分后添加于烟草中,包合物的稳定性可使烟草香气很好地得以保留;在卷烟吸食过程中,当温度达到较高温度时包合物发生热降解,香气释放则可显著提高卷烟的香气量。例如,姬小明等^[25]制备了环糊精- β -紫罗兰酮包合物,热重和 DSC 分析结果表明, β -紫罗兰酮香料经环糊精包合后稳定性增加,将包合物加入到卷烟中,能够提高卷烟烟气的香气量和香气质、减少香烟烟雾的刺激

等. 李光水^[26]制备了香兰素与环糊精的包合物,并将包合物施加于烟丝、滤嘴、烟草薄片和烟草配方中,发现环糊精包合香兰素可实现香味的缓慢释放,不仅起到了增香、除杂、改善余味的作用,同时还可将卷烟的成本降低 10% ~ 15%. B. A. Demain^[27]利用 β -环糊精衍生物包埋香草醛、乙基香兰素、佛手柑油或芳樟醇等香料化合物,将包合物应用到烟丝或者卷烟纸中,不仅改善了主流烟雾的味道,也赋予了侧流烟雾以令人愉悦的香气. T. Kobayashi 等^[28]利用 α -环糊精、 β -环糊精和 γ -环糊精混合物与多种香料包埋,通过喷雾干燥得到香味缓释颗粒,将其加入滤芯制成三元复合滤棒,有效地提升了卷烟的香气质量. 此外,以废烟叶为原料浸提而得的风味浸膏,经环糊精包埋后加入香烟中,也可降低卷烟焦油含量、补偿香味成分^[29].

2.2 环糊精包合烟用香精香料在无烟烟草和电子烟中的应用

无烟烟草制品是指未经燃烧过程、而通过口腔或鼻腔吸食消费的烟草制品. P. Clayton^[30]将环糊精及其衍生物涂覆在口嚼烟的纤维素包装纸上,再用香精香料和抗菌物质处理,不仅使口嚼烟的口感迅速得到提升,而且也为口嚼烟提供了一些功能特性. 陈泽鹏^[31]将 β -环糊精包埋烟草提取物后,加入亲水胶体制得烟草凝胶,该水凝胶含有传统水凝胶体系和环糊精包埋两层缓释系统,能够实现烟草风味成分的缓慢释放,烟碱和香气浓度适中且均匀持久,吸食者吸食舒适度高,能够获得更强的满足感. 成晓玲等^[32]将中国传统中草药的复方提取物用 β -环糊精进行包合,然后再添加胶基和烟用香料制成口嚼烟,这种口嚼烟不仅能提供卷烟类似的味道和感觉,还具有保健作用,能够减少卷烟有害物质对身体的危害.

电子烟是一种模仿卷烟的电子产品,其通过雾化等手段将尼古丁等变成蒸气后,让消费

者进行吸食. 将不同类型环糊精与咖啡因、茶碱、巴拉圭茶和缬草等活性成分进行包埋再加入雾化液,可明显提高电子烟的感官品质^[33]. β -环糊精应用于鼻烟中薄荷醇、桉叶素和尼古丁等有效成分的萃取,能够显著提高萃取的效率^[34-35]. 此外,环糊精还可用于增加尼古丁的稳定性. I. H. Danie 等^[36]制备了 β -环糊精与尼古丁的包合物,在高温下尼古丁也不易被氧化降解. 郑欣等^[37]则利用羟丙基- β -环糊精对尼古丁进行包合,提高了尼古丁的稳定性并掩盖了刺激性气味.

综上所述,天然或合成烟用香料成分经环糊精包埋后,添加至卷烟烟丝、卷烟纸或滤嘴中,可以增加香味的稳定性,赋予香烟持久、怡人的天然或特有香味,延长保质期;特别是在无烟烟草和电子烟产品中,环糊精作为香料成分的载体,能够实现香味的富集和缓慢释放,提升产品品质.

3 环糊精在烟草成分检测中的应用

卷烟主流烟气成分特别是各类有害成分的准确检测,对于卷烟品质控制和卷烟危害性评价具有重要意义. α -环糊精、 β -环糊精和 γ -环糊精是由 6—8 个 D-(+)吡喃葡萄糖残基通过 α -1,4 糖苷键连而成的圆锥形环状化合物,其内腔直径为 0.47 ~ 0.83 nm,高度约为 0.79 nm. 由于环糊精分子的羟基均分布于环外部而配糖氧原子集中分布于腔内部,因而它具有内腔疏水而外表面亲水的特性^[38]. 环糊精在与客体包埋时,在疏水作用力、氢键和范德华力等作用力,以及客体分子与内腔体积匹配度的联合作用下,包合强度随客体分子大小、形状和极性不同而不同,从而具有手性识别特性. 长期以来,环糊精作为手性固定相或流动相广泛应用于分析化学领域. 在卷烟烟气各组分的分析中,环糊精非常适合于有害成分中结构相似组

分的分离和分析。

例如,烟气中挥发酚主要有对-苯二酚、邻-苯二酚等7种,准确定量这7种挥发酚十分重要。但由于结构相似,采用普通高效液相法很难对其进行分离。黄朝章^[39]通过在流动相中添加 β -环糊精,采用超高效液相色谱可短时间内实现这几种酚类物质分离,操作简便,可用于批量样品的快速检测。赵立军^[40]利用添加有 β -环糊精的流动注射-化学发光体系对烟气邻苯二酚、对苯二酚进行分离测定发现,微量 β -环糊精即可显著增强溶液体系化学发光的信号强度,有效提高分析的灵敏度。

另外,CDs环上的羟基—OH为其衍生、改性、键合提供了结构可能性,通过各类衍生化技术,可以制备出各种环糊精衍生物。环糊精衍生物和天然环糊精具有不同的性质,能够进一步扩展手性化合物拆分的应用范围^[41]。例如,烟草特有的亚硝胺(TSNAs)中各组分结构相似但毒性不同,准确定量这些组分非常重要。刘虎威等^[42]采用毛细管电泳(CE)技术,以带负电的硫酸化 β -环糊精作为手性添加剂,成功实现了TSNAs手性异构体的分离。B. Liu等^[43]利用含有环糊精修饰分析柱的多维气质系统,对烟草和烟雾中新烟草碱、去甲烟草碱和假木贼碱的对映体组成进行分析。结果表明,新烟草碱和去甲烟草碱的对映体丰度在不同的烟草中存在差异;在吸烟过程中,新烟草碱和假木贼碱的对映体丰度降低,这些结果符合热外消旋化规律。

目前, β -环糊精的衍生化已经可控到单一羟基的取代,方便实现各种功能化的修饰,包括特殊手性官能团的引入,从而以其独特的分子结构特性被广泛应用于超分子化学和手性分离。在烟草中手性化合物的分离领域,环糊精及其衍生物的应用也会更加简便,分离结果更为准确。

4 环糊精在卷烟中的其他应用

4.1 研发新型卷烟纸中的应用

卷烟虽为特殊商品,但在选择购买时除品牌、使用感受外,外观对消费者也具有重要的引导作用。徐世涛等^[44]开发了一种含有 β -环糊精的彩色卷烟纸涂布香料,将这种涂布香料与助燃剂和水混匀后涂布在卷烟纸表面,可以优化卷烟纸外观色彩,改善抽吸品质。方意等^[45]开发了一种新型调味油墨,油墨中的香料需要由环糊精包埋处理。这种油墨印刷在卷烟纸基材上除形成设计图案外,还提供特有的香气,减少卷烟的不良气味。

卷烟纸燃烧后的包灰性能也是卷烟品质的一个重要指标。包灰效果差具体表现为抽吸时烟灰碎片多、容易四处飞散,烟头容易掉落而烧坏衣物等,特别是对于细支烟产品,包灰性能尤为重要。余耀等^[46]发明了一种含有改性 β -环糊精的卷烟纸涂布料,可以增强卷烟纸的包灰效果,使卷烟具有较好的感官质量。

4.2 增加卷烟的保健功能

通过包埋作用,环糊精能够截留烟气中的有害成分,也能使一些功能成分具有稳定和缓释性能,这在功能性香烟的开发中得到了应用。张文超等^[47]将自然状态下易挥发、易分解的荆芥油用环糊精包埋制成固体干粉,均匀加入滤棒中制成卷烟,结果表明,该卷烟主流烟气中苯酚的含量不仅得到明显降低,还长期保有荆芥油的特有风味,在缓解流行感冒方面也有一定功效,且能提高人体的抗氧化能力。人参皂苷药理作用广泛,但直接加入到烟草中其在高温下易氧化分解。将人参皂苷通过环糊精包埋再应用到烟草中,其稳定性得到提升,通过吸烟过程可对人体进行人参成分的微量补充^[48],还具有提高人的免疫力、增强抗衰老和抗氧化能力的作用。

4.3 提高卷烟的增润作用

在卷烟生产中添加保润剂可以维持烟丝水分,改善卷烟感官质量.而环糊精空腔可以结合部分水分,且不易挥发,如将其添加至烟草中,一定程度上可以提高卷烟的湿润度.迟广俊等^[49]制备了一种添加环糊精的成形纸涂料,将环糊精均匀涂布于成形纸上后,100~120℃下干燥除去挥发性物质,再在室内(RH 70%)进行加湿处理,使环糊精包合水分,此成形纸可以明显改善香烟的物理保湿性能.

总之,环糊精通过包埋不同功能成分并加入到卷烟中,可以赋予卷烟产品诸多功能特性.由于通常贮存条件下环糊精包合物性质稳定,而在卷烟吸食过程中实现全部持续释放,能够在较大程度上保证功能成分的效果.因此,环糊精包埋功能成分不失为一种理想的应用途径.

5 结论与展望

环糊精在烟草行业的应用主要取决于其包埋特性,目前,环糊精的应用主要集中在4个方面:1)环糊精对烟草烟气中有害成分的包埋;2)环糊精对烟草风味成分、烟用香精香料的包埋;3)环糊精对客体的包埋;4)环糊精对抗氧化等功能成分的包埋.

但纵观已有文献也可以看出,目前环糊精在烟草领域的应用水平还不高,大多为环糊精在卷烟滤嘴、包装纸等材料中的简单物理添加或固载,缺乏深层次理论基础研究.常用环糊精根据其空腔尺寸不同分为 α -环糊精、 β -环糊精和 γ -环糊精3种,在空腔体积-客体分子形状大小匹配因素的作用下,不同环糊精包埋烟草组分的能力也存在差异,针对烟草保香降焦的要求、深入研究不同类型环糊精对各有害成分及香味组分的截留与缓释特点,开发混合环糊精应用技术以提高保香降焦的效果,将是未来需要推进的工作;在再造烟叶生产过程中,

真空浓缩及热干燥工序会造成烟草风味成分的大量流失,如何利用环糊精的包埋能力进行保香,进一步开发合适的环糊精应用方式也是亟待研究的课题.此外,利用环糊精优良的乳化特性,制备网络结构稳定的水包油乳化体系,通过喷雾或涂抹添加于卷烟各个部分,赋予烟草制品保香、保润和特殊功能特性,这种携带风味及功能成分的乳液相比环糊精包合物更有应用优势,也是未来值得研究的一个领域.

参考文献:

- [1] 童林荟. 环糊精化学[M]. 北京:科学出版社, 2001.
- [2] 谭国治,毛多斌,刘春晖,等. 环糊精对易挥发性烟用香料保香作用的研究[J]. 昆明理工大学学报(自然科学版), 2012, 37(2): 78.
- [3] 岳晓凤,张珍珍,张寅. 卷烟减害降焦技术研究[J]. 科技风, 2018(6): 15.
- [4] 徐志康,储国海,王辉,等. 一种降低烟气中苯酚含量的纳米纤维复合丝束及其制备方法和应用:104687012[P]. 2015-12-16.
- [5] 徐建,周国俊,李霞,等. 环糊精聚合物用于选择性降低卷烟烟气中苯酚含量的应用:105657804[P]. 2015-04-01.
- [6] 胡苏林,周仕禄,巩文萍,等. 酸溶壳聚糖对卷烟主流烟气中苯并[a]芘、苯酚释放量的影响[J]. 食品工业科技, 2014, 35(9): 109.
- [7] 郑琴,蔡冰,王娟,等. 选择性降低烟气酚类化合物的 β -环糊精复合颗粒及应用:102266123A[P]. 2011-12-07.
- [8] WANG Y, ZHOU S L, XIA J R, et al. Trapping and degradation of volatile nitrosamines on cyclodextrin and zeolites [J]. Microporous & Mesoporous Materials, 2004, 75(3): 247.
- [9] HADARUGA D I, HADARUGA N G, BUTNARU G, et al. Bioactive microparticles: thermal and oxidative stability of nicotine and its com-

- plex with β -cyclodextrin [J]. *Journal of Inclusion Phenomena & Macrocyclic Chemistry*, 2010, 68(1/2):155.
- [10] 王英,曹毅,周仕禄,等.降低卷烟烟气中亚硝酸含量的滤嘴及丝束添加剂:100412826[P]. 2005-02-23.
- [11] 李朝建,廖惠云,庄亚东,等.一种选择性降低卷烟烟气中特有亚硝酸胺的方法:107247682 [P]. 2013-07-10.
- [12] 刘金莉,徐建,李霞,等.卷烟主流烟气中挥发性羰基化合物在醋纤滤嘴中的轴向截留效应[J]. *中国烟报*, 2017, 23(1):1.
- [13] 王丽苹.滤嘴对卷烟主流烟气中挥发性羰基化合物截留效率的测定[J]. *化学研究与应用*, 2015(9):1283.
- [14] 穆丽娟.烟用聚丙烯纤维的改性及其性能研究[D].天津:天津工业大学,2011.
- [15] 李丕高,王宗英,李刚,等. β -环糊精三醋酸甘油酯悬浮液在卷烟滤嘴中的应用[J]. *烟草科技*, 2007(7):5.
- [16] 吕效东,王秦峰,许克强.一种卷烟过滤嘴棒用改性聚乳酸组合物及其制备方法:103938392[P]. 2012-06-27.
- [17] SZEJTLI J, ZSADON B, FENYVESI E, et al. Sorbents of cellulose basis capable of forming inclusion complexes and a process for the preparation thereof:4357468A[P]. 1982-11-02.
- [18] 崔廷.三纸一棒对卷烟烟气指标的影响[J]. *科技创新导报*, 2018, 15(13):94.
- [19] 秦亮生,银董红,刘峰.一种 β -环糊精-g-乳酸共聚物的应用:102926277A[P]. 2013-02-13.
- [20] SETTHAYANOND J, SODSANGCHAN C, SUWANRUJI P, et al. Influence of MCT- β -cyclodextrin treatment on strength, reactive dyeing and third-hand cigarette smoke odor release properties of cotton fabric[J]. *Cellulose*, 2017, 24(11):5233.
- [21] VONCINA B, VIVOD V, CHEN W T. Surface modification of PET fibers with the use of β -cyclodextrin [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 113(6):3891.
- [22] SZENTE L, é FENYVESI. Cyclodextrin-enabled polymer composites for packaging [J]. *Molecules*, 2018, 23(7):1556.
- [23] LI X, JIN Z, WANG J. Complexation of allyl isothiocyanate by α - and β -cyclodextrin and its controlled release characteristics [J]. *Food Chemistry*, 2007, 103(2):461.
- [24] ZHU G, XIAO Z, ZHOU R, et al. Study of production and pyrolysis characteristics of sweet orange flavor- β -cyclodextrin inclusion complex [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 105:75.
- [25] 姬小明,刘云,苏长涛,等. β -紫罗兰酮- β -环糊精包合物的结构确证及热分解动力学[J]. *烟草科技*, 2011(1):43.
- [26] 李光水.烟用香料环糊精包合物结构与性质研究[D].无锡:江南大学,2004.
- [27] DEMAIN B A. Smoking compositions containing a flavorant-release additive: 5144964A [P]. 1992-12-16.
- [28] KOBAYASHI T, MIYAUCHI M. Method for manufacturing flavor-releasing granules, flavor-releasing granules, and cigarette filter containing flavor-releasing granules: 2010/068290 [P]. 2012-04-26.
- [29] 吕翠翠,施栩栩.一种烟用油膏的羟丙基- β -环糊精包合物的制备方法:102578702A [P]. 2012-07-18.
- [30] CLAYTON P. Tobacco product, preparation and uses thereof: 20090004362 [P]. 2010-03-31.
- [31] 陈泽鹏.一种烟草凝胶:105029677A [P]. 2015-11-11.
- [32] 成晓玲,黄丽玲,胡永俊,等.一种替烟口嚼糖及其制备方法:104621327A [P]. 2015-05-

- 20.
- [33] KUNTAWALA S, MOY L, PATEL A. Vaping fluid composition for electronic cigarettes: 20160198759 [P]. 2016-07-14.
- [34] TROUDE V, GADOIS-POMMEREUL S and CLARKE A, et al. Human mouth-level transfer rate of menthol, 1, 8-cineole and nicotine from Swedish pouched snus [C] // The CORESTA Smoke Science and Product Technology Joint Study Groups Meeting, Seville: CORESTA, 2013.
- [35] GRAPTON S, GADOIS-POMMEREUL S, TROUDE V, et al. Analytical method to model human mouth-level transfer of ingredients from Swedish pouched snus [C] // The CORESTA Smoke Science and Product Technology Joint Study Groups Meeting, Seville: CORESTA, 2013.
- [36] DANIEL I H, NICOLETA G H, BUTNARU G, et al. Bioactive microparticles (10): thermal and oxidative stability of nicotine and its complex with β -cyclodextrin [J]. *Journal of Inclusion Phenomena & Macrocyclic Chemistry*, 2010, 68(1/2):155.
- [37] 郑欣, 刘新, 欧阳雪, 等. 尼古丁羟丙基- β -环糊精包合物的制备及稳定性考察[J]. *中国医院药学杂志*, 2015, 35(12):1138.
- [38] 陈立仁. 液相色谱手性分离[M]. 北京: 科学出版社, 2006.
- [39] 黄朝章. 超高效液相色谱快速测定卷烟主流烟气中7种挥发酚[J]. *烟草科技*, 2011(8): 55.
- [40] 赵立军. 流动注射化学发光法用于二酚的测定研究与离子液体作为气相色谱固定相的研究[D]. 成都: 四川大学, 2008.
- [41] XIAO Y, NG S C, TAN T T Y, et al. Recent development of cyclodextrin chiral stationary phases and their applications in chromatography [J]. *Journal of Chromatography A*, 2012, 1269(24):52.
- [42] 刘虎威, 杨悠悠, 李琛琛, 等. 烟草特有亚硝胺的分析方法研究[C] // 全国生物医药色谱及相关技术学术交流会. 重庆: [出版者不详], 2012.
- [43] LIU B, CHEN C, WU D, et al. Enantiomeric analysis of anatabine, nornicotine and anabasine in commercial tobacco by multi-dimensional gas chromatography and mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography B*, 2008, 865(1/2): 13.
- [44] 徐世涛, 李中昌, 韩智强, 等. 一种彩色卷烟纸涂布香料及其使用方法: 103306785 [P]. 2016-10-12.
- [45] 方意, 王昊, 张耀华, 等. 一种烟用加香油墨及其制备方法和应用: 100040106 [P]. 2017-05-31.
- [46] 余耀, 詹建波, 张莹, 等. 一种改善卷烟纸包灰效果的方法: 107247682 [P]. 2013-12-21.
- [47] 张文超, 陈昀, 曹建华, 等. 荆芥挥发油- β -CD对苯酚的吸附及其在卷烟中的应用[J]. *化学世界*, 2013, 54(6):340.
- [48] 张洪飞. 环糊精包合人参皂苷的方法及在烟草中的应用: 100167301 [P]. 2006-11-01.
- [49] 迟广俊, 郭连民, 刘晓旭, 等. 具有改善卷烟物理保润性能的内衬纸的制备方法: 101521158 [P]. 2013-07-31.



引用格式:李晓,陈瑞倩,何超,等.不同方法测定膨胀烟梗回潮前后体积的对比分析[J].轻工学报,2019,34(2):10-15.

中图分类号:TS452 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2019.02.002

文章编号:2096-1553(2019)02-0010-06

不同方法测定膨胀烟梗回潮前后体积的对比分析

Comparative analysis of different methods for measuring the volume of expanded tobacco stem before and after rejuvenation

李晓¹,陈瑞倩¹,何超¹,王宇¹,赵子龙¹,赵凯歌¹,晋照普²

LI Xiao¹, CHEN Ruiqian¹, HE Chao¹, WANG Yu¹, ZHAO Zilong¹, ZHAO Kaige¹, JIN Zhaopu²

1. 郑州轻工业大学 食品与生物工程学院,河南 郑州 450001;

2. 上海烟草集团有限责任公司北京卷烟厂,北京 121121

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

2. Shanghai Tobacco Group Co., Ltd. Beijing Cigarette Factory, Beijing 121121, China

摘要:为定量分析膨胀烟梗回潮前后体积的变化,利用自然堆积法、填充法、液体浸渍法3种常用方法,分别对膨胀烟梗回潮前后体积进行测定、比较和修正,同时将体积修正结果应用于膨胀烟梗回潮后体积的计算并进行验证分析.结果表明:相对于自然堆积法和填充法,液体浸渍法测定膨胀烟梗回潮前后体积的结果更为真实可靠,数据波动小,稳定性好.以液体浸渍法测定结果为标准,建立液体浸渍法(y)与自然堆积法(x_1)、填充法(x_2)之间的线性关系,修正结果表达式为 $y = 0.352x_1 - 41.744$, $y = 0.772x_2 - 19.874$, 相关系数 R^2 分别为 0.922 和 0.959. 修正后的自然堆积法和填充法测得膨胀烟梗回潮后体积结果接近于液体浸渍法,较修正前的结果更准确.这表明3种方法均可用于测定膨胀烟梗体积,但自然堆积法和填充法的测量结果需通过液体浸渍法进行修正后方能获得较为准确的结果.

关键词:

膨胀烟梗;自然堆积法;填充法;液体浸渍法

Key words:

expanded tobacco stems; natural stacking method; filling method; liquid immersion method

收稿日期:2018-06-20

基金项目:烟草行业烟草加工形态研究重点实验室资助项目(ZW2014034)

作者简介:李晓(1967—),女,河南省南阳市人,郑州轻工业大学教授,硕士,主要研究方向为烟草科学教学与研究.

通信作者:晋照普(1986—),男,河南省南阳市人,上海烟草集团有限责任公司北京卷烟厂工程师,主要研究方向为卷烟加工.

Abstract: In order to quantitatively analyze the volume change of expanded tobacco stem after rejuvenation, the natural accumulation method, filling method and liquid impregnation method were used to measure, analyze and modify the volume of expanded tobacco stem after rejuvenation. At the same time, the correction results of volume were applied to calculate the shrinkage rate of expanded tobacco stem after rejuvenation. The results showed that the liquid impregnation method was more reliable in measuring the volume of expanded tobacco stem after rejuvenation with less fluctuation of data and good stability when compared with natural accumulation and filling method. Based on the results of liquid impregnation method, the linear relationship between liquid impregnation method (y) and natural accumulation method (x_1) and filling method (x_2) was established. The modified expressions were that: $y = 0.352x_1 - 41.744$, $y = 0.772x_2 - 19.874$, and the correlation coefficients R^2 were 0.922 and 0.959, respectively. The volume of expanded tobacco stem after rejuvenation by modified natural accumulation method and filling method was close to that by liquid impregnation method, which is more accurate than that before amendment. The results showed that all three methods could be used to measure the volume of expanded tobacco stem, which need to be modified by liquid impregnation method to obtain more accurate results.

0 引言

烟梗作为卷烟材料之一,具有改善烟支结构、降低成本和降焦等作用^[1-5],但也影响卷烟的感官品质,如杂气重、刺激性强等^[6-7]。近年来,微波膨胀烟梗技术的兴起和发展,为充分开发和利用烟梗资源开辟了新的研究领域和应用方向^[8]。杨伟祖等^[9]发现,微波烘烤对梗丝的内在主要致香物质有一定影响,在一定程度上能够提高梗丝的抽吸质量。于建军等^[10]发现,微波烘烤处理烟梗能降低焦油及 CO 释放,提高卷烟的安全性。何炬等^[11]研究发现,采用微波膨胀烟梗方法制成的梗丝对改善卷烟吸味品质、增加烟香、提高填充能力和成丝率,以及协调叶组配方等有明显效果。但是,李军等^[12]指出,经微波技术处理后,烟梗在回潮过程中容易发生体积变化,在某种程度上会对膨胀烟梗在线加工过程中关键物理特性产生不利影响。因此,研究采用不同方法测定膨胀烟梗体积的可行性与准确性,对衡量膨胀烟梗回潮前后体积的变化具有重要意义。

目前,衡量膨胀烟梗体积变化的表征方法较多,有自然堆积法、填充法、液体浸渍法、直径测量法和表观密度法等。其中,自然堆积法^[13]

即随机取一定重量的烟梗置于一定容量的量筒中,反复摇动直至体积不再变化,测定其自然堆积体积,该方法对设备要求低,操作简单易行,数据处理快捷,但误差相对较大;填充法^[14]采用将细石英砂在量筒中浸没的方法测定不规则固体烟梗的体积,填补了烟梗之间的间隙,误差相对较小;液体浸渍法^[12]可利用在较短时间内浸入三乙酸甘油酯中的烟梗材料对其的吸附量可以忽略不计这一方便特性,采用三乙酸甘油酯测量烟梗体积。针对膨胀烟梗体积的测定方法,烟草行业仍没有统一的标准,对不同测量方法的准确性也缺乏可靠的实验验证。鉴于此,本研究拟同步采用自然堆积法、填充法和液体浸渍法 3 种常用方法对膨胀烟梗回潮前后的体积进行测量,通过比较测量结果,分析上述 3 种常用方法测定膨胀烟梗体积的准确性与可行性,以为膨胀烟梗回潮后的收缩率分析研究提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

2016 年河南膨胀烟梗,由河南中烟公司某卷烟厂提供。

HH-4 数显恒温水浴锅,金坛市科析仪器

有限公司产;KBF型恒温恒湿箱,德国Binder公司产;DHG-9145A型电热鼓风干燥箱,上海一恒科技有限公司产;PL203型电子天平,Mettler Toledo仪器(上海)有限公司产。

1.2 方法

1.2.1 样品制备 模拟生产线上膨胀烟梗回潮处理过程(洗梗水温 $(70 \pm 1)^\circ\text{C}$,洗梗时间90 s)对同一批次的膨胀烟梗进行洗梗处理,将洗梗后的样品置于恒温恒湿箱(温度 $(22 \pm 1)^\circ\text{C}$,相对湿度 $(60 \pm 2)\%$ 自然冷却4 h制得回潮烟梗。用四分法随机称取膨胀烟梗和回潮烟梗各10份,每份约50 g,分别采用自然堆积法、填充法和液体浸渍法测定其体积,每份样品重复测量3次,取平均值。

1.2.2 测定方法 含水率测定:采用《烟草及烟草制品 试样的制备和水分测定 烘箱法》(YC/T 31—1996)^[15]测定样品含水率。

膨胀烟梗回潮前后体积测定:自然堆积法^[16]将膨胀烟梗置于1000 mL量筒中反复摇动至其在量筒中刻度不再变化时记录体积;填充法^[17]采用细石英砂将膨胀烟梗堆积时形成的空隙体积填满,测量此时混合体积,再将烟梗滤除,测量固体小颗粒体积,两者体积之差即为所测膨胀烟梗体积;液体浸渍法^[18]采用三乙酸甘油酯测量膨胀烟梗体积,三乙酸甘油酯密度已知,由质量折算体积,同时对浸入规定液面下的一定质量烟梗进行体积测量。

膨胀烟梗收缩率测定:分别采用自然堆积法、填充法和液体浸渍法测定膨胀烟梗回潮前后的体积,根据公式计算收缩率。

自然堆积法、填充法收缩率计算公式:

$$S = \frac{V_1 - V_2}{V_1} \times 100\%$$

其中, S 为膨胀烟梗收缩率/ $\%$, V_1 为膨胀烟梗体积/ cm^3 , V_2 为回潮烟梗体积/ cm^3 。

液体浸渍法收缩率计算公式:

$$S = \frac{\frac{V_1}{M_a(100 - W_1)/100} - \frac{V_2}{M_b(100 - W_2)/100}}{\frac{V_1}{M_a(100 - W_1)/100}} \times 100\%$$

其中, $\frac{V_1}{M_a(100 - W_1)/100}$ 为回潮前膨胀烟梗单位重量干物质所占体积/ $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$, M_a 为回潮前膨胀烟梗质量/g, W_1 为其含水率/ $\%$;
 $\frac{V_2}{M_b(100 - W_2)/100}$ 为回潮后膨胀烟梗单位重量干物质所占体积/ $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$, M_b 为回潮后膨胀烟梗质量/g, W_2 为其含水率/ $\%$ 。

1.2.3 数据处理 用Excel 2010对原始数据进行整理,用SPSS 21.0进行方差分析及多重比较。

2 结果与分析

2.1 不同方法测定膨胀烟梗回潮前后体积的结果分析

自然堆积法、填充法和液体浸渍法测得的膨胀烟梗回潮前后的体积结果如图1所示。从图1可以看出,填充法与液体浸渍法的测量结果比较接近,填充法的测量结果偏高,自然堆积法的测量结果则远大于其他两种方法,说明用自然堆积法测量膨胀烟梗体积,存在普遍偏高的现象。导致3种方法测定结果不一致的原因可能是:用自然堆积法测量体积时,膨胀烟梗之间存在较大间隙,造成测量结果普遍偏高,人为测量误差相对较大;填充法采用沙子填补膨胀烟梗之间的空隙,由于沙子颗粒之间存在间隙,当摇晃力度不同时仍旧存在测量误差;液体浸渍法利用排液法的原理测定膨胀烟梗体积,其结果最为真实可靠。

进一步对用不同方法测得的膨胀烟梗回潮前后体积进行对比,结果如表1所示。由表1可知,液体浸渍法标准偏差最小,填充法次之,自然堆积法最大,表明液体浸渍法测定的膨胀烟

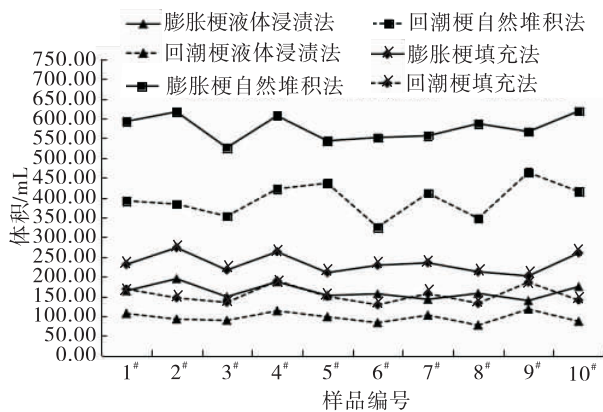


图1 不同方法测定膨胀烟梗和回潮烟梗的体积
Fig. 1 The volumes of expanded and re-stemmed tobacco stems determined by different methods

表1 不同方法测定膨胀和回潮烟梗体积的结果对比

Table 1 Comparison of the volumes of expanded and re-stemmed tobacco stems determined by different methods mL

测定方法	膨胀烟梗体积		回潮烟梗体积	
	平均值	标准偏差	平均值	标准偏差
自然堆积法	576.43	32.34	394.73	43.28
填充法	232.99	24.59	153.30	21.69
液体浸渍法	161.72	18.36	96.74	13.31

梗体积数据波动小,稳定性好,因此本研究以液体浸渍法的测量结果作为标准.相对于液体浸渍法,用自然堆积法和填充法求得的体积平均值均偏高,其中自然堆积法偏高 282.24%,填充法偏高 51.27%.

2.2 不同方法测定膨胀烟梗回潮前后体积的修正结果

鉴于液体浸渍法的测量结果比较稳定、可靠,因此以液体浸渍法为标准对自然堆积法和填充法的测量结果进行修正.首先,分别以液体浸渍法测量结果为纵坐标,自然堆积法和填充法的测量结果为横坐标作图,结果如图2和图3所示.由图2可以看出,液体浸渍法与自然堆积法测量结果存在很好的相关关系,其数学表达式为

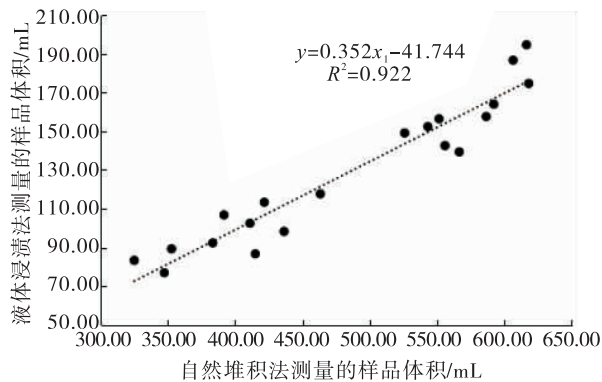


图2 液体浸渍法与自然堆积法测定结果的相关关系

Fig. 2 The relationship between the results of liquid immersion method and the natural stacking method

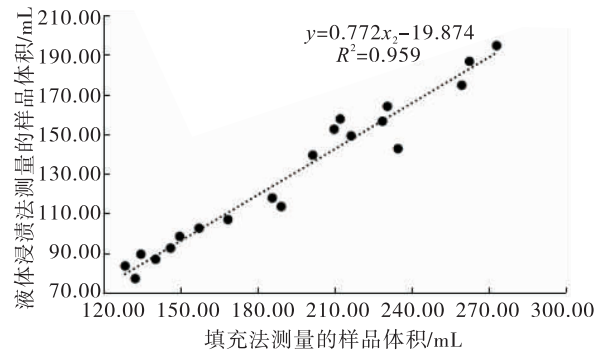


图3 液体浸渍法与填充法测定结果的相关关系
Fig. 3 The relationship between the results of liquid immersion method and the filling method

$$y = 0.352x_1 - 41.744 \quad (1)$$

式中, x_1 为自然堆积法测得的膨胀烟梗体积/mL, y 为液体浸渍法测得的膨胀烟梗体积/mL, 二者的相关系数 R^2 达到 0.922. 因此,在膨胀烟梗的体积研究中,可以利用式①对用自然堆积法测得的膨胀烟梗体积进行修正.

由图3可以看出,分别用液体浸渍法和填充法测量,其结果也存在很好的相关关系,其数学表达式为

$$y = 0.772x_2 - 19.874 \quad (2)$$

式中, x_2 为填充法测得的膨胀烟梗体积/mL, y 为液体浸渍法测得的膨胀烟梗体积/mL, 二者的相关系数 R^2 达到 0.959. 因此,在膨胀烟梗

的体积研究中,可以利用式②对填充法测得的膨胀烟梗体积进行修正。

2.3 不同方法测定膨胀烟梗回潮后收缩率的验证分析

为了对上述膨胀烟梗体积修正公式进行验证,分别采用3种方法测定10组膨胀烟梗回潮前后的体积,并根据公式计算收缩率。将不同方法修正前与修正后求得的收缩率进行初步数据整理,结果见表2。由表2可知,修正前,3种方法求得的收缩率平均值大小顺序为:自然堆积法 < 填充法 < 液体浸渍法,标准偏差和变异系数均为:液体浸渍法 < 填充法 < 自然堆积法。这表明:液体浸渍法测得的膨胀烟梗收缩率数据波动小,测定结果稳定性好;填充法次之;自然堆积法数据波动大,测定结果稳定性差。修正后,自然堆积法和填充法求得的收缩率平均值均有所增加,接近液体浸渍法的测定结果。

进一步利用SPSS 21.0统计软件对3种方法修正前后求得的膨胀烟梗收缩率进行单因素方差分析及多重比较,结果见表3和表4。由表

表2 不同方法修正前后测得膨胀烟梗收缩率的结果对比

Table 2 Comparison of the results for the shrinkage of expanded tobacco stem by different methods

测定方法	before and after the amendment						%
	收缩率平均值		标准偏差		变异系数		
	修正前	修正后	修正前	修正后	修正前	修正后	
自然堆积法	14.36	18.46	2.50	3.20	17.40	17.32	
填充法	16.78	18.29	2.78	2.93	16.57	16.04	
液体浸渍法	19.21	—	1.84	—	9.59	—	

表3 不同方法修正前后膨胀烟梗收缩率的方差分析对比

Table 3 Variance analysis comparison of the results for the shrinkage of expanded tobacco stem by different methods before and after the amendment

变异来源	平方和		自由度		均方		F值		P值	
	修正前	修正后	修正前	修正后	修正前	修正后	修正前	修正后	修正前	修正后
组间	117.549	4.825	2	2	58.775	2.413	9.138	0.293	0.001	0.748
组内	173.662	222.275	27	27	6.432	8.232	—	—	—	—
总数	291.212	227.101	29	29	—	—	—	—	—	—

3可知,修正前不同方法求得的收缩率之间存在极显著差异($P = 0.001 < 0.05$),修正后不同方法求得的收缩率之间不存在差异($P = 0.748 > 0.05$)。由表4可知,修正前自然堆积法、填充法和液体浸渍法两两之间均存在极显著差异(P 值均小于0.05),而修正后3种方法两两之间均不存在差异(P 值均大于0.05)。说明修正后不同方法求得的膨胀烟梗收缩率结果无差异,即3种方法均可用于测定膨胀烟梗收缩率,并通过体积修正公式获得较为准确的收缩率结果。

3 结论

本研究同步采用自然堆积法、填充法和液体浸渍法3种常用方法对膨胀烟梗回潮前后体积进行了测定,通过建立3种常用方法之间的相关关系,对自然堆积法和填充法的体积测量结果进行修正,将体积修正结果应用于膨胀烟梗回潮后收缩率的计算并进行验证分析,得出如下结论。

1)采用液体浸渍法测定膨胀烟梗体积,结果真实可靠,数据波动小,稳定性好;填充法次之;自然堆积法相对较差,因此可将液体浸渍法的测量结果作为标准对其他方法进行修正。

2)以液体浸渍法为标准,分别对自然堆积法和填充法的测定结果进行修正,建立液体浸渍法(y)与自然堆积法(x_1)、填充法(x_2)之间的线性关系,修正结果表达式为 $y = 0.352x_1 - 41.744$, $y = 0.772x_2 - 19.874$,相关系数 R^2 分别为0.922和0.959。

表4 不同方法修正前后膨胀烟梗收缩率的多重对比分析

Table 4 Multiple comparative analysis of the results for the shrinkage of expanded tobacco stem by different methods before and after the amendment

方法		P 值	
		修正前	修正后
自然堆积法	填充法	0.042	0.897
	液体浸渍法	0.000	0.562
填充法	自然堆积法	0.042	0.897
	液体浸渍法	0.041	0.479
液体浸渍法	自然堆积法	0.000	0.562
	填充法	0.041	0.479

3)修正后,分别用自然堆积法和填充法求得的膨胀烟梗收缩率结果接近于用液体浸渍法求得的结果,较修正前的结果更准确;修正后3种方法求得的膨胀烟梗收缩率之间无明显差异,即3种方法均可用于测定膨胀烟梗体积,并通过修正公式获得较为准确的收缩率结果。

综上,在实际应用中,自然堆积法、填充法和液体浸渍法均可用来定量分析膨胀烟梗回潮前后体积的变化,但自然堆积法和填充法的测量结果须通过液体浸渍法进行修正后方能获得较为准确的结果。

参考文献:

[1] 杨威,张强,董高峰,等.微波膨胀对烟梗品质及显微结构的影响[J].江西农业学报,2014(3):69.

[2] 刘华,谭奇忠,何蓉,等.梗预处理工艺的优化[C]//2010年中国烟草学会工业专业委员会工艺学组学术研讨会论文集.青岛:中国烟草学会,2010:152-155.

[3] 熊安言,孙觅,王镇增,等.浸梗工艺探讨[J].烟草科技,2006(3):9.

[4] 朱俊召,张楚安,陈慧斌,等.浸梗和微波润梗技术在制丝工艺中的研究应用[J].烟草科技,2010(5):5.

[5] 张军,赵汉文.切梗厚度对STS模式膨胀梗丝

整丝转化率和使用效果的影响[J].科技创新导报,2011(3):39.

[6] 王慧,曾晓鹰,杨涛,等.微波膨胀烟梗制备颗粒应用于卷烟的效果评价[J].烟草科技,2008(10):5.

[7] 李晓,周利军,李全胜,等.烟梗形变工艺对微波膨胀梗制得梗丝综合质量的影响[J].南方农业学报,2016,47(5):715.

[8] 赵云川,邹泉,廖晓祥,等.微波膨胀梗丝加工工艺的选择及优化[J].烟草科技,2016(12):60.

[9] 杨传祖,李雪梅,邱晔,等.微波烘烤对烤烟梗丝填充力及内在化学成分的影响[J].中国烟草学报,1997,3(2):1.

[10] 于建军,李世勇,李国栋,等.微波烘烤对烟丝填充力及吸食品质的影响[J].河南农业大学学报,2001,35(1):50.

[11] 何炬,刘维涓,师建全,等.微波膨胀烟梗质量研究[J].烟草科技,2006(2):9.

[12] 李军,资文华,宋莲英,等.陈化时间对微波膨胀烟梗加工过程物理特性的影响[J].烟草科技,2010(11):15.

[13] 席年生,申玉军,储国海,等.不同施压条件下梗丝填充值与其膨胀效果的相关性[J].烟草科技,2003(9):3.

[14] 陈晶铃,陈明功,汪晓艳,等.烟梗微波膨化基本规律的研究[J].安徽理工大学学报(自然科学版),2008,28(3):61.

[15] 国家烟草专卖局.烟草及烟草制品 试样的制备和水分测定 烘箱法:YC/T31—1996[S].北京:中国标准出版社,1996-10-07.

[16] 杨涛,李敏,李姗姗,等.微波膨胀过程中烟梗及其制备的颗粒的物理化学变化[J].烟草科技,2008(2):33.

[17] 路兰卿,程潮,任宏杰,等.膨后烟梗的膨胀率测定方法研究[J].机电产品开发与创新,2017,30(4):34.

[18] 李军,陈婉,资文华,等.高压脉冲电场处理对微波膨胀烟梗萎缩的影响[J].中国烟草学报,2011,17(1):45.



引用格式:付祺,李锋,史近文,等.不同气氛和温度区间造纸法再造烟叶基片热裂解产物研究[J].轻工学报,2019,34(2):16-23.

中图分类号:TS411;TS425 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2019.02.003

文章编号:2096-1553(2019)02-0016-08

不同气氛和温度区间造纸法再造烟叶基片热裂解产物研究

Study on the pyrolysis products in paper-making reconstituted tobacco substrate under different atmospheres and temperature ranges

付祺^{1,2},李锋²,史近文³,陶文梅³,卫青³

FU Qi^{1,2},LI Feng²,SHI Jinwen³,TAO Wenmei³,WEI Qing³

1. 郑州轻工业大学 食品与生物工程学院,河南 郑州 450001;

2. 吉林烟草工业有限责任公司,吉林 长春 130000;

3. 云南瑞升烟草技术(集团)有限公司,云南 昆明 650106

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

2. Jilin Tobacco Industrial Co., Ltd., Changchun 130000, China;

3. Yunnan Reascend Tobacco Technology (Group) Co., Ltd., Kunming 650106, China

关键词:

造纸法再造烟叶基片;热裂解产物;氮气气氛;空气气氛;温度区间

Key words:

paper-making reconstituted tobacco substrate; pyrolysis product; nitrogen atmosphere; air atmosphere; temperature range

摘要:为研究不同气氛(氮气和空气)、不同温度区间(300~500℃,300~700℃,300~900℃)对造纸法再造烟叶基片热裂解产物成分及其总量的影响,采用固相微萃取、吸附解附和气相色谱-质谱联用法进行分析,结果表明:1)在氮气和空气气氛下,基片在300~700℃和300~900℃温度区间内的热裂解产物种类均明显多于300~500℃温度区间,且产生了大量稠环芳烃、烯烃类物质,烟碱只在300~500℃区间检出,糠醛和新植二烯在不同温度区间的含量均较高;2)在相同温度区间内,在空气气氛下,相对分子质量较小的巴豆醛、2-甲基-呋喃、糠醛等重要热裂解产物的释放量均高于氮气气氛下的释放量,醇类物质的相对释放量增大,且空气中氧气的存在促进基片组分的充分燃烧,致使其热解产物的总量降低。

收稿日期:2018-08-07

基金项目:中国烟草总公司科技重大专项项目(110201201037)

作者简介:付祺(1983—),男,吉林省长春市人,吉林烟草工业有限责任公司工程师,郑州轻工业大学硕士研究生,主要研究方向为卷烟集成开发及再造烟叶质量评价。

通信作者:卫青(1980—),男,云南省昆明市人,云南瑞升烟草技术(集团)有限公司高级工程师,主要研究方向为卷烟集成开发及再造烟叶质量评价。

Abstract: In order to study the effects of different atmospheres (nitrogen and air) and temperature ranges (300 ~ 500 °C, 300 ~ 700 °C and 300 ~ 900 °C) on the composition and amount of pyrolysis products in paper-making reconstituted tobacco substrates, solid phase microextraction, adsorption-desorption and gas chromatography-mass spectrometry methods were used for analysis. The results showed that under the nitrogen and air atmospheres, the pyrolysis products of substrates at the range of 300 ~ 700 °C and 300 ~ 900 °C obviously increased when compared with those at the range of 300 ~ 500 °C. A large number of polycyclic aromatic hydrocarbons and olefins were produced in these two temperature ranges. Nicotine was only found in the pyrolysis products of substrates at the range of 300 ~ 500 °C. The contents of furfural and phytadiene were higher at these three temperature ranges. In the same temperature range, under the air atmosphere, the release amount of important cleavage products such as crotonaldehyde, 2-methyl-furan and furfural with relatively low molecular weight was higher than that under nitrogen atmosphere. The relative release of alcohols increased, and the presence of oxygen in air promoted the full combustion of substrates, thereby resulting in the reduction of total pyrolysis products.

0 引言

造纸法再造烟叶,是由烟梗、烟片、烟末等烟草原料经提取、制浆、抄造、涂布加香、分切等工艺制成的片状或丝状再生品^[1-3],具有填充值高、加工性能好、焦油释放量低等特性,近年来在中式卷烟中的应用受到业界广泛关注^[4].造纸法再造烟叶作为中式卷烟的重要组成部分,其品质主要通过燃烧后产生的烟气物质来反映.由烟草原料纤维、木浆纤维、填料等经抄造制成的基片,是造纸法再造烟叶的脊梁和再造烟叶燃烧的重要载体,其质量约占再造烟叶总质量的60%左右^[5-9].秦国鑫^[10]、白晓莉^[11]、牛勇^[12]、王维胜^[13]等利用热重分析仪(TG)和示差扫描量热仪(DSC)研究再造烟叶的燃烧特性,结果发现,升温速率提高,剩余物的比例增大,且在相同升温速率下,空气与氮气气氛相比,空气气氛下剩余物较少;宁敏等^[9]研究了造纸法再造烟叶基片的热降解和燃烧特性发现,基片的热裂解由5个阶段组成,分别为:1)游离水和小分子挥发物热解;2)纤维素的部分解聚,半纤维素和果胶热解;3)纤维素和淀粉的热解;4)热解残留物的焦炭化;5)纸基碳层的高温裂解.但目前关于造纸法再造烟叶基片在不同气氛和温度区间的热裂解特性的研究

情况未见报道.鉴于此,本文拟采用固相微萃取、吸附解附和气相色谱-质谱联用法来考察造纸法再造烟叶基片在氮气和空气两种气氛下、不同温度区间的热裂解产物成分及其释放量,旨在深入了解造纸法再造烟叶的热裂解特性,为卷烟烟气成分调控提供理论参考.

1 材料与amp;方法

1.1 材料、试剂与仪器

再造烟叶基片,由云南某再造烟叶公司提供;高纯氦(He,99.999%)和空气,钢瓶装,均购于昆明广瑞达工贸有限责任公司.

CDS Pyroprobe 2000 热裂解仪,美国 CDS 公司产;安捷伦 6890N/5973N GC/MS 气相色谱-质谱联用仪,美国 Agilent 公司产;手动 SPME 进样器、75 μm CAR/PDMS 固相微萃取头,美国 Supelco 公司产.

1.2 实验方法

1.2.1 热裂解成分的测定 称取 8 mg 再造烟叶基片样品平铺于热裂解石英管中,用石英棉塞堵住石英管两端,然后把石英管塞入热裂解仪的加热丝中.将热裂解丝插入一个自制的封闭的玻璃容器中,分别在氮气和空气两种气氛下进行热裂解.

热裂解探头初始温度为 30 °C,升温速率为 20.00 °C/ms,升温至所需温度区间(300 ~

500 °C, 300 ~ 700 °C 和 300 ~ 900 °C, 分别标记为 T_1 , T_2 和 T_3), 持续时间 10 s. 热裂解产物经 SPME 萃取吸附后, 在 GC-MS 进样口进行解吸附直接进样, 解吸附温度为 240 °C.

裂解产物进入 GC-MS 进行分析, 分析条件为: HP-5MS 毛细管柱 (30 mm × 0.25 mm × 0.25 μm); 进样口温度为 240 °C; 接口温度 250 °C; 载气为 He, 流速为 1.0 mL/min; 升温程序为初始温度 50 °C, 保持 1 min, 以 3 °C/min 升至 100 °C, 保持 1 min, 再以 8 °C/min 升至 260 °C (5 min); 电离方式 EI 源; 电离能量 70 eV; 离子源温度 230 °C; 四极杆温度 150 °C; 检测方式为全扫描模式; 质量扫描范围 35 ~ 455 amu; 溶剂延迟 3.5 min; 标准质谱库为 NIST 和 WILEY 谱库.

1.2.2 数据统计与分析方法 实验数据经 Microsoft Excel 2010 初步整理后, 运用 Minitab

统计软件进行单因素方差分析和 Pearson 相关性分析.

2 结果与讨论

2.1 氮气气氛下造纸法再造烟叶基片热裂解产物分析

在氮气气氛下, 造纸法再造烟叶基片在 T_1 , T_2 , T_3 区间的热裂解产物及其相对峰面积见表 1. 由表 1 可知, 基片在不同的温度区间热裂解成分的种类和含量均不同. 其中, 烟碱组分仅在 T_1 温度区间被检出; 与 T_1 温度区间相比, 在 T_2 和 T_3 温度区间下的热裂解成分种类明显增多, 且在这两个温度区间下均含有一定量的稠环芳烃类及烯烃类物质, 而在 T_1 温度区间下的热裂解成分中几乎不含此类化合物; 在 3 个不同温度区间下, 基片的裂解产物中含量较高的是 2-甲基-呋喃、糠醛、5-甲基-2-糠

表 1 氮气气氛下造纸法再造烟叶基片在不同温度区间热裂解产物的相对峰面积

Table 1 Relative peak area of pyrolysis products in paper-making reconstituted tobacco substrates at different temperatures under nitrogen atmosphere

保留时间/min	化合物名称	相对峰面积/%			保留时间/min	化合物名称	相对峰面积/%		
		T_1	T_2	T_3			T_1	T_2	T_3
2.35	巴豆醛	1.19	1.33	0.53	8.79	苯酚	0.19	0.35	0.22
2.44	1-羟基-2-丙酮	0.70	0.64	0.29	8.99	α -羟基- γ -丁内酯	—	0.17	0.12
2.69	1,2-乙二醇	—	0.67	0.25	9.57	1H-吡咯-2-甲醛	—	0.06	0.07
3.22	1,2-丙二醇	0.20	0.25	0.07	10.10	2-羟基-3-甲基-2-环戊烯-1-酮	0.19	0.31	0.20
3.27	3-戊烯-2-酮	0.19	0.13	0.10	10.21	D-柠檬烯	0.52	0.43	0.27
3.44	2-甲基-呋喃	2.33	2.58	1.05	10.51	2,3-二甲基-2-环戊烯-1-酮	—	—	0.09
4.96	糠醛	12.12	5.68	3.9	10.64	2-羟基-苯甲醛	0.34	—	—
5.43	糠醇	0.27	0.10	0.09	10.95	2-甲基-苯酚	—	0.28	0.25
5.62	乙基苯	—	0.09	0.05	11.33	苯乙酮	—	—	0.09
5.80	p-二甲苯	—	0.29	0.2	11.54	4-甲基-苯酚	0.29	0.42	0.50
6.15	2-环戊烯-1,4-二酮	1.61	0.54	0.46	11.64	2,5-呋喃二甲醛	—	0.13	0.21
6.32	苯乙烯	0.18	0.25	0.10	11.80	2-糠酸甲酯	—	0.18	0.16
6.72	2-甲基-2-环戊烯-1-酮	—	0.10	0.08	12.01	2-甲氧基-苯酚	0.19	0.15	0.16
6.84	1-(2-呋喃基)-乙酮	0.22	0.16	0.12	12.50	4-甲基苯甲醇	—	—	0.15
6.91	2(5H)-呋喃酮	0.16	0.28	0.31	12.56	2-甲基-苯并呋喃	0.09	0.15	0.47
7.21	2-羟基-2-环戊烯-1-酮	—	0.21	—	12.64	麦芽酚	0.34	0.30	0.32
8.21	苯甲醛	0.31	0.23	0.17	13.05	1-丁烯基-苯	—	0.04	0.07
8.30	5-甲基-2-糠醛	2.14	0.93	0.62					
8.66	糠酸甲酯	1.37	0.31	0.19					

续表 1
Table 1

保留时间/min	化合物名称	相对峰面积/%			保留时间/min	化合物名称	相对峰面积/%		
		T ₁	T ₂	T ₃			T ₁	T ₂	T ₃
13.47	苯乙腈	—	0.06	0.09	21.25	2,3-二甲基-萘	—	0.78	0.45
13.71	2,4-二甲基-苯酚	—	0.15	0.22	21.35	1,6-二甲基-萘	—	—	0.79
13.75	1-甲基-1H-茛	—	0.26	0.3	22.21	金合欢烯	0.15	0.24	—
13.92	2-甲基-1H-茛	—	0.16	0.18	22.64	D-阿洛糖	2.15	1.16	1.73
14.31	3-乙基-苯酚	—	—	0.14	22.83	烟碱烯	0.60	—	—
14.40	辛酸	—	0.13	0.23	22.85	1-异丙基-萘	—	0.37	0.40
14.58	2,3-二甲基-苯酚	—	—	0.15	22.96	1-十五碳烯	—	0.63	0.67
14.79	3-甲基苯乙酮	0.92	—	—	23.33	α-金合欢烯	—	0.66	0.83
15.02	2-甲氧基-4-甲基-苯酚	—	0.28	0.26	23.80	4,6,8-三甲基-萘	—	0.57	1.25
15.16	1,2-苯二酚	0.56	0.75	0.80	24.15	1,6,7-三甲基-萘	—	0.55	0.64
15.46	1,4:3,6-二酐-α-d-吡喃葡萄糖	—	0.43	0.48	24.69	巨豆三烯酮	0.23	0.28	0.23
15.7	2,3-二氢-苯并呋喃	0.52	0.96	1.09	24.74	苻	—	0.41	1.00
15.96	5-羟甲基-糠醛	1.6	2.15	2.08	24.82	1-十六碳烯	0.33	0.78	0.91
16.30	1-乙基-4-甲氧基-苯	—	0.26	0.37	25.06	2,6-二甲氧基-4-(2-丙烯基)-苯酚	0.70	—	—
16.77	1,3-二甲基-1H-茛	—	0.99	1.02	25.16	十四醛	0.47	—	—
17.09	壬酸	0.33	—	—	25.38	[1,1'-二苯基]-4-甲醛	—	—	0.60
17.36	2,6-二羟基苯乙酮	0.22	0.12	0.34	25.59	4-甲基-二苯并呋喃	—	0.40	0.80
17.48	2,3-二氢-1H-茛-1-酮	—	—	0.50	26.34	1-十七碳烯	—	0.50	0.51
17.84	吡啶	0.49	—	—	26.43	E-2-十四烯-1-醇	0.53	0.28	—
17.87	1-甲基-萘	—	0.66	0.85	26.51	9-甲基-9H-苻	—	—	0.77
18.05	香芹酚	0.28	—	—	26.65	十五醛	1.15	1.33	1.14
18.18	4-羟基-苯甲醛	0.2	0.36	0.58	26.80	2-甲基-9H-苻	—	—	0.47
18.34	2-甲基-萘	—	—	0.57	26.96	4-羟基-2-甲氧基肉桂醛	0.42	—	—
18.40	2-甲氧基-4-乙基苯酚	1.04	0.74	0.63	27.39	2,3,6-三甲基-1,4-萘二酮	0.51	0.56	0.54
18.45	2,4-癸二烯醛	0.36	—	—	28.13	3,7,11,15-四甲基-2-十六烯	0.19	0.27	0.29
19.28	烟碱	0.76	—	—	28.20	新植二烯	6.05	3.12	2.21
19.56	丁香酚	1.14	—	—	28.27	6,10,14-三甲基-2-十五酮	1.06	0.73	0.55
19.78	茄酮	1.16	0.6	0.62	28.68	3,7,11,15-四甲基-2-十六烯-1-醇	—	0.64	0.54
20.01	1,1,3-三甲基茛	—	0.73	0.78	29.07	角鲨烯	0.52	0.54	1.63
20.13	2-乙基-萘	—	—	0.38	29.13	金合欢基丙酮	0.54	0.29	0.28
20.31	3-甲基-1H-吡啶	0.29	0.49	0.68	29.39	氧代环十七碳-8-烯-2-酮	—	—	0.16
20.42	1-十四烯	—	0.31	0.52	29.50	十六酸	—	0.20	0.13
20.65	香兰素	0.56	0.62	0.79		总量	52.83	46.29	48.54
20.83	2,7-二甲基-萘	—	0.64	1.04					
20.92	(E)-2-甲氧基-4-(1-丙烯基)苯酚	1.66	1.41	1.40					

注:—表示未检出,下同

醛、5-羟甲基糠醛、茄酮和新植二烯等物质,其中,含量最高的热裂解产物糠醛是由纤维素和半纤维素热分解产生的油状液体^[14].在基片热裂解过程中,T₁区间糠醛的相对峰面积达到

12.12%,随着温度的升高,其相对峰面积随之降低,这可能是由于高温诱导其进一步分解所致.

从总体上看,在3个温度区间内,基片的热

裂解成分主要为酮类、醇类、酚类、醛类、酸类、苯环及杂环类(简称为杂环类,本研究的苯环类物质不包含苯酚及其同系物等)、酯类、烯烃类等物质.在不同的温度区间,酮类、醇类、酚类、醛类、酸类、酯类、杂环类、烯烃类物质在热裂解产物总量中的占比(即相对含量),如图1所示.由图1可以看出,醛类物质的相对含量最高;随着热裂解温度的升高,醛类、酮类、酯类等

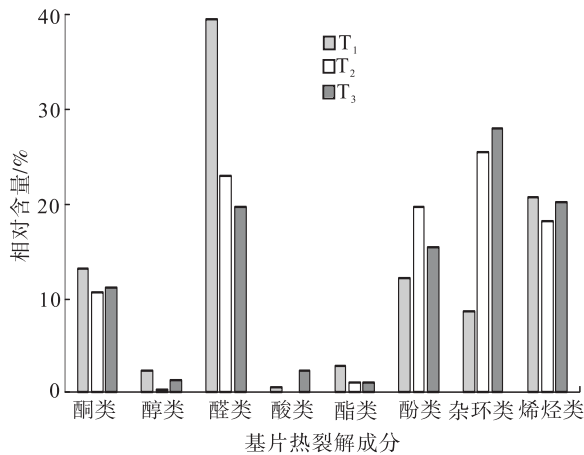


图1 氮气气氛下不同温度区间基片热裂解成分的相对含量

Fig.1 Relative content of various pyrolysis components in different temperature ranges under nitrogen atmosphere

物质的相对含量减少,而杂环类物质的相对含量显著增加.这是由于在热裂解过程中,随着热裂解温度的升高,基片中沸点较低、相对分子质量较小的物质首先气化挥发;失去杂原子后碳氢化合物碎片进一步受热发生聚合、缩合和裂解等复杂反应^[13,15].同时,芳香族化合物的侧链或官能团较不稳定,会从苯环上断裂下来,气化或进一步发生其他反应.在较高的温度下,碳氢化合物也趋向于形成在高温下比较稳定的芳烃,芳烃则趋向于形成更稳定的稠环芳烃化合物^[16].因此,从检测结果可以看出,在300~700℃和300~900℃条件下基片产生了更多大分子量的杂环类、烯烃类物质.这类化合物经过卷烟热解区后进入主流烟气,由于自身熔沸点较高,很容易冷凝形成焦油^[17].

2.2 空气气氛下造纸法再造烟叶基片热裂解产物分析

在空气气氛下,造纸法再造烟叶基片在T₁,T₂和T₃区间的热裂解产物及其相对峰面积见表2.由表2可知,不同温度区间基片热裂解产物的总量表现为T₁>T₂>T₃,与氮气气氛下热裂解产物分布情况相同,烟碱组分仅在T₁区

表2 空气气氛下造纸法再造烟叶基片在不同温度区间下的热裂解产物及其相对峰面积

Table 2 Relative peak area of pyrolysis products in paper-making reconstituted tobacco substrates at different temperatures under air atmosphere

保留时间/min	化合物名称	相对峰面积/%			保留时间/min	化合物名称	相对峰面积/%		
		T ₁	T ₂	T ₃			T ₁	T ₂	T ₃
2.36	巴豆醛	1.04	0.54	0.43	8.21	苯甲醛	0.20	0.13	0.09
2.44	1-羟基-2-丙酮	0.67	0.40	0.27	8.30	5-甲基-2-糠醛	2.20	0.58	0.41
2.68	1,2-乙二醇	—	0.37	0.34	8.66	糠酸甲酯	1.49	0.17	0.23
3.44	2-甲基-呋喃	2.62	1.22	0.78	8.79	苯酚	0.16	0.21	0.17
4.96	糠醛	13.45	3.54	2.53	8.98	α-羟基-γ-丁内酯	—	0.15	0.08
5.43	糠醇	0.31	0.10	0.04	9.14	2H-吡喃-2,6(3H)-二酮	—	0.21	0.12
5.79	p-二甲苯	—	—	0.11	9.56	1H-吡咯-2-甲醛	0.07	0.09	0.05
6.15	2-环戊烯-1,4-二酮	2.08	0.52	0.35	10.10	2-羟基-3-甲基-2-环戊烯-1-酮	0.18	0.23	0.13
6.33	苯乙烯	—	0.05	0.06	10.21	D-柠檬烯	0.58	0.32	0.23
6.72	2-甲基-2-环戊烯-1-酮	—	0.05	0.04	10.66	蒈	—	—	0.17
6.85	1-(2-呋喃基)-乙酮	0.21	0.1	0.07	10.95	2-甲基-苯酚	0.13	0.18	0.16
6.91	2(5H)-呋喃酮	—	0.39	0.24					

续表 2
Table 2

保留 时间/min	化合物名称	相对峰面积/%			保留 时间/min	化合物名称	相对峰面积/%		
		T ₁	T ₂	T ₃			T ₁	T ₂	T ₃
11.39	糠酸	—	0.37	0.08	20.66	香兰素	0.81	0.93	0.61
11.55	4-甲基-苯酚	0.22	0.46	0.34	20.84	2,7-二甲基萘	—	1.08	1.30
11.63	2,5-呋喃二甲醛	—	0.21	0.19	20.92	(E)-2-甲氧基-4-(1-丙烯基)苯酚	0.33	0.34	0.28
11.78	2-糠酸甲酯	—	0.17	0.11	21.03	7-甲基茚满-1-酮	—	—	0.27
12.01	2-甲氧基-苯酚	0.14	0.10	0.08	21.25	2,3-二甲基-萘	—	0.38	0.35
12.65	麦芽酚	0.43	0.43	0.22	21.35	1,6-二甲基-萘	—	0.62	0.64
13.47	苯乙腈	—	0.05	0.05	21.77	1,7-二甲基-萘	—	—	0.32
13.55	2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4H-吡喃-4-酮	—	0.07	0.04	22.05	(Z)-2-甲氧基-4-(1-丙烯基)-苯酚	1.40	1.50	0.95
13.71	2,4-二甲基-苯酚	—	0.15	0.11	22.83	烟碱烯	0.42	—	—
13.76	1-甲基-1H-茛	—	0.18	0.18	22.96	1-十五碳烯	—	0.73	1.04
13.93	2-甲基-1H-茛	—	0.11	0.13	23.33	E,E- α -金合欢烯	—	0.83	0.63
14.24	4-乙基-苯酚	—	0.67	0.39	23.80	4,6,8-三甲基-萘	0.33	0.69	0.8
14.31	3-乙基-苯酚	—	0.10	0.26	24.10	1,4,5-三甲基-萘	—	0.53	0.54
14.58	2,3-二甲基-苯酚	—	0.11	0.06	24.15	1,6,7-三甲基-萘	—	—	0.61
14.8	3-甲基苯乙酮	0.56	—	—	24.74	苻	—	0.47	1.64
15.03	2-甲氧基-4-甲基-苯酚	—	0.25	0.12	24.83	1-十六碳烯	—	1.12	0.99
15.16	1,2-苯二酚	1.01	1.16	0.79	25.06	2,6-二甲氧基-4-(2-丙烯基)-苯酚	0.12	0.47	—
15.45	1,4:3,6-二酞- α -d-吡喃葡糖	—	0.53	0.33	25.59	4-甲基-二苯并呋喃(氧苻)	—	0.40	0.90
15.72	2,3-二氢-苯并呋喃	—	1.32	0.76	26.12	8-十七碳烯	—	0.79	—
15.97	5-羟甲基-糠醛	1.74	2.49	2.2	26.34	1-十七碳烯	—	0.48	0.57
16.77	1,3-二甲基-1H-茛	—	1.01	0.12	26.65	十六醛	0.99	1.18	1.37
16.94	3-甲基-邻苯二酚	—	0.76	0.88	27.22	十四酸	—	—	0.32
17.09	壬酸	0.36	—	—	27.39	2,3,6-三甲基-1,4-萘二酮	0.33	0.53	0.7
17.36	2,6-二羟基苯乙酮	0.30	0.31	—	28.14	3,7,11,15-四甲基-2-十六烯	0.19	0.21	0.45
17.48	2,3-二氢-1H-茛-1-酮	—	0.48	0.34	28.20	新植二烯	9.76	2.31	2.97
17.75	4-甲基-1,2-苯二酚	—	0.69	0.52	28.27	6,10,14-三甲基-2-十五酮	0.90	0.40	0.81
17.84	吡啶	0.45	—	—	28.53	金合欢醇	—	0.02	0.36
17.86	1-甲基-萘	—	0.55	0.94	28.69	3,7,11,15-四甲基-2-十六烯-1-醇	0.84	—	—
18.05	香芹酚	0.27	—	—	29.07	角鲨烯	0.50	0.85	0.47
18.15	4-羟基-苯甲醛	0.57	0.39	0.47	29.13	金合欢基丙酮	0.62	0.21	0.41
18.25	5-乙酰基-2-糠醛	—	0.24	—	29.39	氧代环十七碳-8-烯-2-酮	—	0.09	0.25
18.40	2-甲氧基-4-乙基苯酚	1.00	1.21	0.66	29.52	十六酸	—	—	0.66
18.87	7-甲基-苯并呋喃	—	0.33	0.16	29.64	(E,E,E)-3,7,11,15-四甲基-1,3,6,10,14-十六碳五烯	—	0.13	0.41
19.09	4-(2-丙烯基)-苯酚	—	—	0.32	29.86	二十碳烯	—	—	0.32
19.19	2-甲基-1,4-苯二酚	—	—	0.31	30.38	(E,E)-3,7,11,15-四甲基-1,6,10,14-十六碳四烯-3-醇	0.06	0.02	0.15
19.30	烟碱	0.57	—	—	33.41	2,6,10,14,18-五甲基-2,6,10,14,18-二十碳五烯	—	—	0.10
19.56	丁子香酚	1.24	—	—		总量	53.36	44.79	42.65
19.79	茄酮	1.24	0.77	0.46					
20.01	1,2,3-三甲基茛	—	1.06	0.60					
20.32	3-甲基-1H-吡啶	0.27	0.84	0.50					
20.42	5-十四碳烯	—	0.36	0.41					
20.57	1-(3-羟基苯基)-乙酮	—	—	0.23					

间被检出;在热裂解产物各成分中,糠醛的相对峰面积较大,在 T_1 , T_2 和 T_3 温度区间,分别占热裂解成分总量的 22.94%, 12.27% 和 8.03%。随着热裂解温度的升高,巴豆醛、糠醛、新植二烯等的相对峰面积依次减小。此外,与 T_1 温度区间相比,在 T_2 和 T_3 温度区间下的热裂解产物种类均明显增多,且在这两个温度区间下释放出大量的萘及其同系物、茚(芳香烃)等,而 T_1 条件下的热裂解产物中几乎不含此类化合物。

在空气气氛下,不同温度区间下基片热裂解所释放的酮类、醇类、酚类、醛类、酸类、酯类、杂环类、烯炔类物质在热裂解产物总量中的占比,即相对含量,如图 2 所示。由图 2 可以看出,醛类物质的相对含量依然最高;随着热裂解温度的升高,醛类、酸类、酯类、酮类物质的相对含量减少,而杂环类物质的相对含量显著增加,醇类、酚类、烯炔类相对含量的改变不明显。

2.3 不同气氛和温度区间对造纸法再造烟叶基片部分热裂解产物的影响分析

为考察不同气氛和温度区间对巴豆醛(相

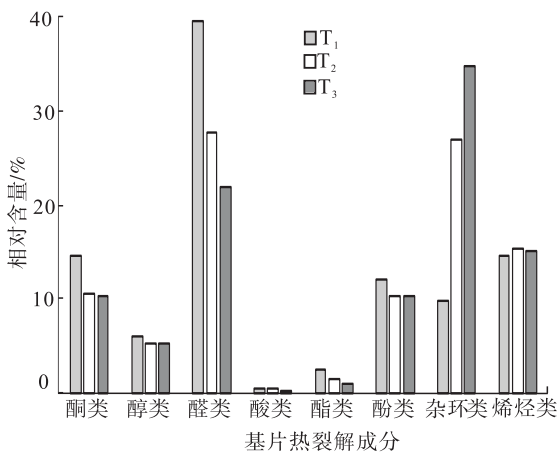


图 2 空气气氛下不同温度区间基片热裂解成分的相对含量

Fig. 2 Relative content of various pyrolysis components in different temperature ranges under air atmosphere

对分子质量 70)、2-甲基-呋喃(相对分子质量 82)、糠醛(相对分子质量 96)、茄酮(相对分子质量 194)、新植二烯(相对分子质量 278)等重要热裂解产物释放量的影响及以上组分间的相关性,本研究进行了单因素分析和 Pearson 相关性分析。图 3 为不同气氛条件和温度区间下,巴豆醛、2-甲基-呋喃、糠醛、茄酮、新植二烯的相对含量(各组分在热裂解产物总量中的占比)。由图 3 可知,在相同温度区间内,巴豆醛、2-甲基-呋喃、糠醛、茄酮、新植二烯在不同气氛条件下释放量不同;在空气气氛下,巴豆醛、2-甲基-呋喃、糠醛的相对含量均高于氮气气氛,这说明氧气的引入,致使较大分子的物质分解成相对分子质量更小的化合物。在相同气氛条件下,其释放量在不同温度区间也明显不同,随着温度区间的扩大,巴豆醛、2-甲基-呋喃、糠醛、茄酮、新植二烯释放量均呈现增加的趋势。此外,通过单因素分析可知,气氛条件和温度区间均对巴豆醛、2-甲基-呋喃、糠醛、茄酮、新植二烯的释放量产生显著影响,因此,气氛条件和温度是影响巴豆醛、2-甲基-呋喃、

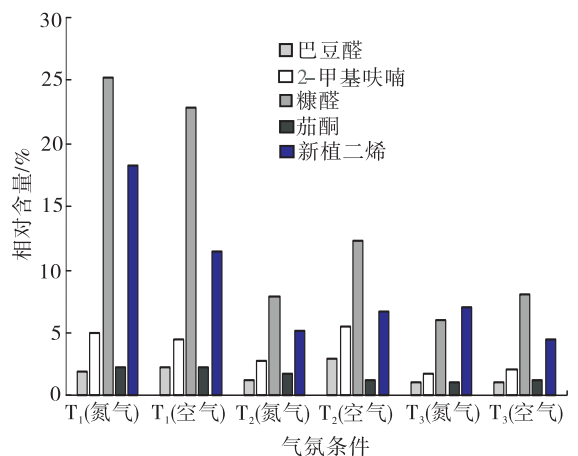


图 3 不同气氛下造纸法再造烟叶基片在不同温度区间重要热裂解成分释放量

Fig. 3 Release of important pyrolysis components of paper-making reconstituted tobacco substrates in different temperature ranges under nitrogen and air atmosphere

糠醛、茄酮、新植二烯释放量的重要因素。

3 结论

采用固相微萃取、吸附解附和气相色谱-质谱联用法等方法,对造纸法再造烟叶基片在不同气氛及温度区间的热裂解产物进行比较分析,得出如下结论:

1)在氮气和空气气氛下,基片在 300 ~ 700 °C 和 300 ~ 900 °C 温度区间内的热裂解产物种类均明显多于 300 ~ 500 °C 温度区间,且在这两个温度区间产生了大量的稠环芳烃、烯烃类物质,热裂解成分的总量随温度区间的扩大呈下降趋势;基片的热裂解产物中,烟碱只在 300 ~ 500 °C 区间检出,糠醛和新植二烯在不同温度区间的含量均较高。

2)气氛条件和温度区间是影响巴豆醛、2-甲基-呋喃、糠醛、茄酮、新植二烯等造纸法再造烟叶基片重要热裂解产物释放量的重要因素,在相同温度区间内,空气气氛下相对分子质量较小的巴豆醛、2-甲基-呋喃、糠醛的释放量均高于其在氮气气氛中的释放量;空气条件下,醇类物质的相对释放量增大,且空气中氧气的存在可促进基片组分的充分燃烧,致使其热解产物的总量降低。

综上所述,从氮气和空气气氛下造纸法再造烟叶基片的热解产物种类和含量来看,在改善再造烟叶品质或降低其有害物质释放量方面,需要重点考虑基片对其产生的影响。

参考文献:

[1] 席年生,邓国栋,宋伟民,等.再造烟叶物理特性及其对切丝与卷制效果的影响[J].烟草科技,2014(4):15.

[2] 陶文梅,唐自文,史近文,等.造纸法再造烟叶原料提取过程中有机酸的溶出规律[J].烟草科技,2015(8):55.

[3] 赵英良,段孟,史近文,等.造纸法再造烟叶提

取过程中关键化学成分的溶出规律[J].湖北农业科学,2015(1):114.

- [4] 鹿洪亮,林凯,于静,等.应用零距离抗张强度测试仪评价造纸法再造烟叶的物理性能[J].烟草科技,2016(11):74.
- [5] 曾健,陈克复,谢剑平,等.木浆添加量对造纸法再造烟叶片基的影响[J].烟草科技,2013(9):5.
- [6] 李涵,卫青,刘维涓,等.测定氯含量计算再造烟叶涂布率[J].云南农大学学报,2014,29(S1):10.
- [7] 张文军,邱晔,苏丹丹,等.造纸法再造烟叶涂布率与有机化学成分对应关系研究[J].中国农学通报,2015,31(26):96.
- [8] 王莉,王驰,葛少林,等.再造烟叶的纤维和组织微观结构及热解性能分析[J].烟草科技,2016(10):66.
- [9] 宁敏,周顺,徐迎波,等.物理参数对造纸法再造烟叶纸基热降解和燃烧特性的影响[J].中国烟草学报,2013,19(1):15.
- [10] 秦国鑫,李斌,鲁端峰,等.烟草生物质燃烧特性与机理研究[J].烟草科技,2015(1):76.
- [11] 白晓莉,霍红,蒙延峰,等.几种烟草薄片的热性能分析[J].北京师范大学学报(自然科学版),2010,46:696.
- [12] 牛勇,刘刚,刘维涓,等.全梗全叶再造烟叶热裂解产物与感官质量关系研究[J].光谱实验室,2010,27(4):1314.
- [13] WANG W S, WANG Y, YANG L J, et al. Studies on thermal behavior of reconstituted tobacco sheet[J]. Thermochim Acta, 2005, 437:7.
- [14] WU W X, MEI Y F, ZHANG L, et al. Kinetics and reaction chemistry of pyrolysis and combustion of tobacco waste[J]. Fuel, 2015, 156:71.
- [15] 廖艳芬.纤维素热裂解机理试验研究[D].杭州:浙江大学,2003.
- [16] 王瑞新.烟草化学[M].北京:中国农业出版社,2003.
- [17] 丁朦朦.基于电渗析技术的再造烟叶热解过程与烟气组分的研究[D].合肥:中国科技大学,2016.



引用格式:王猛,高莉,李源栋,等. 基于 HHP 的烟用香精料液杀菌工艺研究 [J]. 轻工学报, 2019,34(2):24-34.

中图分类号:TS41 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2019.02.004

文章编号:2096-1553(2019)02-0024-11

基于 HHP 的烟用香精料液杀菌工艺研究

Research on the sterilization technology of tobacco flavor liquid based on HHP

王猛¹,高莉¹,李源栋¹,张翼鹏¹,朱保昆¹,廖头根¹,马明²
WANG Meng¹,GAO Li¹,LI Yuandong¹,ZHANG Yipeng¹,ZHU Baokun¹,
LIAO Tougen¹,MA Ming²

1. 云南中烟工业有限责任公司 技术中心,云南 昆明 650231;
2. 中国烟草总公司郑州烟草研究院,河南 郑州 450001
1. R&D, China Tobacco Yunnan Industrial Co., Ltd., Kunming 650231, China;
2. Zhengzhou Tobacco Institute of China National Tobacco Corporation, Zhengzhou 450001, China

关键词:

烟用香精料液;高静压技术;杀菌;质量安全

Key words:

tobacco flavor liquid;
high hydrostatic pressure technology;
sterilization;
quality safety

摘要:针对烟用香精料液防腐用化学防腐剂存在安全隐患的问题,将物理场高静压(HHP)技术应用于烟用香精料液的防腐杀菌,考察了HHP工艺参数对烟用香精料液杀菌效果的影响,以及杀菌处理后烟用香精料液施加于卷烟的感官品质.结果表明:在处理温度38℃,保压时间13.1min,处理压力447MPa工艺条件下,经HHP处理前后,烟用香精料液的色泽、黏度无明显变化;产气微生物的生长得到较好的控制,烟用香精料液的产气量明显降低,保质期增长;将杀菌处理后的香精料液添加到卷烟叶组中与原料液进行感官评吸对比,二者不存在感官上的明显差异.因此,在不改变烟用香精料液感官品质的前提下,HHP有望作为一种低温、安全的杀菌技术应用于烟用香精料液的杀菌防腐.

收稿日期:2018-04-12

基金项目:中国烟草总公司科技重点项目(110201802001);云南中烟科技重点项目(2015CP04)

作者简介:王猛(1987—),女,山东省聊城市人,云南中烟工业有限责任公司工程师,主要研究方向为产品开发与品质分析.

Abstract: Considering the potential safety hazard of chemical preservatives for cigarette flavoring liquid, the high hydrostatic pressure (HHP) technology was applied to the sterilization of tobacco flavor liquid. The effects of technological parameters of HHP on the sterilization efficacy of tobacco flavor liquor and the sensory quality of cigarettes following tobacco flavoring liquid application after sterilization were investigated. The results showed that when the treatment temperature was 38 °C, the holding time was 13.1 min, and the treatment pressure was 447 MPa, the color and viscosity of tobacco flavor liquor had no obvious change when compared with that before HHP treatment. The growth of gas producing microorganism was well controlled, and the biogas production of tobacco flavoring liquid obviously reduced with the increase in shelf life. When the tobacco flavoring liquid after sterilization treatment was added into the cigarettes, there was no significant difference in sensory evaluation when compared with the raw material liquid. Therefore, under the premise of not changing the sensory quality of the tobacco flavor liquid, HHP is expected to be used as a low-temperature, safe sterilization technology for the sterilization and antiseptic of the tobacco flavor liquid.

0 引言

香精香料大多由合成化合物、天然提取物及相应的溶剂组成,一般是多元复合体稀溶液,成分较为复杂.烟用香精料液以糖类、植物提取物、维生素及有机酸类为主,与水混合经二次调配制得.水溶性的烟用香精料液,其活性水含量较高,且含有大量的营养成分,是微生物良好的天然培养基,但存在稳定性差、贮存时间较短等缺陷.为解决烟用香精香料易腐败变质的问题,浙江中烟公司对生产退回的烟用香精香料的理化性质、微生物指标和感官变化状况进行分析研究,确定烟用香精香料保质期的判定依据为菌落总数和霉菌总数等指标^[1].湖北中烟针对天然烟用香料的质量控制关键技术进行研究,将菌落总数、大肠菌群、金黄色葡萄球菌、霉菌和酵母菌 5 种微生物的数量作为天然烟用香料微生物的控制指标.基于成本、功效和添加工艺的考虑,目前烟用香精香料主要防腐措施是添加化学防腐剂,但存在影响感官品质、添加剂残留、环境污染和容易对人体造成危害等缺陷.因此,探索应用新技术对烟用香精香料进行有效的杀菌防腐非常必要^[2-4].

高静压(HHP)技术是指将待处理的食物/生物制品置于可加压的密闭容器中,以水、乙醇

等流体作为传压介质,在一定压力和温度条件下(100 ~ 1000 MPa, 25 ~ 60 °C)保持一定时间,对所施加对象进行灭菌、激活或抑制酶活性处理,以延长货架期、改善产品品质的一种新技术^[5-6].HHP 具有杀菌均匀、高效、无毒害、低能耗和在保障食品安全的前提下货架期长的特点^[7].高杨等^[8]研究发现,经 HHP 处理后的真空包装法兰克福香肠,相比于未处理的对照香肠,初始微生物数量明显下降,且对贮藏期间腐败微生物的生长具有明显的抑制作用.HHP 作为一种极具潜力的非热力物理杀菌技术,应用于果蔬制品的杀菌和灭酶,能够较大限度地保持其营养价值和感官品质,源于该技术对决定食品色泽、香味等的低分子量化合物中的共价键具有限制作用.G. Arroyo 等^[9]对不同类型的蔬菜进行 HHP 处理(300 ~ 400 MPa),其中莴苣、菠菜和花椰菜的颜色发生了轻微的变化,而芦笋和洋葱基本保持不变.对高水活度制品的杀菌效果,M. E. Lopez-Caballero 等^[10]的研究表明,400 MPa 的压力可以减少牡蛎的乳酸杆菌、大肠菌群和菌落总数,并使产品的外观和风味得到保持.但当压力升高至 600 MPa 时,赵伟等^[11]的研究表明,牡蛎的蛋白质发生变性,其水解程度及产生的氨基酸量明显增加.A. Baymdirli 等^[12]对接种在果汁产品的不同种

类细菌进行 HHP 灭菌处理发现,在 40 ℃, 350 MPa, 5 min 的条件下即可杀灭这些细菌,但无法杀灭体系内的微生物孢子。

以往针对 HHP 的研究多集中于果蔬制品、豆制品、水产品、鱼肉制品等,在香精香料防腐领域尚未见相关报道。烟用香精料液主要由天然和合成的低分子量化合物组成, HHP 不破坏化合物的共价键,因而对烟用香精料液中的糖类、酸类、醇类、酯类及天然植物提取物等低分子量的风味物质、色素和各种小分子物质几乎不产生影响^[13-14]。因此,将 HHP 应用于烟用香精料液杀菌防腐,具有较为显著的优势。鉴于此,本文拟以烟用香精料液为研究对象,对 HHP 用于烟用香精香料杀菌的工艺条件进行研究,同时考察 HHP 杀菌处理后料液施加于卷烟的感官品质,以期在低温、无化学防腐剂辅助的条件下实现细菌和霉菌的杀灭,在保障料液品质安全的前提下,最大限度地保持烟用香精料液的风格特征,延长其货架期。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与仪器

卷烟料液为规格分别为 A 和 B 的在产卷烟在叶组加料过程中施加的混合糖香料功能组分。其中,卷烟 A 料液主要包括香荚兰提取物、菠萝提取物、麦芽提取物、桃子浓缩汁、李子提取物、野坝子蜂蜜、50°高粱酒、丙二醇、枣子浸膏、无花果提取物、红大烟叶提取物、香茅浸膏和樱桃桃汁等;卷烟 B 料液主要包括浓缩梅子提取物、杏子提取物、高果糖浆、香兰素、58°高粱酒、百花草蜂蜜、丙二醇、山梨醇、枣子酐、可可提取物、津巴布韦烟叶提取物、黑莓提取物和葡萄酒等。

甲醇、乙腈、乙醇,均为色谱纯,德国 Merck 公司;NaCl,北京化学试剂公司产。

营养琼脂,购于北京陆桥技术有限责任公司,其主要成分:酵母膏 5.0 g,琼脂 30.0 g,葡

萄糖 2.0 g。将上述成分置于 2 L 蒸馏水中,煮沸溶解,pH 控制在 7.0 ± 0.1 ,分装于锥形瓶中,于 121 ℃下高压灭菌 20 min。

孟加拉红培养基,购于北京陆桥技术有限责任公司,其主要成分:蛋白胨 10 g,葡萄糖 20 g,磷酸二氢钾 2 g,硫酸铵 1.0 g,孟加拉红 20.06 g,琼脂 30 g,氯霉素 0.2 g。将上述成分加于 2 L 蒸馏水中,煮沸溶解,pH 控制在 6.0 ± 0.1 ,分装于锥形瓶中,于 121 ℃下高压灭菌 20 min。

S-FL-085-09-W 高静液压试验机(含液压柜),英国 SFP 金属公司产;A300/1G 真空封口机,德国 MULTIVAC 公司产;PHILIPS HR 2890/B 破碎机,荷兰飞利浦公司产;LXJ-II 型离心沉淀机,上海医用仪器厂产;J-26XPI 型高效冷冻离心机,美国 Beckman 公司产;梅特勒 320S 酸度计、电子精密天平,均为梅特勒仪器(上海)有限公司产;UV8000 紫外可见分光光度计,美国 UNICO 公司产;超低温冰箱,New Brunswick Scientific Co. Inc 产;DGG-9070A 型恒温干燥箱,上海森信实验仪器有限公司产;KCL-2000A 恒温恒湿培养箱,日本东京理化器械株式会社产。

1.2 HHP 杀菌单因素试验

将同一批次烟用香精料液样品分装成每袋 0.5 kg,用高温消毒的聚乙烯高温蒸煮袋真空密封,采用双层包装,以便于运输且防止爆袋。整个过程在无菌环境中完成。将分装好的烟用香精料液迅速放入 HHP 处理装置的压力腔内,并浸没于传压介质中,考察 HHP 不同处理压力、保压时间和处理温度对杀菌效果的影响。

1) HHP 不同处理压力杀菌效果试验。处理温度设为 30 ℃,保压时间 15 min,在 100 ~ 600 MPa 压力范围内,以 100 MPa 作为试验间隔,测量不同处理压力的菌落总数对数值。留一组未处理空白作为对照。

2) HHP 不同保压时间杀菌效果试验. 施加处理压力 500 MPa, 处理温度设定为 30 ℃, 在 5 ~ 30 min 加压时间范围内, 以 5 min 作为试验间隔, 测量不同保压时间的菌落总数对数值. 留一组未处理空白作为对照.

3) HHP 不同处理温度杀菌效果试验. 施加处理压力 500 MPa, 保压时间设定为 5 min, 在 10 ~ 50 ℃ 温度范围内, 以 10 ℃ 作为试验间隔, 测量不同处理温度的菌落总数对数值. 留一组未处理空白作为对照.

1.3 烟用香精料液微生物检测方法

HHP 处理后的烟用香精料液样品迅速放入 0 ℃ 冰浴中冷却, 冷却后置于冰箱中于 4 ℃ 下保藏. 微生物指标的检测在 24 h 后进行, 即只考虑不可逆的变化. 结果以 3 次重复实验结果的平均值表示.

以食用香精国家标准和食品安全国家标准食品添加剂使用标准对菌落总数、大肠菌群的限定要求, 作为评定 HHP 对烟用香精料液杀菌效果的依据. 使用国家标准所述的检测方法^[15]检测料液样品的微生物菌落, 结果以 CFU/g 表示. 参照国家食品微生物检验标准 GB 4789.2—2016, GB 4789.15—2016, 分别检测烟用香精料液中的菌落总数、霉菌和酵母菌总数; 参照国家食品微生物检验标准 GB 4789.3—2016 检测料液中的大肠菌群.

目前国内还没有烟用香精香料微生物指标的国家标准, 本次实验的微生物指标以《食品安全国家标准 食品用香精》(GB 30616—2014) 限定作为依据^[16]. 其中, 针对提供的烟用香精料液样品进行的致病菌菌数检测, 结果显示为未检出, 本次试验研究内容将不再涉及. 食品用香精的国家标准对霉菌和酵母的微生物指标未作限量要求, 在本次实验中检测数值愈少愈好.

1.4 Box-Behnken 试验设计

对真空封口的烟用香精料液样品, 考察

HHP 处理压力 (X_1), HHP 处理时间 (X_2), HHP 保压温度 (X_3) 3 个因素对降低的菌落总数对数 $\lg(N_0/N)$ 变化的影响. 根据单因素试验结果, 依据 Box-Behnke 试验设计原理, 进行 3 因素 3 水平的响应面分析试验, 因素与水平见表 1.

表 1 HHP 处理烟用香精料液工艺
响应面分析试验因素与水平

Table 1 Factors and levels of technology of tobacco flavor liquid design on HHP treatment

水平	因素		
	X_1 /MPa	X_2 /min	X_3 /℃
-1	300	5	20
0	400	10	30
1	500	15	40

根据试验设计, 响应值 Y 基于最小二乘法拟合二次多项式为

$$Y = \sum A_0 + \sum A_i x_i + \sum A_{ii} x_{ii} + \sum A_{ij} x_i x_j$$

其中, Y 为降低的菌落总数对数 $\lg(N_0/N)$; A_0 为常数, A_i 为线性系数, A_{ii} 为二次系数, A_{ij} 为交互系数; $x_i, x_j (i \neq j, i, j = 1, 2, 3)$ 为试验的 3 个因素. 采用统计学的 F 值、 P 值和方差分析检验模型方程多项式各系数的拟合和回归.

1.5 料液理化指标检测

色值的测定. 采用 CR-400 色差仪, 通过反射法测定样品的色泽指标. 选用 CIE 标准 D_{65} 光源, o/d 条件, 10° 视场, 采用 CIELAB 及亨利 Lab 均匀色空间. 标准白板参数为: $L^* = 94.0$, $a^* = 0.316$, $b^* = 0.332$. 采用 $L^* a^* b^*$ 颜色系统, 处理样品与对照之间的色泽差异采用 ΔE 表示, $\Delta E = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2}$, ΔE 大小与样品颜色变化成正比.

流变学分析. 采用 ARG2 流变仪, 选择直径为 40 mm 的 2° 不锈钢锥板进行系统测量, 采用 AR Instrument control version 5.0.38 软件对测定结果进行分析.

产气量分析. 烟用香精料液产气的主要原

因是微生物发酵产生气体,一般生产制品在胀袋后外观会发生明显变化,当胀袋比较严重时,还会出现沉淀、有效成分变化等,对产品品质造成极大影响.因此,需对 HHP 处理前后的烟用香精料液产气情况进行研究分析.取 500 mL HHP 处理后的料液,置于具塞烧瓶内,在 37 °C 恒温培养箱内进行烟用香精料液产气试验,并记录 120 d 内的每日产气量,得到总产气量,同时与未进行 HHP 处理的空白对照组进行对比.

感官评吸验证.以卷烟 A 料液为例,将 HHP 处理前后的烟用香精料液,按叶组 5% (质量分数) 的添加量在卷烟叶组上进行加料试验;将试验叶组放置于温度(22 ± 1) °C,相对湿度(60 ± 1)% 条件下平衡 24 h 后,制成卷烟,再次平衡 24 h,待用.

2 结果与讨论

2.1 处理压力对 HHP 杀菌效果的影响

在保压时间 15 min,处理温度 30 °C 条件下,考察 HHP 施加压力对菌落总数对数值的影响,结果如图 1 所示.由图 1 可以看出,在较低的压力范围内,随着压力升高,菌落总数的对数值明显下降.当压力达到 500 MPa 时,烟用香精料液

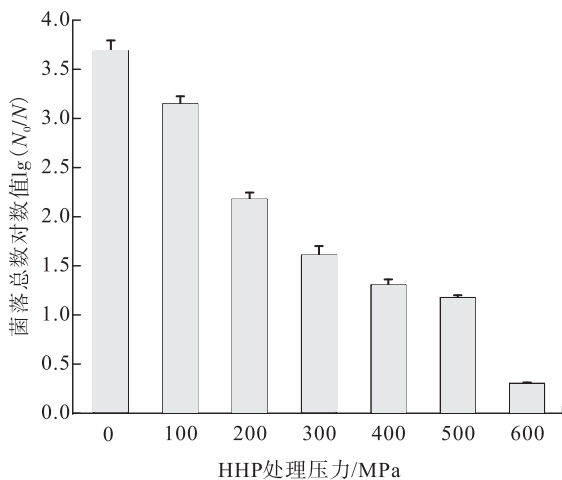


图 1 HHP 处理压力对菌落总数对数值的影响

Fig. 1 Effect of HHP treatment pressure on the total numbers of colony

中的菌落总数即可达到检测限,说明 HHP 高压处理对烟用香精料液中的细菌致死效果显著.

烟用香精料液为多组分混合物,其中的细菌种类较为复杂,从开始对体系加压到 300 MPa 范围内,菌落总数随着压力升高而明显下降,当压力超过 300 MPa 后,菌落总数对数值的下降趋势趋于变缓.因为不同的微生物细胞具有不同的耐压阈值,在较高压力下,不耐压的细菌首先被杀死,残存的一些较耐压的细菌对压力的敏感性较低,从而导致菌落总数对数值下降趋势变缓. HHP 杀菌系统对微生物的灭活具有一定的选择性,从前期研究结果和文献对比研究发现,不同的微生物耐压性能差异很大,其中以芽孢杆菌的耐压能力最强,其次是革兰氏阳性菌、霉菌/酵母菌,革兰氏阴性菌的耐压性相对较弱.此外,处于指数生长期的微生物比静止生长期的微生物对压力也更敏感,这些都会导致 HHP 杀菌拖尾现象的产生.由于在后期的 HHP 杀菌试验中大肠菌群试验结果为阴性,大肠菌群数均未检测出超标情况,故在该部分内容未作相应的研究说明.

处理压力与烟用香精料液中霉菌/酵母菌菌落对数值的关系如图 2 所示.由图 2 可以看出,烟用香精料液中的霉菌/酵母菌数对数值随着施加压力的升高而急剧下降,当压力增加至 500 MPa 时, HHP 处理对料液体系中霉菌/酵母菌的灭活即达到检测限.故适宜的 HHP 处理压力为 500 MPa.

2.2 保压时间对 HHP 杀菌效果的影响

在施加压力为 500 MPa,温度为 30 °C 条件下,考察处理时间对菌落总数对数值的影响,结果如图 3 所示.由图 3 可以看出,在 0 ~ 10 min 内,菌落总数对数值随处理时间的延长而下降,且速率很快,10 min 后下降趋缓, HHP 处理 20 min 以后,对微生物的致死效果开始变得不明显.这可能源于料液体系内的压力敏感菌,因

其压力阈值较低,在施加较高压力后很快被杀灭,还有一些耐压菌的阈值较高^[17],当施加的压力未达到作用阈值时,即使进一步增加处理时间也不能达到理想的杀菌效果,在实际生产中增加处理时间还会导致整个工序周期的延长,影响生产效率和成本.故适宜的 HHP 保压时间为 20 min.在此压力和温度条件下对烟用香精料液进行处理,未检测出霉菌和酵母菌.这说明 HHP 处理压力与霉菌/酵母菌总数对数值的关

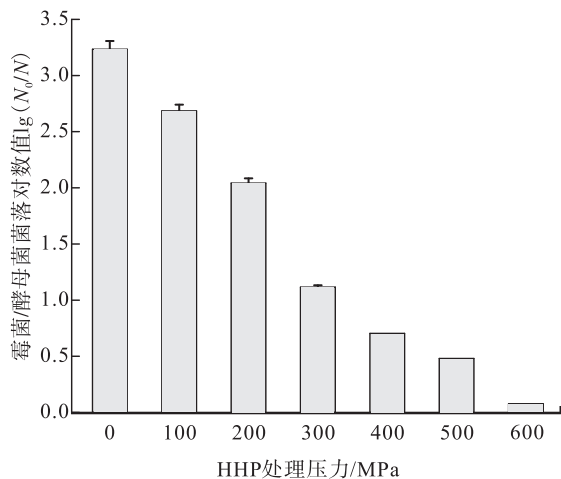


图2 HHP 处理压力对霉菌/酵母菌菌落对数值的影响

Fig.2 Effect of HHP treatment pressure on the total numbers of molds/fungi

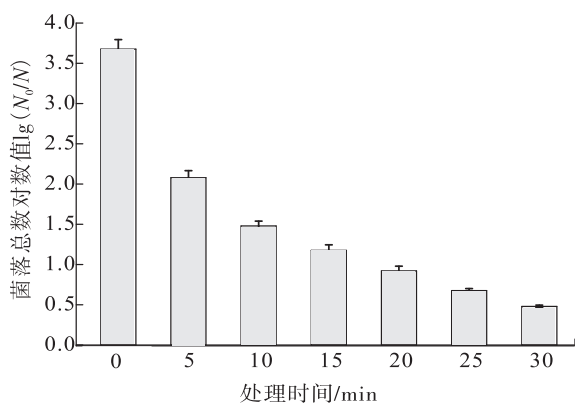


图3 HHP 处理时间对菌落总数对数值的影响

Fig.3 Effect of HHP treatment time on the total numbers of colony

系基本符合一级反应动力学特征,即施加压力大小与灭活效果呈正比,但保压时间的改变基本不能影响霉菌/酵母菌总数随着压力升高而明显下降的趋势,说明 HHP 处理压力是影响霉菌/酵母菌菌落存活与否的决定因素.

2.3 处理温度对 HHP 杀菌效果的影响

温度对 HHP 杀菌具有协同作用,在一定范围内随着温度的增加,杀菌效果逐渐增强.但高压环境下的温度升高会带来过高的能量消耗,也会破坏加工制品的风格特征.在施加压力 500 MPa,保压时间 15 min 的条件下,考察处理温度对菌落总数对数值的影响,结果如图 4 所示.由图 4 可以看出,菌落总数的对数值随温度的升高呈明显下降趋势,因为温度是微生物生长代谢过程重要的影响因素之一,温度与压力的协同作用能显著提高烟用香精料液的杀菌效果.相关研究也证实通过适当的对处理体系加温,可以降低微生物所需的致死压力,但烟用香精料液在较高温度下容易出现功能成分损失,因此需适度控制处理温度范围,以达到料液杀菌处理的最佳效果.烟用香精料液中的细菌数量在处理温度为 40 °C 时,即可达到食品微生物检测方法的检测限,在此条件下按照前述方法未检测出霉菌和酵母.故适宜的 HHP 处理温度为 40 °C.

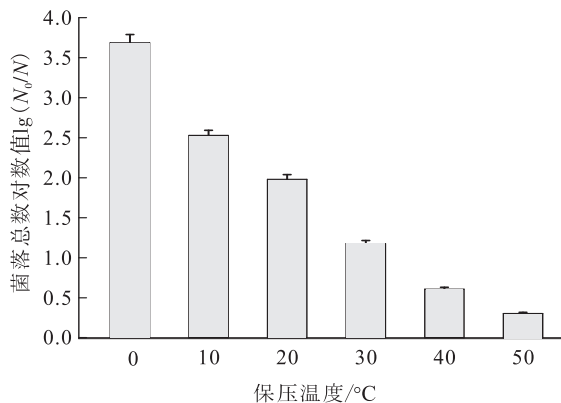


图4 HHP 保压温度对菌落总数对数值的影响

Fig.4 Effect of HHP treatment temperature on the total numbers of colony

2.4 HHP 处理烟用香精料液工艺响应面设计试验结果

在单因素试验的基础上, HHP 处理烟用香精料液工艺响应面分析试验结果见表 2, 其中 Y_1 表示降低菌落总数对数 $\lg(N_0/N)$, Y_2 表示降低菌落总数对数 $\lg(N_0/N)$ 预测结果, 共 17 个试验点, 包括 12 个析因点、5 个零点, 零点用于估计试验误差。

根据表 2 列出的 HHP 处理对菌落总数的影响结果, 进行多元回归分析, 得到 HHP 处理降低菌落总数对数值对 X_1, X_2, X_3 的二次多项回归模型方程为

$$Y = 2.18 + 0.89X_1 + 0.26X_2 + 0.55X_3 + 0.08X_1X_3 + 0.22X_2X_3 - 0.07X_1^2 - 0.27X_2^2 - 0.35X_3^2 \quad \text{①}$$

2.5 模型的建立及其显著性检验结果

模型①的方差分析结果见表 3, 模型系数显著性检验见表 4。

由表 3 可知, 模型方程①极显著 ($sig. <$

表 2 HHP 处理烟用香精料液工艺响应面分析试验结果

Table 2 Program and results of technology of tobacco flavor liquid design of the HHP treatment

试验号	X_1	X_2	X_3	Y_1	Y_2
1	-1	-1	0	0.71	0.69
2	-1	0	-1	0.40	0.40
3	-1	0	1	1.35	1.35
4	-1	1	0	1.19	1.21
5	0	-1	-1	0.95	0.97
6	0	-1	1	1.62	1.64
7	0	0	0	2.20	2.18
8	0	0	0	2.17	2.18
9	0	0	0	2.20	2.18
10	0	0	0	2.17	2.18
11	0	0	0	2.18	2.18
12	0	1	-1	1.08	1.06
13	0	1	1	2.61	2.59
14	1	-1	0	2.49	2.47
15	1	0	-1	2.01	2.02
16	1	0	1	3.28	3.28
17	1	1	0	2.97	2.99

表 3 回归模型方差分析

Table 3 Results of regression variance Analysis

方差来源	自由度	平方和	F 比率	Sig.	显著性
模型	9	10.409 1	1 918.47	<.000 1	*
X_1	1	6.301 3	10 452.31	<.000 1	*
X_2	1	0.540 8	897.06	<.000 1	*
X_3	1	2.442 1	4 050.79	<.000 1	*
X_1X_2	1	0.000 0	0.00	1.000 0	
X_1X_3	1	0.025 6	42.46	0.000 3	*
X_2X_3	1	0.184 9	306.71	<.000 1	*
X_1X_1	1	0.023 4	38.76	0.000 4	*
X_2X_2	1	0.305 8	507.27	<.000 1	*
X_3X_3	1	0.514 3	853.13	<.000 1	*
失拟	3	0.003 3	4.78	0.082 3	
纯误差	4	0.000 9			
总误差	7	0.004 2			
R^2			0.999 6		
Adj R^2			0.999 1		

表 4 回归方程系数显著性检验

Table 4 Significance test of regression coefficients

项	系数	标准误差	t 比率	概率 > t
截距	2.18	0.011 0	198.90	<.000 1
x_1	0.89	0.008 7	102.24	<.000 1
x_2	0.26	0.008 7	29.95	<.000 1
x_3	0.55	0.008 7	63.65	<.000 1
x_1x_2	0.00	0.012 3	0.00	1.000 0
x_1x_3	0.08	0.012 3	6.52	0.000 3
x_2x_3	0.22	0.012 3	17.51	<.000 1
x_1x_1	-0.07	0.012 0	-6.23	0.000 4
x_2x_2	-0.27	0.012 0	-22.52	<.000 1
x_3x_3	-0.35	0.012 0	-29.21	<.000 1

0.000 1), 即不同试验处理间的差异极显著; 失拟项数值为 $0.082 3 > 0.05$, 说明模型不需要引入更高次数的项, 模型选择合适; 模型校正决定系数 $AdjR^2 = 0.999 1$, 说明该模型能反映 99.91% 的响应值变化, 拟合效果好, 具有较小的试验误差. 因此该模型从整体上看是成立的, 可用此模型分析和预测 HHP 致死菌落总数的数量级变化. 由表 4 显著性检验结果可知, 模型一次项都较为显著; 二次项均显著 ($P < 0.05$); 交互项 x_1x_3 和 x_2x_3 显著, x_1x_2 不显著, 说明 HHP 处理压力与保压温度、HHP 处理时间与保压温度之间存在显著的交互作用。

2.6 HHP 杀菌效果的工艺条件优化确定

工艺参数交互作用对 HHP 抑制菌落总数影响的响应面和等高线图如图 5 所示. 由图 5 可知,固定处理温度 38 ℃,对模型方程式①解

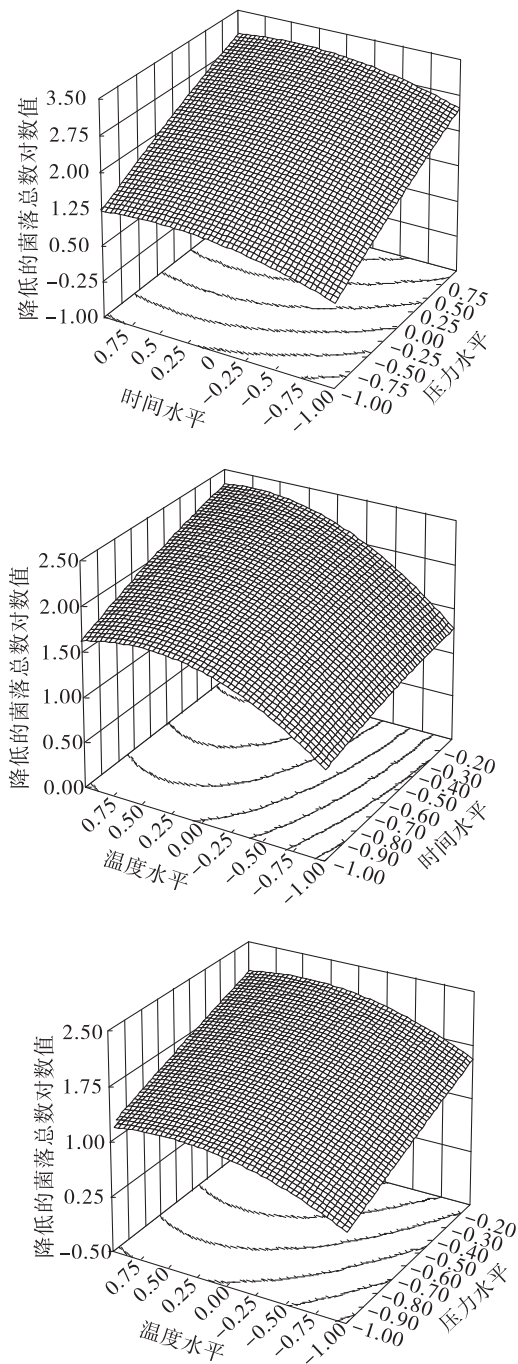


图 5 工艺参数交互作用对 HHP 抑制菌落总数对数值影响的响应面和等高线图

Fig. 5 Response surface and contour map of the effect of process parameters interaction on the total colony inhibited by HHP

逆矩阵得 HHP 抑菌条件为保压时间 13.1 min, 压力 447 MPa. 类似地,分别确定最佳保压时间和处理压力对灭活菌落总数影响的工艺条件进行交互验证,当处理时间为 13.1 min 时,对应的最优处理温度和压力分别为 38 ℃ 和 447 MPa. 从图中响应面和等高线图综合来看, HHP 对烟用香精料液的施加压力大小对菌落总数的灭活效果影响最为显著,其次是处理温度的影响,而处理时间的影响并不显著.

拟合系数决定了模型模拟的拟合程度,一个良好的拟合模型,拟合系数至少达到 0.80 以上. 模型预测值与实验值的对应关系如图 6 所示. 由图 6 可知,本实验模型的拟合系数接近 1.00. 这表明接近 100% 的变量可以通过该模型来解释.

2.7 HHP 处理对烟用香精料液品质的影响

HHP 处理对烟草料液中有效成分的影响与各有效成分的性质和结构有关,由于 HHP 一般不会破坏分子共价键^[18],因此认为 HHP 处理对于烟草料液中小分子风味物质不会产生直接影响. 根据实际生产的需要,将参数设定为处理压力 450 MPa,处理时间 13.1 min,处理温度 38 ℃,开展 HHP 处理前后烟用香精料液品质的差异性对比研究.

采用色差仪对料液的色泽变化进行量化,

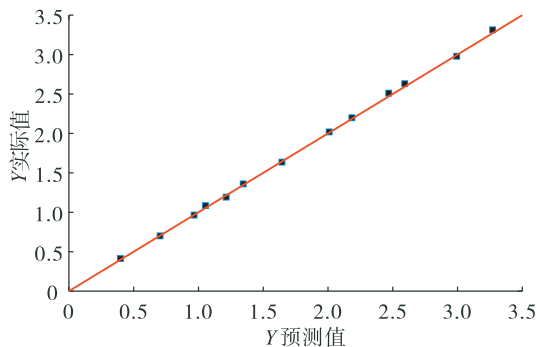


图 6 模型预测值与实验值的对应关系

Fig. 6 The correspondence between model prediction and experimental values

结果如表 5 所示. 由表 5 可以看出, 在经 HHP 施加的压力和温度协同处理后, 根据检测结果得出不同卷烟规格料液样品的 ΔE 值均小于 2, 说明烟用香精料液的色泽总体变化较小. 从两种料液样品的变化情况来看, 经 HHP 处理后卷烟 B 料液 ΔE 值较大, 表明 HHP 处理对其色泽变化具有一定影响, 但对卷烟 A 料液样品的色泽变化的影响较小. 一般而言, 在 HHP 处理过程中, 随着压力的施加, 料液的 a^* (红绿偏向) 和 L^* (亮度) 的值随之升高, 即样品的绿色逐渐褪去, 亮度增加, 说明样品经 HHP 处理后褐变减轻^[19]. HHP 处理后样品的 L^* 值、 a^* 值和 b^* 值均略有增加, 这可能与 HHP 处理对液体浓度或物料渗出物质的增加有关.

考察 HHP 处理对烟用香精料液流变性的影响, 结果显示, 100 g 卷烟 A 料液处理前后其黏度分别为 $2.086 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 和 $1.957 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 100 g 卷烟 B 料液处理前后其黏度分别为 $2.276 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 和 $2.254 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$. 由此可知, 经 HHP 处理后两种料液样品的黏度均有一定程度的降低. 一般而言, 压力处理会增加果汁类制品的黏性同时降低体系的弹性, 相反, 升高处理温度可以降低加工体系的黏度. 但烟用香精料液的黏度在经 HHP 处理后略有弱化, 并且不会造成料液局部黏度增大或者结块现象的发生^[20], 可能基于烟用香精

表 5 HHP 处理对烟用香精料液样品色泽的影响

Table 5 Effect of HHP treatment on the color of tobacco liquid

指标	卷烟 A 料液		卷烟 B 料液	
	处理前	处理后	处理前	处理后
L^*	49.71	50.12	35.25	36.27
a^*	2.31	2.33	2.59	2.65
b^*	6.30	6.33	7.07	7.11
ΔL^*	—	0.41	—	1.02
Δa^*	—	0.02	—	0.06
Δb^*	—	0.03	—	0.04
ΔE	—	0.41	—	1.02

料液中较少的果胶类物质, 同时基于温度的协同作用表明经 HHP 处理后, 液体分子间距离增大, 分子间作用力减弱, 流动时内摩擦减少, 导致黏度下降.

HHP 处理前烟用香精料液后产气量的变化如图 7 所示. 由图 7 可以看出, 经 HHP 处理后两组料液在 120 d 内的总产气量明显降低; 其中在 90 d 贮藏时间点, 经 HHP 处理后卷烟 A 和卷烟 B 料液的产气量只为经 HHP 处理前的 13.0% 和 17.0%. 在贮藏 120 d 的时间点, 经 HHP 处理后的卷烟 A 和卷烟 B 料液的产气量分别为未处理样品的 15.6% 和 19.1%. 其中, 未经 HHP 处理的卷烟 A 料液在 2 d 内的总产气量就达到 196 mL. 虽然未经 HHP 处理的卷烟 B 料液样品的产气量相对较少, 但在半个月的时间内也达到 200 mL 左右, 极易发生胀袋 (或胀罐、胀桶) 的情况. 在存贮 120 d 内, 经 HHP 处理后的卷烟 A 和卷烟 B 两种料液样品的总产气量均小于 100 mL, 在现有包装和运输条件下, 不易发生胀袋 (或胀罐、胀桶) 问题. 因此, 从产气量的角看, 在 120 d 存贮周期内, 经 HHP 处理的卷烟 A 料液和卷烟 B 料液样品均能保持原有的品质.

以卷烟 A 烟用香精料液为例, 将原料液和经 HHP 处理后的烟用香精料液, 以加料方式施

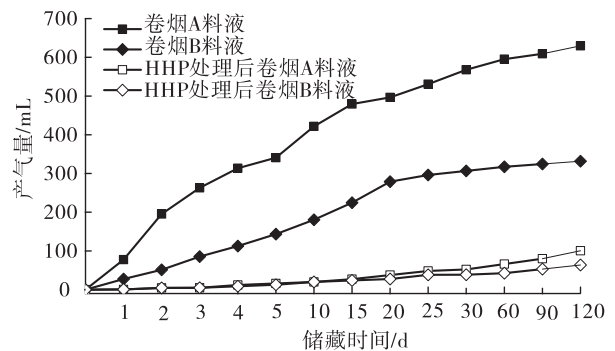


图 7 HHP 处理对烟用料液产气量的影响

Fig. 7 Effects of HHP treatment on the gas production of tobacco liquid

加于前述卷烟规格叶组中,参照行业标准 YC/T 497—2014 进行感官对比评价,所有指标均按感官感受强度高低记分,其结果如图 8 所示.由图 8 可知,经 HHP 处理后的烟用香精料液与原料液在香气特征和口味风格方面基本保持一致,香气风格中的烘焙香和甜香略有增加,品质特征中的口腔舒适性、干燥感、香气丰富性明显改善.

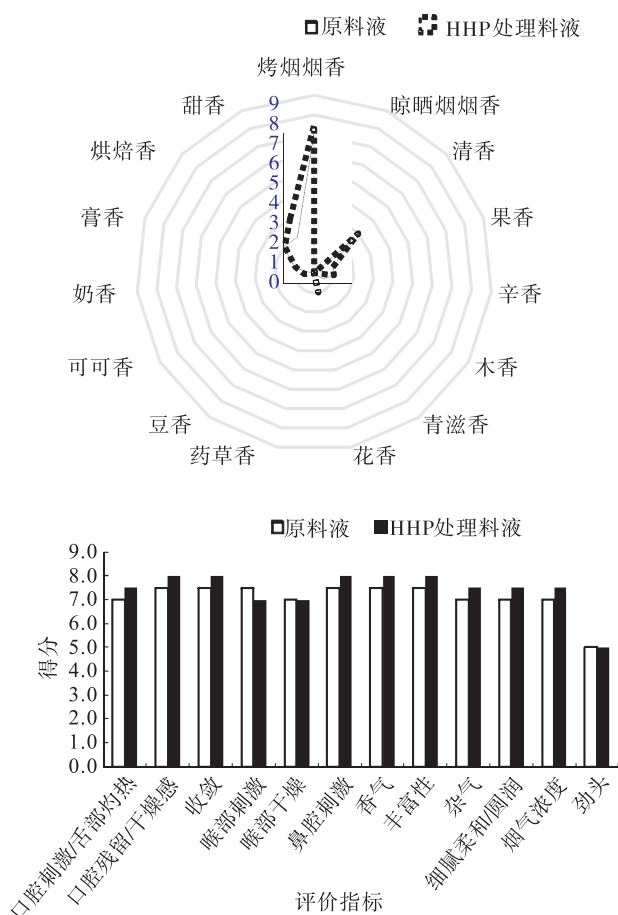


图 8 HHP 处理前后烟用香精料液
卷烟感官评价结果

Fig. 8 Sensory evaluation results of cigarette with cigarette liquid before and after HHP treatment

3 结论

将 HHP 应用于烟用香精料液的防腐杀菌,考察了处理工艺参数对烟用香精料液中菌落总数、霉菌/酵母菌数的影响规律,结合实际生产

工艺,采用响应面试验对烟用香精料液杀菌处理工艺进行优化,得到最佳工艺条件为处理温度 38 ℃,保压时间 13.1 min,处理压力 447 MPa.在该工艺条件下,HHP 处理前后烟用香精料液的色泽、流变性基本无明显变化,烟用香精料液的产气量在 HHP 杀菌处理后明显降低,说明 HHP 对烟用香精料液的处理可以较好地控制产气微生物的生长.将料液添加到卷烟叶组中与未经处理原料液进行感官对比评吸,二者不存在感官上的明显差异.因此,在不改变烟用香精料液感官品质的前提下,HHP 将有望作为一种低温、安全的杀菌技术应用于烟用香精料液的杀菌防腐.

参考文献:

- [1] 夏远景,薄纯智,张胜勇,等.超高压食品处理技术[J].食品与药品,2006,8(2):62.
- [2] GOLDEN R,GANDY J,VOLLMER G. A review of the endocrine activity of parabens and implications for potential risks to human health[J]. CRC Critical Reviews in Toxicology, 2005, 35(5):435.
- [3] DARBRE P D,HARVEY P W. Paraben esters: review of recent studies of endocrine toxicity, absorption, esterase and human exposure, and discussion of potential human health risks[J]. Journal of Applied Toxicology, 2008, 28(5): 561.
- [4] 夏远景,薄纯智,张胜勇,等.超高压食品处理技术[J].食品与药品,2006,8(2):62.
- [5] 吴怀祥.高压食品加工[J].食品科学,1996, 17(1):3.
- [6] 张丽娜,许利平,许式强,等.生产退回烟用香精香料保质期研究[J].安徽农学通报,2013(16):143.
- [7] LECHOUICH R V. Food safty implication of hydrostatic pressure as a food processing method

- [J]. *Food Technology*, 1993(7):164.
- [8] 高杨,周国兴,王洋,等. 超高压处理对法兰克福香肠中主要微生物的影响及其变化规律[J]. *肉类研究*, 2011(6):1.
- [9] ARROYO G, SANZ P D, PRESTAMO G. Effect of high pressure on the reduction of microbial populations in vegetables[J]. *Journal of Applied Microbiology*, 1997, 82(6):735.
- [10] LOPEZ-CABALLERO M E, PEREZ-MATEOS M, MONTERO P, et al. Oyster preservation by high-pressure treatment [J]. *Journal of Food Protection*, 2000, 63(2):196.
- [11] 赵伟,杨瑞金,张文斌,等. 超高压处理对牡蛎超微结构、组分及蛋白质变性的影响[J]. *食品与发酵工业*, 2011, 37(5):7.
- [12] BAYINDIRLI A, ALPAS H, BOZOGLU F, et al. Efficiency of high pressure treatment on inactivation of pathogenic microorganisms and enzymes in apple, orange, apricot and sour cherry juices[J]. *Food Control*, 2006, 17(1):52.
- [13] BERMUDEZ-AGUIRRE D, BARBOSACANOVAS G V. An update on high hydrostatic pressure, from the laboratory to industrial applications [J]. *Food Engineering Reviews*, 2011, 3(1):44.
- [14] ARROYO G, SANZ P D, PRESTAMO G. Effect of high pressure on the reduction of microbial populations in vegetables[J]. *Journal of Applied Microbiology*, 1997, 82(6):735.
- [15] 中国国家标准化管理委员会. 食品安全国家标准 食品微生物学检验: GB 4789—2016 [S]. 北京:中国标准出版社, 2016.
- [16] 中国国家标准化管理委员会. 食品安全国家标准 食品用香精: GB 30616—2014 [S]. 北京:中国标准出版社, 2014.
- [17] 王璿,李汴生,张微. 超高压对果蔬制品品质影响研究进展[J]. *食品研究与开发*, 2012, 33(3):214.
- [18] 张晓,王永涛,李仁杰,等. 我国食品超高压技术的研究进展[J]. *中国食品学报*, 2015, 15(5):157.
- [19] 郑倩,赵靓,董鹏,等. 超高压对菠菜浆贮藏期间颜色变化的影响[J]. *中国食物与营养*, 2011, 17(8):20.
- [20] 曹霞敏,毕秀芳,李仁杰,等. 超高压和热杀菌对草莓浊汁及清汁品质的影响[J]. *高压物理学报*, 2014, 28(5):631.



引用格式:张忠厚,张光辉,谭延方,等.端—OH 聚氨酯增韧环氧树脂的制备与性能研究[J].轻工学报,2019,34(2):35-42.

中图分类号:TQ436⁺.1 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2019.02.005

文章编号:2096-1553(2019)02-0035-08

端—OH 聚氨酯增韧环氧树脂的制备与性能研究

Study on preparation and properties of hydroxyl-terminated polyurethane toughened epoxy resin

张忠厚,张光辉,谭延方,韩琳,陈荣源,李亚东
ZHANG Zhonghou, ZHANG Guanghui, TAN Yanfang, HAN Lin,
CHEN Rongyuan, LI Yadong

郑州轻工业大学 材料与化学工程学院,河南 郑州 450001
College of Materials and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry,
Zhengzhou 450001, China

摘要:以聚乙二醇(PEG)400和异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)为主要原料,分别采用分步法和一步法合成端—OH 聚氨酯(PU)预聚体,将其用作改性增韧剂,以脂肪族三乙烯四胺为固化剂,制备系列的EP增韧材料,并对其力学性能和热性能进行研究.结果表明,两种方法合成的端—OH PU的红外谱图形状大致相同;当端—OH PU中—OH与—NCO当量比6:5,添加量为15份时,改性EP材料的断裂伸长率为11.1%,拉伸剪切强度为14.9 MPa,冲击强度为25.7 kJ/m²,分别较未改性的EP材料提高了0.8倍、1.3倍和1.9倍,韧性和粘接性能都得到了明显提升;端—OH PU增韧EP材料为均相和微分相体系(端—OH PU添加量<15份)时,端—OH PU降低了EP材料的 T_g ;出现相分离(端—OH PU添加量 \geq 15份)后,端—OH PU对EP材料 T_g 的影响减小.一步法合成的端—OH PU实现了EP的高效增韧,分子结构中避免了常用方法中苯环的存在,既提高了EP的耐候性又能够在室温条件下实现增韧EP的快速固化,为EP的增韧与快速固化提供了一条新途径.

关键词:

环氧树脂;端—OH 聚氨酯;增韧;力学性能;热性能

Key words:

epoxy resin;
hydroxyl-terminated
polyurethane;
toughening;
mechanical property;
thermal property

收稿日期:2018-05-08

基金项目:河南省科技攻关计划项目(172102310188)

作者简介:张忠厚(1967—),男,河南省原阳县人,郑州轻工业大学教授,博士,主要研究方向为功能高分子材料、高性能材料、复合材料等.

Abstract: The epoxy resin (EP) was toughened by the hydroxyl-terminated polyurethane (PU) which was synthesized by polyethylene glycol (PEG) 400 and isophorone diisocyanate (IPDI) with step-by-step and one-step methods. Toughened EP materials were prepared by EP, hydroxyl-terminated PU and triethylene tetramine. The mechanical properties and thermal properties of toughened EP were investigated. Results showed that the infrared spectra of hydroxyl-terminated PU synthesized by the two methods were approximately the same in shape. When the addition of hydroxyl-terminated PU (equivalent ratio of—OH and —NCO 6 : 5) was 15 phr, the elongation at break was 11.1%, the tensile shear strength was 14.9 MPa and the impact strength was 25.7 kJ/m², which were 0.8 times, 1.3 times and 1.9 times higher than those of pure EP, respectively. The toughness and bonding performance of EP were significantly improved. The T_g of hydroxyl-terminated PU toughened EP materials decreased when it was homogeneous phase and microphase separation system (hydroxyl-terminated PU content < 15 phr). After phase separation (hydroxyl-terminated PU content \geq 15 phr), the influence of hydroxyl-terminated PU on EP material's T_g decreased. The hydroxyl-terminated PU synthesized by one-step method realized EP's high-efficiency toughening and avoided the presence of benzene ring in the molecular structure, which not only improved EP's weather resistance, but also realized the rapid curing of toughened EP at room temperature. The method provides a new way for EP's toughening and rapid curing.

0 引言

环氧树脂(EP)具有粘接强度高、机械性能好、收缩率小等优点^[1],广泛应用于水工建筑物的修补和防护^[2-4]、航空航天结构件的粘接、电子电气元件的密封等关系国防和民生的众多领域^[5]。常用的双酚A型EP分子链刚性大、交联密度高、韧性较差,需要对其进行改性增韧后才能得到更广泛的应用。

EP常用的增韧改性方法有液体橡胶增韧和热塑性树脂增韧。液体橡胶包括羧基封端、氨基封端(ATBN)、环氧封端(ETBN)和乙烯封端(VTBN)的丁腈橡胶^[6-7],其增韧环氧的机理为:橡胶均匀分布在EP基体当中,在EP固化交联过程中发生微观相分离,形成EP为连续相、橡胶弹性体为分散相的“海-岛结构”。分散相的橡胶在改性EP受到外力冲击作用时,诱发“银纹”和“剪切带”的形成,吸收部分能量以达到增韧的目的^[8]。常用的用于EP增韧的热塑性树脂有聚醚酰亚胺(PEI)、聚砜(PSU)、聚醚砜(PES)^[2,6]、聚酰胺(PA)、聚醚醚酮(PEEK)等^[9-11]。这些热塑性塑料通常可溶于

未固化的树脂中,且能够以某种方式与EP基体相互作用,从而在固化EP后提供牢固的界面粘合,使得断裂韧性提高而不降低其他所需的机械性能。但这类热塑性树脂制备困难,价格昂贵,不具普适性。

聚氨酯(PU)是由异氰酸酯和多元醇反应生成的一种分子链中含有柔性链段、氨基甲酸酯基团的高分子材料,具有良好的韧性和耐磨性^[12],可作为改性增韧剂,添加到EP中^[13-14]。用于EP改性的PU一般为端—NCO PU和端—OH PU低聚物。端—NCO PU反应活性较高,不易存放,多用于EP的接枝改性。端—OH PU是由过量的多元醇与异氰酸酯反应生成的PU低聚物,由于分子链两端为稳定性较好的羟基,具有比端—NCO PU更容易保存的优点,且其合成步骤比较简单,因此较多的应用于EP的增韧改性研究方面^[15]。文献报道用于EP改性增韧的PU多为芳香族异氰酸酯^[16],并使用芳香族胺作为EP的固化剂,苯环的引入会使EP材料的耐候性变差。

鉴于此,本文拟采用聚乙二醇(PEG)400和脂肪族异氰酸酯异氰酸二异氰酸酯(IPDI)

合成端—OH PU,以其为改性增韧剂,脂肪族三乙炔四胺为固化剂,制备系列的 EP 增韧材料,并对其力学性能和热性能进行研究,以期 EP 的增韧与快速固化提供一条新途径。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

实验药品:CYD-128 环氧树脂(环氧值 0.51,工业级),巴陵石化环氧树脂厂产;正丁基缩水甘油醚(501-A),工业级,安徽新远化工有限公司产;异氰酸二异氰酸酯(IPDI),工业级,烟台万华化学有限公司;聚乙二醇 400(PEG-400),工业级,二月桂酸二丁基锡(分析纯),天津市福晨化学试剂厂产;三乙炔四胺(分析纯),天津科密欧化学试剂有限公司产。

实验仪器:Nicolet™ iS™10 傅立叶变换红外(FT-IR)光谱仪,美国 Thermo Fisher Scientific 公司产;AG-10KNISMO 万能电子试验机,日本岛津公司产;XJJ-5 筒支梁冲击试验机,承德市金建检测仪器制造厂产;Q100 差示扫描量热仪(DSC),美国 TA 公司产。

1.2 端—OH PU 的制备

1.2.1 分步法合成 向装有温度计、搅拌器和 N₂ 导管的 250 mL 四口烧瓶中,加入一定量的 PEG-400,置于旋转蒸发仪中 120 °C 真空脱水 4 h,冷却到室温,然后加入一定量有机锡,搅拌 10 min 后,在 25 ~ 30 °C 条件下滴加计量的 IPDI,滴加完毕后继续反应直至—NCO 反应完全,得到—OH 封端的 PU 预聚体。取装有温度计、搅拌器的 250 mL 四口烧瓶,向其中加入一定量的 IPDI 和有机锡搅拌混匀后,在 25 ~ 30 °C 的条件下滴加一定量前一步合成的—OH 封端的 PU 预聚体,反应一段时间得到—NCO 封端的相对低分子量 PU 预聚体。再取装有温度计、搅拌器的 250 mL 的四口烧瓶,向其中加入一定量除过水的 PEG-400 和一定量有机锡

搅拌均匀后,在 25 ~ 30 °C 条件下滴加一定量前一步合成的—NCO 封端的 PU 预聚体直到—NCO 反应完全,得到以—OH 封端的 PU 预聚体。循环上述实验过程可以得到不同配比的 PU 预聚体(本文合成的端—OH PU 中—OH 与—NCO 当量比为 6 : 5)。

1.2.2 一步法合成 向装有温度计、搅拌器并通有 N₂ 的 250 mL 四口烧瓶中,加入计量除水干燥过的 PEG-400,然后加入一定量的二月桂酸二丁基锡,搅拌 10 min 后,在 25 ~ 30 °C 的条件下滴加计量 IPDI,使用红外光谱仪测得—NCO 消失时结束反应,得到—OH 封端的 PU 预聚体(本文合成的端—OH PU 中—OH 与—NCO 当量比为 6 : 5)。

1.3 端—OH PU 改性 EP 样品的制备

向装有搅拌器的 250 mL 三口烧瓶中,加入一定量的 EP 和稀释剂正丁基缩水甘油醚,在 60 °C 条件下搅拌 1 h 后趁热真空抽气泡,脱完气泡后冷却到室温,添加制备好的 PU 预聚体和固化剂三乙炔四胺混合液,在冰水浴中搅拌 1 h 后,灌入预先制备好的模具中,放入 25 °C 烘箱中固化 12 h 后,再将温度升至 65 °C 固化 4 h,取出拆掉模具,得到端—OH PU 改性的 EP 样品。

1.4 表征方法

采用傅里叶变换红外光谱仪对样品的结构进行测试:扫描范围 400 ~ 4000 cm⁻¹,分辨率 4 cm⁻¹,扫描次数 16 次。

用差示扫描量热仪对样品的热性能进行分析:升温速率 10 °C/min,温度范围 20 ~ 200 °C。

1.5 力学性能测试方法

拉伸性能测试:按照 GB/T 2567—2008 树脂浇铸体性能试验方法,将材料制成标准哑铃试样,使用万能电子试验机进行测试,拉伸速率 20 mm/min,测试环境温度 23 °C。

拉伸剪切强度测试:按照 GB/T 7124—2008 胶黏剂拉伸剪切强度的测定方法,使用万

能电子试验机进行刚/刚拉伸剪切强度的测试, 拉伸速率 10 mm/min.

冲击性能测试:按照 GB/T 2567—2008 树脂浇铸体性能试验方法,将试样制成无缺口冲击样条,按照 GB/T 1043.1—2008 塑料简支梁冲击性能的测定方法,在简支梁冲击试验仪上进行冲击强度测试.

2 结果与讨论

2.1 合成的端—OH PU 结构分析

图 1 为分别采用分步法和一步法合成的端—OH PU 的红外光谱图.从图 1 可以看出, 1715 cm^{-1} 处为—NCO 与—OH 反应生成的氨基甲酸酯基团的特征吸收峰,说明成功合成了 PU 预聚体;3427 cm^{-1} 处为—OH 的特征吸收峰,说明合成的 PU 预聚体是—OH 封端的.对比两种方法合成的 PU 预聚体的红外光谱图发现,二者的谱图形状基本相同.为简化实验步骤,节约成本,本文选择一步法合成端—OH PU.

2.2 力学性能分析

2.2.1 不同端—OH PU 添加量对 EP 拉伸性能的影响

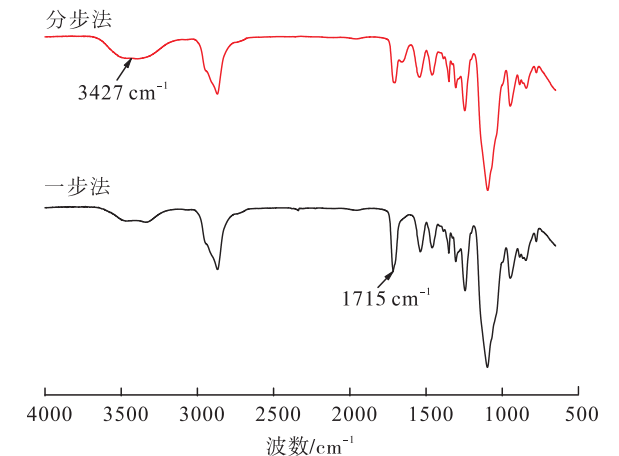


图 1 分步法和一步法合成端—OH PU 的红外光谱图

Fig. 1 Infrared spectrum of hydroxyl-terminated PU synthesized by step-by-step and one-step methods

EP 材料透明性的对比图.从图 2 可以看出,当改性 EP 材料中端—OH PU 添加量为 5 份和 10 份时,改性的 EP 材料透明性较好,说明此时 PU 相与 EP 相的相容性较好.当改性 EP 材料中端—OH PU 添加量增加至 15 份时,改性 EP 材料变成了半透明,说明此时 EP 相与 PU 相的相容性开始变差,为半相容体系;当改性 EP 材料中端—OH PU 添加量为 25 份时,变成了完全不透明的乳白色,说明 EP 相与 PU 相之间两相不相容,出现了严重的相分离现象.

图 3 为不同端—OH PU 添加量对 EP 拉伸性能的影响曲线.由图 3 可以看出,随着端—OH PU 添加量的增加,改性 EP 的拉伸强度逐渐降低,断裂伸长率呈现先增加后减小的趋势.当端—OH PU 的添加量为 15 份时,改性 EP 材料的拉伸强度为 60.8 MPa,与未改性 EP 相比,下降幅度小于 10%,断裂伸长率达到最大值 11.1%,与未改性 EP 比,提高了 0.8 倍,增韧效果显著.这是由于端—OH PU 添加到 EP 中,



图 2 不同端—OH PU 添加量时改性 EP 材料透明性对比图

Fig. 2 Effect of different additions of hydroxyl-terminated PU on the transparency of EP

相当于在 EP 基体中引入了柔性链段,使得 EP 的拉伸强度降低而断裂伸长率升高. 当端—OH PU 的添加量 ≤ 10 份时,端—OH PU 作为分散相,能够均匀地分散在 EP 基体中;当端—OH PU 添加量继续增加,即添加量为 15 份后,端—OH PU 相开始发生聚集,与 EP 相的相容性变差,相分离呈增加趋势,对 EP 的改性增韧效果降低,经端—OH PU 改性的 EP 外观由透明变为半透明直至乳白色,与断裂伸长率的变化趋势相符.

2.2.2 不同端—OH PU 添加量对 EP 拉伸剪切性能的影响

在进行拉伸剪切强度测试时,两个钢片之间的胶黏剂粘接断裂面可分为两种类型:一种是从胶体中间断裂,两个粘接面都有胶体附着;另外一种是从一端金属表面脱落,胶体自身没有发生破坏. 改性前后 EP 拉伸剪切粘接断面如图 4 所示. 由图 4 可知,试样 1 为改性 EP,其断裂面即类型一,是由于胶体与金属的粘接力大于胶体自身的强度所致,这时改性 EP 的拉伸剪切强度较大. 试样 2 为未改性 EP,其断裂面即类型二,胶体自身的强度要大于胶体与金属的粘接强度,此时 EP 的拉伸剪切强度较小.

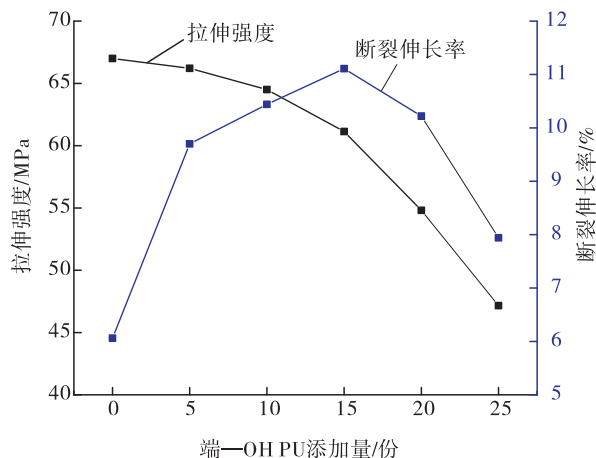


图 3 不同端—OH PU 添加量对 EP 拉伸性能的影响曲线

Fig. 3 Effect of different amounts of hydroxyl-terminated PU on the tensile properties of EP

不同端—OH PU 添加量对 EP 拉伸剪切性能的影响如图 5 所示. 由图 5 可以看出,随着端—OH PU 添加量的增加,改性 EP 的拉伸剪切强度呈现先快速上升后缓慢下降的趋势. 当端—OH PU 添加量为 15 份时,改性 EP 的拉伸剪切强度达到最高值 14.9 MPa,较未改性 EP 的拉伸剪切强度提高了约 1.3 倍. 这是由于端—OH PU 添加量越大,改性 EP 当中含有的软段越多,改变了 EP 的剪切脆性,使得 EP 在受到剪切力作用时发生韧性形变,因此改性 EP 的拉伸剪切强度较未改性 EP 的拉伸剪切强度明

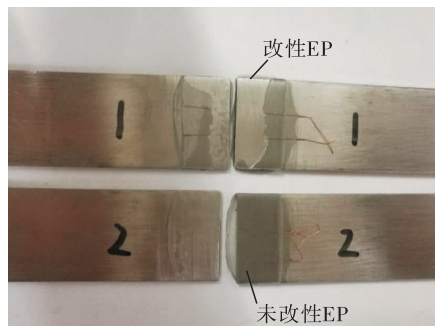


图 4 改性 EP 与未改性 EP 的拉伸剪切粘接断面图

Fig. 4 Tensile shear bond section of modified and unmodified EP

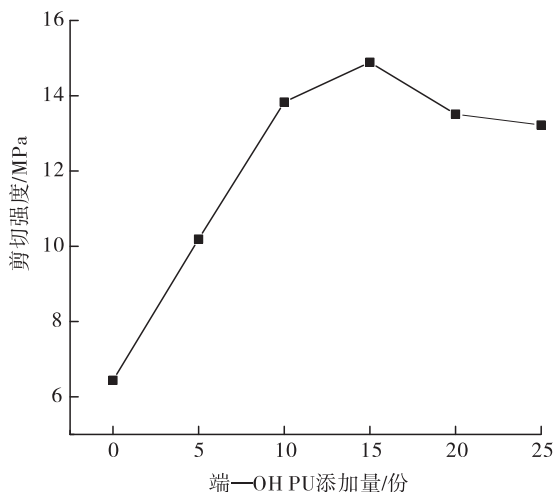


图 5 不同端—OH PU 添加量对 EP 拉伸剪切性能的影响关系曲线

Fig. 5 Effect of different amounts of hydroxyl-terminated PU on the shear properties of EP

显增强. 当端—OH PU 添加量大于 15 份时, PU 相与 EP 相的相容性变差, 两相的相容性对 EP 剪切性能的影响作用占主导地位, 大于端—OH PU 添加量对 EP 粘接性能的影响作用, 造成改性 EP 的拉伸剪切强度较弱. 不同含量端—OH PU 增韧改性的 EP 拉伸剪切强度均有较大幅度的提高, 由于 PU 成本要高于 EP, 因此端—OH PU 添加量为 10~15 份时综合效果较好.

2.2.3 不同端—OH PU 添加量对 EP 冲击性能的影响

图 6 为不同端—OH PU 添加量对 EP 冲击强度的影响曲线. 由图 6 可以看出, 随着端—OH PU 添加量的增加, 改性 EP 的冲击强度呈先增大后趋于平稳的趋势, 且较未改性 EP 的冲击强度明显增大, 当端—OH PU 添加量为 20 份时, 改性 EP 的冲击强度达到最大值 31.8 kJ/m^2 , 比未改性 EP (8.6 kJ/m^2) 增加了约 2.7 倍. 端—OH PU 作为 EP 的增韧体系, 分子链中含有醚键等柔性链段, 加入到 EP 中起到了良好的增韧效果, 但端—OH PU 添加量继续增加时, 两相逐渐出现了不相容的现象. 结合图 2 也可以看出, 当端—OH PU 添加量增加至 15 份和 20 份时, 改性 EP 的透明性开始变差, 材料

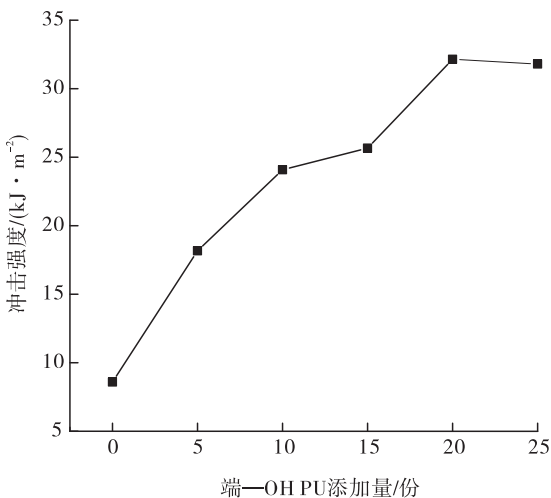


图 6 不同端—OH PU 添加量对 EP 冲击强度的影响曲线

Fig. 6 Effect of different amounts of hydroxyl-terminated PU on the impact properties of EP

由相容体系变为半相容体系, 这时端—OH PU 与 EP 产生微观相分离, 对 EP 韧性的提高有促进作用; 但当端—OH PU 添加量为 25 份时, 改性 EP 变成了不透明的乳白色, 两相相分离较严重, 也进一步削弱了改性 EP 的冲击强度, 使其冲击强度下降.

当端—OH PU 添加量为 15 份时, 增韧改性 EP 材料的冲击强度为 25.7 kJ/m^2 , 与未改性 EP 相比提高了 1.9 倍, 增韧效果显著.

2.3 不同端—OH PU 添加量对 EP 热性能的影响

图 7 为不同端—OH PU 添加量对 EP 玻璃化转变温度 (T_g) 的影响. 从图 7 可以看出, 当端—OH PU 添加量 < 15 份时, 改性 EP 的 T_g 逐渐降低, 原因是随着端—OH PU 添加量的增加, 体系中的软段含量也越多, 使得环氧分子链段运动变得更容易; 当端—OH PU 添加量 > 15 份后, PU 相与 EP 相的相容性变差, PU 相的聚集逐渐增加, 改性 EP 由初期的相容体系逐渐变为半相容体系直至变为相分离体系, 其宏观形貌表现为由透明变为半透明直至变为不透明, PU 相对 EP 相中分子链活动能力的影响减弱, 导

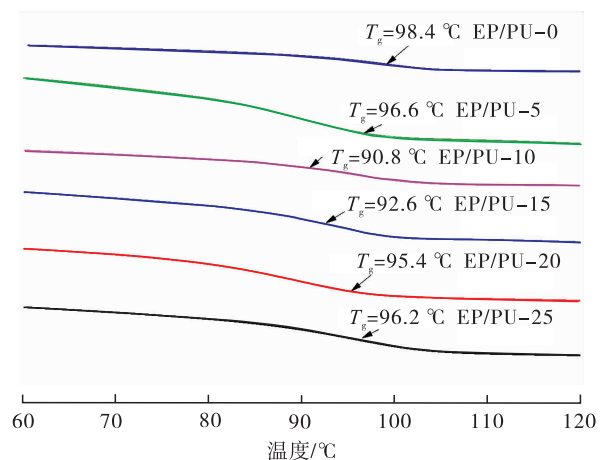


图 7 不同端—OH PU 的添加量对 EP T_g 的影响

Fig. 7 Influence of different addition of hydroxyl-terminated PU on EP T_g

致改性 EP 的 T_g 逐渐升高;当端—OH PU 增韧 EP 材料为均相和微分相体系时,端—OH PU 降低了 EP 材料的 T_g ;出现相分离后,端—OH PU 对 EP 材料 T_g 的影响减小。

3 结论

本文以 PEG-400 和 IPDI 为主要原料,采用分步法和一步法成功地合成了端—OH PU,将其用作改性增韧剂,以三乙烯四胺为固化剂,制备了系列的 EP 增韧材料,并对其力学性能和热性能进行了研究,得到如下结论。

1)两种方法合成的端—OH PU 的红外谱图形状大致相同,为简化实验步骤,节约成本,本文选择一步法合成端—OH PU。

2)当端—OH PU 中—OH 与—NCO 当量比为 6:5,端—OH PU 添加量为 15 份时,改性 EP 材料的力学性能达到最佳,断裂伸长率为 11.1%,拉伸剪切强度为 14.9 MPa,冲击强度为 25.7 kJ/m²,分别较未改性 EP 提高了 0.8 倍、1.3 倍和 1.9 倍,韧性和粘接性能都得到了明显提升。

3)随着 EP 中端—OH PU 添加量的增加,改性 EP 材料的 T_g 呈先下降后升高的趋势。

本文采用脂肪族异氰酸酯合成的端—OH PU,实现了 EP 的快速高效增韧,分子结构中避免了常用方法中苯环的存在,既提高了 EP 的耐候性又能够在室温条件下实现增韧 EP 的快速固化,为 EP 的增韧与快速固化提供了一条新途径。在本实验研究中可以发现,端—OH PU 添加量对 EP 性能的影响较大,而合成 PU 当中—OH 与—NCO 的不同当量比是影响增韧 EP 结构和性能的又一重要因素。这将是下一步重点研究的一个课题。

参考文献:

[1] 陈平,王德中. 环氧树脂及其应用[M]. 北京:

化学工业出版社,2004.

- [2] HUANG H,HAO J,ZHAO B,et al. Application of epoxy mortar in anti-erosive protection of the spillway on the Xin'anjiang hydropower station plant[J]. Energy Procedia,2017,105:1199.
- [3] 张涛,郭双. 新型 NE 环氧树脂砂浆的研制及其在水利水电工程中的应用[J]. 新型建筑材料,2011,38(11):94.
- [4] 魏涛,董建军. 环氧树脂在水工建筑物中的应用[M]. 北京:化学工业出版社,2007.
- [5] KANDARE E,KANDOLA B K,MYLER P. Evaluating the influence of varied fire-retardant surface coatings on post-heat flexural properties of glass/epoxy composites[J]. Fire Safety Journal,2013,58(3):112.
- [6] 林炎炎,王小龙,周永权,等. 纳米橡胶增韧环氧树脂的力学性能研究[J]. 塑料工业,2016,44(1):32.
- [7] MANZIONE L T,GILLHAM J K,MCPHERSON C A. Rubber-modified epoxies II: morphology and mechanical properties[J]. Journal of Applied Polymer Science,1981,26(3):907.
- [8] YAHYAIE H,EBRAHIMI M,TAHAMI H V,et al. Toughening mechanisms of rubber modified thin film epoxy resins[J]. Progress in Organic Coatings,2013,76(1):286.
- [9] HEDRICK J L,YILGOR I,JUREK M,et al. Chemical modification of matrix resin networks with engineering thermoplastics:synthesis, morphology, physical behaviour and toughening mechanisms of poly(arylene ether sulphone) modified epoxy networks[J]. Polymer,1991,32(11):2020.
- [10] VANDI L J,HOU M,VEIDT M,et al. Interface diffusion and morphology of aerospace grade epoxy co-cured with thermoplastic polymers[C]. Brisbane:International Council of the Aeronautical Sciences (ICAS),2012:1984.

- [11] BLANCO I, CICALA G, FARO C L, et al. Improvement of thermomechanical properties of a DGEBS/DDS system blended with a novel thermoplastic copolymer by realization of a semi-IPN network [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 88(13):3021.
- [12] 刘益军. 聚氨酯树脂及其应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2012.
- [13] BAKAR M, DUK R, PRZYBYLEK M, et al. Mechanical and thermal properties of epoxy resin modified with polyurethane [J]. Journal of Reinforced Plastics & Composites, 2009, 28(28):2107.
- [14] MU Z G, BAI X L, LUO Y D, et al. Study on microwave curing of polyurethane (PU)/epoxy (EP) interpenetrating networks (IPN) [J]. Applied Mechanics & Materials, 2014, 556/562:649.
- [15] SHETTY R R, RAI S K. Tensile, flexural, density and void content studies on granite powder filled hydroxyl terminated polyurethane toughened epoxy composite [J]. Journal of Reinforced Plastics & Composites, 2008, 27(15):1663.
- [16] 谢海安, 王伟. 聚氨酯改性环氧树脂的研究 [J]. 应用化工, 2007, 36(8):779.

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、博看网、超星、中国科技论文在线、中教数据库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本刊上述声明。



引用格式:谷留停,叶凤娇,彭科,等. Ti^{4+} 掺杂 Fe 位对 CuFeO_2 陶瓷材料结构和介电性能的影响[J]. 轻工学报,2019,34(2):43-49.

中图分类号:TM271 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2019.02.006

文章编号:2096-1553(2019)02-0043-07

Ti^{4+} 掺杂 Fe 位对 CuFeO_2 陶瓷材料结构和介电性能的影响

Effect of Ti^{4+} doping Fe site on the structure and dielectric properties for CuFeO_2 ceramic material

谷留停,叶凤娇,彭科,代海洋,刘德伟,陈镇平

GU Liuting, YE Fengjiao, PENG Ke, DAI Haiyang, LIU Dewei, CHEN Zhenping

郑州轻工业大学 物理与电子工程学院,河南 郑州 450001

College of Physics and Electronic Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China

关键词:

CuFeO_2 ; 陶瓷材料;
 Ti^{4+} 掺杂; 晶体结构;
微观形貌; 介电性能

Key words:

CuFeO_2 ;
ceramic material;
 Ti^{4+} doping;
crystal structure;
micromorphology;
dielectric property

摘要:以 CuO , Fe_2O_3 和 TiO_2 为主要原料,采用固相反应法制备了 $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.08$) 陶瓷系列样品,对所得样品的结构、形貌和介电性能进行了表征和分析,并利用内部阻挡层模型 (IBLC) 对样品的微观结构与介电性能的关联规律进行了物理解释. 结果表明,掺杂样品均具有单相铜铁矿结构;适量的 Ti^{4+} 掺杂能够促进铜铁矿 CuFeO_2 陶瓷样品的晶粒生长,而较大浓度的 Ti^{4+} 掺杂则会对铜铁矿 CuFeO_2 陶瓷样品的晶粒生长有明显的抑制作用,同时会破坏较为致密的晶体形貌;未掺杂及少量 Ti^{4+} 掺杂 ($x = 0.005$ 和 0.01) 样品展现出室温巨介电性能,适当掺杂 Ti^{4+} 可以有效提高体系的介电性能;IBLC 模型可以解释 Ti^{4+} 掺杂 CuFeO_2 样品的介电机理,即 CuFeO_2 陶瓷体系的微观形貌能明显影响体系的巨介电性能.

收稿日期:2018-11-29

基金项目:国家自然科学基金项目(11675149);郑州轻工业学院研究生创新基金项目(2017051)

作者简介:谷留停(1993—),男,河南省漯河市人,郑州轻工业大学硕士研究生,主要研究方向为多铁材料.

通信作者:陈镇平(1958—),女,安徽省宿州市人,郑州轻工业大学教授,主要研究方向为多铁/介电材料.

Abstract: CuO, Fe₂O₃ and TiO₂ were used as the main raw materials, and CuFe_{1-x}Ti_xO₂ (0 ≤ x ≤ 0.08) ceramic series samples were prepared by solid state reaction method. The microstructure, morphology and dielectric properties of the samples obtained were characterized and analyzed. The internal barrier model (IBLC) was used to physically interpret the correlation between the microstructure and dielectric properties of the samples. The results showed that the doped series samples had a single-phase copper iron ore structure. Appropriate amount of Ti⁴⁺ doping could promote the grain growth of CuFeO₂ ceramic samples, while the larger concentration of Ti⁴⁺ significantly inhibited the grain growth of CuFeO₂ ceramic samples, and damaged the denser crystal morphology. Undoped and a small amount of Ti⁴⁺-doped (x = 0.005 and 0.01) CuFeO₂ samples exhibited room temperature giant dielectric properties, and proper doping of Ti⁴⁺ could effectively improve the dielectric properties of the system; IBLC model could explain the intercalation of Ti⁴⁺-doped CuFeO₂ samples. The electrical mechanism, that is, the microscopic morphology of the CuFeO₂ ceramic system could significantly affect the giant dielectric properties of the system.

0 引言

铜铁矿 CuFeO₂ (CFO) 是一种 ABO₂ 铜铁矿结构的氧化物, 具有由共棱的八面体 FeO₆ 层和 Cu⁺ 层交错堆积的空间结构, 室温下属于 R-3m 空间群^[1-2], 通常被用于制作异质结二极管、气体传感器、锂电池内部材料等电子元器件^[3-4]。近年来, 随着研究者对 CFO 材料多铁性能的研究不断深入, 发现其材料内部具有多种铁性的耦合特性, 此特性使得 CFO 材料展现出许多新的功能, 极大地提高了 CFO 材料在日常生活中的应用范围, 尤其在器件小型化和电子元器件多能化方向上具有很好的应用价值, 因而受到众多铁电研究者的关注^[5-6]。然而, 介电性能作为 CFO 体系的重要特性之一却未引起业界足够的重视, 研究缺乏系统性。2014 年, L. Shi 等^[7] 研究 Ga 掺杂对 CFO 体系介电极化性能的影响, 发现适量的 Ga 掺杂提升了 CFO 体系的自发电介质极化性能。2015 年, T. Elkhoun 等^[8] 研究了 CFO 材料的介电性能与温度变化的关系, 发现: 当测试温度在奈尔温度附近时, CFO 材料的介电常数呈现出明显的上升趋势, 其原因与材料体系内氧空位有关。最近, 笔者所在课题组发现 CFO 材料在室温下也展现出良好的巨介电性能, 不仅其介电常数达到了 10⁴ 量级, 同时仅有较

低的损耗。

离子掺杂作为一种材料改性和物理机制研究的重要手段, 不仅能明显影响陶瓷材料的微观结构, 如晶体结构、微观形貌等, 并且对陶瓷样品的物理性能也有显著影响。关于材料体系中巨介电性机理研究, 宋江等^[9] 研究了典型巨介电材料 CaCu₃Ti₄O₁₂ (CCTO) 高介电常数起源的内禀机制和外禀机制, 并指出了 CCTO 巨介电常数与本征点缺陷的内在关联, 肯定了晶粒电导膜极化理论。王亚军等^[10] 比较了 CCTO 各种巨介电理论和模型, 发现内部阻挡层电容模型 (IBLC) 能够合理地解释 CCTO 的巨介电特性。基于以上研究背景和基础, 本文拟选取具有与 Fe 离子半径相近的 Ti⁴⁺ 作为掺杂元素, 制备 CuFe_{1-x}Ti_xO₂ (0 ≤ x ≤ 0.08) 系列陶瓷样品, 并对 Ti⁴⁺ 掺杂后的 CFO 陶瓷样品的晶体结构、微观形貌与介电性能进行表征和分析, 利用 IBLC 对 CFO 材料的微观形貌与介电性能的关联规律进行初步解释, 以期为 CFO 基多铁材料巨介电机理的理解提供一定的实验基础, 同时为 CFO 介电材料的应用提供理论和实践依据。

1 材料与方法

1.1 主要材料与设备

主要试剂: Fe₂O₃, CuO, TiO₂, 均为高纯试

剂,质量分数99.99%,国药集团化学试剂有限公司产;聚乙烯醇PVA(化学纯),天津市科密欧化学试剂有限公司产。

主要设备:KTL 1600 管式高温电炉,南京大学仪器厂产;D8 AdvanceX 射线衍射仪,德国Bruker公司产;Quanta 250 FEG 扫描电子显微镜,科视达(中国)有限公司产;Agilent 4294A 精密阻抗分析仪,美国Agilent科技公司产。

1.2 CuFe_{1-x}Ti_xO₂ (0 ≤ x ≤ 0.08) 陶瓷系列样品的制备

采用固相反应法制备 CuFe_{1-x}Ti_xO₂ (0 ≤ x ≤ 0.08) 陶瓷系列样品。根据化学反应方程式计算并称量所需的原料 CuO, Fe₂O₃ 和 TiO₂ 粉末。以适量的酒精为媒介在研钵中仔细研磨 4 h, 在通有流动氩气的管式炉中对样品进行预烧, 预烧温度为 950 °C, 时间为 10 h。待预烧结束后, 在预烧粉末中加入适量的聚乙烯醇(PVA)再次研磨 30 min。使用模具将粉体在压片机下压制成直径 12 mm, 厚度 1.3 mm 的块体样品。最后, 将压制的块体样品放置在通有氩气的管式炉中进行烧结, 烧结温度为 1100 °C, 烧结时间为 12 h, 室温冷却后得块体陶瓷样品。选取成型较好的块体陶瓷样品, 用砂纸进行打磨, 涂抹银浆, 测试样品的介电性能。

1.3 测试方法

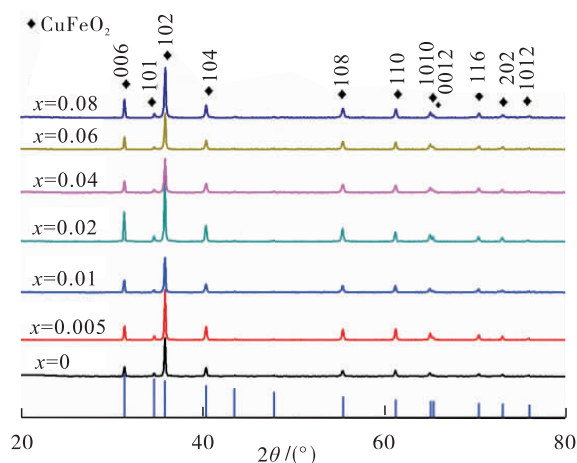
利用 X 射线衍射仪对样品的微观结构进行表征与分析: 以 Cu - Kα 射线为辐射源, 衍射角度 20° ~ 80°; 用扫描电子显微镜对样品的微观形貌进行分析: 放大倍数为 5000 倍; 利用精密阻抗分析仪对涂覆银浆的样品进行介电常数和介电损耗性能测试: 偏压 100 mV, 频率范围 40 Hz ~ 10 MHz。

2 结果与讨论

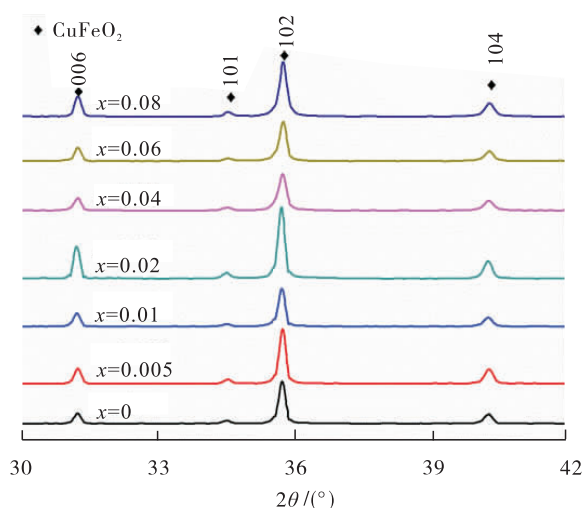
2.1 CuFe_{1-x}Ti_xO₂ 陶瓷样品的结构表征与分析

图 1 为 CuFe_{1-x}Ti_xO₂ (0 ≤ x ≤ 0.08) 陶瓷样

品的 XRD 谱图。从图 1a) 可以看出, 与 CFO 陶瓷氧化物的标准 PDF 卡片 (No. 39—0246) 衍射峰的位置相比, 不同掺杂浓度下制备的样品其衍射峰的位置均与标准衍射峰的位置相吻合, 并且在本实验选取的掺杂浓度范围内, 所有掺杂样品的 XRD 图谱中均没有观察到杂相, 说明掺杂样品都具有 CFO 氧化物结构的单一相。图 1b) 给出了主衍射峰 (006), (101), (102), (104) 的放大图谱, 由图 1b) 可以看出, 主衍射峰的位置基本没有发生变化, 表明各掺杂体系



a) 实验样品的XRD谱图



b) 主衍射峰放大谱图

图 1 CuFe_{1-x}Ti_xO₂ (0 ≤ x ≤ 0.08)

陶瓷样品的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of CuFe_{1-x}Ti_xO₂

(0 ≤ x ≤ 0.08) ceramic samples

的晶胞常数基本没有变化. 利用 Powder-X 计算晶胞参数, 其结果如表 1 所示. 由表 1 可知, 晶胞参数变化很小, 其主要原因可能是 Ti^{4+} 掺杂量较小, 且 Fe^{3+} 离子半径与 Ti^{4+} 相近. 根据实验所测的 XRD 数据, 结合谢乐公式计算样品的平均晶粒尺寸, 与未掺杂样品相比, $x = 0.005$ 和 $x = 0.01$ 的样品展现出较大的晶粒尺寸, 且随着掺杂浓度的增加 ($x \geq 0.02$), 样品的晶粒尺寸有所减小.

2.2 $CuFe_{1-x}Ti_xO_2$ 陶瓷样品的形貌分析

图 2 为 $CuFe_{1-x}Ti_xO_2$ ($0 \leq x \leq 0.08$) 样品的 SEM 图片. 由图 2 可知, 所有样品的表面均存在一定量的孔洞, 这是由烧结过程中气体的释放造成的. 对于 CFO 样品 (见图 2a)), 其晶粒大小不均匀, 晶粒形状不规整, 晶界不清晰, 且有气孔. 对比图 2e) — f) 可以发现, 不同 Ti^{4+} 掺杂浓度对 CFO 样品的形貌影响不同. 与未掺杂样品的形貌相比, $x = 0.005$ 样品的晶体表面结构致密, 有大块晶粒出现, 且平均晶粒尺寸明显增大. $x = 0.01$ 的样品晶粒规则且明显, 晶界清晰, 气孔明显减少. 对比较大的掺杂样品的晶体

形貌发现, 掺杂浓度越大, 样品的晶粒尺寸生长受到的抑制越明显. $x = 0.02$ 样品中一些较大晶粒表面出现分层现象, 样品的晶粒尺寸有所缩小, 晶界明显. $x = 0.04$ 样品中一些晶粒表现出粘连现象, 晶界不清晰, 小尺寸晶粒增多, 且表面有较大的孔洞出现. 随着掺杂浓度的增加 ($x = 0.06$), 晶粒上出现较多孔洞, 晶粒粘连现象加重. 当掺杂浓度最大时 ($x = 0.08$), 晶粒上孔洞数量进一步增加, 同时有较大的气孔出现, 晶体密实性较差, 晶粒尺寸明显减小. 上述分析

表 1 $CuFe_{1-x}Ti_xO_2$ ($0 \leq x \leq 0.08$) 陶瓷样品的晶胞参数结果

Table 1 The unit cell parameters by Powder-X and the grain of $CuFe_{1-x}Ti_xO_2$ ($0 \leq x \leq 0.08$) ceramic samples

x 取值	$a/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	D/nm
0	3.034 (4)	17.167 (3)	71.109 (8)
0.005	3.033 (9)	17.166 (8)	94.991 (3)
0.01	3.034 (0)	17.167 (1)	72.837 (1)
0.02	3.034 (5)	17.167 (5)	65.447 (6)
0.04	3.034 (1)	17.166 (6)	65.488 (4)
0.06	3.034 (3)	17.166 (9)	64.123 (3)
0.08	3.034 (6)	17.167 (1)	55.815 (3)

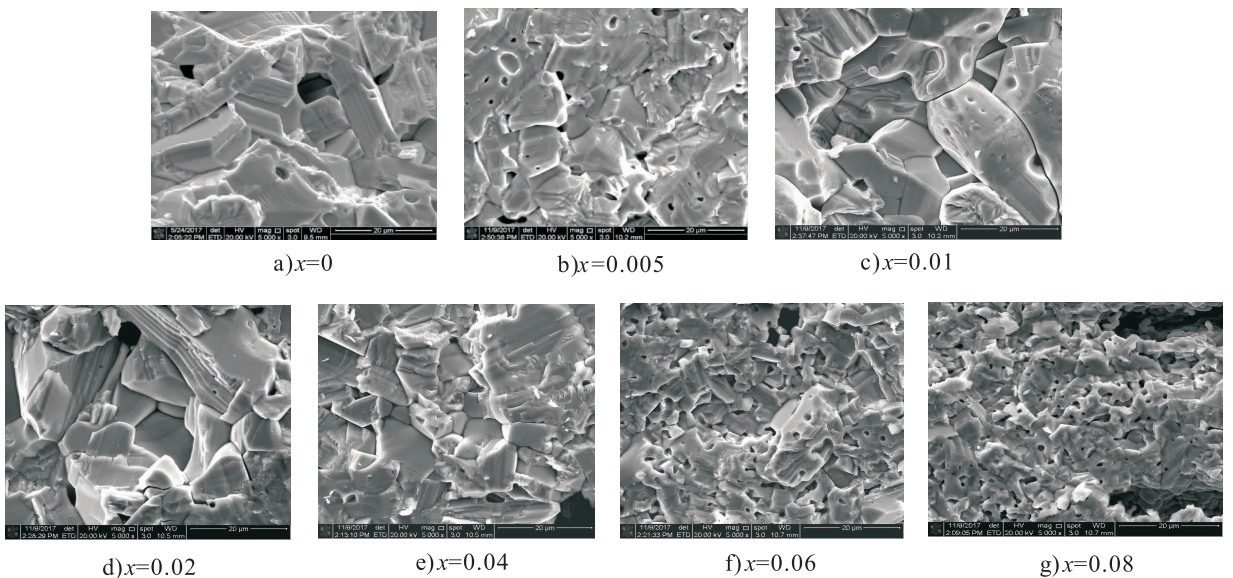


图 2 $CuFe_{1-x}Ti_xO_2$ ($0 \leq x \leq 0.08$) 陶瓷样品的断面 SEM 图片

Fig. 2 SEM images of $CuFe_{1-x}Ti_xO_2$ ($0 \leq x \leq 0.08$) ceramic samples

结果与XRD分析结果吻合,表明Ti⁴⁺掺杂浓度对体系的微观形貌有明显的影响:适量的Ti⁴⁺掺杂能够促进CFO样品的晶粒生长,而较大浓度的Ti⁴⁺掺杂则会对CFO样品的晶粒生长有明显的抑制作用,同时会破坏较为致密的晶体形貌.

2.3 CuFe_{1-x}Ti_xO₂陶瓷样品的介电性能

图3为CuFe_{1-x}Ti_xO₂ (0 ≤ x ≤ 0.08)陶瓷样品的介电性能与频率变化的关系曲线.从图3可以看出,当频率小于7 MHz时,未掺杂CFO样品的介电常数达到了2.0 × 10⁴,表明其具有巨介电性,且随频率的增加,其介电常数仅出现很小的波动;当频率大于7 MHz时,未掺杂CFO样品的介电常数随频率的增加而明显降低,其频率稳定性变差,其原因是CFO样品内部对电极化有贡献的偶极振动在较高频率时受到抑制.当频率达到测试频率最大值(10 MHz)时,CFO样品的介电常数仍然保持在10⁴量级,显示出巨介电性.对比发现,当Ti⁴⁺掺杂量较少(x = 0.005, 0.01)时,明显改善并提高了掺杂体系的介电性能,其介电常数分别达3.7 × 10⁴和2.5 × 10⁴,并且在整个实验测试的频率范围内,介电常数随频率变化仅出现较小的波动,具有较好的介电稳定性.然而,进一步提高

Ti⁴⁺掺杂浓度,体系的介电性能受到抑制.掺杂浓度x = 0.02 ~ 0.06样品的相对介电常数明显降低,但尚保持其巨介电性(≈ 2 × 10³).当Ti⁴⁺掺杂浓度增加到最大(x = 0.08)时,样品的巨介电性消失,其介电常数在60左右.从图3b)可以看出,未掺杂样品在测试频率为100 Hz ~ 7 MHz范围内时仅有较小的介电损耗(0.2 ~ 0.5).继续增加频率(> 7 MHz),掺杂样品的介电损耗急剧增加且频率稳定性变差.对于少量的Ti⁴⁺掺杂(x = 0.005, 0.01)样品,在整个实验测试的频率范围内样品均保持较小的损耗(≈ 0.25),可见适量的Ti⁴⁺掺杂可能有效降低掺杂体系的介电损耗.然而,当x = 0.02, 0.04, 0.06时,样品的介电损耗值明显增加(0.75 ~ 1.5),且掺杂体系的介电损耗随着频率的增加而略有增大.在最大掺杂浓度(x = 0.08)时,样品的介电损耗在整个实验测试频率范围内有较大的损耗值(> 1.0).对比以上对CFO材料的介电性能的分析发现,不同Ti⁴⁺掺杂浓度对体系介电性能影响不同,其中小掺杂浓度(x = 0.005, 0.01)样品均展现出比较大掺杂浓度(x > 0.01)样品高的介电常数和低的介电损耗,同时其介电性能受频率增加的影响较小,性能比较稳定,具有良好的介电性能,说明

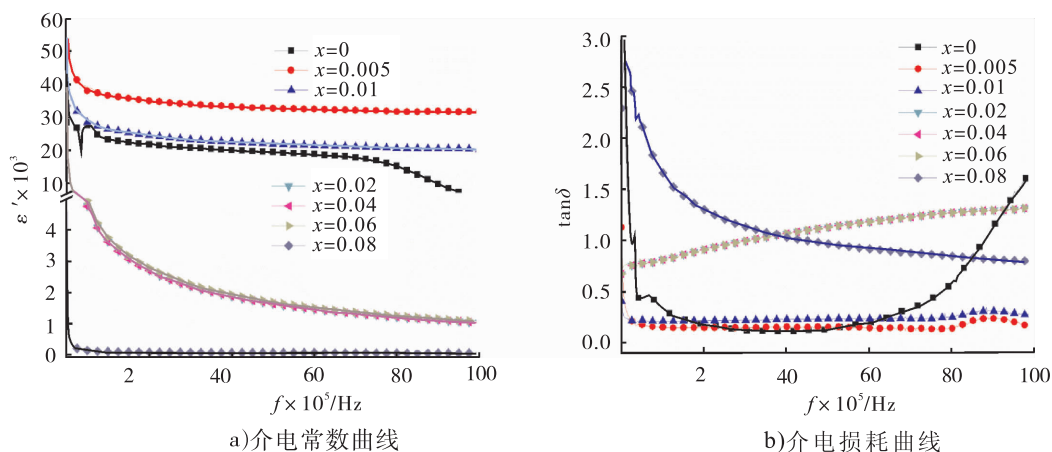


图3 CuFe_{1-x}Ti_xO₂ (0 ≤ x ≤ 0.08)陶瓷样品的介电性能与频率变化的关系曲线

Fig. 3 The dependence of dielectric properties on frequency of CuFe_{1-x}Ti_xO₂ (0 ≤ x ≤ 0.08) ceramic samples

适当掺杂 Ti^{4+} 可以有效提高体系的介电性能.

2.4 $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ 陶瓷样品的微观结构与介电性能的关联规律

目前,鲜有对 CFO 体系介电性能机理研究的报道.在巨介电机理研究方面,IBLC 模型成功地解释了典型巨介电材料 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 的介电机理.本课题组曾利用 IBLC 模型合理地解释了成型压力对 CFO 陶瓷体系的微观形貌和巨介电性之间的关联机制^[11].根据 IBLC 模型,多晶陶瓷的晶粒和晶界可以看作是电阻和电容串并联的等价电路^[10],如图 4 所示(R_g 代表晶粒电阻, R_{gb} 代表晶界电阻, C_g 代表晶粒电容, C_{gb} 代表晶界电容^[12-13]).材料体系内部具有良好导电性的晶粒被高电阻的晶界阻隔开,晶粒和晶界的尺寸、特性能明显影响体系的介电性能.

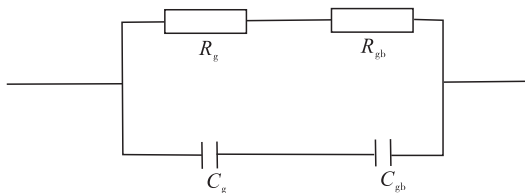


图 4 晶粒和晶界性质的等价电路

Fig. 4 The equivalent circuit of grain and grain boundary properties

根据 IBLC 模型,有效介电常数和介电损耗与微观形貌有如下关系^[14-15]:

$$\varepsilon_{\text{eff}} = \varepsilon_{\text{gb}} A / d \quad (1)$$

$$\tan \delta \approx \frac{1}{w R_{\text{gb}} C_p(\varepsilon)} \quad (2)$$

式中, ε_{gb} 表示相对介电常数, A 表示晶粒尺寸, d 表示晶界层厚度, w 表示角频率, R_{gb} 表示晶界电阻, $C_p(\varepsilon)$ 表示与有效介电常数成正比的电容.相对而言,样品的晶界厚度 d 变化较小,因此样品的晶界层电阻和厚度变化可以忽略不计.考察有效介电常数 ε_{eff} 和介电损耗与微观形貌的关系可知,样品的介电常数、介电损耗与晶粒尺寸密切相关.由图 3a)可知,与未掺杂样品

相比,小掺杂量($x = 0.005, 0.01$)的样品展现出较大的有效介电常数,由公式①可知,这是由于材料晶粒尺寸增大所致,结构和形貌分析结果也证实了上述现象.而对于掺杂浓度较高($x = 0.02 \sim 0.08$)的样品,其有效介电常数的大小与 XRD 和 SEM 所展示相应样品的晶粒尺寸对应关系也与公式①相吻合,即掺杂体系的晶粒尺寸越大,其介电常数越大.特别是 $x = 0.08$ 样品,该样品未展现出巨介电性.分析认为,过量掺杂抑制了晶粒的生长,使得晶粒碎化,晶界无规则,因而破坏了体系内的介电电极化的结构.根据公式②可知,对于样品的介电损耗,有效介电常数越大,其损耗越小.对比图 3 a)和图 3b)可知,小掺杂量($x = 0.005, 0.01$)样品的有效介电常数较大,因而展现出较小的介电损耗,随着掺杂量的增加,掺杂样品有效介电常数变小,其损耗也相应增加,这些结果与公式②结果相吻合.实验结果表明,不同 Ti^{4+} 掺杂浓度对 CFO 样品的介电性能影响不同,且其微观结构和介电性能的关联规律可以用 IBLC 来解释,CFO 体系的微观形貌能明显影响体系的巨介电性能.

3 结论

本文采用传统固相反应法,成功制备了不同掺杂浓度的 $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.08$) 陶瓷系列样品,并对其微观结构与介电性能的关联规律进行了考察,得到如下结论.

1) 制备的 $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.08$) 样品均为单相铜铁矿六方晶格结构.

2) 不同掺杂浓度的铜铁矿样品的微观形貌有较大差异,样品形貌受 Ti^{4+} 掺杂浓度影响较大,当掺杂浓度较小($x = 0.005, 0.01$)时,样品的晶粒尺寸较未掺杂样品有所增加,且结构致密,晶体形貌较好;随着掺杂浓度的增大($x = 0.02 \sim 0.06$),晶粒与未掺杂样品相比,明

显减小,且有较大孔洞出现;当掺杂浓度很大($x=0.08$)时,晶粒上出现较多孔洞,晶体密实性变差,呈现出多孔微观结构。

3)当掺杂浓度较小($x=0.005, 0.01$)时,样品在整个实验测试频率范围内具有较高的介电常数和较低的介电损耗,同时其介电性能随频率变化较小,具有较好的频率稳定性.可以利用 IBLC 模型解释 Ti⁴⁺掺杂 CFO 样品的介电机理,即 CFO 体系的微观形貌能明显影响体系的巨介电性能。

本文实验结果可以为 CFO 材料的巨介电机理研究提供一定的实验基础材料和理论依据。

参考文献:

- [1] WANG K F, LIU J M, REN Z F. Multiferroicity: the coupling between magnetic and polarization orders [J]. *Advances in Physics*, 2009, 58(4):321.
- [2] KUNDYS B, MAIGNAN A, PELLOQUIN D, et al. Magnetoelectric interactions in polycrystalline multiferroic antiferromagnets CuFe_{1-x}Rh_xO₂ ($x=0.00$ and $x=0.05$) [J]. *Solid State Sciences*, 2009, 11(5):1035.
- [3] GAEDDANG T, WONGCHAROEN N. Electrical conduction mechanisms in *n*-CdS/*p*-CuFeO₂ heterojunction diode [J]. *Advanced Materials Research*, 2014, 931/932:122.
- [4] DONG Y C, CAO C W, CHUI Y S, et al. Facile hydrothermal synthesis of CuFeO₂ hexagonal platelets/rings and graphene composites as anode material for lithium ion batteries [J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(70):10151.
- [5] MITSUDA S, MASE M, PROKES K, et al. Field-induced magnetic phase transitions in a triangular lattice antiferromagnet CuFeO₂ up to 14.5 T [J]. *Journal of the Physical Society of Japan*, 2000, 69(11):3513.
- [6] SEKI S, YAMASAKI Y, SHIOMI Y, et al. Impurity-doping-induced ferroelectricity in the frustrated antiferromagnet CuFeO₂ [J]. *Physical Review B*, 2007, 75(10):100403.
- [7] SHI L, XIA Z, WEI M, et al. The enhanced spontaneous dielectric polarization in Ga doped CuFeO₂ [J]. *Journal of Applied Physics*, 2014, 116(17):173907.
- [8] ELKHOUN T, AMAMI M, HLIL E K, et al. Effect of spin dilution on the magnetic state of delafossite CuFeO₂ with an $S=5/2$ antiferromagnetic triangular sublattice [J]. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 2015, 28(5):1439.
- [9] 宋江, 成鹏飞, 王秋萍, 等. 巨介电常数陶瓷 CaCu₃Ti₄O₁₂ 的研究进展 [J]. *材料导报*, 2016, 30(10):89.
- [10] 王亚军, 王芳芳, 冯长根, 等. 巨介电 CCTO 及 CCTO/聚合物研究 [J]. *化学进展*, 2013, 25(11):1981.
- [11] 谢新宇, 代海洋, 陈镇平, 等. 成型压力对 CuFeO₂ 陶瓷材料结构和介电性能的影响 [J]. *电子元件与材料*, 2017, 36(12):16.
- [12] LI T, CHEN J, LIU D W, et al. Effect of NiO-doping on the microstructure and the dielectric properties of CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics [J]. *Ceramics International*, 2014, 40(7):9061.
- [13] CHENG H, XIAO J, GAO P, et al. Low and microwave frequency dielectric properties studies on the CaCu_{3-x}Zn_xTi₄O₁₂ ceramics [J]. *Piezoelectrics and Acoustooptics*, 2016, 38(6):956.
- [14] FANG T T, LIU C P. Evidence of the internal domains for inducing the anomalously high dielectric constant of CaCu₃Ti₄O₁₂ [J]. *Chemistry of Materials*, 2005, 17(20):5167.
- [15] YAN Y, JIN L, FENG L, et al. Decrease of dielectric loss in giant dielectric constant CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics by adding CaTiO₃ [J]. *Materials Science Engineering B*, 2006, 130(1/3):146.



引用格式: 巩合春, 赵洪涛, 任广义, 等. Ce 掺杂 ZnO 螺丝刀状纳米材料的制备及其光学特性研究[J]. 轻工学报, 2019, 34(2): 50 - 55.

中图分类号: O469 文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.2096-1553.2019.02.007

文章编号: 2096-1553(2019)02-0050-06

Ce 掺杂 ZnO 螺丝刀状纳米材料的制备及其光学特性研究

Preparation and optical properties of Ce-doped ZnO screwdriver nanomaterial

巩合春¹, 赵洪涛¹, 任广义¹, 代海洋²

GONG Hechun¹, ZHAO Hongtao¹, REN Guangyi¹, DAI Haiyang²

1. 国家电光源产品质量监督检验中心(河南), 河南 濮阳 457000;

2. 郑州轻工业大学 物理与电子工程学院, 河南 郑州 450001

1. National Lighting Product Test Center(He'nan), Puyang 457000, China;

2. College of Physics and Electronic Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China

关键词:

Ce 掺杂; ZnO 纳米材料; 光学特性; 纳米器件组装

Key words:

Ce-doped; ZnO nanomaterial; optical property; nanodevice assembly

摘要:采用溶胶-凝胶和化学气相沉积相结合的方法, 制备一种 Ce 掺杂 ZnO 纳米材料, 对其结构、形貌、能带结构和发光特性等进行分析, 结果表明: 该纳米材料形状类似螺丝刀, 由六方微米基底和纳米棒顶两部分组成, 具有很好的单晶结构; 其制备过程符合 VLS 生长机制, 且 Zn 和 Ce 蒸气浓度对各个晶面的生长速度有非常大的影响; 与纯 ZnO 纳米材料相比, 该纳米材料中的 Zn 2p_{3/2} 峰向低能级转移, 而 O1s 峰向高能级转移, Ce 的掺杂影响了 ZnO 的电子结构和带隙结构; 其紫外发射峰强度降低并伴有红移, 且绿光发射强度得到提高. 该方法制备的纳米材料, 在组装纳米器件方面有很好的应用前景.

收稿日期: 2018-09-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(11405148); 河南省质量技术监督局科技项目(2017ZJ015)

作者简介: 巩合春(1979—), 男, 河南省驻马店市人, 国家电光源产品质量监督检验中心高级工程师, 硕士, 主要研究方向为功能材料的制备及其光电性能.

通信作者: 代海洋(1982—), 男, 河南省睢县人, 郑州轻工业大学副教授, 博士, 主要研究方向为功能陶瓷材料.

Abstract: A Ce-doped ZnO nanomaterial was prepared by a simple method of sol-gel and chemical vapor deposition. The structure, morphology, band structure and luminescence properties of the ZnO nanomaterials were analyzed. The results showed that the nanomaterial was similar to a screwdriver, and consisted of a hexagonal micron substrate and a nanorod top. It had a good single crystal structure; its preparation process conformed to the VLS growth mechanism, and the vapor concentrations of Zn and Ce had a very large influence on the growth rate of each crystal face; Compared with ZnO nanomaterials, the Zn 2p_{3/2} peak in the nanomaterials shifted to a lower energy level, while the O1s peak shifted to a higher energy level. The doping of Ce affected the electronic structure and band gap structure of ZnO; its UV emission peak was reduced and accompanied by red shift, and the intensity of green light emission was improved. The nanomaterial prepared has a good application prospect in assembling nanodevices.

0 前言

纳米材料由于具有独特的物理化学性能,被广泛应用于光电器件、传感器、催化剂和复合材料等方面. II—VI族直接带隙宽禁带半导体氧化物 ZnO 具有较高的化学稳定性,其禁带宽度为 3.37 eV,激子结合能为 0.06 eV,可以用作可见光和紫外光发射材料. 因此,ZnO 纳米材料的制备及其物理化学特性的研究,引起了众多学者的关注. 目前,制备 ZnO 纳米材料的方法有很多,常见的方法有化学气相沉积法、金属有机化学气相沉积法、脉冲激光沉积法、溶胶-凝胶模板法和湿化学法等^[1],包括纳米线、纳米棒、纳米带、纳米管等在内的多种类型的 ZnO 纳米材料已被成功地制备出来^[2-4],并组装成多种纳米器件^[5-7]. 为了进一步改善 ZnO 纳米材料的光电磁性能,扩大其应用范围,许多研究者通过元素掺杂的方法对其进行改性,制备准一维 ZnO 纳米材料,如 Co^[8],Li^[9],Mn^[10],Ni^[11]等.

由于受尺寸的影响,纳米器件的组装往往比较困难,不易操作. 因此,寻求一种易组装的纳米材料结构变得非常重要. 而目前的大部分研究局限于制备纳米棒、纳米线、纳米带等简单结构,也未见关于 Ce 掺杂 ZnO 纳米材料制备方面的报道. 鉴于此,本文拟采用简单的溶胶-凝胶和化学气相沉积相结合的方法,制备一种

螺丝刀状的 Ce 掺杂 ZnO 纳米材料,并对其光学特性进行研究,以使纳米器件组装更加简单,便于操作.

1 材料与方法

1.1 主要试剂与仪器

主要试剂:Zn(NO₃)₂·6H₂O,乙二醇,柠檬酸,天津市科密欧化学试剂开发中心提供;Ce(NO₃)₃·6H₂O,天津市巴斯夫化工有限公司产;无水乙醇,安徽安特生物化学有限公司产. 以上试剂均为分析纯;去离子水,国家电光源产品质量监督检验中心制.

主要仪器设备:X'Pert Pro 型全自动 XRD 衍射仪,荷兰 PANalytical 公司产;JSM-5600LV 型扫描电子显微镜(SEM),JEM-100CX-II 型透射电子显微镜(TEM),日本电子株式会社产;SPEX F212 荧光光谱仪,美国 SPEX 公司产;AXIS ULTRA 光电子能谱仪,英国 KRATOS ANALYTICAL 公司产;SKGL-1200 管式炉,上海宜丰电炉厂产.

1.2 样品的制备

首先,称量一定量的 Ce(NO₃)₃·6H₂O 和 Zn(NO₃)₂·6H₂O 混合物(物质的量比为 $n(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) : n(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 1 : 20$)溶解于三次去离子水中,然后加入适量的柠檬酸和乙二醇,在 80 °C 下加热搅拌 1 h,形成透明的溶胶. 升高温度至 150 °C,持续加热

5 h 至形成凝胶. 最后, 将得到的凝胶在 400 °C 下加热 1 h, 得到黑色固体状的前驱体, 将其取出研磨, 得到含有 C-Zn-O-Ce 的复合前驱体粉末.

取适量上述复合前驱体粉末作为蒸发源放入陶瓷舟中, 导入水平管式炉加热区, 同时将清洗干净的单晶硅基片作为衬底放在陶瓷舟下方 2~6 cm 处. 然后将水平管式炉炉温迅速升至 900 °C, 用 N₂ 作为承担运输功能的气体. 整个过程持续 1 h 后停止加热, 待其自行冷却到室温, 取出基片, 在硅片上长出的物质, 即为实验制备的样品.

1.3 测试方法

采用全自动 XRD 衍射仪对样品进行物相分析: 功率 1600 W, 扫描波长 0.154 06 nm, 利用该仪器自带的谢乐公式应用程序 ($K = 0.9$) 计算晶格常数; 用扫描电子显微镜 (SEM) (加速电压 20 kV) 和透射电子显微镜 (TEM) (加速电压 100 kV, 晶格分辨率 0.14 nm) 观察样品的形貌; 用荧光光谱仪对样品的荧光性能进行测试: 激发源氙灯, 激发波长 330 nm; 用光电子能谱仪上分析样品中 Zn 和 O 的价态: 采用 Al 靶单色 X 射线源, 功率 150 W, 通过能量 40 eV, 电荷中和枪打开, 将所得到的 XPS 图谱用 C1s (284.8 eV) 进行谱线能量校正.

2 结果与讨论

2.1 样品结构与形貌分析

图 1 为纯 ZnO 样品和 Ce 掺杂 ZnO 螺丝刀状纳米材料样品的 XRD 谱图(插入图为(002)峰的放大图). 由图 1 可以看出, 两个样品的出峰位置基本一致, 但纯 ZnO 的各个峰强度要比 Ce 掺杂 ZnO 螺丝刀状纳米材料样品的强度高, 表明后者比较纯净, 没有其他的杂质伴随生成, 但是其晶体结构中存在较多缺陷. 由(002)峰的放大图可以看出, Ce 掺杂 ZnO 螺丝刀状纳米

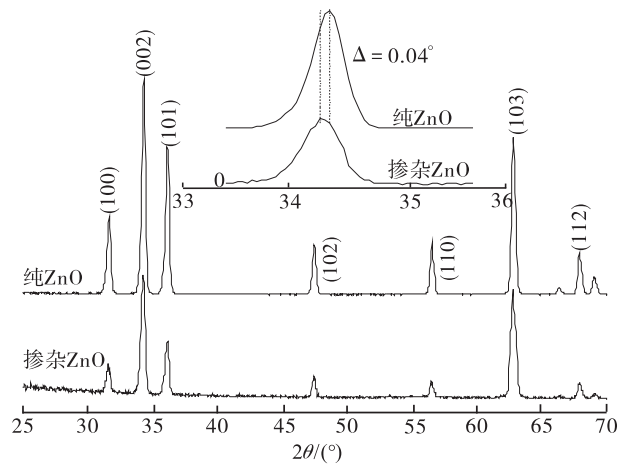


图 1 样品的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD pattern of the samples

材料样品的峰位置向低角度移动了 0.04°, 这表明该样品的晶面间距发生了变化, 这是由于 Ce³⁺ 取代了 Zn²⁺ 晶格的位置, 而 Ce³⁺ 半径又大于 Zn²⁺ 半径, 这与之前的研究报道^[12] 是一致的.

图 2 为 Ce 掺杂 ZnO 螺丝刀状纳米材料样品的形貌结构图, 其中图 a)~c) 为样品不同放大倍数的 SEM 图像, d) 为样品的 EDS 谱图, e) 为样品顶部纳米棒的 HRTEM 图, f) 为与 e) 图对应的选区电子衍射图. 由图 2 a)~c) 可以看出, 硅基底上长满了致密的样品, 样品的形状非常类似螺丝刀, 底部六方棱柱像螺丝刀的手柄, 手柄部分的长度大约为 5 μm, 棱柱边长大约为 1.5 μm, 顶部纳米棒像螺丝刀的刀口, 长度约 2 μm, 直径约 200 nm. 样品的外观和尺寸高度一致, 表面光滑, 连接处没有锥形过渡, 形成一种从纳米到微米的直接转换结构. 由图 2d) 可以看出, 样品主要由 Zn 和 O 两种元素构成, 含有非常少的 Ce 元素, 说明 Ce 元素已经成功掺杂进 ZnO 中, 这与 XRD 的结果是一致的. 由图 2e) 可以看出, 纳米结构结晶良好, 沿着 [001] 方向生长, 结合图 2f), 证明该纳米材料具有很好的单晶结构.

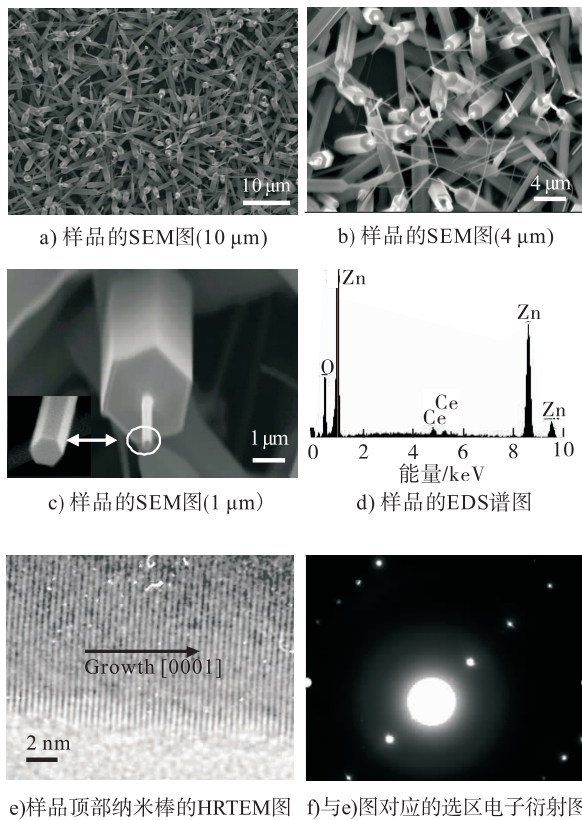


图2 Ce掺杂ZnO螺丝刀状纳米材料样品的形貌结构图

Fig.2 Morphology and structure diagram of Ce-doped ZnO screwdriver-like nanomaterial samples

2.2 生长机理分析

结合图2,笔者模拟了Ce掺杂ZnO螺丝刀状纳米材料的生长机理,如图3所示.图4为纯ZnO样品的TEM图.由图4可以看出,掺杂Ce前,样品基底表面被大量的纳米颗粒和不规则的纳米棒覆盖,没有螺丝刀状纳米结构生成,掺杂Ce后,样品由6个等同的 $\{10\bar{1}0\}$ 面围成,沿着 $[0001]$ 方向生长.通过分析可知,样品的生长过程大致如下:陶瓷舟内含有C-Zn-O-Ce的复合前驱体,在高温条件下,被C还原为金属单质Zn和Ce,高温使Zn和Ce金属变为蒸气(见图3a),在 N_2 输运气体的作用下,蒸气被运输到陶瓷舟下方的硅基底上(见图3b),由于硅基底在低温区,金属蒸气遇冷形成的小液

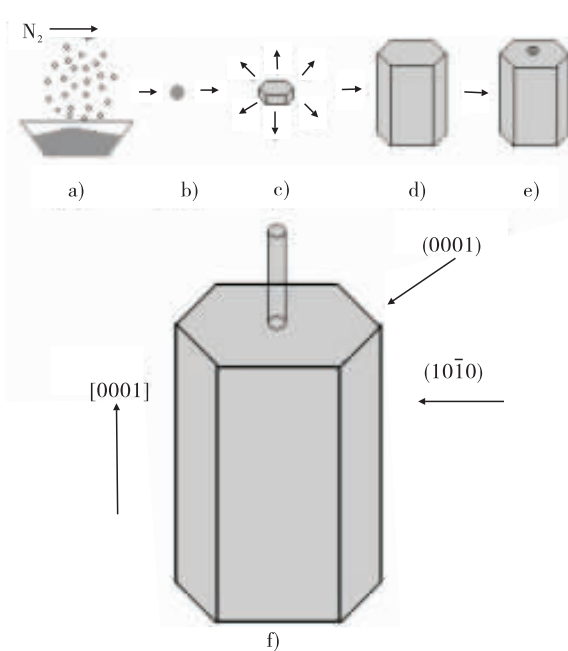


图3 Ce掺杂ZnO螺丝刀状纳米材料生长的模拟图像

Fig.3 Simulation image of growth of Ce-doped ZnO screwdriver-like nanomaterial

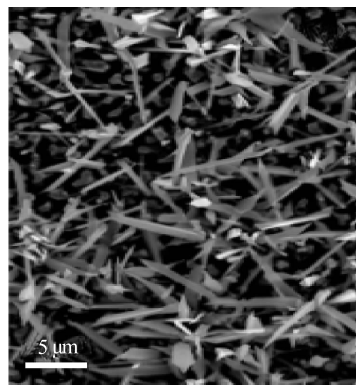


图4 纯ZnO纳米材料的TEM图

Fig.4 TEM image of the pure ZnO nanomaterial

滴会沉积在硅基底上,金属小液滴与 O_2 反应生成ZnO(见图3c);由于反应初始阶段Zn和Ce浓度比较大,沿 $[0001]$ 方向和垂直6个 $\{10\bar{1}0\}$ 等效面方向的生长都非常快,迅速生成底部六方手柄(见图3d);随着反应的进行,石英管内的前驱体逐渐减少,Zn和Ce蒸气浓度逐渐降低,当降低到某一极限值时,垂直6个

{1010}等效面的方向停止生长(见图 3e)),但是沿着[0001]方向继续生长,最终长出螺丝刀状的结构(见图 3f)).由此可知,该样品的制备过程符合 VLS 生长机制,并且 Zn 和 Ce 蒸气浓度对各个晶面的生长速度有非常大的影响.

2.3 能带结构与发光特性分析

图 5 为样品的 XPS 谱.由图 5 可以看出,与纯 ZnO 纳米材料相比,Ce 掺杂 ZnO 螺丝刀状纳米材料中的 Zn 2p_{3/2}峰向低能级转移,而 O1s 峰向高能级转移,这些转移可能是由 Ce 和 Zn 的泡利电负性不同而引起的(Ce 电负性 1.12 和 Zn 电负性 1.65),Ce 能从 Zn 中得到电子,所以 Zn 的电子屏蔽效应会降低.这也证明了 Ce 在 ZnO 纳米结构中是以掺杂态存在的,这与 XRD,EDS,SAED 和 HRTEM 的结果是一致的,也暗示着 Ce 掺杂影响了 ZnO 的电子结构和带

隙结构,与早先的报道一致^[12].

图 6 为样品的原子荧光光谱图.由图 6 可以看出,光谱图由两部分组成,一部分在紫外区,另一部分在可见区.相比于纯 ZnO 纳米材料,Ce 掺杂 ZnO 螺丝刀状纳米材料的紫外发射峰强度降低并伴有红移.紫外发光来源于激子的复合辐射,对应于 ZnO 的近带边发光;而绿光发射可能是由一些晶格结构缺陷引起的辐射重组,如 O 空位、Zn 空位、O 间隙、Zn 间隙、反位缺陷等.在本实验中,由于采用 N₂ 作为输运气体,反应腔内的 O₂ 比较少,所以存在比较多的 O 缺陷,并且随着反应温度的升高,反应腔内的 O₂ 浓度会更低,因此制备的 Ce 掺杂 ZnO 螺丝刀状纳米材料的绿光发射应该是由 O 缺陷引起的.另外,绿光增强还有可能由于 Ce 掺杂进 ZnO 引起新的缺陷,如 Ce 空位.

4 结论

本文通过简单的溶胶-凝胶和化学气相沉积相结合的方法,成功地制备了 Ce 掺杂 ZnO 螺丝刀状纳米材料,结构和形貌表征确认了这种新颖的纳米结构由六方微米基底和纳米棒顶两部分组成,具有很好的单晶结构.通过模拟该样品的生长机理,推断出其制备过程符合 VLS 生长机制,且 Zn 和 Ce 蒸气浓度对各个晶面的生

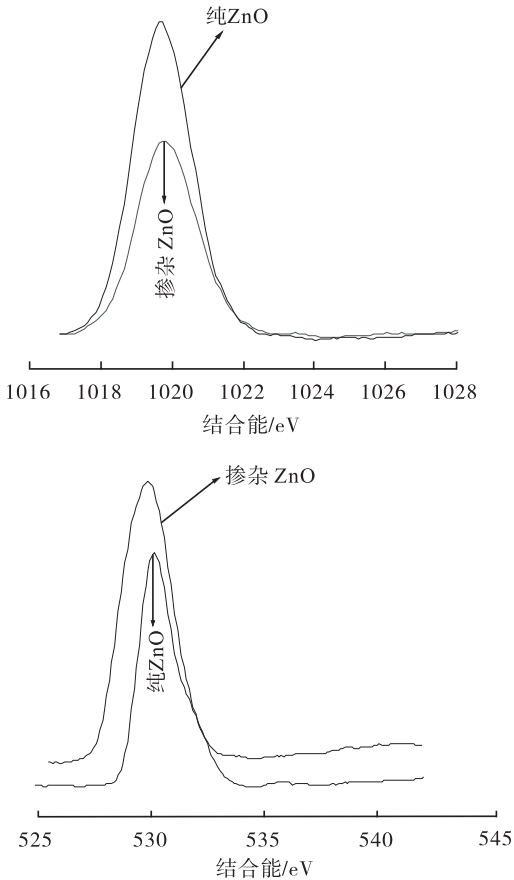


图 5 样品的 XPS 谱

Fig.5 XPS spectrum of the samples

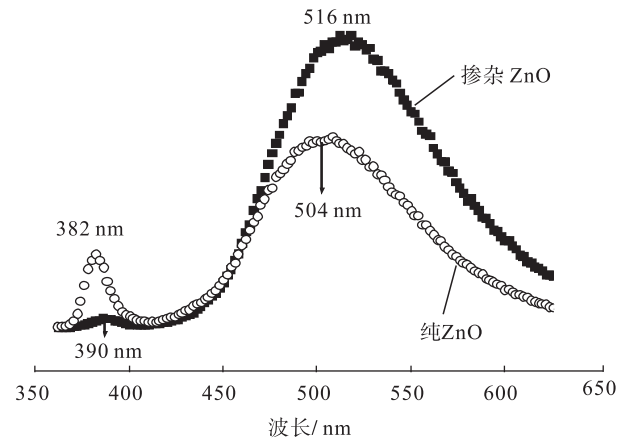


图 6 样品的原子荧光光谱图

Fig.6 RTPL spectra of the samples

长速度有非常大的影响. 对其能带结构和发光特性进行分析, 结果表明: 与纯 ZnO 纳米材料相比, Ce 掺杂 ZnO 螺丝刀状纳米材料中的 Zn $2p_{3/2}$ 峰向低能级转移, 而 O1s 峰向高能级转移, Ce 的掺杂影响了 ZnO 的电子结构和带隙结构; Ce 掺杂 ZnO 螺丝刀状纳米材料的紫外发射峰强度降低并伴有红移, 且绿光发射强度得到提高. 所制备的样品有大的微米结构, 便于电子器件的组装, 因此在组装纳米器件方面有很好的应用前景.

参考文献:

- [1] BARTH S, HERNANDEZ-RAMIREZ F, HOLMES J D, et al. Synthesis and applications of one-dimensional semiconductors [J]. *Progress in Materials Science*, 2010, 55(6):563.
- [2] TIAN Z R, VOIGT J A, LIU J, et al. Complex and oriented ZnO nanostructures [J]. *Nature Materials*, 2003, 2(12):821.
- [3] LI L, ZHAI T Y, BANDO Y, et al. Recent progress of one-dimensional ZnO nanostructured solar cells [J]. *Nano Energy*, 2012, 1(1):91.
- [4] ZHOU Y, LI M Y, WANG Y T, et al. Synthesis of sea urchin-like ZnO by a simple soft template method and its photoelectric properties [J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2014, 27:1050.
- [5] XU S, WANG Z L. One-dimensional ZnO nanostructures: solution growth and functional properties [J]. *Nano Research*, 2011, 4(11):1013.
- [6] WANG Z L, SONG J H. Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays [J]. *Science*, 2006, 312(5771):242.
- [7] HU Y F, CHANG Y L, FEI P, et al. Designing the electric transport characteristics of ZnO micro/nanowire devices by coupling piezoelectric and photoexcitation effects [J]. *ACS Nano*, 2010, 4(2):1234.
- [8] ZHANG F, CUI H, ZHANG W. Identifying properties of Co-doped ZnO nanowires from first-principles calculations [J]. *Vacuum*, 2015, 119:131.
- [9] SA AEDI A, YOUSEFI R, JAMALI-SHEINI F, et al. Optical properties of group-I-doped ZnO nanowires [J]. *Ceramics International*, 2014, 40(3):4327.
- [10] ZHONG M, LI Y, HU Y, et al. Enhancement of zinc vacancies in room-temperature ferromagnetic Cr-Mn codoped ZnO nanorods synthesized by hydrothermal method under high pulsed magnetic field [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 647:823.
- [11] ZHANG B, ZHANG X T, GONG H C, et al. Ni-doped zinc oxide nanocombs and phonon spectra properties [J]. *Physics Letters A*, 2008, 372(13):2300.
- [12] GONG H C, ZHONG J F, ZHOU S M, et al. Ce-induced single-crystalline hierarchical zinc oxide nanobrushes [J]. *Superlattices and Microstructures*, 2008, 44(2):183.



引用格式:王光荣,高世霞,于晓锋,等. 改性玉米芯对 Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附性能研究[J]. 轻工学报,2019,34(2):56-62.

中图分类号:O69;TS210.1 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2019.02.008

文章编号:2096-1553(2019)02-0056-07

改性玉米芯对 Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附性能研究

Research of modified corn cob on the adsorption properties of Zn^{2+} , Cu^{2+}

王光荣¹,高世霞²,于晓锋¹,王珂¹,巩苗苗¹

WANG Guangrong¹,GAO Shixia²,YU Xiaofeng¹,WANG Ke¹,GONG Miaomiao¹

1. 蚌埠学院 材料与化学工程学院,安徽 蚌埠 233030;

2. 蚌埠学院 食品与生物工程学院,安徽 蚌埠 233030

1. College of Materials and Chemical Engineering, Bengbu University, Bengbu 233030, China;

2. College of Food and Biological Engineering, Bengbu University, Bengbu 233030, China

关键词:

玉米芯;化学改性;
重金属离子;吸附性能

Key words:

corn cob;chemical
modification;
heavy metal ions;
adsorption property

摘要:以玉米芯为原料,采用 $KMnO_4$ 对玉米芯进行化学改性,考察改性前后玉米芯用量、溶液 pH 值、温度和吸附时间等因素对 Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 重金属离子吸附效果的影响,并对其结构和形貌进行表征. 结果表明:对于 100 mL 质量浓度为 20 mg/L 的金属离子溶液,吸附剂适宜用量 3.0 g,吸附时间 1 h,温度 25 °C, pH 值控制在 3~7 时,改性玉米芯对 Zn^{2+} , Cu^{2+} 具有较强的吸附能力;改性玉米芯 —OH 基团数量增加,表面有新生态 MnO_2 形成,改性玉米芯产生许多新的孔洞,比表面积增大,因此改性可显著提高玉米芯的吸附能力.

收稿日期:2018-09-22

基金项目:蚌埠学院工程中心项目(BBXYGC2016A02)

作者简介:王光荣(1963—),男,安徽省滁州市人,蚌埠学院副教授,主要研究方向为分析检测和污水处理.

Abstract: Corn cob was used as raw material to chemically modify corn cob with $KMnO_4$. The effects of corn cob dosage, pH value, temperature and adsorption time on the adsorption of Zn^{2+} and Cu^{2+} heavy metal ions were investigated. The structure and morphology were characterized. The results showed that for 100 mL of metal ion solution with a concentration of 20 mg/L, the adsorbent was suitable for 3.0 g, adsorption time was 1 h, temperature was 25 °C, pH value controlled in 3 ~ 7, the modified corn cob had strong adsorption capacity for Zn^{2+} and Cu^{2+} ; the number of modified corn cob —OH groups increased, the surface of new ecological MnO_2 formed, the modified corn cob produced many new pores, and the specific surface area increased, indicating that the modification could significantly improve the adsorption capacity of the corn cob.

0 引言

电镀业已成为当今世界三大污染工业之一,电镀废水成分复杂,除含氰和酸碱外,还含有铬、镍、镉、铜、锌、金和银等重金属污染物^[1-3],对人类健康及生态环境造成严重的危害.电镀行业每年排放的废水占工业废水排放总量的 10%,废水治理难度大,治理成本高.因此,开发高效、廉价、环保的新型吸附材料,已成为含重金属废水处理的一个方向.

玉米在我国种植面积大、分布广,年产量高达 10^{12} kg,位居世界第二位^[4].玉米芯作为玉米生产加工过程中的废弃物,多数被焚烧或丢弃,这不仅是一种资源浪费,而且造成环境污染.付丽丽等^[5]研究发现,玉米芯的化学结构中含有能够进行离子交换或化学吸附作用的活泼化学基团,可以不同程度地应用于废水或废气的净化领域.近年来,为了提高吸附剂对特定污染物的吸附能力,常采用对吸附剂进行改性处理的方法^[6],李琛等^[7]以玉米芯为原料制备吸附柱,研究了磷酸改性玉米芯对含 Cr^{6+} 废水的处理效果,发现,相同试验条件下,经活化改性后的玉米芯吸附柱,其对 Cr^{6+} 的处理效果明显优于未改性的玉米芯吸附柱.李小燕等^[8]以 $KMnO_4$ 改性玉米芯为吸附剂来吸附溶液中的铀,结果发现,改性玉米芯对铀的吸附效果明显优于未改性玉米芯.但关于改性玉米芯吸附电镀废水中 Zn^{2+} , Cu^{2+} 方面的研究,其报道较少.

本文拟以玉米芯为原料,用 $KMnO_4$ 对玉米

芯进行化学改性,考察玉米芯用量、溶液 pH 值、温度和吸附时间等因素对 Zn^{2+} , Cu^{2+} 重金属离子吸附效果的影响,以期应用玉米芯处理电镀废水提供参考.

1 材料与amp;方法

1.1 主要材料、试剂和仪器

主要材料、试剂:玉米芯,剥去玉米粒后晾干,安徽省蚌埠市产; $KMnO_4$,上海凯尔生物科技有限公司产; HNO_3 , $NaOH$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$,均为分析纯,苏彤晟化学试剂有限公司产;锌标准储备液、铜标准储备液,中国计量科学研究院产.

主要仪器:Quanta 250 型扫描电子显微镜,美国 FEI 公司产;FTIR-850 型傅里叶变换红外光谱仪,天津港东科技发展股份有限公司产;GFA-6880 型原子吸收分光光度计,岛津仪器(苏州)有限公司产;800Y 型多功能摇摆式粉碎机,永康市铂欧五金制品有限公司产;SHZ-82 型气浴恒温振荡器,金坛市杰瑞尔电器有限公司产.

1.2 实验方法

1.2.1 吸附剂的制备 将玉米芯洗净,于 80 °C 下恒温烘干 12 h 至恒重,用粉碎机粉碎过 0.6 mm 标准筛,得玉米芯粉 50 g,作为 I 号吸附剂;参考李小燕等^[8]研究方法,称取 50 g 玉米芯粉于 2000 mL 烧杯中,加入 2000 mL 浓度为 12 mmol/L 的 $KMnO_4$ 溶液,在 50 °C 水浴中作用 15 min,过滤,用去离子水洗涤至洗液无色,在 65 °C 烘箱中烘干,干燥器中保存备用,作

为Ⅱ号吸附剂。

1.2.2 重金属离子去除率的测定 准确称取一定量吸附剂于350 mL锥形瓶中,加入质量浓度为20 mg/L的100 mL金属离子溶液,用0.5 mol/L的HNO₃和NaOH调节溶液至合适的pH值,置于恒温水浴振荡器中,在室温下以150 r/min的速率振荡1.0 h后静置,真空抽滤,取滤液.采用原子吸收分光光度法测定滤液中Zn²⁺,Cu²⁺含量^[9],利用①式计算去除率。

$$\text{去除率} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad \text{①}$$

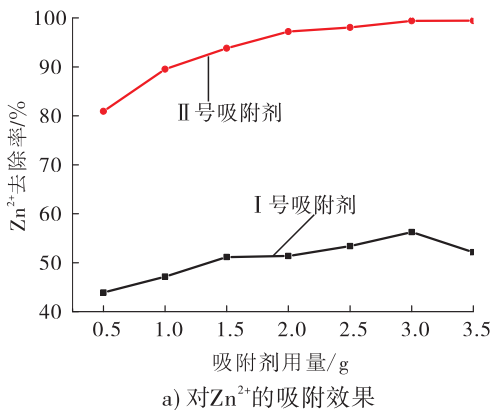
其中, C_0 为吸附前重金属离子质量浓度/(mg·L⁻¹), C 为吸附一定时间后溶液中剩余的重金属离子质量浓度/(mg·L⁻¹)。

1.2.3 表征方法 采用傅立叶变换红外光谱仪和X-射线衍射仪对改性前后玉米芯样品的结构进行测量:波长范围4000~400 cm⁻¹,分辨率1 cm⁻¹;Cu靶K α 射线,管电压40 kV,管电流100 mA,扫描范围5°~80°,扫描速度20°/min.用扫描电子显微镜观察改性前后玉米芯样品的微观形貌:分辨率 ≤ 3.5 nm,放大倍数6~10⁶倍,加速电压0.2~30 kV。

2 结果与讨论

2.1 吸附剂用量对吸附性能的影响

分别称取0.5 g,1.0 g,1.5 g,2.0 g,2.5 g,



3.0 g,3.5 g I号和Ⅱ号吸附剂,各置于350 mL锥形瓶中,在适宜pH值和25℃条件下振荡1 h,计算两种吸附剂对溶液中Zn²⁺,Cu²⁺离子的去除率.不同用量吸附剂对重金属离子溶液中Zn²⁺,Cu²⁺的吸附效果见图1。

由图1可以看出,当吸附剂的用量从0.5 g增加到3.0 g时,I号和Ⅱ号吸附剂对Zn²⁺的去除率分别达到最大值56.50%和97.55%,对Cu²⁺的去除率分别达到最大值67.25%和98.16%,继续增大吸附剂的用量,Ⅱ号吸附剂去除率变化趋于平缓,I号吸附剂去除率降低.原因可能是随着吸附剂用量的增加,玉米芯提供的吸附活性位点增加,当吸附剂用量为3.0 g时达到饱和.继续增加吸附剂用量,吸附剂颗粒之间相互作用增大,从而对吸附能力的干扰增大,使吸附效率变缓或者降低.而改性后的玉米芯活性位点明显增多,吸附剂颗粒之间相互作用对吸附能力的干扰降低.因此,吸附剂用量以3.0 g为宜。

2.2 吸附时间对吸附性能的影响

分别称取3.0 g I号和Ⅱ号吸附剂,在适宜pH值和25℃条件下,于恒温水浴振荡器中分别振荡0.5 h,1.0 h,1.5 h,2.0 h,2.5 h,3.0 h,3.5 h,4.0 h,计算两种吸附剂对溶液中Zn²⁺,Cu²⁺的去除率.I号和Ⅱ号吸附剂在不同吸附时间

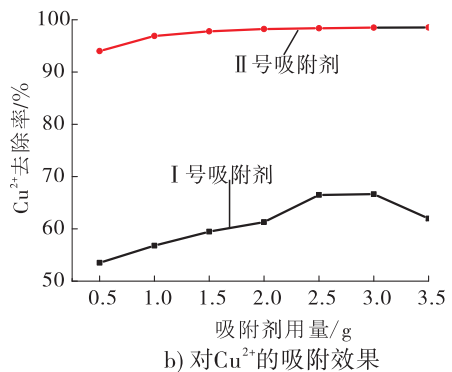


图1 不同用量吸附剂对重金属离子溶液中Zn²⁺,Cu²⁺的吸附效果

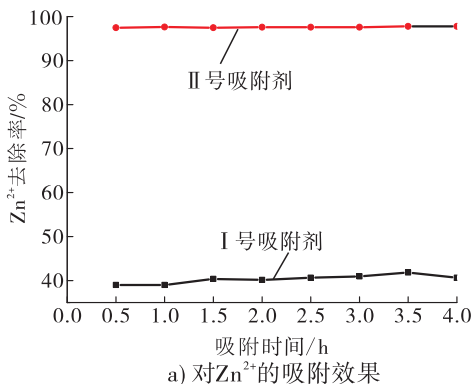
Fig.1 Effects of different sorbent dosage on Zn²⁺,Cu²⁺ in heavy metal ions solution

下对重金属离子溶液中 Zn^{2+} , Cu^{2+} 的吸附效果见图 2。

由图 2 可以看出,当吸附时间从 0.5 h 增加到 1.0 h 时,只有 I 号吸附剂对 Cu^{2+} 去除率增大;1.0 h 后,随着吸附时间的增加,吸附剂的去除率随时间的增大而均趋于缓和。分析认为,由于玉米芯吸附主要为物理吸附,形成单分子吸附层和多分子吸附层,在 1.0 h 内就可以达到饱和,1.0 h 后开始出现解吸,导致去除率增加变缓。因此,适宜的吸附时间为 1.0 h。

2.3 温度对吸附性能的影响

分别称取 3.0 g I 号和 II 号吸附剂,在适宜的 pH 值条件下,分别在 25 °C, 35 °C, 45 °C, 55 °C 时于恒温水浴振荡器中振荡 1.0 h, 计算两种吸附剂对溶液中 Zn^{2+} , Cu^{2+} 的去除率。I



号和 II 号吸附剂在不同温度下对重金属离子溶液中 Zn^{2+} , Cu^{2+} 的吸附效果见图 3。

由图 3 可以看出,玉米芯对 Zn^{2+} , Cu^{2+} 的去除率在温度升高过程中没有明显变化,温度对改性前后玉米芯的吸附性能影响都比较小。分析认为,玉米芯发生的吸附主要是物理吸附,依靠的是分子间作用力,吸附热较小,当温度从 25 °C 升高至 55 °C 时,发生的吸附仍然主要是物理吸附。因此,适宜的吸附温度为 25 °C。

2.4 溶液 pH 值对吸附性能的影响

分别于两组 7 个 350 mL 锥形瓶中各加入质量浓度为 20 mg/L 的金属离子溶液 100 mL, 标记为①—⑦号,用 HNO_3 和 $NaOH$ 调节 pH 值分别为 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 于每组锥形瓶中分别加入 3.0 g I 号和 II 号吸附剂,将锥形瓶放入恒

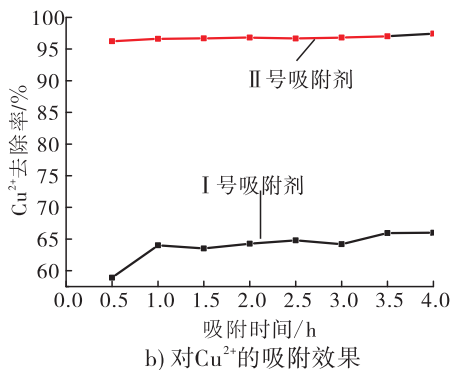


图 2 不同吸附时间对重金属离子溶液中 Zn^{2+} , Cu^{2+} 的吸附效果

Fig. 2 Effects of different adsorption time on Zn^{2+} , Cu^{2+} in heavy metal ions solution

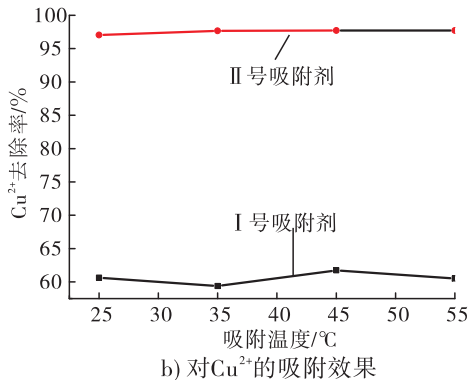
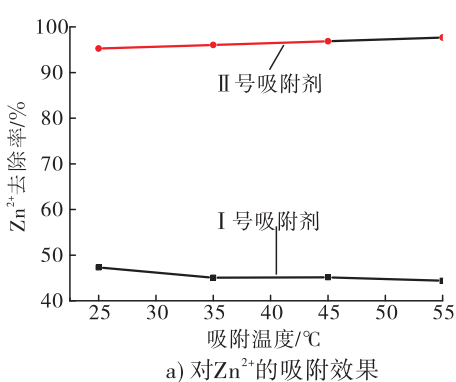


图 3 不同温度对重金属离子溶液中 Zn^{2+} , Cu^{2+} 的吸附效果

Fig. 3 Effects of different temperatures on Zn^{2+} , Cu^{2+} in heavy metal ions solution

温水浴振荡器中振荡,于 25 °C 下振荡 1 h,计算两种吸附剂对溶液中 Zn^{2+} , Cu^{2+} 的去除率. I 号和 II 号吸附剂在不同 pH 条件下对 Zn^{2+} , Cu^{2+} 溶液的吸附效果见图 4.

由图 4 可以看出,当 pH 值从 1 增大至 3 时,两种吸附剂对 Zn^{2+} , Cu^{2+} 的去除率随之升高,当 pH 值在 3 ~ 7 范围内,两种吸附剂对 Zn^{2+} , Cu^{2+} 的去除率没有明显变化. 这是由于 pH 值较小时,溶液中主要以带正电荷的 Zn^{2+} , Cu^{2+} 形式存在,玉米芯表面功能基团氨基、羟基接受质子,形成正电性的吸附中心,通过静电作用,金属羟基配合物 $Zn(OH)_3^-$, $Zn(OH)_4^{2-}$, $Cu(OH)_3^-$, $Cu(OH)_4^{2-}$ 可被正电吸附中心所吸附;随着 pH 值增大,带负电荷的羟基配合物质量浓度随之增大,导致去除率迅速增大. 当

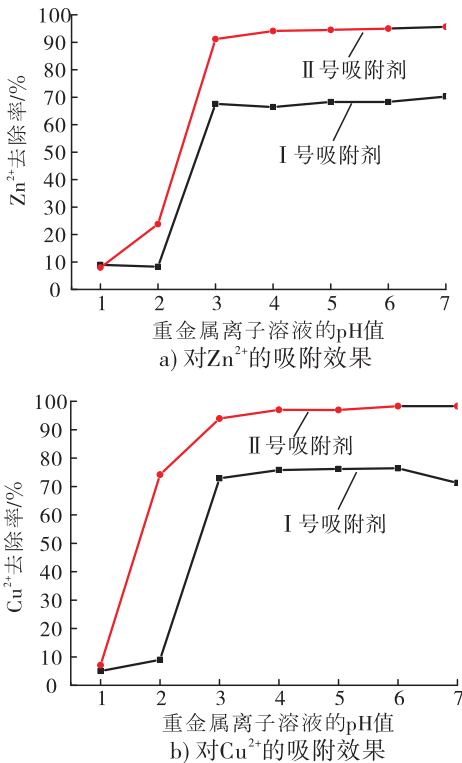


图 4 重金属离子溶液不同 pH 值

条件下吸附剂对 Zn^{2+} , Cu^{2+} 的吸附效果

Fig. 4 Effects of adsorbents on Zn^{2+} and Cu^{2+}

solutions at different pH value conditions

in heavy metal ions solution

pH 值增大至 3 后,继续增加 pH 值,玉米芯表面活性位点吸附达到饱和,导致去除率不再发生明显变化. 当 $pH \geq 7$ 时,金属离子发生沉淀. 因此,初始 pH 值控制在 3 ~ 7 范围内即可.

2.5 吸附剂结构和形貌分析

改性前后玉米芯红外光谱图见图 5. 玉米芯主要由半纤维素、纤维素和木质素等组成^[10],由图 5 可知,3408 cm^{-1} 处的吸收峰宽而强,说明改性后的玉米芯中的一OH 基团数量增加. 2918 cm^{-1} 处的峰减弱趋势明显,说明改性后的玉米芯纤维素有较大幅度的降解(断裂). 由于半纤维素自身的非晶态和低聚合度很容易受到破坏,在 $KMnO_4$ 作用下,半纤维素大部分降解. 1640 cm^{-1} 和 1030 cm^{-1} 处的峰明显减弱,说明部分纤维素被降解. 1385 cm^{-1} 处的峰属于 Mn—O 键的特殊吸收产生的特征吸收峰,说明用 $KMnO_4$ 改性后的玉米芯表面有新生态 MnO_2 生成. —OH 基团数量的增加和新生态 MnO_2 的形成使改性玉米芯的吸附能力增强.

改性前后玉米芯 XRD 图谱见图 6. 从图 6 可以看出,改性后玉米芯样品的 XRD 图谱中存在 MnO_2 弱的特征衍射峰(PDF# 30—0820),其结果与红外光谱分析结果基本一致.

改性前后玉米芯 SEM 图见图 7. 由图 7 可

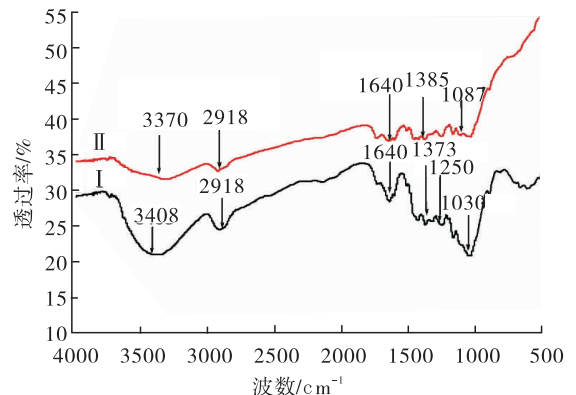


图 5 改性前后玉米芯红外光谱图

Fig. 5 Infrared spectrum of corn core before

and after modification

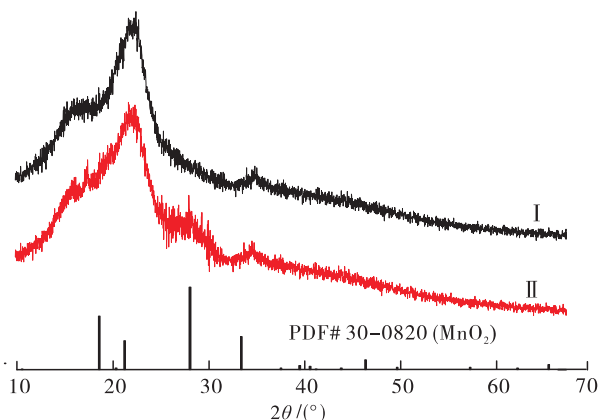
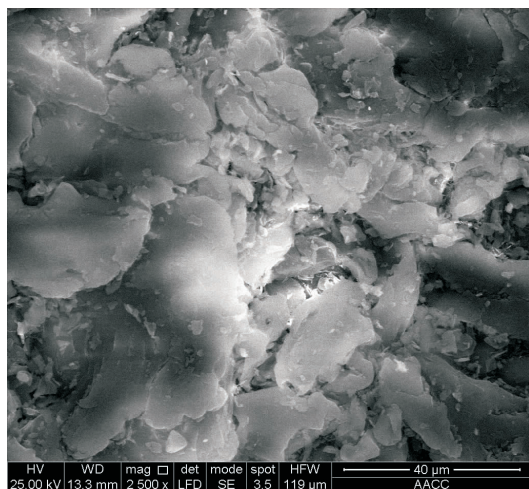
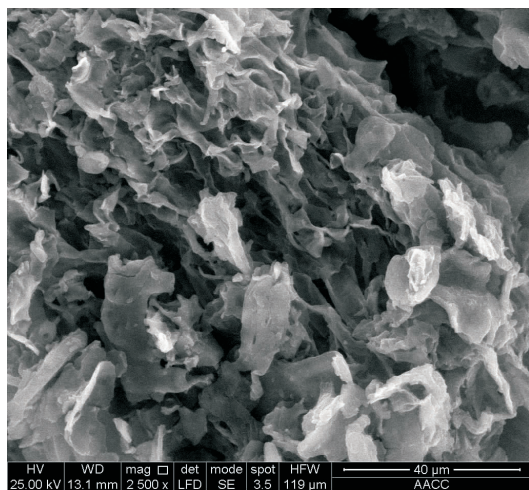


图6 改性前后玉米芯 XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of corn core before and after modification



a) I号吸附剂



b) II号吸附剂

图7 改性前后玉米芯 SEM 图

Fig. 7 SEM images of maize coals before and after modification

可以看出,玉米芯表面有很多活性官能团,如羟基、羧基、氨基等,这些含氧官能团对阳离子的亲和性和玉米芯表面质子化的静电作用促进了其对重金属离子的吸附能力;未经改性处理的玉米芯粉表面形貌较为致密,呈鳞片状,没有孔洞.经 $KMnO_4$ 预处理的玉米芯粉表面形貌发生了很大变化.这是由于玉米芯粉富含纤维素, $KMnO_4$ 具有强氧化性,可使糖苷键发生断裂,进而使纤维素分解为可溶性的糖类物质,在玉米芯粉表面形成了许多孔洞,从而增大了比表面积,更有利于吸附重金属离子,显示出更强的吸附能力.

2.6 不同吸附剂对企业电镀废液处理效果比较

在蚌埠某企业取电镀废液(强酸性浓溶液),主要含 Zn^{2+} , Cu^{2+} , 稀释 10 倍,用 $NaOH$ 溶液调节废液 $pH = 3 \sim 7$,分别用改性前后玉米芯吸附剂对电镀废液进行吸附处理.改性前后玉米芯对电镀废液处理效果见图 8.由图 8 可知,改性后的玉米芯吸附剂对 Zn^{2+} , Cu^{2+} 的吸附能力显著增强.

3 结论

本文以玉米芯为原料,采用 $KMnO_4$ 对玉米

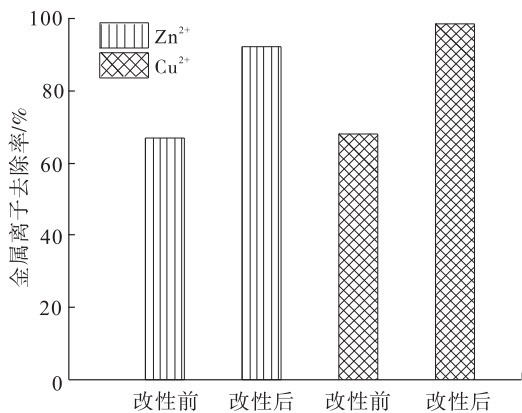


图8 改性前后玉米芯对电镀废液处理效果比较

Fig. 8 Comparison of treatment effect of corn cob on electroplating waste liquid before and after modification

芯进行化学改性,通过考察改性前后玉米芯用量、溶液 pH 值、温度和吸附时间等因素对 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 重金属离子吸附效果的影响,适宜的吸附条件为:对于 100 mL 质量浓度为 20 mg/L 的金属离子溶液,吸附剂适宜用量为 3.0 g,时间、温度对吸附效果影响不明显,吸附时间控制在 1 h,温度控制在 25 °C, pH 值控制在 3~7,该吸附条件下,改性玉米芯对 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 具有较强的吸附能力;结构和形貌表征发现,改性玉米芯—OH 基团数量增加,表面有新生态 MnO_2 形成,改性玉米芯产生许多新的孔洞,比表面积增大,这说明改性可显著提高玉米芯的吸附能力。

本研究结果表明改性玉米芯能有效地吸附 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 离子,是一种廉价的吸附剂,但把玉米芯应用于规模化的废水处理,还将是一个漫长的过程,例如,研究玉米芯吸附剂的改性方法以提高其吸附容量,用批量装柱的吸附剂处理废水以获得动态模拟的数据,吸附剂的脱附再生研究以及吸附剂的后处理问题等,都将是今后研究的方向^[11]。

参考文献:

- [1] 党明岩,郭洪敏,谭艳坤,等.壳聚糖及其衍生物吸附电镀废水中重金属离子的研究进展[J].电镀与精饰,2012,34(7):9.
- [2] 代淑娟,马文学,王玉娟,等.壳聚糖吸附电镀

水中镉的研究[J].有色矿冶,2007,23(6):42.

- [3] 王驭龙,谌建宇,余健,等.电镀废水膜分离浓液达标处理技术分析[J].电镀与涂饰,2014,33(21):939.
- [4] 李昌文,张丽华,纵伟,等.玉米芯的综合利用研究技术进展[J].食品研究与开发,2015,36(15):139.
- [5] 付丽丽,张宁,刘娟,等.玉米芯吸附协同低温等离子体对 H_2S 的去除作用[J].科学技术与工程,2018,18(30):245.
- [6] 高耀文,张晖.高级氧化技术再生吸附剂的研究进展[J].化工环保,2016,36(4):357.
- [7] 李琛,葛红光,宋凤敏,等.改性玉米芯吸附柱处理含 Cr^{6+} 废水的试验研究[J].水处理技术,2013,39(10):23.
- [8] 李小燕,刘义保,李寻,等.改性玉米芯吸附溶液中的铀[J].环境工程学报,2013,7(7):2429.
- [9] 杨艳琴,魏明宝,马闯,等.施用城市污泥堆肥对土壤中 Cu^{2+} 吸附行为的影响[J].轻工学报,2016,31(5):20.
- [10] 邢宝林,陈丽薇,张传祥,等.玉米芯活性炭的制备及其电化学性能研究[J].材料导报,2015,29(3):45.
- [11] 禹明洋,杜灵生,郭越峰,等.改性玉米芯对二苯胺的生物吸附研究[J].生物化工,2018,14(4):23.



引用格式:孙雨安,于文浩,王国庆,等. 进口沉香挥发性成分的 HS-GC-MS 分析[J]. 轻工学报,2019,34(2):63-70.

中图分类号:O657.63;R282 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2019.02.009

文章编号:2096-1553(2019)02-0063-08

进口沉香挥发性成分的 HS-GC-MS 分析

HS-GC-MS analysis of volatile components in imported agilawood

孙雨安,于文浩,王国庆,李振兴,王珂,张钰珠

SUN Yu'an, YU Wenhao, WANG Guoqing, LI Zhenxing, WANG Ke, ZHANG Yuzhu

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:

进口沉香;挥发性成分;顶空气相色谱-质谱联用

Key words:

imported agilawood;
volatile component;
headspace gas
chromatography-mass
spectrum

摘要:采用顶空气相色谱-质谱联用(HS-GC-MS)技术对产自5个国家(加里曼丹、马来西亚、孟加拉国、印度、印度尼西亚)的10个沉香样品的挥发性成分进行分析。结果表明,10个沉香样品的挥发性成分主要是芳香族类和倍半萜类化合物,相同产地但形态不同的沉香样品的挥发性组分种类和相对含量均存在一定差异,不同产地沉香样品的挥发性组分也呈现不同的差异,甘香烯、(+)-环苜蓿烯只在马来西亚沉香样品中检出,可作为该产地沉香的特征性成分; α -古芸烯和 β -愈创木烯只在印度尼西亚沉香样品中检出,可作为该产地沉香的特征性成分;(+)- α -长叶蒎烯和 α -萜澄茄油烯只在印度沉香样品中检出,可作为该产地沉香的特征性成分;产自印度尼西亚的沉香样品中醇类的种类和含量明显低于其他产地。该研究结果为沉香挥发性成分的快速检测和产地鉴别提供了新的思路。

收稿日期:2018-08-06

基金项目:国家自然科学基金项目(81373462);国家自然科学基金国际合作与交流基金中泰合作项目(8151101082)

作者简介:孙雨安(1964—),男,河南省郑州市人,郑州轻工业大学教授,主要研究方向为色谱分析。

Abstract: The volatile components of 10 agarwood samples from 5 countries (Kalimantan, Malaysia, Bangladesh, India, Indonesia) were analyzed by headspace gas chromatography-mass spectrometry (HS-GC-MS). The results showed that the volatile components of 10 agarwood samples were mainly aromatic and sesquiterpenoids. The types and relative contents of volatile components of agarwood samples with the same origin but different morphology were different. The volatile components of the samples also showed certain differences. The mannene and (+)-cyclodecene were only detected in the agarwood samples of Malaysia and could be used as the characteristic components of the agarwood in the producing area; α -cluene and β -Guaiacrox were only detected in Indonesian agarwood samples and could be used as the characteristic component of the agarwood in this area; (+)- α -long-leafene and α -carboene were only detected in Indian agarwood samples and could be used as the characteristic component of agarwood in this area; the types and contents of alcohols in agarwood samples from Indonesia were significantly lower than those in other places. The results could provide a new idea for the rapid detection and identification of the agarwood production area.

0 引言

沉香是名贵的传统中药药材,属于瑞香科植物白木香,是一种含有树脂的木材,其味辛、苦,性微温,归脾、胃、肾经,具有行气止痛、温中止呕、纳气平喘之功效,用于胸腹胀闷疼痛,畏寒呕吐呃逆,肾虚气逆喘急^[1]。沉香的主要化学成分为芳香族化合物、倍半萜类、脂肪酸和脂肪烷类等,其中,倍半萜类、2-(2-苯乙基)色酮类及芳香族化合物中的苜基丙酮与沉香的结香机制有关^[2-6]。世界上沉香产地很多,采集季节、采集部位不同,其中的活性成分种类和含量也不相同^[7-9],这使得其性状及药用价值不同。因此,建立一种不同产地沉香的鉴别分析方法十分必要。目前,大多采用浸提法^[10-11]、超临界萃取法^[12-13]等方法对沉香中的化学成分进行分析研究。而顶空进样法结合气相色谱-质谱联用(HS-GC-MS)技术省去了复杂的前处理过程,结合气相的分离能力和质谱的定性能力,检测方法简单、快速,是一种新兴的检测技术^[14]。故本文拟采用顶空气相色谱-质谱联用(HS-GC-MS)技术对产自5个国家的10个沉香样品的挥发性成分进行分析研究,以期实现对沉香挥发性成分和沉香产地简单、快速的鉴别分析,为业界的研发提供一种新的方法。

1 材料与方法

1.1 主要材料与仪器

进口沉香样品:分别来自加里曼丹、马来西亚、孟加拉国、印度、印度尼西亚5个产地的共10个沉香样品,性状描述见表1。

表1 沉香样品的性状描述

Table 1 Description of the traits of agarwood samples

样品编号	表面特征	质地
加里曼丹-1	深棕色,纵向长条状	干,质轻
加里曼丹-2	棕黑色,不规则块状	硬
马来西亚-1	深棕色,不规则纵长片	干,易碎,质轻
马来西亚-2	棕色,块状,有刀痕	坚硬
孟加拉国-1	棕色,不规则长条状	干,质轻
孟加拉国-2	棕黑色,中空块状	坚硬
印度-1	棕色,纵长片	干,质轻
印度-2	棕褐色,不规则刺状,中空	干,易碎,质轻
印度尼西亚-1	黄棕色,实心不规则块状	坚硬
印度尼西亚-2	棕色,不规则纵长块状	硬

仪器:ISQ 四级杆 GC-MS 联用仪(配置 Triplus 自动进样器),美国 ThermoFisher 公司产;HP-5MS 弹性石英毛细管柱(60 m × 0.25 mm × 0.25 μ m),美国 Agilent J&W 产。

1.2 HS-GC-MS 测试条件

HS 测试条件:称取 1.00 g 沉香样品置于 20 mL 顶空瓶中,用硅橡胶隔垫密封压紧,铝盖封口,当孵化器温度为 150 $^{\circ}$ C 时,将装有样品的

顶空瓶放在孵化器中预热 30 min, 然后取 1.0 mL 顶空气体, 进行 GC-MS 分析。

GC 测试条件: 色谱柱为弹性石英毛细管柱, 优化后采用程序升温分离, 即初始温度 50 °C, 保持 2 min, 以 5 °C/min 的速率升温至 280 °C, 保持 10 min; 进样口温度 280 °C, 载气 He, 流量 1.0 mL/min, 分流比 5 : 1。

MS 测试条件: 离子源为电子轰击离子源, 离子化电压 70 eV, 离子传输管温度 280 °C, 离子源温度 250 °C, 质谱扫描范围 10 ~ 600 amu。

1.3 化合物结构分析方法

通过 HS-GC-MS 方法测定进口沉香的挥发性成分, 全程扫描 50 min, 得其总离子流图 (简称 TIC 图), 通过仪器自带的工作站分析样本的 TIC 图。利用美国国家标准与技术局 (NIST) 的质谱图库, 检索分析沉香样品的 TIC 图, 推断出其可能的化学结构; 通过查阅化合物性质及对照相关文献, 最终确定化合物的结构。

2 结果与分析

2.1 进口沉香挥发性成分分析结果

2.1.1 加里曼丹沉香样品挥发性成分分析

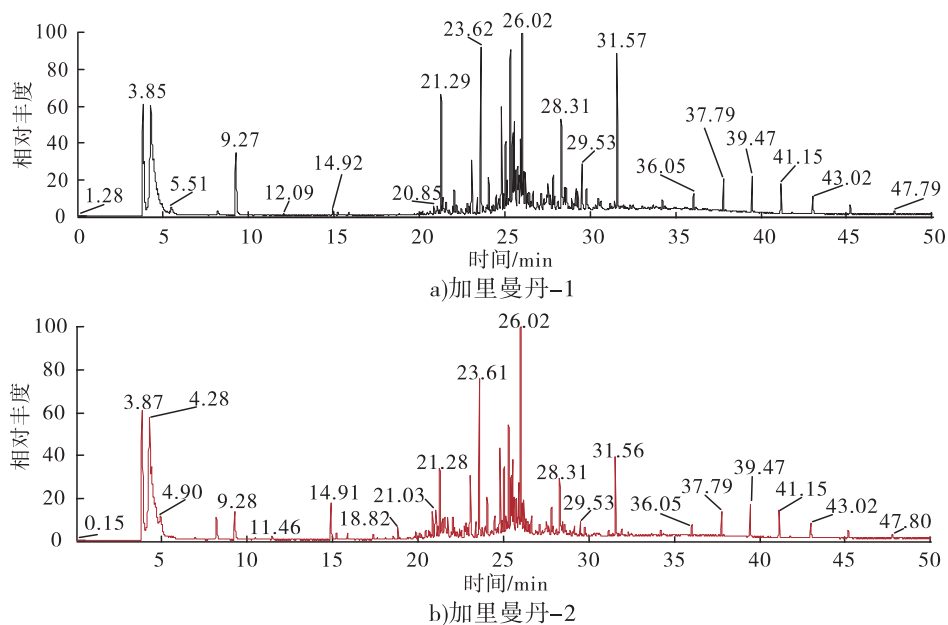


图 1 加里曼丹沉香样品的 TIC 图

Fig. 1 TIC diagram of agarwood samples from Kalimantan

图 1 为加里曼丹沉香样品的 TIC 图。通过质谱图库检索, 分别在加里曼丹-1 和加里曼丹-2 样品中鉴定出 86 种和 90 种挥发性化合物, 主要是芳香族类化合物和倍半萜类化合物, 如: 长叶醛 ($RT = 21.29$ min, $m/z = 220$)、邻苯二甲酸二乙酯 ($RT = 23.61$ min, $m/z = 222$)、(-) - 异长叶醇 ($RT = 28.31$ min, $m/z = 222$) 等。对于两个样品的相同组分, 加里曼丹-1 中的异辛醇 ($RT = 9.27$ min, $m/z = 130$)、长叶醛 ($RT = 21.29$ min, $m/z = 220$) 含量均高于加里曼丹-2, 而加里曼丹-2 中的安息香醛 ($RT = 8.22$ min, $m/z = 106$)、苜基丙酮 ($RT = 14.92$ min, $m/z = 148$)、 α - 愈创木烯 ($RT = 21.03$ min, $m/z = 204$) 的含量均高于加里曼丹-1。

此外, δ - 榄香烯 ($RT = 17.39$ min, $m/z = 204$) 和 (-) - 萜澄茄醇 ($RT = 22.50$ min, $m/z = 222$) 只在加里曼丹-1 样品中检出; α - 香柑油烯 ($RT = 19.43$ min, $m/z = 204$)、异石竹烯 ($RT = 19.79$ min, $m/z = 204$)、别香橙烯 ($RT = 20.42$ min, $m/z = 204$)、 α - 古巴烯 ($RT = 22.14$ min, $m/z = 204$)、去氢白菖烯 ($RT = 22.22$ min, $m/z = 202$) 及圆柚酮 ($RT =$

28.86 min, $m/z = 218$) 只在加里曼丹 - 2 样品中检出。

2.1.2 马来西亚沉香样品挥发性成分分析

图 2 为马来西亚沉香样品的 TIC 图. 通过质谱图库检索, 分别在马来西亚 - 1 和马来西亚 - 2 样品中检索出 92 种和 94 种挥发性化合物, 主要为芳香族类化合物和倍半萜类化合物, 如: 苜基丙酮 ($RT = 14.91$ min, $m/z = 148$)、(-) - 马兜铃烯 ($RT = 25.32$ min, $m/z = 204$). 其中, 马来西亚 - 1 样品中的安息香醛 ($RT = 8.22$ min, $m/z = 106$)、异辛醇 ($RT = 9.27$ min, $m/z = 130$)、 γ - 木香醇 ($RT = 23.07$ min, $m/z = 220$)、凤蝶醇 ($RT = 24.81$ min, $m/z = 222$)、(-) - 马兜铃烯 ($RT = 25.32$ min, $m/z = 204$) 的含量均明显高于马来西亚 - 2. 其中, (+) - 环苜蓿烯 ($RT = 18.48$ min, $m/z = 204$) 和朱栾倍半萜 ($RT = 21.84$ min, $m/z = 204$) 只在马来西亚 - 1 中检出; α - 香柑油烯 ($RT = 19.40$ min, $m/z = 204$)、 α - 衣兰油烯 ($RT = 21.17$ min, $m/z = 204$)、 α - 古巴烯 ($RT = 22.15$ min, $m/z = 204$) 和 4,5 - 脱

氢异长叶烯 ($RT = 22.92$ min, $m/z = 202$) 只在马来西亚 - 2 号中检出。

2.1.3 孟加拉国沉香样品挥发性成分分析

图 3 为孟加拉国沉香样品的 TIC 图. 通过质谱图库检索, 分别在孟加拉国 - 1 和孟加拉国 - 2 样品中鉴定出 87 种和 91 种挥发性化合物, 主要是芳香族类化合物和倍半萜类化合物, 如: 苜基丙酮 ($RT = 14.91$ min, $m/z = 148$)、(-) - 异长叶醇 ($RT = 28.33$ min, $m/z = 222$). 孟加拉国 - 1 号样品中的 γ - 木香醇 ($RT = 23.07$ min, $m/z = 220$)、凤蝶醇 ($RT = 24.80$ min, $m/z = 222$)、(-) - 马兜铃烯 ($RT = 25.32$ min, $m/z = 204$) 的含量均明显高于孟加拉国 - 2 号样品. 其中, 异石竹烯 ($RT = 19.81$ min, $m/z = 204$) 和异水菖蒲酮 ($RT = 27.99$ min, $m/z = 220$) 只在孟加拉国 - 1 中检出. δ - 榄香烯 ($RT = 17.40$ min, $m/z = 204$)、 β - 榄香烯 ($RT = 18.81$ min, $m/z = 204$)、别香橙烯 ($RT = 20.43$ min, $m/z = 204$)、 α - 石竹烯 ($RT = 20.70$ min, $m/z = 204$)、(-) - 萜澄茄醇 ($RT =$

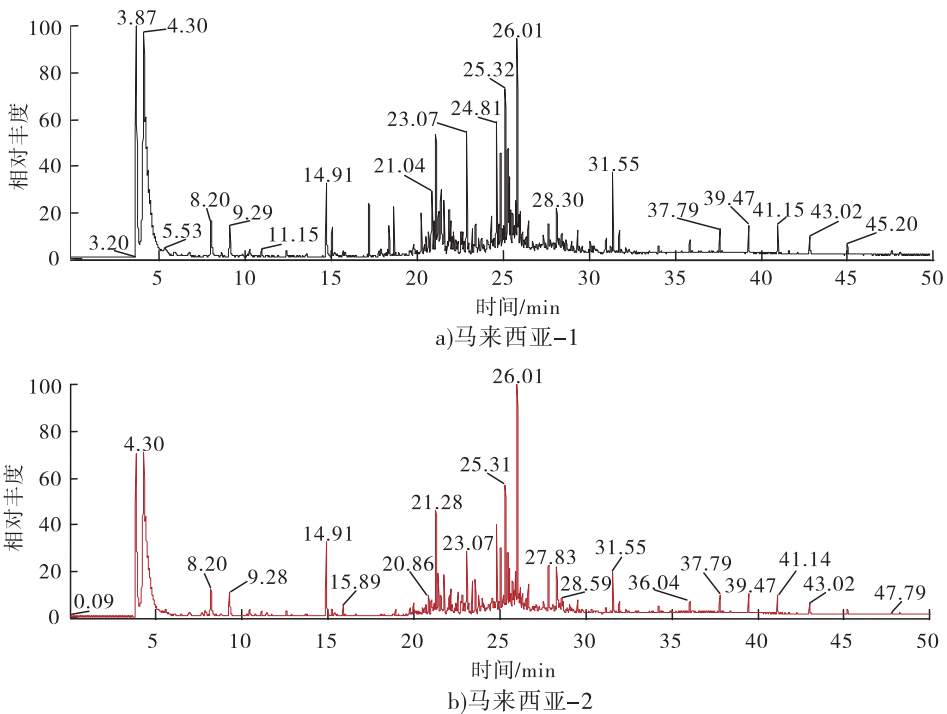


图 2 马来西亚沉香样品的 TIC 图

Fig. 2 TIC diagram of agarwood samples from Malaysia

22.50 min, $m/z = 222$) 及 γ -桉叶醇 ($RT = 24.93$ min, $m/z = 222$) 只在孟加拉国-2 中检出.

2.1.4 印度沉香样品挥发性成分分析 图 4 为印度沉香样品的 TIC 图. 通过质谱图库检索, 分别在印度-1 和印度-2 样品中鉴定出 102 种

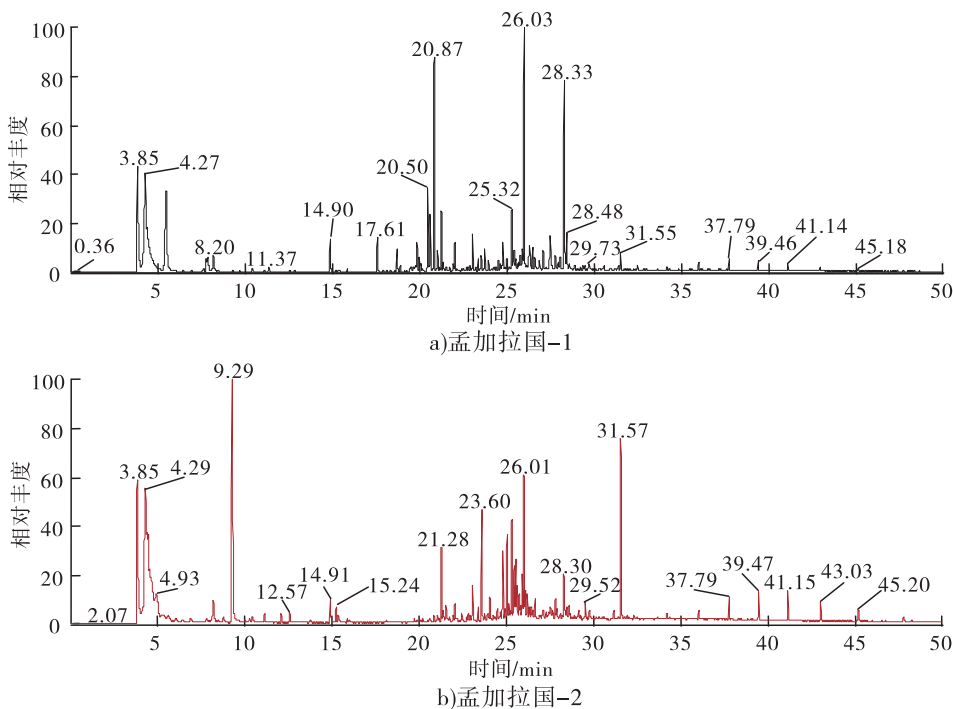


图 3 孟加拉国沉香样品的 TIC 图

Fig. 3 TIC diagram of agarwood samples from Bangladesh

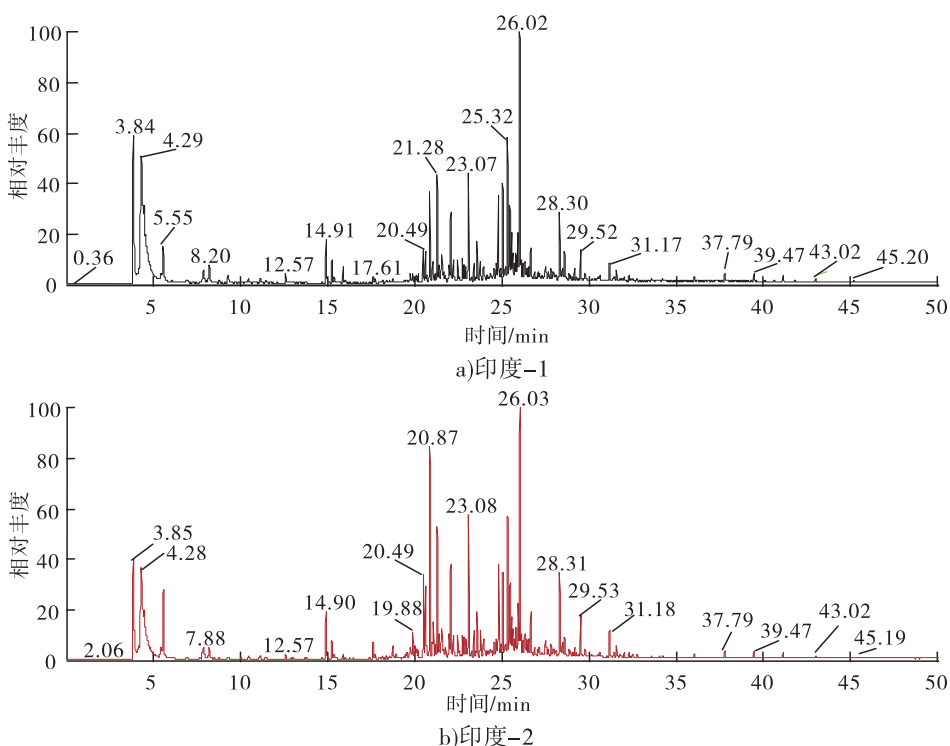


图 4 印度沉香样品的 TIC 图

Fig. 4 TIC diagram of agarwood samples from Indian

和 101 种挥发性化合物,主要是芳香族类化合物和倍半萜类化合物,如: β -广藿香烯($RT = 20.49 \text{ min}, m/z = 204$)、 γ -木香醇($RT = 23.07 \text{ min}, m/z = 220$)。印度-2 样品中的 β -广藿香烯($RT = 20.49 \text{ min}, m/z = 204$)、(+)-苜蓿烯($RT = 20.87 \text{ min}, m/z = 204$)和 γ -木香醇($RT = 23.08 \text{ min}, m/z = 220$)的含量高于印度-1。其中,(-)-异长叶烯($RT = 22.29 \text{ min}, m/z = 202$)只在印度-1 中检出。

2.1.5 印度尼西亚沉香样品挥发性成分分析

图 5 为印度尼西亚沉香样品的 TIC 图。通过质谱图库检索,分别在印度尼西亚-1 和印度尼西亚-2 样品中鉴定出 86 种和 88 种挥发性化合物,主要是芳香族类化合物和倍半萜类化合物,如:(-)-异长叶醇($RT = 28.30 \text{ min}, m/z = 222$)、邻苯二甲酸二丁酯($RT = 31.55 \text{ min}, m/z = 278$)。其中,印度尼西亚-1 中的苜蓿丙酮($RT = 14.90 \text{ min}, m/z = 148$)和(-)-马兜铃烯($RT = 25.33 \text{ min}, m/z = 204$)的含量高于印度尼西亚-2,印度-2 中异辛醇

($RT = 9.28 \text{ min}, m/z = 130$)的含量高于印度-1。其中, α -香柑油烯($RT = 19.42 \text{ min}, m/z = 204$)、 γ -木榴烯($RT = 19.98 \text{ min}, m/z = 204$)、 α -愈创木烯($RT = 20.03 \text{ min}, m/z = 204$)、 α -古芸烯($RT = 20.37 \text{ min}, m/z = 204$)和(+)-苜蓿烯($RT = 20.85 \text{ min}, m/z = 204$)只在印度尼西亚-1 中检出。 β -榄香烯($RT = 18.82 \text{ min}, m/z = 204$)、4,5-脱氢异长叶烯($RT = 22.29 \text{ min}, m/z = 202$)、 γ -木香醇($RT = 23.08 \text{ min}, m/z = 202$)、愈创木醇($RT = 25.47 \text{ min}, m/z = 222$)、紫堇酮($RT = 25.74 \text{ min}, m/z = 236$)、长叶松萜烯($RT = 25.93 \text{ min}, m/z = 204$)及(-)-异长叶醇($RT = 28.31 \text{ min}, m/z = 222$)只在印度尼西亚-2 中检出。

2.2 不同国家沉香样品挥发性成分的对比分析

不同产地沉香样品的部分挥发性化合物对比分析结果见表 2。由表 2 可知,若以样品中特有组分来表达其特征性,甘香烯、(+)-环苜蓿烯只在马来西亚沉香样品中检出,因此,甘香

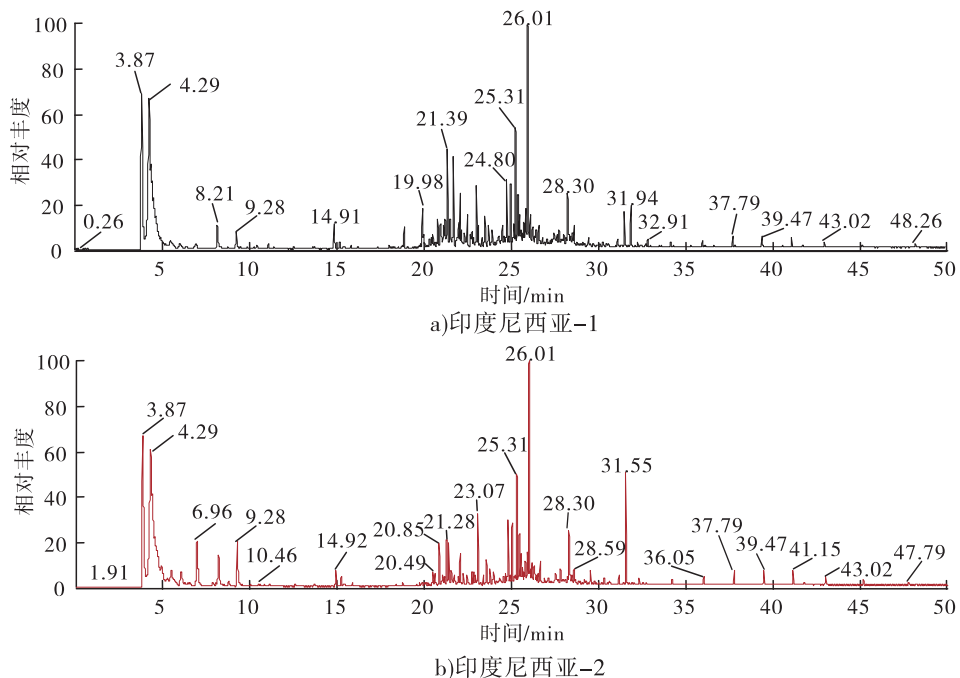


图 5 印度尼西亚沉香样品的 TIC 图

Fig. 5 TIC diagram of agarwood samples from Indonesian

表2 不同产地沉香样品的部分挥发性化合物对比分析结果

Table 2 Comparative analysis results of some volatile compounds in agarwood samples from different producing areas

产地	甘香烯	α -古芸烯	(+)- α -长叶蒎烯	(+)-环苜蓿烯	β -愈创木烯	α -萆澄茄油烯	α -柏木烯	δ -榄香烯	α -香柑油烯	异石竹烯	朱栾倍半萜	别香橙烯	β -花柏烯	α -古巴烯	(-)-异长叶烯	(-)-萆澄茄醇	茅苍术醇	桔利酮
加里曼丹							✓	✓	✓	✓		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
马来西亚	✓			✓			✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓		✓	✓
孟加拉国								✓		✓		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
印度			✓			✓		✓	✓				✓	✓		✓	✓	✓
印度尼西亚		✓			✓				✓		✓			✓				

注:“✓”表示含有该种成分

烯、(+)-环苜蓿烯可作为马来西亚沉香样品的特征性组分; α -古芸烯和 β -愈创木烯可作为印度尼西亚沉香样品的特征性组分;(+)- α -长叶蒎烯和 α -萆澄茄油烯可作为印度沉香样品的特征性组分。

3 结论

基于 HS-GC-MS 技术,对产自 5 个国家的 10 个沉香样品的挥发性化学组分进行鉴定分析。通过对比发现,相同产地但形态不同的沉香样品的挥发性组分的种类和相对含量均存在一定差异,虽然差异的形成原因还不明确,但仍可以为鉴别同一产地不同形态的沉香样品提供科学依据。

不同产地的沉香样品具有不同的特征性组分,如甘香烯、(+)-环苜蓿烯只在马来西亚沉香样品中检出, α -古芸烯和 β -愈创木烯只在印度尼西亚沉香样品中检出,(+)- α -长叶蒎烯和 α -萆澄茄油烯只在印度沉香样品中检出。因此,甘香烯、(+)-环苜蓿烯可作为马来西亚沉香样品的特征性组分; α -古芸烯和 β -愈创木烯可作为印度尼西亚沉香样品的特征性组分;(+)- α -长叶蒎烯和 α -萆澄茄油烯可作为印度沉香样品的特征性组分。这为鉴

别不同沉香样品的产地提供参考依据。

此外,与其他常见的萃取技术如挥发油萃取技术相比,HS-GC-MS 技术测定沉香样品无需样品前处理,方法简单、快速且具有较高的灵敏度,同时克服了有机溶剂提取法引入杂质的缺点,能够实现沉香样品的挥发性组分的准确测定,为沉香产地的鉴别分析提供一种新方法。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国药典委员会. 中国药典(一部) [M]. 北京:中国医药科技出版社,2010:10.
- [2] 刘军民,徐鸿华. 国产沉香研究进展[J]. 中药材,2005,28(7):627.
- [3] 江向东,粟忠蓉. 沉香质量的快速分析[J]. 中药材,1996,19(12):632.
- [4] 刘玉峰,杨秀伟,刘铜华. 沉香叶挥发油化学成分 GC-MS 分析[J]. 中国现代中药,2007,9(8):7.
- [5] 梅文莉,曾艳波,刘俊,等. 五批国产沉香挥发性成分的 GC-MS 分析[J]. 中药材,2007,30(5):551.
- [6] 戚树源,何厚才. 激素对白木香悬浮培养细胞中萆基丙酮形成的影响[J]. 中药材,2001,24

- (5):318.
- [7] 梅文莉,曾艳波,刘俊,等. 五批国产沉香挥发性成分的 GC-MS 分析[J]. 中药材,2007,30(5):551.
- [8] 郭晓玲,田佳佳,高晓霞,等. 不同产区沉香药材挥发油成分 GC-MS 分析[J]. 中药材,2009,32(9):1354.
- [9] 田佳佳,郭晓玲,赖林城,等. 国产沉香醇浸膏挥发油成分分析[J]. 时珍国医国药,2009,20(10):2505.
- [10] 刘宝峰,高丰展,房强,等. 间接顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法对红花香雪兰天然花香成分的分析[J]. 分析化学,2016,44(3):444.
- [11] 段宙位,李维国,窦志浩,等. 沉香叶黄酮类化合物的提取及其抗氧化活性[J]. 食品科学,2015,36(6):45.
- [12] 沈汝青,陆麒,朱宝璋. 超临界 CO₂ 沉香萃取及高级精油精制工艺[J]. 化工设计通讯,2018,44(1):126.
- [13] 刘明石,崔玮琪,金元宝,等. 超临界 CO₂ 萃取沉香叶挥发油工艺条件优化研究[J]. 中国酿造,2014,33(2):63.
- [14] 王国庆,彩倩杰,刘云,等. 顶空-气相色谱-质谱法测定改性聚硫橡胶中挥发性成分[J]. 郑州轻工业学院学报(自然科学版),2015,30(2):1.



引用格式:金保华,殷长魁,张卫正,等. 基于机器视觉的苹果园果实识别研究综述[J]. 轻工学报,2019,34(2):71-81.

中图分类号:TN959.4;S758.4;TS255.1 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2019.02.010

文章编号:2096-1553(2019)02-0071-11

基于机器视觉的苹果园果实识别研究综述

Review on apple garden fruit recognition based on machine vision

金保华,殷长魁,张卫正,张伟伟

JIN Baohua, YIN Changkui, ZHANG Weizheng, ZHANG Weiwei

郑州轻工业大学 计算机与通信工程学院,河南 郑州 450002

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

摘要:从基于颜色阈值、形状和纹理的果实识别,三维果实形态识别,夜间果实识别,基于机器学习的果实识别,阴影和遮挡影响下的果实识别5个方面,对基于机器视觉的苹果园果实识别研究现状进行了综述,认为上述研究所涉及的算法较为复杂,功能也很强大。但鉴于视觉理论、图像处理技术和硬件条件等限制,以及苹果园复杂多变的环境,基于机器视觉的果实识别目前尚无理想的方法,未来的研究重点应包括:1)加强更有效的图像增强、图像分割和特征提取等算法的研究,有效解决果实重叠、遮挡、颜色和光线变化的影响;完善白天和夜间果园现场作业的识别算法,建成全天候作业采摘机器人。2)加强基于自监督学习的果实识别的研究,以增加模型接收的反馈信息和模型表征的复杂的适用任务类型,减少任务中涉及的人类手工劳动比重,提高自动化程度。3)加强图像的自动获取与果实识别的研究,结合计算机视觉与近红外、激光雷达等检测技术,集成多模态的图像和非图像信息进行果实识别,提高处理速度和实时性,以及识别的准确度及系统的稳健性,为苹果自动采摘、果园的精准管理提供借鉴。

关键词:

机器视觉;苹果园;
果实识别;图像处理;
机器学习

Key words:

machine vision; apple
garden;
fruit recognition;
image processing;
machine learning

收稿日期:2018-11-08

基金项目:国家自然科学基金项目(61403349);河南省科技攻关项目(182102110399);河南省高等学校重点科研项目(18A210025)

作者简介:金保华(1966—),男,河南省郑州市人,郑州轻工业大学教授,主要研究方向为人工智能。

Abstract: The current situation of fruit recognition based on machine vision was reviewed from fruit recognition based on color threshold, shape and texture, three-dimensional fruit shape recognition, nocturnal fruit recognition, fruit recognition based on machine learning, fruit recognition under the influence of shadow and occlusion. It's thought that the algorithms involved in the above research were more complicated and features were very powerful. However, in view of the limitations of visual theory, image processing technology and hardware conditions, as well as the complex and varied environment of apple garden, there was no more ideal technology for machine vision-based fruit recognition, and it needed to be improved. Future research focuses include: 1) Strengthening more effective algorithms for image enhancement, image segmentation, and feature extraction to effectively address the effects of fruit overlap, occlusion, color, and light changes; and improving the identification algorithms for day and night orchard field operations for the construction of an all-weather operation picking robot. 2) Strengthening the research on fruit recognition based on self-supervised learning to increase the feedback information received by the model and the complex applicable task types of model representation, reduce the proportion of human manual labor involved in the task, and improve the degree of automation. 3) Strengthening the research of automatic image acquisition and fruit recognition, combined with computer vision and near-infrared, laser radar and other detection technologies, integrating multi-modal image and non-image information for fruit recognition, improving processing speed and real-time, and identifying accuracy and system robustness to provide reference for apple's automatic picking and precise management of orchard.

0 引言

苹果园果实识别是果实定位、自动化采摘和果树估产的基础。由于苹果树在自然状态下生长姿态多变,果实个体之间存在差异,图像获取过程中易受光照、表面阴影、振动、重叠和遮挡等影响,果实识别难度大^[1]。机器视觉通过计算机来模拟人的视觉功能,从所采集的图像中提取感兴趣目标的信息,然后进行处理和理解,最终用于检测、测量和控制^[1]。机器视觉具有非接触、高精度、速度快、信息量大、实时、在线等优点,在农产品定位、识别、检测等方面应用广泛^[2]。国内外已有较多学者对基于机器视觉的果实识别技术进行了研究^[3-4],现有的苹果果实识别主要基于果实的颜色分割和形状提取,包括苹果图像采集、图像分析与降噪、图像的分割与特征提取、目标果实识别模型的建立等^[5]。目前常用的苹果图像分割识别算法主要有阈值分割法,色差法,人工神经网络 ANN, K-means 聚类算法,支持向量机(SVM)法, K 最近邻法 KNN 和多种混合算法。由于设备成本降低、计

算能力提高,将机器视觉技术与模式识别算法和自动分类工具相结合进行果实识别具有广阔的应用前景。鉴于此,本文拟从基于颜色、形状和纹理的果实识别,三维果实形态识别,夜间图像的果实识别,基于机器学习的果实识别,阴影和遮挡影响下的果实识别等方面对研究现状进行综述,以期能为相关工作提供借鉴与参考。

1 基于颜色、形状和纹理的苹果识别

对于果蔬视觉处理系统的研究可以追溯到1970年代, Parrish 和 Goksel 首次提出苹果自动识别系统^[6]。经过不断地研究,苹果识别技术已经获得了大量的研究成果。图像的颜色特征作为一种全局特征,可以用来描述图像或图像的某个区域相对应景物的表面性质,所有属于目标区域的像素点均有各自的贡献。为了更准确地识别图像中的苹果目标,阈值分割法一般要配合其他方法一起使用,有时在使用这些算法的同时还需考虑图像的纹理、形状属性等特征。

由于苹果树的果实、树叶与树枝具有较大的颜色差异,通过颜色特征进行分类提取具有

一定的可行性. 国内外学者针对苹果、猕猴桃和柑橘等水果的提取和识别, 在 RGB, YCbCr, Lab 和 HSV 等颜色空间结合颜色阈值进行分割^[7-8]. R. Zhou 等^[9]通过实验开发苹果识别算法, 根据 $R-B$ 和 $G-R$ 两者之间的关系建立模型, 提出了基于颜色特征的苹果识别算法, 估计果实数量并预测苹果产量, 为苹果计数和早期产量的预测提供了参考. 钱建平等^[10]采用 1.375 作为 R/B 的分割阈值, 加入 0.45 作为 V 的分割阈值, 使得成熟期苹果的识出率、识别成功率、误识率和漏识率分别为 90.3%, 84.9%, 6.0%, 15.1%, 该混合颜色空间识别方法在自然光照条件下效果较好. 李莎等^[11]为更有效地估测苹果产量, 利用 RGB, Lab 和 YCbCr 颜色模型中的 3 个分量对彩色图像进行灰度化处理, 采用 Otsu 法进行二值化处理和形态学运算. 3 种分量均能分离出苹果, 其中, a^* 分量在保留最多苹果面积的情况下噪声较小, $R-G$ 色差分量会削弱部分苹果面积, Cr 分量噪声较大, 文中给出了各分量的适用范围.

苹果个体大多呈现类球状, 通过形状检测也可进行果实识别. 在采用颜色特征结合圆形拟合算法进行苹果识别方面, Y. Si 等^[12]提出了一种具有色差 $R-G$ 和色差比 $(R-G)/(G-B)$ 的苹果识别算法, 利用随机环法提取果实形状特征, 基于面积和极线几何的匹配算法来定位苹果, 识别率超过 89.5%, 圆心、半径值的误差小于 20 mm. H. N. Patel 等^[13]提出了基于形状分析的水果自动分割和产量计算方法, 利用颜色和形状分析来分割在不同光照条件下获得的不同水果图像. 首先进行颜色空间转换, 将采集到的 RGB 图像转换到 Lab 颜色空间; 然后通过边缘检测和圆拟合算法对图像进行分割, 再将得到的边缘点用于拟合近似圆形形状; 最后将得到的拟合圆用于图像中果实计数. 结果表明, 该方法能够准确分割被遮挡的果实, 准确率

为 98%, 预测平均产量的误差为 31.4%. 崔淑娟等^[14]在不同光线和阴影的影响下, 采用 $R-G$ 色差分量和改进型 Otsu 法, 通过分割映射和同面积质心圆印证, 较好地成熟苹果进行了识别, 识别率达 93.2%. 吕继东等^[15-16]为了减少机器人苹果采摘的时间, 除采用与崔淑娟相似的方法对苹果进行快速识别之外, 还研究了在自然光照条件下黄苹果的目标提取法: 首先通过基于归一化 $R+G-B$ 颜色特征的 K-means 聚类进行图像分割; 然后用分水岭分割算法和区域噪声阈值消除法, 实现果实区域的孔洞填充, 减少噪声对后续识别的影响; 接着基于 Canny 算子实现了分割图像的边缘检测, 改进了随机 Hough 变换方法在苹果图像果实识别中的应用; 最后通过实验验证了该方法的可行性和有效性^[17].

青苹果具有与叶子等背景相似的颜色, 会导致苹果果实难以识别. B. Li 等^[18]应用显著性检测和高斯曲线拟合算法检测自然场景中的青苹果, 在自然场景中检测青苹果的效果显著. 另外, B. Li 还提出了一种结合纹理、形状和颜色特征的检测方法, 即利用灰度差分统计方法得到图像的纹理特征向量, 根据纹理特征向量, 利用 SVM 对图像进行预分割, 然后将形状和颜色特征相结合, 实现复杂背景下的苹果识别, 该方法对具有轻微背景遮挡的水果也具有较好的分割效果.

以上研究主要针对的是苹果颜色、形状及纹理提取方法, 对自然光照条件下的果实识别具有参考和借鉴意义. 但是, 以上基于颜色阈值的果实分割提取的方法, 受到自然环境光照和果实自身成长所呈现的颜色变化的影响有一定局限性, 分割效果和识别精度还有待提高. 此外, 对遮挡、粘连、重叠较为严重的苹果进行分割获取还需作进一步研究.

2 基于三维信息的苹果识别

除了二维图像信息的机器视觉技术,现有的激光雷达技术、三维成像技术等也可用于苹果识别定位。

为消除不同光线和复杂背景的影响,冯娟等^[19]提出了一种自动识别树上苹果的算法。该算法使用激光视觉系统获取果树局部的三维图像,参考设定的场景知识对图像背景进行简化;采用基于平滑频率曲线的自动阈值检测方法实现图像的二值化;利用随机圆环法获得果实的形状特征,完成对苹果的识别。实验结果表明,该算法具有较好的实时性,当枝叶遮挡面积小于40%时,果实的识别率高于93.75%,且识别效果不受光照条件与果实表面颜色的影响。孙贤刚等^[20]研制了用于苹果成熟自动检测并采摘的轮式机器人系统,该系统使用双目立体视觉技术和图像处理技术实现对苹果的识别与定位,通过机械臂的路径规划实现对苹果的采摘,由此实现自动导航、自动识别。该系统自动采摘苹果,识别率大于94.00%,采摘成功率达到91.33%,平均采摘周期约为11 s,具有较高的准确性及稳定性。张宾等^[21]为了提高苹果采摘视觉识别系统的精度,增强视觉系统的抗干扰、自适应能力,设计了一种新的苹果采摘机器人激光视觉识别系统。该系统采用高清相机采集图像,通过图像处理准确地识别苹果,利用激光测距方法对苹果进行距离测量,成功定位了果实位置,实现了果园非结构化环境中苹果的高效率、高精度的识别、定位和采摘,在遮挡率低于50%时,其识别率可达到90%以上,响应时间为3.58 s。三维点云数据采集与三维技术重建能够准确恢复空间特征并为果树提供收获的空间分布数据信息。在3D空间中实现准确识别果实是一项具有挑战性的任务。B. Zhang等^[22]利用近红外线阵结构照明和三维重建技

术,使用单个多光谱相机和近红线性阵列结构光线逐行重建被检查苹果的上半部分的3D表面,通过三角测量来计算每个像素的高度信息。另外,为了有效地识别茎和花萼,文中还自动构建了标准球形模型(没有茎和花萼),以适应被检查苹果的大小和边界形状,为识别苹果中的茎和花萼提供了支持,识别的准确率达到97.5%。Y. Tao等^[23]从点云数据处理的角度提出了苹果自动分割和识别方法:首先使用一种基于HSI的区域增长分割方法对苹果树的点云数据进行分割,再从每个分段点云计算出具有融合颜色特征和3D几何特征的改进的3D描述符,最后构建一个基于遗传算法分类器优化的支持向量机,用于识别场景中的苹果、树枝和树叶。

通过图像(采用双目或三目摄像头)获取三维信息的优点是成本低廉、算法和技术相对成熟,缺点是受环境光的限制比较大。激光雷达技术的优点包括探测距离远、精度高、稳定性强、鲁棒性好,但目前激光雷达设备成本较高。面对大规模的果园苹果图像、三维点云数据,如何实现图像与三维点云的标定、匹配,开发数据融合与果实识别算法,提高数据处理的速度,实现实时的、高精度的识别是亟待解决的问题。

3 基于夜间图像的苹果果实识别

夜间光照强度小,采集苹果图像时需要借助人造光源辅助照明。然而人造光源照射范围有限,光照不均匀且易受外界环境影响,所采集到的夜间苹果图像存在整体偏暗、边缘模糊、对比度不高、细节信息丢失等问题^[24]。夜间图像处理的关键是图像的增强和去噪。

由于计算机视觉系统获取的图像质量直接受到采集阶段照明强度的影响,因此通过使用足够照明可提高系统的识别性能和可靠性,显著降低处理阶段所用算法的复杂性。赵德安

等^[25]提出了一种适用于机器人苹果采摘的夜间果实识别方法. 该方法采用 2 盏白炽灯从不同角度照明以削弱图像中的阴影, 针对高亮反光区应用改进的 $R-G$ 色差分割法进行二次分割, 并对分割后的图像进行修补. 在不考虑果实的情况下遮挡和粘连, 该方法夜间苹果正确识别率达到 83.7%. 刘晓洋等^[26]为了识别夜间图像, 采用最小二乘拟合法对苹果三维表面的特征点进行拟合, 再根据特征点到拟合线的距离等参数建立阈值分割模型, 最后结合阴影区域像素的位置信息, 修正夜间图像中的阴影, 确保了图像识别的精确和完整. 经统计, 不考虑果实的遮挡和粘连, 夜间苹果正确识别率达到 83.7%.

Retinex 理论可计算原始图像的场景照度分量, 从中提取携带高频信息的反射分量图像, 具有图像增强的作用, 对弱光照、阴影及大雾下的苹果图像具有一定的增强效果. 姬伟等^[27-28]提出一种基于引导滤波的 Retinex 图像增强算法, 具有边缘保持特性, 可以更好地保持果实边缘信息, 凸出苹果果实, 在夜间图像增强效果和运行时间效率上有明显的提高, 为后续夜间图像的分割和目标识别提供了保障. 吕兴琴^[29]在此基础上, 对经降噪和增强处理后的夜间苹果图像进行了基于 $R-G$ 色差图像的 Otsu 阈值分割, 使得处于暗区域的目标苹果果实能够被完整分割出来, 且边缘平滑清晰.

苹果采摘机器人图像识别效果处理系统采集到的实时夜间图像中含有大量的噪声, 贾伟宽等^[30-31]通过差影法分析夜间图像, 针对高斯噪声去除难题, 将独立成分分析 ICA 理论引入夜间图像降噪, 并尝试采用粒子群优化算法 PSO 对 ICA 进行优化, 建立了基于 PSO 优化的 ICA 降噪算法 (PSO-ICA). 该方法降噪效果较为理想, 噪点明显减少, 相对峰值信噪比较高. C. Ruan 等^[32]提出了基于小波模糊阈值的去噪

算法, 减少了图像噪声干扰, 有利于下一步的图像分割和识别. 与原始图像、中值滤波去噪方法和经典小波阈值去噪方法相比, 该算法提高了相对峰值信噪比.

通过以上夜间图像增强研究现状可知, 夜间果树图像的整体亮度得以提升, 对比度得到显著增强, 果实的边缘平滑清晰, 便于后续的果实完整分割与提取, 同时恢复了夜间图像中的细节信息. 目前国内外的研究大多集中在夜间图像预处理、辅助照明设备配置、夜间图像降噪和图像增强, 下一步应在提高夜间图像采集效果、开发新的图像增强和去噪算法的同时, 加大在果实的识别、定位方面的研究.

4 基于机器学习的苹果果实识别

机器学习是用数据或以往的经验, 优化计算机程序的性能标准. 机器学习算法分为监督学习、无监督学习、强化学习和进化学习. 监督学习算法是从一组正确答案 (训练集) 开始, 不断训练、调整, 直到能正确响应所有可能的输入. 根据预测变量的类型划分: 如果预测变量是连续的, 则属于回归问题; 如果预测变量是独立类别 (定性或是定类的离散值), 则属于分类问题. 无监督学习算法通过输入相互比较, 发现数据中未知的结构或者趋势以识别相似性, 从而进行分类. 虽然原数据不含任何的标签, 但对数据进行整合 (分组或者聚类) 或是简化 (降维、移除不必要的变量或者检测异常值). 强化学习算法是监督学习和无监督学习之间的中间阶段. 当算法输出的答案错误时, 会报错并探索不同的答案, 直到输出正确的答案为止. 进化学习是通过模拟微生物在其生活环境中生存和繁殖的过程, 使算法具有自组织、自适应、自学习的特性, 能够不受问题性质的限制, 从而有效地处理传统优化算法难以解决的复杂问题.

4.1 基于支持向量机的果实识别

支持向量机 (SVM) 是一种在特征空间上

间隔最大的线性分类器,即支持向量机的学习策略是间隔最大化,将复杂数据的分类转化为凸二次规划问题的求解. SVM 是一种非参数方法,具有一定的灵活性,可以实现复杂功能,同时又能够适应过度拟合,经典的 SVM 分类器能够将输入集的点分为两类.

W. Ji 等^[33]采用中值滤波去除苹果的彩色图像噪声,果实的颜色和形态特征根据区域生长法和颜色阈值法提取,经由 SVM 进行分类,准确率为 89%,平均识别时间为 352 ms. 陈珂等^[34]针对苹果果实图像背景复杂多变,导致提取果实的轮廓不均、分割不准等问题,选取最大类间方差法提取目标物的粗轮廓,引入目标轮廓的方向梯度直方图 HOG 特征训练 SVM,进而对提取的轮廓进行细筛选,实现果实自动识别. 夏雪等^[35]结合自适应比率色差法、形态学处理法、Blob 分析法、改进圆形 Hough 变换算法、HOG 特征与 SVM 机器学习等方法,从颜色相似的背景中提取幼小青苹果,可实时监测苹果生长动态,具有一定的应用价值.

由于 SVM 是借助二次规划来求解支持向量,针对大批量的果树图像的学习策略难以实施,用 SVM 解决青苹果、红苹果、树枝与树叶等多个目标的分类问题尚存在一定困难.

4.2 基于神经网络的果实识别

人工神经网络简称神经网络,是参照动物神经网络行为特征进行信息处理的算法模型,通过改变模型内节点的连接关系实现信息处理. 神经网络是计算智能和机器学习的重要分支,在诸多领域都取得了很大的成功^[36].

马晓丹等^[37]对苹果采摘机器人视觉系统中彩色图像边界像素的模糊性和不确定性对苹果果实识别精度和速度造成影响的问题进行了研究,通过量子遗传算法对模糊神经网络的可调整参数初始值进行全局优化,加快了果实识别的速度,避免陷入局部极小值、迭代次数多等

弊端. 麦春艳等^[38]针对自然光照条件下果园苹果识别效果不佳的问题,利用错检率、漏检率和处理速度 3 个量化指标综合对比分析颜色阈值、SVM 和 BP 神经网络 BPNN 3 种苹果颜色分割方法的处理效果,结果表明, BPNN 的苹果颜色分割方法,以及 log 边缘检测子与 Hough 圆检测相结合的果实识别算法,具有较高的鲁棒性和准确性,能有效克服果实遮挡、重叠和颜色变异等问题,果实识别率可达 91.6%.

L. Xu 等^[39]提出了一种基于最小的单因素同化核 SUSAN 和脉冲耦合神经网络 PCNN 的苹果果实识别方法,在减少光线不足对分割结果的影响方面具有突出的性能. 在 50 幅图像中,93% 的苹果能够被准确识别. 王慧等^[40]使用 BPNN 对苹果图像进行分割与特征提取,利用遗传算法对神经网络模型中的阈值和权值进行优化,提高了 BPNN 模型的性能,得到了能够准确识别苹果图像的识别模型. 贾伟宽等^[36]为进一步提升苹果果实的识别精度和速度,提出一种基于 K-means 聚类分割和基于遗传算法 GA,最小均方差算法 LMS,优化的径向基 RBF 神经网络相结合的苹果识别方法,对于遮挡、重叠果实的识别率达 95.38% 和 96.17%,总体识别率达 96.95%. S. Bargoti 等^[41]提出了基于图像处理的果园苹果检测和计数,采用多尺度多层感知器 MLP 和卷积神经网络 CNN 进行图像分割,使用分水岭分割和圆形霍夫变换算法检测苹果并计数,相关系数 R^2 为 0.826.

基于神经网络进行苹果识别,通过线性学习算法取代传统的非线性学习算法,既能维持非线性算法的高精度,又可确保最佳逼近、全局最优、收敛速度快. 但是神经网络最终可能会出现过拟合、中心难定、学习率偏低等问题,导致网络运行效率和识别精度难以满足要求.

4.3 基于聚类算法的果实识别

聚类算法是研究(样品或指标)分类问题

的一种统计分析方法,同时也是数据挖掘的一种重要算法.

王丹丹^[42]利用 K-means 聚类分割算法分割提取苹果,并对分割误差、提取感兴趣区域、原始果实的重合度和算法运行时间进行评价,较准确地实现了多种分割方法分割性能的对比如重叠苹果目标的分割、遮挡苹果目标的定位,以及单果无遮挡苹果目标采摘点的定位等功能. W. Ji 等^[43]为解决苹果采摘机器人在视觉识别中归一化分割方法实时性差的问题,提出了一种基于自适应均值漂移和归一化分割方法的彩色苹果图像快速分割方法. 首先,通过基于区域的自适应均值漂移初始分割方法,减少图像中的峰值和边缘的数量;其次,通过提取 $R-B$ 颜色特征将图像划分为区域图,每个区域图由区域点表示,综合后获得 $R-B$ 颜色灰度级特征的无向图;最后,将无向图作为归一化分割的输入,通过区域点构造权重矩阵 W ,并基于决策理论粗糙集确定聚类的数量. 该方法最大分割误差为 3%,平均识别时间小于 0.7 s,可以满足实时采摘机器人的要求.

S. Sun 等^[44]通过融合模糊集理论和流形排序算法 FSMR 解决在类似背景区域(例如叶子)中区分青苹果的难题. 首先,通过在 HSI 颜色空间中使用模糊集理论,粗略地增强原始图像以使苹果目标更加突出;其次,选择特定查询节点对整个图像中的像素进行排序,以获得最终识别结果;然后,进行孔洞填充、边缘平滑和数学形态学方法等操作以提取苹果目标的轮廓;最后,将该方法与基于流形排序 MR,自相似显着性检测 SDSR 和 K-means 聚类算法的进行比较. 结果表明,该方法能够有效地提取实际轮廓,与目标边缘线高度一致,识别结果更准确. 此外,平均重叠系数为 90.87%,比 SDSR 算法高 17.34%,比 K-means 聚类算法高 15.98%. 因此,该方法可为生长监测、产量估算和自动采

摘提供参考.

聚类算法的优点是技术简单、聚类相似输出、可被多层堆栈、效果直观,其缺点是所求问题的整体最优解通过一系列局部最优的选择,即贪心选择来实现,没有进行全局优化,在某些情况下,与监督学习相比,层数增加时会失效,收益递减.

4.4 基于深度学习的果实识别

深度学习网络与传统神经网络的不同之处在于它们具有更多节点,更复杂的层互连方式,需要强大的计算能力用于训练,并且它们可以自动提取参数. 深度学习使用的 4 种主要架构是:无监督预训练网络、卷积神经网络、递归神经网络和递归神经网络. 这些类型的网络已经用于解决各种问题,如文本到语音的转换、语言识别、翻译、信号处理等. 其中,卷积神经网络的主要目的是从卷积运算中学习数据特征,因此这种类型的网络更适合图像中的模式识别.

由于光照变化、叶子及邻近果实的遮挡,难以得到准确的苹果果实数量. S. W. Chen 等^[45]提出了一种基于深度学习的水果计数方法,利用自定义众包平台快速标记大型数据集,基于完全卷积网络的斑点检测器提取图像中的候选区域;然后,基于第二卷积网络的计数算法估计每个区域中的果实数量;最后,利用线性回归模型将水果计数估计值映射到最终果实计数. 该方法以人工生成的标签为基础,分析了白天及夜间的苹果图像,训练时间短,并且在数据集大小有限的情况下表现良好. 廖崴等^[46]利用随机森林算法实现了自然光照条件下绿色苹果的分类和识别. 针对果树背景颜色和纹理特征的复杂性,基于 RGB 颜色空间进行 Otsu 阈值分割和滤波处理,以便去除枝干等背景,并将剩余的果实和叶片的灰度及纹理特征作为训练集,构建绿色苹果的随机森林识别模型,但是该方法训练时间过长,会导致果实分割的实时性不高.

深度学习的方法主要用在具有可微分(函数连续)、强监督(样本数据标定很好、样本类别/属性/评价目标恒定)学习、封闭静态系统(干扰少、鲁棒性好、不复杂)任务下,而对于不可微分、弱监督学习(样本分布偏移大、新类别多、属性退化严重、目标多样)、开放动态环境,该方法效果较差,计算收敛性不好.另外,针对大量数据进行训练实现深度学习,其训练结果难以迁移到其他应用.苹果表面颜色会随生长阶段而变化,再加上果园的复杂环境影响,基于深度学习的果实识别还需更深入的研究.

5 针对阴影和遮挡影响的苹果识别

由于颜色难以有效表达图像目标物的局部特征,而采集图像中的果实、叶片、枝干等形状各异,因此基于各构件的形态特征进行识别提取具有一定的可行性.但是,在实际的研究中,经常将重叠的多果实看作一个果实整体,难以识别出阴影及遮挡较严重的果实.因此,重叠多的果实分割计数与遮挡果实的形状拟合显得尤为重要^[6,47].

宋怀波等^[48]提出了一种基于模糊集理论的苹果表面阴影去除方法,将含阴影图像作为一个模糊矩阵,利用所设计的隶属函数对图像进行去模糊化处理,削弱苹果表面阴影对目标分割的影响. D. Wang 等^[49]对苹果采摘机器人很难在自然场景中准确地获取被遮挡苹果的坐标的问题,提出了一种被遮挡苹果的自动识别和定位方法.首先,描述了一种基于 K 均值聚类理论的苹果识别算法;其次,通过提取的苹果区域的凸壳作为苹果边缘;最后,选择边缘的 3 个点来估计苹果的中心和半径.与传统的 Hough 变换法和轮廓曲率法相比,该方法可以获得更好的识别和定位效果. J. Meng 等^[50]提出了一种基于边界曲率的重叠苹果分割识别方法,首先,提取重叠果实的完整边缘并计算边缘

曲率;然后,根据曲率变化将边缘分段,并通过基于 3 个标准的筛选过程保留有效片段;最后,通过圆拟合和合并实现了水果的识别.孙飒爽等^[51]针对果实目标受枝条遮挡影响被分割成几个部分的问题,将苹果图像转换为 Lab 颜色空间,然后采用 K-means 聚类算法进行分割,采用数学形态学法提取苹果轮廓,根据最小外接矩形法去除目标苹果的伪轮廓,最后利用轮廓的曲率特征对目标苹果进行重建,实现了复杂环境下苹果目标的准确识别与定位.

遮挡和阴影的存在对果实的识别产生了严重影响,现有的研究方法通过边缘检测、Hough 变换法、圆形拟合及其他形态学运算,提取果实的圆形特征,由部分苹果的形态特征确立完整的苹果区域,从而实现果实的识别.未来进行阴影和遮挡影响下的苹果识别,可加入果实的颜色特征,以提高识别的准确率.

6 结论

本文从颜色、形状和纹理分析,三维果实形态识别,基于夜间图像的果实识别,基于机器学习的果实识别,阴影和遮挡影响下的果实识别等方面的研究现状进行综述分析发现:果实识别的研究,从初期的颜色阈值分割法,发展到颜色阈值结合形态、纹理进行分割识别,再到基于前期基础的聚类算法,ANN,SVM,KNN,以及多种算法结合的识别方法,算法越来越复杂,功能也更为强大.目前,基于颜色阈值的苹果果实分割及提取的方法已经较为成熟,结合果形信息增强了识别的精度,采用基于机器视觉和激光技术构建苹果果实的三维信息,已经取得了初步成效;通过控制照明条件,采用图像增强和智能优化算法进行基于夜间图像的果实识别,已经获得一定的进展;基于监督学习和无监督学习进行苹果果实识别的算法较多,识别精度也满足实际要求;针对存在阴影及遮挡情况的果

实识别,大多采用边缘检测和形状拟合的方法进行分割与提取,具有一定的可行性.

但由于视觉理论、图像处理技术和硬件条件等的限制,以及果园自身复杂多变的环境,基于机器视觉的果实识别迄今尚未出现理想的方法,还存在一些不足:1)果实图像的采集方式和质量是关系识别精度和效果的前提.目前的研究多采用较为理想的实验条件,保证了采集到高质量图像,且研究对象多是在无枝叶遮挡情况下的较易检测到的果实.2)当前几乎所有的机器学习系统都是基于有监督学习建立的,需要过多的有标签训练样本,而这些标签通常都是由人工标记的,需要大量的人工参与.3)处理流程中的各环节衔接差,自动化程度和实时性有待提高.现有方法大多是在作业现场采集图像信息,然后在实验室进行图像处理,图像采集与处理环节分离,实时性较差^[52].且现有研究多集中于果树早期估产、生长期监测和成熟期采摘,针对不同时期果实的形状、颜色纹理和背景各不相同的情况,如何有效识别果实的研究较少.

因此未来的研究重点应包括:1)研究更有效的图像增强、图像分割和特征提取等算法,有效解决果实重叠、遮挡、颜色和光线变化的影响.完善白天和夜间在果园现场作业的识别算法,建成全天候作业采摘机器人,提高果实图像的采摘质量.2)进行基于自监督学习的果树识别.通过自监督学习,模型接收的反馈信息逐渐增多,模型表征的复杂的适用任务类型逐渐增加,同时任务中涉及的人类手工劳动比重也显著减少,自动化程度有望大大提高.3)进一步加强图像的自动获取与果实识别的研究,结合计算机视觉与近红外、激光雷达等检测技术,集成多模态的图像和非图像信息进行果实识别,提高处理速度和实时性,以及识别准确度和系统稳健性,为苹果的自动采摘、果园的精准管理

等研究注入活力.

参考文献:

- [1] 段峰,王耀南,雷晓峰,等. 机器视觉技术及其应用综述[J]. 自动化博览,2002,19(3):59.
- [2] 孙碧亮. 基于机器视觉的检测算法研究及其在工业领域的应用[D]. 武汉:华中科技大学,2006.
- [3] 徐铭辰,牛媛媛,余永昌. 果蔬采摘机器人研究综述[J]. 安徽农业科学,2014(31):11024.
- [4] 李素云,唐先进. 苹果采摘机器人的研究现状、进展与分析[J]. 装备制造技术,2016(1):185.
- [5] 李卓,杨子敬,郝建唯,等. 苹果幼果图像的分割与识别算法研究[J]. 沈阳理工大学学报,2015,34(1):34.
- [6] 沈甜. 苹果采摘机器人重叠果实快速动态识别及定位研究[D]. 镇江:江苏大学,2016.
- [7] 王晋. 自然环境下苹果采摘机器人视觉系统的关键技术研究[D]. 秦皇岛:燕山大学,2014.
- [8] 陈鸥. 苹果采摘机器人视觉系统识别基础方法的研究[D]. 秦皇岛:燕山大学,2016.
- [9] ZHOU R, DAMEROW L, SUN Y, et al. Using colour features of cv "Gala" apple fruits in an orchard in image processing to predict yield [J]. Precision Agriculture,2012,13(5):568.
- [10] 钱建平,杨信廷,吴晓明,等. 自然场景下基于混合颜色空间的成熟期苹果识别方法[J]. 农业工程学报,2012,28(17):137.
- [11] 李莎,钱建平,赵春江,等. 不同颜色模型识别成熟苹果图像的比较分析[J]. 计算机工程与设计,2015,36(6):1545.
- [12] SI Y, LIU G, FENG J. Location of apples in trees using stereoscopic vision [J]. Computers and Electronics in Agriculture,2015,112:68.
- [13] PATEL H N, JAIN R K, JOSHI M V. Automatic segmentation and yield measurement of fruit

- using shape analysis[J]. *International Journal of Computer Applications*, 2012, 45(7):19.
- [14] 崔淑娟, 李健. 基于色差信息的成熟苹果识别[J]. *西北大学学报(自然科学版)*, 2011, 41(6):993.
- [15] 吕继东, 赵德安, 姬伟. 苹果采摘机器人目标果实快速跟踪识别方法[J]. *农业机械学报*, 2014, 45(1):65.
- [16] LV J, XU L. Method to acquire regions of fruit, branch and leaf from image of red apple in orchard[J]. *Modern Physics Letters B*, 2017, 31(19):1.
- [17] LV J, WANG F, MA Z, et al. Yellow apple recognition method under natural environment[C] // *Intelligent Human-Machine Systems and Cybernetics (IHMSC)*, 2015 7th International Conference. Piscataway: IEEE, 2015:46.
- [18] LI B, LONG Y, SONG H. Detection of green apples in natural scenes based on saliency theory and Gaussian curve fitting[J]. *International Journal of Agricultural and Biological Engineering*, 2018, 11(1):192.
- [19] 冯娟, 刘刚, 司永胜, 等. 基于激光扫描三维图像的树上苹果识别算法[J]. *农业机械学报*, 2013, 44(4):217.
- [20] 孙贤刚, 伍锡如, 党选举, 等. 基于视觉检测的苹果采摘机器人系统设计与实现[J]. *农机化研究*, 2016(9):151.
- [21] 张宾, 宿敬肖, 张微微, 等. 基于激光视觉的智能识别苹果采摘机器人设计[J]. *农机化研究*, 2016, 38(7):60.
- [22] ZHANG B, HUANG W, WANG C, et al. Computer vision recognition of stem and calyx in apples using near-infrared linear-array structured light and 3D reconstruction [J]. *Biosystems Engineering*, 2015, 139:25.
- [23] TAO Y, ZHOU J. Automatic apple recognition based on the fusion of color and 3D feature for robotic fruit picking [J]. *Computers and Electronics in Agriculture*, 2017, 142:388.
- [24] 李强. 苹果采摘机器人视觉系统研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2017.
- [25] 赵德安, 刘晓洋, 陈玉, 等. 苹果采摘机器人夜间识别方法[J]. *农业机械学报*, 2015, 46(3):15.
- [26] 刘晓洋, 赵德安, 陈玉, 等. 夜间低照度条件下苹果采摘机器人的图像识别[J]. *华中科技大学学报(自然科学版)*, 2015, 43(S1):525.
- [27] 姬伟, 吕兴琴, 赵德安, 等. 苹果采摘机器人夜间图像边缘保持的 Retinex 增强算法[J]. *农业工程学报*, 2016, 32(6):189.
- [28] JI W, QIAN Z J, XU B, et al. A nighttime image enhancement method based on Retinex and guided filter for object recognition of apple harvesting robot [J]. *International Journal of Advanced Robotic Systems*, 2018, 15(1):1.
- [29] 吕兴琴. 苹果采摘机器人夜间图像降噪和增强技术研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2016.
- [30] 贾伟宽, 赵德安, 阮承治, 等. 苹果采摘机器人夜间图像降噪算法[J]. *农业工程学报*, 2015, 31(10):219.
- [31] 贾伟宽. 基于智能优化的苹果采摘机器人目标识别研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2016.
- [32] RUAN C, ZHAO D, JIA W, et al. Night vision image de-noising of apple harvesting robots based on the wavelet fuzzy threshold [J]. *International Journal of Advanced Robotic Systems*, 2015, 12(12):169.
- [33] JI W, ZHAO D, CHENG F, et al. Automatic recognition vision system guided for apple harvesting robot [J]. *Computers & Electrical Engineering*, 2012, 38(5):1186.
- [34] 陈珂, 许林峰, 柯文德. 基于 HOG 与支持向量机的成熟苹果自动识别[J]. *江苏农业科学*, 2017, 45(7):211.
- [35] 夏雪, 周国民, 丘耘, 等. 自然环境下果实作业

- 机器人幼果期苹果侦测方法[J]. 中国农业科技导报,2018,20(5):64.
- [36] 贾伟宽,赵德安,刘晓洋,等. 机器人采摘苹果果实的 K-means 和 GA-RBF-LMS 神经网络识别[J]. 农业工程学报,2015,31(18):175.
- [37] 马晓丹,刘刚,周薇,等. 基于量子遗传模糊神经网络的苹果果实识别[J]. 农业机械学报,2013,44(12):227.
- [38] 麦春艳,郑立华,肖昌一,等. 自然光照条件下苹果识别方法对比研究[J]. 中国农业大学学报,2016,21(11):43.
- [39] XU L, LV J. Recognition method for apple fruit based on SUSAN and PCNN [J]. *Multimedia Tools and Applications*,2018,77(6):7205.
- [40] 王慧,季雪. 图像识别处理技术在农业工程中的应用[J]. 传感器与微系统,2018(6):158.
- [41] BARGOTI S, UNDERWOOD J P. Image segmentation for fruit detection and yield estimation in apple orchards[J]. *Journal of Field Robotics*,2016,34(6):1039.
- [42] 王丹丹. 重叠及遮挡影响下的苹果目标识别与定位方法研究[D]. 杨凌:西北农林科技大学,2016.
- [43] JI W, MENG X, TAO Y, et al. Fast segmentation of colour apple image under all-weather natural conditions for vision recognition of picking robots [J]. *International Journal of Advanced Robotic Systems*,2016,13(1):24.
- [44] SUN S, WU Q, JIAO L, et al. Recognition of green apples based on fuzzy set theory and manifold ranking algorithm [J]. *Optik*,2018,165:395.
- [45] CHEN S W, SHIVAKUMAR S S, DCUNHA S, et al. Counting apples and oranges with deep learning: a data-driven approach [J]. *IEEE Robotics and Automation Letters*,2017,2(2):781.
- [46] 廖崴,郑立华,李民赞,等. 基于随机森林算法的自然光照条件下绿色苹果识别[J]. 农业机械学报,2017,48(S1):86.
- [47] 李娜,陈宁. 自然场景下苹果采摘机器人视觉系统研究[J]. 计算机技术与发展,2018(11):1.
- [48] 宋怀波,张卫园,张欣欣,等. 基于模糊集理论的苹果表面阴影去除方法[J]. 农业工程学报,2014,30(3):135.
- [49] WANG D, SONG H, TIE Z, et al. Recognition and localization of occluded apples using K-means clustering algorithm and convex hull theory: a comparison [J]. *Multimedia Tools and Applications*,2016,75(6):3177.
- [50] MENG J, WANG S. The recognition of overlapping apple fruits based on boundary curvature estimation [C] // 2015 Sixth International Conference on Intelligent Systems Design and Engineering Applications (ISDEA). Piscataway: IEEE,2015:874.
- [51] 孙飒爽,吴倩,谭建昌,等. 枝条遮挡下单个苹果目标识别与重建的研究[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版),2017(11):1.
- [52] 段延娥,李道亮,李振波,等. 基于计算机视觉的水产动物视觉特征测量研究综述[J]. 农业工程学报,2015,31(15):1.



引用格式:吴怀广,刘琳琳,石永生,等. ARL 中 Gridding 算法的并行化实现[J]. 轻工学报, 2019,34(2):82-87.

中图分类号:F222.3 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2019.02.011

文章编号:2096-1553(2019)02-0082-06

ARL 中 Gridding 算法的并行化实现

Research on parallelization of Gridding algorithm in ARL

吴怀广,刘琳琳,石永生,李代祎,谢鹏杰

WU Huaiguang, LIU Linlin, SHI Yongsheng, LI Daiyi, XIE Pengjie

郑州轻工业大学 计算机与通信工程学院,河南 郑州 450001

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

关键词:

ARL;并行化算法;
Gridding 算法;CUDA

Key words:

ARL;parallelization
algorithm;Gridding
algorithm;CUDA

摘要:针对海量天文数据实时性处理效率低的问题,通过对 SKA 图像采集及成像 ARL 算法库中耗时较长的 Gridding 算法进行耗时分析,找出了该算法中调用频率高且运行时间长的两个函数 convolutional-grid 和 convolutional-degrid,利用 GPU 的多线程并行化处理降低两个函数的循环迭代,实现了 Gridding 算法在 GPU 和 CPU 上的协同运行. 验证实验结果表明,在相同的数据量下,改进后的 Gridding 算法运行时间大大缩短,特别是在处理海量数据时,有效提高了 ARL 的整体运行效率.

收稿日期:2018-12-13

基金项目:国家重点研发计划政府间科技合作项目(2016YFE0100600;2016YFE0100300)

作者简介:吴怀广(1976—),男,山东省聊城市人,郑州轻工业大学副教授,博士,主要研究方向为形式化方法、数据质量、大数据分析技术.

Abstract: Aiming at the low real-time processing efficiency of massive astronomical data, through time-consuming analysis of gridding algorithm in SKA image acquisition and imaging ARL library, two functions of convolutional-grid and convolutional-degrid with high frequency and long running time were found out in this algorithm. Then, two functions were parallelized on GPU by multi-threading to realize the cooperative operation of gridding algorithm on GPU and CPU. The experimental results showed that under the same amount of data, the running time of the improved gridding algorithm was greatly shortened, especially when dealing with massive data, the overall running efficiency of ARL was effectively improved.

0 引言

在过去的几十年里,射电望远镜的灵敏度和图像分辨率均有很大的提升. SKA^[1-2] 作为世界上最大综合孔径的射电望远镜,采集数据的速率非常快,数据采集量非常大,其设计目标是要大于 12 TB/s. 海量数据的产生和天文成像本身对实时处理的严格要求,给计算机的计算能力带来了巨大的挑战. 海量数据的科学处理一般需要百亿亿次量级的超级计算机来完成. 目前,通过提高主频来提高 CPU 处理能力的传统方式已受到集成电路集成度的制约,因此利用多核 CPU 和多核加速器(如 GPU, Cell/BE 等)处理大量时效性数据成为发展趋势. 在天文成像过程中,网格化和去网格化是最耗时的两个操作. 如果处理的可见度数据是 EB 量级或以上,则消耗的时间不能通过调整计算机性能来缓和. 传统的网格化一般都是在 CPU 上运行,加速器在每一个浮点上的带宽很小,应用的时效性也相应较低. 所以,并行化算法作为提高计算速度的一个重要途径,在射电天文学数据处理^[3] 方面越来越受到关注.

网格化(Gridding)算法的作用是将落在笛卡尔坐标外的数据点插值到网格上. W. N. Brouw^[4] 最早提出了 Gridding 方法,用于实现极坐标网格采样的离散傅里叶变换. 针对极坐标网格采样, J. D. O'Sullivan^[5] 提出了一种快速的 sinc 函数网格算法,并将其应用在 CT 图像重建上,该算法利用有限范围的卷积函数得到 sinc 函数插值以减小计算时间,但是计算量太大.

C. H. Meyer 等^[6] 将 Gridding 算法应用于磁共振成像(MRI)中的螺旋采样,采用的卷积核是 Kaiser-Bessel 窗口函数,但是 Kaiser-Bessel 窗口函数不是最优的卷积函数. 劳保强等^[7] 使用卷积函数网格化不规则的微波全息数据,分析了不同卷积函数的抗混叠性能,验证了球体函数是最具抗混淆性能的卷积函数. A. L. Varbanescu 等^[8] 以增加附加计算为代价,通过对数据的排序和搜索来改善空间局部性,进而改善内存的性能,但其结果尚未达到 GPU 运算峰值的 14%.

以上研究主要是在 CPU 环境下对 Gridding 算法的改进,鲜见在 ARL(SKA 的算法参考库,用以实现整体天文数据成像流程)中针对 Gridding 算法在 GPU 实现时的运行效率的研究. 鉴于此,本文拟分析 CPU 环境下 ARL 中耗时最长的 Gridding 算法,利用性能分析工具找出 Gridding 算法中耗时最长的函数模块,然后对函数模块使用 CUDA 进行 GPU 并行执行,以期利用 GPU 在并行运算方面的优势,实现 Gridding 算法的 CPU 和 GPU 协同处理,从而提高 ARL 的整体运行效率.

1 Gridding 算法在 ARL 网格化中的应用

在射电天文学中,所采集到的信号通常受到各类因素影响,数据呈现出不规律性. 在利用射电望远镜采集到的数据重建天空图像时,需要将不规则采样的数据映射到标准的二维网格中,这称为网格化. 只有经历这一步,网格才可

以通过快速傅里叶变换来重建天空图像. 在射电望远镜数据处理中, 网格化是计算量最大、耗时最长的步骤.

在天文成像中, 对于天空亮度 I , 初始光束模式 A 和能见度值 V , 存在以下傅里叶变换关系:

$$A(l, m)I(l, m) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} V(u, v) e^{2\pi i(ul+vm)} du dv \quad (1)$$

用 $I^D(l, m)$ 表示修正天空亮度 $A(l, m)I(l, m)$, 利用线性操作对式 (1) 的右边作估计可得

$$I^D(l, m) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} S(u, v) V'(u, v) e^{2\pi i(ul+vm)} du dv \quad (2)$$

其中, S 表示 (u, v) 采样函数, V' 表示观测值.

对式 (2) 作数值估计的方法有直接傅里叶变换 DFT (direct Fourier transform) 和快速傅里叶变换 FFT (fast Fourier transform) 两种方法. 其中, DFT 对 $N \times N$ 网格的每个点都做计算, 通过蛮力计算求和来估计 $I^D(l, m)$, 其表达式为

$$I^D(l, m) = \frac{1}{M} \sum_{k=1}^M V'(u_k, v_k) e^{2\pi i(u_l l + v_m m)}$$

FFT 则通过利用 DFT 运算中的对称性和周期性, 减少 DFT 的运算量, 从而更快地估计 $I^D(l, m)$. 但是利用 FFT 需要先将数据插值到矩形网格点上, 然后才可以应用 FFT. 插值的过程就称为网格化. ARL 中 Gridding 算法的作用是将落在笛卡尔坐标外的数据点插值到网格上, 以便对网格化的数据进行 FFT 计算.

天文学中的 Gridding 算法步骤如下.

1) 密度补偿函数与采样数据相乘.

Gridding 算法首先要用密度补偿函数与采样数据相乘来弥补采样数据的不均匀. 网格算法中的采样密度补偿函数和插值函数 (卷积函数) 的选择对图像重建呈现的最后效果影响较大, 也是网格化算法研究的核心问题.

采样函数可表示为

$$S(u, v) = \sum_{k=1}^M \delta(u - u_k, v - v_k)$$

其中, S 是一个广义函数, 或者称之为广义分布, 可以表示为二维狄拉克 δ 函数或 δ 分布.

采样补偿函数, 又称为采样补偿分布, 可表示为

$$W(u, v) = \sum_{k=1}^M R_k T_k D_k \delta(u - u_k, v - v_k)$$

其中, R_k, T_k, D_k 均为数据点 (u_k, v_k) 的对应补偿系数.

2) 在网格点 (u_c, v_c) 处计算出卷积, 即

$$\sum_{k=1}^M C(u_c - u_k, v_c - v_k) V^W(u_k, v_k)$$

其中, $C(u_c - u_k, v_c - v_k)$ 表示卷积函数, (u_c, v_c) 表示网格点, $V^W(u_k, v_k)$ 是经过采样和处理后的数据.

3) 对数据进行重采样, 使数据落到网格点上. 在所有网格点上对 $C \times V^W$ 作采样处理, 即

$$V^R = R(C \times V^W) = R(C \times (WV'))$$

其中, R 是重采样函数, 可表示为

$$R(u, v) = III(u/\Delta u, v/\Delta v) = \sum_{j=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \delta(j - u/\Delta u, k - v/\Delta v)$$

此处, Δu 和 Δv 定义了网格点间距的大小, III 为 Shah 函数.

4) 应用 FFT 对 V^R 作傅里叶变换, 得出经过简单修正的初步图像. V^R 是规则间隔的 δ 函数的线性组合, 可以由离散傅里叶变换计算出其傅里叶变换 FW^R 的采样矩阵, 其中 F 表示傅里叶变换. FW^R 是经过正规化和一个简单修正的初步图像, 用 \tilde{I}^D 来表示.

$$\tilde{I}^D = FR \times [(FC)(FW^R)] = FR \times [(FC)(FWV^R)]$$

至此, 图像 \tilde{I}^D 得到初步重建.

5) 为了消除卷积函数的影响, 需要对重建后的图像作进一步的修正, 即除以卷积函数的傅里叶变换.

2 Gridding 算法的耗时分析

Gridding 中一共含有 14 个函数,对这些函数进行分析,选出调用频率较高、运行时间最长的 4 个函数:1) grdsf 函数,其功能是获取网格函数及对网格进行修正;2) anti_aliasing_calculate 函数,其功能是计算 prolate 球体反混叠函数;3) convolutional_degrid 函数,其功能是利用被采样的 gcf 部分 uv 坐标值,进行卷积解网格;4) convolutional_grid 函数,其功能是由频率和偏振独立的 gcf 进行卷积网格. Gridding 算法中其他函数因其调用次数和单个函数耗时都很小,在整个过程中可以忽略不计.

选出的 4 个函数被调用次数如图 1 所示,执行时间如图 2 所示. 分析中可见性数据量为 10^4 条.

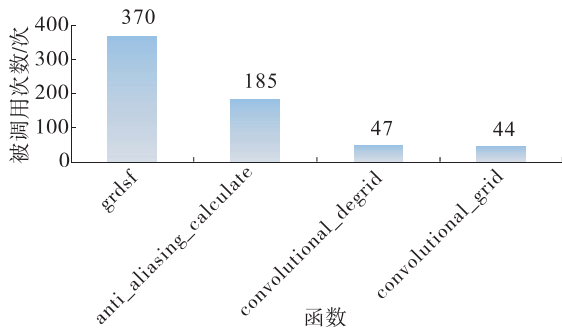


图1 Gridding 算法中 4 种主要函数被调用次数

Fig. 1 The call number of four main functions in Gridding algorithm

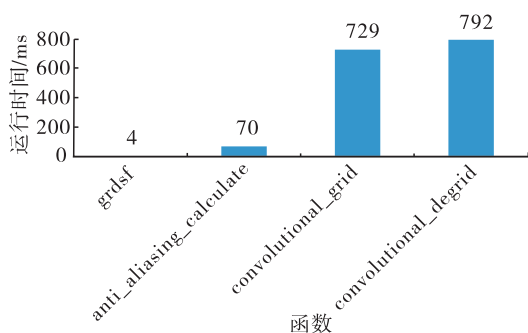


图2 Gridding 算法中 4 种主要函数的执行时间

Fig. 2 The execution time of four main functions in the Gridding algorithm

由图 1 可以看出, grdsf 函数的被调用次数最高,达到 370 次, anti_aliasing_calculate 函数被调用 185 次, convolutional_degrid 函数被调用 47 次, convolutional_grid 函数被调用 44 次.

由图 2 可以看出, convolutional_grid 和 convolutional_degrid 两个函数运行时间最长,而 grdsf 和 anti_aliasing_calculate 两个函数运行时间较少.

综合来看,需要对 convolutional_grid 和 convolutional_degrid 两个函数进行并行化处理.

3 Gridding 算法的并行化实现

在整个 SKA 图像采集和最终成像的过程中, Gridding 算法是计算量大、耗时长算法之一. ARL 算法库是基于 CPU 运行的,利用 PyCUDA 进行并行化加速可以使整个 ARL 的运行时间得到有效缩短.

通常, GPU 并行加速方式两种:一种是在串行代码的基础上通过降低循环进行加速;另一种是重新设计算法,将总模块划分为多个独立的子模块,通过分配线程来并行处理子任务. 本文采用第一种优化措施. 这是因为 Gridding 算法在处理数据的时候迭代次数很多,通过对 Gridding 算法的调用次数和耗时的分析可以看出,计算量最多的是 convolutional_grid 和 convolutional_degrid 函数,而这两个函数运算时 for 循环较多,且数据之间不存在依赖关系,所以可以直接利用多线程实现其在 GPU 下的并行计算,从而达到降低 for 循环次数,加快运算速度的目的.

由于 GPU 与 CPU 之间不能直接通信,所以进行并行化处理之前需将数据从主机端 (CPU) 拷贝到设备端 (GPU), 然后才能执行相关的核函数. 同样的,对于 GPU 并行化处理后的结果也需要从 GPU 拷贝到 CPU.

本文利用全局存储器进行并行化处理. 实

验所用显卡的静态存储器的大小是11 440 MB, 因此所有的线程模块中的线程不会产生访问冲突. 利用 CUDA^[9]中的 `cudaMemcpy()` 将数据载入到 GPU 的静态存储器中, 以便所有的线程共享. 根据线程索引获取可见性数据进行求和. 等到线程都完成计算, 最后将结果载入到内存. 进行 GPU 并行处理的流程图如图 3 所示.

4 验证实验结果与分析

实验环境: CPU 为 Intel Xeon E5 - 2620 V3, 内存为 816GB DDR4, 内存最大支持为 768 GB, 操作系统是 CentOS 7.0, python 版本为 3.5; GPU 采用 Tesla K80, 为双核 GK210 架构, 主板型号为 MG50 - G20.

实验中选用的 GPU 一共含有 4992 个 CUDA Cores, 每个块最多分配 1024 个线程, 对于不同的数据量可以选择不同的线程和线程块. 本实验使用的数据量分别为 10^3 条, 10^4 条, 10^5 条, 10^6 条, 10^7 条, 10^8 条, 针对不同的数据

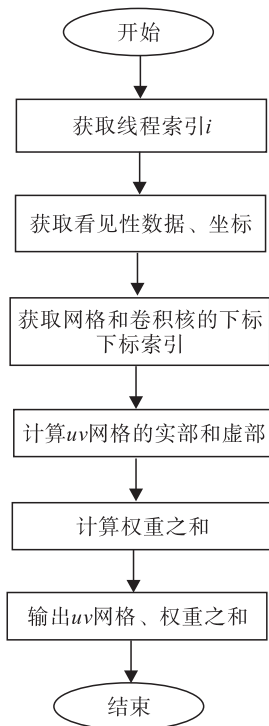


图3 Gridding 算法并行流程

Fig. 3 The parallel flow of Gridding algorithm

量, 线程块统一采用 (32, 32, 1) 的形式, 采用的网格块的分配分别是 (1, 1, 1), (10, 1, 1), (10, 10, 1), (100, 10, 1), (100, 100, 1), (1000, 100, 1).

ARL 中 `convolutional_grid` 函数和 `convolutional_degrid` 函数在 CPU 上运行的时间与在 GPU 加速后的运行时间见表 1, 其中加速比指在 CPU 上运行时间和 GPU 上运行时间的比值.

从表 1 可以看出, 随着数据量的增加, 两个函数的加速比不断增加, 但是加速比增加的速度逐渐减小. 为了更直观地表示加速比和数据量之间的关系, 采用直方图进行表示, 结果如图 4 和图 5 所示.

由图 4 和图 5 可以看出, 当数据量较少 (10^3 条) 时, 两个函数的加速比分别是 0.22 和 0.38, 利用 GPU 并行处理的运行时间反而增加, 这是因为数据量相对较少时, GPU 器件的启动时间、内存和显存之间数据交互等都需要时间. 因此在数据量比较小时, GPU 因其内部调度相对来说耗时较长, 其并行加速并不占优势. 随着数据量的增加, GPU 加速的优势逐渐

表 1 两个函数在 CPU 和 GPU 上的运行时间

Table 1 Running time of two functions on CPU and GPU

函数	数据量/条	CPU 下运行时间/s	GPU 下运行时间/s	加速比
convolutional_grid	10^3	0.040	0.180	0.22
	10^4	0.290	0.179	1.62
	10^5	3.110	0.396	7.85
	10^6	27.714	2.197	12.61
	10^7	277.703	19.539	14.21
	10^8	2 886.311	182.794	15.79
convolutional_degrid	10^3	0.058	0.152	0.38
	10^4	0.462	0.181	2.55
	10^5	3.292	0.351	9.38
	10^6	30.525	2.134	14.30
	10^7	272.345	17.935	15.19
	10^8	3 057.845	179.233	17.06

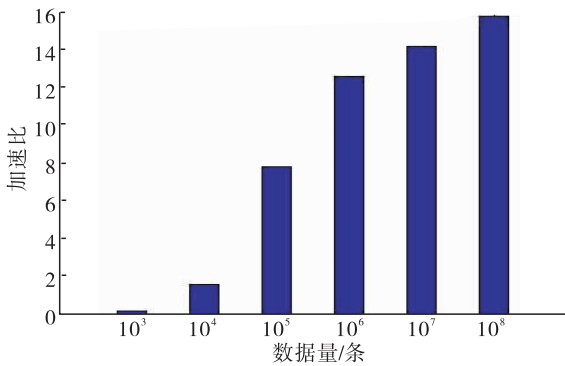


图4 convolutional_grid 函数
在不同数据量下的加速比

Fig. 4 Acceleration ratio of convolutional_grid
function under different data volumes

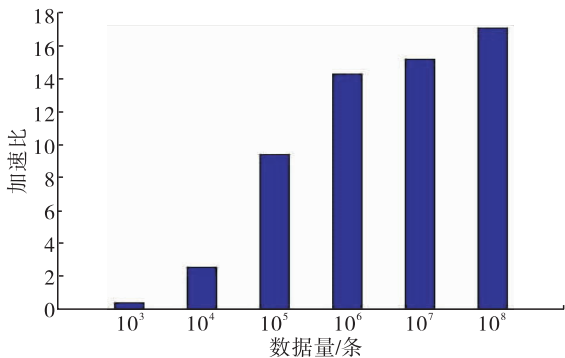


图5 convolutional_degrid 函数
在不同数据量下的加速比

Fig. 5 The acceleration ratio of the
convolutional_degrid function under
different data volumes

显现. 当数据量大于 10^4 条时, 加速比不断增加. 因此, GPU 并行加速适用于大量数据的运算情况, 可在一定程度上提高 ARL 的整体运行效率.

4 结语

本文针对 SKA 海量天文数据实时性处理效率较低的问题, 对 ARL 算法库中 Gridding 算法进行了耗时分析与优化: 通过分析 Gridding 算法中每个函数的调用次数和运行时间, 找出了需要优化的两个函数, 即 convolutional_grid 和 convolutional_degrid 函数; 然后利用 GPU 的多线程并行化处理降低两个函数的循环迭代,

使得 ARL 中 Gridding 算法在 GPU 和 CPU 上实现了协同运行. 验证实验结果显示, 在数据量不影响输入输出数据格式和大小的情况下, 对 Gridding 算法的并行化处理缩短了 ARL 的整体运算时间, 提高了运行的效率, 且数据量越大, 加速优势越明显.

本文所做的并行化研究对于天文图像的成像过程具有一定的参考意义, 对 Gridding 算法在 GPU 下实现算法加速将是下一步的研究方向.

参考文献:

- [1] RAZAVI-GHODS N, ACEDO E D L, EL-MAKADEMA A, et al. Analysis of sky contributions to system temperature for low frequency SKA aperture array geometries [J]. *Experimental Astronomy*, 2012, 33(1):141.
- [2] ZHANG Y, BROWN A K. Bunny ear combine antennas for compact wide-band dual-polarized aperture array [J]. *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, 2011, 59(8):3071.
- [3] 彭晓明, 郭浩然, 庞建民. 多核处理器——技术、趋势和挑战 [J]. *计算机科学*, 2012, 39(S3):320.
- [4] BROUW W N. Aperture synthesis [J]. *Methods in Computational Physics*, 1975, 14:131.
- [5] O'SULLIVAN J D. A fast sinc function gridding algorithm for fourier inversion in computer tomography [J]. *IEEE Transactions on Medical Imaging*, 1985, 4(4):200.
- [6] MEYER C H, HU B S, NISHIMURA D G, et al. Fast spiral coronary artery imaging [J]. *Magnetic Resonance in Medicine*, 1992, 28(2):202.
- [7] 劳保强, 王俊义, 王锦清, 等. 基于卷积核网格化二维近程微波全息 [J]. *微波学报*, 2014, 30(5):82.
- [8] VARBANESCU A L. On the effective parallel programming of multi-core processors [D]. Romania: Universitatea Politehnica Bucuresti, 2010.
- [9] CHENG J. CUDA by example: an introduction to general-purpose GPU programming [M]. Boston: Addison-Wesley Professional, 2010.



引用格式:刘慧慧,闻萌莎,钱慎一,等. ARL 中 Clean 算法的并行化研究[J]. 轻工学报, 2019,34(2):88-94.

中图分类号:TP301 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2019.02.012

文章编号:2096-1553(2019)02-0088-07

ARL 中 Clean 算法的并行化研究

Research on parallelization of Clean algorithm in ARL

刘慧慧¹, 闻萌莎², 钱慎一¹, 吴怀广¹, 张伟伟¹, 李代祎¹
LIU Huihui¹, WEN Mengsha², QIAN Shenyi¹, WU Huaiguang¹, ZHANG Weiwei¹,
LI Daiyi¹

- 1. 郑州轻工业大学 计算机与通信工程学院, 河南 郑州 450001;
- 2. 华东师范大学 计算机科学与软件工程学院, 上海 200241
- 1. College of Computer and Communication Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;
- 2. College of Computer Science and Software Engineering, East China Normal University, Shanghai 200241, China

关键词:
ARL; 去卷积算法;
CUDA; 并行计算;
Clean 算法

Key words:
ARL; deconvolution
algorithm; CUDA;
parallel computing;
Clean algorithm

摘要:针对 SKA 算法参考库 ARL 中的去卷积算法运行效率低、无法满足海量数据实时处理的问题,提出了 CPU 和 GPU 协同工作模式下的并行化 Clean 算法. 该方法将 Clean 算法中可以并行计算的步骤利用多线程在 GPU 上并行执行,将无法并行计算的步骤在 CPU 上串行执行. 验证实验结果表明,在数据逐渐增大的过程中,并行化 Clean 算法比在 CPU 上的串行处理运行时间显著减少,当图达到 4096 像素 × 4096 像素时,可以有 10 倍的提速. 这说明并行化 Clean 算法在处理海量数据时,能够显著提高运算效率.

收稿日期:2018-12-13

基金项目:国家重点研发计划政府间科技合作项目(2016YFE0100600;2016YFE0100300)

作者简介:刘慧慧(1994—),女,河南省郑州市人,郑州轻工业大学硕士研究生,主要研究方向为算法优化与算法并行化.

通信作者:钱慎一(1975—),男,江苏省扬州市人,郑州轻工业大学副教授,硕士生导师,主要研究方向为数据库、数据挖掘、信息集成.

Abstract: The deconvolution algorithm in the ARL of the SKA algorithm reference library is inefficient and cannot meet the needs of real-time processing of massive data. The parallelized Clean algorithm in the cooperative working mode of CPU and GPU was proposed. The steps of parallel computing in Clean algorithm were executed in parallel on GPU using multi-threads, and the steps in the Clean algorithm that couldn't be parallelized were executed serially on the CPU. The results showed that the running time of parallel Clean algorithm under CPU and GPU cooperative mode was significantly shorter than that under CPU. When the image size reached 4096×4096 , the parallel Clean algorithm GPU cooperative mode could be speeded up by 10 times, which showed that the parallel Clean algorithm could significantly improve the efficiency of operation when dealing with massive data.

0 引言

射电望远镜是观测和研究来自天体的射电波的基本设备,但天线的数量有限,从而导致空间频率覆盖不完整^[1],影响最终图像的构建.平方公里阵列 SKA (square kilometre array)^[2] 是国际上建造的最大综合孔径射电望远镜.与现有射电望远镜相比,SKA 的灵敏度提高 10 ~ 100 倍,测量速度提高 10^5 倍^[3]. ARL (algorithm reference library) 算法参考库是 SKA 的候选算法库,其中去卷积算法^[4] 是 ARL 的一个重要组成,在射电天文成像中起着至关重要的作用.

去卷积算法可以消除图像不完整、图像模糊对观测结果的影响,引发很多学者的关注和研究.在 ARL 中,去卷积算法采用的是 Clean 算法.1974 年, J. A. Högbom^[5] 首次提出了 Clean 算法,一种非线性去卷积的迭代方法,用以消除旁瓣干扰.该算法虽然消除了旁瓣的干扰,但需要消耗大量的时间,运算效率较低.2004 年, S. Bhatnagar 等^[6] 提出了一种用于无线电干涉图像的尺度敏感的反卷积 (Asp-Clean) 算法,将图像建模为自适应尺度像素的集合,可以更准确地重建非对称结构的天空图像,但是该算法增加了算法复杂性和计算成本,其计算时间是 Clean 算法的 3 倍多.2008 年, T. J. Cornwell^[7] 提出了一种 Multiscale Clean 算法,该算法可以更好地处理扩展源,提高图像质量,但是比 Clean 算法需要的运行时间更长.2011 年,

U. Rau 等^[8] 在 Multiscale Clean 算法的基础上,结合 Multi-frequency 算法,在更高的灵敏度和采样频率的情况下,重建了天空图像,但此算法仍存在运算时间较长、运行效率较低的问题.2016 年, L. Zhang 等^[9] 提出自适应环路增益自适应规模 Clean (Algas-Clean) 算法,该算法可以提供更准确的模型,具有更强的收敛性,比 Asp-Clean 算法的运算速度快了 50%.2017 年, J. Cheng 等^[10] 为解决传统 Clean 算法出现的问题,提出了一种小波 Clean 算法,该算法对小波滤波器的参数进行了优化,提高了图像质量,但没有缩短运行时间,未提高算法运行效率.目前,大部分学者都是针对提高图像质量进行研究,在运算效率方面研究成果很少.然而,随着 SKA 项目的实施,海量的天文数据迅速增加,如何有效、快速地处理数据成为当今计算机领域研究的重点,这使去卷积算法运算效率的提高变得刻不容缓.

鉴于此,本文拟通过对 Clean 算法进行耗时分析,利用多线程来设计算法的 CUDA 核函数,提出一种基于 CPU 和 GPU 协同工作模式的并行化 Clean 算法,以期提高海量天文数据下的去卷积算法的运算效率.

1 Clean 算法在 ARL 中的应用

Clean 算法^[11] 是一种非线性去卷积方法,专门用于处理不完整的射电数据,将其运用于 ARL 中,可以消除图像中旁瓣(天线方向图通

常都有两个或多个瓣,其中辐射强度最大的瓣称为主瓣,其余的瓣称为旁瓣)的影响。

若天空亮度分布用 $I(x, y)$ 表示,其中 x, y 分别表示点源的横纵坐标,则与之对应的复可见度函数用 $V(u, v)$ 表示,其中 u, v 称为空间频率. 在 uv 平面(基线投影所在的平面)中, u 指向东, v 指向北,其基线如图 1 所示.

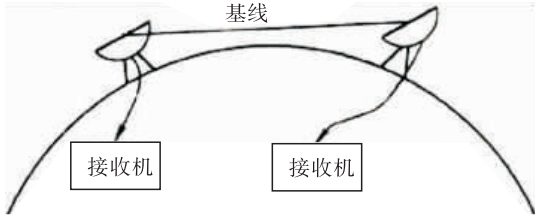


图 1 uv 平面基线示意图

Fig. 1 Baseline diagram of uv plane

由于 SKA 中天线数目是固定的,所以 uv 采样点的数目有限. 将 uv 采样点的分布函数称为采样函数,对采样函数进行傅里叶逆变换可得到脏束,将射电望远镜经过预处理后的数据进行傅里叶逆变换可得到脏图,通过一个迭代过程找到脏图中的最大亮度点及其位置,将上述结果与拟合光束(高斯光束)进行卷积即得到恢复的图像.

在 uv 平面中,误差项 $r^{[12]}$ 可表示为

$$r = \sum_{k=1}^N w_k |V_k - \hat{V}_k|^2 \quad (1)$$

其中, N 是采样点的数量, w_k 是第 k 个采样点的权重, V_k 是可见度函数, \hat{V}_k 是图像平面中具有坐标 (x, y) 的点源网格亮度模型的傅里叶变换,可表示为

$$\hat{V}_k = \sum_{i=1}^M I_i e^{2\pi i(v_i x_i + v_i y_i)}$$

其中, I_i 是第 i 个图像点的位置, M 是图像点的数量. 则式 (1) 在图像平面中可表示为

$$r = \sum_{i=1}^M \sum_{p=1}^M B_{ip} I_i I_p - 2 \sum_{i=1}^M D_i I_i + \sum_{k=1}^N w_k |V_k|^2 \quad (2)$$

$$D_i = \frac{\sum_{k=1}^N w_k \operatorname{Re}(V_k e^{2\pi i(v_i x_i + v_i y_i)})}{\sum_{k=1}^M w_k}, \text{ 称为脏图};$$

$$B_{ip} = \frac{\sum_{k=1}^N w_k \cos(2\pi(v_k(x_i - x_p) + v_k(y_i - y_p)))}{\sum_{i=1}^N w_k},$$

称为脏束.

然后,最小化 r , 并取式 (2) 的导数,可以得到卷积方程

$$D_i = \sum_{p=1}^M B_{ip} I_p \quad (3)$$

式(3)说明了脏图是真实图像和脏束的卷积. 具有旁瓣的脏束称为点扩散函数 PSF (point spread function). Clean 算法可以从已知的脏图和 PSF 中得到图像点 I_p 的一系列位置,其主要计算步骤如下:

- 1) 对采样函数进行傅里叶逆变换,得到脏束;
- 2) 将射电望远镜经过预处理的数据进行傅里叶逆变换得到脏图,找到脏图中的最大值点,并记录该坐标;
- 3) 将脏束的中心点移到这个最大值点的位置上,且使脏束乘以因子 γ ;
- 4) 从脏图中减去该脏束;
- 5) 重复步骤 2) — 4), 直到剩余图像的最大值小于给定的噪声水平;
- 6) 对一拟合光束和 δ 函数(被减去的最大值点的总和及其位置称为 δ 函数图)进行卷积;
- 7) 将步骤 6) 的结果加上剩余图像,得到最终的清晰图像.

2 Clean 算法的 GPU 并行化实现

ARL 中的 Clean 算法是基于 CPU 的,运行时间较长,本文根据 GPU 并行的特点,利用多线程,设计并实现基于 GPU 并行化的 Clean 算法.

2.1 Clean 算法的并行化分析

研究表明,去卷积算法在数据处理过程中迭代计算耗时较长,对计算机内存和 CPU 要求较高. GPU^[13]是具有数千个计算核心的大规模并行架构,可以在有限时间内执行多次浮点运算,因此在 GPU 上并行实现去卷积算法可以大大提升运算速度,节省时间. NVIDIA 公司提出了一种并行计算架构 CUDA (computer unified device architecture)^[14],通过 CUDA C 编程在 GPU 上实现并行计算,其运算速度比 CPU 提高了几倍甚至上百倍^[15].

通过对 ARL 中 deconvolution 模块的分析可知,在 Clean 算法的实现过程中,需要进行多次迭代计算,而每次迭代都需要使用上一次迭代的结果,因此无法将 Clean 算法的整个过程写成内核函数,但可以将其中的部分操作写成内核函数,使其可以在 GPU 上进行并行计算,以此来提高计算效率,而将无法进行并行计算的操作在 CPU 上串行执行.

并行处理主要分为任务并行处理和数据并行处理. 基于 CUDA 的组织结构,结合 Clean 的算法分析,本文将采用数据并行处理方式. 并行算法的执行过程从 CPU 开始,当内核函数被调用时,执行过程转移到 GPU 设备上. 另外, GPU 的内存分为全局存储器、常量存储器、共享存储器和寄存器^[16]. 在整个程序中,数据需要被 Grid 网格中的所有线程访问,因此需要将数据放置在全局存储器中;将在脏图中找到的最大值放入共享存储器,方便存取;每一个点源数据都需要相同的高斯核,将高斯核放置在常量存储器中,以此来加强程序的快速访问.

2.2 Clean 算法的并行化实现

Clean 算法的并行化实现步骤如下.

1) 初始化洁图,并将脏束和脏图作为形参传入.

2) 在 GPU 上调用 CUDA 编写的 dirtyFabs-

Max 核函数,找到脏图中的最大值点,并记录该点的位置坐标.

3) 将脏束的中心点移到这个最大值点的位置上,且使脏束乘以因子 γ .

4) 在 GPU 上调用 CUDA 编写的 subPsf 核函数,从脏图中减去该脏束.

5) 判断剩余图像的最大值是否小于给定的噪声水平,若未满足条件,则继续进行迭代计算;若满足条件,则退出迭代,继续向下执行.

6) 对一拟合光束和 δ 函数进行卷积.

7) 将步骤 6 得到的结果加上剩余图像,得到最终的清晰图像.

8) 把 GPU 上经过处理得到的数据传给 CPU 并进行图像绘制.

Clean 算法的步骤 2 主要是为了找到脏图的最大值点及其位置,该操作可以采用并行方式进行处理. 初始化最大值点,将图像中的每个点与该点进行比较,若图像中的点大于该点的值,则把图像中的点赋值给最大值点. 因为找到脏图中最大值点及其位置的操作都是比较操作,可以同时进行,所以能够并行计算. 由于 ARL 中的 Clean 算法是采用 Python 语言实现的,因此本文采用 PyCUDA 来实现 Clean 算法的并行化. 具体实现方式是内核函数采用 CUDA C 编程,其余部分仍采用 Python 编程,通过 PyCUDA 使 Python 程序可以访问 Nivida 的 CUDA 并行计算 API,从而达到 GPU 并行的目的. dirtyFabsMax 核函数将 Blocksize 和 Gridsize 作为相关参数传入,指定网格和线程块的大小,通过计算 Blocksize 和 Gridsize 的乘积得出网格中线程的数量,进而指定并行处理多线程运算 GPU 上创建线程的个数. 另外,需要 syncthreads 函数来保证线程同步,否则由于线程执行具有无序性和异步性,可能会出现元素覆盖的问题,导致运行结果不正确. dirtyFabsMax 核函数的伪代码如下

```

Input dirty
Initialize row ← threadIdx. x + blockIdx.
x * blockDim. x
col ← threadIdx. y + blockIdx. y *
blockDim. y
t ← row + col * blockDim. x * grid-
Dim. x
For stride ← blockDim. x * blockDim. y *
gridDim. x * gridDim. y, stride > 1, stride ← stride
/ 2 do __syncthreads()
If t < stride Then
If psf[t] < psf[t + stride]
Then temp ← psf[t]
psf[t] ← psf[t + stride]
psf[t + stride] ← temp
End If
End If
End For

```

Clean 算法中的步骤 4 是从脏图中减去脏束,此操作可以进行并行处理. 因为脏图和脏束上的每个点是相互独立的, 可以同时进行减法操作, 而 GPU 可以为每一个元素分配一个线程, 因此每一个元素的相减操作就可以并行执行, 提高了 Clean 算法的计算效率. 编写 subPsf 核函数用来实现从脏图中减去脏束的操作. 因为实验所用的 GPU 每个线程块最多支持 1024 个线程, 而处理大小为 1024 像素 × 1024 像素的图像则需要 1024 × 1024 个线程, 所以需要在网格中划分多个线程块来得到 1024 × 1024 个线程, 函数被调用时的执行配置为 <<< 1024, 1024 >>>, 这样就可以满足 GPU 为每一个数据元素分配一个线程. subPsf 核函数的伪代码如下:

```

Input res, psf, a1o, a2o, mval
Initialize row ← threadIdx. x + blockIdx.
x * blockDim. x

```

```

col ← threadIdx. y + blockIdx. y *
blockDim. y
If row >= a2o[0] AND row < a2o[1]
AND col >= a2o[2] AND col < a2o[3]
Then t1 ← (row + a2o[0]) * blockDim.
x * gridDim. x + col - a2o[2]
t2 ← row * blockDim. x * gridDim. x +
col
res[t1] ← res[t1] - psf[t2] * mval
End If

```

3 验证实验结果与分析

验证实验所用平台是高性能计算平台, 配备有型号为 NVIDIA Tesla K80 的 GPU, 内存共 128 GB, 存储器为 512 GB 的 SSD 硬盘和 1 TB 的 SAS 高速硬盘, 操作系统为 CentOS7, 使用 PyCUDA 作为开发语言. 实验的测试数据来源于 ARL 提供的天文测试数据.

首先将 ARL 中的数据进行预处理, 生成脏图和脏束, 然后调用并行化后的 Clean 算法对脏图进行处理, 生成洁图, 结果如图 2 所示. 从图 2 可以看出, 脏图中大量的模糊点被清除, 洁图更清晰地反映出天空亮度的分布情况.

将 ARL 中的 Clean 算法用 PyCUDA 语言在 CPU 和 GPU 协同工作条件下实现, 用 Python 语言在 CPU 条件下实现, 测试迭代次数均为 10^4 次, 两个实现过程的计算时间如表 1 所示, 加速比是 Clean 算法在 CPU 下的运行时间与在 GPU 下运行时间的比值.

从表 1 可以看出, 在 CPU 与 GPU 协同作用下, 用 PyCUDA 实现的 Clean 算法对数据的处理速度更快, 用时远远小于 CPU 下用 Python 实现 Clean 算法的处理数据时间. 当图像大小为 512 像素 × 512 像素时, 数据量较小, 只有 26×10^4 条左右, 加速的效果不是很明显, 只有两倍

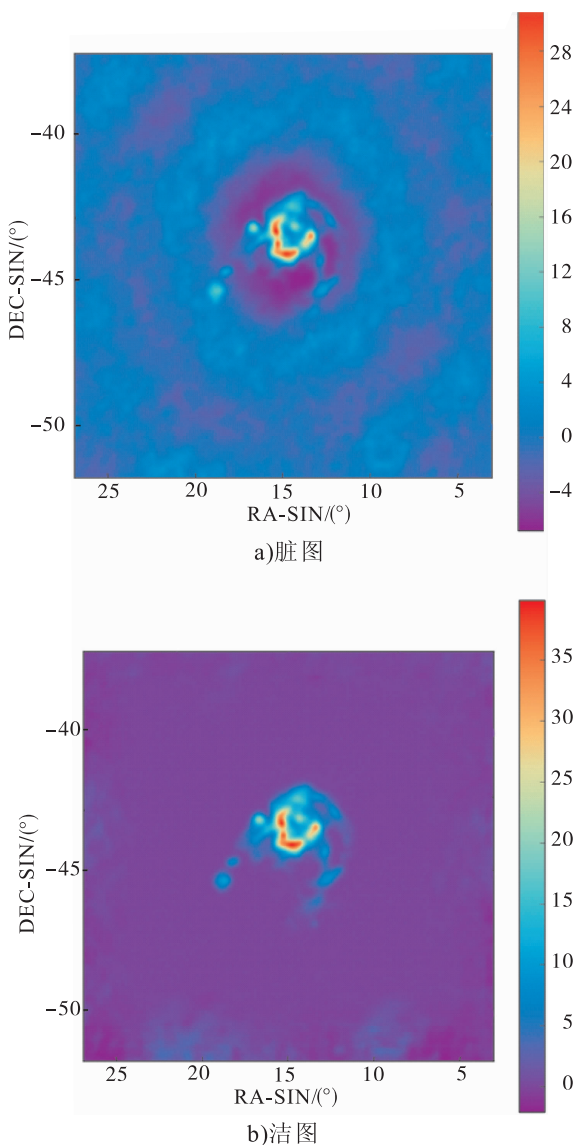


图2 实验测试数据的脏图与洁图
Fig. 2 Dirty image and Clean image of experimental data

表1 Clean 算法计算时间的比较
Table1 Comparison of Clean algorithm execution time

图像大小 /(像素 × 像素)	计算时间/s		加速比
	Python	PyCUDA	
512 × 512	8.875	3.666	2.42
1024 × 1024	27.289	5.263	5.19
2048 × 2048	95.240	12.369	7.69
4096 × 4096	457.186	40.712	11.23
8192 × 8192	1803.011	170.817	10.56

左右的加速效果. 但是当图像大小增大后,特别是大于 4096 像素 × 4096 像素后,此时的数据量增加到 10^7 条以上,加速比急剧增大,加速效果有了明显提升. 当图像大小为 8192 像素 × 8192 像素时,Clean 算法在 CPU 上需要运行 30 min 才能得出结果,但本文实现的并行算法只需要 2 min 左右就可以得到结果,可以达到 10 倍的提速,极大地节省了时间,提高了算法的运行效率. 从并行化实现的 Clean 算法在不同图像大小下的加速比可以明显看出,当图像大小增大时,加速比增大,在 GPU 上运行的加速效果非常显著.

4 结论

针对 SKA 算法参考库 ARL 中去卷积算法处理海量数据负担过重,时间太长的问题,对 ARL 中 Clean 算法进行并行化研究,提出了 CPU 和 GPU 协同工作模式下的并行化 Clean 算法. 将 Clean 算法中耗时较长的两个部分,即在脏图中找到最大值点和从脏图减去脏束,采用多线程并行处理,并使用 syncthread 函数来保证线程同步,无法并行处理的步骤在 CPU 上串行执行,从而完成对海量数据的处理. 验证实验结果表明,处理同样的天文数据时,本文基于 GPU 并行化的 Clean 算法与 CPU 上的串行 Clean 算法相比,可以达到 10 倍的提速.

本文使用的是单 GPU 与 CPU 协同工作,没有实现算法的最大并行化,因此,今后的工作是将单 GPU 上的算法移植到多 GPU 上,以便进一步优化 ARL 中去卷积算法的并行化.

参考文献:

[1] DABBECH A, FERRARI C, MARY D, et al. More-sane: model reconstruction by synthesis-analysis estimators-a sparse deconvolution algorithm for radio interferometric imaging [J]. *Astronomy & Astrophysics*, 2015, 576:7.

- [2] BROEKEMA P C, VAN NIEUWPOORT R V, BAL H E. The square kilometre array science data processor: Preliminary compute platform design [J]. *Journal of Instrumentation*, 2015, 10 (7):14.
- [3] VAN HEERDEN E, KARASTERGIOU A, ROBERTS S J, et al. New approaches for the real-time detection of binary pulsars with the Square Kilometre Array (SKA) [C] // *General Assembly and Scientific Symposium*. Piscataway: IEEE, 2014:1-4.
- [4] LA CAMERA A, SCHREIBER L, DIOLAITI E, et al. A method for space-variant deblurring with application to adaptive optics imaging in astronomy [J]. *Astronomy & Astrophysics*, 2015, 579:1.
- [5] HÖGBOM J A. Aperture synthesis with a non-regular distribution of interferometer baselines [J]. *Astronomy and Astrophysics Supplement Series*, 1974, 15:417.
- [6] BHATNAGAR S, CORNWELL T J. Scale sensitive deconvolution of interferometric images-I: adaptive scale pixel (Asp) decomposition [J]. *Astronomy & Astrophysics*, 2004, 426(2):747.
- [7] CORNWELL T J. Multiscale CLEAN deconvolution of radio synthesis images [J]. *IEEE Journal of Selected Topics in Signal Processing*, 2008, 2 (5):793.
- [8] RAU U, CORNWELL T J. A multi-scale multi-frequency deconvolution algorithm for synthesis imaging in radio interferometry [J]. *Astronomy & Astrophysics*, 2011, 532:71.
- [9] ZHANG L, ZHANG M, LIU X. The adaptive-loop-gain adaptive-scale Clean deconvolution of radio interferometric images [J]. *Astrophysics & Space Science*, 2016, 361(5):153.
- [10] CHENG J, XU L, LU Z, et al. Application of wavelet clean for Mingantu Spectral Radio-heliograph imaging [C] // *2017 International Symposium on Intelligent Signal Processing and Communication Systems (ISPACS)*. Piscataway: IEEE, 2017:81.
- [11] BOSE R. Lean Clean: deconvolution algorithm for radar imaging of contiguous targets [J]. *IEEE Transactions on Aerospace and Electronic Systems*, 2011, 47(3):2190
- [12] CHEN L, LI L M, WAN G C, et al. A modified Clean algorithm for improving aperture synthesis observations of radio astronomy [C] // *Progress in Electromagnetic Research Symposium*. Piscataway: IEEE, 2016:144.
- [13] HUANG X, WANG K, HUANG L, et al. GPU implementation for lo-regularized blind motion deblurring [C] // *IEEE International Conference on Progress in Informatics and Computing*. Piscataway: IEEE, 2016:597-601.
- [14] SHERRY M, SHEARER A. IMPAIR: massively parallel deconvolution on the GPU [C] // *Image Processing: Algorithms and Systems XI*. [S. l.]: [s. n.], 2013, 8655(1):84-94.
- [15] SANDERS J, KANDROT E. *CUDA by example* [M]. Boston: Addison-Wesley Professional, 2010:18-25.
- [16] Nvidia. *CUDA C best practices guide* [M]. American: Nvidia, 2012.



引用格式:王垒智,董金善,孙存旭.多种约束下大型矩形纺丝箱的热-固耦合分析[J].轻工学报,2019,34(2):95-101.

中图分类号:TS103.6 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2019.02.013

文章编号:2096-1553(2019)02-0095-07

多种约束下大型矩形纺丝箱的热-固耦合分析

Thermosetting-coupling analysis of large rectangular spinning box under multiple constraints

王垒智,董金善,孙存旭

WANG Leizhi, DONG Jinshan, SUN Cunxu

南京工业大学机械与动力工程学院,江苏南京211816

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

关键词:

矩形纺丝箱;
热-固耦合;热应力;
约束

Key words:

rectangular
spinning box;
thermosetting-coupling;
thermal stress;
constraint

摘要:针对大型矩形纺丝箱体的热应力对支座处产生影响的问题,以某公司12位联苯气相加热大型纺丝箱体作为研究对象,对矩形纺丝箱整体结构进行ANSYS有限元分析,研究设置支架对纺丝箱支座处温度变化的影响规律,采用间接法考察其支座在不同种类约束下热-固耦合的热应力变化规律.结果表明:支座通过支架散热更快,支座区域存在较大的温度梯度;纺丝箱最大热应力出现在箱体支座的螺栓孔处,组件圈的温度梯度较小;在全约束下支座的热应力最大,当温度梯度小于10℃时,支座的热应力大小不受约束变化的影响.进行工程设计时,可选用隔热性能优良的保温材料,适当调节纺丝箱不同支座处的螺栓松紧性,有效降低热应力,保障设备安全运行.

收稿日期:2018-08-13

作者简介:王垒智(1992—),男,河南省安阳市人,南京工业大学硕士研究生,主要研究方向为过程装备分析设计与优化技术、过程装备缺陷评定与再制造技术.

通信作者:董金善(1964—),男,回族,安徽省安庆市人,南京工业大学教授,博士,主要研究方向为过程装备分析设计与优化技术、过程装备缺陷评定与再制造技术.

Abstract: Aiming at the problem that the thermal stress of the large rectangular spinning box affects the support, taking the 12-bit biphenyl gas-phase heating large spinning box of a company as the research object, the ANSYS finite element analysis of the whole structure of the rectangular spinning box was carried out, the influence of the support on the temperature variation law of the support was studied, and the thermal stress variation of the support under different external constraints was analyzed. The results showed that the heat dissipation of the support through the support was faster than that in the air. Even if the insulation layer was added to the support and the support surface, there was still a large temperature gradient in the support area. For spinning box, the maximum thermal stress occurred at the bolt hole of the box support, the thermal stress at the four corners of the pump seat was more obvious, and the temperature gradient of the spinning box assembly ring was smaller. When the temperature gradient was less than 10 °C, the thermal stress of the support was not affected by the change of the constraint. When the engineering design apply, the material with good thermal insulation properties is selected and the ability of bolt tightness is adjusted properly in order to reduce thermal stress and ensure the safe operation of equipment.

0 引言

纺丝箱,又称纺丝保温箱,是螺杆挤出纺丝机的主要部件。矩形纺丝箱由于安装有计量泵座、纺丝组件等,与矩形截面容器相比较,其结构更加复杂,工作温度比一般的矩形截面容器更高。矩形纺丝箱在高温工作状态下的结构应力应变的研究方法主要有解析法、有限元法和实验法。余若伟等^[1]着重从纺丝工艺和机械强度两个方面对纺丝箱体进行分析,认为对于箱体在热态下的整体变形考虑不够,并计算求得箱体在 300 °C 时的变形达 24 mm,文中最后给出了一端固定、一端活动和中间固定、两端活动两种合理支撑方式;余若伟^[2]根据 GB 150—2011 和日本《压力容器构造规格》两种标准,采用支撑圆的最大直径对箱体进行强度校核,校核了支撑杆选用的直径需满足的要求,提出对于不能够满足强度要求的区域,增设支撑杆的建议;蒙文^[3]利用有限元软件 ANSYS 建立了纺丝箱箱体简化的二维平面模型,并进行应力分析,对可能的危险区域进行线性化处理,使箱体强度满足设计要求;冯顺亮^[4]按照 GB 150—2011 和日本《压力容器构造规格》要求对聚苯硫醚纺丝箱进行设计,得到了两种标准差距较大的壁厚结构。

以上研究成果涉及的多为 4 位、6 位、8 位矩形纺丝箱。目前国内对 12 位大型矩形纺丝箱的热应力强度分析鲜有研究,另外,上述分析均未能全面考虑纺丝箱体的热应力对支座处的影响。鉴于此,本文拟采用数值模拟方法对 12 位大型矩形纺丝箱整体结构进行 ANSYS 有限元分析,分别对设置支架和未设置支架箱体的温度变化规律进行研究,利用间接法对支座处不同种类约束下热-固耦合的热应力进行分析,探讨其热应力变化规律,以确保矩形纺丝箱结构的可靠性与安全性。

1 矩形纺丝箱结构分析与有限元模型构建

1.1 结构分析

矩形纺丝箱的基本结构如图 1 所示,主要由箱体、泵座、拉撑杆、隔板、纺丝组件圈等结构组成,相关结构的尺寸如下: $l_b \times w_b \times h_b \times t_1 = 6600 \text{ mm} \times 900 \text{ mm} \times 400 \text{ mm} \times 13 \text{ mm}$; $r = 47 \text{ mm}$; $t_3 = 20 \text{ mm}$; $t_4 = 30 \text{ mm}$; $s_1 = 250 \text{ mm}$; $s_2 = 400 \text{ mm}$; $s_3 = 275 \text{ mm}$; $s_4 = 550 \text{ mm}$; $s_5 = 1100 \text{ mm}$; $s_6 = 3300 \text{ mm}$ 。箱体、端盖、隔板等结构使用 Q345R 金属材料,泵座材料为 1Cr18Ni9Ti。

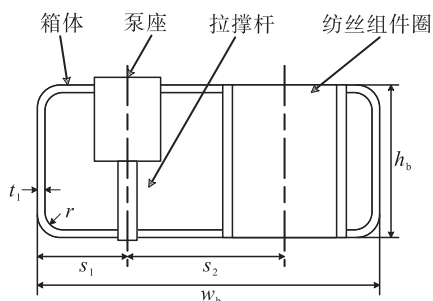
本文以某公司 12 位联苯气相加热大型纺丝箱体作为研究对象,其中间安装了一个隔板,

因此可以简化为 2 个 6 位矩形纺丝箱焊接在一起. 工作过程中, 每 6 位纺丝组件共用 1 个箱室, 纺丝箱是带圆角的矩形截面结构, 但箱体上安装的结构较多, 因此不能够完全按照《压力容器》(GB 150—2011)^[5] 进行强度计算, 并且箱体上存在许多局部结构不连续的区域, 因此需要对纺丝箱进行应力计算, 依据《钢制压力容器—分析设计标准》(JB 4732—1995) 进行应力分类和强度评定^[6].

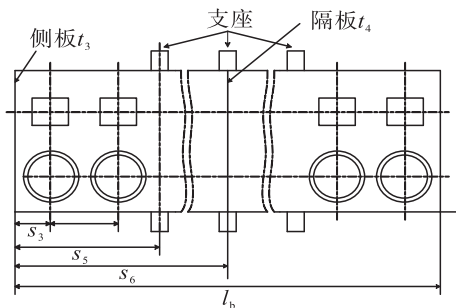
1.2 有限元模型构建

模型主要的研究对象为矩形纺丝箱的箱体, 对于箱体上的进料口、联苯蒸汽进口、联苯冷凝液回流口、测温口、测压口等比较小的部位, 在建立模型时可以忽略其对箱体强度的削弱作用, 并对一些细小的结构尺寸进行圆整和简化, 安装在泵座上的计量泵和纺丝组件圈内的纺丝头也可忽略不计. 矩形纺丝箱实体模型如图 2 所示.

模型采用的实体单元为 Solid185, 此单元



a) 矩形截面图



b) 俯视结构图

图 1 纺丝箱结构示意图

Fig. 1 Structure diagram of spinning box

为 3D8 节点结构实体单元^[7], 用于模拟 3D 实体结构. 该单元通过 8 个节点定义, 每个节点有 6 个自由度, 即沿着节点坐标系 x, y, z 方向的平动位移和绕 x, y, z 轴的转动位移, 其可以退化为五面体的棱柱单元或者四面体单元. 由于模型中矩形纺丝箱的结构比较复杂, 因此需通过布尔运算和工作平面对结构体进行切割, 以满足映射网格划分的要求. 本文中模型网格采用扫略映射的划分方法, 网格模型如图 3 所示.

为了验证计算结果与网格数量的无关性, 本文将矩形纺丝箱划分为不同的网格数量, 并以设计压力下纺丝箱的最大当量应力的相对误差作为评判的标准, 当相对误差小于 5% 时, 认为网格对计算结果具有无关性. 不同网格下最大应力的相对误差值如表 1 所示. 在保证计算精度的前提下, 控制网格数量, 对比后, 选取网格数为 874 935, 其相对误差为 3.5%, 小于标

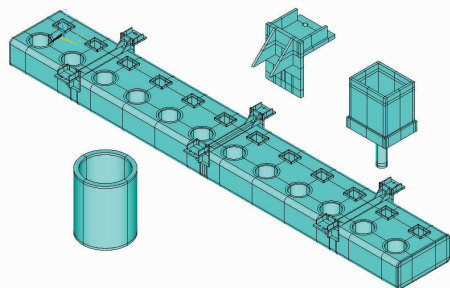


图 2 矩形纺丝箱的实体模型

Fig. 2 The solid model of rectangular spinning box

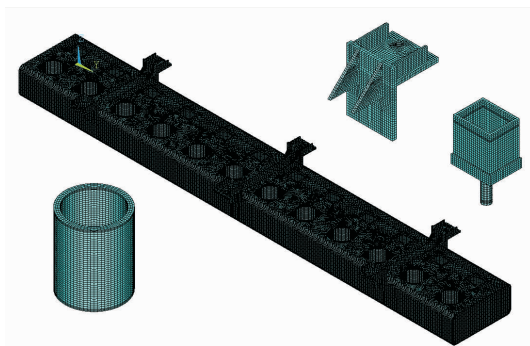


图 3 矩形纺丝箱模型的网格划分

Fig. 3 Mesh of rectangular spinning box model

表1 网格无关性检验

Table 1 The independence test of mesh

网格单元数	节点数量	最大当量应力值/MPa	相对误差/%
256 552	364 323	164.932	—
343 881	507 704	176.830	7.21
562 881	743 069	192.733	8.99
604 486	808 467	211.830	7.83
704 530	933 149	216.764	2.34
874 935	1 249 740	224.360	3.50
965 827	1 381 569	232.939	3.82
1 163 421	1 520 985	237.157	1.80

准值5%。

2 矩形纺丝箱的热力学分析

2.1 热力学分析原理

由于纺丝箱在纺丝过程中,对于温度的控制比较严格,始终要维持温度的恒定,因此需要有良好的保温层和加热系统.加热系统中载热体为联苯混合物,通常在320℃左右的温度下工作.由于纺丝箱的结构边界上存在着外部对它的约束,即使矩形纺丝箱在温差很小的条件下,温度应力可能还是比较大,因此需要进行热应力校核.纺丝箱安装12个纺丝组件和对应的计量泵,矩形纺丝箱的箱体比较长,为了结构的安全性,焊接有6对支座.由于支座要以某种方式固定在机架上,热量会直接散发到环境中形成较大的温差,因此,支座处需有外部约束的存在以抑制其变形.根据温度场的分布情况,本文主要研究在支座区域的温度分布情况,因此可以忽略温度对泵座和组件圈的影响.

对于稳态热分析,流入系统的热量原则上等于流出系统的热量,即

$$\Delta E = \Delta Q + W$$

对于瞬态热分析,流入或流出的热传递速率 q 等于系统内能的变化,即

$$q = \frac{dU}{dt}$$

热传导的控制微分方程式为

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(K_{xx} \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(K_{yy} \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(K_{zz} \frac{\partial T}{\partial z} \right) + Q = \rho c \frac{dT}{dt}$$

其中, K_{xx}, K_{yy}, K_{zz} 分别为 x, y, z 方向的热传导系数; ρ 为纺丝箱体Q345R钢材密度; c 为纺丝箱体材料比热容.

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\partial T}{\partial t} + V_x \frac{\partial T}{\partial x} + V_y \frac{\partial T}{\partial y} + V_z \frac{\partial T}{\partial z}$$

式中, V_x, V_y, V_z 为媒介的传导速率; T 为纺丝箱内壁温度; Q 为单位体积的热生成.

有限元算法边界条件是以纺丝箱体及支座支架等表面与周围室温空气环境对流换热作为第三类边界条件^[8].第三类边界条件为

$$q_x n_x + q_y n_y + q_z n_z = h(t_\alpha - t) \quad (1)$$

式中, t_α 为自然对流条件下周围介质的温度, h 为物体与周围介质之间的对流换热系数.

式①可以改为

$$k_x \frac{\partial t}{\partial x} n_x + k_y \frac{\partial t}{\partial y} n_y + k_z \frac{\partial t}{\partial z} n_z = h(t_\alpha - t)$$

2.2 热力学分析结果

2.2.1 未设置支架的矩形纺丝箱 利用有限元软件ANSYS APDL对未设置支架的矩形纺丝箱模型进行热力学分析^[9],选用平面8节点热分析单元PLANE77,根据实际工作情况施加边界条件,使得模型边界条件处理合理化.经过有限元热分析计算得到温度场分布如图4所示.

由图4b)可知,箱体上温度为310℃,能够满足纺丝工艺要求的稳定温度环境.此时支座与空气直接接触区域温度为249.811℃,存在一定的温度梯度.

2.2.2 设置支架的矩形纺丝箱 图5为带支架的矩形纺丝箱的温度分布云图,纺丝箱的支座与支架良好连接,即二者间没有增加隔热板,且支座与支架未进行保温处理.

比较设置支架前后支座模型温度分布的变化,可以看出,纺丝箱体的温度分布与未加支架时有所不同.箱体部分的温度都为310℃,可以

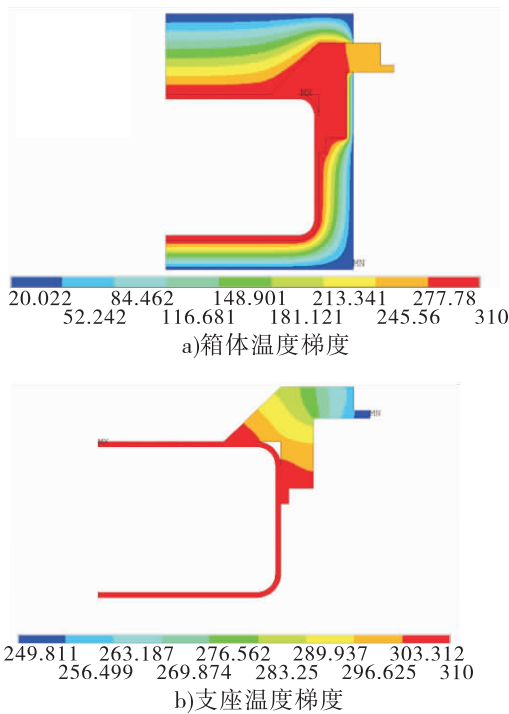


图4 未设支架的矩形纺丝箱的温度分布云图
Fig. 4 Cloud diagram of temperature distribution of rectangular spinning box without supports

满足纺丝工艺的要求. 温度分布的不同主要体现在支座区域, 由于支架采用的金属材料是热的良导体, 导热效果比空气好, 导致散热更快, 带支架模型中支座处的温度为 $174.512\text{ }^{\circ}\text{C}$, 明显低于未设置支架的情况下支座与空气直接接触区域的温度 $249.811\text{ }^{\circ}\text{C}$.

由上述的二维平面模型分析可知, 箱体的隔热层厚度设置合理, 能够保证正常的生产温度, 热应力会随着温度梯度的减小而变小. 箱体的纺丝组件圈、计量泵安装座、测温测压元件口、联苯气体的出入口等直接与空气接触, 会与环境形成较大温差. 二维模型中建立隔热层和支架, 结构热分析得到的温度场分布与实际情况相符, 因此, 可以作为初始条件施加在三维模型中进行模拟分析^[10].

2.3 不同种类约束下的热应力分布规律

为了避免支座处因温差过大而导致热应力偏高, 在支座与支架处需要加隔热板做绝热处

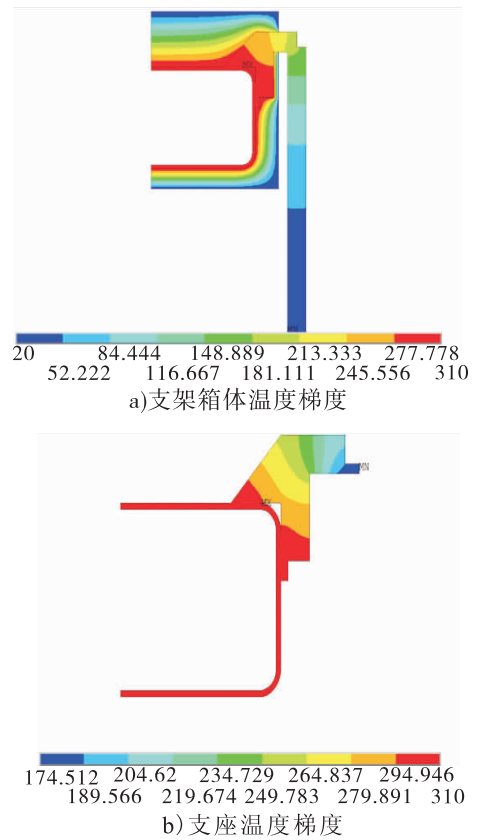


图5 带支架矩形纺丝箱的温度分布云图
Fig. 5 Cloud diagram of temperature distribution of rectangular spinning box with supports

理. 由二维平面热分析中可知, 当支座与支架接触良好的时候, 未加隔热层时支座与支架接触面的温度降低为 $174.512\text{ }^{\circ}\text{C}$. 经过界条件改变后有限元分析可得, 即使在支座与支架的表面加装隔热层, 支座与支架接触面的温度也会降低 $174.512\text{ }^{\circ}\text{C}$. 因此, 可将此温度作为初始条件加载到支座与支架的接触面上.

对矩形纺丝箱进行工况下的热-固耦合分析得到热应力云图如图6所示. 最大热应力出现在箱体支座的螺栓孔处, 由于长期疲劳工作, 此处为危险区域; 由于泵座与空气接触的材料为 $1\text{Cr}18\text{Ni}9\text{Ti}$, 与其他部分材料不同, 形成了较大温差, 泵座4个角处的热应力较为明显; 纺丝箱组件圈与空气也有接触, 但温度梯度小, 与箱体支座和泵座处的热应力相比小许多.

在何平等^[11]的研究中, 矩形纺丝箱的温差

很小,但结构的边界上存在外部对它的约束,导致热应力仍然处于较大水平. 为了进一步研究在不同约束情况下温度应力的变化,对图 7 所示几种约束情况的矩形纺丝箱进行热 - 固耦合分析.

由于本文中的纺丝箱较长,结构近似对称,因此,可以取矩形纺丝箱的 1/2 作为计算模型,设置 3 对支座,如图 8 所示.

纺丝箱用于模拟分析约束的具体工况如表 2 所示,对图 8 中 A,B,C 3 个位置的支座进行 6 种不同类型的约束讨论.

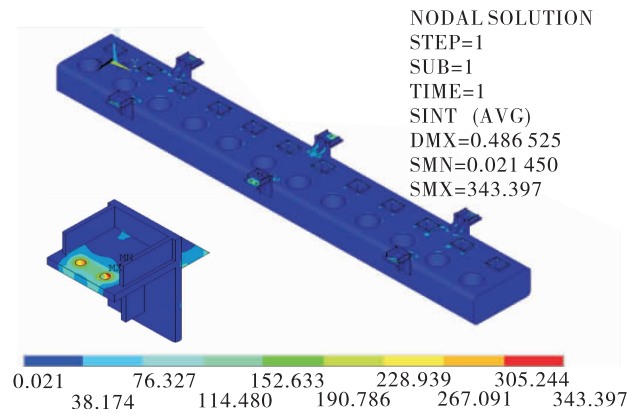


图 6 热 - 固耦合应力云图

Fig. 6 Thermosetting-coupling stress cloud diagram

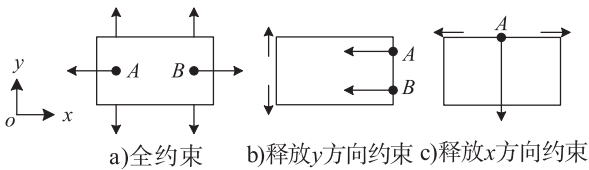


图 7 纺丝箱的几种约束情况

Fig. 7 Several constraints of spindle box

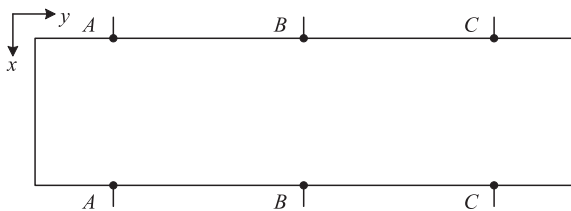


图 8 纺丝箱支座简图

Fig. 8 Brief drawing of spinning box support

表 2 不同类型约束方式

Table 2 Different type of constraints

约束	位置 A	位置 B	位置 C
1	$U_x = U_z = 0$	$U_x = U_y = U_z = 0$	$U_x = U_z = 0$
2	$U_x = U_y = U_z = 0$	$U_x = U_y = U_z = 0$	$U_x = U_y = U_z = 0$
3	$U_z = 0$	$U_x = U_y = U_z = 0$	$U_z = 0$
4	$U_x = U_y = U_z = 0$	$U_x = U_z = 0$	$U_x = U_z = 0$
5	$U_x = U_y = U_z = 0$	$U_x = U_z = 0$	$U_z = 0$
6	$U_x = U_y = U_z = 0$	$U_z = 0$	$U_z = 0$

对 6 种不同约束方式进行热 - 固耦合应力分析,得到每种约束情况下支座上的最大应力,并提取支座筋板与箱体连接区域路径上的一次应力、一次加二次应力,结果见表 3.

表 3 不同约束情况下支座处最大当量应力

Table 3 Maximum equivalent stress at the supports under different constraints MPa

约束	位置 A	位置 B	位置 C	一次应力	一次加二次应力
1	230.35	343.40	242.38	41.72	83.46
2	354.82	342.70	353.95	42.05	83.95
3	223.92	350.77	254.80	37.47	79.12
4	355.47	253.68	242.70	41.74	83.32
5	355.84	260.19	263.92	38.72	76.77
6	356.18	229.15	274.27	68.54	101.70

由表 3 可知,最大应力出现在施加全约束的中间支座区域,随着支座释放 x, y, z 任意方向的约束,温度应力降低 100 MPa 左右. 为了研究释放支座任意方向约束的效果,对支座处不同温度梯度下的箱体进行热 - 固耦合分析,以约束 1 条件下结果为例,得到温度梯度对支座应力的影响,如图 9 所示.

由图 9 可知,在温度梯度小于 10 °C 时,3 个支座的应力相近. 这说明在温度梯度比较小时,即使有约束存在,热应力的影响也非常小. 随着温度梯度的增加,热应力也会增加,但处于全约束下支座的热应力增加速度要比非全约束下的快.

3 结论

本文以某公司 12 位联苯气相加热大型纺

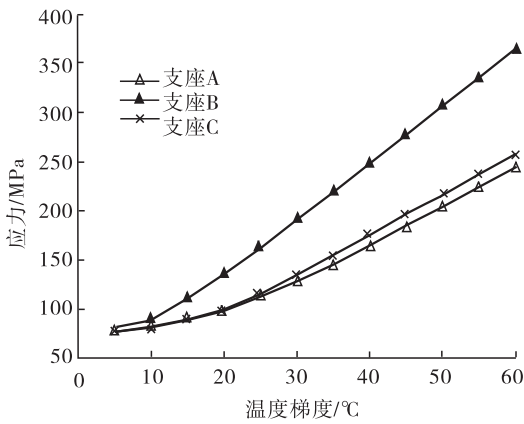


图9 温度梯度对支座应力的影响

Fig.9 Effect of temperature gradient on support stress

丝箱体作为研究对象,利用 ANSYS 有限元软件对处于工作状态下的纺丝箱体进行稳态结构分析,研究设置支架对纺丝箱支座处温度变化的影响规律,利用间接法对不同种类约束方式下的纺丝箱进行热-固耦合热应力分析,得到以下结论:

1) 利用平面模型对箱体支座区域进行温度场分析时,支座通过支架散热比在空气中散热更快,即使考虑在支座与支架的表面增加保温层,支座区域仍然存在较大的温度梯度。

2) 利用间接法对纺丝箱的整体进行热-固耦合分析,最大热应力出现在箱体支座的螺栓孔处,由于长期疲劳工作,此处为危险区域;因为泵座与空气接触的材料与其他部分材料不同,泵座4个角处的热应力形成较为明显;纺丝箱组件圈与空气也有接触,但温度梯度较小,与箱体支座和泵座处的热应力相比小许多。

3) 对存在外部约束和一定温度梯度的支座区域进行热应力分析,得到全约束下支座的热应力最大的结论;当温度梯度小于 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,支座的热应力大小不受约束变化的影响。

此大型矩形纺丝箱的热-固耦合研究结果在工程设计与制造上具有普遍意义:进行工程

设计时应充分考虑支座处的热应力对纺丝箱体在长期热疲劳工作条件下的危害性,可选用隔热性能优良的保温材料;高温工作条件下适当调节纺丝箱不同支座处的螺栓松紧性,可有效降低热应力,保障设备安全运行。

参考文献:

- [1] 余若伟,王辉,井佳音. FDY 纺丝牵伸机纺丝箱的设计[J]. 纺织科学研究,1997(2):5.
- [2] 余若伟. 熔融纺用纺丝箱的强度设计及计算方法的探讨[J]. 纺织机械,2011(3):14.
- [3] 蒙文. 纺丝箱应力分析和强度评定[J]. 石油化工设备技术,2009(5):23.
- [4] 冯顺亮. 聚苯硫醚纺丝箱强度设计的探讨[J]. 纺织机械,2011(2):32.
- [5] 寿比南,杨国义,徐峰,等. GB/T 150—2011《压力容器》标准释义[M]. 北京:新华出版社,2012.
- [6] 原全国压力容器标准化技术委员会. 钢制压力容器应力分析设计标准:JB/T 4732—1995(2005年确认)[S]. 北京:中国机械工业出版社,1995.
- [7] 张季,赵国忠,张皓,等. 基于精细螺栓模型的爆破阀热固耦合密封性能分析[J]. 压力容器,2018,35(2):13.
- [8] 郝宗凯. 600MW 汽轮机转子应力应变热固耦合数值分析[D]. 北京:华北电力大学,2013.
- [9] 徐朝阳,孙士恩. 基于 ANSYS 的凝汽器管板大温差热固耦合分析[J]. 汽轮机技术,2017,59(5):351.
- [10] 龚金科,何伟,钟超,等. 基于热固耦合的柴油机气缸盖有限元分析[J]. 湖南大学学报(自然科学版),2017,44(2):34.
- [11] 何平,刘雪芬,刘正国,等. 纺织机械压力容器的强度分析[J]. 纺织学报,1993(4):35.



引用格式:曾疆伟,周剑秋. 6-DOF 工业机器人相贯线焊接运动规划[J]. 轻工学报,2019,34(2):102-108.

中图分类号:TP241.2 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2019.02.014

文章编号:2096-1553(2019)02-0102-07

6-DOF 工业机器人相贯线焊接运动规划

Motion planning of 6-DOF manipulator in the intersection line welding

曾疆伟,周剑秋

ZENG Jiangwei,ZHOU Jianqiu

关键词:

相贯线焊接;
6-DOF 工业机器人;
工件装夹模型;
运动规划

南京工业大学 机械与动力工程学院,江苏 南京 210000
College of Mechanical and Power Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210000, China

Key words:

intersection line
welding; 6-DOF manip-
ulator;
model of clamping;
motion planning

摘要:针对实际生产中主管与支管间存在一定偏置和倾斜、不适于专用机器人进行相贯线焊缝焊接的问题,通过改善相贯线数学模型,采用 D-H 参数构建 6-DOF 机器人与变位机模型,给出一种工件装夹模型和模型间的坐标系转换关系,再用主面二分法求解焊缝参数,实现了专用机器人连续焊接作业的运动规划。Matlab 仿真结果表明,相贯线轨迹平滑,与实际轮廓基本吻合,证明了该研究方法的正确性。

收稿日期:2018-04-13

基金项目:江苏省前瞻性联合研究项目(BY2016005-08);江苏省科技成果转化项目(BA2014029)

作者简介:曾疆伟(1992—),男,江苏省连云港市人,南京工业大学硕士研究生,主要研究方向为工业机器人控制。

通信作者:周剑秋(1972—),男,江苏省丹阳市人,南京工业大学教授,博士生导师,主要研究方向为纳米金属材料、智能制造。

Abstract: Aiming at the problem of offset and inclination between supervisor and branch pipe in actual production, which is not suitable for special robots to weld intersecting line, the model of 6-DOF manipulator and positioner with D-H parameters was constructed through improving the mathematical model of intersecting line, a coordinate transformation relationship between workpiece clamp model and model was put forward, and finally the welding line parameters was solved by main-plane dichotomy method. The motion planning of special robot continuous welding operation was realized. The simulation results of Matlab showed that the intersection trajectory was smooth and basically coincided with the actual contour, which proved the correctness of the research method.

0 引言

目前,基于工业机器人的相贯线焊接在实际应用中越来越普及. 机器人焊接时需要确定机器人和焊缝的最佳位姿,以保证焊缝的良好形成. 生产实践表明,当焊缝处于船型位姿或者平焊位姿时可以达到最佳的焊接效果^[1]. 文献[2-4]利用视觉伺服对焊接机器人焊缝跟踪进行了研究,但是有视觉伺服控制的机器人系统对控制器性能要求较高,大大增加了生产成本. 基于工件模型机器人焊接能在降低生产成本的同时极大地提高焊接效率,国内业界针对管管相贯线焊缝的数学模型和机器人的位姿进行了一定的研究,并研发了一系列相贯线焊接专用机器人^[5-7],但是专用机器人并不适用于相贯线焊缝之外的其他生产场合,这限制了专用机器人的普及和推广.

目前,对于管管相贯线机器人焊接的研究多是针对相贯线特殊情况进行的,即主管与支管正交的情形. 但在实际生产过程中,主管与支管一般都存在一定的偏置和倾斜,文献[8]对相贯线的数学模型进行了研究,但是该相贯线数学模型并没有深入分析主管与支管的相对位置关系,以及各个尺寸参数对相贯线形状的影响,因此,在相贯线焊接过程中不能直接用于相贯线焊缝模型的建立. 文献[9-10]对变位机和机器人之间的协调运动进行了研究,但是工件相对于变位机的定位方法和确定装夹位置后的坐标变换模型未在文献中提及. 鉴于此,本文拟针对一般情况下的相贯线焊缝进行研究,提

出相贯线的改进数学模型和工件装夹模型,并用 Matlab 对相贯线轨迹进行仿真,以期在生产实际中工业机器人相贯线焊缝焊接的实现与推广提供理论基础.

1 相贯线焊缝数学模型的建立

1.1 相贯线数学模型

相贯线数学模型如图 1 所示. 主管半径为 R ,支管半径为 r ,其中 $R > r$, $O_p O_v$ 为两管轴线的公垂线, O_p 为公垂线与主管的交点, O_v 为公垂线与支管的交点. 以 O_p 为原点建立 $O_p-X_p Y_p Z_p$ 坐标系,主管和支管的公垂线为 Y_p 轴, X_p 轴根据右手定则确定. 再以 O_v 为圆心建立 $O_v-X_v Y_v Z_v$ 坐标系, Y_v 与 Y_p 轴同向, X_v 根据右手定则确定. 两管轴线夹角为倾斜角 ω , O_p 与 O_v 之间的距离为偏距 e .

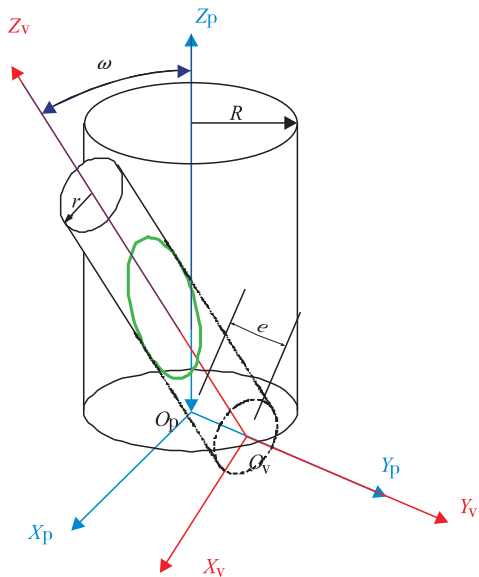


图 1 相贯线数学模型

Fig. 1 Mathematical model of intersection lines

此处定义,正对坐标轴 Y_p ,逆时针旋转为正,顺时针旋转为负. 平移运动时沿坐标轴正方向移动为正,沿负方向移动为负. 则 $O_v-X_vY_vZ_v$ 坐标系可由空间变换得到 $O_p-X_pY_pZ_p$ 坐标系,其变换矩阵为

$${}^pT_v = \text{rot}(Y_p, \omega) \text{trans}(Y_p, e) = \begin{bmatrix} \cos\omega & 0 & \sin\omega & 0 \\ 0 & 1 & 0 & e \\ -\sin\omega & 0 & \cos\omega & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (1)$$

其中, $\text{trans}()$ 为平移算子, $\text{rot}()$ 为旋转算子.

空间一点 P 的坐标在 $O_v-X_vY_vZ_v$ 坐标系和 $O_p-X_pY_pZ_p$ 坐标系中的关系为

$$\begin{bmatrix} X_p & Y_p & Z_p & 1 \end{bmatrix}^T = {}^pT_v \begin{bmatrix} X_v & Y_v & Z_v & 1 \end{bmatrix}^T \quad (2)$$

主管在 $O_p-X_pY_pZ_p$ 坐标系中的参数方程为

$$\begin{cases} X_p = R\cos\tau \\ Y_p = R\sin\tau \\ Z_p = Z_p \end{cases} \quad (3)$$

式中 τ 为主管参数方程参数.

支管在 $O_p-X_pY_pZ_p$ 坐标系中的参数方程为

$$\begin{cases} X_v = r\cos\rho \\ Y_v = r\sin\rho \\ Z_v = Z_v \end{cases} \quad (4)$$

式中 ρ 为支管参数方程参数.

将式①②③④联立得相贯线方程在主管坐标系 $O_p-X_pY_pZ_p$ 中的表达式为

$$\begin{cases} X_p = R\cos\tau \\ Y_p = R\sin\tau \\ Z_p = \csc\omega [R\cos\tau\cos\omega - \sqrt{r^2 - (R\sin\tau - e)^2}] \end{cases}$$

式中, $e \in \left[-\frac{R-r}{2}, \frac{R-r}{2}\right]$, $\omega \in \left[-\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}\right]$.

1.2 相贯线数学模型的改进

在实际的焊接过程中,相贯线参数的取值范围决定了相贯线的笛卡尔空间模型. 但是在以往的研究中参数方程中参数 τ 的取值范围并

没有给定.

相贯线模型在 $O_pX_pY_p$ 平面的投影如图2所示. 当支管半径 r 和偏距 e 不同时,主管和支管的位置也不相同,其中阴影部分是所需的相贯线方程参数 τ 的取值范围,具体如下:

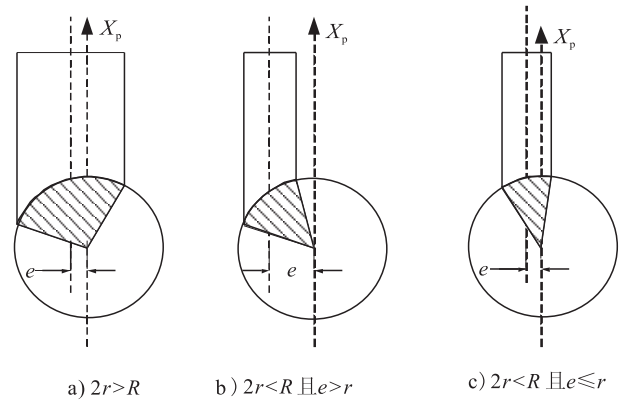


图2 相贯线在 $O_pX_pY_p$ 平面的投影

Fig. 2 Projection of intersection lines on $O_pX_pY_p$

当 $2r > R$ 时, $\tau \in \left[-\sin^{-1}\frac{r-e}{R}, \sin^{-1}\frac{r+e}{R}\right]$;

当 $2r < R$ 且 $e > r$ 时, $\tau \in$

$$\left[\sin^{-1}\frac{e-r}{R}, \sin^{-1}\frac{r+e}{R}\right];$$

当 $2r < R$ 且 $e \leq r$ 时, $\tau \in$

$$\left[-\sin^{-1}\frac{r-e}{R}, \sin^{-1}\frac{r+e}{R}\right].$$

2 6-DOF 机器人与变位机模型的建立

在笛卡尔空间中描述焊缝和焊枪的姿态各需要3个角度^[1],但在实践中,只需焊缝的倾角和转角就可以将焊缝调节到理想的船型姿态,因选择2自由度变位机就可以把工件调整到理想的焊接位置. 焊缝的偏角和焊枪的旋转角更多的是影响机器人的姿态,这也就意味着需要通过这2个参数对机器人关节姿态进行优化,从而确定机器人位姿的最终结果. D-H 参数法是一种常用的机器人连杆建模方法,用来描述机器人与变位机之间的坐标关系. 6-DOF 机器

人与变位机笛卡尔空间位置关系如图 3 所示。

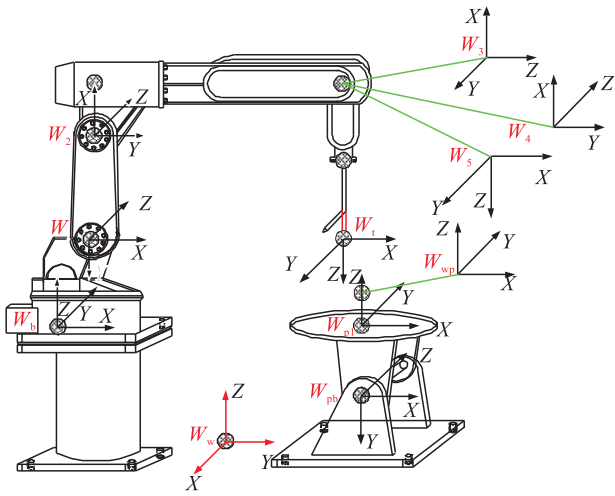


图 3 6-DOF 机器人与变位机笛卡尔空间位置的关系

Fig. 3 Position relation between 6-DOF manipulator and positioner in cartesian space

图 3 中红点代表坐标系的位置,但是考虑到方便实际计算,对一些点做了适当调整. 此处规定机器人从底座到工具手旋转关节的轴线依次为 $J_1, J_2, J_3, J_4, J_5, J_6$; W_w 为世界坐标系,是某一固定坐标系; W_b 为机器人基坐标系,原点为机器人底座与机器人 J_1 轴的交点; W_1, W_2, W_3, W_4, W_5 为机器人关节坐标系,为计算方便,将 W_3, W_4, W_5 3 个坐标系的原点取在 3 个机器人关节轴线的交点处; W_l 为工具手坐标系,工具手坐标系的原点在焊枪的尖端处,为了简化模型,将焊枪模型简化成直线型; W_{pb} 为变位机的基坐标系; W_{pl} 为变位机第二关节坐标系; W_{wp} 为工件坐标系。

6-DOF 机器人和变位机的 D-H 参数见表 1。

3 机器人焊接运动规划

3.1 坐标系转化关系

计算出 6-DOF 机器人末端 W_l 和固定在变位机上工件的 W_{wp} 在世界坐标系 W_w 中的坐标变换矩阵,才能合理规划机器人和变位机在世

表 1 6-DOF 机器人和变位机模型 D-H 参数

Table 1 D-H parameters of 6-DOF manipulator and positioner model

模型	连杆	关节角 θ_i	扭角 α_i	连杆长度 a_i	连杆偏移量 d_i
机器人	1	θ_1	$-\pi/2$	a_1	d_1
	2	$-\pi/2 + \theta_2$	0	a_2	0
	3	θ_3	$-\pi/2$	a_3	d_3
	4	θ_4	$\pi/2$	0	0
	5	$\pi/2 + \theta_5$	$-\pi/2$	0	0
	6	θ_6	0	0	d_6
变位机	7	θ_7	$\pi/2$	0	0
	8	θ_8	0	0	d_8

界坐标系下的运动轨迹. 由机器人学基础可知, 连杆坐标系的坐标变换矩阵为

$${}^{i-1}T_i = \begin{bmatrix} \cos\theta_i & -\sin\theta_i \cos\alpha_i & \sin\theta_i \sin\alpha_i & \alpha_i \cos\theta_i \\ \sin\theta_i & \cos\theta_i \cos\alpha_i & -\cos\alpha_i \sin\alpha_i & \alpha_i \sin\theta_i \\ 0 & \sin\alpha_i & \cos\alpha_i & d_i \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (5)$$

将表 1 中的 D-H 参数带入到式(5)中, 可得到机器人末端工具手坐标系 W_l 到世界坐标系 W_w 的坐标变换矩阵为

$${}^wT_l = {}^wT_b T_1 T_2 T_3 T_4 T_5 T_6 T_l = \begin{bmatrix} r_{11} & r_{12} & r_{13} & x_l \\ r_{21} & r_{22} & r_{23} & y_l \\ r_{31} & r_{32} & r_{33} & z_l \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

固定在变位机上工件坐标系 W_{wp} 到世界坐标系 W_w 中的坐标变换矩阵为

$${}^wT_{wp} = {}^wT_{pb} T_{wp}^{pb}$$

所以, 焊缝坐标系 W_{wd} 到世界坐标系 W_w 的坐标变换矩阵为

$${}^wT_{wd} = {}^wT_{pb} T_{wp}^{pb} T_p^{wp} T_{wd}^p T = \begin{bmatrix} R_{11} & R_{12} & R_{13} & x_{wd} \\ R_{21} & R_{22} & R_{23} & y_{wd} \\ R_{31} & R_{32} & R_{33} & z_{wd} \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (6)$$

${}_{p}^{wp}T$, 即主管坐标系到工件坐标系的位姿变

换矩阵,该变换矩阵会因为工件装夹位置的不同而改变,因此需要确定一种通用的装夹方法来确保不同管径的工件在装夹完成后仍能确定主管坐标系在工件坐标系中的位姿. 为了便于统一建模和计算,现规定在主管与支管间偏距 $e=0$ 和支管倾斜角 $\omega=0$ 时,支管轴线 Z_v 与工件坐标系 W_{wp} 的 Z 轴重合,且主管轴线 Z_p 与工件坐标系的 Y 轴平行,如图4所示.

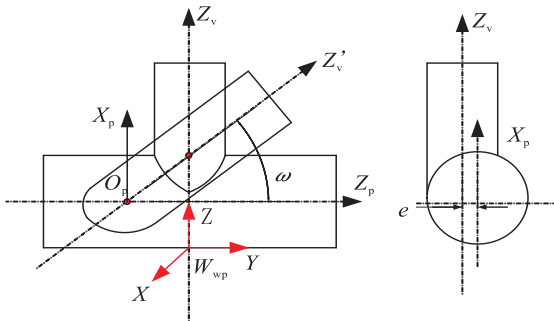


图4 工件装夹模型

Fig.4 Workpiece clamping model

由此,主管坐标系 W_p 可由工件坐标系 W_{wp} 经过一系列变换得到. 沿着主管坐标系 W_p 的 Z_p 轴方向平移 $R/\tan\omega$, 沿着 Y_p 轴方向平移 e , 沿 X_p 轴方向平移 R , 绕 Z_p 轴旋转 $\pi/2$, 最后绕 X_p 轴旋转 $\pi/2$ 与工件坐标系 W_{wp} 重合. 规定沿坐标轴正方向移动为正,沿坐标轴负方向移动为负,顺时针旋转为负,逆时针旋转为正,所以,主管坐标系 W_p 到工件坐标系 W_{wp} 的坐标变换矩阵为

$${}^{wp}T_p = \text{trans}\left(Z_p, \frac{R}{\tan\omega}\right) \text{trans}(Y_p, e) \cdot \text{trans}(X_p, R) \text{rot}\left(Z_p, \frac{\pi}{2}\right) \text{rot}\left(X_p, \frac{\pi}{2}\right)$$

3.2 主面二分法求焊缝参数

文献[3]提出了一种通过坐标变换的方式来建立焊缝特征矩阵的方法,并指出了相贯线上任意点的切线始终与过该点的两个圆柱切平面的交线重合. 由此可以计算出焊缝处于船型位姿焊接状态所需要的参数、焊缝坐标系 W_{wd}

相对于主管坐标系 W_p 的特征矩阵. 焊缝插接主法面二分角示意图如图5所示.

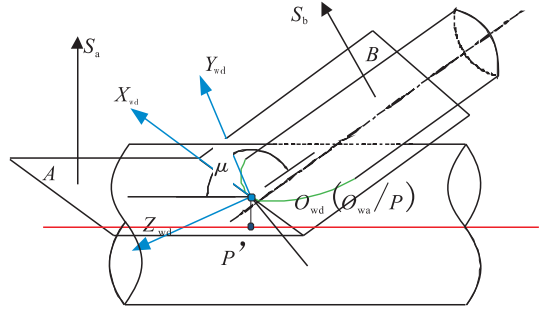


图5 主法面二分角示意图

Fig.5 Sketch map of primary-normal surface

$P(O_{wd})$ 为相贯线上待焊点,过该点主管的切平面 A 的法向量为 $S_a(X_1, Y_1, Z_1)$, 支管的切平面 B 的法向量为 $S_b(X_2, Y_2, Z_2)$, 根据相贯线方程和圆柱方程即可求出切平面 S_a 和 S_b 的方程(均为在主管坐标系 $O_p-X_pY_pZ_p$ 下的描述). 过 P 点做主管轴线 Z_p 的垂线,垂足为 P' , 则 $PP'(S_a)$ 为切平面 A 的法向量,可表示为

$$\begin{cases} X_1 = R\cos\tau \\ Y_1 = R\sin\tau \\ Z_1 = 0 \end{cases}$$

同理,过点 P 支管切平面的法向量在支管坐标系下的法向量 S_b' (S_b 在支管坐标系中的表示)为

$$\begin{cases} X'_2 = R\cos\rho \\ Y'_2 = R\sin\rho \\ Z'_2 = 0 \end{cases}$$

通过式①②③④,可得

$$[X_2 \ Y_2 \ Z_2 \ 1]^T = {}^pT_b [X'_2 \ Y'_2 \ Z'_2 \ 1]^T$$

由此可得,切平面 B 的法向量 S_b 为

$$\begin{cases} X_2 = \cos\omega \sqrt{r^2 - (R\sin\tau - e)^2} \\ Y_2 = R\sin\tau - e \\ Z_2 = -\sin\omega \sqrt{r^2 - (R\sin\tau - e)^2} \end{cases}$$

由向量 S_a, S_b 可以求出两个切平面 A, B 的二面角 μ 为

$$\mu = \pi - \arccos \frac{\mathbf{S}_a \cdot \mathbf{S}_b}{|\mathbf{S}_a| |\mathbf{S}_b|}$$

由 $\varphi = \mu/2$ 即可求得焊点焊缝的转角。

焊缝轴线即为相贯线的轨迹切线,所以待焊点 P 的方向向量 $\mathbf{S}_3(X_3, Y_3, Z_3)$ 为

$$\begin{cases} X_3 = -R\sin\tau \\ Y_3 = R\cos\tau \\ Z_3 = \csc\omega \left[\frac{2(R\sin\tau - e)\cos\tau}{2\sqrt{r^2 - (R\sin\tau - e)^2}} \right] - R\sin\tau\cos\omega \end{cases}$$

由方向向量 \mathbf{S}_3 可得到当前焊点的焊缝倾角 θ 和焊缝偏角 σ 。根据文献[1]对焊缝倾角和偏角的定义,设 \mathbf{S}_3 在水平面的投影向量 $\mathbf{b} = [X_3, Y_3, 0]$,焊缝偏角 σ 对焊接无影响,可取任意值,焊缝倾角 θ 为

$$\theta = \arccos \frac{\mathbf{S}_3 \cdot \mathbf{b}}{|\mathbf{S}_3| |\mathbf{b}|}$$

通过主面二分法求得焊缝当前焊点关于焊缝 3 个角度参数 θ, σ, φ 的位姿矩阵为

$$\begin{aligned} {}^w_{wd}\mathbf{R} &= \text{rot}(X_w, -\theta) \text{rot}(Y_w, -\varphi) \text{rot}(Z_w, -\sigma) = \\ & \begin{bmatrix} r_{11} & r_{12} & r_{13} \\ r_{21} & r_{22} & r_{23} \\ r_{31} & r_{32} & r_{33} \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (7)$$

将式⑥⑦联立,可求得该焊点处变位机关节位姿矩阵的各元素值,即可将变位机关节参数 θ_7 和 θ_8 用 θ, σ, φ 3 个角度参数表示。另外,解析法求机器人运动学逆解时可能存在多个计算结果,所以本文采用文献[11]的机器人逆解优化方法求出变位机逆解的唯一解。

同理,利用当前焊点的位置和船型位姿状态下焊枪参数 α, β, γ ,可求得焊枪末端姿态矩阵,然后使其与位姿变换矩阵 ${}^w\mathbf{T}$ 相等,可用焊枪参数 α, β, γ 表示机器人各个关节 $\theta_1 - \theta_6$ 。在当前焊点时的关节角度,最后将焊缝离散后进行插补运算^[12-13],即可规划出关节角关于时间 t 的连续运动轨迹,从而实现 6-DOF 机器人的连续焊接作业。

4 仿真验证

为了验证优化相贯线方程的正确性,用 Matlab 对相贯线轨迹进行了仿真,相贯线参数为 $\omega = \pi/2, e = 200 \text{ mm}, r = 100 \text{ mm}, R = 300 \text{ mm}$ 。仿真结果如图 6 所示。

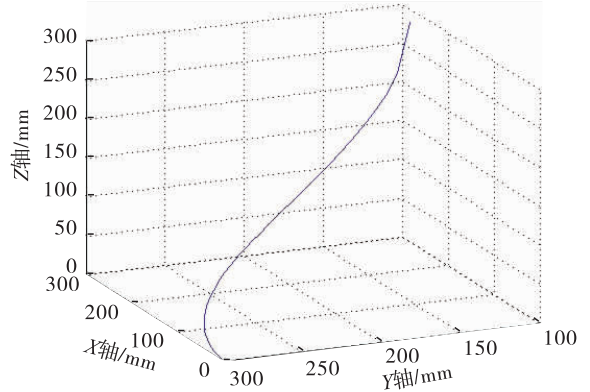


图 6 优化后的相贯线模型

Fig. 6 Optimized intersection line model

为了简化仿真模型,仿真过程仅针对相贯线焊接的位置进行研究,而没有对姿态进行规划,但并不影响验证相贯线模型的正确性。从图 6 可以看出,根据相贯线模型,虽然在 Matlab 中只得出了一部分轨迹图,但是由于相贯线是对称曲线,所以只需要通过坐标对称即可求出另一半轨迹。

为了使机器人运动轨迹更加直观,将相贯线轨迹离散插补后用 Matlab toolbox 工具仿真出部分相贯线运动轨迹,如图 7 所示。由图 7 可以看出,相贯线轨迹平滑,基本与实际轮廓吻合,验证了所建立相贯线模型和通用工件装夹数学模型的正确性。

5 结论

目前专用机器人进行插接管相贯线焊接,大多适用于主管与支管正交的情形,但实际生产过程中主管与支管间通常存在一定的偏置和倾斜。针对这个问题,本文在对主管与支管非正

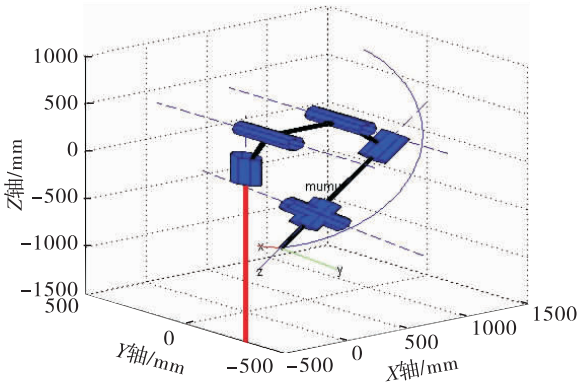


图7 相贯线焊接动画仿真

Fig.7 Animation simulation of intersection lines welding

交情况下的相贯线焊缝进行研究的基础上,改善了相贯线数学模型,然后采用 D-H 参数建立 6-DOF 机器人与变位机模型,给出工件装夹模型与模型间的坐标系转换关系,用主面二分法求解焊缝参数,实现了专用机器人连续焊接作业的运动规划.用 Matlab 机器人工具箱对焊缝模型和机器人运动规划进行了仿真,结果表明,相贯线轨迹平滑,与实际轮廓吻合,证明了所提出改进的相贯线和通用的工件装夹数学模型的正确性.

本文为管管相贯线焊接的离线编程提供了理论基础.本文所提出的方法是在仿真环境中进行的,下一步工作将在实际生产中验证该方法的可行性.

参考文献:

[1] 王晓峰,陈焕明,江淑园. 焊接位姿参数定义的讨论及典型工件的建模[J]. 南昌航空工业学院学报(自然科学版),2006,20(2):24.
 [2] ZHOU L, LIN T, CHEN S B. Autonomous acquisition of seam coordinates for arc welding robot based on visual servoing[J]. Journal of Intelli-

gent and Robotic Systems,2006,47(3):239.
 [3] LUO H, CHEN X. Laser visual sensing for seam tracking in robotic arc welding of titanium alloys [J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology,2005,26(9/10):1012.
 [4] YE Z, FAND G, CHEN S, et al. Passive vision based seam tracking system for pulse-MAG welding [J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2013, 67(9/12):1987.
 [5] 汪苏,韩凌攀,苗兴刚,等. 相贯线焊接机器人示教再现的工程化实现方法[J]. 上海交通大学学报,2010(S1):138.
 [6] 苗新刚,汪苏,李晓辉. 大构件相贯线焊缝轨迹拟合方法[J]. 焊接学报,2011(1):89.
 [7] 杜宏旺,王宗义,刘少刚,等. 接管焊接机器人运动学及轨迹修正[J]. 焊接学报,2009(7):45.
 [8] 张晓东,王园宇,郝鹏飞,等. 相贯线及其展开曲线的方程构建方法的研究[J]. 机械设计与研究,2008(2):21.
 [9] 张毅,张旭,罗元. 不规则管管相贯曲线的轨迹规划[J]. 华中科技大学学报(自然科学版),2015(S1):276.
 [10] 唐创奇,孟正大. 弧焊机器人与变位机协调运动的实现[J]. 工业控制计算机,2008(1):47.
 [11] 何广忠,高洪明,吴林. 基于焊接位置数学模型的变位机逆运动学算法[J]. 机械工程学报,2006(6):86.
 [12] 胡绳荪,申俊琦,陈昌亮,等. 基于 B 样条空间等距线的机器人轨迹优化算法[J]. 天津大学学报(自然科学与工程技术版),2015(8):723.
 [13] 霍孟友,王新刚,尹萍. 自动焊接相贯线接缝的实时插补控制算法与仿真[J]. 焊接学报,2006(11):37.