



引用格式:马歌丽,孙福艳,钟海明,等.减压蒸发法制备深共熔溶剂及其理化特性研究[J].  
轻工学报,2020,35(2):1-6.  
中图分类号:TQ223.12;O65 文献标识码:A  
DOI:10.12187/2020.02.001  
文章编号:2096-1553(2020)02-0001-06

# 减压蒸发法制备深共熔溶剂及其理化特性研究

## Preparation of deep eutectic solvent by vacuum evaporation and research of its physicochemical property

马歌丽,孙福艳,钟海明,张方超,张帆

MA Geli, SUN Fuyan, ZHONG Haiming, ZHANG Fangchao, ZHANG Fan

郑州轻工业大学 食品与生物工程学院, 河南 郑州 450001

*School of Food and Bioengineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China*

**关键词:**  
深共熔溶剂;理化特性;减压蒸发

**Key words:**  
deep eutectic solvent;  
physicochemical  
property; vacuum  
evaporation

**摘要:**以草酸和氯化胆碱为原料,采用减压蒸发法制备深共熔溶剂,研究草酸与氯化胆碱的物质的量比对所制备的深共熔溶剂外观状态和折射率的影响,以及温度对深共熔溶剂黏度和电导率的影响.结果表明:用该方法制备的深共熔溶剂为微黄、透明、黏稠、均一的稳定液体,随着草酸与氯化胆碱的物质的量比的减小,深共熔溶剂的折射率逐渐增大;在同一草酸与氯化胆碱的物质的量比下,深共熔溶剂的黏度随温度的升高而减小,电导率则随温度的升高而增大;在同一温度下,深共熔溶剂的黏度随草酸与氯化胆碱的物质的量比的减小而增大,电导率则随物质的量比的减小呈先增大后减小的趋势.

收稿日期:2019-05-28

基金项目:河南省自然科学基金项目(182300410070)

作者简介:马歌丽(1963—),女,河南省漯河市人,郑州轻工业大学教授,主要研究方向为生物催化与转化.

**Abstract:** Using oxalic acid and choline chloride as raw materials, the deep eutectic solvent was prepared by vacuum evaporation. The effect of the molar ratio of oxalic acid and choline chloride on the appearance and refractive index of the deep eutectic solvent, and the effect of temperature on the viscosity and conductivity of the deep eutectic solvent were studied. The results showed that the deep eutectic solvent prepared in this experiment were all yellowish, transparent, viscous and uniform stable liquid. With the decrease of the amount of substance ratio of oxalic acid and choline chloride, the refractive index of the deep eutectic solvent increased gradually. At the same amount of substance ratio of oxalic acid and choline chloride, the viscosity of the deep eutectic solvent decreased with the increase of temperature. The conductivity of the deep eutectic solvent increased with the increase of temperature. At the same temperature, the viscosity of the deep eutectic solvent increased with the decrease of the amount of substance ratio of oxalic acid and choline chloride, while the conductivity of the deep eutectic solvent increased first and then decreased with the decrease of the amount of substance ratio of oxalic acid and choline chloride.

## 0 引言

深共熔溶剂(DESs)这一专业术语,于2003年由英国 Leicester 大学的 Abbott 及其团队提出<sup>[1]</sup>。深共熔溶剂一般是由季铵盐作为氢键受体(HBAs),酰胺类、有机酸类、氨基类、糖/糖醇等作为氢键供体(HBDs),按一定物质的量比,通过分子间氢键相互缔结熔融而形成的均一稳定溶剂<sup>[2]</sup>,无需纯化就可以获得纯度较高的产品。深共熔溶剂是一种新型的绿色溶剂,具有以下优点:制备原料均为常见的固体化合物,来源丰富,价格低廉,合成路线简单,合成过程中的原子利用率达100%,无毒环保;所形成的溶液热稳定性好,能溶解某些酶类并增强其催化活性;溶剂相互熔融后,凝固点降低,有利于低温保存;等等<sup>[3]</sup>。

深共熔溶剂的制备方法有多种,主要是加热法<sup>[4]</sup>、研磨法<sup>[5]</sup>和减压蒸发法<sup>[6]</sup>。采用加热法,温度一般控制在60~110℃,由于季铵盐在强碱和加热条件下容易发生 Hoffmann 消除反应,因而有副产物产生;采用研磨法,可以避免高温副产物的产生,但溶剂的水分不容易控制;采用减压蒸发法,可缩短溶剂形成过程,既可以控制溶剂的水分,又能避免高温副产物的产生。

由于具备原料天然、制备成本低、工艺简单、特性可调等诸多显著优势,深共熔溶剂迅速

成为当今生物化学领域研究的热点。B. N. Brose 等<sup>[7]</sup>以米根霉脂肪酶为生物催化剂,在深共熔溶剂中合成了一系列新型的二氢嘧啶-2H(1H)酮衍生物,该反应具有效率高、选择性好、时间短、条件温和、环境友好等特点,脂肪酶和深共熔溶剂可连续再利用4个周期。赵冰怡<sup>[8]</sup>将以氯化胆碱作为氢键受体、三甘醇作为氢键供体而制备的深共熔溶剂成功应用于芦丁的萃取,当氯化胆碱与三甘醇的物质的量比为1:4,于65℃温度下萃取20min时,芦丁的萃取效率可达96%。B. X. Han 等<sup>[9]</sup>在不外加催化剂的氯化胆碱和有机酸深共熔体系中,将果糖转化为轻甲基糠醛,转化率高于90%。H. Zhao 等<sup>[10]</sup>以大豆油代替 Miglyol 812 油脂,在优化条件下,发现深共熔溶剂中的南极假丝酵母脂肪酶 B(iCALB)催化大豆油与甲醇的转酯化反应的转化率高达88%。车建平<sup>[11]</sup>在由氯化胆碱和甲基磺酸制备的深共熔溶剂中,研究催化高酸值原料油和地沟油中游离脂肪酸的甲酯化反应,当氯化胆碱与甲基磺酸的物质的量比为1:2时,酯化率达99%。尤益辉<sup>[12]</sup>以氯化胆碱和乙二醇(物质的量比为1:2)为原料制得深共熔溶剂,并将其成功应用于 Ni-P 合金和 Ni-Co 合金的电沉积制备。

国内外相关文献中,均提及可采用减压蒸发法制备深共熔溶剂,但有关减压蒸发法制备

深共熔溶剂的理化性质等的研究鲜有报道. 鉴于此,本文拟以草酸和氯化胆碱为原料,采用减压蒸发法制备深共熔溶剂,考察草酸与氯化胆碱的物质的量比对深共熔溶剂外观状态和折射率的影响,以及温度对深共熔溶剂黏度和电导率的影响,以期为深共熔溶剂在生物酶催化反应中的应用提供理论依据上的参考.

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂与仪器

试剂:氯化胆碱(质量分数为98%),上海麦克林生化科技有限公司产;草酸,天津市凯通化学试剂有限公司产. 以上试剂均为分析纯.

仪器:HH. S11-2型数显恒温水浴锅,上海博迅实业有限公司医疗设备厂产;DGG-9140型电热恒温鼓风干燥机,上海森信实验仪器有限公司产;DDS-307A型电导率仪,上海雷磁精密科学仪器有限公司产;Discoverg hr-1型流变仪,美国TA仪器公司产;RE-52AA型旋转蒸发器,郑州凯鹏实验仪器有限公司产;DDS-307A型手持折射仪,成都永航光学仪器有限公司产.

### 1.2 实验方法

**1.2.1 草酸/氯化胆碱深共熔溶剂的制备** 室温下,按物质的量比分别为1.0:1.4,1.0:1.6,1.0:1.8,1.0:2.0,1.0:2.2称取草酸和氯化胆碱,置于250 mL锥形瓶中,用150 mL去离子水溶解. 将配好的溶液倒入茄形瓶中,用旋转蒸发器在50℃,30 r/min,0.1 MPa(真空度)条件下旋转蒸发,当观察到冷凝管中很少有水滴或者无水滴滴下时,取下茄形瓶称重,称量3次均恒重时停止旋蒸. 将制备的深共熔溶剂置于100 mL锥形瓶中,自然冷却至室温,然后放入4℃冰箱中,保存一周后,观察其外观状态.

**1.2.2 不同草酸与氯化胆碱物质的量比时深**

**共熔溶剂折射率的测定** 室温下,按草酸与氯化胆碱的物质的量比分别为1.0:1.4,1.0:1.6,1.0:1.8,1.0:2.0,1.0:2.2配制溶液,在50℃,30 r/min,0.1 MPa(真空度)条件下,采用减压蒸发法制备深共熔溶剂,然后用手持折射仪测定深共熔溶剂的折射率.

### 1.2.3 不同温度时深共熔溶剂黏度的测定

室温下,按照草酸与氯化胆碱的物质的量比分别为1.0:1.4,1.0:1.6,1.0:1.8,1.0:2.0,1.0:2.2配制溶液,在50℃,30 r/min,0.1 MPa(真空度)条件下,采用旋转蒸发器制备深共熔溶剂,然后利用流变仪,以10.0 rad/s的角频率,1.0%的张力,5℃/min的速率由20℃升温至45℃,测定不同温度时深共熔溶剂的黏度.

### 1.2.4 不同温度时深共熔溶剂电导率的测定

室温下,按照草酸与氯化胆碱的物质的量比分别为1.0:1.4,1.0:1.6,1.0:1.8,1.0:2.0,1.0:2.2配制溶液,在50℃,30 r/min,0.1 MPa(真空度)条件下,采用旋转蒸发器制备深共熔溶剂,然后利用电导率仪,将电极常数设置为0.986,测量量程常数调节为10.00 ms/cm,温度分别设置为25℃,30℃,35℃,40℃,45℃,测定不同温度时深共熔溶剂的电导率.

### 1.3 数据处理

所有实验一式三份独立进行,实验结果取3次重复实验的平均值. 测量数据以(平均值±标准偏差)表示.

## 2 结果与讨论

### 2.1 草酸与氯化胆碱的物质的量比对深共熔溶剂外观状态的影响

按照不同的草酸与氯化胆碱的物质的量比制备的深共熔溶剂于4℃温度下保存一周后,其外观状态均为微黄、透明、黏稠、均一的稳定

液体. 这可能是因为作为 HBDs 的草酸和作为 HBAs 的氯化胆碱相互溶于去离子水中形成溶液后, 都以离子形式存在, 当水分被减压蒸发去除后, 分子间氢键缔结, 造成阴阳离子之间体积差增大, 静电引力减弱, 进而形成稳定液体.

### 2.2 草酸与氯化胆碱的物质的量比对深共熔溶剂折射率的影响

草酸与氯化胆碱的物质的量比对深共熔溶剂折射率的影响如图 1 所示. 由图 1 可以看出, 室温下, 当草酸与氯化胆碱的物质的量比在 1.0 : 1.4 与 1.0 : 2.2 之间时, 深共熔溶剂的折射率为 70.7% ~ 74.1%. 随着氯化胆碱物质的量的增加, 深共熔溶剂的折射率逐渐增大, 但总体变化幅度不大. 这可能是因为深共熔溶剂中氯化胆碱物质的量的增加意味着草酸相对物质的量的下降, 因而所提供的二元羧酸含量减少所致, 该结果与文献[13]报道的二元羧酸含量直接影响深共熔溶剂折射率的结果一致.

### 2.3 温度对深共熔溶剂黏度的影响

温度对深共熔溶剂黏度的影响如图 2 所示. 由图 2 可以看出, 在同一草酸与氯化胆碱的物质的量比下, 深共熔溶剂的黏度对温度变化较为敏感, 随着温度的逐渐攀升, 深共熔溶剂的

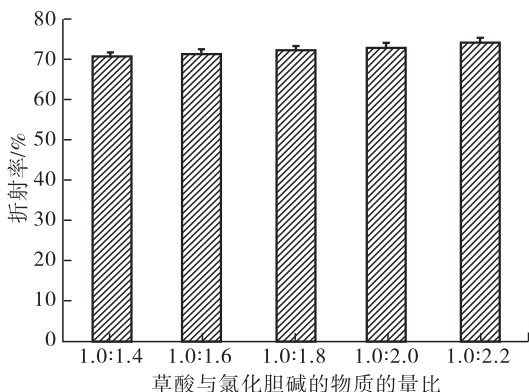


图 1 草酸与氯化胆碱的物质的量比对深共熔溶剂折射率的影响

Fig. 1 Effect of the amount of sbstance ratio of oxalic acid/choline chloride on the refractive index of deep eutectic solvent

黏度逐渐减小; 在同一温度下, 随着草酸与氯化胆碱的物质的量比的减小, 深共熔溶剂的黏度逐渐增大. 在本实验的温度范围内, 物质的量比为 1.0 : 2.2 的草酸/氯化胆碱深共熔溶剂在 20 °C 时黏度最大, 为 0.26 Pa · s; 物质的量比为 1.0 : 1.4 的草酸/氯化胆碱深共熔溶剂在 45 °C 时黏度最小, 为 0.05 Pa · s. 与离子液体一样, 深共熔溶剂的黏度也受范德华力、氢键作用和静电引力的影响<sup>[14]</sup>. 在温度逐渐升高的过程中, 深共熔溶剂中范德华力与氢键之间的作用力被削弱, 分子获得了能克服内作用力的动能, 使其能自由运动<sup>[15]</sup>. 且在同一温度下, 深共熔溶剂的黏度随氯化胆碱物质的量的增大而增大. 这可能是因为氯化胆碱作为氢键受体, 物质的量逐渐增加, 与氢键供体形成的氢键作用力增强, 而氢键作用力越强, 黏度也越大.

### 2.4 温度对深共熔溶剂电导率的影响

温度对深共熔溶剂电导率的影响如图 3 所示. 由图 3 可以看出, 不同物质的量比的草酸/氯化胆碱深共熔溶剂的电导率随温度的升高而增大, 这与草酸/氯化胆碱深共熔溶剂的黏度随温度升高的变化趋势恰好相反. 这可能是因为随着温度的升高, 离子间范德华力和氢键间作

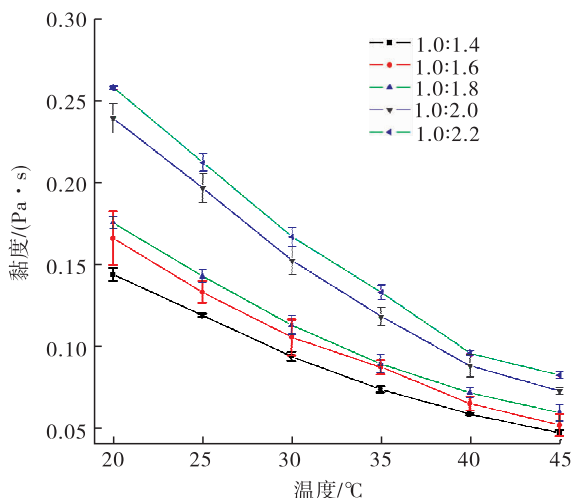


图 2 温度对深共熔溶剂黏度的影响

Fig. 2 Effect of temperature on the viscosity of deep eutectic solvent

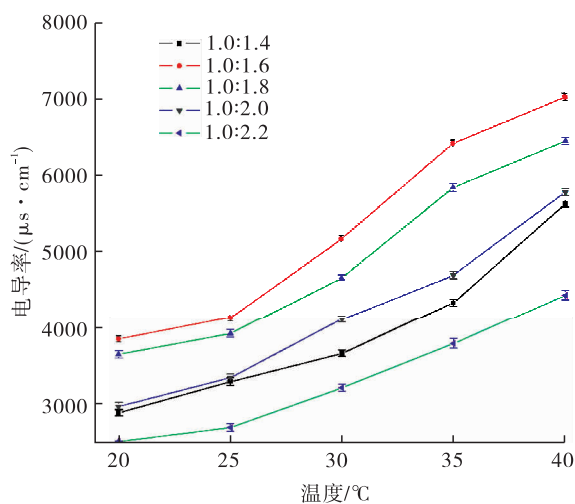


图3 温度对深共熔溶剂电导率的影响

Fig. 3 Effect of temperature on the conductivity of deep eutectic solvent

用力减弱,各离子的自由移动性增强,而溶剂电导率的大小与该溶剂中可移动离子量的数量有关<sup>[16]</sup>。在同一温度下,深共熔溶剂的电导率随草酸与氯化胆碱的物质的量比的减少呈现先增大后减小的趋势。当草酸与氯化胆碱的物质的量比为1.0:1.6时,深共熔溶剂的电导率均达到同温度下的峰值。例如当温度为40℃,草酸与氯化胆碱的物质的量比为1.0:1.6时,深共熔溶剂的电导率出现最大峰值,为7110 μs/cm,这说明在40℃温度下,当草酸与氯化胆碱的物质的量比为1.0:1.6时,草酸/氯化胆碱深共熔溶剂中自由离子移动最为活跃。这可能是因为草酸和氯化胆碱中的空穴/离子比值较小,即载流子数目而非离子的流动性控制着电导率的大小,可用空穴的密度决定了空穴在适当空间内的利用率和电荷的传递<sup>[17]</sup>。

### 3 结论

本文以草酸和氯化胆碱为原料,采用减压蒸发法制备了深共熔溶剂,研究了草酸与氯化胆碱的物质的量比对深共熔溶剂外观状态和折射率的影响,以及温度对深共熔溶剂黏度和电

导率的影响。结果表明:当草酸与氯化胆碱的物质的量比在1.0:1.4与1.0:2.2之间时,减压蒸发制备的深共熔溶剂于4℃温度下保存一周后,为微黄、透明、黏稠、均一的稳定液体;室温下,当草酸与氯化胆碱的物质的量比在1.0:1.4与1.0:2.2之间时,深共熔溶剂的折射率为70.7%~74.1%,且随着氯化胆碱物质的量的增加,深共熔溶剂的折射率逐渐增大;在同一草酸与氯化胆碱的物质的量比下,深共熔溶剂的黏度随着温度的升高逐渐减小;在同一温度下,深共熔溶剂的电导率随草酸与氯化胆碱的物质的量比的减小呈现先增大后减小的趋势,且当草酸与氯化胆碱的物质的量比为1.0:1.6时,深共熔溶剂的电导率均达到同温度下的峰值。

深共熔溶剂的组成和温度均为影响深共熔溶剂性能的主要因素,实际应用中通过选择草酸与氯化胆碱的配比和温度,可以在一定范围内调节深共熔溶剂的折射率、黏度、电导率等理化特性指标,满足深共熔溶剂在分离过程、生物催化、电化学等诸多方面的灵活应用。该研究有助于解决深共熔溶剂在工业应用上因环境不匹配带来的应用瓶颈,为生物酶促反应等提供一个真正合适的介质环境,同时,为深共熔溶剂在工业应用上的发展和经济效益的提高奠定理论基础。

### 参考文献:

- [1] ABBOTT A P, CAPPER G, DAVIES D L, et al. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures[J]. Chemical Communications, 2003 (1):70.
- [2] 鲁超, 苏二正, 魏东芝, 等. 深共熔溶剂的生物催化应用[J]. 分子催化, 2015(4):390.
- [3] 韦露, 樊友军. 低共熔溶剂及其应用研究进展[J]. 化学通报, 2011(74):333.
- [4] 谭婷. 低共熔溶剂的制备及其在一些食品和

- 中药分析中的应用研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2016.
- [5] 吴利欢, 董基, 陈志胜, 等. 无溶剂研磨法合成3-取代色满-4-酮衍生物及其抑菌活性研究[J]. 化学通报, 2016, 11(79): 1046.
- [6] 曾朝喜. 天然低共熔溶剂理化性质及其在脂肪酶催化转化应用中的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2016.
- [7] BORSE B N, BORUDE V S, SHUKLA S R. Synthesis of novel dihydropyrimidin-2(1H)-ones derivative using lipase and their antimicrobial activity [J]. Current Chemistry Letters, 2012 (1): 59.
- [8] 赵冰怡. 深度共熔溶剂的制备、性质及其应用于芦丁萃取的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2016.
- [9] SONG Y L, QU Y S, HUANG C P, et al. Single-step conversion of cellobiose to 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) catalyzed by poly ionic liquid [J]. Advanced Materials Research, 2014 (10): 1004.
- [10] ZHAO H, ZHANG C, CRITTLE T D. Choline-based deep eutectic solvents for enzymatic preparation of biodiesel from soybean oil [J]. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, 2013 (85/86): 243.
- [11] 车建平. 胆碱类低共熔溶剂催化酯化反应及生物柴油的合成[D]. 鞍山: 辽宁科技大学, 2015.
- [12] 尤益辉. 深共熔溶剂中金属镀层的制备和性能的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2013.
- [13] 张欢欢, 刘玉婷, 李戎, 等. 新型低共熔溶剂的制备、表征及物性研究[J]. 化学通报, 2015 (78): 73.
- [14] 李娟. 咪唑类离子液体性质、制备及应用的研究进展[J]. 山东化工, 2009, 38(5): 35.
- [15] 何志强, 鄢浩, 王骑虎, 等. 温度对氯化胆碱/多元醇型低共熔溶剂物性的影响[J]. 上海大学学报(自然科学版), 2015, 21(3): 384.
- [16] 刘书燕. 胆碱类低共熔溶剂组分间的氢键作用研究[D]. 新乡: 河南师范大学, 2017.
- [17] 张盈盈, 陆小华, 冯新, 等. 胆碱类低共熔溶剂的物性及应用[J]. 化学进展, 2013, 25(6): 881.



引用格式:柳芬芳,李迎秋. 绿豆蛋白提取工艺的响应面法优化[J]. 轻工学报,2020,35(2): 7-16.

中图分类号:TS202.1 文献标识码:A

DOI:10.12187/2020.02.002

文章编号:2096-1553(2020)02-0007-10

# 绿豆蛋白提取工艺的响应面法优化

## Optimization of protein extraction from mung bean using response surface methodology

柳芬芳,李迎秋

LIU Fenfang, LI Yingqiu

### 关键词:

绿豆蛋白;响应面法;  
碱提酸沉法

齐鲁工业大学(山东省科学院)食品科学与工程学院,山东 济南 250353  
*School of Food Science and Engineering, Qilu University of Technology (Shandong Academy of Science), Ji'nan 250353, China*

### Key words:

mung bean protein;  
response surface  
methodology;  
alkaline-extraction  
method

**摘要:**以绿豆为原料,采用碱提酸沉法提取绿豆蛋白,通过单因素试验研究绿豆粉与蒸馏水质量比、提取温度、提取时间和 pH 值对绿豆蛋白提取率的影响,并通过响应面法优化绿豆蛋白的提取工艺.结果表明:绿豆蛋白的最佳提取工艺条件为绿豆粉与蒸馏水质量比 1:15,提取温度 40 °C,提取时间 20 min, pH 值 9.0,该条件下绿豆蛋白的最大提取率可达 88.80%.

收稿日期:2020-02-22

基金项目:国家自然科学基金项目(31371839);山东省重点研发计划项目(2018YYSP001)

作者简介:柳芬芳(1996—),女,山西省晋中市人,齐鲁工业大学硕士研究生,主要研究方向为食品生物技术.

通信作者:李迎秋(1972—),女,山东省菏泽市人,齐鲁工业大学教授,博士,主要研究方向为食品生物技术.

**Abstract:** With mung bean as raw material, alkaline-extraction method was used to obtain mung bean was made by proteins. The effect of mung bean flour and distilled water mass ratio, extraction temperature, extraction time and pH value on the mung bean protein extraction rate were studied by single factor experiment. Optimization of protein extraction from mung bean was made by using response surface methodology. The results showed that the optimum extraction conditions for mung bean protein were the ratio between mung bean flour and distilled water mass 1 : 15, extraction temperature 40 °C, extraction time 20 min and pH value 9.0. Under these conditions, the maximal extraction rate of mung bean protein was 88.80%.

## 0 引言

绿豆,又称青小豆,是重要的豆科植物,世界各地广泛种植.绿豆有黄色、青色、褐色3种颜色,其种皮分为有光泽和无光泽两种类型.根据绿豆种皮的色泽,又可以划分为明绿豆、杂绿豆、灰绿豆、黄绿豆4种类型<sup>[1]</sup>.绿豆的食用价值很高,营养物质丰富,价格低廉,几千年来,一直是中国百姓餐桌上的常见食品<sup>[2]</sup>.绿豆含有多种营养成分,包括蛋白质、膳食纤维、维生素、矿物质、碳水化合物和氨基酸,其中,绿豆蛋白的氨基酸谱显示其可以满足人体对氨基酸的需求<sup>[3]</sup>.绿豆含有20%以上的蛋白质和60%以上的碳水化合物,其中绿豆蛋白作为植物来源的蛋白质,是豆类所含成分中仅次于淀粉的第二大成分<sup>[4-5]</sup>.据报道,绿豆蛋白是一种重要的生物活性蛋白<sup>[3]</sup>.然而在亚洲,目前从绿豆中提取的产物主要是淀粉而非蛋白质.在绿豆加工中,蛋白质作为副产物被丢弃,造成资源的浪费.随着粮食安全问题日益凸显,以及动物源性蛋白质成本上涨带来的压力,人们对天然植物源性蛋白质的关注度不断增强,开发绿豆蛋白以缓解我国植物源性蛋白紧缺的现状,丰富我国植物源性蛋白资源,具有重要意义.

提取植物蛋白最常用的一种方法是碱提酸沉法<sup>[6-7]</sup>,此外还有酶解法、超滤法等<sup>[8-14]</sup>.酶解法提取植物蛋白的催化效率高,但由于其成本高,对剂量要求高,因此不适用于工业化生产.超滤法具有操作简单、成本较低的优点,但其更适用于植物蛋白的纯化而非提取.碱提酸

沉法的优点是蛋白质溶出率较高,操作简单,成本低,但也有缺点,即碱液浓度过大时,易发生美拉德反应,使蛋白质溶液颜色加深,从而影响其营养特性<sup>[15]</sup>.尽管如此,与酶解法、超滤法相比,碱提酸沉法仍是更适用于植物蛋白提取工业化生产的方法.L. U. Thompson<sup>[16]</sup>第一次根据蛋白质可在等电点时沉淀的特性,使用碱提酸沉法将绿豆中的蛋白提取出来.随后,R. N. Adsualé<sup>[17]</sup>对提取的绿豆分离蛋白作了营养方面的综述.刘咏等<sup>[18]</sup>对以水作为提取剂提取绿豆粉中蛋白质的最佳提取工艺条件进行了优化.响应面法是一种应用广泛的试验优化方法,可以快速高效地确定存在多影响因子系统的最佳条件,已在多种优化实践中得到应用<sup>[19]</sup>.然而,利用响应面法优化绿豆蛋白的提取工艺却鲜有报道.

鉴于此,本文拟通过碱提酸沉法提取绿豆蛋白,采用单因素试验和响应面优化以获得绿豆蛋白的最佳提取工艺,以期充分开发植物源性蛋白,促进绿豆蛋白资源的利用,进而为绿豆蛋白提取的工业化生产提供参考.

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 实验材料

绿豆,购于山东省家家悦超市;NaOH,分析纯,天津市鼎盛鑫化工有限公司产;磷酸,HCl,95%乙醇,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司产;考马斯亮蓝,美国Sigma公司产.

### 1.2 仪器与amp;设备

AL 204型分析电子天平,梅特勒-托利多



仪器(上海)有限公司产;DK-98-IIA型数显恒温水浴锅,金坛市金南仪器厂产;HX-100型高速粉碎机,浙江省永康市溪岸五金药具厂产;SC-242D型立式冷藏展示柜,青岛海尔股份有限公司产;TG16-WS型台式高速离心机,湖南湘仪实验室仪器开发有限公司产;手动单道可调式移液器,北京大龙医疗设备有限公司产;GZX-9140MBE型数显鼓风干燥箱,上海博迅实业有限公司医疗设备厂产;Kjeltec 2300型全自动凯氏定氮仪,广州赛为思仪器设备有限公司产;PB-10标准型pH计,赛多利斯科学仪器(北京)有限公司产;Scientz-18N型真空冷冻干燥机,宁波新芝生物科技股份有限公司产;721型紫外可见分光光度计,上海舜宇恒平科学仪器有限公司产。

### 1.3 实验方法

**1.3.1 绿豆蛋白的提取** 绿豆经过除杂后,用水清洗干净,放入鼓风干燥箱内烘干,用高速粉碎机将绿豆磨成粉,过60目筛;用电子天平称取1.000 g绿豆粉,按照一定的质量比加入蒸馏水,搅拌,使之混合均匀,并用1.0 mol/L NaOH和1.0 mol/L HCl调节溶液的pH值;将混合均匀的绿豆粉溶液放在特定温度的恒温水浴锅中保温一段时间,冷却至室温后,以4000 r/min的转速离心10 min,过滤;取过滤后的上清液,用1.0 mol/L HCl调节其pH值至4.0,以4000 r/min的转速离心10 min,弃去上清液,将沉淀反复水洗至中性,加少量蒸馏水复溶,经过冷冻干燥后,即得绿豆蛋白,储存于4℃冰箱中备用。

**1.3.2 绿豆蛋白提取率的测定** 绿豆蛋白提取率的计算公式为

$$\text{绿豆蛋白提取率} = \frac{\text{提取液中蛋白质含量}}{\text{绿豆中总蛋白含量}} \times 100\%$$

式中,提取液中的蛋白质含量采用考马斯亮蓝

法<sup>[20]</sup>进行测定,绿豆中的总蛋白含量采用凯氏定氮法<sup>[21]</sup>测定,蛋白质的换算系数为6.25。

**1.3.3 单因素试验** 在前期实验的基础上,选择4种对绿豆蛋白提取率有影响的因素,即绿豆粉与蒸馏水质量比(1:5,1:10,1:15,1:20,1:25)、pH值(8.0,8.5,9.0,9.5,10.0)、提取时间(10 min,20 min,30 min,40 min,50 min)和提取温度(20℃,30℃,40℃,50℃,60℃),进行单因素试验,分别测定各相关单因素对绿豆蛋白提取率的影响。

**1.3.4 响应面优化试验** 在单因素试验的基础上,选择绿豆粉与蒸馏水质量比( $X_1$ )、提取温度( $X_2$ )、提取时间( $X_3$ )和pH值( $X_4$ )4个因素为响应面优化试验中的关键因素,以绿豆蛋白质提取率( $Y$ )为响应值,进行绿豆蛋白提取工艺条件的优化。响应面自变量因素编码和水平见表1。

表1 响应面试验自变量因素编码和水平表

Table 1 Independence variable factor coding and levels table in response surface test

水平	因素			
	$X_1$	$X_2/^\circ\text{C}$	$X_3/\text{min}$	$X_4$
-1	1:10	30	10	8.5
0	1:15	40	20	9.0
1	1:20	50	30	9.5

### 1.4 数据处理和分析

每个样品重复进行3次试验,所得数据均采用Microsoft Excel 2010软件处理并绘图,采用Design Expert 8.0.6.1软件对响应面试验数据进行分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 单因素试验结果分析

**2.1.1 绿豆粉与蒸馏水质量比对绿豆蛋白提取率的影响** 在pH值为9.0,提取温度为40℃,提取时间为20 min的条件下,绿豆粉与蒸馏水质量比对绿豆蛋白提取率的影响如图1

所示. 由图 1 可知,随着绿豆粉与蒸馏水质量比的减小,绿豆蛋白的提取率呈先增大后减小的趋势. 当绿豆粉与蒸馏水质量比较大时,绿豆蛋白提取率增加的幅度较大,随着绿豆粉与蒸馏水质量比的继续减小,绿豆蛋白的提取率增幅较小. 这可能是因为随着绿豆粉与蒸馏水质量比的减小,溶质体系分布得更加均匀,有利于蛋白质的充分溶解<sup>[22]</sup>. 当绿豆粉与蒸馏水质量比达到 1 : 15 时,绿豆蛋白的提取率开始呈现减小的趋势,产生这种现象可能是因为随着加水量的增大,提取液中蛋白质浓度的降低以及其他小颗粒物质的溶解<sup>[23]</sup>,使得绿豆蛋白的提取率减小. 由此可知,当绿豆粉与蒸馏水质量比为 1 : 15 时,绿豆蛋白提取率可达到最大值(为 88.88%),可将该质量比作为响应面试验设计的中心值.

**2.1.2 pH 值对绿豆蛋白提取率的影响** 在温度为 40 ℃,绿豆粉与蒸馏水质量比为 1 : 15,提取时间为 20 min 的条件下,pH 值对绿豆蛋白提取率的影响如图 2 所示. 由图 2 可知,随着 pH 值的增大,绿豆蛋白的提取率呈先增大后减小的趋势. 当 pH 值低于 9.0 时,绿豆蛋白的提取率随着 pH 值的增大而增大,这主要是因为碱性环境下,蛋白质分子间的静电斥力比较大<sup>[24]</sup>,有利于蛋白质与水分子相互作用,蛋白质溶解度增加,导致蛋白质的提取率也增大. 当 pH 值达到 9.0 后,若进一步增大 pH 值,绿豆蛋白的提取率趋于平缓减小的状态,这主要是因为 pH 值过大会改变蛋白质表面的电荷分布状态,从而增加蛋白质的水溶性,即增加了水溶性蛋白含量. 在高 pH 值条件下,绿豆蛋白的颜色也会进一步加深,这是因为发生了美拉德反应,而美拉德反应产生的黑褐色物质类黑精还会导致蛋白质的变性和营养功能的丧失<sup>[25]</sup>. 综合上述情况考虑,选取 pH 值为 9.0 作为响应面试验设计的中心值.

**2.1.3 提取时间对绿豆蛋白提取率的影响** 在温度为 40 ℃,绿豆粉与蒸馏水质量比为 1 : 15,pH 值为 9.0 的条件下,提取时间对绿豆蛋白提取率的影响如图 3 所示. 由图 3 可知,当提取时间从 10 min 增加到 20 min 时,绿豆蛋白的提取率增幅很大,并且在 20 min 时,绿豆蛋白的提取率达到最大值(为 88.80%). 随着提取时间的进一步延长,绿豆蛋白的提取率出现减

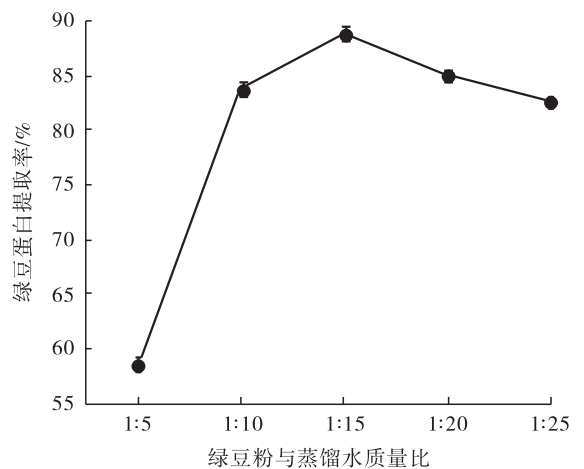


图 1 绿豆粉与蒸馏水质量比对绿豆蛋白提取率的影响

Fig. 1 Effect of the ratio between mung bean flour and distilled water mass on mung bean protein extraction rate

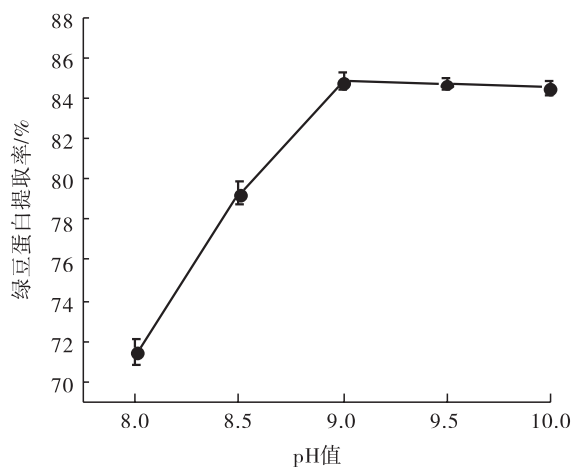


图 2 pH 值对绿豆蛋白提取率的影响  
Fig. 2 Effect of pH value on mung bean protein extraction rate

小的趋势,并逐渐趋于稳定.刚开始提取时,绿豆蛋白的提取率较低,这可能是因为起初蛋白质与水混合不充分,导致只有较少的一部分蛋白质分子与水分子发生相互作用;随着提取时间的延长,蛋白质分子结构逐渐伸展、无序,导致更多的亲水基团暴露出来<sup>[26]</sup>,蛋白质的溶解度增大,从而提高了提取率.绿豆蛋白的提取率达到最大值后,若继续延长提取时间,提取率开始减小,这是由于长时间的碱性环境导致蛋白质发生变性继而生成沉淀<sup>[27]</sup>,以致绿豆蛋白的提取率减小.综合上述情况考虑,选取提取时间 20 min 作为响应面试验设计的中心值.

#### 2.1.4 提取温度对绿豆蛋白提取率的影响

在绿豆粉与蒸馏水质量比为 1 : 15, pH 值为 9.0, 提取时间为 20 min 的条件下,提取温度对绿豆蛋白提取率的影响如图 4 所示.由图 4 可知,当提取温度从 20 ℃ 提高到 40 ℃ 时,绿豆蛋白的提取率明显增大;当提取温度为 40 ℃ 时,绿豆蛋白的提取率达到最大值(为 88.88%);当提取温度进一步升高,绿豆蛋白的提取率出现减小的趋势.绿豆蛋白的提取率随着温度的升高而增大,可能是由于温度的升高使水分子和蛋白质分子的相互作用增强,提高了蛋白质

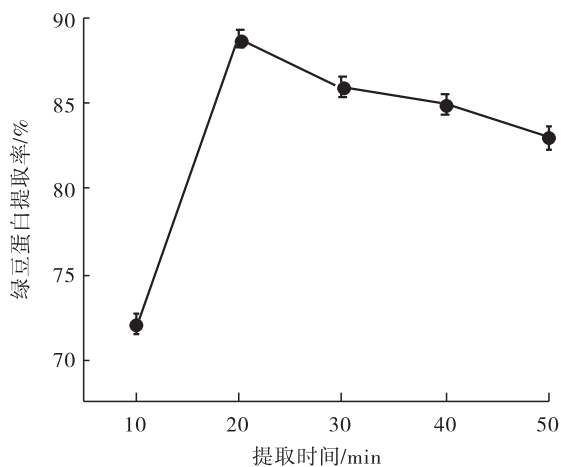


图 3 提取时间对绿豆蛋白提取率的影响

Fig. 3 Effect of extraction time on mung bean protein extraction rate

的溶解度,从而使蛋白质的提取率增大.但是随着温度的进一步提高,会导致蛋白质的变性和蛋白质颜色的加深<sup>[28]</sup>,从而使绿豆蛋白的提取率减小,造成绿豆蛋白营养物质的损失.综合上述情况考虑,选取提取温度 40 ℃ 为响应面试验设计的中心值.

#### 2.2 响应面优化试验结果分析

绿豆蛋白提取率的响应面试验设计方案和结果见表 2. 利用 Design Expert 8.0.6.1 响应面软件对表 2 的试验结果进行回归分析,得到绿豆蛋白提取率对绿豆粉与蒸馏水质量比、提取温度、提取时间和 pH 值四因素的二次多项回归方程,即

$$Y = 88.10 + 1.21X_1 + 1.53X_2 - 0.48X_3 - 0.47X_4 - 5.34X_1^2 - 2.05X_2^2 + 5.12X_3^2 + 5.98X_4^2 + 2.28X_1X_2 - 5.60X_1X_3 - 1.05X_1X_4 - 1.55X_2X_3 - 0.47X_2X_4 + 2.68X_3X_4$$

对绿豆蛋白提取率的回归模型方差的分析见表 3. 从表 3 可知,模型的  $P < 0.0001$ , 表示采用碱提酸沉法提取绿豆蛋白的回归模型极其显著.与此同时,回归模型的一次项  $X_1$  (绿豆粉与蒸馏水质量比) 是显著的,  $X_2$  (提取温度) 是极显著的,  $X_3$  (提取时间) 和  $X_4$  (pH 值) 是不显

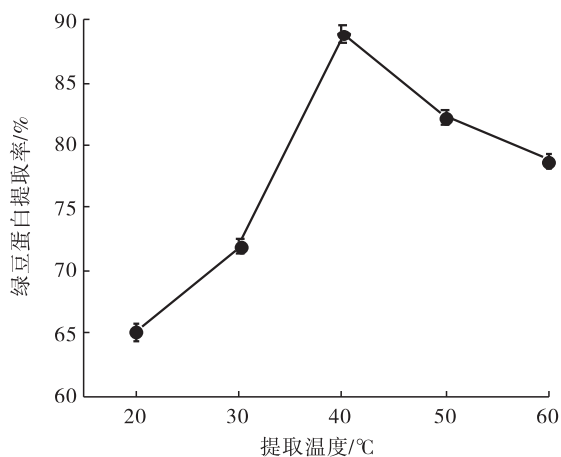


图 4 提取温度对绿豆蛋白提取率的影响

Fig. 4 Effect of extraction temperature on mung bean protein extraction rate

表2 绿豆蛋白提取率的响应面  
试验设计方案和结果

Table 2 Response surface test design scheme and results of extraction rate of mung bean protein

试验次数	因素				Y/%
	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	
1	0	-1	-1	0	71.0
2	0	0	1	1	79.3
3	-1	0	0	1	76.5
4	0	0	-1	1	73.5
5	1	1	0	1	78.1
6	0	-1	0	1	68.0
7	1	0	-1	1	85.6
8	0	0	0	0	88.8
9	0	0	1	-1	75.3
10	0	1	-1	0	78.3
11	1	0	0	1	77.5
12	-1	0	1	0	80.4
13	1	1	0	1	76.1
14	0	-1	0	-1	75.6
15	-1	0	0	-1	74.3
16	0	1	1	0	74.1
17	0	0	-1	-1	80.2
18	1	0	0	-1	79.5
19	1	0	1	0	72.2
20	0	-1	1	0	73.0
21	0	0	0	0	87.6
22	1	-1	0	0	70.6
23	-1	0	-1	0	71.4
24	0	0	0	0	89.2
25	0	0	0	0	88.4
26	0	1	0	-1	71.6
27	-1	1	0	0	72.4
28	0	0	0	0	86.5
29	-1	-1	0	0	74.0

著的;二次项  $X_1^2, X_2^2, X_3^2$  和  $X_4^2$  是极显著的;交互项  $X_1X_2, X_1X_3, X_2X_4, X_3X_4$  是极显著的,  $X_2X_3$  是显著的,  $X_1X_4$  是不显著的. 从以上分析结果可知,绿豆蛋白提取率的二次多项回归模型显著,各因素对绿豆蛋白提取率的影响是一种复杂的关系,各个因素中提取温度、绿豆粉与蒸馏水质量比是影响绿豆蛋白提取率的重要因素. 失拟项  $P$  为 0.583 3 是不显著的,相关系数  $R^2 = 0.985 4$ ,说明模型拟合程度好,该二次多项回归模型可以较好地分析和预测绿豆蛋白的

表3 绿豆蛋白提取率的回归模型方差分析

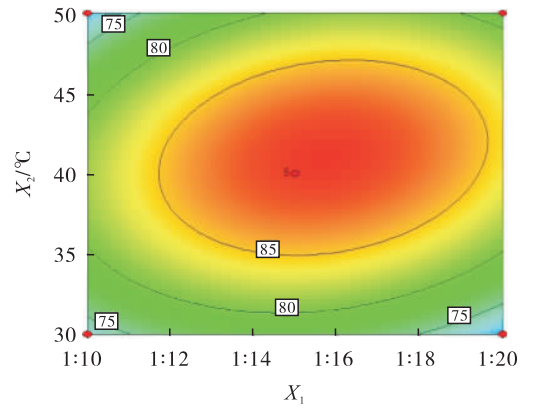
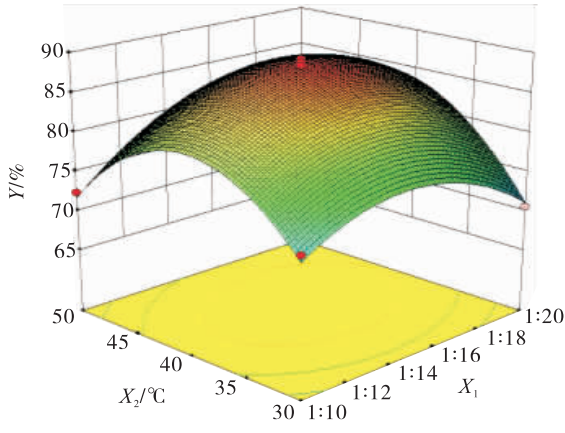
Table 3 Analysis of variance to the extraction rate of mung bean protein

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值
模型	1 028.56	14	74.47	67.44	<0.000 1
$X_1$	17.52	1	17.52	16.08	0.001 3
$X_2$	28.21	1	28.21	25.90	0.000 2
$X_3$	2.71	1	2.71	2.49	0.137 2
$X_4$	2.61	1	2.61	2.40	0.143 7
$X_1X_2$	20.70	1	20.70	19.00	0.000 7
$X_1X_3$	125.44	1	125.44	115.15	<0.000 1
$X_1X_4$	4.41	1	4.41	4.05	0.063 9
$X_2X_3$	9.61	1	9.61	8.82	0.010 1
$X_2X_4$	36.60	1	36.60	33.60	<0.000 1
$X_3X_4$	28.62	1	28.62	26.27	0.000 2
$X_1^2$	185.08	1	185.08	169.90	<0.000 1
$X_2^2$	531.57	1	531.57	488.14	<0.000 1
$X_3^2$	169.82	1	169.82	155.89	<0.000 1
$X_4^2$	231.89	1	231.89	212.88	<0.000 1
残差	15.25	14	1.09		
失拟	10.65	10	1.07	0.93	0.583 3
纯误差	4.60	4	1.15		
总和	1 043.81	28			

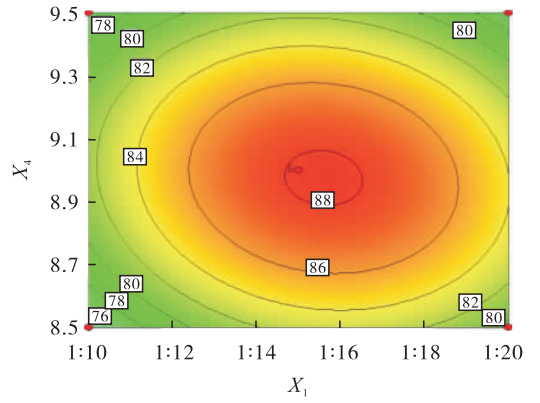
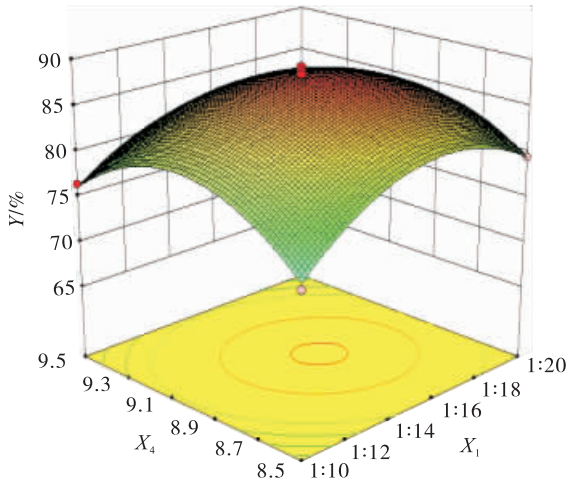
注: $P < 0.001$  表示极显著; $P < 0.05$  表示显著; $P > 0.05$  表示不显著

提取率.

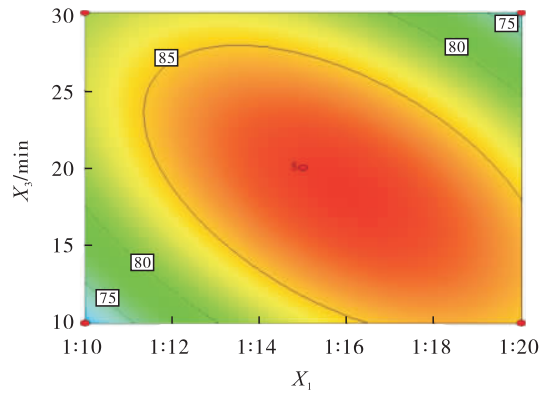
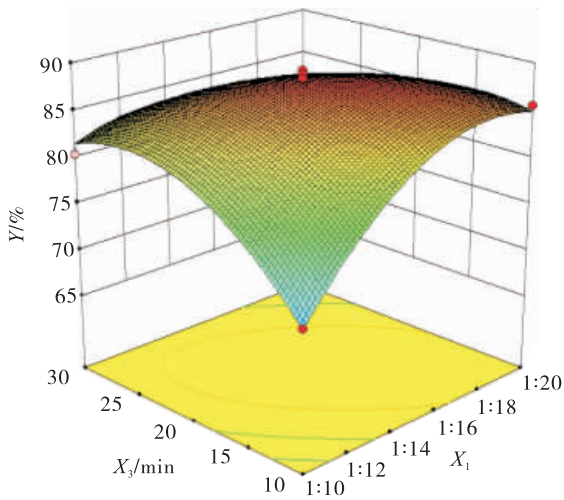
根据绿豆蛋白提取率的回归方程,利用 Design Expert 8.0.6.1 响应面分析软件绘制各因素交互作用的响应曲面图和等高线图,如图 5 所示.图 5 显示的是一种因素水平为 0 时,另外两因素对绿豆蛋白提取率的交互作用:3D 曲面坡度越大,两因素相互作用影响越显著;等高线图的椭圆离心率越大,两因素相互作用效果越大.由图 5 可看出,各等高线均为椭圆形,其中,图 5c)的曲面倾斜程度最大,说明绿豆粉与蒸馏水质量比与提取时间、绿豆粉与蒸馏水质量比与提取温度、提取温度与 pH 值、提取时间与 pH 值的交互作用对绿豆蛋白提取率的影响极显著,而提取温度与提取时间交互作用的影响是显著的,绿豆粉与蒸馏水质量比与 pH 值交互作用的影响不显著.



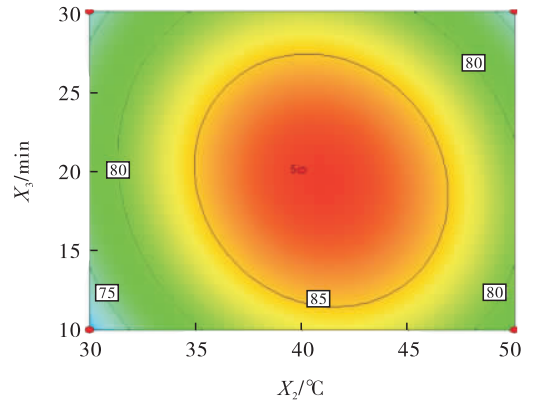
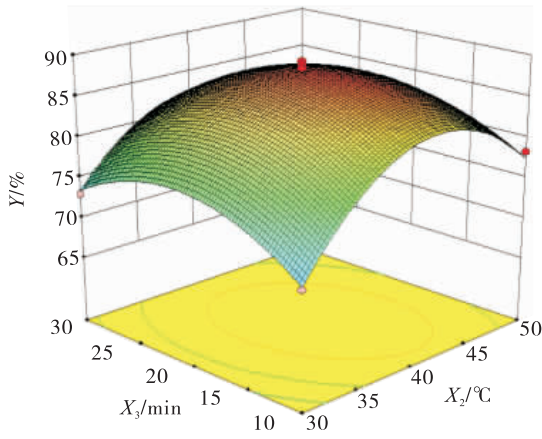
a) 绿豆粉与蒸馏水质量比与提取温度的交互作用



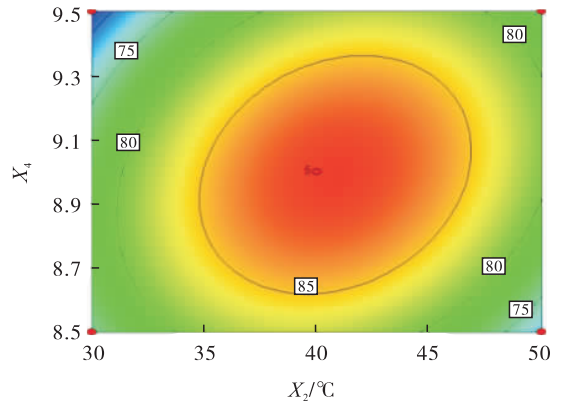
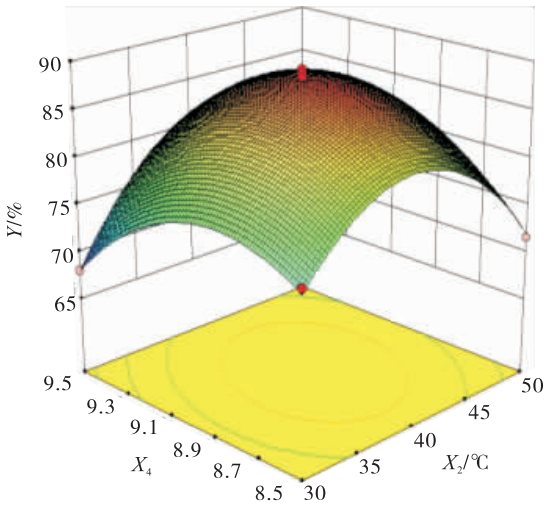
b) 绿豆粉与蒸馏水质量比与pH值的交互作用



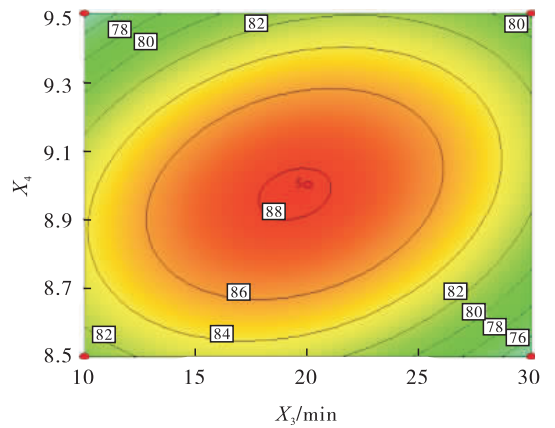
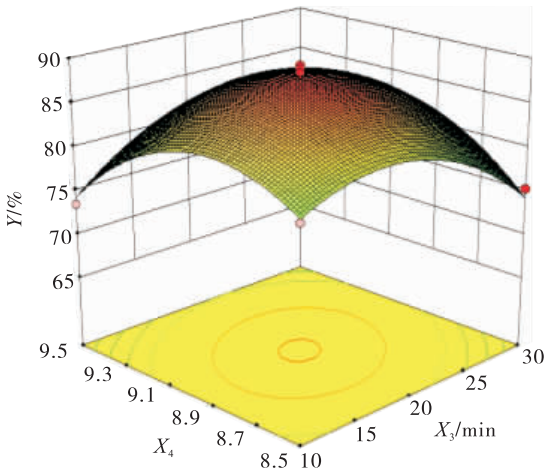
c) 绿豆粉与蒸馏水质量比与提取时间的交互作用



d) 提取时间与提取温度的交互作用



e) pH值与提取温度的交互作用



f) 提取时间与pH值的交互作用

图5 各因素交互作用的响应曲面图和等高线图

Fig. 5 Response surface plots and contour plots for the interaction of various factors

响应面优化回归模型结果表明,当绿豆粉与蒸馏水质量比为 1 : 14.5,提取温度为 38.9 ℃,提取时间为 19.2 min, pH 值为 8.9 时,理论上绿豆蛋白提取率的最大值为 87.24%。为了便于试验操作,将优化得到的绿豆蛋白提取工艺条件修正为绿豆粉与蒸馏水质量比 1 : 15,提取温度 40 ℃,提取时间 20 min, pH 值 9.0。

### 2.3 响应面优化模型的验证结果分析

为了检验响应面试验所得到的绿豆蛋白提取率模型的正确性和合理性,重新进行了一组验证试验。在绿豆粉与蒸馏水质量比为 1 : 15,提取温度为 40 ℃,提取时间为 20 min, pH 值为 9.0 的条件下,绿豆蛋白的提取率为 88.80%。由此可知,绿豆蛋白提取率验证试验的结果与模型预测值之间没有很大的差异 ( $P > 0.05$ ),说明了响应面设计得到的模型可以较准确地分析和预测绿豆蛋白的提取率。

## 3 结论

本文采用碱提酸沉法提取绿豆中的蛋白质,通过单因素试验研究了绿豆粉与蒸馏水质量比、提取温度、提取时间和 pH 值对绿豆蛋白提取率的影响,并通过响应面法优化了绿豆蛋白的提取工艺。结果表明:绿豆蛋白的最佳提取工艺条件为绿豆粉与蒸馏水质量比 1 : 15,提取温度 40 ℃,提取时间 20 min, pH 值 9.0,在此条件下绿豆蛋白可获得最大提取率(为 88.80%)。该研究为绿豆蛋白提取的工业化生产提供了一定的技术参考,对绿豆蛋白的开发和绿豆活性物质的研究有一定的促进作用。

### 参考文献:

- [1] 程须珍,王素华,田静,等. 绿豆优异种质综合评价[J]. 中国农业科学, 1999,32:36.
- [2] XIE J H, DU M X, SHEN MY, et al. Physico-chemical properties, antioxidant activities and angiotensin-I converting enzyme inhibitory of protein hydrolysates from mung bean (*Vigna radiate*) [J]. Food Chemistry, 2019(270):243.
- [3] DU M, XIE J, GONG B, et al. Extraction, physicochemical characteristics and functional properties of mung bean protein[J]. Food Hydrocolloids, 2018,76:131.
- [4] WANG Z, HAN F, SUI X, et al. Effect of ultrasound treatment on the wet heating Maillard reaction between mung bean (*Vigna radiate* (L.)) protein isolates and glucose and on structural and physico-chemical properties of conjugates[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2016,96(5):1532.
- [5] KHAKET T P, DHANDA S, JODHA D. Purification and biochemical characterization of dipeptidyl peptidase- II (DPP7) homologue from germinated *Vigna radiata* seeds[J]. Bioorganic Chemistry, 2015,63:132.
- [6] 于鹏亮. 茶渣中蛋白质和多糖的综合提取及其分离纯化[D]. 合肥:安徽农业大学,2013.
- [7] 史卿. 富硒菜籽粕蛋白功能性质及抗氧化活性的研究[D]. 南昌:南昌大学,2013.
- [8] 程水明,赵俊仁,王春,等. 木瓜蛋白酶酶解海蜇脑蛋白工艺的优化[J]. 湖北农业科学, 2014,53(7):1649.
- [9] CHENG S M, ZHAO J R, LIU J F, et al. Technology for enzymolysis of jellyfish brain protein by bromelain[J]. Agricultural Science & Technology, 2013, 14(10): 1486.
- [10] 张颖,张光艳,王宇翔,等. 不同花源蜂蜜蛋白质组分及提取方法的比较[J]. 食品与发酵工业, 2019,45(14):91.
- [11] 顾文芬,曾凡逵,程锦春. 超滤法从马铃薯淀粉加工分离汁水中回收蛋白质的研究[J]. 现代食品科技, 2018,34(3):131.
- [12] 江连洲,张巧智,李杨,等. 大豆水酶法水解液中蛋白质超滤回收及特性研究[J]. 农业机械

- 学报,2017,48(2):327.
- [13] 赵斌,杨鑫,洪剑鹏,等.超滤过程中蛋白质的空间分布规律[J].天津工业大学学报,2019,38(3):22.
- [14] 李国军,姜媛媛,王莹,等.超滤技术在蛋白质分离纯化中应用[J].生物技术世界,2016(3):227.
- [15] AVAN U D, MCKENZIE D B, SHAHIDI F. Functional properties of protein isolates from beach pea (*Lathyrus maritimus* L.) [J]. Food Chemistry, 2001, 74(2): 177.
- [16] THOMPSON L U. Preparation and evaluation of mung bean protein isolates [J]. Journal of Food Science, 1977, 42: 1365.
- [17] ADSUALE R N. Chemistry and technology of green grain, CRC critical review [J]. Food Science and Nutrition, 1986, 25(1): 73.
- [18] 刘咏,杨柳.绿豆蛋白质提取工艺的优化[J].食品科学,2008,29(8):272.
- [19] 陈翔宇,邹怡然,蒋天宁,等.响应面法优化碱溶酸沉法提取黄秋葵蛋白工艺条件研究[J].海南师范大学学报(自然科学版),2019,32(3):288.
- [20] 王孝平,邢树礼.考马斯亮蓝法测定蛋白含量的研究[J].天津化工,2009,23(3):40.
- [21] 中国国家标准化管理委员会.食品中蛋白质的测定:GB 5009.5—2016[S].北京:中国标准出版社,2016.
- [22] KIM E O, LEE J Y, CHOI S W. Quantitative changes in phenolic compounds of safflower (*Carthamus tinctorius* L.) seeds during growth and processing [J]. Preventive Nutrition and Food Science, 2006, 11(4): 311.
- [23] 李永武.绿豆清蛋白的提取及功能特性和理化性质的研究[D].大庆:黑龙江八一农垦大学,2014.
- [24] LAWAL O S. Functionality of African locust bean (*Parkia biglobossa*) protein isolate: Effects of pH, ionic strength and various protein concentrations [J]. Food Chemistry, 2004, 86: 345.
- [25] SHIH F F, DAIGLE K. Use of enzymes for the separation of protein from rice flour [J]. Cereal Chemistry, 1997, 74(4): 437.
- [26] CAI W, GU X, TANG J. Extraction, purification, and characterization of the polysaccharides from *Opuntia milpa alta* [J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 71(3): 403.
- [27] 李静娟,易建华,朱振宝.响应面法优化桃仁蛋白提取工艺[J].中国油脂,2010(35):20.
- [28] 陈建旭,黄生权,敖宏,等.赤灵芝中水溶性蛋白响应面法优化提取[J].现代食品科技,2009,25(6):661.





引用格式:高超. 款冬叶黄酮的抗氧化活性研究[J]. 轻工学报,2020,35(2):17-23.

中图分类号:TS201.1 文献标识码:A

DOI:10.12187/2020.02.003

文章编号:2096-1553(2020)02-0017-07

# 款冬叶黄酮的抗氧化活性研究

## Research on the antioxidant activity of coltsfoot leaf flavonoid

高超

GAO Chao

通化师范学院 食品科学与工程学院,吉林 通化 134000

*College of Food Science and Engineering, Tonghua Normal University, Tonghua 134000, China*

### 关键词:

款冬叶;黄酮;衰老模型小鼠;抗氧化活性

### Key words:

coltsfoot leaf;  
flavonoid;  
aging model mice;  
antioxidant activity

**摘要:**采用超声波辅助提取款冬叶黄酮,利用吸附树脂对其进行纯化,进而探讨款冬叶黄酮体外抗氧化活性(DPPH<sup>+</sup>清除力和Fe<sup>3+</sup>还原力)及其对亚急性衰老模型小鼠体内抗氧化活性(T-AOC, SOD活性, GSH-PX活性和MDA含量)的影响。结果表明:款冬叶黄酮具有良好的抗氧化活性,可提高DPPH<sup>+</sup>清除力和Fe<sup>3+</sup>还原力,并可显著提高亚急性衰老模型小鼠体内的T-AOC, SOD活性和GSH-PX活性,降低MDA含量。款冬叶黄酮良好的抗氧化活性可应用于抗衰老产品的研究,为我国中草药活性成分的提取与应用提供参考。

收稿日期:2019-07-19

作者简介:高超(1989—),女,吉林省公主岭市人,通化师范学院助理实验师,主要研究方向为食品毒理与安全评价。

**Abstract:** Using ultrasonic auxiliary to extract coltsfoot leaf flavonoid, and to purify it by adsorption resin, coltsfoot leaf flavonoid in vitro antioxidant activity (DPPH<sup>+</sup>· scavenging force and Fe<sup>3+</sup> reducing force) and its influence on antioxidant activity of subacute aging model mice (T-AOC, SOD activity, GSH-PX activity and MDA content) were explored. The results showed that the coltsfoot leaf flavonoid had good antioxidant activity, and they could improve the Fe<sup>3+</sup> reducing force and DPPH<sup>+</sup>· scavenging force, and obviously improve the T-AOC, SOD and GSH-PX activity of the subacute aging model mice and reduce MDA content. The good antioxidant activity of coltsfoot leaf flavonoid could be applied to promote anti-aging research and provide a reference for the extraction and application of active ingredient in Chinese herbal medicine.

## 0 前言

款冬 (*Tussilago farfara* L.), 别名冬花、蜂斗菜, 是菊科款冬属多年生草本植物<sup>[1]</sup>, 全属仅一种。款冬含有黄酮类、萜类、生物碱、挥发油、有机酸、多糖等活性成分, 具有镇咳祛痰、保护心血管、影响兴奋呼吸中枢、抗血小板聚集、抗肿瘤、镇痛抗炎等生理功能<sup>[2-3]</sup>。黄酮类化合物是母核结构为 2-苯基色原酮的多酚类化合物<sup>[4]</sup>, 作为一种有效的活性物质广泛分布在各种植物中。目前, 已报道的黄酮类物质具有保护酒精性肝损伤小鼠、抗肿瘤、抗癌、降血脂、治疗糖尿病、调节免疫、抑菌、抗病毒、抗氧化等方面的作用<sup>[5-10]</sup>。我国东北地区款冬属植物资源丰富, 传统上使用款冬花入药, 款冬叶茎部分则作为废弃物处理, 资源未能得到合理利用。近年来, 对于款冬的研究主要集中在款冬花的成分及其生理活性方面。例如, 宋道等<sup>[11]</sup>研究发现, 款冬花多糖具有一定的抗氧化活性, 对羟自由基、超氧自由基具有较强的清除力; 程晓叶等<sup>[12]</sup>从款冬花提取物中共鉴定出 34 种, 包括 12 种萜类化合物、8 种黄酮类化合物、7 种酚酸类化合物、2 种苯并吡喃类化合物、1 种苯并呋喃类化合物、1 种脂肪酮类化合物和 3 种生物碱; 乔月等<sup>[13]</sup>研究发现, 款冬花中普遍含有吡咯里西啶生物碱及其氮氧化物, 其中以具有显著肝毒性的克氏千里光碱为主要种类。然而对于款冬叶黄酮的抗氧化机制研究尚未见报道。

鉴于此, 本研究拟以款冬叶为实验材料, 采

用超声波辅助提取款冬叶黄酮, 利用吸附树脂对其进行纯化, 研究款冬叶黄酮体外抗氧化活性, 以及对亚急性衰老模型小鼠体内抗氧化活性的影响, 旨在探究款冬叶黄酮的抗氧化活性, 为款冬植物资源的合理利用和相关产品的开发提供理论依据和数据支撑。

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 实验动物

昆明种小白鼠 (SCXK - (吉) 2003 - 0001), 体重 25 g 左右, 雌雄各半, 由吉林大学实验动物中心提供。

### 1.2 材料与试剂

款冬叶, 取材自吉林省临江市。

NaNO<sub>2</sub>, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, HCl, NaOH, FeCl<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 铁氰化钾, 三氯乙酸, 石油醚, 无水乙醇, 正丁醇, 甲醇, 1,1-二苯基-2-三硝基苯肼 (DPPH), 均为分析纯, 北京化工有限公司产; SP-825 大孔吸附树脂, 东鸿化工有限公司产; 羧甲基纤维素钠 (食品级)、芦丁标准品, 上海析明生物科技有限公司产; 总抗氧化能力 (T-AOC) 试剂盒、超氧化物歧化酶 (SOD) 测试盒、丙二醛 (MDA) 测试盒、谷胱甘肽过氧化物歧化酶 (GSH-PX) 试剂盒, 南京建成生物工程研究所产。

### 1.3 仪器与设备

AUY-220 型电子天平, 岛津国际贸易有限公司产; TY92-II 型超微粉碎机, 宁波新芝生物科技公司产; 索氏提取器 (1000 mL), 通化

师范学院实验室组装;KQ-250B型超声波清洗器,东京理化器械株式会社产;层析柱(直径3 cm),海辰乔生物科技有限公司产;SP-722E型可见分光光度计,上海光谱仪器有限公司产;DX-35BI型座式自动电热压力蒸汽灭菌锅,上海申安医疗器械厂产;Milli-Q型超纯水系统,法国Millipore公司产;U410型超低温冰柜,美国NBS公司产;GL-20G-II型高速冷冻离心机,上海安亭科学仪器厂产;WD-2102型自动酶标仪,北京市六一仪器厂产。

## 1.4 实验方法

### 1.4.1 款冬叶黄酮的提取

精确称量款冬叶粉末1.0 g,于80℃条件下使用石油醚脱脂3 h.烘干后加30 mL体积分数为70%的乙醇,于60℃条件下超声波辅助提取20 min,抽滤留滤液,减压回收乙醇至滤液为2 mL左右为止.正丁醇水饱和溶液萃取2次,旋转蒸发至2 mL,用体积分数为70%的乙醇定容至100 mL,加体积分数为1%的活性炭进行脱色处理.再于4℃条件下醇沉24 h,旋转蒸发至25 mL,即得待测液.将待测液冷冻干燥处理后,即得款冬叶黄酮粗提物,其得率的计算公式为

$$\text{得率} = \frac{\text{款冬叶黄酮粗提物质量}}{\text{款冬叶粉末质量}} \times 100\%$$

### 1.4.2 款冬叶黄酮的纯化

按1.4.1方法得到款冬叶黄酮粗提物,采用丁彩丽等<sup>[14]</sup>的方法进行纯化处理.纯化条件为:选择SP-825大孔吸附树脂,pH值为3~4,使用恒流泵控制流量,以2 BV/h的流速进行吸附,最大上样量为44倍树脂体积,用3 BV体积分数为70%的乙醇溶液以1~2 BV/h的流速进行洗脱.将洗脱液旋转蒸发,冷冻干燥后,即得纯化后的款冬叶黄酮粉末.款冬叶黄酮纯度计算公式为

$$\text{纯度} = \frac{\text{款冬叶黄酮粉末质量}}{\text{款冬叶黄酮粗提物质量}} \times 100\%$$

## 1.4.3 款冬叶黄酮体外抗氧化活性实验

**1.4.3.1 DPPH<sup>+</sup>清除力测定** 将4.0 mL不同质量浓度(分别为0.2 mg/mL,0.4 mg/mL,0.6 mg/mL,0.8 mg/mL,1.0 mg/mL,1.2 mg/mL)的款冬叶黄酮样品溶液和1.0 mL浓度为1 mol/L的DPPH溶液混匀,室温下避光反应30 min,即得反应液,并于517 nm处测定其吸光度值.以无水乙醇作空白对照,并对照款冬叶黄酮样品溶液,采用相同质量浓度的Vc溶液作阳性对照<sup>[15]</sup>.按以下公式计算DPPH<sup>+</sup>清除率.

$$Y = \left( 1 - \frac{A_i - A_x}{A_0} \right) \times 100\%$$

其中,Y为DPPH<sup>+</sup>清除率/%,A<sub>i</sub>为反应液吸光度值,A<sub>x</sub>为款冬叶黄酮样品溶液吸光度值,A<sub>0</sub>为空白对照吸光度值.DPPH<sup>+</sup>清除率越大,则DPPH<sup>+</sup>清除力越强,即体外抗氧化活性越强.

**1.4.3.2 Fe<sup>3+</sup>还原力测定** 采用普鲁士蓝法<sup>[16]</sup>,在2.0 mL浓度为0.2 mol/L且pH值为6.6的磷酸盐缓冲液中,加入1.0 mL不同质量浓度(0.2 mg/mL,0.4 mg/mL,0.6 mg/mL,0.8 mg/mL,1.0 mg/mL,1.2 mg/mL)的款冬叶黄酮样品溶液,再加入2.0 mL质量分数为1%的铁氰化钾溶液,于50℃水浴锅中恒温水浴30 min,经流水冷却后,加入2.0 mL质量分数为10%的三氯乙酸溶液后终止反应,即得反应液.取2.0 mL反应液,加入2.0 mL蒸馏水和1.0 mL质量分数为0.1%的FeCl<sub>3</sub>溶液,摇匀,于700 nm处测定其吸光度值.吸光度值增加,表明还原力增强.以蒸馏水作空白对照,并对照款冬叶黄酮样品溶液,采用相同质量浓度的Vc溶液作阳性对照.Fe<sup>3+</sup>还原力越强,则体外抗氧化活性越强.

## 1.4.4 款冬叶黄酮对亚急性衰老模型小鼠体内抗氧化活性的影响研究

**1.4.4.1 实验动物分组与模型建立** 选用健康的昆明种小白鼠,适应环境7 d后,随机分

组,每组10只(雌雄各5只),共6组(空白对照组,模型对照组,款冬叶黄酮高、中、低剂量组,阳性对照组)。在空调动物房(18~22℃)内,雌雄分笼,分组饲喂基础饲料,自由摄食,自然采光。建模阶段,除空白对照组外,其余各实验小组以300 mg/(kg·d)的剂量皮下注射D-半乳糖,空白对照组注射同剂量生理盐水,1次/d,持续7周,构建D-半乳糖亚急性衰老小鼠模型。建模成功后,模型对照组和空白对照组以100 mg/(kg·d)的剂量灌胃质量分数为0.5%的羧甲基纤维素钠溶液,阳性对照组以200 mg/(kg·d)的剂量灌胃质量分数为0.02%的Vc溶液,款冬叶黄酮低、中、高剂量组分别以50 mg/(kg·d), 100 mg/(kg·d), 200 mg/(kg·d)的剂量灌胃溶解于质量分数0.5%的羧甲基纤维素钠溶液的款冬叶黄酮。各组均连续灌胃28 d。

**1.4.4.2 小鼠体内抗氧化指标的测定** 按照试剂盒说明书,测定各实验组小鼠血清、肝组织、脑组织和心脏组织中的T-AOC, SOD活性, GSH-PX活性和MDA含量。

**1.5 数据分析**

使用SPSS 19.0统计数据,单一样本组间比较平均值,作方差分析后使用(平均值±标准偏差)表示数据结果。

**2 结果与分析**

**2.1 款冬叶黄酮提取与纯化结果**

本实验每g款冬叶中黄酮粗提物质量为71.8 mg,其得率为7.18%。经纯化处理后,款冬叶黄酮纯度为63.2%。

**2.2 款冬叶黄酮体外抗氧化活性分析**

**2.2.1 DPPH<sup>+</sup>清除力分析**

款冬叶黄酮对DPPH<sup>+</sup>清除率的影响如图1所示。从图1可以看出,随着样品质量浓度的增大,款冬叶黄酮和Vc对DPPH<sup>+</sup>的清除率

逐渐增大,即二者的DPPH<sup>+</sup>清除力逐渐增强。当样品质量浓度为0.2 mg/mL和0.4 mg/mL时,Vc对DPPH<sup>+</sup>的清除率较高;当样品质量浓度为0.6 mg/mL和0.8 mg/mL时,款冬叶黄酮和Vc对DPPH<sup>+</sup>的清除率基本保持一致;持续增大样品质量浓度,款冬叶黄酮对DPPH<sup>+</sup>的清除率则强于Vc。这表明当款冬叶黄酮质量浓度大于1.0 mg/mL时,其具有较强的DPPH<sup>+</sup>清除力。

**2.2.2 Fe<sup>3+</sup>还原力分析**

款冬叶黄酮对Fe<sup>3+</sup>还原力的影响如图2所示。从图2可以看出,款冬叶黄酮和Vc对Fe<sup>3+</sup>

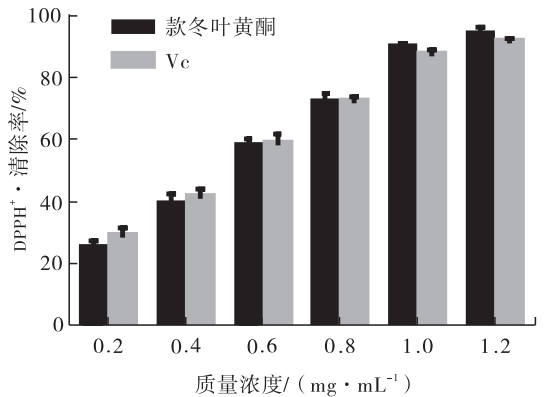


图1 款冬叶黄酮对DPPH<sup>+</sup>清除率的影响

Fig. 1 Effect of coltsfoot leaf flavonoid on DPPH<sup>+</sup> scavenging rate

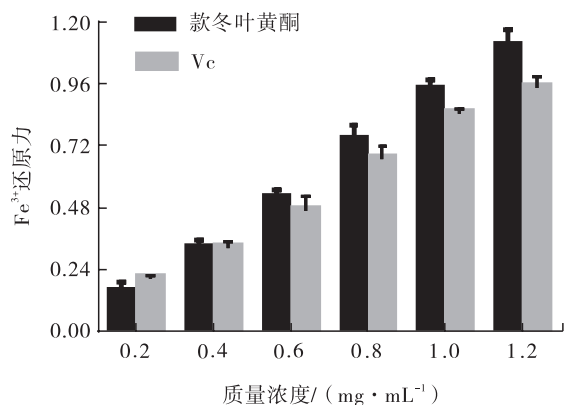


图2 款冬叶黄酮对Fe<sup>3+</sup>还原力的影响

Fig. 2 Effect of coltsfoot leaf flavonoid on Fe<sup>3+</sup> reducing force

的还原力与剂量呈正相关,即样品质量浓度越大,Fe<sup>3+</sup>还原力越强.当样品质量浓度为0.2 mg/mL时,Vc对Fe<sup>3+</sup>的还原力强于款冬叶黄酮;当样品质量浓度为0.4 mg/mL时,款冬叶黄酮和Vc对Fe<sup>3+</sup>的还原力基本相当;当样品质量浓度大于0.6 mg/mL时,款冬叶黄酮对Fe<sup>3+</sup>的还原力急速上升并显著强于Vc.这表明当款冬叶黄酮质量浓度大于0.6 mg/mL时,其具有较强的Fe<sup>3+</sup>还原力.

体外抗氧化实验结果表明,款冬叶黄酮可提高DPPH<sup>+</sup>清除力和Fe<sup>3+</sup>还原力,当质量浓度大于1.0 mg/mL时,款冬叶黄酮对DPPH<sup>+</sup>的清除力和对Fe<sup>3+</sup>的还原力均强于Vc,且当质量浓度为1.2 mg/mL时,款冬叶黄酮对DPPH<sup>+</sup>的清除力和对Fe<sup>3+</sup>的还原力最强,这说明较高质量浓度的款冬叶黄酮体外抗氧化活性较强,这一结论与其他植物黄酮的抗氧化活性研究<sup>[17]</sup>的结果一致.

## 2.3 款冬叶黄酮对亚急性衰老模型小鼠体内抗氧化活性的影响分析

### 2.3.1 款冬叶黄酮对亚急性衰老模型小鼠体内T-AOC的影响

款冬叶黄酮对亚急性衰老模型小鼠体内T-AOC的影响如表1所示.由表1可知,模型对照组小鼠血清、脑组织、肝脏组织和心脏组织的T-AOC均低于空白对照组,且小鼠血清、肝

组织和心脏组织的T-AOC组间差异极显著( $P < 0.01$ ),说明亚急性衰老模型小鼠建模成功.与模型对照组相比,款冬叶黄酮各剂量组和阳性对照组小鼠血清中的T-AOC均有不同程度的提高,且小鼠脑组织、肝脏组织和心脏组织的T-AOC组间均差异显著( $P < 0.05$ ).这表明款冬叶黄酮能不同程度地提高亚急性衰老模型小鼠血清、肝脏组织、脑组织和心脏组织的T-AOC,且款冬叶黄酮中、高剂量组对亚急性衰老模型小鼠血清中的T-AOC作用效果均强于阳性对照组.

### 2.3.2 款冬叶黄酮对亚急性衰老模型小鼠体内SOD活性的影响

款冬叶黄酮对亚急性衰老模型小鼠体内SOD活性的影响如表2所示.由表2可知,模型对照组小鼠血清、脑组织、肝脏组织和心脏组织中的SOD活性均低于空白对照组,且各指标均差异极显著( $P < 0.01$ ),说明亚急性衰老模型小鼠建模成功.与模型对照组相比,款冬叶黄酮高、中、低剂量组和阳性对照组小鼠血清、肝脏组织、脑组织和心脏组织中的SOD活性均有不同程度的提高,且款冬叶黄酮中、高剂量组小鼠血清、肝脏组织、脑组织和心脏组织的SOD活性差异极显著( $P < 0.01$ ).这表明款冬叶黄酮能显著提高小鼠血清、肝脏组织、脑组织和心脏组织的SOD活性,且除肝脏组织外,款冬叶黄酮

表1 款冬叶黄酮对亚急性衰老模型小鼠体内T-AOC的影响

Table 1 Effect of coltsfoot leaf flavonoid on T-AOC in subacute aging model mice

U/mg

组别	T-AOC			
	血清	脑组织	肝脏组织	心脏组织
模型对照组	16.68 ± 0.66 <sup>###</sup>	3.15 ± 0.06	5.02 ± 0.09 <sup>##</sup>	3.62 ± 0.10 <sup>##</sup>
空白对照组	25.66 ± 1.05 <sup>**</sup>	3.29 ± 0.06	6.32 ± 0.11 <sup>**</sup>	4.03 ± 0.12 <sup>**</sup>
阳性对照组	27.74 ± 0.90 <sup>**</sup>	4.61 ± 0.14 <sup>**</sup>	4.74 ± 0.10 <sup>**</sup>	4.24 ± 0.08 <sup>**</sup>
款冬叶黄酮高剂量组	34.12 ± 1.40 <sup>**</sup>	4.42 ± 0.89 <sup>**</sup>	5.31 ± 0.67 <sup>*</sup>	4.38 ± 0.16 <sup>**</sup>
款冬叶黄酮中剂量组	32.37 ± 0.74 <sup>**</sup>	3.78 ± 0.77 <sup>**</sup>	4.74 ± 0.51 <sup>*</sup>	4.14 ± 0.09 <sup>**</sup>
款冬叶黄酮低剂量组	29.16 ± 0.92 <sup>**</sup>	3.42 ± 0.17 <sup>*</sup>	4.26 ± 0.69 <sup>**</sup>	3.86 ± 0.12 <sup>**</sup>

注:与空白对照组相比,<sup>###</sup>表示差异极显著( $P < 0.01$ );与模型对照组相比,<sup>\*</sup>表示差异显著( $P < 0.05$ ),<sup>\*\*</sup>表示差异极显著( $P < 0.01$ ).下同

中、高剂量组的作用效果均强于阳性对照组。

### 2.3.3 款冬叶黄酮对亚急性衰老模型小鼠体内 GSH-PX 活性的影响

款冬叶黄酮对亚急性衰老模型小鼠体内 GSH-PX 活性的影响如表 3 所示。由表 3 可知,模型对照组小鼠血清、脑组织、肝脏组织和心脏组织中的 GSH-PX 活性均低于空白对照组,且各指标差异极显著 ( $P < 0.01$ ),说明亚急性衰老模型小鼠建模成功。与模型对照组相比,款冬叶黄酮各剂量组小鼠血清和各组织中的 GSH-PX 活性均有所提高,且差异极显著 ( $P <$

$0.01$ );阳性对照组小鼠血清、脑组织、心脏组织中的 GSH-PX 活性均差异极显著 ( $P < 0.01$ )。对于款冬叶黄酮中、高剂量组,小鼠血清、肝脏组织、脑组织和心脏组织中的 GSH-PX 活性均高于阳性对照组。

### 2.3.4 款冬叶黄酮对亚急性衰老模型小鼠体内 MDA 含量的影响

款冬叶黄酮对亚急性衰老模型小鼠体内 MDA 含量的影响如表 4 所示。由表 4 可知,与空白对照组相比,模型对照组小鼠血清、脑组织、肝脏组织和心脏组织中的 MDA 含量均有所

表 2 款冬叶黄酮对亚急性衰老模型小鼠体内 SOD 活性的影响

Table 2 Effect of coltsfoot leaf flavonoid on SOD activity in subacute aging model mice U/mg

组别	SOD 活性			
	血清	脑组织	肝脏组织	心脏组织
模型对照组	170.19 ± 3.00 <sup>##</sup>	63.91 ± 2.09 <sup>##</sup>	222.91 ± 2.50 <sup>##</sup>	13.25 ± 0.98 <sup>##</sup>
空白对照组	334.39 ± 9.66 <sup>**</sup>	85.32 ± 0.81 <sup>**</sup>	235.32 ± 4.54 <sup>**</sup>	20.99 ± 3.25 <sup>**</sup>
阳性对照组	525.07 ± 10.40 <sup>**</sup>	125.07 ± 1.27 <sup>**</sup>	245.07 ± 1.27 <sup>**</sup>	18.41 ± 2.18 <sup>**</sup>
款冬叶黄酮高剂量组	638.47 ± 24.20 <sup>**</sup>	148.39 ± 9.47 <sup>**</sup>	246.67 ± 4.47 <sup>**</sup>	44.28 ± 1.87 <sup>**</sup>
款冬叶黄酮中剂量组	531.42 ± 16.54 <sup>**</sup>	136.35 ± 4.38 <sup>**</sup>	239.53 ± 3.63 <sup>**</sup>	38.61 ± 1.72 <sup>**</sup>
款冬叶黄酮低剂量组	436.16 ± 8.20 <sup>**</sup>	122.97 ± 3.35 <sup>**</sup>	221.97 ± 1.49	21.77 ± 2.43

表 3 款冬叶黄酮对亚急性衰老模型小鼠体内 GSH-PX 活性的影响

Table 3 Effect of coltsfoot leaf flavonoid on GSH-PX activity in subacute aging model mice U/mg

组别	GSH-PX 活性			
	血清	脑组织	肝脏组织	心脏组织
模型对照组	343.70 ± 11.73 <sup>##</sup>	26.36 ± 0.97 <sup>##</sup>	30.44 ± 1.10 <sup>##</sup>	21.11 ± 0.48 <sup>##</sup>
空白对照组	526.80 ± 9.53 <sup>**</sup>	33.47 ± 1.43 <sup>**</sup>	36.14 ± 1.03	26.14 ± 1.03 <sup>**</sup>
阳性对照组	439.80 ± 12.04 <sup>**</sup>	30.47 ± 1.02 <sup>**</sup>	38.14 ± 3.01	30.47 ± 1.02 <sup>**</sup>
款冬叶黄酮高剂量组	522.71 ± 18.17 <sup>**</sup>	38.86 ± 1.72 <sup>**</sup>	60.22 ± 4.70 <sup>**</sup>	36.48 ± 3.46 <sup>**</sup>
款冬叶黄酮中剂量组	424.37 ± 16.21 <sup>**</sup>	36.18 ± 1.98 <sup>**</sup>	56.14 ± 3.99 <sup>**</sup>	33.32 ± 2.85 <sup>**</sup>
款冬叶黄酮低剂量组	388.94 ± 15.06 <sup>*</sup>	33.23 ± 1.72 <sup>**</sup>	53.48 ± 3.18 <sup>*</sup>	31.49 ± 2.39 <sup>**</sup>

表 4 款冬叶黄酮对亚急性衰老模型小鼠体内 MDA 含量的影响

Table 4 Effect of coltsfoot leaf flavonoid on MDA content in subacute aging model mice nmol/mg

组别	MDA 含量			
	血清	脑组织	肝脏组织	心脏组织
模型对照组	10.36 ± 0.19 <sup>##</sup>	1.50 ± 0.03 <sup>##</sup>	1.53 ± 0.05 <sup>##</sup>	0.76 ± 0.04 <sup>##</sup>
空白对照组	8.17 ± 0.10 <sup>**</sup>	1.17 ± 0.03 <sup>**</sup>	1.20 ± 0.03 <sup>**</sup>	0.43 ± 0.01 <sup>**</sup>
阳性对照组	8.47 ± 0.31 <sup>**</sup>	1.12 ± 0.06 <sup>**</sup>	1.11 ± 0.02 <sup>**</sup>	0.43 ± 0.01 <sup>**</sup>
款冬叶黄酮高剂量组	8.94 ± 0.41 <sup>**</sup>	1.07 ± 0.08 <sup>**</sup>	1.24 ± 0.06 <sup>**</sup>	0.37 ± 0.06 <sup>**</sup>
款冬叶黄酮中剂量组	9.43 ± 0.32 <sup>**</sup>	1.28 ± 0.06 <sup>**</sup>	1.40 ± 0.06 <sup>**</sup>	0.43 ± 0.07 <sup>**</sup>
款冬叶黄酮低剂量组	10.01 ± 0.25 <sup>**</sup>	1.40 ± 0.07 <sup>**</sup>	1.44 ± 0.07 <sup>*</sup>	0.65 ± 0.09 <sup>**</sup>

提高,且差异极显著( $P < 0.01$ ),说明亚急性衰老模型小鼠建模成功。款冬叶黄酮高、中、低剂量组和阳性对照组的 MDA 含量均低于模型对照组,且差异极显著( $P < 0.01$ ),说明款冬叶黄酮能显著降低衰老模型小鼠血清、肝脏组织、脑组织和心脏组织中的 MDA 含量,且作用显著。款冬叶黄酮高剂量组对小鼠脑组织和心脏组织中的抗氧化作用效果强于阳性对照组。

### 3 结论

本文以款冬叶为实验材料,采用超声波辅助提取款冬叶黄酮,利用吸附树脂对其进行纯化,进而考察了款冬叶黄酮体外抗氧化活性(DPPH<sup>+</sup>·清除力和 Fe<sup>3+</sup>还原力)。同时,构建了亚急性衰老模型小鼠,研究了款冬叶黄酮对亚急性衰老模型小鼠体内抗氧化活性(T-AOC, SOD 活性, GSH-PX 活性和 MDA 含量)的影响。结果表明:款冬叶黄酮可提高 DPPH<sup>+</sup>·清除力和 Fe<sup>3+</sup>还原力,且较高质量浓度的款冬叶黄酮体外抗氧化活性较强;款冬叶黄酮具有良好的体内抗氧化活性,可显著提高亚急性衰老模型小鼠体内的 T-AOC, SOD 活性和 GSH-PX 活性,降低 MDA 含量。该研究结果有助于促进款冬叶黄酮良好的抗氧化活性在抗衰老方面的应用研究,可使款冬植物资源得到更合理的利用,为我国中草药活性成分的提取和应用提供参考。

### 参考文献:

- [1] 刘毅,王允,万德光,等. 款冬花本草考证[J]. 中药材,2010,33(4):634.
- [2] 刘佳,孙国强,秦梦,等. 款冬花的本草考证[J]. 中国现代应用药学,2018,35(2):204.
- [3] 刘玉峰,杨秀伟,武滨. 款冬花化学成分的研究[J]. 中国中药杂志,2007,32(22):2378.
- [4] 朱丹,袁芳,孟坤,等. 黄酮类化合物的研究进展[J]. 中华中医药杂志,2007,22(6):387.
- [5] 梁树才,宗自卫,于海英,等. 荷叶总黄酮对小鼠酒精肝损伤的保护作用[J]. 食品工业科技,2014,35(9):347.
- [6] 任虹,张乃元,田文静,等. 源于果蔬的黄酮类化合物及其抗肿瘤作用靶点研究进展[J]. 食品科学,2013,34(11):321.
- [7] 曾佑炜. 黄酮抗癌作用研究进展[J]. 天然产物研究与开发,2016(11):1838.
- [8] 卢秋玉,陈晓宇,申庆荣,等. 木棉花总黄酮降血脂作用及其机制研究[J]. 中药药理与临床,2016(1):88.
- [9] 李淑珍,李进. 黑果枸杞总黄酮降血脂作用[J]. 时珍国医国药,2012,23(5):1072.
- [10] 李鹏程,朴春红,张岚,等. 荞麦壳黄酮提取物对2型糖尿病大鼠的血糖改善作用及机制[J]. 食品科学,2017,38(5):244.
- [11] 宋逍,段玺,唐志书,等. 微波辅助提取款冬花多糖的工艺及抗氧化活性研究[J]. 中国医学创新,2016(23):27.
- [12] 程晓叶,张霞,廖曼,等. UPLC-Q-TOF-MS 法分析款冬花的化学成分[J]. 中草药,2017(12):2390.
- [13] 乔月,陈丽华,胡宏秀,等. 基于 UPLC-MS/MS 同时测定款冬花中吡咯里西啶生物碱及其氮氧化物的含量[J]. 中国实验方剂学杂志,2016(1):155.
- [14] 丁彩丽,吴鸣建,程向红,等. SP825 大孔吸附树脂纯化款冬花中总黄酮的研究[J]. 食品科技,2009,34(6):220.
- [15] CENH Z, BERTIN R, FROLDI G. EC50 estimation of antioxidant activity in DPPH · assay using several statistical programs [J]. Food Chemistry,2013,138(1):414.
- [16] MA Z, HUANG T, LI Y, et al. Study on antioxidant activity in vitro of methanol extract of jasminum sambac leaves [J]. Chinese Wild Plant Resources,2015,34(3):20.
- [17] 丁豪,杨海燕,辛志宏. 昆仑雪菊黄酮类化合物的抗氧化相互作用研究[J]. 食品科学,2015,21:26.



引用格式:魏涛,陈顺心,黄申,等. $\beta$ -胡萝卜素降解菌 HC-3 发酵条件优化及其对再造烟叶浓缩液增香效果研究[J]. 轻工学报,2020,35(2):24-32.

中图分类号:TS41<sup>+</sup>3 文献标识码:A

DOI:10.12187/2020.02.004

文章编号:2096-1553(2020)02-0024-09

# $\beta$ -胡萝卜素降解菌 HC-3 发酵条件优化及其对再造烟叶浓缩液增香效果研究

## Optimization of fermentation conditions of $\beta$ -carotenes degradating strain HC-3 and its effect on aroma enhancement of reconstituted tobacco concentrate

魏涛,陈顺心,黄申,钱玉梅,赵彩梦,毛多斌

WEI Tao, CHEN Shunxin, HUANG Shen, QIAN Yumei, ZHAO Caimeng, MAO Duobin

郑州轻工业大学 食品与生物工程学院,河南 郑州 450001

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

### 关键词:

$\beta$ -胡萝卜素; 发酵条件; 香味成分; 再造烟叶浓缩液

### Key words:

$\beta$ -carotene; fermentation condition; aroma component; reconstituted tobacco concentrate

**摘要:**运用单因素试验和正交试验,对 $\beta$ -胡萝卜素降解菌株 HC-3 的发酵条件进行优化,并将最佳发酵条件下得到的菌株 HC-3 发酵液应用于再造烟叶浓缩液中以研究其增香效果.结果表明:菌株 HC-3 发酵降解 $\beta$ -胡萝卜素的最佳条件为  $\text{NaNO}_3$  质量浓度 3 g/L,蔗糖质量浓度 30 g/L,酵母粉质量浓度 3 g/L,初始 pH 值 7.0,在该发酵条件下 $\beta$ -胡萝卜素降解率可达 93.35%.经菌株 HC-3 处理后,再造烟叶浓缩液中的二氢猕猴桃内酯、4,7,9-巨豆三烯-3-酮、4-羟基- $\beta$ -二氢大马酮、9-羟基-4,7-巨豆三烯酮、柠檬酸三乙酯、4-(3-羟基丁基)-3,5,5-三甲基-2-环己烯-1-酮、肉豆蔻酸和新植二烯这 8 种香味成分含量明显提高;与未经处理的再造烟叶浓缩液相比,利用菌株 HC-3 处理后的再造烟叶浓缩液制得的片基香气质较好、香气量较足、香气浓度较高、杂气量较低.

收稿日期:2019-10-24

基金项目:国家自然科学基金项目(21406210);河南省高校科技创新人才项目(18HASTIT040);郑州轻工业大学星空众创空间孵化项目(2018ZCKJ327)

作者简介:魏涛(1980—),男,河南省焦作市人,郑州轻工业大学教授,博士,主要研究方向为烟草生物技术.

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



**Abstract:** The fermentation conditions of  $\beta$ -carotene degrading strain HC-3 were optimized by single factor experiment and orthogonal experiment, and the fermentation liquid of strain HC-3 obtained under the optimal fermentation conditions was applied to the reconstituted tobacco concentrate to study its aroma enhancing effect. The results showed that the best fermentation conditions for  $\beta$ -carotene degradation were 3 g/L of  $\text{NaNO}_3$ , 30 g/L of sucrose, 3 g/L of yeast powder and 7.0 of initial pH value. Under this condition, the degradation rate of  $\beta$ -carotene could reach 93.35%. After being treated by strain HC-3, the eight flavor components of dihydroactyl lactone, 4,7,9-Mega three ene -3- ketone, 4- hydroxyl - $\beta$ -two hydrogen damascene, 9-hydroxy-4,7-Mega three ene ketene, triethyl citrate, 4- (3-hydroxyl butyl) -3,5,5- three methyl -2- cyclohexene -1- ketone, tetradecanoic acid and neophytadiene in the reconstituted tobacco concentrate were significantly increased. Compared with the untreated reconstituted tobacco concentrate, the fragrances made from the reconstituted tobacco concentrate treated by strain HC-3 had better quality, more aroma, higher aroma concentration and lower offensive odor content.

## 0 引言

类胡萝卜素属于质体色素,一般存在于叶绿体结构内部,由 8 个异戊二烯残基单位构成,是含 40 个碳原子的萜烯化合物的总称<sup>[1-2]</sup>。作为一种非常重要的天然色素,类胡萝卜素普遍存在于水果(如柠檬、葡萄、菠萝、橙子、草莓等)、蔬菜(如西红柿、红辣椒、胡萝卜等)、鲜花(如花菱草、万寿菊、水仙花等)、部分海洋动物、微生物和昆虫体内,类胡萝卜素也是一种重要的香味前体物质<sup>[3-4]</sup>。依据分子两端化学结构的不同,类胡萝卜素可分为  $\beta$ -胡萝卜素、 $\alpha$ -胡萝卜素、 $\gamma$ -胡萝卜素、 $\delta$ -胡萝卜素、 $\epsilon$ -胡萝卜素和其他异构体。在烟叶调制、陈化和加工过程中,类胡萝卜素持续的降解作用不但可以提升烟叶中性香味物质的总量,所形成的产物还可进一步经氧化、还原、脱水等化学变化产生更多重要的烟草香味成分<sup>[5-6]</sup>。类胡萝卜素经氧化作用,可分别在  $\text{C}_9$ — $\text{C}_{10}$ ,  $\text{C}_{11}$ — $\text{C}_{13}$ ,  $\text{C}_{13}$ — $\text{C}_{15}$  等双键位置发生断裂<sup>[7-10]</sup>,生成一系列重要的烟草香味成分,如二氢大马酮、大马酮、二氢猕猴桃内酯、紫罗兰酮、环柠檬醛、氧代异氟尔酮等<sup>[11-13]</sup>。

再造烟叶是利用烟草加工过程中产生的烟草废弃物(烟末、碎烟片、片烟、烟梗等),经过

重新加工组合而成的烟叶替代物。其主要加工过程包括烟草原料预处理、水萃取、浓缩、制浆、抄造、涂布、干燥、后处理等。在再造烟叶生产过程中,烟草提取浓缩液的作用是为涂布工序提供香气量充足且质量稳定、性能均一的涂布液,而涂布液的品质又直接决定了再造烟叶产品的内在品质<sup>[14-16]</sup>。目前普遍采用物理方法与化学方法制备烟草浓缩液,但存在香味物质含量低、种类少、副产物较多等问题,而采用微生物技术制备烟草浓缩液,具有转化率高、专一性高、香味物质品质高等优势,因而成为提升再造烟叶浓缩液及其制品品质的重要方法之一。此前有人报道过  $\beta$ -胡萝卜素降解产香菌株,但降解率较低,一般在 80% 以下<sup>[7-8]</sup>,也未见  $\beta$ -胡萝卜素降解菌应用于再造烟叶浓缩液的相关报道。魏涛等<sup>[17]</sup>从再造烟叶浓缩液中筛选到一株  $\beta$ -胡萝卜素降解产香菌株,为大肠杆菌 HC-3,初步发现其对于  $\beta$ -胡萝卜素具有较好的降解效果。在此基础上,本文拟研究  $\beta$ -胡萝卜素降解菌株 HC-3 的最佳发酵条件,以获得  $\beta$ -胡萝卜素的最优降解率,并进一步对该菌株发酵液应用于再造烟叶浓缩液的增香效果进行研究,以期解决再造烟叶浓缩液品质较低、利用率较低等相关技术问题。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料、试剂与仪器

**1.1.1 主要材料与试剂** 大肠杆菌 (*Enterobacter* sp.) HC-3, 由郑州轻工业大学食品与生物工程学院实验室筛选与保存;  $\beta$ -胡萝卜素标样, 购于百灵威科技有限公司;  $\beta$ -胡萝卜素(纯度 95%), 购于陕西帕尼尔生物科技有限公司。

碳源: 蔗糖、麦芽糖、葡萄糖、乳糖和果糖; 氮源:  $\text{NaNO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 胰蛋白胨和尿素; 酵母粉; 以上试剂均为分析纯, 购于生工生物工程(上海)股份有限公司。

再造烟叶浓缩液 TS-01, 由河南卷烟工业烟草薄片有限公司提供。

### 1.1.2 主要培养基

无碳源培养基:  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  1 g/L,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0.5 g/L,  $\text{KCl}$  0.5 g/L,  $\text{NaNO}_3$  3 g/L,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0.01 g/L,  $\beta$ -胡萝卜素 15 mg/L。

无碳源无氮源培养基:  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  1 g/L,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0.5 g/L,  $\text{KCl}$  0.5 g/L,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0.01 g/L,  $\beta$ -胡萝卜素 15 mg/L。

### 1.1.3 主要仪器

7890C GC-MS 色谱联用仪, 美国 Agilent 公司产; 2600 UC/VIS 紫外可见分光光度计, 美国 UNIC 公司产。

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 单因素试验

**1.2.1.1 碳源对  $\beta$ -胡萝卜素降解率和菌株细胞干重的影响分析方法** 选取无碳源培养基, 分别添加蔗糖、麦芽糖、葡萄糖、乳糖和果糖作为碳源, 调整初始 pH 值为 7.0, 灭菌制得发酵培养基, 在温度 30 °C 条件下, 摇床 150 r/min 培养 24 h, 通过比较不同碳源下菌株细胞干重和  $\beta$ -胡萝卜素降解率, 选择发酵培养基的最佳碳源。将该最佳碳源分别以质量浓度 10 g/L,

30 g/L, 50 g/L, 70 g/L 和 90 g/L 添加至发酵培养基, 在所述条件下对菌株 HC-3 进行培养, 确定其适宜质量浓度。

**1.2.1.2 氮源对  $\beta$ -胡萝卜素降解率和菌株细胞干重的影响分析方法** 选取无碳源无氮源培养基, 在最佳碳源及其最佳质量浓度的条件下, 分别添加  $\text{NaNO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 胰蛋白胨和尿素作为氮源, 调整初始 pH 值为 7.0, 灭菌制得发酵培养基, 在温度 30 °C 条件下, 摇床 150 r/min 培养 24 h, 通过比较不同氮源下菌株细胞干重和  $\beta$ -胡萝卜素降解率, 选择发酵培养基的最佳氮源。将该最佳氮源分别以质量浓度 1 g/L, 3 g/L, 5 g/L, 7 g/L 和 9 g/L 添加至发酵培养基, 在所述条件下对菌株 HC-3 进行培养, 确定其适宜质量浓度。

**1.2.1.3 酵母粉质量浓度对  $\beta$ -胡萝卜素降解率和菌株细胞干重的影响分析方法** 选取无碳源无氮源培养基, 在最佳碳源、氮源及其最佳质量浓度的条件下, 调整初始 pH 值为 7.0, 灭菌制得发酵培养基, 将酵母粉分别以质量浓度 1 g/L, 3 g/L, 5 g/L, 7 g/L 和 9 g/L 添加至发酵培养基, 在温度 30 °C, 摇床 150 r/min 条件下, 对菌株 HC-3 培养 24 h, 比较  $\beta$ -胡萝卜素降解率和菌株细胞干重, 确定其适宜质量浓度。

**1.2.1.4 初始 pH 值对  $\beta$ -胡萝卜素降解率和菌株细胞干重的影响分析方法** 选取无碳源无氮源培养基, 添加最佳质量浓度的碳源、氮源和酵母粉, 分别调整初始 pH 值至 5.0, 6.0, 7.0, 8.0 和 9.0, 灭菌制得发酵培养基。在温度 30 °C, 摇床 150 r/min 条件下, 对菌株 HC-3 培养 24 h, 比较  $\beta$ -胡萝卜素降解率和菌株细胞干重, 确定适宜初始 pH 值。

**1.2.1.5 培养温度对  $\beta$ -胡萝卜素降解率和菌株细胞干重的影响分析方法** 选取无碳源无氮源培养基, 添加最佳质量浓度的碳源、氮源和酵母粉, 调整至最佳初始 pH 值, 灭菌制得发酵

培养基,分别于 20 °C, 25 °C, 30 °C, 35 °C, 40 °C 和 45 °C 条件下,摇床 150 r/min 对菌株 HC-3 培养 24 h,通过比较  $\beta$ -胡萝卜素的降解率和菌株细胞干重,确定适宜培养温度。

### 1.2.2 正交试验

以单因素试验结果为基础,选取 4 个影响较大的因素设计  $L_9(3^4)$  正交试验,以确定菌株 HC-3 的最佳发酵条件。

### 1.2.3 烟支样品的制备

将最佳发酵条件下所得菌株 HC-3 发酵液和再造烟叶浓缩液 TS-01 按 1:100 的体积比混合处理,在温度为 30 °C, pH 值为 6.0 条件下,摇床 150 r/min 处理 72 h。

将菌株 HC-3 发酵液处理前和处理后的再造烟叶浓缩液按 39% 涂布率分别涂布至相应片基上,在 90 °C 条件下烘 10 min,回潮至水分含量 12.5% 后切丝卷制成烟支,再将相应烟支在温度  $(22 \pm 2)$  °C,相对湿度  $(60 \pm 5)\%$  的恒温恒湿箱中平衡 48 h<sup>[18]</sup>。

### 1.2.4 $\beta$ -胡萝卜素降解率和香味物质含量的测定方法

采用分光光度计方法测定  $\beta$ -胡萝卜素的降解率,具体方法参见文献[19]。采用 GC-MS 分析方法检测再造烟叶浓缩液中香味物质的含量,具体方法参见文献[17]。

### 1.2.5 感官评价方法

采用文献[20]中的方法对 1.2.3 制备的烟支样品进行感官评价,以实际评吸结果来检验菌株 HC-3 发酵液对再造烟叶浓缩液处理后产生的效果。评价小组由 15 位评委组成。

## 2 结果与分析

### 2.1 单因素试验结果

#### 2.1.1 碳源对 $\beta$ -胡萝卜素降解率和菌株细胞干重的影响

碳源对  $\beta$ -胡萝卜素降解率和菌株细胞干

重的影响如图 1 所示。由图 1 可知,菌株 HC-3 利用碳源的能力依次为:蔗糖 > 乳糖 > 麦芽糖 > 果糖 > 葡萄糖,且菌株 HC-3 利用蔗糖的能力明显优于其他碳源, $\beta$ -胡萝卜素降解率达到 87.5%,菌株细胞干重达到 39.2 g/L。这可能是因为蔗糖是一种非还原性双糖,可以被菌株缓慢吸收,为其生长提供必要的碳源和能量,并确保其可以完全降解底物  $\beta$ -胡萝卜素。而葡萄糖是还原性单糖,虽然其可被菌株快速吸收,但会导致菌株对  $\beta$ -胡萝卜素的降解率降低。乳糖和麦芽糖因不易水解故不易被该菌株利用。

在确定最佳碳源为蔗糖后,继续研究蔗糖质量浓度对  $\beta$ -胡萝卜素降解率和菌株细胞干重的影响,结果如图 2 所示。由图 2 可知,当蔗糖质量浓度小于 30 g/L 时,菌株对  $\beta$ -胡萝卜素的降解率较高;当蔗糖质量浓度大于 30 g/L 时,菌株对  $\beta$ -胡萝卜素的降解率开始缓慢降低。这可能是因为当蔗糖质量浓度高于 30 g/L 时,菌株优先利用过量的蔗糖,导致  $\beta$ -胡萝卜素不能很好地被降解;当蔗糖质量浓度为 30 g/L 时,菌株可以正常生长并完全降解底物。因此,选择碳源蔗糖的最佳质量浓度为 30 g/L。

#### 2.1.2 氮源对 $\beta$ -胡萝卜素降解率和菌株细胞干重的影响

氮源对  $\beta$ -胡萝卜素降解率和菌株细胞干

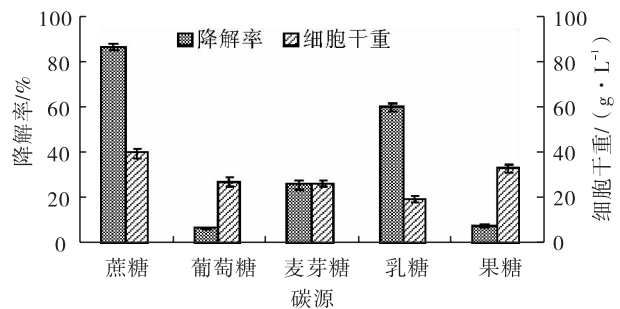


图 1 碳源对  $\beta$ -胡萝卜素

降解率和菌株细胞干重的影响

Fig. 1 Effect of carbon source on the degradation rate of  $\beta$ -carotene and cell dry weight of strain

重的影响如图3所示.由图3可知,菌株HC-3在氮源为NaNO<sub>3</sub>的培养基中对β-胡萝卜素降解率最高,达86.1%,同时菌株细胞干重达到39.8 g/L.在确定最佳氮源为NaNO<sub>3</sub>后,继续研究NaNO<sub>3</sub>质量浓度对β-胡萝卜素降解率和菌株细胞干重的影响,结果如图4所示.由图4可知,当NaNO<sub>3</sub>质量浓度低于3 g/L时,该菌株对β-胡萝卜素的降解率随着NaNO<sub>3</sub>质量浓度的增加而升高;当NaNO<sub>3</sub>质量浓度为3 g/L时,该菌株对β-胡萝卜素的降解率最高;当NaNO<sub>3</sub>质量浓度高于3 g/L时,该菌株对β-胡

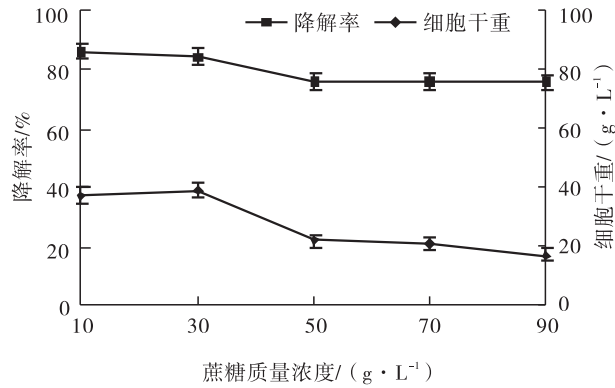


图2 蔗糖质量浓度对β-胡萝卜素降解率和菌株细胞干重的影响

Fig. 2 Effect of sucrose mass concentration on the degradation rate of β-carotene and cell dry weight of strain

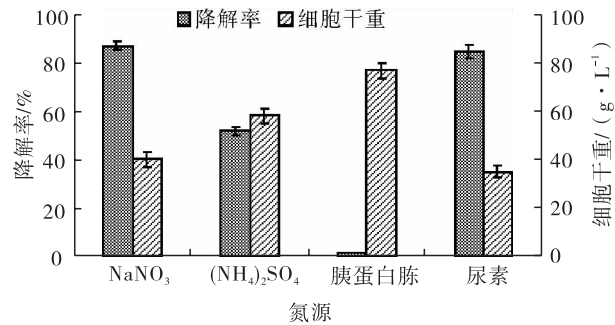


图3 氮源对β-胡萝卜素降解率和菌株细胞干重的影响

Fig. 3 Effect of nitrogen source on the degradation rate of β-carotene and cell dry weight of strain

萝卜素的降解率呈下降趋势.这可能是因为氮源过多,会使菌体生长过于旺盛,pH升高,代谢产物积累困难.因此,选择氮源NaNO<sub>3</sub>的最佳质量浓度为3 g/L.

### 2.1.3 酵母粉质量浓度对β-胡萝卜素降解率和菌株细胞干重的影响

酵母粉质量浓度对β-胡萝卜素降解率和菌株细胞干重的影响如图5所示.由图5可知,酵母粉对β-胡萝卜素降解速率的影响非常明显,当酵母粉质量浓度低于3 g/L时,菌株对β-

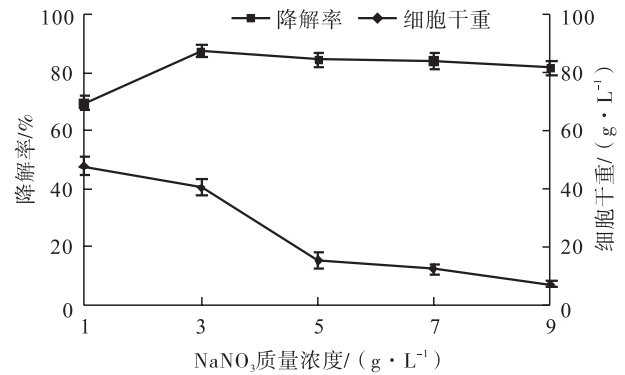


图4 NaNO<sub>3</sub>质量浓度对β-胡萝卜素降解率和菌株细胞干重的影响

Fig. 4 Effect of NaNO<sub>3</sub> mass concentration on the degradation rate of β-carotene and cell dry weight of strain

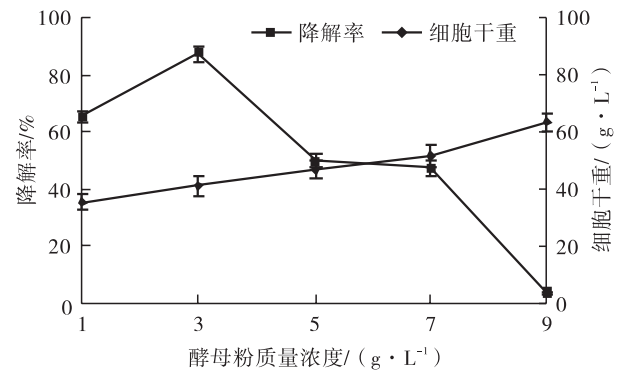


图5 酵母粉质量浓度对β-胡萝卜素降解率和菌株细胞干重的影响

Fig. 5 Effect of yeast powder mass concentration on the degradation rate of β-carotene and cell dry weight of strain

胡萝卜素的降解能力最高;之后,降解率随着酵母粉质量浓度的增加而显著下降;当酵母粉质量浓度为 9 g/L 时,菌株生长最好,但是对底物的降解能力最低.因此,选择酵母粉的最佳质量浓度为 3 g/L.

#### 2.1.4 初始 pH 值对 $\beta$ -胡萝卜素降解率和菌株细胞干重的影响

微生物机体内的反应一般都是酶促反应,而酶促反应都会有一个最适的 pH 值范围.初始 pH 值对  $\beta$ -胡萝卜素降解率和菌株细胞干重的影响如图 6 所示.由图 6 可知,发酵液的初始 pH 值对  $\beta$ -胡萝卜素降解率影响极大,在初始 pH 值小于 7.0 时,菌株 HC-3 对  $\beta$ -胡萝卜素的降解能力随 pH 值的增大而增大;当初始 pH 值大于 7.0 时,菌株 HC-3 对  $\beta$ -胡萝卜素的降解率缓慢下降.因此,选择最佳初始 pH 值为 7.0.

#### 2.1.5 培养温度对 $\beta$ -胡萝卜素降解率和菌株细胞干重的影响

微生物不同的生理活动均要求相应的温度,温度不仅影响酶活还能够影响酶促反应速率.培养温度对  $\beta$ -胡萝卜素降解率和菌株细胞干重的影响如图 7 所示.由图 7 可知,温度在 35  $^{\circ}\text{C}$  时,降解率达到最高,菌株细胞干重较高,

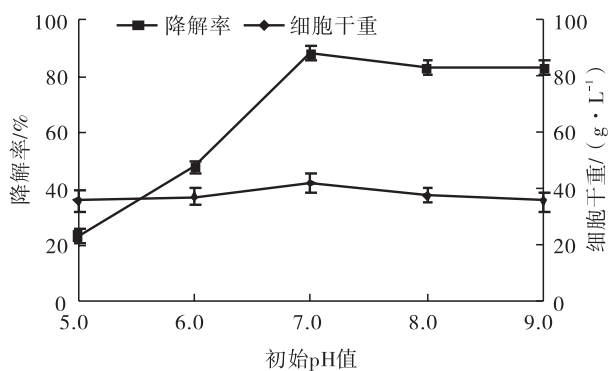


图 6 初始 pH 值对  $\beta$ -胡萝卜素降解率和菌株细胞干重的影响

Fig. 6 Effect of initial pH value on the degradation rate of  $\beta$ -carotene and cell dry weight of strain

因此,选择最适培养温度为 35  $^{\circ}\text{C}$ .

## 2.2 正交试验结果

在单因素试验的基础上,选取 4 个影响较大的因素,即蔗糖质量浓度(A)、 $\text{NaNO}_3$  质量浓度(B)、酵母粉质量浓度(C)和初始 pH 值(D),设计  $L_9(3^4)$  正交试验,正交试验因素水平如表 1 所示,正交试验结果如表 2 所示.由表 2 可知,影响  $\beta$ -胡萝卜素降解率的因素主次为  $C > B > A > D$ ,即酵母粉质量浓度  $>$   $\text{NaNO}_3$  质量浓度  $>$  蔗糖质量浓度  $>$  初始 pH 值.降解率方差分析结果如表 3 所示.由表 3 可知,酵母粉质量浓度对  $\beta$ -胡萝卜素降解率影响显著.菌株 HC-3 的最佳发酵条件为  $A_3B_2C_2D_1$ ,即蔗糖质量浓度 30 g/L,  $\text{NaNO}_3$  质量浓度 3 g/L,酵母粉质量浓度 3 g/L,初始 pH 值 7.0.经验证,在此最佳发酵条件下,菌株 HC-3 对  $\beta$ -胡萝卜素的降解率为 93.35%.

## 2.3 再造烟叶浓缩液处理前后的香味成分分析

以菌株 HC-3 处理前的再造烟叶浓缩液为对照组、菌株 HC-3 处理后的再造烟叶浓缩液为实验组,菌株 HC-3 处理前后再造烟叶浓缩液香味成分的变化如表 4 所示.由表 4 可知,菌株 HC-3 处理前后再造烟叶浓缩液中 46 种香味成分发生变化,其中 8 种主要香味成

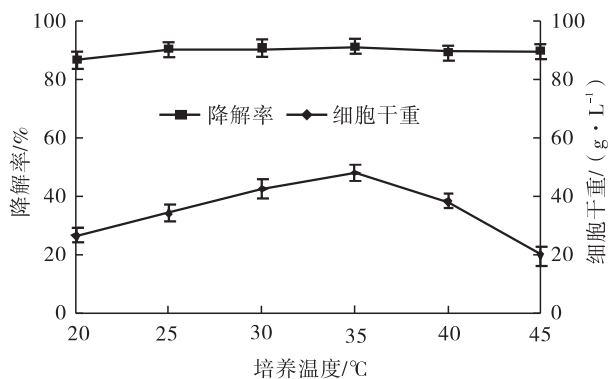


图 7 培养温度对  $\beta$ -胡萝卜素降解率和菌株细胞干重的影响

Fig. 7 Effect of culture temperature on the degradation rate of  $\beta$ -carotene and cell dry weight

表1 正交试验因素水平表

Table 1 Factors and levels of orthogonal experiment table

水平	因素			
	A/(g · L <sup>-1</sup> )	B/(g · L <sup>-1</sup> )	C/(g · L <sup>-1</sup> )	D
1	10	2	2	7.0
2	20	3	3	7.5
3	30	4	4	8.0

表2 正交试验结果

Table 2 The results of orthogonal test

试验号	因素				降解率/%
	A	B	C	D	
1	1	1	1	1	42.64
2	1	2	2	2	92.35
3	1	3	3	3	71.32
4	2	1	2	3	88.73
5	2	2	3	1	89.95
6	2	3	1	2	18.81
7	3	1	3	2	79.96
8	3	2	1	3	61.06
9	3	3	2	1	90.63
k <sub>1</sub>	68.770	70.443	40.837	74.407	
k <sub>2</sub>	65.830	81.120	90.570	63.707	
k <sub>3</sub>	77.217	60.253	80.410	73.703	
极差 R	11.387	20.867	49.733	10.700	
最佳方案	A <sub>3</sub>	B <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	D <sub>1</sub>	
因素主次	C > B > A > D				

表3 降解率方差分析结果

Table 3 Analysis of variance of degradation rate

差异来源	偏差平方和	自由度	F 比	F 临界值	显著性
A	209.646	2	0.975	19.000	
B	653.245	2	3.040	19.000	
C	4 142.679	2	19.276	19.000	*
D	214.918	2	1.000	19.000	
误差	214.92	2			

注: \* 表示差异显著(P < 0.05)

分含量明显提高,分别为二氢猕猴桃内酯(提高0.616%)、4,7,9-巨豆三烯-3-酮(提高0.765%)、4-羟基-β-二氢大马酮(提高0.933%)、9-羟基-4,7-巨豆三烯酮(提高2.730%)、柠檬酸三乙酯(提高0.535%)、4-(3-羟基丁基)-3,5,5-三甲基-2-环己烯-1-酮(提高0.071%)、肉豆蔻酸(提高

表4 菌株 HC-3 处理后再造烟叶

浓缩液香味成分的变化

Table 4 Changes of aroma component in reconstituted tobacco concentrate before and after treatment with strain HC-3

序号	保留时间/min	化合物名称	相对含量/%	
			对照组	实验组
1	13.051	甲基庚烯酮	0.216	0.166
2	15.322	(+)-柠檬烯	0.382	0.367
3	16.307	苯甲醇	0.435	0.378
4	18.175	2-乙酰基吡咯	0.446	0.403
5	19.892	十一烷	0.093	0.063
6	21.106	苯乙醇	0.297	0.303
7	26.578	正十二烷	0.454	0.519
8	29.758	1,2,3,4-四氢-1,1,6-三甲基萘	0.111	0.098
9	31.844	十九烷	0.071	0.096
10	32.395	苯乙酸	0.517	0.320
11	33.190	正十三烷	0.402	0.419
12	36.162	烟碱	0.167	0.525
13	36.290	1,5,8-三甲基-1,2-二氢萘	0.140	0.236
14	37.505	茄酮	1.724	1.634
15	38.487	大马酮	0.113	0.152
16	39.071	5-亚乙基-1-甲基环庚烯	0.149	0.138
17	39.566	正十四烷	0.137	0.305
18	39.859	香兰素	0.181	0.156
19	42.514	1,3-二乙酰基-2-咪唑烷酮	0.147	0.127
20	42.857	香叶基丙酮	0.151	0.163
21	43.303	2,3-二氢-2-甲基苯并呋喃	0.279	0.129
22	47.063	二氢猕猴桃内酯	0.367	0.983
23	50.113	4,7,9-巨豆三烯-3-酮	0.534	1.299
24	51.425	正十六烷	0.458	0.218
25	52.423	4-羟基-β-二氢大马酮	1.862	2.795
26	54.177	9-羟基-4,7-巨豆三烯酮	6.462	9.192
27	55.216	柠檬酸三乙酯	0.432	0.967
28	57.091	4-(3-羟基丁基)-3,5,5-三甲基-2-环己烯-1-酮	1.977	2.048
29	61.017	肉豆蔻酸	0.411	0.928
30	61.990	脱氢伏草叶醇	0.347	0.235
31	62.122	十八烷	0.139	0.180
32	64.144	新植二烯	29.953	39.130
33	68.006	法尼基丙酮	0.383	0.389
34	68.475	棕榈酸甲酯	0.367	0.423
35	70.144	异萜萜亭	0.759	0.623
36	70.935	棕榈酸	8.649	6.722
37	76.458	7,10,13-十六碳三烯酸甲酯	0.577	0.616
38	78.419	亚油酸	0.916	0.707
39	78.709	α-亚麻酸	3.233	3.007
40	79.718	硬脂酸	0.601	0.695
41	85.748	正二十六烷	1.184	1.829
42	88.328	香叶基香叶醇	0.164	0.197
43	91.175	正二十四烷	5.165	6.895
44	92.922	二十五烷	0.168	0.210
45	97.321	正二十七烷	0.782	1.154
46	98.263	四十四烷	5.485	7.704

0.517%) 和新植二烯(提高 9.177%)。

## 2.4 感官评吸结果

再造烟叶浓缩液处理前后的评吸效果如表 5 所示。由表 5 可知,与未处理的再造烟叶浓缩液相比,经菌株 HC-3 处理后的再造烟叶浓缩液综合得分提高 0.7 分,所得片基香气质较好、香气量较足、香气浓度较高、杂气量较低。

表 5 再造烟叶浓缩液处理前后的感官评吸结果

Table 5 Sensory evaluation results of reconstituted tobacco concentrate before and after treatment

样品	香气质	香气量	浓度	柔细度	余味	杂气	刺激性	总分
处理前	7.0	6.0	6.0	7.0	7.0	6.0	7.0	46.0
处理后	7.2	6.2	6.1	7.0	7.0	6.2	7.0	46.7

## 3 结论

本文运用单因素试验和正交试验,对  $\beta$ -胡萝卜素降解菌株 HC-3 的发酵条件进行了优化,并将最佳发酵条件下得到的菌株 HC-3 发酵液应用于再造烟叶浓缩液,结合感官评吸考察该菌株的增香效果。结果表明:菌株 HC-3 发酵降解  $\beta$ -胡萝卜素的最佳条件为  $\text{NaNO}_3$  质量浓度 3 g/L,蔗糖质量浓度 30 g/L,酵母粉质量浓度 3 g/L,初始 pH 值 7.0,在该发酵条件下  $\beta$ -胡萝卜素降解率可以达到 93.35%。经该菌株处理后,再造烟叶浓缩液中的二氢猕猴桃内酯、4,7,9-巨豆三烯-3-酮、4-羟基- $\beta$ -二氢大马酮、9-羟基-4,7-巨豆三烯酮、柠檬酸三乙酯、4-(3-羟基丁基)-3,5,5-三甲基-2-环己烯-1-酮、肉豆蔻酸和新植二烯这 8 种香味成分含量明显提高;与未处理再造烟叶浓缩液相比,经菌株 HC-3 处理后的再造烟叶浓缩液制得的片基香气质较好、香气量较足、香气浓度较高、杂气量较低,综合得分提高了 0.7 分。该  $\beta$ -胡萝卜素降解产生致香物质的新技术有助于提高再造烟叶浓缩液品质和利

用率,也为我国再造烟叶生物增香提供了一种新的途径和方法。

## 参考文献:

- [1] 李爱军,代慧娟,姜本,等. 烟草类胡萝卜素研究进展[J]. 安徽农业科学,2008,36(6): 2364.
- [2] EROGLU A, HRUSZKEWYCZ D P, CURLEY-JR R W, et al. The eccentric cleavage product of  $\beta$ -carotene,  $\beta$ -apo-13-carotenone, functions as an antagonist of RXRa[J]. Archives of Biochemistry and Biophysics. 2010,504(1): 11.
- [3] CHU D Y, XIE Y Q, HONG S Q, et al. Major carotenoids in tobacco laminae: Identification and quantification by HPLC with photodiode array detection[J]. Asian Journal of Chemistry, 2010,22(4): 2635.
- [4] LEFFINGWELL J C. Carotenoids as flavour & Fragrance precursors[J]. Leffingwell Reports, 2002,2(3):1.
- [5] 李福枝,刘飞,曾晓希,等. 天然类胡萝卜素的研究进展[J]. 食品工业科技,2007,28(9): 227.
- [6] 王瑞新. 烟草化学[M]. 北京:中国农业出版社,2003.
- [7] HARRISON P J, BUGG T D. Enzymology of the carotenoid cleavage dioxygenases: Reaction mechanisms, inhibition and biochemical roles[J]. Archives of Biochemistry and Biophysics, 2014,544(4): 105.
- [8] SILVA I, ROCHA S M, COIMBRA M A. Quantification and potential aroma contribution of  $\beta$ -ionone in marine salt[J]. Flavour and Fragrance Journal,2010,25(4): 93.
- [9] SCHWARTZ S H, QIN X Q, ZEEVAART J A D. Characterization of a novel carotenoid cleavage dioxygenase from plants[J]. The Journal of Biological Chemistry,2001,276(27): 25208.

- [10] MARASCOI E K, VAY K, DANNERT S C. Identification of carotenoid cleavage dioxygenases from *Nostoc* sp. PCC 7120 with different cleavage activities[J]. *The Journal of Biological Chemistry*, 2006, 281(42): 31583.
- [11] NONIER M F, GAULEJAC N V D, VIVAS N, et al. Characterization of carotenoids and degradation products in oak wood incidence on the flavour of wood[J]. *Comptes Rendus Chimie*, 2004, 7(6/7): 689.
- [12] 刘金霞. 烤烟类胡萝卜素的提取分离、氧化降解与加香应用研究[D]. 郑州: 河南农业大学, 2008.
- [13] KANEKO H, HARADA M. 4-Hydroxy- $\beta$ -damascone and 4-Hydroxy-dihydro- $\beta$ -damascone from Cigar tobacco[J]. *Agricultural Biology Chemistry*, 1972, 36(1): 168.
- [14] 张溪, 刘皓月, 惠岚峰, 等. 造纸法再造烟叶的研究进展[J]. *天津造纸*, 2018, 40(1): 2.
- [15] 戴路, 卢昕博, 吴志宏, 等. 加工工艺对再造烟叶感官品质的影响[J]. *食品工业*, 2017, 38(10): 31.
- [16] 孙先玉, 孙博, 李冬玲, 等. 造纸法再造烟叶加工技术研究进展[J]. *生物质化学工程*, 2011, 45(6): 49.
- [17] 魏涛, 杨坤鹏, 黄申, 等. 降解 $\beta$ -胡萝卜素产香菌株的分离鉴定及降解酶学性质[J]. *中国食品学报*, 2018, 18(4): 94.
- [18] 蔡冰, 王建新, 陈祖刚, 等. 造纸法再造烟叶致香成分的分析[J]. *烟草科技*, 2002(6): 19.
- [19] 贾蓓蕾, 魏涛, 黄申, 等.  $\alpha$ -胡萝卜素降解产香菌株的分离、鉴定及发酵条件优化[J]. *食品与发酵工业*, 2015, 41(1): 34.
- [20] 邱晔, 王建, 马讯, 等. 造纸法再造烟叶感官评价方法的研究[J]. *湖北农业科学*, 2014, 53(18): 4351.





引用格式:黄申,马宁,王琼波,等.再造烟叶浓缩液增香菌的筛选、鉴定与发酵优化[J].轻工学报,2020,35(2):33-41.

中图分类号:TS414 文献标识码:A

DOI:10.12187/2020.02.005

文章编号:2096-1553(2020)02-0033-09

# 再造烟叶浓缩液增香菌的筛选、鉴定与发酵优化

## Screening, identification and fermentation optimization of flavor-enhancing microbial from reconstituted tobacco concentrate

黄申<sup>1</sup>,马宁<sup>1</sup>,王琼波<sup>2</sup>,霍梦杰<sup>1</sup>,周利峰<sup>1</sup>,冯颖杰<sup>3</sup>,杨峰<sup>4</sup>,  
毛多斌<sup>1</sup>

HUANG Shen<sup>1</sup>,MA Ning<sup>1</sup>,WANG Qiongbao<sup>2</sup>,HUO Mengjie<sup>1</sup>,ZHOU Lifeng<sup>1</sup>,  
FENG Yingjie<sup>3</sup>,YANG Feng<sup>4</sup>,MAO Duobin<sup>1</sup>

1. 郑州轻工业大学 食品与生物工程学院,河南 郑州 450001;

2. 漯河医学高等专科学校 食品营养系,河南 漯河 462002;

3. 河南中烟工业有限责任公司 技术中心,河南 郑州 450001;

4. 河南卷烟工业烟草薄片有限公司,河南 许昌 461000

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

2. Department of Food Nutrition, Luohe Medical College, Luohe 462002, China;

3. Technology Center, China Tobacco He'nan Industrial Co., Ltd., Zhengzhou 450001, China;

4. He'nan Cigarette Industry Tobacco Sheet Co., Ltd., Xuchang 461000, China

### 关键词:

再造烟叶浓缩液;增香菌;筛选;鉴定;产蛋白霉菌

### Key words:

reconstituted tobacco concentrate;  
flavor-enhancing microbial; screening; identification;  
*Planomicrobium* sp.

**摘要:**采用稀释涂布平板法,从再造烟叶浓缩液中筛选分离得到一株增香菌株 HS-1,对该菌株进行鉴定和发酵培养条件优化,进而对最优培养条件下发酵再造烟叶浓缩液中中性香味成分进行分析.结果表明:菌株 HS-1 为产蛋白霉菌属 (*Planococcus* sp.),其最佳发酵培养条件为发酵温度 30 ℃,接种量 5%,发酵时间 36 h;该培养条件下,经菌株 HS-1 发酵的再造烟叶浓缩液中,中性香味成分总含量由发酵前的 56.845% 提高到 72.527%,且中性香味成分的种类和含量均有所增加,其中 5-甲基糠醛和  $\beta$ -紫罗兰酮为发酵后新增成分,苯甲醇、苯乙醛、2-乙酰基吡咯、苯乙醇、茄酮、 $\beta$ -大马酮、二氢猕猴桃内酯、巨豆三烯酮等成分均有不同程度增加.

收稿日期:2019-10-16

基金项目:国家自然科学基金项目(21546012,31600042)

作者简介:黄申(1981—),男,河南省淮阳县人,郑州轻工业大学副教授,博士,主要研究方向为烟草生物技术和生物化工.

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

**Abstract:** A flavor-enhancing strain HS-1, was screened and isolated from the reconstituted tobacco concentrate by dilute coating plate method. The strain was identified and the culture conditions for fermentation of the strain were optimized. The neutral aroma components of the reconstituted tobacco concentrate fermented under the optimal culture conditions were analyzed. The results showed that HS-1 was *Planococcus* sp., the optimal culture conditions for fermentation were fermentation temperature of 30 °C, inoculation amount of 5%, and fermentation time of 36 h. Under this culture condition, the total content of neutral aroma components in the reconstituted tobacco concentrate fermented by HS-1 was increased from 56.845% before fermentation to 72.527%, and the types and contents of neutral aroma components had increased. 5-methylfurfural and  $\beta$ -ionone were new ingredients after fermentation, the components such as benzyl alcohol, phenylacetaldehyde, 2-acetylpyrrole, phenethyl alcohol, solanone,  $\beta$ -damascenone, dihydroactinidiolide and megastigmatrienone had increased in varying degrees after fermentation.

## 0 引言

再造烟叶是以卷烟生产过程中产生的废弃烟草物质(烟末、烟梗、碎烟片等)为原料,采用物理或化学方法重新组合加工制成的片状或丝状再生产品,可用作卷烟填充料<sup>[1]</sup>.目前,再造烟叶通常按8%~10%的质量分数加入到卷烟配方中,起到降焦减害的作用<sup>[2-3]</sup>.虽然,再造烟叶已经成为卷烟产品必不可少的重要原料,但再造烟叶中性香味成分的含量与天然烟叶相比有较大的差距,这是再造烟叶在感官品质上与天然烟叶存在差距的重要原因<sup>[4-6]</sup>.引起中性香味成分含量差异的主要原因有两点:一是再造烟叶原料基础较差;二是经过萃取浓缩、高温烘干等工艺过程后,烟草原料中性香味成分大量流失.为提高再造烟叶的香气量,目前普遍采用的增香技术是添加香精香料,该方法属于外源性增香,能够通过掩盖杂气和协调香气的方式对产品进行修饰和完善,从而进一步彰显产品风格,但是该方法不能改变产品根源性的感官品质不佳的缺陷.因此,为提升再造烟叶的感官品质,有必要开展内源性增香技术的研究<sup>[7-9]</sup>.

产香微生物可以利用其体内分泌的各类酶,将中性香味前体物质转化为中性香味物质,而烟草提取液和浓缩液可以为产香微生物生长

提供充足的碳源、氮源和其他营养成分,该方法即为内源性增香技术.因此,筛选能适应再造烟叶浓缩液环境并能增加再造烟叶浓缩液香气量、提升再造烟叶浓缩液香气质的微生物,具有重要的理论和应用价值<sup>[10-12]</sup>.目前,采用微生物发酵来改善再造烟叶香气品质的研究相对较少.鉴于此,本文拟从再造烟叶浓缩液中筛选出能够产香的微生物,并对其最优培养条件和增香效果进行研究,以期对内源性增香技术的发展提供参考.

## 1 材料与方法

### 1.1 材料、试剂和仪器

材料:再造烟叶浓缩液 KM-13(QTX), QTX-18, ZY-01, ZY-02, X-2, TS-0002, TS-0003, TS-0005,均由河南卷烟工业烟草薄片有限公司产.

试剂:胰蛋白胨(生物级)、酵母提取物(生物级),英国Oxford公司产;NaCl,无水Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOH, HCl,无水乙醇,CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,以上试剂均为分析纯,上海麦克林生化科技有限公司产.

仪器:LDZX-50KBS型立式压力蒸汽灭菌器,上海申安医疗器械厂产;DHP-9162型恒温培养箱,TH2-C型恒温摇床,太仓市科教器材厂产;6890a/5975c型气相色谱-质谱联用仪,美国安捷伦公司产;R-1001VN型旋转蒸

发仪,郑州长城科工贸有限公司产;ZDHW型调温电热套,北京中兴伟业仪器有限公司产;J6-MI型冷冻离心机,美国Beckman公司产;SW-CJ-1F型超净工作台,苏州安泰空气技术有限公司产;DLSB-1020型低温冷却液循环泵,郑州国瑞仪器有限公司产;BSA323S型电子天平,赛多利科学仪器有限公司产;MS205DU型分析天平,瑞士梅特勒-托利多公司产.

## 1.2 培养基

察式液体培养基:  $K_2HPO_4$  1 g/L,  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  0.5 g/L, KCl 0.5 g/L,  $NaNO_3$  3 g/L,  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  0.01 g/L, 蔗糖 30 g/L, 121 °C, 20 min 高压灭菌, 4 °C 保存.

察式固体培养基: 在每 L 察式液体培养基中加入 20 g 琼脂粉, 即得.

LB 液体培养基: 胰蛋白胨 10 g/L, NaCl 20 g/L, 酵母粉 5 g/L, 121 °C, 20 min 高压灭菌, 4 °C 保存.

LB 固体培养基: 在每 L LB 液体培养基中加入 20 g 琼脂粉, 即得.

## 1.3 实验方法

### 1.3.1 菌源的富集

取 0.5 mL 不同来源的再造烟叶浓缩液样品, 接种到装有 30 mL LB 液体培养基的三角瓶中, 于 30 °C, 150 r/min 条件下培养 12 h, 得到菌源 A. 取 0.5 mL 不同来源的再造烟叶浓缩液样品, 接种到装有 30 mL 察氏液体培养基的三角瓶中, 于 28 °C, 150 r/min 条件下培养 2 d, 得到菌源 B<sup>[13]</sup>.

### 1.3.2 菌种的筛选

分别移取 0.5 mL 菌源 A 和 0.5 mL 菌源 B, 接种到 30 mL 质量分数为 50% 的再造烟叶浓缩液(灭菌)中, 于 30 °C, 150 r/min 条件下培养 3 d. 然后分别移取 1 mL 样品, 按照  $10^{-2}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-6}$  浓度梯度进行稀释, 再分别移取

100  $\mu$ L 稀释菌液到 LB 固体培养基和察氏固体培养基上进行平板涂布, 每个浓度梯度平行涂布 3 个平板. 待操作完成后, 将平板倒置于培养箱中, 于 30 °C 温度下培养 2~3 d, 观察菌株是否生长. 从长有菌株的平板中挑选出形态较好的单菌落, 于平板中反复划线进行分离纯化, 只有目标菌生长即可确认为纯培养. 单菌落活化后进化液体培养, 将菌种置于甘油管内, 放于 -80 °C 冰箱保存.

### 1.3.3 菌种的驯化

将筛选后保存的菌种活化后, 在 LB 液体培养基或察氏液体培养基中过夜培养, 按 1% 的接种量接种到质量分数为 75% 的再造烟叶浓缩液(灭菌)中, 于 30 °C, 150 r/min 条件下培养 3 d; 按上述条件转接一次后, 再按 1% 的接种量接种到质量分数为 100% 的再造烟叶浓缩液(灭菌)中, 于 30 °C, 150 r/min 条件下培养 3 d; 按上述条件再转接一次后, 驯化完成. 接着, 利用稀释涂布平板法获得单菌落, 利用 LB 液体培养基或察氏液体培养基培养后, 将菌种置于甘油管中, 放于 -80 °C 冰箱中保存.

### 1.3.4 增香菌的确认

将驯化后保存的菌种活化后, 按 1% 的接种量接种到 LB 液体培养基中, 将摇瓶置于 30 °C, 150 r/min 的摇床中培养 12 h, 获得种子液, 再按 5% 的接种量转接到装有 30 mL 质量分数为 100% 的再造烟叶浓缩液的三角瓶中, 将其置于 30 °C, 150 r/min 的摇床中培养 24 h. 同时, 将等体积的无菌水作为对照添加到装有 30 mL 质量分数为 100% 的再造烟叶浓缩液中, 在相同的培养条件下培养 24 h. 发酵完成后进行中性感味成分分析, 使香味成分含量增加的菌种即为增香菌.

### 1.3.5 菌株鉴定

**1.3.5.1 形态观察和革兰氏染色** 在显微镜下观察菌株形态, 参照文献[16]的方法进行菌

株的革兰氏染色。

### 1.3.5.2 16S rDNA 序列扩增、测序和系统发育分析

用细菌基因组 DNA 快速抽提试剂盒提取目标菌株基因组 DNA. PCR 反应引物为细菌 16S rDNA 通用引物,上游引物为 5'-AGTTT-GATCMTGGCTCAG-3',下游引物为 5'-GGTTAC-CTTGTTACGACTT-3',引物由上海生物工程有 限公司合成. PCR 反应体系为: Taq 酶 (5 U/ $\mu$ L) 0.2  $\mu$ L, 上游引物 (10  $\mu$ mol/L) 0.5  $\mu$ L, 下游引物 (10  $\mu$ mol/L) 0.5  $\mu$ L, 10  $\times$  Buffer (10  $\mu$ mol/L) 2.5  $\mu$ L, DNA 模 板 (50 ng/ $\mu$ L) 0.5  $\mu$ L, dNTP (10  $\mu$ mol/L) 1  $\mu$ L, ddH<sub>2</sub>O (灭菌蒸馏水) 19.8  $\mu$ L. 测序由上海生物 工程有限公司完成. 利用 BLAST 软件将得到的 基因序列在 NCBI GeneBank 中进行同源性检测, 利用 MEGA 5.1 软件构建 16S rDNA 基因序列 系统进化树,进行系统发育分析.

### 1.3.6 再造烟叶浓缩液中性香味成分的提取 和分析

#### 1.3.6.1 中性香味成分的提取

移取再造烟 叶浓缩液 25 mL 放入 1000 mL 的圆底蒸馏烧瓶 中,加入 500 mL 蒸馏水和 100 g 无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 后,进行加热;向浓缩瓶中加入 80 mL 的 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,在 60  $^{\circ}$ C 恒温水浴中加热 2.5 h. 萃取后 的溶液分别用质量分数为 5% 的稀 HCl 和质量 分数为 5% 的稀 NaOH 洗涤 3 次,得到中性香味 成分提取液,加入适量的无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,干燥过 夜. 于 60  $^{\circ}$ C 恒温水浴条件下浓缩至 1 mL,进行 GC-MS 分析<sup>[14-15]</sup>.

#### 1.3.6.2 中性香味成分的分析

GC-MS 分析 条件如下. 色谱条件: Agilent HP - 5MS 色谱柱 (30 m  $\times$  250  $\mu$ m  $\times$  0.25  $\mu$ m); 进样口温度 280  $^{\circ}$ C;载气为高纯 He (99.999%),流速为 1.0 mL/min;升温程序为初始温度 50  $^{\circ}$ C,保持 4 min,然后以 2  $^{\circ}$ C/min 的速率升温至 240  $^{\circ}$ C,

结束;不分流;进样量 1.0  $\mu$ L;采用全扫模式.

质谱条件:传输线温度 280  $^{\circ}$ C;离子源温度 280  $^{\circ}$ C;四极杆温度 150  $^{\circ}$ C;电离方式为电子轰 击(EI),电子能量 70 eV;溶剂延迟时间 8 min; 全扫质量范围(*m/z*)为 35 ~ 550 u.

### 1.3.7 再造烟叶浓缩液增香菌发酵条件的 优化

#### 1.3.7.1 单因素试验

取多个 100 mL 的再造 烟叶浓缩液 TS - 0005,分别储存于 250 mL 的 三角瓶中,加入一定量的增香菌,利用同时蒸馏 萃取法,分别考察发酵温度、接种量、发酵时间 3 个因素对再造烟叶浓缩液中性香味成分含量 的影响. 考察发酵温度的影响时,将发酵温度设 为 26  $^{\circ}$ C,28  $^{\circ}$ C,30  $^{\circ}$ C,32  $^{\circ}$ C,34  $^{\circ}$ C 共 5 个梯度, 接种量 5%,发酵时间 24 h;考察接种量的影响 时,将接种量设为 1%,3%,5%,7%,9% 共 5 个梯度,发酵温度 30  $^{\circ}$ C,发酵时间 24 h;考察 发酵时间的影响时,将发酵时间设为 12 h, 24 h,36 h,48 h,60 h 共 5 个梯度,发酵温度 30  $^{\circ}$ C,接种量 7%.

#### 1.3.7.2 正交试验

结合单因素试验结果,选 取合理的水平,根据参考文献[17 - 18]中的方 法进行正交试验.

#### 1.3.8 感官评价

将未经发酵处理(对照组)和经发酵处理 (实验组)的再造烟叶浓缩液按照 39% 的涂布 率涂布于再造烟叶片基上,于 90  $^{\circ}$ C 条件下烘 10 min,回潮至含 12.5% 水分,切丝卷烟,作为 样品,由河南卷烟工业烟草薄片有限公司组织 11 名评吸专家进行评吸.

39% 涂布率所需再造烟叶浓缩液的计算方 法为先称取再造烟叶片基,由再造烟叶片基的 质量推算出再造烟叶浓缩液的质量,公式如下.

$$\begin{aligned} \text{再造烟叶浓缩液质量} &= \\ \text{再造烟叶片基质量} &\times 0.88 \times 1.64 + 0.5 \\ \text{回潮加水质量} &= \text{再造烟叶浓缩液质量} \times 1.6 \end{aligned}$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 增香菌的筛选与确认结果

从初烤后不同牌号的再造烟叶浓缩液中筛选到 1 株能增加再造烟叶浓缩液香气的增香菌株 HS-1. 经 GC-MS 检测分析后发现,该菌株使苯甲醇、苯乙醛、苯乙醇、 $\beta$ -二氢大马酮、 $\beta$ -大马酮的含量相比发酵前均有不同程度的增加.

### 2.2 增香菌株 HS-1 的鉴定结果

#### 2.2.1 菌株 HS-1 的形态学特征

菌株 HS-1 的菌落形态如图 1 所示. 由图 1 可知,菌株 HS-1 的菌落表面有光泽,边缘整齐. 经革兰氏染色后,在显微镜( $\times 100$ )下观察菌株 HS-1 的微观形态,结果如图 2 所示. 由图 2 可知,菌体分布均匀,呈丝状,菌体大小为  $2\ \mu\text{m}$  左右.

#### 2.2.2 菌株 HS-1 的进化树分析

对菌株 HS-1 基因组 DNA 进行 PCR 扩增,得到 1425 bp 的核酸序列. 在 NCBI Genebank 数据库中进行 BLAST 同源性分析,发现菌株 HS-1 扩增出的 1425 bp 核酸序列与 *Planococcus* sp. 的同源性为 100%. 菌株 HS-1 与其相似菌株的 16S rDNA 区域序列系统进化树如图 3 所示. 由图 3 可知,菌株 HS-1 与产蛋白霉

菌(*Planomicrobium* sp.) 聚为一类. 结合形态学特征和进化树分析结果,初步鉴定菌株 HS-1 为产蛋白霉菌属.

### 2.3 增香菌株 HS-1 发酵条件的优化结果

#### 2.3.1 单因素试验结果

**2.3.1.1 发酵温度对再造烟叶浓缩液中中性香味成分含量的影响** 发酵温度对再造烟叶浓缩液中中性香味成分含量的影响如图 4 所示. 由图 4 可知,随发酵温度的升高,中性香味成分含量呈先增加后减少的趋势. 这可能是因为随着发酵温度的上升,菌落生长代谢和繁殖的酶失去活性,以至于发酵周期缩短. 因此,确定正交试验中发酵温度水平范围为  $28\ ^\circ\text{C}$ ,  $30\ ^\circ\text{C}$ ,  $32\ ^\circ\text{C}$ ,  $34\ ^\circ\text{C}$ .

**2.3.1.2 菌株 HS-1 接种量对再造烟叶浓缩液中中性香味成分含量的影响** 菌株 HS-1 接种量对再造烟叶浓缩液中中性香味成分含量的影响如图 5 所示. 由图 5 可知,随增香菌接种量的升高,中性香味成分含量呈先增加后减少的趋势. 这可能是因为增香菌接种量超过一定值后达到饱和状态,中性香味成分含量不会因增香菌接种量增加再次明显增加. 因此,确定正交试验中增香菌接种量水平范围为 3%, 5%, 7%, 9%.

**2.3.1.3 发酵时间对再造烟叶浓缩液中中性香味成分含量的影响** 发酵时间对再造烟叶浓缩液中中性香味成分含量的影响如图 6 所示. 由图 6

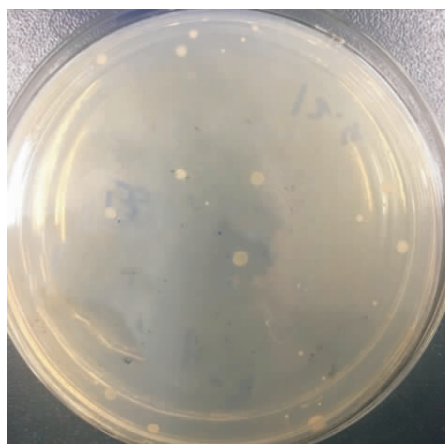


图 1 菌株 HS-1 的菌落形态

Fig. 1 Colony morphology of HS-1

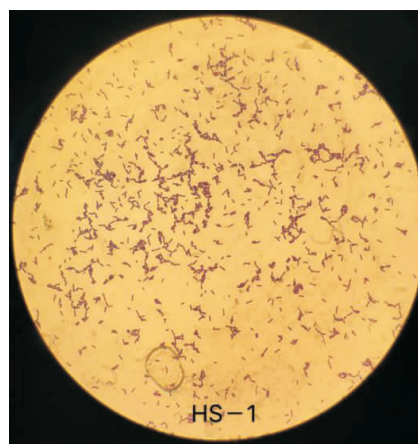


图 2 革兰氏染色后菌株 HS-1 的微观形态

Fig. 2 Micromorphology of HS-1 after Gram staining

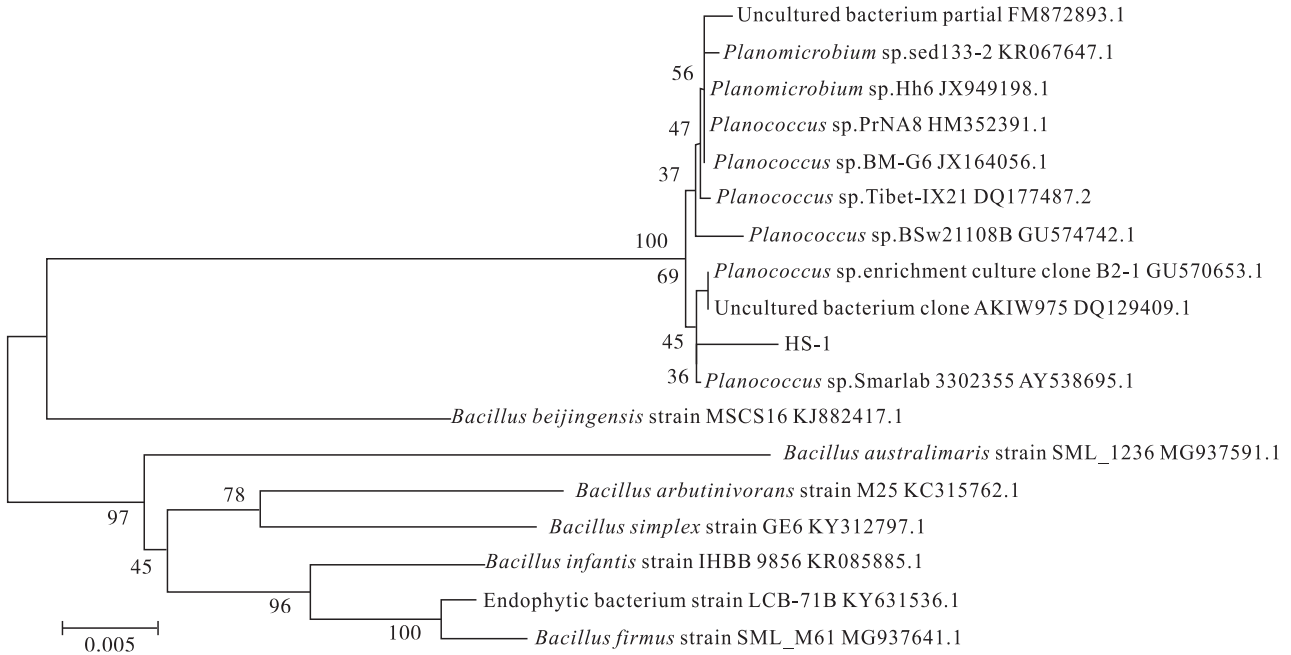


图3 菌株HS-1与其相似菌株的16S rDNA区域序列系统进化树

Fig. 3 The phylogenetic tree between HS-1 and its relatives based on 16S rDNA region sequence

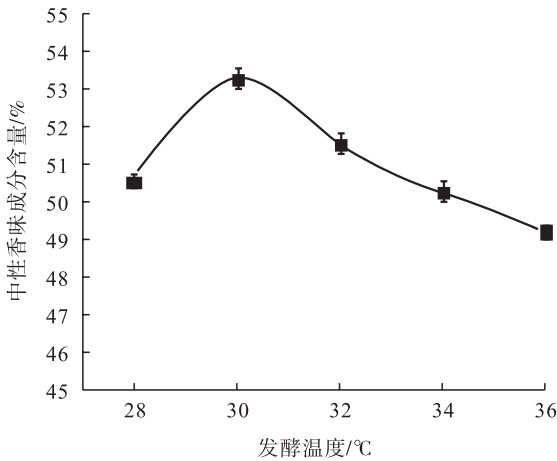


图4 发酵温度对再造烟叶浓缩液中  
性香味成分含量的影响

Fig. 4 Effects of fermentation temperatures on the content of neutral aroma components of reconstituted tobacco concentrate

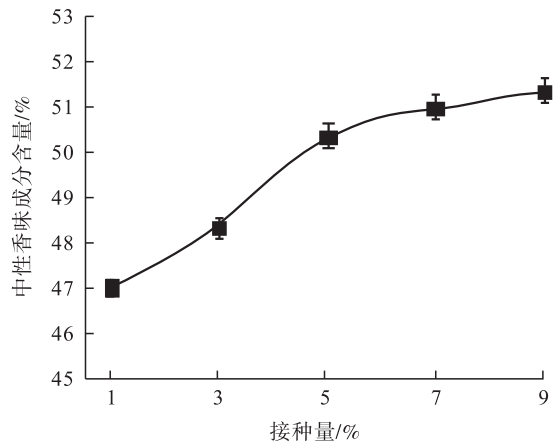


图5 菌株HS-1接种量对再造烟叶浓缩液中  
性香味成分含量的影响

Fig. 5 Effect of inoculation amount of HS-1 on the content of neutral aroma components of reconstituted tobacco concentrate

可知,随着发酵时间的延长,浓缩液中性香味成分含量呈先增加后减少的趋势.这可能是因为发酵时间过长,导致增香菌在浓缩液中腐烂、变质,不再增香.总体上,在试验中,随着时间的增加,中性香味成分含量增大的趋势并不明显,因

此,确定正交试验中发酵时间水平范围为12 h, 24 h,36 h,48 h.

### 2.3.2 正交试验结果

在单因素试验的基础上,选取发酵温度(A)、接种量(B)、发酵时间(C)为设计因素,以

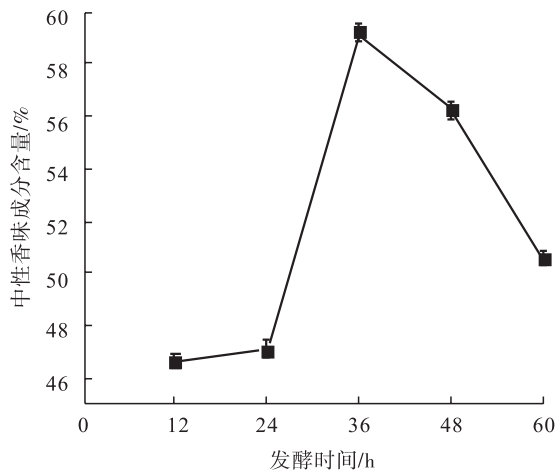


图6 发酵时间对再造烟叶浓缩液中中性香味成分含量的影响

Fig.6 Effect of fermentation time on the content of neutral aroma components of reconstituted tobacco concentrate

再造烟叶浓缩液的中性香味成分含量为指标进行  $L_{16}(4^3)$  正交试验. 正交试验因素水平见表1, 正交试验设计与结果见表2, 各因素方差分析见表3.

由表2可知, 各因素对发酵后再造烟叶浓缩液中性香味成分含量影响大小的顺序为  $B > C > A$ , 即接种量对中性香味成分含量的影响最大, 发酵时间次之, 发酵温度的影响最小. 再造烟叶浓缩液发酵的最佳条件是  $A_2B_2C_3$ , 即发酵温度为  $30\text{ }^\circ\text{C}$ , 接种量为  $5\%$ , 发酵时间为  $36\text{ h}$ . 由表3可知, 接种量对再造烟叶浓缩液中性香味成分含量影响显著, 发酵温度、发酵时间对其影响均不显著.

### 2.3.3 验证试验结果与分析

为了验证正交试验结果的准确性, 在最佳发酵条件下做了3次验证试验, 对再造烟叶浓缩液在最佳条件下发酵前后的中性香味成分进行 GC-MS 分析, 结果如表4所示. 由表4可知, 经菌株 HS-1 发酵后, 再造烟叶浓缩液中性香味成分总含量为  $72.527\%$ , 明显高于正交试验

表1 正交试验因素水平表

Table 1 Factors and levels of orthogonal experiment table

水平	因素		
	A/ $^\circ\text{C}$	B/%	C/h
1	28	3	12
2	30	5	24
3	32	7	36
4	34	9	48

表2 正交试验设计与结果

Table 2 Orthogonal test design and results

试验号	因素			中性香味成分含量/%
	A	B	C	
1	1	1	1	62.537
2	1	2	2	66.030
3	1	3	3	66.949
4	1	4	4	67.052
5	2	1	2	63.805
6	2	2	1	68.629
7	2	3	4	69.741
8	2	4	3	69.574
9	3	1	3	64.276
10	3	2	4	68.037
11	3	3	1	63.973
12	3	4	2	67.948
13	4	1	4	63.872
14	4	2	3	68.437
15	4	3	2	67.054
16	4	4	1	63.552
$K_1$	262.568	254.490	258.691	
$K_2$	271.749	271.133	264.837	
$K_3$	264.234	267.717	269.236	
$K_4$	262.915	268.126	268.702	
$k_1$	65.642	63.623	64.673	
$k_2$	67.937	67.783	66.209	
$k_3$	66.059	66.929	67.309	
$k_4$	65.729	67.032	67.176	
极差 R	2.295	4.160	2.636	

表3 各因素方差分析

Table 3 Analysis of variance of each factor

差异来源	偏差平方和	均方	自由度	F值	P值	显著性
A	0.001 397	0.000 466	3	2.70	0.139	
B	0.004 117	0.001 372	3	7.95	0.016	*
C	0.001 774	0.000 591	3	3.43	0.093	

注: \* 表示差异显著 ( $P < 0.05$ )

表4 再造烟叶浓缩液发酵前后  
中性香味成分含量

Table 4 Content of neutral aroma components  
before and after fermentation of  
reconstituted tobacco concentrate

序号	化合物	中性香味成分含量/%	
		对照组	实验组
1	5-甲基糠醛	—	0.373
2	苯甲醇	0.172	0.623
3	苯乙醛	0.516	1.044
4	2-乙酰基吡咯	0.738	1.345
5	苯乙醇	0.438	1.003
6	1,2,3,4-四氢-1,1,6-三甲基萘	0.184	0.295
7	茄酮	1.073	1.963
8	$\beta$ -大马酮	0.717	1.134
9	$\beta$ -紫罗兰酮	—	1.463
10	二氢猕猴桃内酯	0.697	1.115
11	巨豆三烯酮	4.082	6.792
12	$\beta$ -二氢大马酮	1.301	2.325
13	叶绿醇	45.890	51.580
14	木香烯内酯	1.037	1.472
	总量	56.845	72.527

中中性香味成分的总含量,其中,5-甲基糠醛和 $\beta$ -紫罗兰酮为发酵后所产生的化合物;苯甲醇、苯乙醛、2-乙酰基吡咯、苯乙醇、茄酮、 $\beta$ -大马酮、二氢猕猴桃内酯、巨豆三烯酮等成分均有不同程度增加,其中苯甲醇、苯乙醛、苯乙醇、 $\beta$ -二氢大马酮、 $\beta$ -大马酮的含量分别是发酵前的3.6倍、2倍、2.2倍、1.8倍和1.6倍。因此,在发酵温度为30℃,接种量为5%,发酵时间为36h的条件下,对再造烟叶浓缩液进行发酵处理以提高中性香味成分的含量是可行的。

## 2.4 感官评吸结果

烟支感官舒适度各指标评吸结果见表5。由表5可知,将经增香菌适当发酵处理后的再造烟叶浓缩液涂布于再造烟叶片基上,可提高卷烟的香气质和香气量。

## 3 结论

本文从再造烟叶浓缩液中筛选到一株增香

表5 烟支感官舒适度各指标评吸结果

Table 5 Results of smoking evaluation in the  
sensory comfort of cigarette

样品	香气	刺激性	杂气	余味
对照组	香气欠佳	刺激性大,有灼舌感觉,喉部不舒适	杂气较重	余味尚舒适
实验组	香气较细腻、香气量充足	刺激性减少、喉部舒适度增加明显	略有杂气	余味舒适

菌株HS-1,根据其形态特征和系统进化树分析结果,初步鉴定菌株HS-1为产蛋白霉菌属(*Planococcus* sp.)。通过单因素试验和正交试验,得到菌株HS-1在再造烟叶浓缩液中的最佳发酵条件,即发酵温度30℃,接种量5%,发酵时间36h。在该发酵条件下,再造烟叶浓缩液中的中性香味成分总含量从发酵前的56.845%提高到72.527%。再造烟叶浓缩液经菌株HS-1发酵处理后,中性香味成分的种类和含量均有不同程度的增加,其中5-甲基糠醛和 $\beta$ -紫罗兰酮为发酵后新增成分,苯甲醇、苯乙醛、2-乙酰基吡咯、苯乙醇、茄酮、 $\beta$ -大马酮、二氢猕猴桃内酯、巨豆三烯酮等成分均有不同程度的增加。评吸结果表明,将经增香菌HS-1发酵处理后的再造烟叶浓缩液涂布于再造烟叶片基上,可提高卷烟的香气质和香气量。该研究获得的增香菌HS-1能够有效地改善再造烟叶的香气品质,其在再造烟叶增香领域具有较大的应用潜力。

## 参考文献:

- [1] 吴宇航,李思东.造纸法烟草薄片的研究进展[J].广东化工,2012,39(5):90.
- [2] 戴路,陶丰,袁凯龙,等.造纸法再造烟叶的研究进展[J].中国造纸学报,2013,28(1):65.
- [3] 李丹,刘熙.生物技术应用用于造纸法再造烟叶生产的研究进展[J].现代食品科技,2013,29(6):1463.



- [4] 闫克玉. 烟草化学[M]. 郑州: 郑州大学出版社, 2002.
- [5] 韩文佳, 赵传山. 造纸法烟草薄片发展现状[J]. 黑龙江造纸, 2007(4): 47.
- [6] 程昌合, 吴继忠, 廖付, 等. 浓缩液醇化处理对烟草薄片致香成分及感官质量的影响[J]. 安徽农学通报, 2011, 17(1): 142.
- [7] WANG W S, WANG Y, YANG L J, et al. Studies on thermal behavior of reconstituted tobacco sheet[J]. *Thermochimica Acta*, 2005, 437(1/2): 7.
- [8] LIU H G, HE H L, CHENG C H, et al. Diversity analysis of the bacterial community in tobacco waste extract during reconstituted tobacco process[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2015, 99(1): 469.
- [9] 周瑾, 李雪梅, 许传坤, 等. 利用微生物发酵改良烤烟碎片品质的研究[J]. 烟草科技, 2002(6): 3.
- [10] 郑勤安. 造纸法再造烟叶生产过程中微生物增质剂的应用研究[J]. 浙江工业大学学报, 2004, 32(4): 442.
- [11] 何汉平, 贺世梁, 蔡冰, 等. 造纸法烟草薄片萃取浓缩液酶法降解与增香[C]//中国烟草学会. 中国烟草学会工业专业委员会烟草化学学术研讨会论文集. 海口: [出版者不详], 2005: 56.
- [12] 张晨, 许赣荣, 严新龙. 利用酿酒酵母改进烟草萃取液的香气特性[J]. 食品工业科技, 2012, 33(20): 137.
- [13] 贾蓓蕾, 魏涛, 黄中, 等.  $\alpha$ -胡萝卜素降解产香菌株的分离、鉴定及发酵条件优化[J]. 食品与发酵工业, 2015, 41(1): 34.
- [14] 吴丽君, 段佳, 李春子, 等. 同时蒸馏萃取-气相色谱/质谱法分析烟草中挥发性成分[J]. 分析科学学报, 2012, 28(6): 807.
- [15] 李炎强, 洗可法. 同时蒸馏萃取法与水蒸气蒸馏法分离分析烟草挥发性、半挥发性中性成分的比较[J]. 烟草科技, 2000(2): 18.
- [16] 许甜甜. 苯酚降解菌的分离鉴定及苯酚降解的相关研究[D]. 上海: 上海师范大学, 2012.
- [17] 赖炜扬, 林凯, 鹿洪亮, 等. 再造烟叶正交优化提取及其化学成分和致香成分分析[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2016, 55(1): 144.
- [18] ZHU X L, SU Q D, CAI J B, et al. Optimization of microwave-assisted solvent extraction for volatile organic acids in tobacco and its comparison with conventional extraction methods[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 579(1): 88.



引用格式:王茹楠,李晓瑜,田泱源,等. 再造烟叶生产过程中存贮条件对浓缩液品质的影响[J]. 轻工学报,2020,35(2):42-49.

中图分类号:TS452 文献标识码:A

DOI:10.12187/2020.02.006

文章编号:2096-1553(2020)02-0042-08

# 再造烟叶生产过程中 存贮条件对浓缩液品质的影响

## Effect of storage conditions on quality of concentrate during reconstituted tobacco production

王茹楠,李晓瑜,田泱源,张利涛,李华雨

WANG Runan, LI Xiaoyu, TIAN Yangyuan, ZHANG Litao, LI Huayu

### 关键词:

再造烟叶;浓缩液;  
存贮条件;烟草常规  
化学成分;致香成分

河南卷烟工业烟草薄片有限公司技术中心,河南 许昌 461000  
*Technology Center, He'nan Cigarette Industry Tobacco Sheet Co., Ltd., Xuchang 461000, China*

### Key words:

reconstituted tobacco;  
concentrate;  
storage condition;  
tobacco routine chemical  
component;aroma  
component

**摘要:**为探寻造纸法再造烟叶生产过程中浓缩液适宜的存贮条件,考察了不同存贮温度和存贮时间对浓缩液中常规化学成分和致香成分的影响.结果表明:当存贮温度为50℃,存贮时间为4~6h时,浓缩液中水溶性总糖质量分数在较高的水平,约为10.00%;氯、钾质量分数受存贮温度和存贮时间影响较小;50℃条件下存贮6h时,浓缩液中各类致香成分的相对含量稳定性较好且稍高于其他温度下的相对含量.综合考虑,适宜的存贮条件为存贮温度50℃,存贮时间5~6h.

收稿日期:2019-09-27

作者简介:王茹楠(1989—),女,河南省许昌市人,河南卷烟工业烟草薄片有限公司助理工程师,主要研究方向为烟草化学.

通信作者:李华雨(1974—),女,河南省漯河市人,河南卷烟工业烟草薄片有限公司讲师,主要研究方向为烟草化学.

**Abstract:** In order to explore the suitable storage conditions of concentrate during reconstituted tobacco production, the effects of different storage temperature and storage time on the routine chemical components and aroma components in the concentrate were investigated. The results showed that when the storage temperature was 50 °C and the storage time was 4 ~ 6 h, the mass fraction of water-soluble total sugar in the concentrate was at a high level, about 10.00%; the mass fraction of chlorine and potassium was less affected by storage temperature and storage time. When the concentrate was stored at 50 °C for 6 h, the relative content of all kinds of aroma components in the concentrate was stable and slightly higher than that of the concentrate at other temperatures. The suitable storage conditions were that storage temperature was 50 °C and storage time was 5 ~ 6 h.

## 0 引言

造纸法再造烟叶已被广泛用作卷烟原料,在降低卷烟焦油量、改善填充能力、降低成本等方面都起到了重要作用,对其品质的评价和控制也越来越受到业界的重视<sup>[1-2]</sup>. 造纸法再造烟叶浓缩液是烟草原料经过水提取、浓缩后得到的,含有再造烟叶产品的主要化学成分,决定着再造烟叶的抽吸品质和品类<sup>[3]</sup>.

烟草常规化学成分包括水溶性总糖、总植物碱、氯、钾等,其含量与烟草的感官品质具有一定的相关性<sup>[4-5]</sup>. 烟草中挥发/半挥发中性致香成分是由酯类、萜类等不具备挥发性的大分子化合物在酶或非酶的作用下形成的,是目前用于评价烟草香气品质的重要指标,也是影响再造烟叶香气质、香气量和香型的重要因素<sup>[6-10]</sup>. 再造烟叶生产过程中浓缩液品质的稳定性对保证再造烟叶产品品质非常重要,目前关于浓缩液的研究主要集中在浓缩方式和浓缩条件等方面<sup>[11-14]</sup>,而对于再造烟叶生产过程中存贮条件对浓缩液的品质影响却鲜有报道. 鉴于此,本文拟通过分析造纸法再造烟叶生产过程中不同存贮条件下浓缩液的常规化学成分、挥发/半挥发中性致香成分的变化规律,探寻适宜的浓缩液存贮条件,以期对再造烟叶浓缩液品质控制,进而提高再造烟叶抽吸品质提供理论支撑.

## 1 材料与方法

### 1.1 材料、试剂与仪器

主要材料:再造烟叶浓缩液,取自河南卷烟工业烟草薄片有限公司某牌号卷烟烟叶生产过程.

主要试剂:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaCl,无水乙醇,均为分析纯;乙酸苯乙酯,标准品 2-糠醇,苯甲醛,苯甲醇,2-乙酰吡咯,2,3-二氢苯并呋喃,芳樟醇,苯乙醇,2,6,6-三甲基-2-环己烯-1,4-二酮,巨豆三烯酮 1((Z,E)-4,6,8-巨豆三烯-3-酮),巨豆三烯酮 2((E,E)-4,6,8-巨豆三烯-3-酮)、十六酸乙酯,均为色谱纯. 以上试剂均购自美国 Sigma 公司.

主要仪器:Agilent 6890-5973 气相色谱质谱联用仪,美国 Agilent 公司产;同时蒸馏萃取仪,河南卷烟工业烟草薄片有限公司产;KDM 电加热套,山东鄄城华鲁电热仪器有限公司产;DF-101S 恒温水浴锅,巩义市英峪仪器厂产;BCD-305WBSJ 冰箱,青岛海尔集团产;AA3 连续流动化学分析仪,德国 SEAL 公司产.

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 浓缩液样品的制备

在前期实验的基础上,根据生产线实际需求选择 40 ~ 70 °C 的存贮温度进行存贮,并增加 90 °C 的存贮温度以考察高温下水溶性糖含量

的变化. 取浓缩液 10 L, 将其分为 5 组, 每组 2 L, 分别在 40 °C, 50 °C, 60 °C, 70 °C 和 90 °C 伴有磁子搅拌条件下密闭存贮; 各组的存贮时间分别为 0 h, 1 h, 2 h, 3 h, 4 h, 5 h, 6 h, 7 h, 8 h, 9 h, 10 h 时, 快速取出 150 mL 浓缩液, 立即放入 4 °C 冰箱中保存, 共 55 个样品, 用于测定其常规化学成分和致香成分. 为避免高温条件下浓缩液样品中因水分挥发导致其他化学成分含量波动、低沸点挥发/半挥发成分损失等情况出现, 浓缩液样品在制备过程中均进行密闭处理.

### 1.2.2 常规化学成分的检测

烟草中的水溶性总糖包括葡萄糖、果糖、麦芽糖和蔗糖, 吸燃时会高温裂解成低级的醛、酮, 使烟气呈酸性(pH 值为 5.3 ~ 6.5), 对烟气的香气和吃味都具有良好的作用, 并能减少烟气的刺激性, 氯和钾也与烟草制品的吸湿性、燃烧性、香气和吃味有明显的相关性, 是决定烟叶品质的重要化学成分<sup>[15-17]</sup>.

取 40 ~ 90 °C, 0 ~ 10 h 存贮条件下的浓缩液样品, 按照《烟草及烟草制品 水溶性糖的测定 连续流动法》(YC/T 159—2002)<sup>[18]</sup>测定水溶性总糖的质量分数; 按照《烟草及烟草制品 钾的测定 连续流动法》(YC/T 217—2007)<sup>[19]</sup>测定钾的质量分数; 按照《烟草及烟草制品 氯的测定 连续流动法》(YC/T 162—2011)<sup>[20]</sup>测定氯的质量分数.

### 1.2.3 致香成分的检测

**1.2.3.1 内标溶液和标准溶液的配制** 内标溶液的配制: 准确称取 2.045 g 乙酸苯乙酯, 经一定量的无水乙醇溶解后, 定容至 100 mL, 置于 4 °C 冰箱中保存.

标准溶液的配制: 先以乙醇为稀释溶剂, 用标准品配制混合标准储备液. 混合标准储备液中 11 种标准品的质量浓度分别是 2-糠醇 0.306 8 mg/mL, 苯甲醛 0.061 9 mg/mL, 苯甲

醇 0.138 4 mg/mL, 2-乙酰吡咯 0.116 2 mg/mL, 2,3-二氢苯并呋喃 0.009 8 mg/mL, 芳樟醇 0.040 0 mg/mL, 苯乙醇 0.147 6 mg/mL, 2,6,6-三甲基-2-环己烯-1,4-二酮 0.024 0 mg/mL, 巨豆三烯酮 1 为 0.066 7 mg/mL, 巨豆三烯酮 2 为 0.066 7 mg/mL, 十六酸乙酯为 0.000 1 mg/mL. 分别准确移取 10 μL, 20 μL, 40 μL, 60 μL 和 100 μL 混合标准液置于 5 个 10 mL 容量瓶中, 再分别加入 15 μL 的内标溶液, 用无水乙醇定容, 配制成系列标准溶液.

**1.2.3.2 GC-MS 分析样品前处理** 高温条件下长时间贮存会导致挥发性成分挥发, 因此不再测定 90 °C 下浓缩液中致香成分的变化. 取 40 ~ 70 °C, 0 ~ 8 h 存贮条件下的浓缩液, 共 36 个样品(每个样品 40 g, 精确到 0.001 g), 放入 36 个 1000 mL 的烧瓶中, 依次加入 310 mL 蒸馏水、15 μL 内标溶液、126 g NaCl 和几颗沸石, 连接到同时蒸馏萃取装置的一端, 用电加热套加热, 另一端连接盛有 50 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 的小烧瓶, 60 °C 水浴加热, 同时蒸馏萃取 2 h 后, 将小烧瓶取下, 加入适量无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 置于 4 °C 冰箱中干燥过夜, 滤去无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 将萃取液浓缩至 1 mL, 混匀, 待检测.

**1.2.3.3 GC-MS 检测条件** GC 检测条件: DB-5 MS(60 m × 0.25 mm × 0.25 μm) 石英毛细管柱, 载气为高纯 He; 进样口温度 250 °C, 流速 1 mL/min, 分流比 10 : 1, 进样量 2 μL; 程序升温条件为柱温 70 °C, 保持 2 min, 以 2 °C/min 的速率升至 175 °C, 保持 20 min, 再以 1 °C/min 的速率升至 200 °C, 保持 30 min.

MS 检测条件: 电子轰击源(EI), 电子能量 70 eV, 离子源温度 230 °C, 四极杆温度 150 °C, 质谱扫描范围 50 ~ 450 u.

**1.2.3.4 数据分析** 利用系列标准溶液对样品分析的色谱条件进行优化, 根据系列标准溶

液中标准品的不同质量浓度建立标准曲线,并进行加标回收率验证.根据 NIST 数据库、标准品和烟草中已有物质等信息对 GC-MS 所得数据进行定性分析.由于缺乏标样,定量分析结果为致香成分的相对含量,即采用成分的相对含量(每种成分的峰面积与内标峰面积的比值)进行定量分析,每个样品做 2 次平行实验,取平均值.

## 2 结果与讨论

### 2.1 存贮条件对浓缩液常规化学成分的影响

#### 2.1.1 存贮条件对浓缩液中水溶性总糖质量分数的影响

存贮条件对浓缩液中水溶性总糖质量分数的影响如图 1 所示.由图 1 可知,除 70 °C 和 90 °C 外,在其他温度条件下浓缩液中水溶性总糖质量分数随存贮时间延长大致呈先增加后降低的趋势并稳定在一定水平上.这主要是由于在存贮过程中淀粉发生的水解反应<sup>[21]</sup>和美拉德反应同时存在,存贮前期淀粉水解反应速率大于美拉德反应速率,导致水溶性总糖质量分数增加;随后美拉德反应占据优势,水溶性总糖质量分数开始下降,最终两种反应趋于动态

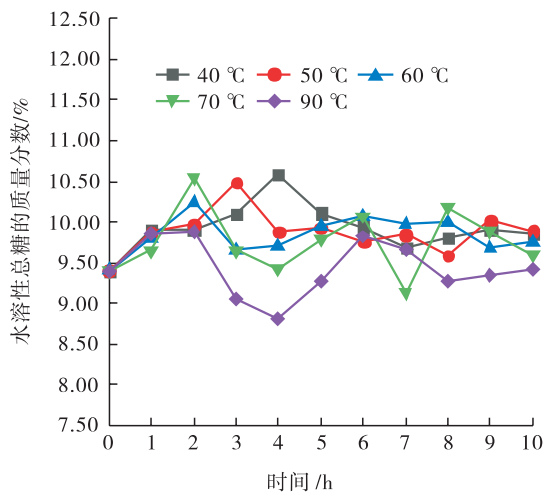


图 1 存贮条件对浓缩液中水溶性总糖质量分数的影响

Fig. 1 Effect of storage conditions on water-soluble total sugar in the concentrate

平衡,水溶性总糖质量分数也趋于稳定.由于两种反应速率均受温度影响较大,导致不同温度条件下浓缩液中水溶性总糖质量分数变化趋势不同:当存贮温度为 40 °C 时,温度相对较低,浓缩液中水溶性总糖质量分数在存贮 4 h 时达到最大值,由新鲜浓缩液的 9.40% 升高至 10.58%,之后水溶性总糖的质量分数呈下降趋势并稳定在 10.00% 左右;而当存贮温度为 50 °C 和 60 °C 时,浓缩液中水溶性总糖质量分数在存贮 3 h 和 2 h 时达到最大值,分别为 10.49% 和 10.24%.可见,存贮于 50 °C 的浓缩液中水溶性总糖质量分数略高于 60 °C;当存贮时间为 4~6 h 时,浓缩液中水溶性总糖质量分数在 10.00% 的较高水平上,6 h 以后基本趋于稳定.而当存贮温度为 70 °C 时,淀粉的水解反应和美拉德反应均不稳定,浓缩液中水溶性总糖的质量分数处于动态波动中,直到存贮 9 h 以后水溶性总糖质量分数才趋于稳定.在 90 °C 存贮温度下,浓缩液中水溶性总糖的质量分数大部分低于其他存贮温度,这主要是由于 90 °C 比较适合美拉德反应<sup>[22-23]</sup>,相对其他温度,更多的淀粉参与了美拉德反应,使得水溶性总糖的质量分数相对较低.

#### 2.1.2 存贮条件对浓缩液中氯、钾质量分数的影响

存贮条件对浓缩液中氯、钾质量分数的影响分别如图 2 和图 3 所示.由图 2 和图 3 可知,浓缩液中氯、钾的质量分数随存贮温度和存贮时间变化不显著,氯的质量分数约为 0.80%,钾的质量分数约为 2.10%.相对于新鲜浓缩液,不同存贮温度和存贮时间下,浓缩液中氯的质量分数变化范围为 -6.31%~6.33%,钾的质量分数变化范围为 -0.48%~5.77%,由此说明浓缩液中氯和钾的质量分数较稳定,受存贮条件影响较小.

## 2.2 贮存条件对浓缩液中挥发/半挥发致香成分的影响

标准品的线性回归方程、相关系数和加标回收率结果如表1所示。由表1可知,11种致香成分的相关系数均大于0.999,且加标回收率在82.35%~101.79%之间,说明运用所建立的GC-MS样品分析方法对再造烟叶生产过程中浓缩液挥发/半挥发致香成分进行测定,是可行的。

利用该方法对浓缩液中挥发/半挥发致香成分进行定性分析,共检出挥发/半挥发致香成分29种,主要类别有呋喃类(包括2-乙酰基呋喃,2-乙酰吡咯,3,4-二甲基-2,5-呋喃二

酮,2,3-二氢苯并呋喃和2-甲基四氢呋喃-3-酮)、醛类(包括2-糠醛,5-甲基糠醛,苯甲醛,苯乙醛和1-对薄荷醇-9-醛)、酮类(包括2-环戊烯-1,4-二酮,6-甲基-5-庚烯-2-酮,2,6,6-三甲基-2-环己烯-1,4-二酮,茄尼酮, $\beta$ -大马酮,巨豆三烯酮1和巨豆三烯酮2)、醇类(包括糠醇,5-甲基糠醇,6-甲基-5-庚烯-2-醇,芳樟醇,苯乙醇和 $\alpha$ -松油醇)、酯类(包括4-戊内酯,苯甲酸乙酯,四氢猕猴桃内酯和二氢猕猴桃内酯)和酚类(包括苯酚和甲基苯酚)。

贮存条件对浓缩液中挥发/半挥发致香成分的影响如图4所示。由图4可知,当浓缩液存

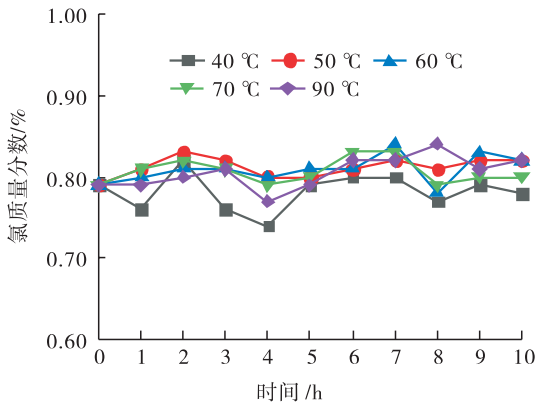


图2 贮存条件对浓缩液中氯质量分数的影响

Fig.2 Effect of storage conditions on chloride in the concentrate

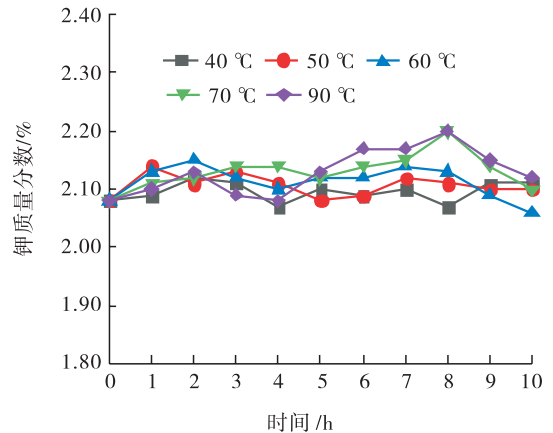


图3 贮存条件对浓缩液中钾质量分数的影响

Fig.3 Effect of storage conditions on potassium in the concentrate

表1 标准品的线性回归方程、相关系数和加标回收率

Table 1 Linear regression equations, correlation coefficients and recovery rate of standards

物质名称	保留时间/min	回归方程	回归系数	加标回收率/%
2-糠醇	11.016	$y = 9.748x + 5.871 \times 10^{-4}$	0.999 5	94.56 ~ 98.25
苯甲醛	16.067	$y = 8.517x + 1.388 \times 10^{-2}$	0.999 1	86.32 ~ 98.56
苯甲醇	20.081	$y = 1.918x - 2.599 \times 10^{-3}$	0.999 7	98.25 ~ 100.03
2-乙酰吡咯	21.994	$y = 1.277x - 8.623 \times 10^{-3}$	0.999 7	82.49 ~ 85.23
2,3-二氢苯并呋喃	22.923	$y = 1.833x - 3.181 \times 10^{-3}$	0.999 5	90.56 ~ 92.36
芳樟醇	23.994	$y = 1.713x - 6.054 \times 10^{-3}$	0.999 7	97.89 ~ 99.14
苯乙醇	25.136	$y = 1.714x + 7.873 \times 10^{-3}$	0.999 7	86.76 ~ 88.98
2,6,6-三甲基-2-环己烯-1,4-二酮	27.016	$y = 1.634x - 2.867 \times 10^{-4}$	0.999 6	96.45 ~ 98.76
巨豆三烯酮1	54.869	$y = 5.199x + 3.392 \times 10^{-2}$	0.999 8	97.25 ~ 99.01
巨豆三烯酮2	57.764	$y = 3.872 \times 10^{-1}x + 2.992 \times 10^{-2}$	0.999 7	86.49 ~ 101.79
十六酸乙酯	95.332	$y = 4.637x + 2.858 \times 10^{-2}$	0.999 4	82.35 ~ 87.38

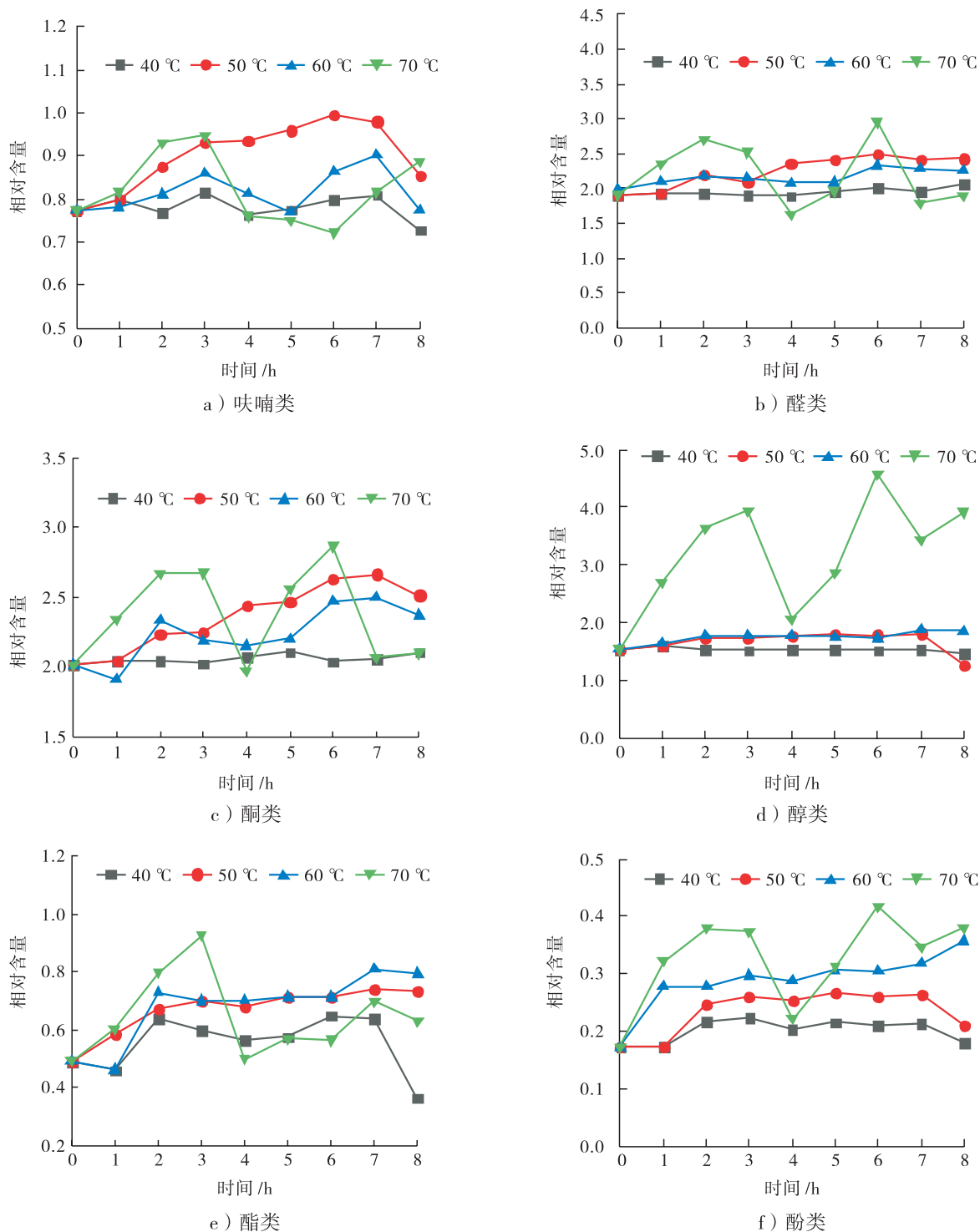


图4 存贮条件对浓缩液中挥发/半挥发致香成分的影响

Fig.4 Effect of storage conditions on volatile/semi volatile aroma components in the concentrate

贮温度为40 °C时,各类致香成分的相对含量随时间的变化而变化的现象不明显,且相对其他存贮温度,相对含量更低,这与40 °C的温度较低不适于浓缩液进行美拉德反应有关.当存贮

温度为50 °C时,浓缩液中致香成分的相对含量随存贮时间延长逐渐升高,吡喃类和酮类致香成分在存贮6 h时相对含量较高且随后趋于稳定,醛类致香成分在存贮4 h后相对含量趋于

稳定,酯类和酚类致香成分在存贮 2 h 之后相对含量趋于稳定,而醇类致香成分相对含量受存贮时间影响较小.存贮温度为 60 ℃ 时,浓缩液中呋喃类、酮类、酯类和酚类致香成分的相对含量随存贮时间变化较大,且相对含量均低于 50 ℃ 的存贮条件下的相对含量,6 h 之后这 4 种物质相对含量升高但不稳定,醛类和醇类致香成分变化趋势与 50 ℃ 时相似.可见,较高的存贮温度有助于提高浓缩液中呋喃类、酮类、酯类和酚类这 4 种致香成分相对含量.此外,当存贮温度为 70 ℃ 时,在前 3 h 内各类致香物质的相对含量升高,尤其是醇类致香成分的相对含量明显高于其他存贮温度下的相对含量,3 h 后各类致香物质相对含量波动较大,不利于浓缩液品质稳定性控制.

总体上,再造烟叶浓缩液中各类致香成分的总相对含量在 40 ℃,50 ℃,60 ℃ 存贮温度下均比在 70 ℃ 下的稳定,在 40 ℃ 存贮温度下各类致香成分的相对含量均较低,在 50 ℃ 条件下存贮 6 h,各类致香成分的相对含量较高且比较稳定.

### 3 结论

本文通过比较不同存贮温度、存贮时间条件下造纸法再造烟叶生产过程中浓缩液常规化学成分、挥发/半挥发致香成分的含量变化,研究了浓缩液的适宜存贮条件,主要结论如下:

1) 当存贮温度为 40 ℃,存贮时间为 4 h 时,浓缩液中水溶性总糖质量分数达到最高值,为 10.58%;当存贮温度为 50 ℃,时间为 4~6 h 时,浓缩液中水溶性总糖质量分数约为 10.00%,也在较高的水平;氯、钾质量分数受存贮温度和存贮时间影响较小.

2) 浓缩液中的挥发/半挥发致香成分有 29 种,主要类别包括呋喃类、醛类、酮类、醇类、酯类和酚类;较高的存贮温度有助于提高浓缩液

中呋喃类、酮类、酯类和酚类这 4 种致香成分的相对含量;50 ℃ 条件下存贮 6 h,各类致香成分的相对含量稳定性较好且稍高于其他温度下的相对含量.

3) 综合考虑浓缩液中常规化学成分和挥发/半挥发致香成分的含量和稳定性,浓缩液存贮温度宜选择 50 ℃,存贮时间宜选择 5~6 h.

该结果为再造烟叶生产过程选取较好的浓缩液存贮条件来提高再造烟叶的抽吸品质和产品品质提供了技术支撑.

### 参考文献:

- [1] 高徐梅,李新生,严新龙,等.利用美拉德反应降低再造烟叶中的还原糖[J].烟草科技,2014(12):52.
- [2] 李立兵,王松林,杨勇,等.FT-NIR 结合 PLS-DA 对不同配方再造烟叶的识别及质量稳定性分析[J].云南农业大学学报,2014,29(S1):140.
- [3] 惠建权,李涵,卫青,等.涂布率对再造烟叶综合品质的影响[J].光谱实验室,2012,29(3):1729.
- [4] 程传玲,唐琦,注文良,等.烤烟常规化学成分与感官质量的典型相关分析[J].贵州农业科学,2011,39(1):59.
- [5] 赵晓丹,史宏志,钱华,等.不同类型烟草常规化学成分与中性致香物质含量分析[J].华北农学报,2012,27(3):234.
- [6] 张碰元,范运涛,刘维涓,等.不同烟碎片制备的造纸法再造烟叶的致香成分的分析比较[J].光谱实验室,2008(25):1239.
- [7] 李小福,殷全玉.同时蒸馏萃取和减压蒸馏萃取方法提取烟叶香气成分的比较[J].中国科技论文在线,2008,9(3):672.
- [8] 蔡冰,王建新,陈祖刚,等.造纸法再造烟叶致香成分的分析[J].烟草科技,2002(6):18.
- [9] 李炎强,郝建辉,赵明月,等.烤烟烟梗和叶片



- 中性香味成分的分析[J]. 烟草科技,2002(11):3.
- [10] 周淑萍,向章敏,张长云,等. 贵州不同产地烟叶中重要挥发性中性致香成分的检测与分析[J]. 贵州农业科学,2011,39(12):83.
- [11] 李华雨,常岭,王相凡,等. 再造烟叶生产中浓缩温度对提取液中中性香味成分的影响[J]. 烟草科技,2016,49(7):60.
- [12] 唐向阳,唐蓉,杨斌. 造纸法再造烟叶生产中分离浓缩新工艺研究[J]. 纸和造纸,2019,38(4):33.
- [13] 王充. 热醇化和产香酵母发酵对烟草薄片浓缩液品质的影响及应用研究[D]. 郑州:郑州轻工业学院,2018.
- [14] 杨紫刚,彭国岗,江文斌,等. 降膜蒸发器在造纸法再造烟叶萃取液浓缩工艺中的应用[J]. 云南农业大学学报(自然科学),2015,30(5):732.
- [15] 刘仕民,程传玲,宋辉,等. 烟草中水溶性总糖与还原糖的分析研究进展[J]. 广东化工,2013,40(21):87.
- [16] 彭洁,曾世通,胡军,等. 葡萄糖/脯氨酸 Mailard 反应模型及其产物的烟草加香评价[J]. 香料香精化妆品,2014,6(3):11.
- [17] 李丹丹. 四川烤烟钾、氯含量状况及与其他品质指标的关系[D]. 郑州:河南农业大学,2008.
- [18] 国家烟草专卖局. 烟草及烟草制品 水溶性糖的测定 连续流动法:YC/T 159—2002[S]. 北京:中国标准出版社,2002.
- [19] 国家烟草专卖局. 烟草及烟草制品 钾的测定 连续流动法:YC/T 217—2007[S]. 北京:中国标准出版社,2007.
- [20] 国家烟草专卖局. 烟草及烟草制品 氯的测定 连续流动法:YC/T 162—2011[S]. 北京:中国标准出版社,2011.
- [21] 汪铁桥. 影响淀粉盐酸水解的主要因素[J]. 科技传播,2013,12:109.
- [22] 周向军,祁爱平,全红霞,等. 甘氨酸和精氨酸与果糖美拉德反应条件及产物抗氧化作用[J]. 食品与生物技术学报,2014,33(9):987.
- [23] 许自成,李丹丹,毕庆文,等. 烤烟氯含量与挥发性香气物质及感官质量的关系研究[J]. 中国烟草学报,2008(5):27.



引用格式:张珂,厉萌萌,刘德权,等.郑州市周边小麦农田土壤中重金属分布特征与污染状况研究[J].轻工学报,2020,35(2):50-58.

中图分类号:X53 文献标识码:A

DOI:10.12187/2020.02.007

文章编号:2096-1553(2020)02-0050-09

# 郑州市周边小麦农田土壤中 重金属分布特征与污染状况研究

## Distribution pattern and pollution status of heavy metals in wheat farmland soil around Zhengzhou city

张珂<sup>1,2,3</sup>, 厉萌萌<sup>1</sup>, 刘德权<sup>1</sup>, 张寅栋<sup>1</sup>, 史家庆<sup>1</sup>, 杨进川<sup>1</sup>, 马闯<sup>1,2,3</sup>  
ZHANG Ke<sup>1,2,3</sup>, LI Mengmeng<sup>1</sup>, LIU Dequan<sup>1</sup>, ZHANG Yindong<sup>1</sup>, SHI Jiaqing<sup>1</sup>,  
YANG Jinchuan<sup>1</sup>, MA Chuang<sup>1,2,3</sup>

1. 郑州轻工业大学 材料与化学工程学院, 河南 郑州 450001

2. 中国轻工业污染治理与资源化重点实验室, 河南 郑州 450001

3. 环境污染治理与生态修复河南省协同创新中心, 河南 郑州 450001

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

2. Key Laboratory of Pollution Treatment and Resource, China National Light Industry, Zhengzhou 450001, China;

3. He'nan Collaborative Innovation Center of Environmental Pollution Control and Ecological Restoration, Zhengzhou 450001, China

**摘要:**测定了2018年6月采集的郑州市周边6个区域21个乡镇小麦农田105个土壤样品中的重金属Pb, Cd, Cu, Zn的含量, 并对其分布特征和污染状况进行了分析。结果表明, 郑州市周边小麦农田土壤中的Pb, Cu和Zn含量的平均值分别为 $12.22 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,  $11.20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $53.57 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 均低于土壤环境质量标准和河南潮土背景值, 并且随着土壤深度的增加, 这3种重金属含量逐渐减少, Cd含量过低, 未达到仪器检出限。不同区域小麦农田土壤中重金属含量存在明显差异, 其中, 巩义市的小麦农田土壤中Pb, Cu和Zn含量相对较高。小麦农田土壤中, 7个乡镇的Pb含量和5个镇的Zn含量超过河南潮土背景值, 21个乡镇的Cu含量和Cd含量均小于河南潮土背景值; 小麦农田土壤中的Cu与Pb, Zn与Pb可能存在同源性, Cu与Zn可能受多个不同污染源的影响。郑州市周边小麦农田土壤质量整体良好, 但仍需重点监测重金属含量超过河南潮土背景值的农田土壤, 可采取加强土地耕种等农业知识宣传、多用有机肥少用化肥等措施来改善土壤的基本理化性质。

**关键词:**

小麦农田土壤;  
重金属污染;  
分布特征

**Key words:**

wheat farmland soil;  
heavy metal pollution;  
distribution pattern

收稿日期:2019-09-09

基金项目:国家自然科学基金青年基金项目(41801086);郑州轻工业大学2017年度博士科研启动项目(13501050072);郑州轻工业大学2018年第七批校级大学生创新实验项目

作者简介:张珂(1988—),女,河南省泌阳县人,郑州轻工业大学讲师,博士,主要研究方向为土壤污染修复及恢复生态学。

**Abstract:** A total of 105 soil samples was collected from 21 villages/towns wheat farmland in 6 regions around Zhengzhou in June 2018, and the contents of heavy metals Pb, Cd, Cu and Zn in the soil samples were determined. Their distribution pattern and pollution status were analyzed. The results showed that the average values of Pb, Cu and Zn in the wheat farmland soil around Zhengzhou city were  $12.22 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,  $11.20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  and  $53.57 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  respectively, all lower than the soil environment quality standard and He'nan fluvo-aquic soil background value; with the increase of soil depth, the contents of these three kinds of heavy metals gradually decreased, and the content of Cd was not reduced; the contents of heavy metals in the wheat farmland soil in different regions was significantly different; among them, the contents of Pb, Cu and Zn in the wheat farmland soil in Gongyi city were relatively high; in the wheat farmland soil, the Pb content in 7 villages/towns and the Zn content in 5 towns exceeded He'nan fluvo-aquic soil background value; and the Cu content and Cd content in 21 villages/towns were lower than the He'nan fluvo-aquic soil background value; Cu and Pb might have homology, and Cu and Zn might be affected by multiple different pollution sources. The soil quality of wheat farmland around Zhengzhou was generally good, but the farmland soil with heavy metal content exceeding He'nan fluvo-aquic soil background value still needs to be monitored. Measures such as strengthening the publicization of agricultural knowledge such as land cultivation and using organic fertilizers instead of chemical fertilizers can improve the basic physical and chemical properties of the soil nature.

## 0 引言

农业土壤的质量是影响农业生产、食品安全和人类健康的土壤的重要基质<sup>[1]</sup>。近年来,随着我国经济的快速发展和工业规模的不断扩大,进入土壤系统中的重金属造成的土壤污染越来越严重<sup>[2-3]</sup>。由于土壤中的重金属具有隐蔽性、长期性和不可逆性,容易通过食物链在动植物体内、人体内积累,对食品安全进而对人体健康构成严重威胁<sup>[4-6]</sup>。

就我国农田土壤而言,重金属污染状况不容乐观。2014年,环境保护部与国土资源部在《全国土壤污染状况调查公报》中指出,全国土壤总超标率为16.10%,耕地土壤点位超标率为19.40%,其中Pb、Cd、Cu和Zn 4种重金属的点位超标率分别为1.50%、7.00%、2.10%和0.90%<sup>[7]</sup>。2015年,我国地质调查局发布的《中国耕地地球化学调查报告(2015年)》中显示,我国已有 $2.3 \times 10^{10} \text{ m}^2$ 耕地被重金属污染。环保部门估算,我国每年受重金属污染的粮食高达 $1.2 \times 10^7 \text{ t}$ ,造成的直接经济损失超过200亿元。目前,针对我国农田土壤重金属污染现状

的相关报道<sup>[8-16]</sup>已有很多。李志涛等<sup>[11]</sup>对四川省江安县某硫铁矿区周边农田土壤进行研究,发现,研究区土壤中Cd污染超标率高达99.03%,Cu污染超标率为37.20%,整体以中度污染为主。尹国庆等<sup>[12]</sup>对安徽省某典型区农用地土壤中重金属污染状况的研究发现,研究区农用地土壤中Cd、Hg、As、Pb和Cr的超标率分别为26.93%、3.81%、23.47%、3.35%和2.23%。郑州市作为中原地区的核心城市,常住人口超千万,周边农田是供给市民蔬菜和粮食的重要生产基地,因而对其土壤重金属污染情况进行调查研究,具有重要意义。王亮等<sup>[13]</sup>于2003年对郑州市郊区蔬菜基地土壤中的重金属含量所作的研究发现,重金属Cd和Pb表现出明显的空间分布特征,且污水灌溉是造成郑州市郊区土壤中重金属含量增加的重要原因之一。余广学等<sup>[14]</sup>和高军侠等<sup>[15]</sup>分别对郑州市及周边和郑州市东郊G107国道附近的小麦地、蔬菜地的土壤进行检测,结果显示土壤质量总体良好。但是,郑州市周边土壤多零星分布,随着城市的不断扩张,且受到大气污染物沉降、

固体废弃物堆放、不合理的施肥和灌溉等影响,土壤环境容量下降<sup>[16]</sup>.因此,有必要进一步研究郑州市周边农田土壤中重金属的污染状况.

基于此,本研究拟以郑州市周边新郑市、新密市、荥阳市、巩义市、中牟县和惠济区6个区域的21个乡镇的小麦农田土壤为研究对象,对土壤中Pb、Cd、Cu和Zn的含量及其空间分布特征进行分析研究,以期为郑州市周边农田土壤管理及农业的可持续发展提供参考.

## 1 研究区概况

郑州市(34°16'~34°58'N,112°42'~114°14'E)地处黄河中下游的冲积扇平原,海拔110.4 m,地势西高东低,属温带大陆性气候,四季分明,年平均温度13℃,年降水量500~600 mm,降水多集中在7、8月份,无霜期在200 d以上,年平均日照时间2300~2500 h<sup>[17]</sup>.郑州市及周边属华北平原南部,整体气候较好,昼夜温差较大,夏秋降雨集中,冬春干旱多风,四季气候分明,很适宜农作物种植,更是多种粮食、蔬菜、水果等农作物生长的宝地.潮土和褐土为郑州市的主要土壤类型<sup>[18]</sup>.

## 2 研究方法

### 2.1 样品采集

在调查研究区农田分布的基础上,参照《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166—2004)<sup>[19]</sup>相关规定,于2018年6月,对郑州市周边6个区域(新郑市、新密市、荥阳市、巩义市、中牟县、惠济区)21个乡镇的小麦农田进行土壤样品采集,其中,中牟县位于郑州市东部,荥阳市和巩义市位于西部,新密市位于西南,新郑市位于南部,惠济区位于北部.共设置35个采样点,其分布见图1.每个采样点按梅花布点法进行样品采集,分别采集深度为0~10 cm,10~20 cm,20~40 cm的农田土壤,混合

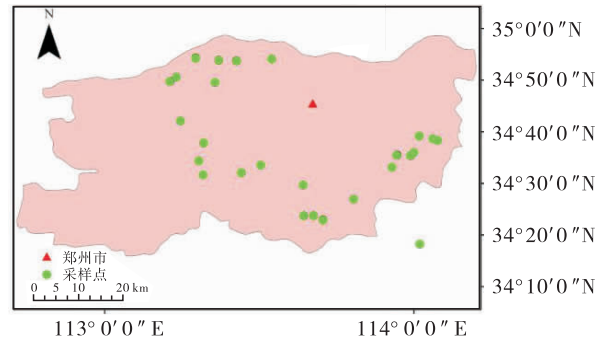


图1 采样点分布图

Fig. 1 The distribution map of sampling sites

均匀后用四分法取约1 kg土壤作为实验所需样品.将土壤样品带回实验室后清除植物根系、砂砾等杂物,经自然风干、压碎、研磨后,过18目筛,然后装入密封袋中,置于阴凉处保存,备用.

### 2.2 样品测定

采用原子吸收光谱仪(ZEEnit700P,德国)测定土壤样品中Pb、Cd、Cu和Zn的含量.其中,Pb和Cd的含量参照《土壤质量 铅、镉的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》(GB/T 17141—1997)<sup>[20]</sup>进行测定,Cu和Zn的含量参照《土壤质量 铜、锌的测定 火焰原子吸收分光光度法》(GB/T 17138—1997)<sup>[21]</sup>进行测定.

### 2.3 数据分析

利用ArcGis 10.1绘制采样图,使用Excel和Origin 8.5软件对数据进行分析并绘图.

## 3 结果与分析

### 3.1 郑州市周边小麦农田土壤中重金属含量分布特征分析

表1为郑州市周边小麦农田土壤(0~20 cm)中重金属含量特征.由表1可知,郑州市周边小麦农田土壤中Pb含量的平均值为12.22 mg·kg<sup>-1</sup>,Cu含量的平均值为11.20 mg·kg<sup>-1</sup>,Zn含量的平均值为53.57 mg·kg<sup>-1</sup>.参照《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—

2018)<sup>[22]</sup>和河南潮土背景值<sup>[23]</sup>,郑州市周边小麦农田土壤中 Pb, Cu 和 Zn 3 种重金属的含量均明显低于土壤环境质量和河南潮土背景值,说明郑州市周边小麦农田土壤的整体状况良好,这与余广学等<sup>[14]</sup>和高军侠等<sup>[15]</sup>的研究结果一致.一般认为,变异系数越大表明元素含量差异越大、离散度越高,可能受到人为活动干扰越大<sup>[24]</sup>.郑州市周边小麦农田土壤中重金属 Pb 的变异系数为 40%,为强变异;Cu 和 Zn 的变异系数均为 30%,为中等变异,这一方面体现了 Pb, Cu, Zn 三者含量的空间差异性,另一方面说明了郑州市周边小麦农田土壤在一定程度上受到了人为活动的影响,其中重金属 Pb 受影响的程度较大.

郑州市周边小麦农田不同土层深度的土壤中重金属含量特征见图 2. 由图 2 可以看出,随着土层深度的增加, Pb, Zn 和 Cu 的平均含量(若无特指,下文中的含量均指平均含量)有逐渐减小的趋势,其中,当土层深度为 0 ~ 10 cm, 10 ~ 20 cm 和 20 ~ 40 cm 时, Pb 含量分别为 12.03 mg · kg<sup>-1</sup>, 12.42 mg · kg<sup>-1</sup> 和 11.77 mg · kg<sup>-1</sup>; Zn 含量分别为 54.82 mg · kg<sup>-1</sup>, 52.33 mg · kg<sup>-1</sup> 和 48.64 mg · kg<sup>-1</sup>; Cu 含量分别为 11.42 mg · kg<sup>-1</sup>, 10.99 mg · kg<sup>-1</sup> 和 10.41 mg · kg<sup>-1</sup>. 这可能是表层

表 1 郑州市周边小麦农田土壤  
(0 ~ 20 cm) 中重金属含量特征

Table 1 Characteristics of heavy metals contents in the wheat farmland soil (0 ~ 20 cm)

	around Zhengzhou city			mg/kg
统计参数	Pb	Cu	Zn	Cd
最小值	2.26	4.07	31.47	—
最大值	22.06	18.22	83.87	—
平均值	12.22	11.20	53.57	—
标准误	0.81	0.62	2.29	—
变异系数/%	39.00	33.00	0.25	—
河南潮土背景值	14.40	21.40	65.10	0.09
土壤环境质量标准	120.00	100.00	250.00	0.30

注:标准误即样本均数的标准差,是描述均数抽样分布的离散程度及衡量均数抽样误差大小的尺度

土壤易受不合理施肥、污水灌溉、大气污染物沉降等因素的影响所致<sup>[15]</sup>.

本研究未对重金属 Cd 的数据进行比较分析,主要原因是在利用火焰原子吸收法检测土壤中的 Cd 含量时,检测出的数值为负值,初步判断是:郑州市周边农田土壤样品中 Cd 含量过小,未达到仪器检出限.

### 3.2 郑州市周边不同区域小麦农田土壤中重金属含量特征

图 3 为郑州市周边不同区域小麦农田土壤中重金属含量特征. 由图 3 可以看出,郑州市周边不同区域小麦农田土壤中重金属含量存在明显差异, Pb 含量由高到低为:巩义市 (21.43 mg · kg<sup>-1</sup>) > 惠济区 (16.81 mg · kg<sup>-1</sup>) > 荥阳市 (15.58 mg · kg<sup>-1</sup>) > 新郑市 (12.97 mg · kg<sup>-1</sup>) > 新密市 (11.34 mg · kg<sup>-1</sup>) > 中牟县 (7.91 mg · kg<sup>-1</sup>); Cu 含量由高到低为:巩义市 (15.56 mg · kg<sup>-1</sup>) > 新郑市 (15.36 mg · kg<sup>-1</sup>) > 惠济区 (14.42 mg · kg<sup>-1</sup>) > 新密市 (13.07 mg · kg<sup>-1</sup>) > 中牟县 (9.53 mg · kg<sup>-1</sup>) > 荥阳市 (9.40 mg · kg<sup>-1</sup>); Zn 含量由高到低为:惠济区 (83.88 mg · kg<sup>-1</sup>) > 巩义市 (77.05 mg · kg<sup>-1</sup>) > 新密市 (61.29 mg · kg<sup>-1</sup>) > 荥阳市 (61.05 mg · kg<sup>-1</sup>) > 中牟县 (44.36 mg · kg<sup>-1</sup>) > 新郑市 (44.20 mg · kg<sup>-1</sup>). 不同区域的 Pb, Cu 和 Zn 含量均小于土壤环境质量标准,说明郑州市周边不同区域小麦农田土壤状况良好. 但是,相比于其他区域,巩义市的 Pb, Cu 和 Zn 含量都较高,这可能是由于本研究在巩义市的采样集中在米河镇,该镇丰富的矿产资源和便利的交通,在带动区域经济发展的同时,也造成了“三废”排放的增加,从而导致进入土壤系统的重金属含量的增加.

### 3.3 郑州市周边不同乡/镇小麦农田土壤中重金属含量特征

表 2 为郑州市周边不同乡/镇小麦农田土

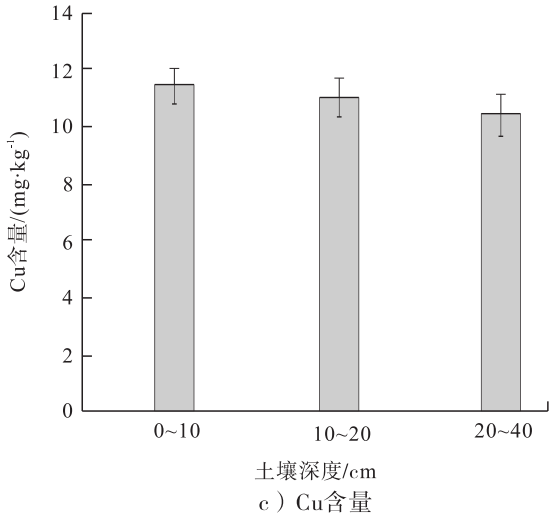
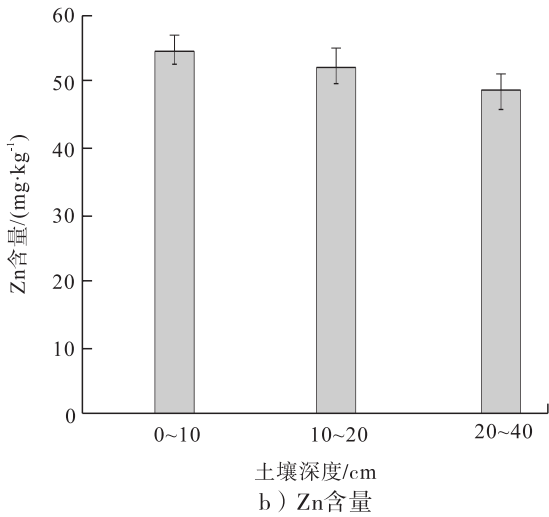
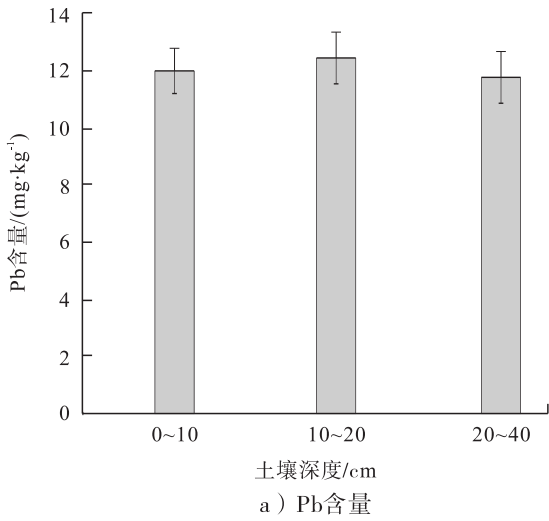


图2 郑州市周边小麦农田不同土层深度的土壤中重金属含量特征

Fig.2 Characteristics of heavy metals contents in different depths of the wheat farmland soil around Zhengzhou city

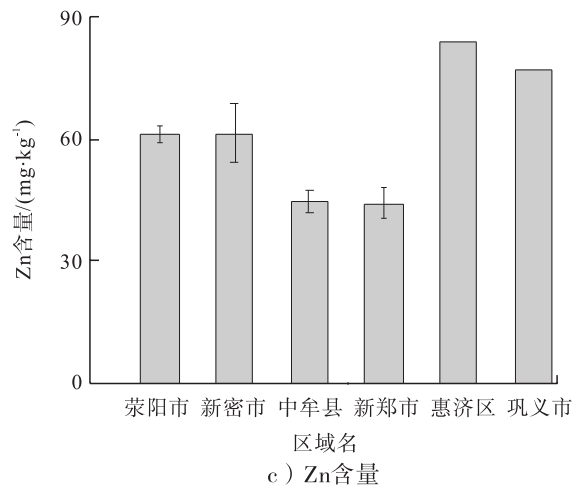
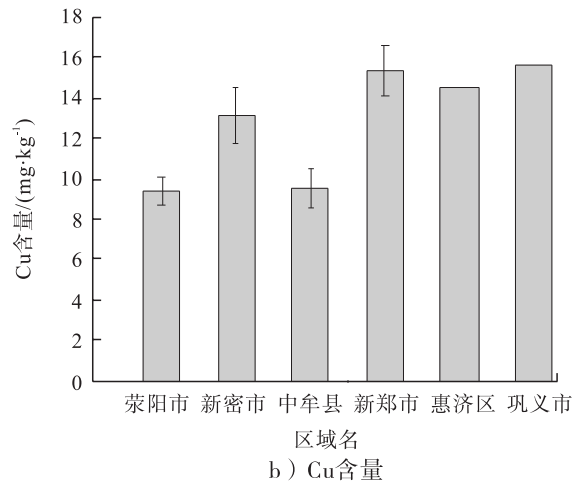
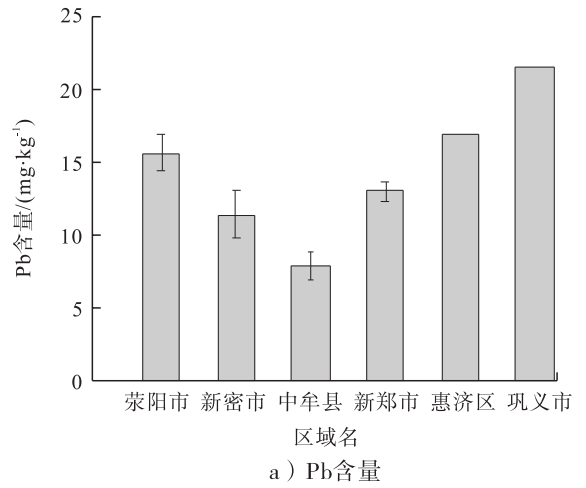


图3 郑州市周边不同区域小麦农田土壤中重金属含量特征

Fig.3 Characteristics of heavy metals contents in the wheat farmland soil of different regions around Zhengzhou city

壤(0~20 cm)中重金属含量特征.由表2可知,郑州市周边不同乡/镇小麦农田土壤中Pb的含量均小于土壤环境质量背景值,但对比不同乡/镇农田土壤中Pb含量发现,金寨回族乡、高山镇、广武镇、古荥镇、米河镇、崔庙镇和曲梁镇7个乡/镇小麦农田土壤中的Pb含量相对于其他14个乡/镇的Pb含量较高,且大于河南潮土背景值,分别超出河南潮土背景值53.47%,16.67%,15.28%,16.67%,48.61%,15.28%和9.03%.其中,金寨回族乡和米河镇小麦农田土壤的超出百分率相对较高,可以推测,这两个乡/镇小麦农田土壤受重金属Pb污染的风险比其他乡/镇更高些.

郑州市周边观音寺镇杨河村、辛店镇、曲梁

镇的小麦农田土壤中Cu含量相对于其他18个乡/镇的Cu含量较高,其中,金寨回族乡的小麦农田土壤中Cu含量最小,为 $6.87 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,但郑州市周边不同乡/镇小麦农田土壤中的Cu含量均小于土壤环境质量和河南潮土背景值.

郑州市周边21个乡/镇小麦农田土壤中的Zn含量均小于土壤环境质量标准,相对于其他16个乡/镇,古荥镇、汜水镇、米河镇、崔庙镇和米村镇5个镇小麦农田土壤中的Zn含量较高,且大于河南潮土背景值,分别超出河南潮土背景值28.88%,0.77%,18.43%,18.13%和22.27%.由于部分采样点小麦农田数量较少,多数以当季蔬菜为主,因此采样点的数量少,无法都做标准误的计算.

表2 郑州市周边不同乡镇小麦农田土壤(0~20 cm)中重金属含量特征

Table 2 Characteristics of heavy metals contents in the wheat farmland soil (0~20 cm) of different villages/towns around Zhengzhou city mg/kg

乡/镇	Pb	Cu	Zn
金寨回族乡	22.06	6.87	59.70
高山镇	16.76 ± 1.76	9.16 ± 1.53	61.01 ± 3.39
广武镇	16.63 ± 0.45	8.49 ± 0.91	56.73 ± 0.89
古荥镇	16.81	14.43	83.88
王村镇高村乡	11.15 ± 0.35	9.15 ± 1.12	55.98 ± 0.53
汜水镇	10.16	11.93	65.58
米河镇	21.43	15.56	77.05
崔庙镇	16.59	12.70	76.85
米村镇	10.06	12.96	79.58
城关镇	11.73	11.13	52.93
岳村镇	9.82 ± 1.60	11.19 ± 0.81	60.68 ± 2.88
大孟镇	9.82	13.32	62.18
姚集镇	5.35 ± 1.54	7.92 ± 2.33	43.04 ± 4.79
韩寺镇	9.07	8.66	43.43
黄店镇	5.35 ± 0.99	7.96 ± 1.82	35.75 ± 4.27
八岗镇	9.70 ± 0.46	10.41 ± 0.72	41.67 ± 0.89
三官庙乡	12.83	12.80	46.74
龙王乡赵郭李村	9.85	10.71	31.62
观音寺镇杨河村	13.12 ± 1.09	15.53 ± 2.69	48.07 ± 9.43
辛店镇	13.91 ± 0.18	16.79 ± 0.72	45.82 ± 1.71
曲梁镇	15.66	16.94	44.23
河南潮土背景值	14.40	21.40	65.10
土壤环境质量标准	120	100	250

### 3.4 郑州市周边小麦农田土壤中重金属含量相关性分析

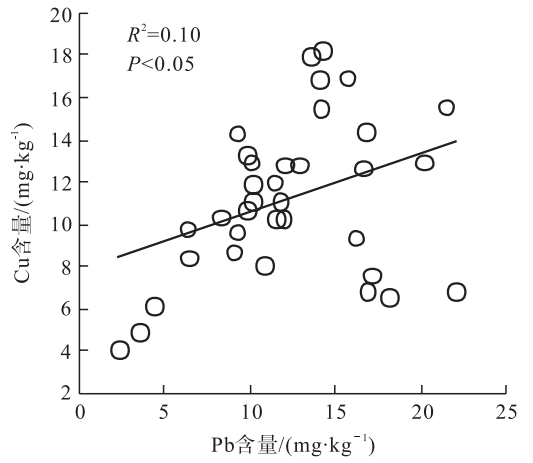
有研究表明,土壤中的重金属主要来源于成土母质和人类活动,根据重金属之间的相关性,可以判断土壤中的重金属来源是否相同;若存在正相关,说明其来源可能相同;否则,表明来源可能不同<sup>[25-26]</sup>.对郑州市周边小麦农田土壤中重金属 Pb,Cu 和 Zn 含量的相关性进行分析,结果见图 4.由图 4 可以看出,小麦农田土壤中 Cu 含量与 Pb 含量的相关系数在 0.05 水平上显著 ( $P < 0.05$ ),Zn 含量与 Pb 含量的相关系数在 0.05 水平上极显著 ( $P < 0.001$ ),而 Cu 含量与 Zn 含量的相关系数在 0.05 水平上不显著 ( $P > 0.05$ ).由此可见,郑州市周边小麦农田土壤中的 Cu 与 Pb,Zn 与 Pb 可能存在同源性,Cu 与 Zn 之间可能受多个污染源的影响,这说明应注意控制农业、工业污染对土壤的影响,以确保农田土壤和作物的安全.

### 4 结论

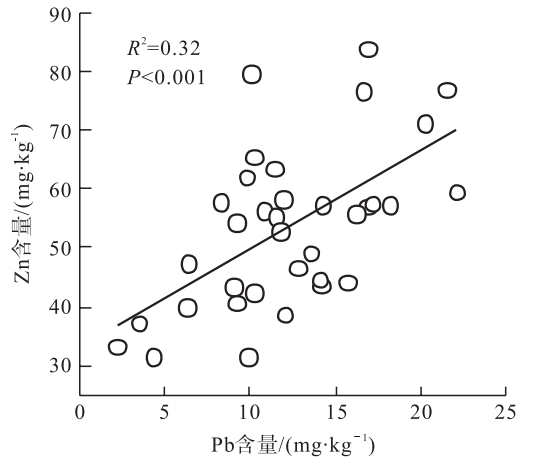
本文以郑州市周边新郑市、新密市、荥阳市、巩义市、中牟县和惠济区 6 个区域的 21 个乡镇的小麦农田土壤为研究对象,对郑州市周边不同乡/镇小麦农田土壤中 Pb,Cd,Cu 和 Zn 的含量及其空间分布特征进行分析研究,得到以下结论.

1)郑州市周边小麦农田土壤中重金属 Pb,Cu,Zn 的含量均小于土壤环境质量和河南省潮土背景值,Cd 含量低于检测限,未检测到,土壤整体质量状况良好;3 种重金属含量随土层的加深有明显的减小趋势.

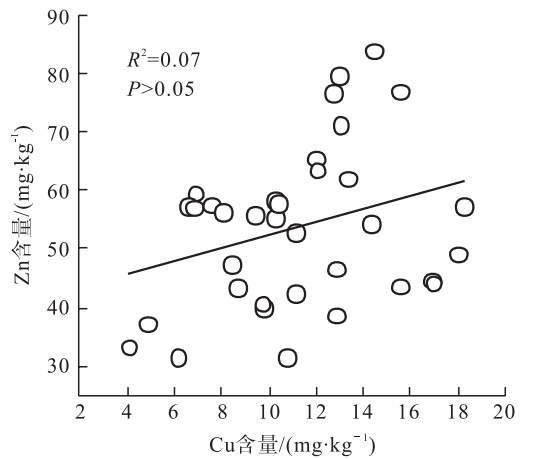
2)郑州市周边不同区域小麦农田土壤中重金属含量存在明显差异:Pb 含量在巩义市最大( $22.43 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ),中牟县最小( $7.91 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ );Cu 含量在巩义市最大( $15.56 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ),荥阳市最小( $9.40 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ );Zn 含量



a) Pb与Cu的相关性



b) Pb与Zn的相关性



c) Cu与Zn的相关性

图 4 郑州市周边小麦农田土壤中重金属 Pb 含量、Cu 含量与 Zn 含量的相关性分析图

Fig.4 Correlation analysis diagram of heavy metals Pb content, Cu content and Zn content in the wheat farmland soil around Zhengzhou city



在惠济区最大( $83.88 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ),新郑市最小( $44.20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ).

3)金寨回族乡、高山镇、广武镇、古荥镇、米河镇、崔庙镇和曲梁镇7个乡/镇的小麦农田土壤中Pb含量超过河南潮土背景值,古荥镇、汜水镇、米河镇、崔庙镇和米村镇5个镇的小麦农田土壤中Zn含量超过河南潮土背景值,21个乡/镇的Cu含量和Cd含量均小于河南潮土背景值.

4)小麦农田土壤中的Cu与Pb,Zn与Pb可能存在同源性,Cu与Zn可能受多个不同污染源的影响.

由以上结果可见,郑州市周边小麦农田土壤质量整体良好,但今后仍应对郑州市周边存在重金属含量超过河南潮土背景值的农田土壤进行重点监测,并在条件允许的情况下,定期对农田土壤中的重金属含量进行测定,以防止土壤中的重金属含量超出土壤环境质量标准.另外,在调查采样过程中发现,部分农田有用污水灌溉的现象,长此以往,不仅会导致输入到农田中的重金属含量增加,而且会影响作物生长和人体健康.因此,需加强土地耕种等农业知识宣传,以减少乃至杜绝重金属进入土壤的途径.此外,多用有机肥少用化肥,可以降低土壤重金属的有效性,阻碍其通过根系吸收进入食物链,同时,可以促进土壤微生物的繁殖,改善土壤的基本理化性质<sup>[27-28]</sup>.本文研究结果将为保障郑州市周边农田土壤安全和预防潜在风险提供一定理论依据.

#### 参考文献:

[1] HE K L, SUN Z H, HU Y A, et al. Comparison of soil heavy metal pollution caused by e-waste recycling activities and traditional industrial operations[J]. *Environ Sci Pollut R*, 2017, 24(10): 9387.

- [2] LUO C L, LIU C P, WANG Y, et al. Heavy metal contamination in soils and vegetables near an e-waste processing site, South China[J]. *J Hazard Mater*, 2011, 186(1): 481.
- [3] ZHUANG P, ZOU B, LI N Y, et al. Heavy metal contamination in soils and food crops around Dabaoshan Mine in Guangdong, China: Implication for human health[J]. *Environ Geochem Hlth*, 2009, 31(6): 707.
- [4] PENG J F, SONG Y H, YUAN P, et al. The remediation of heavy metals contaminated sediment[J]. *J Hazard Mater*, 2009, 161(2/3): 633.
- [5] 王烁. 我国农田土壤重金属污染修复技术、问题及对策的探讨[J]. *环境与发展*, 2019, 31(1): 57.
- [6] 张小胖, 罗贤冬. 农用地土壤有效态重金属污染修复技术研究思路及方案建议[J]. *世界有色金属*, 2018(13): 219.
- [7] 陈卫平, 杨阳, 谢天, 等. 中国农田土壤重金属污染防治挑战与对策[J]. *土壤学报*, 2018, 55(2): 261.
- [8] 吴劲楠, 龙健, 刘灵飞, 等. 某铅锌矿区农田重金属分布特征及其风险评价[J]. *中国环境科学*, 2018, 38(3): 1054.
- [9] 周艳, 陈楠, 邓绍坡, 等. 西南某铅锌矿区农田土壤重金属空间主成分分析及生态风险评价[J]. *环境科学*, 2018, 39(6): 382.
- [10] 张云霞, 宋波, 杨子杰, 等. 广西某铅锌矿影响区农田土壤重金属污染特征及修复策略[J]. *农业环境科学学报*, 2018, 37(2): 239.
- [11] 李志涛, 王夏晖, 何俊, 等. 四川省江安县某硫铁矿区周边农田土壤重金属来源解析及污染评价[J]. *农业环境科学学报*, 2019, 38(6): 1272.
- [12] 尹国庆, 江宏, 王强, 等. 安徽省典型区农用地土壤重金属污染成因及特征分析[J]. *农业环境科学学报*, 2018, 37(1): 96.

- [13] 王亮,符建伟,崔洁,等.郑州市郊区土壤重金属含量分布及成因初探[J].微量元素与健康研究,2010,27(4):34.
- [14] 余广学,张金震,王焯,等.郑州市土壤重金属污染状况和质量评价[J].岩矿测试,2015,34(3):340.
- [15] 高军侠,党宏斌,郑敏,等.郑州市郊农田土壤重金属污染评价[J].中国农学通报,2013,29(21):116.
- [16] 赵勇,李红娟,孙治强.郑州农区土壤重金属污染与蔬菜质量相关性探析[J].中国生态农业学报,2006,14(4):126.
- [17] 王峙.郑州市气候变化对农业生产的影响[J].现代农业科技,2015(20):218.
- [18] 杨磊.郑州市城郊菜地土壤重金属环境风险研究[D].郑州:郑州大学,2009.
- [19] 国家环境保护总局.土壤环境监测技术规范:HJ/T 166—2004[S].北京:中国环境科学出版社,2004.
- [20] 国家环境保护总局.土壤质量 铅、镉的测定 石墨炉原子吸收分光光度法:GB/T 17141—1997[S].北京:中国环境科学出版社,1997.
- [21] 国家环境保护总局.土壤质量 铜、锌的测定 火焰原子吸收分光光度法:GB/T 17138—1997[S].北京:中国环境科学出版社,1997.
- [22] 生态环境部.土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行):GB 15618—2018[S].北京:中国环境科学出版社,2018.
- [23] 徐冠君,张东梅,康淳,等.平顶山矿区周边农田土壤重金属污染特征及评价[J].环境与发展,2018,30(8):22.
- [24] 陆安祥,王纪华,潘瑜春,等.小尺度农田土壤中重金属的统计分析与时空分布研究[J].环境科学,2007,28(7):1578.
- [25] 高占啟,刘廷凤,刘献锋,等.南京江宁区土壤重金属污染及潜在生态风险评价[J].广州化工,2015,43(22):140.
- [26] 谢龙涛,潘剑君,白浩然,等.基于GIS的农田土壤重金属空间分布及污染评价—以南京市江宁区某乡镇为例[DB/OL].(2019-01-03)[2019-09-01].<http://www.cnki.com.cn/Article/CJFDTotal-TRXB20190102002.htm>.
- [27] 严露,林朝君,王欣,等.有机肥及复配硫酸盐对土壤-水稻系统砷镉有效性的调控[DB/OL].(2020-03-11)[2020-03-13].<https://kns.cnki.net/KCMS/detail/32.1119.P.20200311.1430.014.html>.
- [28] 赵满兴,刘慧,王静,等.减量复合肥配施生物有机肥对番茄土壤肥力及酶活性的影响[J].农学学报,2020,10(2):56.



引用格式:马云霞,申进朝,魏杰,等.豫北地区农村环境空气质量监测与评价[J].轻工学报,2020,35(2):59-65.

中图分类号:X823 文献标识码:A

DOI:10.12187/2020.02.008

文章编号:2096-1553(2020)02-0059-07

# 豫北地区农村环境空气质量监测与评价

## Monitoring and evaluation of rural environmental air quality in North He'nan Province

马云霞,申进朝,魏杰,刘丽娜,王振峰

MA Yunxia, SHEN Jinchao, WEI Jie, LIU Lina, WANG Zhenfeng

河南省环境监测中心 河南省环境监测技术重点实验室,河南 郑州 450004

He'nan Key Laboratory of Environmental Monitoring Technology, He'nan Environmental Monitoring Center, Zhengzhou 450004, China

### 关键词:

豫北地区;农村环境;  
空气质量;污染因子;  
PM<sub>10</sub>

### Key words:

North He'nan Province;  
rural environment;  
air quality;  
pollution factor; PM<sub>10</sub>

**摘要:**为了解豫北地区农村环境空气质量状况,选取豫北地区6个省辖市5种类型的54个村庄,对其2015~2018年间共1440 d的环境空气质量进行监测,并对主要污染因子(SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>和PM<sub>10</sub>)的监测数据进行分析.结果表明:豫北地区农村环境空气质量达标天数为1156 d,达标率为80.3%,主要超标污染因子为PM<sub>10</sub>和NO<sub>2</sub>;空气中SO<sub>2</sub>和NO<sub>2</sub>的质量浓度较低,PM<sub>10</sub>的质量浓度虽相对较高,但总体呈下降趋势;5种类型村庄环境空气质量不达标率由大到小依次为工业型>生态型>旅游型>种植型>养殖型;空气污染最严重的是第1季度,超标的污染因子主要是PM<sub>10</sub>;空气质量较好的是濮阳市,其次是鹤壁市和新乡市,较差的是焦作市、济源市、安阳市.可采取适当增加地区监测点位、对主要污染因子PM<sub>10</sub>进行源解析研究、积极发展在线监测等多种手段减轻该地区农村环境空气污染防治压力.

收稿日期:2019-08-30

基金项目:中国环境监测总站项目(2110105-5-2)

作者简介:马云霞(1986—),女,河南省新密市人,河南省环境监测中心助理工程师,硕士,主要研究方向为农村环境监测、环境污染评估与控制技术.

通信作者:申进朝(1977—),男,河南省郑州市人,河南省环境监测中心高级工程师,博士,主要研究方向为环境监测与质量控制技术.

**Abstract:** In order to understand the rural environment air quality of North He'nan Province, 54 villages of 5 types in 6 provinces and municipalities in North He'nan Province were selected to monitor the environment air quality for a total of 1,440 days from 2015 to 2018. The monitoring data of main pollution factors  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$  and  $\text{PM}_{10}$  was analyzed. The results showed that the number of days for the rural environment air quality to reach the standard in northern He'nan province was 1156 days, the rate of compliance was 80.3%, and the main factors that exceeded the standard were  $\text{PM}_{10}$  and  $\text{NO}_2$ . The mass concentrations of  $\text{SO}_2$  and  $\text{NO}_2$  in rural environment air were low; although the mass concentration of  $\text{PM}_{10}$  was relatively high, it generally showed a downward trend; the non-compliance rate of the environment air quality of the 5 types of villages in order from large to small was: industrial type > ecological type > tourism type > planting type > breeding type; the worst air pollution was in the first quarter, exceeding the standard, the main pollution factor was  $\text{PM}_{10}$ ; the better air quality was that of Puyang city, followed by Hebi city and Xinxiang city, and the worse were that of Jiaozuo city, Jiyuan city and Anyang city. Various means can be taken to reduce the pressure on the prevention and control of environmental air pollution in rural areas by appropriately increasing regional monitoring points, conducting source analysis research on major factor  $\text{PM}_{10}$  and actively developing online monitoring.

## 0 引言

我国于1980年代便建立了国家环境空气质量监测网络,此后城市环境空气质量监测与评价日益受到重视<sup>[1]</sup>.我国农村环境质量的系统性监测与评价工作于2009年开始<sup>[2]</sup>,多以个别村庄为研究对象,而区域性农村空气质量评价和分析不多<sup>[3-4]</sup>.环境保护部在2016年印发的《京津冀大气污染防治强化措施(2016—2017)》中确定,北京、天津等“2+26”城市为京津冀大气污染传输通道城市,其中包括河南省郑州市、开封市、安阳市、鹤壁市、新乡市、焦作市、濮阳市7个城市.安阳市、濮阳市、鹤壁市、新乡市、焦作市均位于河南省北部地区,习惯上称“豫北”,也是河南省大气污染防治攻坚战的重点地区.目前,谢志祥等<sup>[5]</sup>只对京津冀大气污染传输通道中的城市细颗粒物的污染现状与死亡效应进行了研究,但关于该传输通道上农村地区大气环境质量研究还鲜有报道,因此研究豫北地区农村环境空气质量意义重大.

河南省环境监测中心2015—2018年在河南省北部地区安阳、濮阳、鹤壁、新乡、焦作、济

源6个城市共选择54个村庄开展环境空气质量监测<sup>[6-7]</sup>,但对该地区空气质量现状和变化趋势未作深入研究.鉴于此,本研究拟依据《环境空气质量标准》(GB/T 3095—2012)<sup>[8]</sup>对豫北地区农村环境空气质量现状和变化趋势进行评价,通过分析主要的环境空气污染因子和来源,探讨豫北地区当前农村环境空气质量治理效果和存在的问题,以期为今后的区域内农村环境保护和污染治理提供参考.

## 1 监测点位、项目与方法

### 1.1 监测点位选取

从豫北地区6个省辖市中各选定一个县,在每个县域内各选取3个行政村.选取的监测村庄分为必测村庄(即每年都开展监测的定点村庄)和选测村庄(即动态村庄)两大类,选取1个必测村庄、2个选测村庄用于村庄环境质量年际间比较.本研究4年内共选择监测村庄54个,其中必测村庄6个,选测村庄48个.所选的村庄均兼顾人口数量、经济发展程度和环境污染程度,涵盖工业型、种植型、养殖型、旅游型、生态型5种村庄类型,在各村庄具有代表性的位置选取1个监测点位,点位分布详见图1.

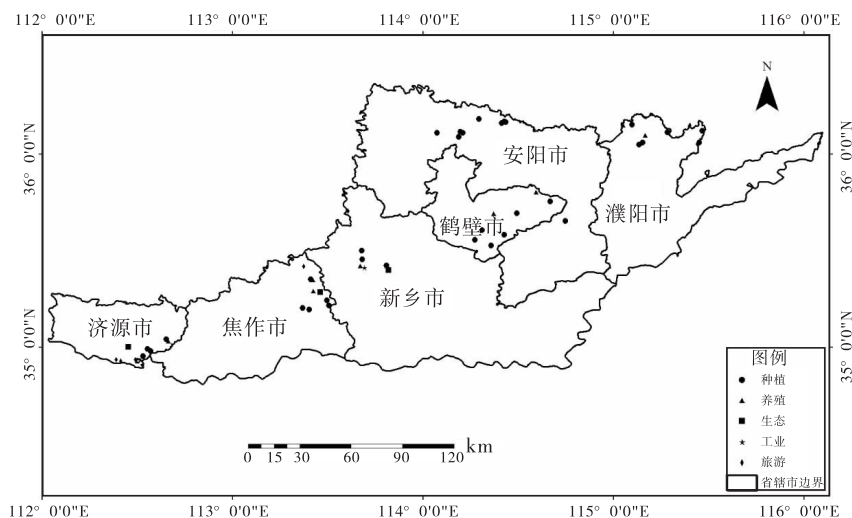


图1 豫北地区农村环境监测点位分布图

Fig. 1 Distribution of rural environment monitoring points in North He'nan Province

## 1.2 监测项目和方法

监测项目:SO<sub>2</sub>,NO<sub>2</sub>,可吸入颗粒物(PM<sub>10</sub>),其排出量均为日平均值。

监测频次:每季度监测1次,每次连续监测5 d。

监测方法:按《环境空气质量手工监测技术规范》(HJ/T 194—2005)<sup>[9]</sup>、《环境空气质量监测规范(试行)》<sup>[10]</sup>《环境空气和废气监测分析方法》<sup>[11]</sup>等相关技术规范进行监测,各监测项目每d至少有20 h的采样时间。

分析方法:根据《环境空气二氧化硫的测定甲醛吸收-副玫瑰苯胺分光光度法》(HJ 482—2009)<sup>[12]</sup>、《环境空气氮氧化物的测定盐酸萘乙二胺分光光度法》(HJ 479—2009)<sup>[13]</sup>、《环境空气PM<sub>10</sub>和PM<sub>2.5</sub>的测定重量法》(HJ 618—2011)<sup>[14]</sup>中的方法对所得数据进行分析。

## 1.3 评价标准和方法

执行《环境空气质量标准》(GB/T 3095—2012)<sup>[8]</sup>中的二级标准,标准值分别为:SO<sub>2</sub> 150 μg/m<sup>3</sup>,NO<sub>2</sub> 80 μg/m<sup>3</sup>,PM<sub>10</sub> 150 μg/m<sup>3</sup>。环境空气质量评价采用单因子评价法,分为达标、

不达标两级;空气质量指数级别按照《环境空气质量指数(AQI)技术规范(试行)》(HJ 633—2012)<sup>[15]</sup>进行评价,分为优良(一级和二级)和污染(三级—六级)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 监测点位环境空气质量总体情况

2015—2018年间,豫北地区6个省辖市54个村庄的环境空气质量有效监测天数为1440 d,达标天数为1156 d,达标率为80.3%,不达标率为19.7%;SO<sub>2</sub>质量浓度为4~274 μg/m<sup>3</sup>,NO<sub>2</sub>质量浓度为5~107 μg/m<sup>3</sup>,PM<sub>10</sub>质量浓度为14~504 μg/m<sup>3</sup>;主要超标污染因子为PM<sub>10</sub>和NO<sub>2</sub>,其中PM<sub>10</sub>的最大超标倍数为2.36倍,NO<sub>2</sub>的最大超标倍数为1.1倍。

从当年的监测数据看,2015年SO<sub>2</sub>,NO<sub>2</sub>和PM<sub>10</sub>3种污染因子均存在不达标现象,不达标率分别为1.1%,8.9%和16.9%;2016年SO<sub>2</sub>全部达标,NO<sub>2</sub>和PM<sub>10</sub>的不达标率分别为3.3%和17.5%;2017年SO<sub>2</sub>全部达标,NO<sub>2</sub>和PM<sub>10</sub>不达标率分别为2.2%和20.8%;2018年仅有PM<sub>10</sub>存在超标现象,不达标率为13.9%。

这说明随着近年来环保治理强度的加大,主要超标污染因子从 NO<sub>2</sub> 和 PM<sub>10</sub> 逐渐转到 PM<sub>10</sub>.

### 2.2 不同年际间空气质量分析

表 1 为各污染因子质量浓度监测结果统计表,图 2—图 4 分别为不同年际间 SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> 和 PM<sub>10</sub> 的质量浓度变化比较图.由表 1 可知,近年来所监测的豫北地区农村环境空气中 SO<sub>2</sub>,NO<sub>2</sub>

的质量浓度较低,PM<sub>10</sub> 的质量浓度相对较高.从图 2—图 4 可以看出,SO<sub>2</sub> 和 NO<sub>2</sub> 的质量浓度呈明显下降趋势,PM<sub>10</sub> 的质量浓度在 2017 年中的最大值明显比其他年份高,但其中位值比临近年份低,说明此污染因子的质量浓度总体上也呈下降趋势.

图 5 为各污染因子不达标率年度变化情况图.由图 5 可以看出,近 4 年来仅有 2015 年中的 5 d 出现了 SO<sub>2</sub> 超标,其他年份均无此现象;NO<sub>2</sub> 从 2015 年 8.9% 的不达标率到 2018 年全部达标,不达标率明显逐年降低.这与我国近年

表 1 各污染因子质量浓度监测结果统计表

Table 1 Statistics table of the mass concentration monitoring results of various

pollution factors		μg/m <sup>3</sup>					
年份	污染因子	最小值	最大值	平均值	Q <sub>1</sub>	Q <sub>2</sub>	Q <sub>3</sub>
2015 年	SO <sub>2</sub>	4	274	55.1	36.0	51.0	68.0
	NO <sub>2</sub>	7	107	41.9	24.1	35.5	52.0
	PM <sub>10</sub>	14	299	119.6	86.0	105.0	141.0
2016 年	SO <sub>2</sub>	4	147	32.4	16.0	37.0	49.3
	NO <sub>2</sub>	6	94	36.6	20.9	36.5	52.0
	PM <sub>10</sub>	14	400	119.4	66.0	115.5	138.0
2017 年	SO <sub>2</sub>	5	97	27.9	15.0	28.0	41.0
	NO <sub>2</sub>	5	86	34.4	21.0	34.0	46.3
	PM <sub>10</sub>	16	504	121.3	74.0	105.0	137.3
2018 年	SO <sub>2</sub>	5	88	22.6	17.0	25.0	37.0
	NO <sub>2</sub>	5	80	33.0	24.0	30.0	43.0
	PM <sub>10</sub>	31	378	112.5	84.8	108.5	128.0

注:Q<sub>1</sub> 指第一四分位数,Q<sub>2</sub> 指第二四分位数,Q<sub>3</sub> 指第三四分位数

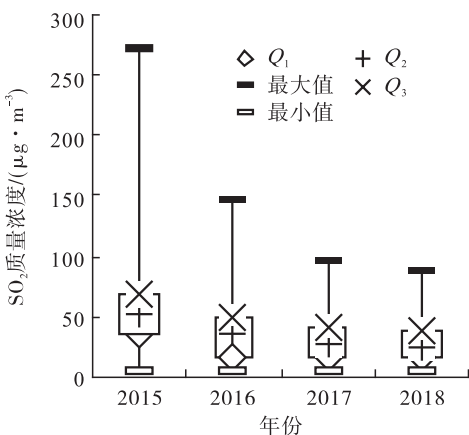


图 2 不同年际间 SO<sub>2</sub> 质量浓度变化比较图

Fig. 2 Comparison of SO<sub>2</sub> mass concentration between different years

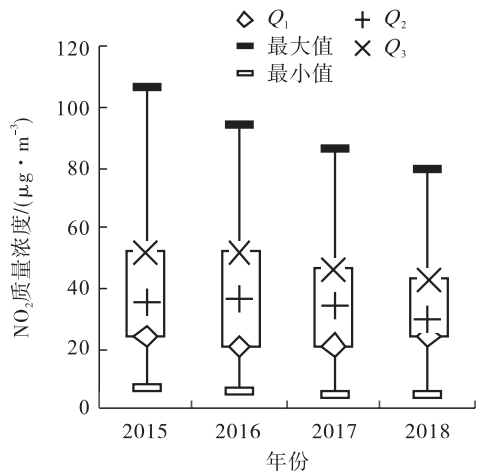


图 3 不同年际间 NO<sub>2</sub> 质量浓度变化比较图

Fig. 3 Comparison of NO<sub>2</sub> mass concentration between different years

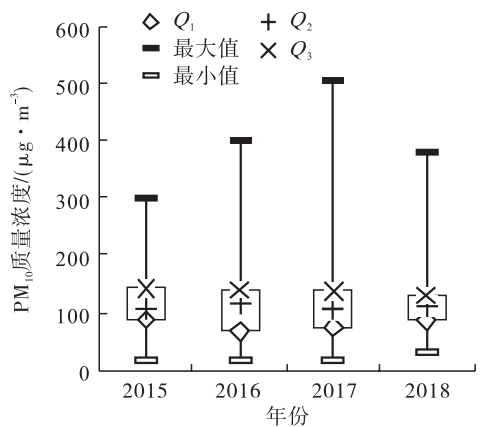


图 4 不同年际间 PM<sub>10</sub> 质量浓度变化比较图

Fig. 4 Comparison of PM<sub>10</sub> mass concentration between different years

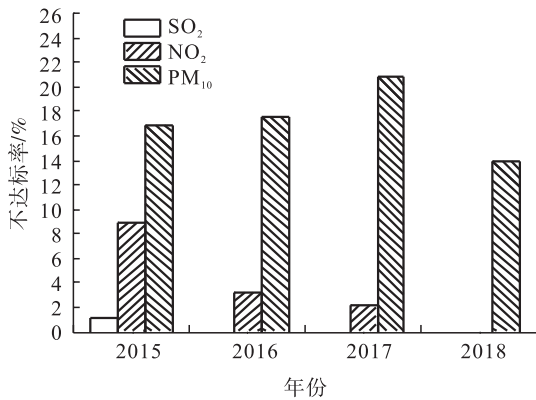


图5 各污染因子不达标率年度变化情况图

Fig. 5 The annual change of non-compliance rate of various pollution factors

来重视工业烟气脱硫脱硝治理有紧密关系,尤其是2015年省要求各县(市)完成集中供热供气覆盖区内2 t/h及以下燃煤锅炉清洁能源改造或拆除,2016年要求省辖市建成区全部完成10 t/h及以下燃煤锅炉清洁能源改造或拆除,对该地区空气中SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>质量浓度的降低有重要贡献。PM<sub>10</sub>的不达标率高,且波动性较大,虽然总体呈下降趋势,但治理效果仍不显著。这可能与该地区植被覆盖率低、雨量偏少、环境卫生条件差、地面扬尘严重等因素有关;另外,农村地区工业烟气除尘设备老旧,对TSP等颗粒物的去除率能够达标,但对于PM<sub>10</sub>等较细颗粒物的去除率不高,也会导致该地区空气中虽然SO<sub>2</sub>和NO<sub>x</sub>质量浓度下降,而PM<sub>10</sub>质量浓度却居高不下<sup>[16]</sup>。

### 2.3 不同类型村庄间空气质量分析

环境保护部(现生态环境部)于2014年发布《全国农村环境质量试点监测技术方案》,根据农村主要生产方式和主要污染来源,将村庄划分为生态型、种植型、养殖型、牧业型、工业型、旅游型和其他型。本研究监测了其中4种类型的村庄,分别为:生态型、种植型、养殖型、工业型和旅游型。表2为不同类型村庄污染的超标情况统计表。由表2可知,5种类型村庄环境空气质量监测结果不达标率由大到小依次为:工业

型>生态型>旅游型>种植型>养殖型。其中,工业型和种植型村庄环境空气的主要超标污染因子是PM<sub>10</sub>,其原因可能是由于工业企业烟气排放的可吸入颗粒物多和种植场地土壤扰动产生的扬尘量大;养殖型和旅游型村庄不达标率稍低,污染因子以PM<sub>10</sub>和NO<sub>2</sub>为主,养殖型超标村庄主要分布在焦作市修武县西板桥村、孟村,济源市新峡村和鹤壁市浚县前岗村,其中,新峡村周围虽然无大型企业,但距离二广高速仅百米左右,加之村民环保意识匮乏、养殖场内环保设施缺乏等,造成养殖场内产生的畜禽粪便经过微生物持续发酵后产生大量的氨氮、H<sub>2</sub>S等污染物;旅游型村庄由于流动人数大、交通负荷大和尾气排放的氮氧化物量较大,造成NO<sub>2</sub>超标;生态型村庄的不达标率较高,可能是由于豫北地区生态型村庄不多,另外焦作市修武县、济源市山区面积大,自然条件造成的环境空气容量小等因素使得村庄只要出现超标现象,不达标率就会相对较高。

### 2.4 不同季度间空气质量分析

图6为不同季度间污染天数对比图。由图6可以看出,4年内出现严重污染、重度污染、中度污染天气基本上都在第1季度,说明豫北地区农村环境空气在第1季度污染最重;从污染因子来看,第1季度超标的污染因子主要是PM<sub>10</sub>,这可能是冬季农村燃烧散煤取暖造成的,农村地区人口分散,多使用含灰分高的劣质煤,且无污染控制措施,煤的不完全燃烧排放大量的颗粒物易造成大气污染<sup>[17]</sup>,再加上该地区在第1季度寒冷少雨,大气稳定,污染物不易扩散,因而重污染天气通常出现在第1季度。第2季度大气污染程度次之,第3季度和第4季度污染程度最轻。总体来讲,这与我国北方地区的季节特点和生产生活活动规律有较大关系。

### 2.5 不同地市间空气质量分析

图7为不同地市间污染天数对比图。由图

7可以看出,豫北地区6市中仅有濮阳市的11个村庄环境空气质量全部达标,其他5市均出现超标现象,且超标天数差距较大,焦作市、济源市、安阳市出现超标天数较多,其次是鹤壁市和新乡市.这可能是因为焦作市、济源市、安阳市地区近几年产值的增长主要依靠化工、有色金属冶炼等重工企业,而这些高能耗产业的快速发展,增大了能源、资源的消耗量,且行业内大气污染物排放标准普遍较低,控制措施落后,造成大气污染较严重.

### 3 结论与建议

本文以SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>和PM<sub>10</sub>为监测对象,对2015—2018年豫北地区6个省辖市5种类型的54个村庄进行了为期1440d的环境空气质量监测,对监测数据进行了分析,得出如下结论:

豫北地区环境空气质量达标天数为1156d,达标率为80.3%,主要超标污染因子为PM<sub>10</sub>和NO<sub>2</sub>;随着环保治理强度的加大,环境空气质量呈现逐年变好的趋势,超标环境因子也逐渐从PM<sub>10</sub>和NO<sub>2</sub>转到PM<sub>10</sub>;不同类型村庄的环境空气质量不达标率由大到小依次为工业型>生态型>旅游型>种植型>养殖型;农村空气质量污染最严重的是第1季度,超标污染因子为PM<sub>10</sub>;农村环境空气质量较好的城市是濮阳市,监测期未出现超标现象,焦作市、济源市、安阳市环境空气污染较严重.

基于上述研究结果,笔者提出了如下建议.

1)根据各地区农村工业生产、生活变化情况,合理优化监测点位布局,适当增加地区监测点位,从而使监测结果对该地区的环境空气质量能有更精确的评价.

表2 不同类型村庄污染物超标情况统计表

Table 2 The statistical table of exceeding standards in different types of villages

村庄类型	监测天数/d	各污染物超标天数/d			总超标天数/d				不达标率/%
		SO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	PM <sub>10</sub>	轻度污染	中度污染	重度污染	严重污染	
工业型	140	2	2	38	27	11	4	2	30.0
种植型	740	2	14	138	103	32	9	0	19.5
养殖型	300	0	20	29	33	8	0	0	13.7
旅游型	200	0	12	32	33	8	0	0	20.5
生态型	60	0	4	12	16	0	0	0	26.7

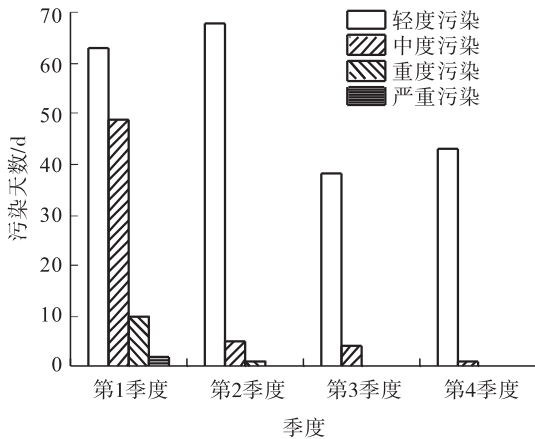


图6 不同季度间污染天数对比图

Fig. 6 Comparison of pollution days between different seasons

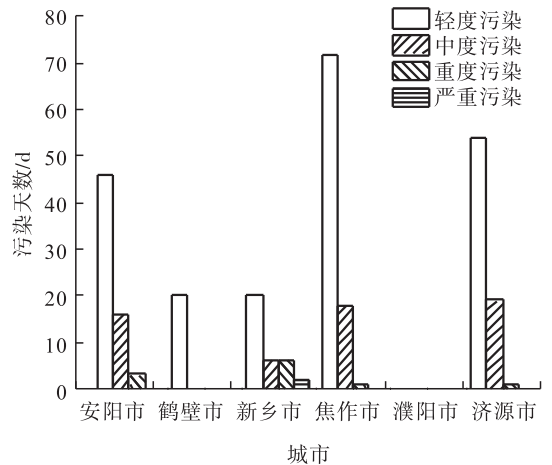


图7 不同地市间污染天数对比图

Fig. 7 Comparison of pollution days between different cities



2) 根据监测结果,针对主要污染因子 $PM_{10}$ ,组织科研团队对各地区的 $PM_{10}$ 来源进行调查、解析,在有条件的地区进一步将细颗粒物 $PM_{2.5}$ 纳入监测体系,出台地方性法规,对企业大气污染治理技术和设备进行升级改造,实现对细颗粒物的精准防治,改善区域环境空气质量。

3) 建立农村地区环境空气质量预报系统,积极发展在线监测,启动重污染天气应急响应,对重点行业实行差异化错峰生产、限产、停产等措施,媒体应像播报天气预报一样适时向公众发布空气质量情况,及时发布预警,倡导公众绿色出行和绿色生活,多方面减轻环境空气污染防治压力。

#### 参考文献:

- [1] 刘方,王瑞斌,李钢. 中国环境空气质量监测现状与发展[J]. 中国环境监测,2004,20(6):9.
- [2] 朱志胜,刘丽,王晓斐. 我国农村环境质量不容乐观[J]. 世界环境,2013(5):54.
- [3] 黎宁,蒋越华,秦旭芝,等. 广西农村环境空气质量状况分析[J]. 农业研究与应用,2015,159(4):57.
- [4] 李永亮,李健. 农村环境监测存在的问题及建议——以敖其村为例[J]. 中国环境管理干部学院学报,2014,24(5):51.
- [5] 谢志祥,秦耀辰,郑智成,等. 京津冀大气污染传输通道城市 $PM_{2.5}$ 污染的死亡效应评估[J]. 环境科学学报,2019,39(3):843.
- [6] 肖辰畅,吴文晖,邓荣,等. 农村环境空气质量监测与综合评价方法研究[J]. 农业环境与发展,2012,29(6):72.
- [7] 王海鹏,周旌,耿慧. 农村环境空气质量监测的质量保证与质量控制探讨[J]. 绿色科技,2016,12(6):174.
- [8] 环境保护部. 环境空气质量标准:GB/T 3095—2012[S]. 北京:中国环境科学出版社,2012.
- [9] 国家环境保护总局. 环境空气质量手工监测技术规范:HJ/T 194—2005[S]. 北京:中国环境科学出版社,2005.
- [10] 国家环境保护总局. 环境空气质量监测规范(试行)[S]. 北京:中国环境科学出版社,2007.
- [11] 国家环境保护总局. 环境空气和废气监测分析方法[M]. 4版. 北京:中国环境科学出版社,2003.
- [12] 环境保护部. 环境空气二氧化硫的测定甲醛吸收-副玫瑰苯胺分光光度法:HJ 482—2009[S]. 北京:中国环境科学出版社,2009.
- [13] 环境保护部. 环境空气氮氧化物的测定盐酸萘乙二胺分光光度法:HJ 479—2009[S]. 北京:中国环境科学出版社,2009.
- [14] 环境保护部. 环境空气 $PM_{10}$ 和 $PM_{2.5}$ 的测定重量法:HJ 618—2011[S]. 北京:中国环境科学出版社,2011.
- [15] 环境保护部. 环境空气质量指数(AQI)技术规定(试行):HJ 633—2012[S]. 北京:中国环境科学出版社,2012.
- [16] 陈冬林,吴康,曾稀. 燃煤锅炉烟气除尘技术的现状及进展[J]. 环境工程,2014,9:70.
- [17] 王玮. 北方农村地区大气环境治理存在的问题及对策[J]. 现代农业科技,2017,13:191.



引用格式:李石磊,李彦明,黄丹,等. 机械加工行业含乳化液废水处理工艺研究[J]. 轻工学报,2020,35(2):66-73.

中图分类号:X703.1 文献标识码:A

DOI:10.12187/2020.02.009

文章编号:2096-1553(2020)02-0066-08

# 机械加工行业含乳化液废水处理工艺研究

## Study on the treatment technology of emulsion wastewater in machining industry

李石磊<sup>1</sup>,李彦明<sup>2</sup>,黄丹<sup>3</sup>,马永鹏<sup>4</sup>

LI Shilei<sup>1</sup>, LI Yanming<sup>2</sup>, HUANG Dan<sup>3</sup>, MA Yongpeng<sup>4</sup>

1. 中持水务股份有限公司,北京 100192;
2. 河南博净环保科技有限公司,河南 郑州 450001;
3. 南通博奥环保科技有限公司,江苏 南通 226000;
4. 郑州轻工业大学 材料与化学工程学院/环境污染治理与生态修复河南省协同创新中心,河南 郑州 450001

1. CSD Water Service Co., Ltd., Beijing 100192, China;

2. He'nan Bojing Environmental Protection Technology Co., Ltd., Zhengzhou 450001, China;

3. Nantong Boao Environmental Protection Technology Co., Ltd., Nantong 226000, China;

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

### 关键词:

含乳化液废水;  
芬顿氧化反应;  
破乳;紫外光

### Key words:

emulsion wastewater;  
Fenton oxidation  
reaction;  
demulsification;  
ultraviolet light

**摘要:**以某煤炭机械加工厂的含乳化液废水为研究对象,采用混凝沉淀破乳-芬顿氧化-紫外光照射相组合的工艺进行废水处理,考察3个分工艺主要因素对废水中污染物去除效果的影响。结果表明:在混凝沉淀破乳实验中分别加入质量分数为0.5%的PAC和质量分数为0.05%的PAM时,对含乳化液废水的破乳效果较好;适宜的芬顿氧化反应条件为芬顿试剂的配比 $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{FeSO}_4) = 8 : 1$ ,0.815 mol/L的 $\text{FeSO}_4$ 投加量8 mL,质量分数为30%的 $\text{H}_2\text{O}_2$ 投加量7.41 mL,废水初始pH值2~3;紫外光照射与芬顿试剂协同作用时,能有效提高含乳化液废水中污染物的去除率,反应进行0.5 h即可使废水中COD和 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的质量浓度分别降低至 $2.67 \times 10^{-4}$  g/L和 $1.30 \times 10^{-5}$  g/L,满足企业排放要求。

收稿日期:2020-02-16

基金项目:河南省高校重点科研项目(20A610011)

作者简介:李石磊(1983—),男,河南省原阳县人,中持水务股份有限公司工程师,主要研究方向为污水处理技术与工程应用。

通信作者:马永鹏(1984—),男,河南省新密市人,郑州轻工业大学副教授,博士,主要研究方向为环境污染控制理论与技术。

**Abstract:** Taking the emulsion wastewater in a coal machinery processing plant as the research object, the coagulation sedimentation demulsification-Fenton oxidation-ultraviolet light irradiation combined process was used to treat the emulsion wastewater, and the effects of the main factors of the three process on the removal of pollutants were investigated. The results showed that the demulsification effect of emulsion wastewater was better when PAC with a mass fraction of 0.5% and PAM with a mass fraction of 0.05% were added in the coagulation sedimentation demulsification experiment; the more suitable Fenton oxidation reaction condition were Fenton reagent ratio  $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{FeSO}_4) = 8 : 1$ ,  $0.815 \text{ mol/L FeSO}_4$  dosing amount 8 mL, 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  dosing amount 7.41 mL, initial pH of wastewater was 2~3; When ultraviolet light irradiation worked in synergy with Fenton's reagent, it could effectively improve the removal rate of pollutants in emulsion wastewater. If the reaction was carried out for 0.5 h, the mass concentration of COD and  $\text{NH}_4^+ \text{-N}$  in the wastewater could be reduced to  $2.67 \times 10^{-4} \text{ g/L}$  and  $1.30 \times 10^{-5} \text{ g/L}$ , respectively, meeting the emission requirements of enterprises.

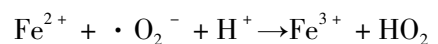
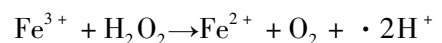
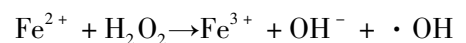
## 0 引言

乳化液具有良好的冷却性和润滑性,被广泛应用在车制、锯断、钻孔、磨制等机械加工过程中.近年来,随着机械加工技术的不断发展,乳化液在机械加工行业中的使用量逐年增大.然而,乳化液容易变质,使用周期相对较短,使用一段时间后就需要排放,这导致含乳化液的废水排放量越来越大<sup>[1-3]</sup>.含乳化液的废水中有很多难以生物降解的基础油、脂肪酸、表面活性剂、辅助表面活性剂、防腐剂、抑菌剂和各种添加剂,若直接排入自然水体,会在水体表层形成水膜,阻止  $\text{O}_2$  溶入水体,从而导致水体缺  $\text{O}_2$ ,生物死亡,随之产生的恶臭则会严重污染环境,危害人体健康<sup>[4-6]</sup>.因此,必须将含乳化液废水进行处理,达标后才能排放.

目前,常用的含乳化液废水处理方法有物理吸附法、混凝法、膜分离法、生物法、高级氧化法等<sup>[7-11]</sup>.李松等<sup>[12]</sup>发现中孔吸附剂对油水分离效果较好,具有操作简便、设备占地小、出水水质好等特点,但也存在油水分离效率低、吸附剂再生困难、易形成二次危废等问题.张谨等<sup>[13]</sup>采用混凝-超滤膜法研究了乳化油水的分离,筛选出的  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$  能有效混凝乳化油,但混凝后形成的大量絮体对超滤

膜的运行寿命有较大影响.王震等<sup>[14]</sup>利用超滤膜在高浓度含油废水、难降解废水中实现了油水分离.该法具有出水水质好、超滤膜可直接回收再利用、占地面积小、污泥生成量低等优点,但污染严重、膜组件的使用寿命短,是限制其被广泛应用的主要问题.李荣强等<sup>[15]</sup>发现生物法虽具有处理水量大、运行费用低等优点,但通常要求废水中的生化需氧量(BOD)与化学需要量(COD)之比大于0.3,而机械加工行业含乳化液废水中的BOD值很低,COD值相对较高,两者相差十至几十倍,使得微生物生长极为困难,故含乳化液废水不宜直接采用微生物法处理.A. Carlos等<sup>[16]</sup>采用高级氧化法处理橄榄油厂含油废水,矿物油的去除率大于99%.

芬顿氧化法的高级氧化法中最常见的一种,溶解的亚铁盐和  $\text{H}_2\text{O}_2$  的组合体系称为芬顿试剂,其主要的氧化原理是利用亚铁盐为催化剂,在一定条件下氧化分解  $\text{H}_2\text{O}_2$  产生  $\cdot\text{OH}$ ,  $\cdot\text{OH}$ 再将有机污染物氧化分解,其反应方程式<sup>[17]</sup>为



芬顿处理工艺经常被用于有毒、有害或难以实现生物降解的工业污水处理中,但针对不

同性质的工业废水,所需芬顿试剂的配比不同,对污染物的去除效果差异也较大.有研究表明,紫外光照射可增强芬顿试剂的氧化能力,这将有助于废水中污染物的去除<sup>[18-19]</sup>.基于此,本研究拟以某煤炭机械加工厂的含乳化液废水为研究对象,采用混凝沉淀破乳-芬顿氧化-紫外光照射相组合的工艺对该废水进行处理,考察3个分工艺主要因素对废水中污染物去除效果的影响,以期寻找一种高效、低耗的处理工艺,为相关行业的含乳化液废水处理提供参考与借鉴.

## 1 材料与方 法

### 1.1 材料、试剂与仪器

含乳化液废水水样:河南省郑州市某煤炭机械厂加工车间排出之废水,废水中COD质量浓度为6200 mg/L,  $\text{NH}_4^+$ -N质量浓度为65 mg/L.

主要试剂:  $\text{H}_2\text{O}_2$  (质量分数30%),  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (分析纯), 聚合氯化铝(PAC,工业级), 聚丙烯酰胺(PAM,工业级),  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  (分析纯),  $\text{HgSO}_4$  (分析纯), 重铬酸钾( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,分析纯), 浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (质量分数98%), 浓 HCl (质量分数36%), NaOH (分析纯),  $\text{CaCl}_2$  (分析纯), 有机破乳剂 (THgA-4,商业级). 以上试剂均购于国药集团化学试剂有限公司.

主要仪器:HJ-6型多头磁力加热搅拌器,江苏科析仪器有限公司产;AL204型电子分析天平,上海精密仪器有限公司产;TU-1810型紫外可见分光光度计,北京普析通用仪器有限责任公司产;WTW便携式多电极测定仪,上海京灿精密机械有限公司产;加药与反应实验装置,中持水务股份有限公司自制.

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 破乳实验

采用加热、酸析、盐析、混凝沉淀、投加有机

破乳剂等方法,考察含乳化液废水的破乳效果,确定适宜的破乳工艺和药剂投加量.

加热破乳实验:将2组含乳化液废水置于2个恒温水浴锅中分别加热至60℃和80℃,维持60 min,观察含乳化液废水的破乳现象.

酸析破乳实验:向3组含乳化液废水中分别加入一定量质量分数为5% (若无特指,本文中的百分数均指质量分数)的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液,将它们的pH值分别调至5,3和1,搅拌反应30 min,观察含乳化液废水的破乳现象.

盐析破乳实验:向3组含乳化液废水中分别投加0.5%,1%和3%的破乳剂  $\text{CaCl}_2$ ,搅拌反应30 min,观察含乳化液废水的破乳现象.

混凝沉淀破乳实验:向5组含乳化液废水中分别加入0.1%,0.3%,0.5%,0.7%和1%的PAC,将它们的pH值调至8,搅拌反应10 min,继续加入一定量的PAM,使含乳化液废水中先生成沉淀再变至澄清,记录PAM的投加量,测定废水中COD和  $\text{NH}_4^+$ -N的质量浓度并计算其去除率.

有机破乳剂破乳实验:将一定量的商用破乳剂THgA-4加入到含乳化液废水中,加热至60℃反应30 min,观察含乳化液废水的破乳效果.

#### 1.2.2 芬顿氧化反应条件的确定

##### 1.2.2.1 芬顿试剂配比的确定

固定  $\text{FeSO}_4$  的用量,考察  $\text{FeSO}_4$  与  $\text{H}_2\text{O}_2$  在不同配比条件下,芬顿试剂对含乳化液废水的处理效果.分别移取100 mL破乳后分离出的清液,置于6个烧杯中,向烧杯中分别投加8 mL 0.815 mol/L的  $\text{FeSO}_4$ ,搅拌均匀后,再分别加入0.93 mL, 1.85 mL, 5.56 mL, 7.41 mL, 11.11 mL, 13.89 mL 30%的  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,即控制投加的芬顿试剂中  $\text{H}_2\text{O}_2$  与  $\text{FeSO}_4$  的物质的量之比分别为1:1,2:1,6:1,8:1,12:1,15:1.以60 r/min的转速进行搅拌,反应30 min后,分别取样

测定 COD 和  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  的质量浓度.

**1.2.2.2 芬顿试剂投加量的确定** 固定芬顿试剂中  $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{FeSO}_4) = 8 : 1$ , 考察芬顿试剂投加量对含乳化液废水污染物的去除效果. 分别移取 100 mL 破乳后分离出的清液, 置于 5 个烧杯中, 依次向 5 组含乳化液废水中投加 2 mL, 4 mL, 8 mL, 12 mL, 16 mL 0.815 mol/L 的  $\text{FeSO}_4$ , 再依次加入 1.85 mL, 3.70 mL, 7.41 mL, 11.11 mL, 14.82 mL 30% 的  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 分别记为 1<sup>#</sup>, 2<sup>#</sup>, 3<sup>#</sup>, 4<sup>#</sup>, 5<sup>#</sup>. 以 60 r/min 的转速进行搅拌, 反应 30 min 后, 分别取样测定 COD 和  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  的质量浓度.

### 1.2.3 含乳化液废水初始 pH 值的确定

含乳化液废水的 pH 值是芬顿试剂发挥作用的重要影响因素之一. 通过调节含乳化液废水的 pH 值考察其对芬顿试剂去除污染物效果的影响. 首先, 分别移取 100 mL 破乳后分离出的清液, 置于 6 个烧杯中, 用 10% 的 HCl 依次将 6 组含乳化液废水的 pH 值调至 1, 2, 3, 4, 5 和 6; 然后, 分别向 6 组含乳化液废水中加入 8 mL 0.815 mol/L 的  $\text{FeSO}_4$  和 7.41 mL 30% 的  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; 以 60 r/min 的转速进行搅拌, 反应 30 min 后, 分别取样测定 COD 和  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  的质量浓度.

### 1.2.4 紫外光照射实验

通过采用紫外光照射和改变紫外光的照射方式, 考察紫外光对芬顿试剂去除污染物效果的影响. 首先, 分别移取 100 mL 破乳后分离出的清液, 置于 4 个烧杯中, 将清液的 pH 值调至 3. 然后, 分别向烧杯中依次加入 8 mL 0.815 mol/L 的  $\text{FeSO}_4$  和 7.41 mL 30% 的  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 向第 1 个和第 2 个烧杯中加入芬顿试剂的同时, 使用紫外光分别照射 0.5 h 和 1 h, 记为 1<sup>#</sup>, 2<sup>#</sup>; 第 3 个和第 4 个烧杯作为对照组, 加入芬顿试剂反应 30 min 后, 再使用紫外光分别照射 0.5 h 和 1 h, 记为 3<sup>#</sup>, 4<sup>#</sup>. 结束后, 分别取

样测定 COD 和  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  的质量浓度.

## 1.3 测试与分析方法

参照《水质 化学需氧量的测定 重铬酸钾法》(GB 11914—89)<sup>[20]</sup> 测定 COD 质量浓度; 参照《水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法》(HJ 535—2009)<sup>[21]</sup> 测定  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  质量浓度; 使用多电极测定仪测定废水的 pH 值.

COD 去除率为

$$\eta_{\text{COD}} = \frac{[\text{COD}]_{\text{进水}} - [\text{COD}]_{\text{出水}}}{[\text{COD}]_{\text{进水}}} \times 100\%$$

其中,  $[\text{COD}]$  代表 COD 的质量浓度/( $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

$\text{NH}_4^+ - \text{N}$  去除率为

$$\eta_{\text{NH}_4^+ - \text{N}} = \frac{[\text{NH}_4^+ - \text{N}]_{\text{进水}} - [\text{NH}_4^+ - \text{N}]_{\text{出水}}}{[\text{NH}_4^+ - \text{N}]_{\text{进水}}} \times 100\%$$

其中,  $[\text{NH}_4^+ - \text{N}]$  代表  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  的质量浓度/( $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

## 2 结果与讨论

### 2.1 破乳实验结果分析

从破乳实验过程可知: 采用加热法处理含乳化液废水后, 废水呈现浑浊状态, 但并无絮体和分层现象; 在酸析破乳实验中, 随着  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液的加入, 废水中没有出现明显絮体, 也未见明显分层; 在盐析破乳实验中, 将  $\text{CaCl}_2$  加入含乳化液废水中, 搅拌后废水呈白色浑浊状但无分层, 随着  $\text{CaCl}_2$  的不断加入, 废水中出现了沉淀, 这是加入的  $\text{CaCl}_2$  过多不能溶解导致的; 在混凝沉淀破乳实验中, 废水中出现了大量的絮体并下沉, 上层废水变清; 在有机破乳剂破乳实验中, 经加热出现较明显的分层, 上层为白色乳化态油, 下层为较澄清的废水, 但有机破乳剂溶解后使废水中的 COD 质量浓度从 6200 mg/L 升高到 200 000 mg/L 以上,  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  质量浓度增加不显著, 这是由于有机破乳剂溶解后形成了新的 COD. 对比以上几种方法, 混凝沉淀破乳实验的破乳效果较好.

为了确定混凝沉淀破乳实验 PAC 的适宜用量,结合前期实验结果,固定 PAM 的质量分数为 0.05%,将不同质量分数的 PAC 加入到含乳化液废水中,对废水中污染物的去除效果如图 1 所示.由图 1 可知,破乳后的废水虽然澄清,但 COD 和  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  的去除率并不高,这可能是由于 PAC 的混凝作用使乳化油滴凝聚,而 PAM 使小絮体形成大絮体,废水中剩余更为细小的油分子.当加入的 PAC 质量分数超过 0.5% 时,COD 和  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  的去除率变化不大,但会因为加入的混凝剂和沉淀剂过量而产生更多的沉淀物,增加后续固体废弃物处理成本.因此,该废水破乳时以投加 PAC 质量分数为 0.5%,PAM 质量分数为 0.05% 较适宜.

## 2.2 芬顿氧化反应主要因素对含乳化液废水的处理效果分析

### 2.2.1 芬顿试剂比对含乳化液废水处理效果的影响

图 2 为不同芬顿试剂比对含乳化液废水污染物去除率的影响.由图 2 可以看出,当  $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{FeSO}_4) = 1 : 1$  时,废水中 COD 和  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  的去除率分别为 47.8% 和 5.2%;随着  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量的逐渐增加,废水中 COD 和  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$

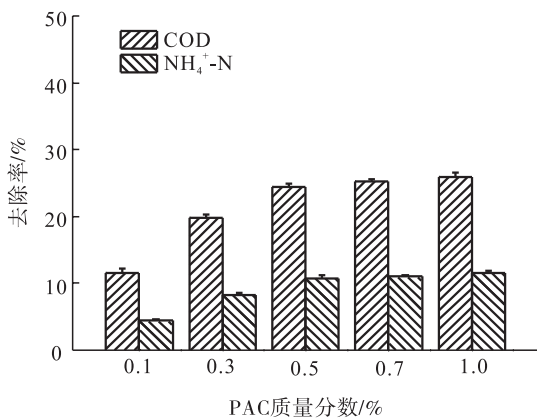


图 1 不同 PAC 质量分数对含乳化液废水中污染物的去除效果

Fig. 1 Removal effect of pollutants in emulsion wastewater with different PAC mass fraction

的去除率迅速升高,这是由于  $\text{FeSO}_4$  作为催化剂时, $\text{H}_2\text{O}_2$  用量越高,产生的  $\cdot\text{OH}$  越多,对 COD 和  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  的氧化性越强.当  $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{FeSO}_4) = 8 : 1$  时,废水中 COD 和  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  的去除率分别达 91.1% 和 51.7%;继续升高二者物质的量之比,废水中两种污染物的去除率升高趋势变缓,这可能是由于废水中残留的 COD 含有难以氧化降解的物质,芬顿试剂用量过高对难降解物质的去除效果也不佳.因此,为同时保证污染物的去除率和废水处理的经济性,该废水处理所用芬顿试剂的配比以  $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{FeSO}_4) = 8 : 1$  较适宜.

### 2.2.2 芬顿试剂投加量对含乳化液废水处理效果的影响

图 3 为芬顿试剂投加量对含乳化液废水中污染物去除率的影响.由图 3 可以看出,随着芬顿试剂投加量的增加,前 3 组废水中 COD 和  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  的去除率分别迅速增至 91.1% 和 51.7%;继续增加芬顿试剂的投加量,第 4 组和第 5 组废水中 COD 和  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  的去除率增加不明显.因此,确定该废水处理所用芬顿试剂的适宜投加量为第 3 组,即 8 mL 0.815 mol/L 的  $\text{FeSO}_4$  (在废水中的质量浓度为 18.12 g/L) 和 7.41 mL 30%

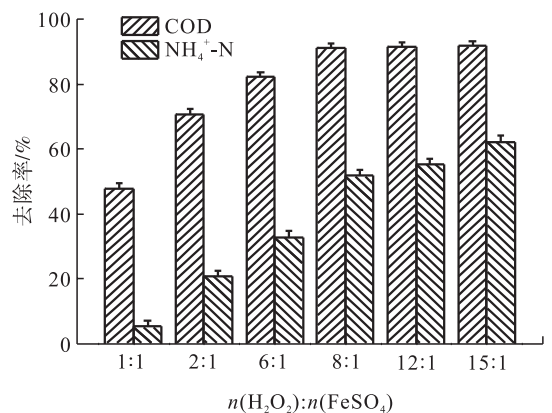


图 2 不同芬顿试剂比对含乳化液废水中污染物去除率的影响

Fig. 2 Effects of different Fenton reagent ratios on the removal rate of pollutants in emulsion wastewater

的  $H_2O_2$  (在废水中的质量浓度为  $2.22\text{ g/L}$ ).

### 2.2.3 含乳化液废水初始 pH 值对处理效果的影响

图 4 为含乳化液废水初始 pH 值对污染物去除率的影响. 由图 4 可以看出,在较低 pH 值条件下,芬顿试剂对 COD 和  $NH_4^+-N$  的去除率更高,这可能是由于低 pH 值废水中存在的大量  $H^+$  能使  $H_2O_2$  与  $Fe^{2+}$  稳定存在;而在较高 pH 值条件下, $H_2O_2$  不稳定,易分解为  $H_2O$  和  $O_2$ ,减少了  $\cdot OH$  的生成<sup>[22]</sup>. 当废水的  $pH < 3$  时,

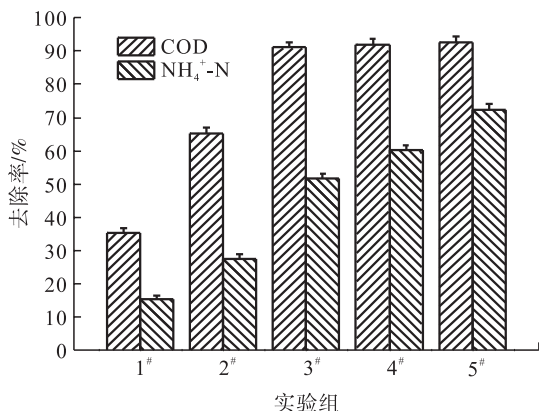


图 3 芬顿试剂投加量对含乳化液废水中污染物去除率的影响

Fig. 3 Effect of Fenton reagent dosage on removal rate of pollutants in emulsion wastewater

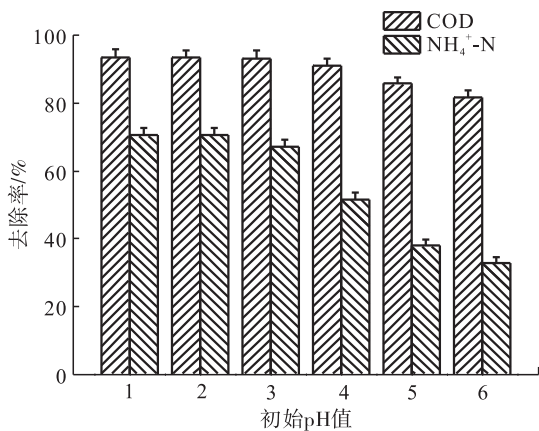


图 4 含乳化液废水初始 pH 值对污染物去除率的影响

Fig. 4 Effect of initial pH value on removal rate of pollutants in emulsion wastewater

COD 和  $NH_4^+-N$  的去除率分别高于 93% 和 65%, 达到较理想的效果; 当 pH 值继续降低到 2 以下, 两种污染物的去除率基本不变. 因此, 确定该废水适宜的初始 pH 值为 2~3.

### 2.3 紫外光照射的处理效果分析

图 5 为紫外光照射对含乳化液废水中污染物去除率的影响. 由图 5 可以看出, 在同时投加芬顿试剂和紫外光照射 0.5 h 的条件下, 废水中 COD 和  $NH_4^+-N$  的去除率分别为 94.3% 和 77.6%, 高于无紫外光照射时的 93.2% 和 67.2%, 说明在紫外光的协同作用下, 芬顿试剂能产生更理想的效果, 尤其对  $NH_4^+-N$  的去除效果更明显. 这可能是由于紫外光的照射不仅有利于  $H_2O_2$  产生  $\cdot OH$ , 也能促进  $Fe^{3+}$  对体系的催化作用, 且反应产生的  $O_2$  还可以促进  $Fe^{2+}$  的生成, 使芬顿链式反应进行得更彻底, 更有利于污染物的去除. 当延长紫外光照射时间为 1 h 时, COD 和  $NH_4^+-N$  的去除率变化不大; 当芬顿试剂反应 30 min 后再用紫外光照射 0.5 h, 废水中 COD 和  $NH_4^+-N$  的去除率分别为 93.5% 和 72.4%, 与无紫外光照射相比, COD 去除率变化不大,  $NH_4^+-N$  去除率有所升高, 这说明芬顿试剂反应完全后, 紫外光已不能再激发芬顿

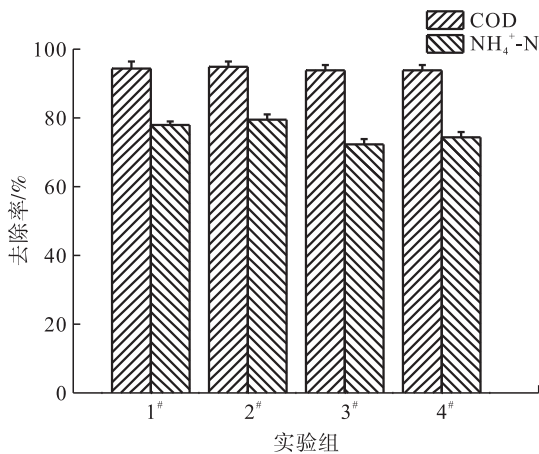


图 5 紫外光照射对含乳化液废水中污染物去除率的影响

Fig. 5 Effect of ultraviolet light irradiation on the removal rate of pollutants in emulsion wastewater

试剂产生更多的·OH去氧化难降解的COD,而紫外光对直接氧化去除 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 有一定的效果.因此,可确定紫外光照射和芬顿反应同时进行0.5 h为适宜的反应条件,可使该废水中COD与 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的去除率分别达95.7%和80.0%,使废水中的COD和 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 分别降低至 $2.67 \times 10^{-4}$  g/L和 $1.30 \times 10^{-5}$  g/L,满足企业排放要求(COD质量浓度 $\leq 5 \times 10^{-4}$  g/L, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 质量浓度 $\leq 2.5 \times 10^{-5}$  g/L)<sup>[23]</sup>.

### 3 结论

本文针对含乳化液废水存在油水不易分离、COD质量浓度高、可生化性差等特点,提出了一种混凝沉淀破乳-芬顿氧化-紫外光照射组合废水处理工艺,并利用该工艺对某煤炭机械加工厂的含乳化液废水进行处理,考察了3个分工艺的主要因素对废水中污染物去除效果的影响,得到如下结论.

1) PAC与PAM结合使用,能够实现含乳化液废水的有效破乳,当二者的质量分数分别为0.5%和0.05%时,对废水中COD和 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的去除率分别为24.4%和10.8%.

2) 芬顿氧化反应能够降解绝大部分的污染物,当 $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{FeSO}_4) = 8 : 1$ ,0.815 mol/L的 $\text{FeSO}_4$ 投加量8 mL,30%的 $\text{H}_2\text{O}_2$ 投加量7.41 mL,废水初始pH值为2~3时,芬顿反应效果最好.

3) 当紫外光与芬顿试剂协同作用时,能有效提高废水中污染物的去除率,反应进行0.5 h即可使废水中COD和 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的去除率分别达95.7%和80.0%,质量浓度分别降低至 $2.67 \times 10^{-4}$  g/L和 $1.30 \times 10^{-5}$  g/L,满足企业排放要求.

本文提出的混凝沉淀破乳-芬顿氧化-紫外光照射的组合工艺可达到较好的破乳效果,芬顿试剂与紫外光的协同作用可进一步提高含

乳化液废水中污染物的去除率,出水的水质可满足机械加工行业含乳化液废水的排放要求.随着废水排放要求的不断提高,可通过改变光频、光强或超声波等进一步研究其对芬顿试剂氧化能力的提升作用.

### 参考文献:

- [1] 费洪剑,许芝,费庆志,等.装备制造乳化液净化修复过程参数研究[J].水污染及处理,2018,6(2):95.
- [2] 段云霞,石岩,乔楠.焊条废乳化液治理的工艺研究及设计[J].工业水处理,2020,40(2):96.
- [3] 杨武,郭琳,陈明.高浓度乳化液废水破乳的试验研究[J].工业用水与废水,2018,49(3):27.
- [4] 王贝贝,张晓文,彭莹,等.破乳-混凝预处理荧光渗透乳化油废水的研究[J].工业水处理,2018,38(6):61.
- [5] 崔莉.乳化液废水处理方案及运行模式研究[J].环境与发展,2018,30(9):57.
- [6] 江代胜.乳化废液处理新工艺及其应用[J].化学工程与装备,2019(2):274.
- [7] 侯士兵,玄雪梅,贾金平,等.含油废水处理技术的研究与应用现状[J].上海化工,2003(9):11.
- [8] 李正要,汪莉,宋存义,等.乳化液废水处理方法[J].北京科技大学学报,2003,25(3):203.
- [9] 刘国强.膜技术处理含油废水的研究[J].膜科学与技术,2007,27(1):68.
- [10] 龙冬清,景正栋,何田妹.隔油破乳Fenton氧化混凝工艺处理高浓度乳化液废水[J].江西理工大学学报,2014,35(6):18.
- [11] 李春程.微电解-Fenton法处理含油废乳化液[J].环境工程,2008,26(3):51.
- [12] 李松,郑青榕,冯玉龙.制备工艺对活性炭吸附船舶含油污水容量的影响[J].船舶工程,



- 2016,38(2):56.
- [13] 张谨,李俊俊,纪晓声,等. 利用混凝-超滤膜法研究乳化油水的分离过程[J]. 高校化学工程学报,2017,31(2):449.
- [14] 王震,吴晨炜,王昭玉,等. 超滤法在含乳化油废水处理中的应用研究[J]. 四川化工,2018,21(5):46.
- [15] 李荣强,孙威,王凯,等. 生化去除南阳油田污水 COD 的研究[J]. 化学与生物工程,2014,31(12):63.
- [16] CARLOS A, TEIXEIRAA S C, GUARDANIA R, et al. Degradation of an aminosilicone polymer in a water emulsion by the Fenton and the photochemically enhanced Fenton reactions [J]. Chemical Engineering and Processing, 2005, 44: 923.
- [17] 吕来,胡春. 多相芬顿催化水处理技术与原理[J]. 化学进展,2017,29(9):981.
- [18] 王春敏,张捷. 类 Fenton 试剂及其在废水处理中的应用[J]. 山西化工,2006,26(2):40.
- [19] 马双忱,马京香,赵毅,等. 紫外/过氧化氢法同时脱硫脱硝的研究[J]. 热能动力工程,2009,24(6):792.
- [20] 国家环境保护总局. 水质 化学需氧量的测定 重铬酸钾法:GB 11914—89[S]. 北京:中国环境科学出版社,1989.
- [21] 环境保护部. 水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法:HJ 535—2009[S]. 北京:中国环境科学出版社,2009.
- [22] 陈新才,潘辉环,吴勇民,等. 芬顿-混凝法去除印染废水中的苯胺类化合物[J]. 环境科学与技术,2015,38(5):144.
- [23] 国家环境保护总局. 污水综合排放标准:GB 8978—1996[S]. 北京:中国环境科学出版社,1996.



引用格式:朱颢东,李雯琦. 基于语义规则和表情加权的中文微博情感分析方法[J]. 轻工学报,2020,35(2):74-82.

中图分类号:TP301 文献标识码:A

DOI:10.12187/2020.02.010

文章编号:2096-1553(2020)02-0074-09

# 基于语义规则和表情加权的 中文微博情感分析方法

## Chinese micro-blog emotional analysis method based on semantic rules and expression weighting

朱颢东,李雯琦

ZHU Haodong, LI Wenqi

郑州轻工业大学 计算机与通信工程学院 河南 郑州 450001

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

### 关键词:

微博情感;表情符;  
情感词;语义规则

### Key words:

micro-blog emotion;  
emoticon; emotional  
word; semantic rules

**摘要:**针对目前中文微博情感分析方法考虑因素不全面,从而导致情感分析结果欠佳的问题,提出一种基于语义规则和表情加权的中文微博情感分析方法。该方法在使用传统情感词典分析中文微博情感倾向的基础上,在普通情感词典中融入否定词、程度副词和网络新词,根据中文微博文本独有的语言特点和句式特点,采用从词语到分句再到复句的方式对整个中文微博进行情感分析,进而使用表情加权和语义规则进行权值求和,以确定情感倾向。实验结果表明,较另外3种中文微博情感分析方法,该方法效果更显著,其平均准确率为78.4%,平均查全率为75.2%,平均F值为76.7%。

收稿日期:2019-10-08

基金项目:河南省高等学校重点科研项目(19A520009)

作者简介:朱颢东(1980—),男,河南省虞城县人,郑州轻工业大学副教授,博士,主要研究方向为智能信息处理与智能计算。

**Abstract:** Aiming at the problem that the current Chinese micro-blog emotional analysis methods were not comprehensive, which led to poor sentiment analysis results, a Chinese micro-blog emotional analysis method based on semantic rules and expression weighting was proposed. On the basis of using traditional emotion dictionary to analyze the emotion tendency of Chinese micro-blog, negative words, degree adverbs and network neologisms were incorporated into the general emotion dictionary. According to the unique language characteristics and sentence pattern characteristics of Chinese micro-blog text, the method of emotional analysis from words to clauses and then to complex sentences was adopted to analyze the whole Chinese micro-blog. Expression weighting and semantic rules were used to perform weight summation to determine emotional tendency. The experimental results showed that compared with the other three Chinese micro-blog emotional analysis methods, the proposed method was more effective. It had an average precision rate of 78.4%, an average recall rate of 75.2%, and an average  $F$  value of 76.7%.

## 0 引言

伴随着互联网和社交媒体的不断发展及广泛应用,其所承载和产生的数据信息迅速增长.微博中承载着海量有价值的信息,如何对其进行合理的分析和利用,受到了国内外学者的广泛关注.用户通过微博平台可以随时随地获取信息、表达情感,海量的微博信息包含着用户对事件、产品、政策等的态度、意见和评价,对这些信息进行情感趋向分析,能够很好地挖掘网络群体的行为规律,获得潜在信息.因而,如何快速准确地分析微博情感倾向是当前研究的热点之一.

当前微博情感分析的主流方法为基于语义的分析方法,该方法通过情感词典统计出微博文本中情感词的情感权值,对其进行相关运算,计算出整个语句或文本的情感值,由此判断微博的情感倾向.

国外的网络社交媒体文本情感分析研究主要针对 Twitter 数据. Y. Yu<sup>[1]</sup>提出了针对 Twitter 的情感分析方法,将从 Twitter 中提取的词语与情感词典中被标注为正向或负向的情感词语进行比较,而后计算出文本的情感值. A. Pak 等<sup>[2]</sup>在标注 Twitter 文本情感极性数据集的基础上,设计实现了基于朴素贝叶斯算法、支持向量机和条件随机场的情感分类器. E. Riloff 等<sup>[3]</sup>利

用人工定制模板,选取种子情感词语,运用迭代法获取了名词词性的情感词语,以此对微博进行情感倾向分析.

由于国内外语言结构和表达方式不同,中文微博的情感分析比英文微博的情感分析要复杂得多.国内的网络社交媒体文本情感分析研究主要针对新浪微博数据展开.朱嫣岚等<sup>[4]</sup>基于 HowNet 中情感词汇的情感信息,通过语义相似度和语义相关场来计算词语情感倾向,以提高情感分析的准确率.谭皓等<sup>[5]</sup>引进表情符和注意力机制,将表情符和词语同时训练,使用表情加权与普通情感词相结合的方式进行情感分类.李继东<sup>[6]</sup>结合普通情感词典和语义规则计算感情值,对中文微博进行情感分析.王文等<sup>[7]</sup>基于普通情感词典计算语义相似度,考虑正面情感增强因素,综合表情和语义规则获得情感倾向结果.刘志明等<sup>[8]</sup>通过对比 3 种机器学习算法、3 种特征权重计算方法和 3 种特征选择算法后发现,使用支持向量机、词频-逆文本频率(TF-IDF)和信息增益(IG)选择特征项权重时,情感倾向分析效果最佳.但是上述研究对于影响中文微博情感倾向分析结果的因素考虑不够全面,导致情感倾向分析结果欠佳.

鉴于此,本文拟提出一种基于语义规则和表情加权的中文微博情感分析方法,根据中文微博特有的语言特点,在情感词典的基础上,融

入语义规则和表情符号,计算文本情感值以确定微博情感倾向,以期有效改善中文微博情感分析结果.

### 1 中文微博情感分析方法与流程

中文微博情感分析方法的流程一般分为以下4个步骤:

- 1)通过微博爬虫和 API 接口获取微博语料信息;
- 2)对获取的微博数据进行预处理,通过中文分词将微博文本中的句子划分为词语,并进行词性标注;
- 3)对微博文本情感词和常用的表情符号进行抽取和极性标注;
- 4)借助情感词典和语义规则计算情感值,对其进行加权处理,根据最终情感值将微博文本划分为正向、中性和负向3类.

中文微博情感分析流程如图1所示.

#### 1.1 中文微博语料的收集和文本预处理

中文微博数据的获取方法主要有两种:一种是通过爬虫获取微博数据,将解析到的数据流内容转换成文本存入数据库,该方法可以收集大量的微博数据,但受限于访问速度,且需要下载大量的页面,因而效率不高;另一种是利用微博官

方 API 获取数据<sup>[9]</sup>,但如果仅使用 API 接口,所采集到的数据范围不够广泛,并且微博 API 开放接口会限制每段时间的请求次数,而过度或者恶意调用又会对微博平台性能产生不良影响.

因此,本文使用爬虫与 API 接口相结合的方式来获取微博数据,而后对其进行预处理.对没有价值的信息进行降噪处理,如删除微博中的广告、具有转发性质的微博、只含有表情符号的微博等.本文运用当前使用频率较高、性能较稳定、准确率较高的 jieba 组件(Python 版)对获取的微博文本进行分词处理,并分析词法,标注词性.

#### 1.2 微博文本表情符号标注

表情符号直接影响着微博这种短文本的最终情感分析结果.中文微博中常常存在大量的表情符号,其中使用最为广泛的的就是微博中的默认表情符和输入法中自带的 emoji 表情符<sup>[10]</sup>.这些表情符大多具有明显的情感倾向,在输入表情符号时,会出现相对应的标注,可以利用它们进行明确的情感倾向划分.

对于表情符号的情感分析研究主要有3种方式:将文本中表情符的情感极性直接作为句子的情感极性,忽略文本信息对情感极性的影响;将表情符和情感词视为相同级别的元素,赋予相同的权值进行情感极性计算;将表情符和文本视为相同级别的元素,但使用不同的权值对微博情感极性进行计算<sup>[11]</sup>.本文选择第3种方式对微博的情感值进行计算.通过人工方式选择微博常用的表情符号,删除其中不具有情感倾向的表情符号.常用表情符情感倾向标注如表1所示.

除了对表情符号进行情感极性标注,本文对表情符号的情感强度也进行了相应的标注.利用王文等<sup>[7]</sup>对正向和负向表情情感权值的定义,正向表情情感权值在(0,1]区间内取值,负向表情情感权值在[-1,0)内取值,部分表情符号及其权值如表2所示.

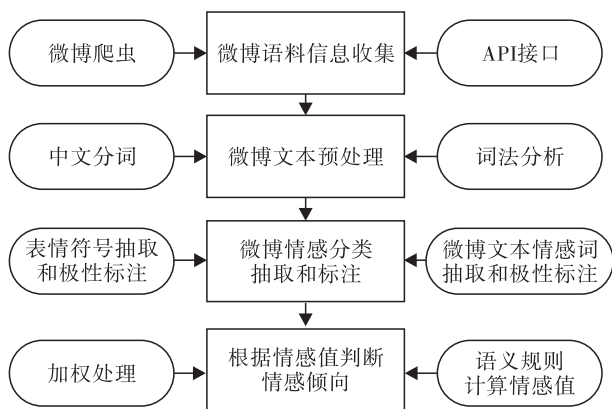


图1 中文微博情感分析流程

Fig.1 The process of Chinese micro-blog emotional analysis

表1 常用表情符情感倾向标注

Table 1 Emotionality tagging with common emoticons

情感倾向	表情符
正向	
负向	

表2 部分表情符号及其权值

Table 2 Partial emoticons and their weights

情感倾向	表情符号	权值	情感倾向	表情符号	权值
正向		1.0	负向		-1.0
		0.9			-0.9
		0.8			-0.8
		0.7			-0.7
		0.6			-0.6
		0.5			-0.5
		0.4			-0.4

### 1.3 微博文本情感词的抽取和标注

微博文本情感词的抽取和标注离不开情感词典. 在情感分析领域, 目前使用较为广泛的情感词典有知网的 HowNet 情感词典、大连理工大学词汇本体库和台湾大学的中文情感词典<sup>[12]</sup>. 三者各有优缺点, HowNet 情感词典和中文情感词典对正向和负向情感词进行了细致的划分, 但未标注情感词词性及其情感权值, 而词汇本体库虽然不如 HowNet 情感词典词汇丰富, 却对词性和情感权值都进行了标注. 因此, 本文将融合 HowNet 情感词典和词汇本体库来确定情感词的极性及其情感权值, 并在此基础上, 针对微博文本特点, 加入否定词词库、网络新词词库和程度副词词库, 以提高情感分析的

准确性.

在对网络新词进行词性标注时, 引入 PMI 算法, 通过计算基准词与网络新词之间的相似度来判断其情感极性, 具体公式为

$$PMI(word_1, word_2) = \log_2 \left( \frac{P(word_1 \& word_2)}{P(word_1) \times P(word_2)} \right)$$

式中,  $P(word_1)$  和  $P(word_2)$  分别为词语  $word_1$  和  $word_2$  在微博文本中出现的概率,  $P(word_1 \& word_2)$  为词语  $word_1$  和  $word_2$  共同出现在微博文本中的概率. 以 PMI 为基础, 通过正向基准词集  $P_{words}$  和负向基准词集  $N_{words}$  来计算网络新词  $word_1$  的情感倾向值:

$$SO-PMI(word_1) = \sum_{word_2 \in P_{words}} PMI(word_1, word_2) - \sum_{word_3 \in N_{words}} PMI(word_1, word_3)$$

若  $SO-PMI(word_1) > 0$ , 则网络新词  $word_1$  为正向情感词汇, 否则为负向情感词汇.

在对微博进行情感分析时, 应充分考虑到微博文本中程度副词和否定词对情感极性判定的影响. 程度副词会加重或减轻微博情感倾向的程度, 根据蒯璜等<sup>[13]</sup>对程度副词的特点、范围和分类的研究, 将程度副词分为 4 个级别, 即极度、高度、中度和微度, 如果某个情感词语前出现多个程度副词, 只对其前面出现的 3 个以内程度副词进行权值求积, 超出 3 个的程度副

词按无效词处理. 否定词在情感分析中的作用更是不容小觑,若一个分句中存在两个否定词,双重否定则表示为否定之否定即肯定. 因此,本文将否定词的权值设置为负值,用累乘的方式来计算其情感权值<sup>[14]</sup>. 部分网络新词、程度副词和否定词示例见表3—表5.

### 1.4 语义规则

中文的微博情感分析不同于英文微博,不仅要考虑情感词(表情符、否定词、网络新词和程度副词)的权值,还要考虑语义规则对整体情感分析的影响<sup>[15]</sup>. 本文的语义规则主要包括句型关系语义规则和句间关系语义规则.

**1.4.1 句型关系语义规则** 在进行情感分析时,先根据标点符号将复句分割成若干个小的分句,再对每个分句进行分析. 用户在发布微博

表3 部分网络新词示例表

Table 3 Example table of partial network new words

网络新词	情感倾向	权值
给力	正向	1.6
不明觉厉	正向	1.3
正能量	正向	1.4
香菇	负向	-0.8
蓝瘦	负向	-0.6
亚历山大	负向	-0.9

表4 部分程度副词示例表

Table 4 Example table of partial degree adverbs

程度副词	级别	权值
极其、极端、完全、绝对、非常、万分、异常、相当、无比、极、过度、……	极度	2.0
格外、尤其、特别、很、太、十分、越来越、何等、颇为、分外、……	高度	1.5
怪、挺、更加、愈发、较为、还、更、较、足足、……	中度	0.9
几乎、稍微、略微、有点儿、稍稍、丝毫、不怎么、弱、……	微度	0.5

表5 部分否定词示例表

Table 5 Example table of partial negative words

否定词	权值
不、没有、没、别、崩、不用、不必、不要、非、……	-1
不得不、无非、未必不是、无不、……	1

时,常用的句型主要有陈述句、问句和感叹句. 陈述句对整体的情感影响不大;问句又分为反问句和疑问句,反问句会使整个句子的情感倾向从正向变为负向或者从负向变为正向,疑问句通常只是传递疑惑的态度,句子本身无情感变化;感叹句具有加强情感倾向的作用<sup>[16]</sup>. 如果用  $s_i$  来表示整个句子的影响权值,那么这3种句型的影响权值如下:陈述句  $s_i = 1$ ;疑问句  $s_i = 0$ ,反问句  $s_i = -1.5$ ;赵天奇等<sup>[17]</sup>研究发现,当感叹句  $s_i = 2$  时合格率最大,本文根据目前中文微博的语言习惯,对其研究成果进行改进,如果感叹句的尾部只有1个或2个感叹号,则  $s_i = 2$ ,如果有3个或3个以上感叹号,则  $s_i = 3$ .

**1.4.2 句间关系语义规则** 除句型关系外,句间关系也会对情感分析产生重要的影响. 在中文的日常表达中,复句存在众多句间关系,如并列关系、递进关系、选择关系、转折关系、假设关系、条件关系、因果关系等,本文仅对中文微博中出现频率较高的转折、递进和假设3种句间关系进行权值分析. 通常使用集合  $\{C_1, C_2, \dots, C_i, C_j, \dots, C_n\}$  来表示整个复句,其中  $C_i$  用于表示复句中的分句,  $S(C_i)$  用于表示影响权值.

1) 转折关系影响权值:对于存在转折词“但是”“然而”“却”的句型,其情感表达的重点在后半句,因此其  $S(C_i) = 0, S(C_j) = 1$ ;对于只有一个转折前接词(如“尽管……”)的句型,其情感表达的重点在含有转折词的分句中,因此其  $S(C_i) = 1, S(C_j) = 0$ .

2) 递进关系影响权值:递进关系常用的关联词有“不但……而且”“甚至”“更”等,带有关联词的句子所表达的情感更加强烈,所以其  $S(C_i) = 1, S(C_j) = 1.5$ .

3) 假设关系影响权值:如果是形如“如果……那么”的肯定句型时,前面分句的情感倾向更强一些,则  $S(C_i) = 1, S(C_j) = 0.5$ ;如果是形如“如果不……就”的否定形式时,因为有

否定词,则  $S(C_i) = -1, S(C_j) = -0.5$ .

### 1.5 本文方法流程

根据上述分析,在对中文微博文本进行情感分析时,首先应对整个中文微博文本进行词语划分,统计情感词,然后对网络新词、程度副词和否定词进行权值分析,将这些权值进行累乘计算,再融入表情符号和语义规则进行权值求和,以确定其情感倾向.本文提出的中文微博情感分析方法流程如图2所示.

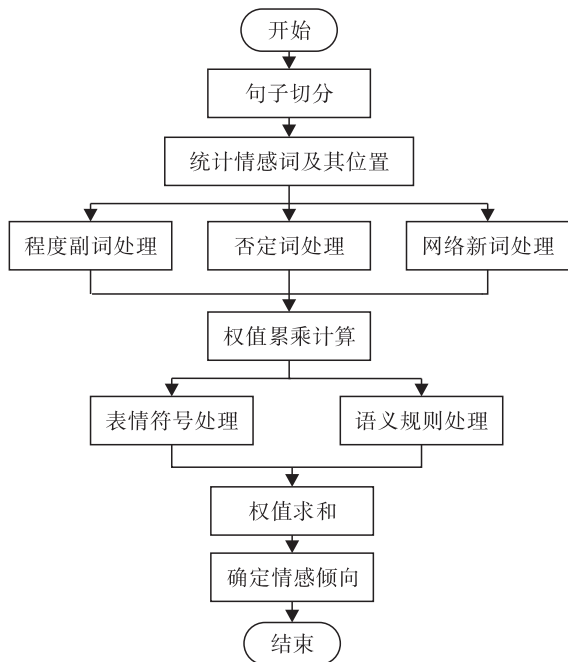


图2 中文微博情感分析方法流程图

Fig. 2 Flow chart of Chinese micro-blog emotional analysis method

在词语级别上采用权值累乘的方法,对情感倾向进行计算,用  $E(W_i)$  来表示词语的情感权值,其计算公式为

$$E(W_i) = adv \times Neg \times new \times sen$$

其中,  $adv$  表示用于修饰情感词的情感副词权值,  $Neg$  表示否定词权值,  $new$  表示网络新词权值,  $sen$  表示情感词在情感词典中的情感权值.

整个句子的情感值需要考虑到语义规则对情感倾向的影响,首先是对于分句而言的句型关系,根据上文对句型关系的分析,以  $E(t_i)$  来

表示融入句型关系的分句情感权值,其计算公式为

$$E(t_i) = \sum E(W_i) \times s_i$$

转折、递进和假设关系在复句中对情感分析有着重要的影响,对其情感权值进行求值时,要先对各个分句的情感权值进行求和,再乘以句型关系权值,以最终确定复句的情感权值,其计算公式为

$$E(T_i) = \sum_{j=1}^n E(t_j) \times S_i$$

其中,  $\sum_{j=1}^n E(t_j)$  用于计算各个分句的情感权值之和.

整个微博文本的情感权值用  $E_{text}$  来表示,其计算公式为

$$E_{text} = \sum E(T_i)$$

表情符号情感权值  $E_{emo}$  为文本中出现的所有表情符号权值的算术平均值,其计算公式为

$$E_{emo} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n sen_{emo_j}$$

其中,  $sen_{emo_j}$  表示微博表情符号的情感权值,  $n$  为某条微博中表情的数量.

微博情感值  $E = \beta \times$  微博表情情感权值  $+ (1 - \beta) \times$  微博文本情感权值,本文选用准确率最高的  $\beta = 0.4$ <sup>[18]</sup>,则微博情感值公式为

$$E = 0.4 \times E_{emo} + 0.6 \times E_{text}$$

其中,  $E > 0.1$  表示微博情感倾向为正向,值越大则正向情感越强烈;  $E \in [-0.1, 1]$  表示微博情感倾向为中性感;  $E < -0.1$  表示微博情感倾向为负向,值越小则负向情感越强烈.

## 2 实验结果与分析

### 2.1 实验数据与评价指标

为验证本文提出的情感分析方法的有效性,将其与文献[5-7]的3种方法进行对比实验.采用将网络爬虫与API接口相结合的方式从新浪微博中获取8000条微博数据,剔除无效

数据,经过筛选,有效微博为6834条,通过人工的方式将这6834条微博进行情感标注后得到具有正向情感倾向的微博1358条,具有中性情感倾向的微博2349条,具有负向情感倾向的微博3127条。

在信息检索、模式识别等领域,准确率( $P$ )和查全率( $R$ )是最基本的评价指标,可以从不同侧面对结果进行质量评估,而 $F$ 值是综合这两项指标的评估指标,用于综合反映实验结果的整体质量。在对微博情感进行分析时,选择这3项指标作为判别分析结果的标准,其计算公式分别为

$$P = \frac{TP}{TP + FP}$$

$$R = \frac{TP}{TP + FN}$$

$$F = \frac{2P \times R}{P + R}$$

其中, $TP$ 表示微博情感分析中正确分类的微博文本数量, $FP$ 表示检索到但分类错误的微博文本数量, $FN$ 表示未检索到但属于此类别的微博文本数量。本文使用 Matlab 分析计算结果。

### 2.2 结果与分析

4种情感倾向分析方法对6834条有效微博数据的测试结果如图3—图5所示。

由图3可知,文献[7]方法对中文微博分析平均准确率高于文献[5]方法和文献[6]方法,说明在中文微博情感倾向分析中,表情加权和语义规则对情感分析具有一定的积极作用。本文方法针对中文微博的语言特点和独有的表情特点,在结合了表情加权和语义规则的基础上,又融入一些特殊的影响情感倾向的情感词,从多个方面对情感倾向进行分析,对情感倾向的判别具有一定的修正作用,相比较其他3种方法,本文提出的微博情感倾向分析的平均准确率达78.4%,整体上提高了情感倾向分析的

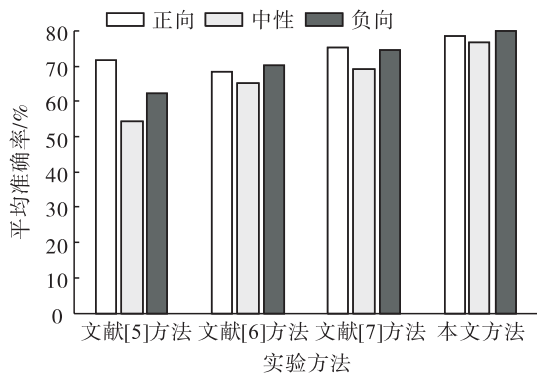


图3 4种情感倾向分析方法平均准确率比较  
Fig.3 Comparison of the average precision rate of four methods of emotional tendency analysis

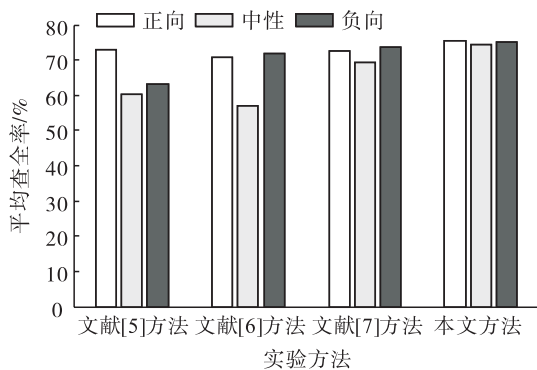


图4 4种情感倾向分析方法平均查全率比较  
Fig.4 Comparison of the average recall rate of four methods of emotional tendency analysis

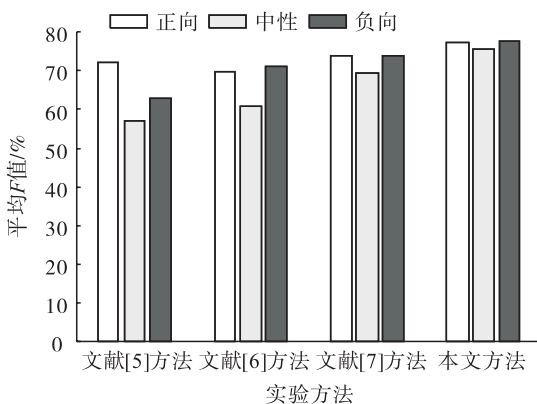


图5 4种情感倾向分析方法平均F值比较  
Fig.5 Comparison of the average F value of four methods of emotional tendency analysis

准确率。

由图4可知,4种情感倾向分析方法的平



均查全率都大于 70%,而本文方法的平均查全率最高,为 75.2%。这是因为中文微博比较口语化且时效性强,经常出现一些新兴的网络词汇,而普通情感词并不包含这些。因此,本文方法在普通情感词中同时融合否定词、程度副词和网络新词的方式,对情感倾向的分析更加全面、准确。

由图 5 可知,本文方法的平均  $F$  值最高,为 76.7%,其中中性倾向的中文微博  $F$  值整体上都低于正向和负向情感倾向的  $F$  值。这主要是因为正向和负向情感倾向的中文微博通常都带有明显的情感倾向标志,而中性情感倾向的中文微博容易因为中文语言特点造成误判,例如“垃圾分类是一个严肃的问题”,“严肃”一词,在情感词典中被划分为负向情感词,但此文本是在阐述事实,是一种中性情感,这就影响了中性情感分析的结果。

整体而言,随着实验方法中衡量微博情感倾向的因素增多,正向、中性和负向倾向的中文微博情感分析指标都有所提高,而通过融入表情符、语义规则、否定词、程度副词和网络新词众多特征后,中文微博情感倾向分析的平均准确率、平均查全率和平均  $F$  值都有一定程度的提高。但即使从多方面考虑影响微博情感倾向的因素并对其偏差进行修正,本文方法的平均准确率仍未突破 80%。造成这种状况的原因可能是,用户在发布微博时,存在语言、符号和表情滥用的情况,或者文本中存在着讽刺意味,这对微博情感倾向的分析带来较大的干扰。

### 3 结语

针对目前中文微博情感分析方法考虑因素不全面,从而导致情感分析结果不佳的问题,本文根据中文独特的语言方式和微博文本信息量大、时效性强、随意性强等特点,充分考虑影响情感分析结果的各方面因素,提出了一种基于

语义规则和表情加权的中文微博情感分析方法。该方法从微博文本的多方面特征考虑,在传统情感词的基础上进行拓展,融入了否定词、程度副词、网络新词,并使用表情加权和语义规则进行权值求和确定情感倾向。实验结果表明,本文提出的中文微博情感分析法效果显著,相较于其他 3 种分析方法,本文方法的平均准确率(78.4%)、平均查全率(75.2%)和平均  $F$  值(76.7%)相对较高。但该方法对于歧义句的分析效果还不令人满意,在对具有讽刺意味的语句进行情感分析时,发生误判的概率较高,后续将会结合具体领域和情境对中文微博情感分析做更深入的研究。

### 参考文献:

- [1] YU Y. Text emotional analysis based on Twitter data [J]. Information and Computer, 2018, 46 (19):151.
- [2] PAK A, PAROUBEK P. Twitter as a corpus for sentiment analysis and opinion mining [C] // European Language Resource Association. Proceedings of International Conference on Language Resource and Evaluation. Valletta: LREC, 2010:1320.
- [3] RILOFF E, WIEBE J. Learning extraction patterns for subjective expressions [C] // Association for Computational Linguistics. Proceedings of the 2003 Conference on Empirical Methods in Natural Language Processing (EMNLP-03). Sapporo: EMNLP, 2013:105.
- [4] 朱嫣岚, 闵锦, 周雅倩, 等. 基于 HowNet 的词汇语义倾向计算 [J]. 中文信息学报, 2006 (1):14.
- [5] 谭皓, 邓树文, 钱涛, 等. 基于表情符注意力机制的微博情感分析模型 [J]. 计算机应用研究, 2019, 36(9):2647.
- [6] 李继东. 基于扩展词典和规则的中文微博情

- 感分析[D].北京:北京交通大学,2018.
- [7] 王文,王树锋,李洪华.基于文本语义和表情倾向的微博情感分析方法[J].南京理工大学学报(自然科学版),2014(6):733.
- [8] 刘志明,刘鲁.基于机器学习的中文微博情感分类实证研究[J].计算机工程与应用,2012,48(1):1.
- [9] 于韬,李伟,代丽伟.基于Python的新浪新闻爬虫系统的设计与实现[J].电子技术与软件工程,2018(9):188.
- [10] 林江豪,顾也力,周咏梅,等.基于表情符号的情感词典的构建研究[J].计算机技术与发展,2019,29(6):181.
- [11] 梁亚伟.基于表情词典的中文微博情感分析模型研究[J].现代计算机(专业版),2015(21):7.
- [12] 宋沛玉.面向中文微博情感分析的多特征融合方法研究[D].广州:广东工业大学,2018.
- [13] 蔺璜,郭姝慧.程度副词的特点范围与分类[J].山西大学学报(哲学社会科学版),2003(2):71.
- [14] 杨立月,王移芝.微博情感分析的情感词典构造及分析方法研究[J].计算机技术与发展,2019,29(2):13.
- [15] 姜杰,夏睿.机器学习与语义规则融合的微博情感分类方法[J].北京大学学报(自然科学版),2017,53(2):247.
- [16] 陈国兰.基于情感词典与语义规则的微博情感分析[J].情报探索,2016(2):1.
- [17] 赵天奇,姚海鹏,方超,等.语义规则与表情加权融合的微博情感分析方法[J].重庆邮电大学学报(自然科学版),2016,28(4):503.
- [18] 王志涛,於志文,郭斌,等.基于词典和规则集的中文微博情感分析[J].计算机工程与应用,2015,51(8):218.



引用格式:刘武飞,张旭.基于 PSO 的 B 样条曲线光顺重构算法[J].轻工学报,2020,35(2): 83-92.

中图分类号:TP391 文献标识码:A

DOI:10.12187/2020.02.011

文章编号:2096-1553(2020)02-0083-10

# 基于 PSO 的 B 样条曲线光顺重构算法

## Fairing reconstruction algorithm of B-spline curve based on PSO

刘武飞,张旭

LIU Wufei, ZHANG Xu

上海工程技术大学 机械与汽车工程学院,上海 201620

*School of Mechanical and Automotive Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China*

### 关键词:

B 样条;曲线光顺;曲率变化;粒子群优化算法

### Key words:

B-spline; curve fairing; curvature change; particle swarm optimization algorithm

**摘要:**针对工程实践中存在的曲线重构技术很难同时考虑曲线误差和曲线光顺性的问题,提出了一种基于粒子群优化(PSO)的 B 样条曲线光顺重构算法.该算法利用 PSO 算法同时调整影响曲率坏点、坏区,以及最坏点处的主、副等多个控制顶点,找出控制点位置的最优解,优先对曲线上曲率符号不一致的坏点或坏区进行光顺,以避免曲线上出现多余拐点,而后对曲率变化剧烈的区域进行光顺,迭代更新生成最优曲线.实验结果表明,该算法有效地提升了光顺效率,得到了更好的光顺效果,且能够满足任意给定的误差精度,验证了其应用于工程实践的可行性.

收稿日期:2019-09-22

基金项目:国家自然科学基金项目(51205246)

作者简介:刘武飞(1992—),男,湖南省郴州市人,上海工程技术大学硕士研究生,主要研究方向为逆向工程、CAD/CG.

通信作者:张旭(1978—),女,辽宁省营口市人,上海工程技术大学副教授,博士,主要研究方向为逆向工程、CAD/CG.

**Abstract:** In order to solve the problem that the curve reconstruction technology existing in engineering practice was difficult to consider both curve error and curve smoothness, a fairing reconstruction algorithm of B-spline curve was proposed based on particle swarm optimization (PSO). The algorithm used PSO to adjust the main and secondary control vertices which affect the curvature bad points, bad region and the main control and sub-control points of the worst points at the same time, so as to find the optimal solution for the position of the control points. The bad points or bad region with inconsistent curvature symbols on the curve were faired first to avoid the occurrence of redundant inflection points on the curve. Then the region with sharp curvature changes were faired and the optimal curve was generated iteratively. The experimental results showed that the algorithm effectively improved the fairing efficiency, obtained better fairing effect, and could satisfy any given error accuracy, which proved its feasibility in engineering practice.

## 0 引言

曲线重构工作经常出现在计算机辅助设计(CAD)、计算机辅助制造(CAM)等领域,工程技术人员一般通过插值的方法进行曲线重构得到高精度的曲线.但在数据获取阶段,人工或设备因素会导致原始数据点掺杂了一些误差和噪声,使得通过插值方法构造的高精度曲线难有较好的光顺性,无法满足目前航空、造船、模具等工业领域对产品外观、产品功能等方面越来越高的光顺要求,因此国内外业内技术人员对曲线光顺方法展开了深入研究.

龙小平<sup>[1]</sup>根据型值点信息筛选坏型值点,遵循最优化原则,通过每次调整1个控制点来调整局部的控制顶点,得到局部能量最小的光顺曲线.局部光顺算法虽然计算速度较快,但很难保证光顺后曲线的整体效果.因此,罗卫兰等<sup>[2]</sup>通过增加权重规定控制顶点的扰动量,利用最小化原则求出新的控制顶点,进而对曲线进行光顺;张莉等<sup>[3]</sup>建立了广义B样条曲线的对偶基,用最佳逼近的方法求出新的曲线控制顶点,以实现曲线光顺.全局光顺算法不需要选点,但当数据点过于复杂时,运算速度较慢,且优化方程可能无解.为了提高光顺效率和重构质量,研究人员引进了小波分析,A. Ceruti等<sup>[4]</sup>基于二进小波光顺,把多分辨分析应用在A级曲线曲面上,对坏控制顶点进行调整,得到了较

好的光顺效果. A. Z. Wang等<sup>[5-6]</sup>提出了光顺性指标的概念,发现经典的二进小波光顺算法的使用会受控制顶点数目的约束.为满足任意控制顶点数目曲线曲面的光顺要求,潘洋宇等<sup>[7]</sup>通过增加控制顶点的数目使其得以实现,给出了基于第2代小波变换的多分辨率光顺算法. R. Pan等<sup>[8]</sup>通过节点插入构造出双正交非均匀B样条小波.纪小刚等<sup>[9]</sup>提出了一种新的能在任何二进尺度下进行连续小波变换的光顺算法.该类算法生成的曲线光顺性较好,但随着光顺的进行,控制顶点的减少会导致曲线产生很大的误差.

随着人工智能算法的兴起,基于人工智能的曲线光顺研究日益受到重视. E. Ulker等<sup>[10]</sup>采用人工免疫系统来优化节点矢量,对曲线进行光顺,使曲线有较好的光顺性; X. Y. Zhao等<sup>[11]</sup>基于改进的k-means算法,建立节点的高斯混合模型,再根据其高斯概率求解新节点位置光顺曲线,但该方法只适用于闭曲线; A. Galvez等<sup>[12]</sup>提出粒子群光顺算法,该算法对于具有奇点、尖点的曲线也能生成较好的结果; H. M. Kang等<sup>[13]</sup>采用稀疏优化的模型求解节点向量,这会产生较少数量的节点,使曲线拥有较好的光顺性;胡良臣等<sup>[14]</sup>使用带有法向约束的粒子群优化(PSO)算法迭代求解曲线的节点向量.这类算法由于参数的设定不同,使得算法有可能收敛于局部最优解,导致曲线的光顺效

果不理想. 但由于人工智能算法对复杂、非线性、多目标问题可以获得全局最优解,且不同的智能算法还有各自独到的优点,所以基于人工智能算法的曲线光顺重构,依旧是业界当前的研究热点.

在实际建模过程中,设计人员根据点云数据来生成曲线,再逐一调整单个控制点,以改变曲线与点云之间的偏差,使得生成的曲线与点云贴合;画出曲线的曲率梳,再逐一调整单个控制点,以控制曲线曲率的变化波动,使得曲率变化平缓,曲线光顺. 但曲线诸多控制点的位置变动又会导致曲线误差发生改变,需再进行曲线误差的调整,确保曲线误差在允许范围内,如此循环往复,需要不停地反复操作,直到在给定的误差范围内,得到一条曲率变化平缓、光顺性较好的曲线. 但当面对数据量较大且包含信息复杂的点云数据时,这种人工操作需要很长时间,会耗费大量的人力物力,且不能保证得到最好的结果.

针对现有算法对曲线曲面光顺效果不够理想和实际建模过程中手动调整曲线曲面光顺会耗费大量人力物力的问题,本文拟以目前普遍使用的 3 次 B 样条曲线为研究对象,提出在给定误差约束下、基于 PSO 的 B 样条曲线光顺重构算法,以期提高 B 样条曲线的光顺效果,有效控制光顺后生成曲线的误差,以满足工程需求.

## 1 曲线光顺性影响因素分析

### 1.1 曲线的表示

B 样条曲线具有强凸包性、局部修改性等优点,其方程为

$$Q(t) = \sum_{i=0}^n B_{i,p}(t)P_i \quad 0 \leq t \leq 1 \quad (1)$$

其中,点列  $\{P_i\}$  ( $i = 0, 1, 2, \dots, n$ ) 是 B 样条曲线的控制顶点序列,  $T = \{t_0, t_1, \dots, t_{n-1}, t_n\}$  是节点矢量,  $p$  表示 B 样条曲线的次数,第  $i$  个  $p$  次

B 样条基函数  $B_{i,p}(t)$  可根据下式递推得出:

$$B_{i,0}(t) = \begin{cases} 1 & \text{若 } t_i \leq t \leq t_{i+1} \\ 0 & \text{其他} \end{cases}$$

$$B_{i,p}(t) =$$

$$\frac{t - t_i}{t_{i+p} - t_i} B_{i,p-1}(t) + \frac{t_{i+p+1} - t}{t_{i+p+1} - t_{i+1}} B_{i+1,p-1}(t)$$

根据式 (1) 和 B 样条曲线控制多边形的性质,通过直接修改 B 样条曲线控制顶点位置进行曲线光顺,可使光顺过程更加直接. 3 次 B 样条曲线上每个点的值由 4 个控制顶点和 4 个 B 样条基函数决定,其中最大的 B 样条基函数值所对应的控制点,称之为主控制顶点. 将与主控制顶点相邻的两个控制顶点称为副控制顶点,当主控制顶点为 4 个控制顶点中的第一个或最后一个时,只有 1 个副控制顶点.

基于通用的光顺准则<sup>[15-16]</sup>,本文通过观察曲线曲率变化来评价曲线的光顺性. 如果曲线光顺性比较好,那么曲线的曲率梳应是连续的,且曲率梳由尽可能少的单调曲线组成<sup>[17-18]</sup>. 3 次 B 样条曲线的曲率可由下式求得:

$$k(t) = \frac{x'(t)y''(t) - x''(t)y'(t)}{[x'(t)^2 + y'(t)^2]^{3/2}} \quad (2)$$

### 1.2 曲率坏点调整

越简单的曲线光顺性越好,复杂的曲线可以拆分成简单的曲线进行光顺. 光顺性良好的曲线上每点的曲率符号应该保持一致,与相邻点曲率符号不一致的点可通过下式找出:

$$k_{i-1}k_i < 0 \quad k_i k_{i+1} < 0 \quad (3)$$

这些点称为曲率坏点,与其下标对应的曲线上的投影点称为曲线坏点. 将曲线坏点提取出来,根据下标由小到大重新排列组成序列  $\{Q_{i1}, Q_{i2}, \dots, Q_{is}\}$ , 其中  $s$  是坏点的总个数,给出与之对应的主控制顶点的序列  $\{P_{j1}, P_{j2}, \dots, P_{js}\}$ ; 对主控制顶点序列中具有相同下标的控制顶点进行处理,使其只出现 1 次,进而构造新的主控制顶点序列  $\{P_{j1}, \dots, P_{jn}\}$ ,  $n \leq s$ . 本文通

过调整主控制顶点序列中出现的控制顶点来处理曲线坏点.

### 1.3 曲率坏区调整

对提取的曲线坏点进行曲率符号调整后, 曲线的曲率符号可能仍不一致. 根据式②得到的曲线曲率符号一般分为两种情况: 一种是曲线曲率经过一次变号, 小部分曲线上点的曲率符号与其他曲线上点的曲率符号相反, 呈现“正负”或“负正”的趋势; 另一种是曲线的曲率经过两次变号, 呈现“正正”或“负负”的趋势. 曲率符号多变的曲线可以简单划分为这两种情况进行处理. 统计曲率符号为正的投影点个数, 若数量多于曲线符号为负的投影点数量, 就将曲率符号为正的区间称为曲率坏区; 反之, 就将曲率符号为负的区间称为曲率坏区. 与曲率坏区对应曲线上的点构成的区域是曲线坏区. 提取出给定数据点在曲线坏区上的所有投影点, 根据其下标, 由小到大重新排列组成序列  $\{Q_{j_1}, Q_{j_2}, \dots, Q_{j_l}\}$ , 其中  $l$  是曲线坏区包含投影点的总个数, 推出与其下标对应的主控制顶点的序列  $\{P_{j_1}, P_{j_2}, \dots, P_{j_l}\}$ . 对具有相同下标的控制顶点进行同样处理, 得到新的主控制顶点序列  $\{P_{i_1}, \dots, P_{i_m}\}$ ,  $m \leq l$ , 对其中的控制顶点位置进行优化调整以使曲线各点曲率符号相同.

### 1.4 曲率变化调整

光顺准则中要求曲率变化较均匀, 设曲线上第  $i$  个内部点左右曲率变化率差为

$$\Delta k_i = \left| \frac{k_{i+1} - k_i}{t_{i+1} - t_i} - \frac{k_i - k_{i-1}}{t_i - t_{i-1}} \right|$$

从上式可知,  $\Delta k_i$  小, 表示该点左右曲率变化率相差不大, 也表示该处曲线曲率变化平缓; 当  $\Delta k_i = 0$  时, 表示曲线上该点和相邻两点(第  $i-1, i, i+1$  个数据点处)的曲率变化均匀, 曲线光顺. 以  $\Delta k_i$  最大值作为光顺性指标会使曲率高的区域光顺次数较多, 曲率低的区域光顺次数较少. 为弥补这种不足, 选用  $\Delta d_i$  作为光顺

性指标:

$$\Delta d_i = \frac{\Delta k_i}{\max(|k_{i-1}|, |k_i|, |k_{i+1}|)} \quad (4)$$

其中, 分母是曲线上该点和相邻两点曲率绝对值中的最大值. 计算所有内部点的  $\Delta d_i$ , 将  $\Delta d_i$  值最大的点作为待光顺的最坏点.

曲线上某点处的 B 样条基函数值的大小, 决定了对应控制顶点对该点的影响程度. 一般是选择移动影响程度最大的控制顶点来光顺曲线, 即通过调整最坏点处主控制顶点的位置来光顺曲线, 使得该点处曲率变化比之前平缓. 然而, 在实际光顺过程中, 往往会出现一些特殊的情况, 譬如最坏点处的 B 样条基函数的最大值与次大值之间相差不大, 这就表示与之对应的控制顶点对最坏点的影响程度相当, 在这种情况下, 采取只移动主控制顶点的光顺策略可能得不到理想的光顺结果, 光顺效率也不高; 又因为 B 样条基函数中的最小值都远小于最大值, 所以与之对应的控制顶点对最坏点的影响程度远小于主控制顶点, 导致调整全部控制顶点的光顺策略也可能得不到理想的光顺结果. 因此, 本文同时调整主控制顶点和副控制顶点位置对最坏点进行光顺, 这样同时调整两个或者三个控制顶点的位置可以大大提升曲线光顺的效率, 缩短光顺时间.

## 2 光顺重构算法设计

针对上文分析得出的导致重构曲线光顺性差的 3 个原因(曲率坏点; 曲率坏区; 曲率变化剧烈), 分别通过式③和④, 以及曲率符号变化情况, 找出曲线光顺性差的点或区域, 在光顺过程中不断调整影响该点或区域的多个控制顶点位置, 找出控制点位置最优解, 完成曲线光顺. 由于 PSO 算法采用实数编码, 相对于其他智能算法来说, PSO 算法更易于操作和实现, 且算法中的参数可以根据经验值来设定, 不需要过多

的人为干预.因此,本文基于PSO进行光顺算法设计.

## 2.1 PSO 算法

PSO算法<sup>[19]</sup>,简单来说,就是模拟一群鸟在一片区域内找寻唯一一块食物的过程,给出了每只鸟到食物的距离,搜索与食物距离最近的那只鸟附近的区域,即为这群鸟找到食物的最佳办法.该算法将优化问题可能的解都表示成搜索空间中不计重量和体积、具有一定飞行速度的微粒,相当于区域中飞行的鸟,优化问题的最优解就是区域中唯一的那块食物,由目标函数计算得到的适应度值就是鸟到食物的距离.假设一个 $D$ 维的搜索空间里有 $n$ 个微粒,组成一个初始种群 $X^0 = (X_1^0, X_2^0, \dots, X_n^0)$ ,则其中第 $i$ 个微粒的初始位置是一个 $D$ 维向量 $\mathbf{X}_i^0 = (x_{i1}^0, x_{i2}^0, \dots, x_{iD}^0)^T, i = 1, 2, \dots, n$ ,其飞行速度也是一个 $D$ 维向量 $\mathbf{V}_i^0 = (v_{i1}^0, v_{i2}^0, \dots, v_{iD}^0)^T$ .在迭代中,通过评价各微粒的适应度值可确定两个最优位置,一个是第 $i$ 个微粒本身搜索到的最优解 $\xi_i = (\xi_{i1}, \xi_{i2}, \dots, \xi_{iD})^T$ ,记作 $p_{\text{best}}$ ;另一个是整个种群搜索到的最优解 $\xi_g = (\xi_{g1}, \xi_{g2}, \dots, \xi_{gD})^T$ ,记作 $g_{\text{best}}$ .再根据下式更新种群中各微粒的速度和位置:

$$v_{ij}^{k+1} =$$

$$\varphi[v_{ij}^k + c_1 r_1 (\xi_{ij} - x_{ij}^k) + c_2 r_2 (\xi_{gj} - x_{ij}^k)] \quad (5)$$

$$x_{ij}^{k+1} = x_{ij}^k + v_{ij}^{k+1} \quad (6)$$

其中, $c_1$ 和 $c_2$ 为学习因子,都是非负常数, $c_1$ 调节微粒自身趋向自身最优位置的步长, $c_2$ 调节微粒趋向种群最优位置的步长; $\varphi = \frac{2}{|2 - C - \sqrt{C^2 - 4C}|}, C = c_1 + c_2$ ,且 $C > 4$ ;微粒的序号 $i = 1, 2, \dots, n$ ;微粒的维数 $j = 1, 2, \dots, D$ ;  $r_1$ 和 $r_2$ 是服从 $0 \sim 1$ 均匀分布的随机数,且 $r_1$ 和 $r_2$ 相互独立; $k$ 表示当前的迭代次数.

PSO算法流程<sup>[20]</sup>如下:

**步骤 1** 初始化种群,设定初始位置和

速度.

**步骤 2** 计算每个微粒的适应度,并初始化 $p_{\text{best}}$ 和 $g_{\text{best}}$ .

**步骤 3** 按照式⑤和式⑥更新微粒的速度和位置.

**步骤 4** 计算更新后各微粒的适应度,更新 $p_{\text{best}}$ 和 $g_{\text{best}}$ .

**步骤 5** 如果满足终止条件(最大迭代次数或满意的适应度),则结束,输出当前最优解;否则,返回步骤3.

计算各点离曲线的最近距离,再取其最大值作为曲线的误差,考虑到光顺进程会增大曲线的误差,可以将给定的误差精度作为PSO算法的约束条件,限定种群中微粒的飞行空间,能确保光顺后输出的曲线满足误差精度要求,而误差精度可以根据设计的需求进行设定.

## 2.2 光顺性量化标准

通过曲率图只能得到曲线光顺性的定性评价,为了更好地进行数据分析,还需要对曲线光顺性进行量化评价.通常是将能量函数的值作为评判光顺性的标准,但是这种方法不一定能对曲线整体的光顺性给出准确的评价,例如半径相同但圆心角不同的两条弧,其光顺程度相当,但圆心角大的弧能量更大.因此,本文基于光顺性指标 $\Delta d_i$ 量化曲线的光顺性,设光顺性度量为

$$\Delta D = \sum \Delta d_i$$

其中, $\Delta D$ 表示曲线上所有内部数据点 $\Delta d_i$ 之和,将 $\Delta D$ 作为PSO算法的适应度函数进行种群的更新.随着曲线光顺次数的增多, $\Delta D$ 一般会减少直至不再变化,中间偶尔会出现增大再减少的情况.为避免过早收敛,现在一般的做法是连续记录4次曲线光顺后的 $\Delta D$ 值,当其中最小值与最大值的比值大于某个固定值时停止光顺进程.在本文算法中,根据参考文献[2]和经验,设定固定值为0.995.

### 2.3 光顺重构算法流程

针对前述影响曲线光顺性的3个原因,分别给出对应的曲率光顺方法:曲率坏点光顺算法、曲率坏区光顺算法和曲率变化光顺算法.考虑实现这3种光顺方法的先后顺序对曲线完成光顺进程效率和质量的影响,本文光顺重构算法的流程如图1所示.

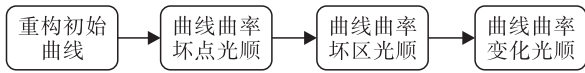


图1 本文光顺重构算法的流程

Fig. 1 Flow of fairing reconstruction algorithm in this paper

光顺重构算法具体步骤如下.

**步骤1** 对于给定数据点,首先利用最小二乘法重构得到一条3次B样条曲线,及其给出的一系列控制顶点  $P_i$ , 计算曲线上各点的曲率  $k$ .

**步骤2** 通过式③找出曲线上的所有坏点,构造相应的主控制顶点序列  $\{P_{j1}, P_{j2}, \dots, P_{jn}\}$ .

**步骤3** 将主控制顶点序列  $\{P_{j1}, P_{j2}, \dots, P_{jn}\}$  作为 PSO 算法的初始种群,通过迭代重新计算曲线的误差、曲率和曲线的光顺性度量  $\Delta D$ . 当满足给定的误差且曲线无坏点时,输出曲线新的控制顶点序列和曲线曲率  $k$ , 进入下一步,否则重复步骤3.

**步骤4** 确定曲线上的坏区,得到主控制顶点序列  $\{P_{i1}, P_{i2}, \dots, P_{im}\}$ .

**步骤5** 将主控制顶点序列  $\{P_{i1}, P_{i2}, \dots, P_{im}\}$  作为 PSO 算法的初始种群,通过迭代重新计算曲线的误差、曲率和曲线的光顺性度量  $\Delta D$ . 当满足给定的误差和曲线无坏区(曲线曲率符号相同),输出曲线新的控制顶点序列曲线曲率  $k$ , 否则重复步骤5.

**步骤6** 通过式④确定曲线上的最坏点,得到需要调整的控制顶点序列  $\{P_{i-1}, P_i,$

$P_{i+1}\}$ .

**步骤7** 将控制顶点序列  $\{P_{i-1}, P_i, P_{i+1}\}$  作为 PSO 算法的初始种群,通过迭代重新计算曲线的误差、曲率和曲线的光顺性度量  $\Delta D$ .

**步骤8** 若满足 PSO 算法终止条件,且不再满足给定的误差精度或达到最大迭代次数时,输出新的控制顶点,记录  $\Delta D$  值,  $\Delta D$  值不足4个时,返回步骤6,不少于4个时,进入下一步;否则返回步骤7.

**步骤9** 检查光顺进程的终止条件,当连续的4个  $\Delta D$  值中最小值与最大值的比值大于0.995时,停止光顺进程,输出控制顶点构造曲线;否则返回步骤6.

## 3 实验结果与分析

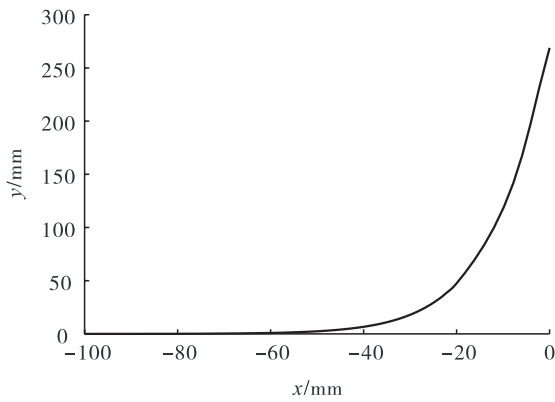
### 3.1 相同误差精度光顺结果与分析

为验证本文光顺重构算法的性能,在给定相同误差精度 ( $E = 0.15 \text{ mm}$ ) 的条件下,基于 Matlab(2016b) 软件,使用传统选点光顺算法与本文算法,对给定的数据点分别进行10次光顺重构,对比这两种算法输出曲线的曲率梳.对某模型底部轮廓线的部分数据点(431个)进行拟合,得到的原始曲线及其原始曲率如图2所示.

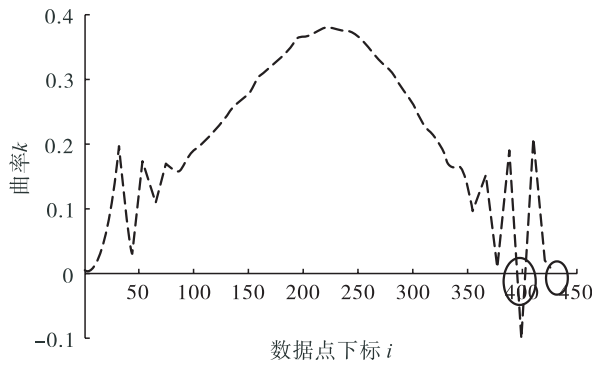
从图2b)可以看出,原始曲线存在两处曲率波动较剧烈的区域,需要进行光顺处理.另外,在原始曲率的后半部分还存在曲率符号不一致的区域(图中圈出部分),这表示原始曲线上存在多余拐点,需要先进行曲率符号调整.本文提出的曲率坏点、坏区光顺算法光顺前后的曲率对比见图3.由图3可以看出,光顺之前原始曲率上的两处坏区于光顺之后都得到了调整,现在整条曲线的曲率符号保持一致,即曲线上不存在拐点,且曲线的曲率波动也较之前有所减少.

在同等误差精度 ( $E = 0.15 \text{ mm}$ ) 的约束下,传统选点光顺算法和本文光顺重构算法的比较





a) 原始曲线



b) 原始曲率

图2 某模型底部轮廓原始曲线及其原始曲率

Fig. 2 The original curve of the bottom contour of a model and its original curvature

结果见图4.由图4可以看出,在原始曲率剧烈波动的区域,本文算法的变化波动较传统选点光顺算法要小得多,且本文算法生成的曲线要更光顺一些.将图4中曲线尾部的第二处曲率坏区(图中圈出部分)放大得到图5.由图5可以看出,经本文算法光顺后的曲线不存在曲率坏区,而采用传统选点光顺法光顺后的曲线上仍存在多余的拐点,即存有曲率坏区,这进一步说明本文算法的光顺效果要优于传统算法.

曲线内部数据点  $\Delta d$  值的变化情况可以反映曲率变化情况的好坏: $\Delta d$  值变化越大,表示曲线的曲率变化越剧烈,曲线越不光顺.选择原始曲率剧烈波动的第30—55个数据点,本文算法、原始曲率和传统算法的内部数据点  $\Delta d$  值见图6.由图6可以看出,本文算法和传统算法

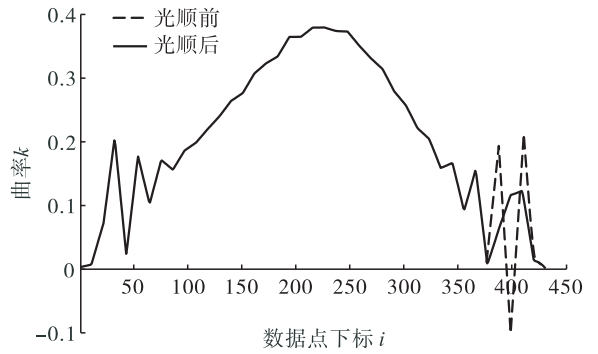


图3 曲率坏点、坏区光顺算法

光顺前后的曲率对比

Fig. 3 Curvature comparison before and after fairing algorithm of curvature bad point and bad region

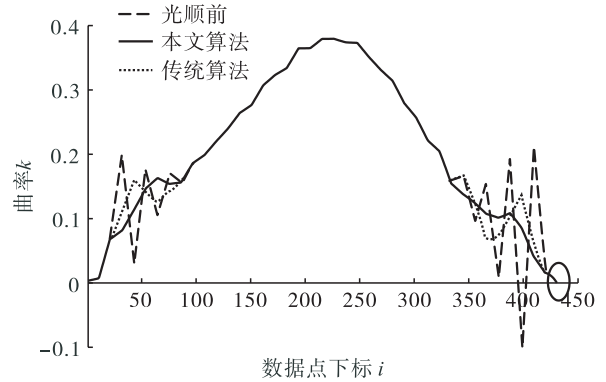


图4 传统选点光顺算法与

本文光顺重构算法的比较

Fig. 4 A comparison between the traditional point selection fairing algorithm and the fairing reconstruction algorithm in this paper

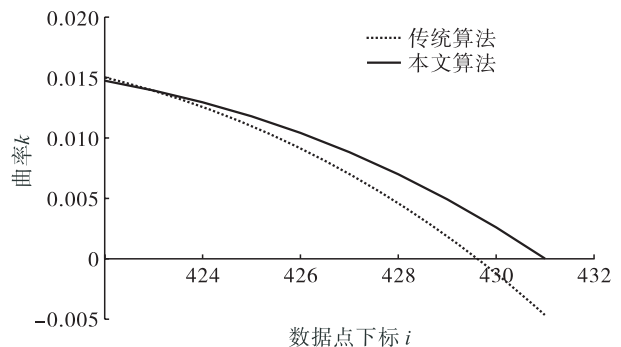


图5 曲线尾部曲率坏区局部放大图

Fig. 5 Partial enlarged view of curvature bad region at the tail part of the curve

光顺后的曲线曲率变化率都较原曲线大幅下降,且本文算法的曲率变化更平缓.表1为传统算法与本文算法的光顺性评价数据.由表1可知,本文算法的光顺性度量 $\Delta D$ 值最小,表明曲率变化最平缓,虽然传统算法与本文算法基于能量标准的曲率积分和十分相近,但是本文算法完成整个曲线光顺过程所需次数要少于传统算法.综上所述,在同等误差精度约束下,本文算法比传统算法光顺效果更好,即生成的曲线更光顺,且能显著提高曲线的光顺效率.

### 3.2 不同误差精度光顺结果与分析

在不同误差精度的条件下,验证本文光顺重构算法的光顺效果.图7是某叶片横截面轮廓原始曲线及其原始曲率.在误差精度分别为 $E=0.20\text{ mm}$ , $E=0.15\text{ mm}$ , $E=0.10\text{ mm}$ 的条件下,采用本文算法对原始曲线进行18次光顺,结果如图8所示.本文算法在不同误差精度下的光顺性评价见表2.

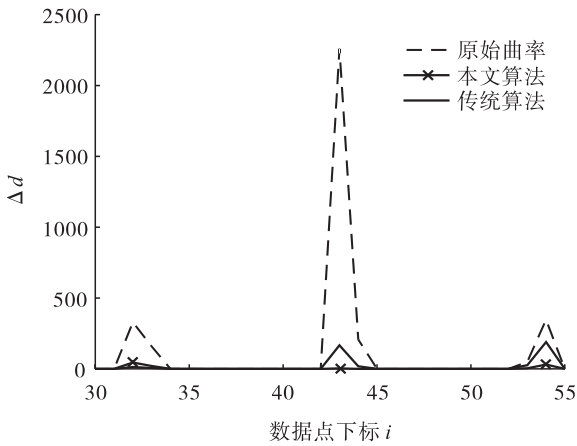


图6 内部数据点 $\Delta d$ 值

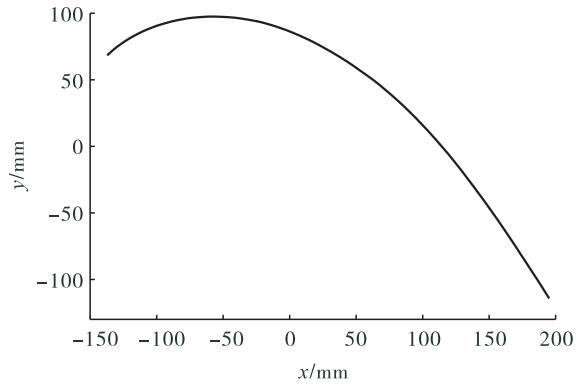
Fig.6  $\Delta d$  values of internal data points

表1 传统算法与本文算法的光顺性评价

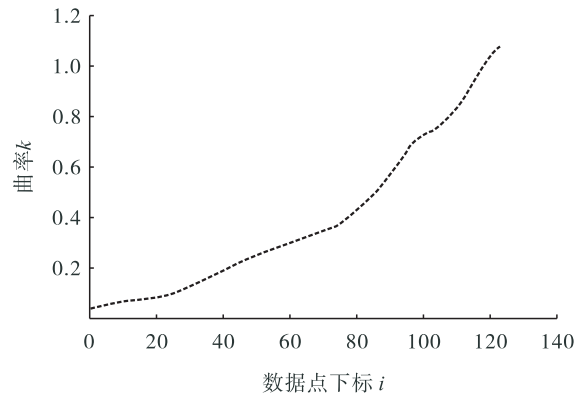
Table 1 The fairing evaluation of the traditional algorithm and the algorithm in this paper

曲线	$\Delta D$ 值	曲线误差	曲率积分和 (能量)	光顺次数
原曲线	6 612.71	0.023 4	0.047 2	0
传统算法	1 407.02	0.129 2	0.046 2	15
本文算法	831.30	0.141 6	0.046 3	10

由图8可见,在允许的误差范围内,经本文算法光顺后的曲线都较原曲线更光顺,光顺后曲线的曲率变化也都较原曲线的曲率更平缓,



a) 原始曲线



b) 原始曲率

图7 某叶片横截面轮廓原始曲线及其原始曲率

Fig.7 The original curve of the cross-section profile of a blade and its original curvature

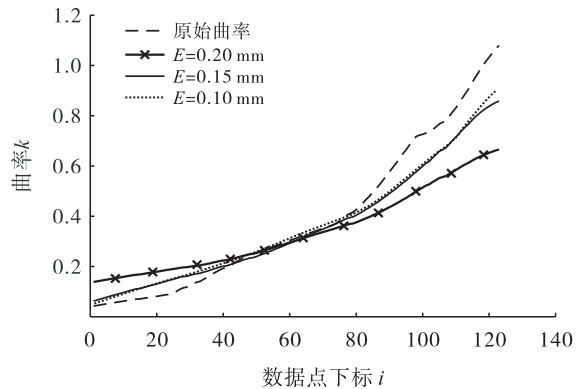


图8 本文算法在不同误差精度下的光顺结果

Fig.8 The fairing result of the algorithm in this paper under different error precision

表 2 本文算法在不同误差精度下的光顺性评价

Table 2 The fairing evaluation of the algorithm in this paper under different error accuracy

曲线	$\Delta D$ 值	曲线误差	曲率积分和
原曲线	18.200	0.002 1	0.410 6
$E=0.20$ mm	3.206	0.190 0	0.349 4
$E=0.15$ mm	4.542	0.123 8	0.373 3
$E=0.10$ mm	5.291	0.093 4	0.383 9

且给定的误差精度值越大,光顺效果越好,输出的曲线越光顺.这是因为给定的误差精度作为 PSO 算法中种群更新的约束条件,限制了种群中粒子的飞行空间,从而有效控制了算法输出曲线的误差.由表 2 可知,经本文算法光顺后的曲线误差均处于允许的误差范围内,说明本文算法实现了对光顺后生成的曲线误差的有效控制;较原始曲线,本文算法的光顺性度量  $\Delta D$  值和基于能量标准的曲率积分和更优.综上可知,本文算法在不同误差精度条件下都能获得更好的光顺效果,且可有效控制光顺后生成曲线的曲线误差.

## 4 结语

本文提出了一种基于 PSO 的 B 样条曲线光顺重构算法.该算法提出了利用 PSO 算法同时调整多个控制点的策略,首先对曲线上曲率符号不一致的点和区域进行了预处理,使得曲线上点的曲率符号保持一致,以避免出现冗余的拐点.而后对曲率变化剧烈区域进行光顺,迭代更新生成最优曲线.实验结果表明,本文算法拥有较好的光顺效果,提升了光顺效率,缩短了光顺进程,能很好地满足工程上对曲线光顺性的要求,且算法对生成曲线误差的控制也在工程上也极大降低建模工作所需耗费的人力物力.本文算法针对的是平面 B 样条曲线的光顺重构,而将其推广到空间曲线或曲面的光顺重构,是未来工作的一部分.

## 参考文献:

- [1] 龙小平.局部能量最优法与曲线曲面的光顺[J].计算机辅助设计与图形学学报,2002,14(12):1109.
- [2] 罗卫兰,杨勋年,郑建民.B 样条曲线的约束光顺算法[J].浙江大学学报(理学版),2004,31(1):51.
- [3] 张莉,葛先玉,檀结庆.广义 B 样条曲线的节点去除与光顺算法[J].计算机辅助设计与图形学报,2016,28(4):540.
- [4] CERUTI A, LIVERANI A, CALIGIANA G. Fairing with neighbourhood LOD filtering to upgrade interactively B-Spline into Class-A curve[J]. IJIDeM: International Journal on Interactive Design and Manufacturing, 2014, 8(2):67.
- [5] WANG A Z, ZHAO G, LI Y D. Fairness degree based fairness criterion and fairing algorithm[J]. Applied Mathematics and Computation, 2015, 253:184.
- [6] 王爱增,赵罡,穆国旺.基于数字化光顺性指标的 NURBS 曲线自适应光顺[J].计算机学报,2011,34(8):1548.
- [7] 潘洋宇,姜福祥.任意控制点曲线小波光顺方法研究[J].机械设计,2009,26(11):12.
- [8] PAN R, YAO Z. Biorthogonal nonuniform B-spline wavelets based on a discrete norm[J]. Computer Aided Geometric Design, 2009, 26(4):480.
- [9] 纪小刚,杨艳,薛杰.基于多分辨技术的任意控制顶点曲面光顺[J].机械工程学报,2015,51(11):159.
- [10] ULKER E, ARSLAN A. Automatic knot adjustment using an artificial immune system for B-spline curve approximation[J]. Information Sciences: An International Journal, 2009, 179(10):1483.

- [11] ZHAO X Y, YANG B, ZHANG C M, et al. Adaptive knot placement using a GMM-based continuous optimization algorithm in B-spline curve approximation[J]. *Computer-Aided Design*, 2011, 43(6):598.
- [12] GALVEZ A, IGLESIAS A. Efficient particle swarm optimization approach for data fitting with free knot B-splines [J]. *Computer-Aided Design*, 2011, 43(12):1683.
- [13] KANG H M, CHEN F L, LI Y S, et al. Knot calculation for spline fitting via sparse optimization[J]. *Computer-Aided Design*, 2015, 58: 179.
- [14] 胡良臣, 寿华好. PSO 求解带法向约束的 B 样条曲线逼近问题[J]. *计算机辅助设计与图形学学报*, 2016, 28(9):1443.
- [15] 苏步青, 刘鼎元. 计算几何[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1981:297.
- [16] 王士玮, 刘利刚, 张举勇, 等. 基于稀疏模型的曲线光顺算法[J]. *计算机辅助设计与图形学学报*, 2016, 28(12):2043.
- [17] 章虎冬. 基于局部能量的三次 B 样条曲线自动光顺算法[J]. *西安航空学院学报*, 2016, 34(1):79.
- [18] 王爱增, 何川, 赵罡, 等. 基于几何方法的曲率单调 Bézier 曲线的一个充分必要准则[J]. *计算机辅助设计与图形学学报*, 2019, 31(9): 1617.
- [19] 郑晓月. 用快速收敛粒子群优化算法解决函数优化问题[J]. *轻工学报*, 2016, 31(3):89.
- [20] 李巧燕, 全海燕. 基于改进粒子群的独立分量分析算法研究[J]. *轻工学报*, 2016, 31(2): 103.

## 本刊数字网络传播声明

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



引用格式:过金超,王普杰,曹宏,等.基于自抗扰控制的3C视觉导航重载AGV系统设计[J].轻工学报,2020,35(2):93-99.

中图分类号:TP242 文献标识码:A

DOI:10.12187/2020.02.012

文章编号:2096-1553(2020)02-0093-07

# 基于自抗扰控制的 3C视觉导航重载AGV系统设计

## Design of 3C visual navigation heavy load AGV system based on auto disturbance rejection control

过金超<sup>1</sup>,王普杰<sup>1</sup>,曹宏<sup>2</sup>,陈进阳<sup>3</sup>

GUO Jinchao<sup>1</sup>, WANG Pujie<sup>1</sup>, CAO Hong<sup>2</sup>, CHEN Jinyang<sup>3</sup>

1. 郑州轻工业大学 电气信息工程学院,河南 郑州 450002;

2. 河南森源电气股份有限公司,河南 长葛 450034;

3. 陕西有色天宏瑞科硅材料有限责任公司,陕西 榆林 719200

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

2. He'nan Senyuan Electric Co., Ltd., Changge 450034, China;

3. Shaanxi Non-Ferrous Tian Hong REC Silicon Material Co., Ltd., Yulin 719200, China

关键词:

自抗扰控制;3C视觉导航;重载AGV;导航精度

Key words:

auto disturbance rejection control (ADRC); 3C visual navigation; heavy load AGV; navigation accuracy

**摘要:**针对当前视觉导航重载AGV系统色带引导、扫码定位方式所存在的路径铺设复杂、色带易受环境干扰等问题,设计了基于自抗扰控制(ADRC)的3C视觉导航重载AGV系统.该设计采用3个独立高速单目相机对AGV结构进行改进,以实现无色带引导,用相机扫描地面站点的数据矩阵码信息,将得到的图像偏差信息传递给控制器,经过ADRC实时调整AGV运行轨迹,实现重载AGV导航定位.仿真与实际应用结果表明,该系统运行稳定且灵活,AGV响应速度快,能有效实现轨迹的实时跟踪且导航精度明显提高,最大导航误差绝对值小于8 mm,最大偏移角绝对值小于1°.

收稿日期:2019-11-14

基金项目:国家自然科学基金项目(51507157)

作者简介:过金超(1978—),男,河南省开封市人,郑州轻工业大学副教授,博士,主要研究方向为机器人智能控制与信息融合.

**Abstract:** Aiming at the problems of the current visual navigation heavy load AGV system using load color band guidance and scanning code positioning, such as complex path laying and color band susceptible to environmental interference, the 3C visual navigation heavy load AGV system based on auto disturbance rejection control (ADRC) was designed. In this design, three independent high-speed monocular cameras were used to improve the structure of AGV, so as to realize the navigation without color band. Cameras were used to scan the data matrix code information of the ground station, and the scanned image deviation information was transmitted to the controller. Through ADRC real-time adjustment of AGV moving track, it realized the navigation and positioning of heavy load AGV. The results of simulation and practical application showed that the system was stable and flexible, AGV had fast response speed, and it could effectively track the trajectory in real time and improve the navigation accuracy. The absolute value of the maximum navigation error was less than 8 mm, and the absolute value of the maximum offset angle was less than  $1^\circ$ .

## 0 引言

自动导引车 AGV (automated guided vehicle) 是指以各类电、磁、声、光传感器为自动导引装置,能够按照预设导引路径行驶的无人驾驶运输车<sup>[1]</sup>.随着智慧工厂与智能物流的不断发展,重载 AGV 有望成为智慧仓储物流系统的关键角色,实现各生产环节物料的自动运输,保证整个生产线高效运行<sup>[2-3]</sup>.

AGV 的导航定位精度和路径调整能力是制约其在工业领域推广应用的瓶颈<sup>[4]</sup>.当前的导航方式主要有磁导航<sup>[5-6]</sup>、惯性导航<sup>[7]</sup>、激光导航<sup>[8]</sup>、视觉导航<sup>[9]</sup>等.磁导航运用电磁感应原理,其导航元件多种多样,如地标磁钉<sup>[5]</sup>、电涡流线圈和射频器件<sup>[6]</sup>等,虽然磁导航在 AGV 行业中应用广泛,但其铺设成本较高,不便于后期维护与调整,难以满足现代化柔性生产过程中的重载转运需求;惯性导航技术定位准确性高,灵活性强,但对控制算法的要求较高且容易受周围环境的影响;激光导航需在 AGV 行驶路径的周围安装激光反射板,对安装角度和位置都有非常精确的要求,成本较高,且易受环境干扰,不适合环境复杂的工厂环境;视觉导航利用图像处理技术进行导航,应用于工业重载 AGV 经济成本低、实用性强,但传统的视觉导航方式大多采用色带引导、扫码定位方式,在实际应用中存在路

径铺设复杂、色带易受环境干扰等问题.

在实际运行过程中,AGV 的运行轨迹容易因非线性因素和系统内、外部扰动影响而出现偏差.为了提高 AGV 系统控制精度,文献[10]将 PID 与模糊控制相结合,采用模糊规则对 PID 控制参数进行在线调整,虽然系统具有一定的鲁棒性,但对复杂多变的应用环境适应性较差.文献[11]提出的自适应反演滑模控制方法使系统响应更快,鲁棒性更强,且具有良好的瞬时性能,但用于重载 AGV 易出现抖振现象,直接影响控制效果.自抗扰控制 ADRC (active disturbance rejection control) 技术在 PID 控制基础上,将非线性因素和系统内、外部扰动视为总扰动,通过构造扩张状态观测器对总扰动进行实时估计与补偿,消除各种不确定因素的影响<sup>[12]</sup>,具有控制参数少、收敛速度快、误差补偿效果好等优点.

基于此,本文拟采用 3 个独立高速单目相机,对基于色带引导和扫码定位的传统视觉导航方式重载 AGV 结构进行改进,在 AGV 控制系统中采用 ADRC 控制策略对扰动进行实时补偿,以期提高 AGV 的运动灵活性和导航精度.

## 1 系统设计

AGV 运行时的导航灵活性和精度是评价其系统性能的关键因素.导航的灵活性与导航

方式和AGV结构有关,导航精度与AGV控制算法有直接联系.本文对采用传统视觉导航方式的重载AGV结构进行改进,将色带引导和扫码定位导航中的1个或2个单目高速相机改为3个独立单目高速相机(3C),且对其铺设方式进行优化,改进后的AGV无需色带引导,只需扫码就可以实现导航,AGV运行灵活.在AGV控制算法上,采用ADRC策略对扰动进行实时补偿,以消除各种不确定因素的影响,使AGV运行稳定、快速响应,能适用于复杂车间环境.

经过改进的3C视觉导航重载AGV结构如图1所示,其中AGV中心轴①—③位置安装高速单目视觉相机,且相机1与相机2之间的中心距离和相机2与相机3之间的中心距离相等.相机采用PGV光学相机,通过双舵轮驱动设计,可实现原地360°转弯;为避免冲突,在④—⑦位置上安装激光避障雷达.

AGV控制系统结构如图2所示,主要由电池管理模块、避障模块、3C视觉导航模块、伺服驱动与转向模块、车载控制模块和上位机控制模块等组成.控制系统采用分布式控制,由两级

微机组成,车载控制模块采用西门子S7-1200PLC,上位机控制模块采用工控机,既可以实现单AGV独立运行,又可以实现多AGV同时运行.

### 1.1 3C视觉导航设计

根据改进后AGV上3个相机分布的结构特点,设计数据矩阵码的铺设方式,相邻两个数据矩阵码之间的中心距离与两个相机之间中心距离相等. AGV导航示意图见图3,其中编号5—8是铺设在地面上的数据矩阵码.当AGV

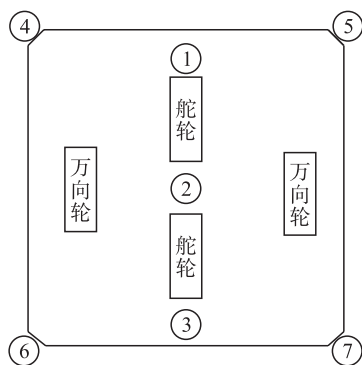


图1 改进后的3C视觉导航重载AGV结构

Fig.1 Improved 3C visual navigation heavy load AGV structure

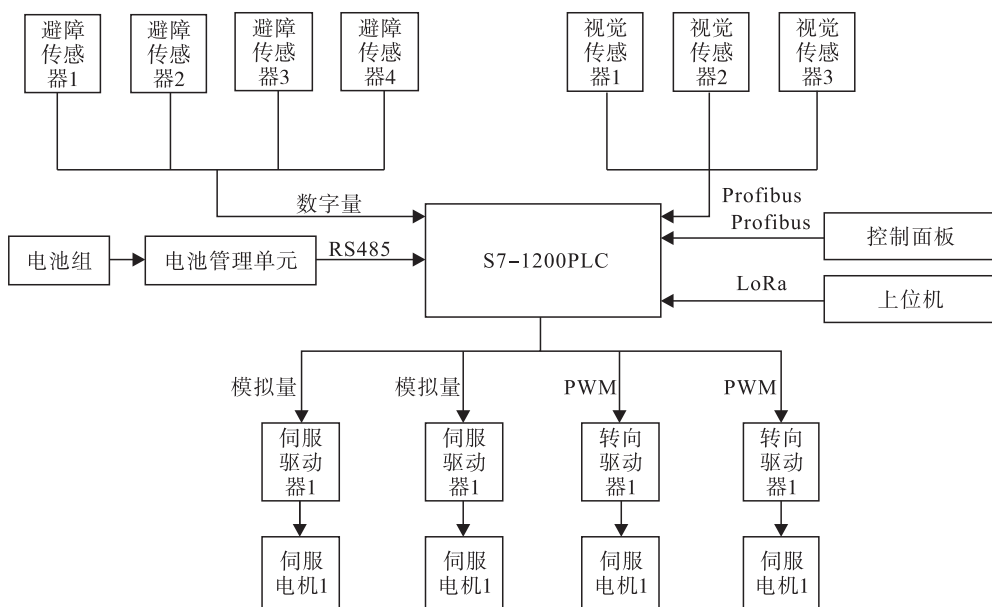


图2 AGV控制系统结构图

Fig.2 AGV control structure

从站点 5 运动到站点 6 时,AGV 运行分为两步:1)相机 1 与相机 3 同时分别扫描站点 6 与站点 5 的信息,AGV 减速运行;2)当相机 2 中心位置与站点 6 中心位置坐标重合时,AGV 停止.在行进过程中,AGV 难免会出现轨迹误差,因此为保证 AGV 轨迹出现误差后能及时进行修正,3 个独立相机在站点间运行时(即从矩阵码进入扫描区到离开扫描区),不断扫描站点误差,并将扫描误差信息实时传递给上位机.上位机控制算法对其轨迹进行修正并下发给 AGV 进行轨迹跟踪,从而实现 AGV 导航.

视觉相机在 AGV 中轴线上,AGV 偏移量由数据矩阵码偏差值和偏移角度组成.在 AGV 运行过程中,相机在某时刻扫描某数据矩阵码时偏差和偏移角度如图 4 所示.图 4 以相机读取区域建立局部坐标系,以工作车间建立全局坐标;由 1,2,3,4 组成的正方形区域是数据矩阵

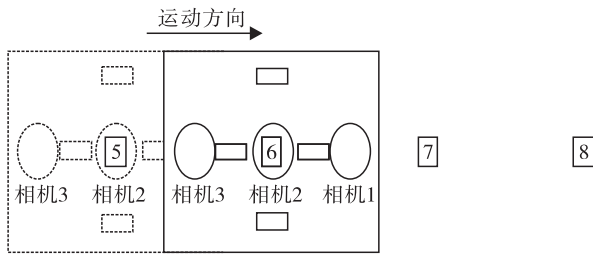


图 3 AGV 导航示意图

Fig. 3 Schematic diagram of AGV navigation

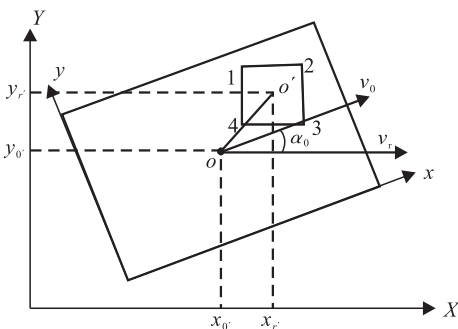


图 4 扫描数据矩阵码偏差和偏移角度示意图

Fig. 4 Schematic diagram of data matrix code deviation and offset angle

码,偏差角是 \$\alpha\_0\$.在 AGV 运行过程中,只要有一个相机扫描到数据矩阵码,前、后舵轮就会同时自动地进行误差修正,这种修正方式较灵活,运算量较小.

全局坐标下相机读取区域中心位姿为 \$O(x\_0, y\_0, \alpha\_0)\$,将其转化为 AGV 偏差位姿 \$O(x\_r, y\_r, \alpha\_r)\$.数据矩阵码中心位姿为 \$O'(x\_r, y\_r, \alpha\_r)\$,将其转化为 AGV 期望位姿 \$O'(x\_r, y\_r, \alpha\_r)\$.AGV 期望轨迹运动学模型为

$$\begin{aligned} \dot{x}_r &= v_r \cos \alpha_r \\ \dot{y}_r &= v_r \sin \alpha_r \\ \dot{\alpha}_r &= \omega_r \end{aligned}$$

其中, \$v\_r\$ 为期望速度, \$\omega\_r\$ 为期望角速度, \$\alpha\_r\$ 值可为 \$0^\circ, \pm 90^\circ, 180^\circ\$.将全局变量下位姿误差转换到局部变量下 AGV 位姿误差公式<sup>[13]</sup>为

$$\begin{bmatrix} x_e \\ y_e \\ \alpha_e \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \alpha_0 & \sin \alpha_0 & 0 \\ -\sin \alpha_0 & \cos \alpha_0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_r - x_0 \\ y_r - y_0 \\ \alpha_r - \alpha_0 \end{bmatrix}$$

局部坐标下 AGV 位姿误差微分方程为

$$\begin{bmatrix} \dot{x}_e \\ \dot{y}_e \\ \dot{\alpha}_e \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} v_r \cos \alpha_e - v_0 + \omega_0 y_e \\ v_r \sin \alpha_e - \omega_0 x_e \\ \omega_r - \omega_0 \end{bmatrix}$$

其中, \$v\_0\$ 为 AGV 运行速度, \$\omega\_0\$ 为 AGV 运行角速度.

### 1.2 ADRC 跟踪器设计

在 AGV 系统中,ADRC 是用于上位机控制模块的控制算法.通过 3C 视觉导航采集的坐标信息传递给上位机,经过上位机中的 ADRC 跟踪器进行修正,将修正后的坐标指令下发给 PLC,再通过 PLC 对 AGV 进行控制.

**1.2.1 ADRC 数学模型** ADRC 跟踪器主要包含微分跟踪器、扩张状态观察器和误差反馈系统.微分跟踪器(TD)线性状态方程为

$$\begin{cases} \dot{f}_1 = f_2 \\ \dot{f}_2 = -r_0^2(f_1 - f_0) - 2r_0 f_2 \end{cases}$$



其中,  $r_0$  为跟踪速度因子,  $r_0$  越大跟踪速度越快;  $f_0$  为输入信号;  $f_1, f_2$  为  $f_0$  的跟踪信号。

扩张状态观察器(ESO)线性误差方程为

$$\begin{bmatrix} \dot{z}_1 \\ \dot{z}_2 \\ \dot{z}_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\beta_{01} & 1 & 0 \\ -\beta_{02} & 0 & 1 \\ -\beta_{03} & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} z_1 \\ z_2 \\ z_3 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ b \\ 0 \end{bmatrix} u + \begin{bmatrix} \beta_{01} \\ \beta_{02} \\ \beta_{03} \end{bmatrix} y$$

其中,  $u$  为被控系统输入;  $y$  为 ADRC 输出;  $z_1, z_2, z_3$  为系统状态变量估计值;  $\beta_{01}, \beta_{02}$  和  $\beta_{03}$  为设置参数;  $b$  为控制量系数。

误差反馈控制系统中目标与输出值之间的误差及其微分误差信号和被控系统输入, 相应计算公式分别为

$$\begin{aligned} e_1 &= f_1 - z_1 \\ e_2 &= f_2 - z_2 \\ u &= \frac{u_0 - z_3}{b_0} \end{aligned}$$

其中,  $e_1$  是误差,  $e_2$  是微分误差,  $b_0$  为可调参数,  $u_0$  为系统的控制律。

**1.2.2 AGV 轨迹跟踪控制器设计** AGV 轨迹跟踪控制器结构如图 5 所示, AGV 轨迹姿态误差值  $[x_e, y_e, \alpha_e]^T$  是 ADRC 输入, ADRC 输出是  $[\dot{x}_e, \dot{y}_e, \dot{\alpha}_e]^T$ , 系统输出是 AGV 实际运行姿态  $[x_0, y_0, \alpha_0]^T$ , 此时系统是三输入三输出, 因此需要 3 个独立 ADRC 控制器, 将轨迹姿态误差看成 3 个单输入单输出系统。

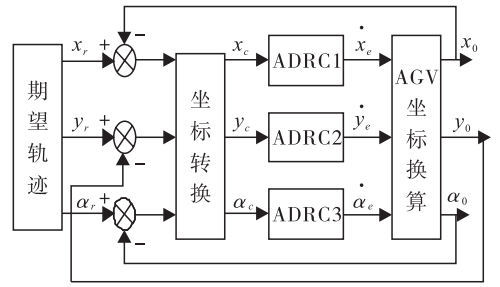


图 5 AGV 轨迹跟踪控制器结构

Fig. 5 AGV trajectory tracking controller structure

3 个独立 ADRC 的控制律  $u_{0x}, u_{0y}, u_{0\alpha}$  为

$$\begin{bmatrix} u_{0x} \\ u_{0y} \\ u_{0\alpha} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} k_1 e_{1x} + k_2 e_{2x} \\ k_1 e_{1y} + k_2 e_{2y} \\ k_1 e_{1\alpha} + k_2 e_{2\alpha} \end{bmatrix}$$

其中,  $k_1$  和  $k_2$  分别是比例和微分控制增益;  $e_{1x}, e_{1y}, e_{1\alpha}$  是 3 个独立 ADRC 的姿态误差;  $e_{2x}, e_{2y}, e_{2\alpha}$  是 3 个独立 ADRC 的微分姿态误差。

## 2 仿真结果与分析

为了验证本文设计的基于 ADRC 的 3C 视觉导航重载 AGV 系统的性能, 以 Matlab 为平台进行仿真. 设定 AGV 速度为 1 m/s, ADRC 控制参数  $r_0 = 10, b_0 = 1, w = 10, \beta_{01} = 30, \beta_{02} = 300, \beta_{03} = 1000, k_1 = 5, k_2 = 3$ . 圆形轨迹和直线轨迹跟踪曲线与位姿误差曲线分别如图 6 和图 7 所示, 图中轨迹跟踪曲线横、纵坐标表示 AGV 在全局坐标下的轨迹位置; 位姿误差曲线横坐标

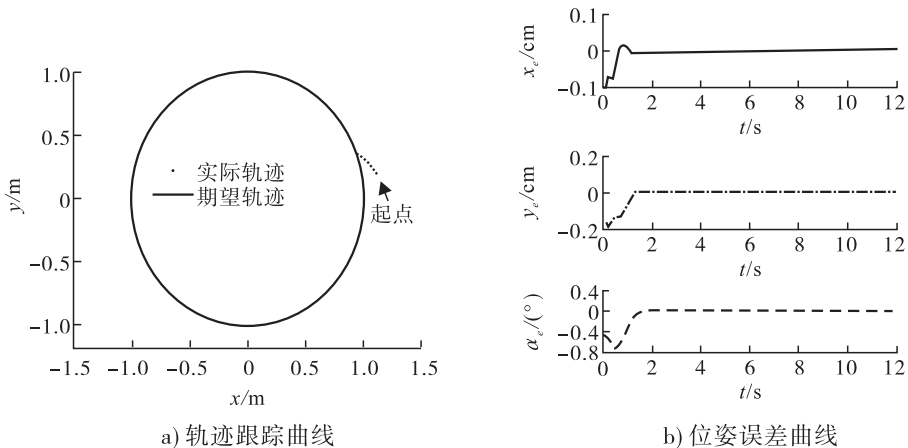


图 6 圆形轨迹跟踪与位姿误差曲线

Fig. 6 Circular trajectory tracking and pose error curve

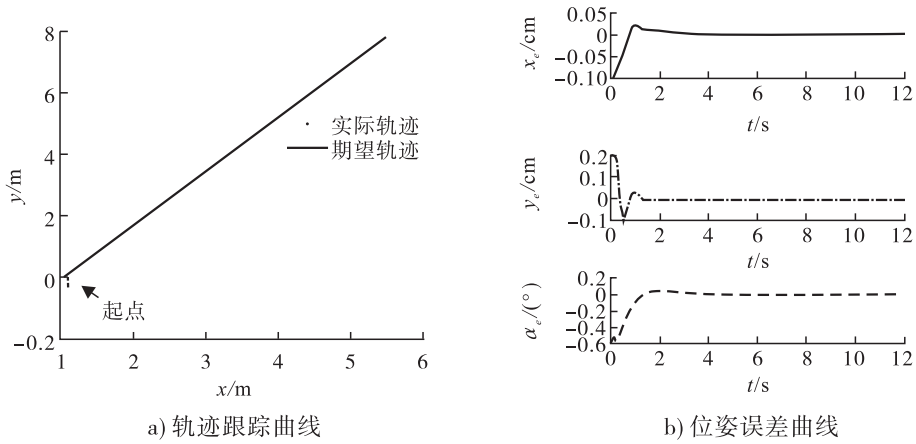


图7 直线轨迹跟踪与位姿误差曲线

Fig. 7 Straight line trajectory tracking and pose error curve

表示 AGV 运行时间,纵坐标表示 AGV 在全局坐标下的位姿误差。

由图 6 和图 7 可知,设置 AGV 起始位置在轨迹外,从初始时刻开始,圆形轨迹中 AGV 能在 1.9 s 时成功跟踪到给定的参考轨迹;直线轨迹中 AGV 能在 3.9 s 时成功跟踪到给定的参考轨迹,说明基于 ADRC 的 3C 视觉导航重载 AGV 系统响应速度较快. 运行稳定后,圆形轨迹中理想跟踪位置误差小于 1 mm,理想偏移角误差趋近于 0;直线轨迹中 AGV 理想跟踪位置误差和理想偏移角误差趋近于 0. 因此,基于 ADRC 的 3C 视觉导航重载 AGV 系统能有效实现轨迹的实时跟踪且导航精度较高。

### 3 实际应用结果与分析

为了验证本文基于 ADRC 的 3C 视觉导航重载 AGV 系统在实际应用中的运行情况,在现场进行了实际运行测试. 供测试用的 AGV 的长度为 1.8 m,车上安装的两个相邻相机之间中心位置距离为 0.75 m,因此铺设在地面上的相邻两个数据矩阵码之间的中心距离也为 0.75 m. 设置的直线路径中,路径长 15 m,共铺设 22 个数据矩阵码,为进一步测试其转弯性能,在路径中的起始位置进行原地零半径转弯. 在 0.5 m/s,1.0 m/s,1.5 m/s,2.0 m/s,2.5 m/s

和 3.0 m/s 速度下,分别记录 AGV 前进(后退)、原地左转(右转)时的最大导航误差和最大偏差角,重复进行 50 次,然后取平均值,结果见表 1 和表 2.

由表 1 和表 2 可知,在实际运行中,直行时最大导航误差为 7.44 mm,最大偏移角为 0.89°;原地 90°转弯时,最大导航误差为 7.21 mm,最大偏移角为 0.92°. 该结果与仿真结果中的理想精度有一定差距,这与实际的地面平整度、光滑度、

表 1 AGV 前进(后退)运行误差

Table 1 AGV forward and backward running error

速度/(m·s <sup>-1</sup> )	最大导航误差/mm	最大偏差角/(°)
0.5	2.11	0.45
1.0	3.59	0.47
1.5	5.03	0.53
2.0	5.21	0.68
2.5	6.90	0.74
3.0	7.44	0.89

表 2 AGV 原地左(右)转弯误差

Table 2 AGV turning left and right in place error

速度/(m·s <sup>-1</sup> )	最大导航误差/mm	最大偏差角/(°)
0.5	2.15	0.41
1.0	3.33	0.46
1.5	5.99	0.53
2.0	6.51	0.69
2.5	6.04	0.75
3.0	7.21	0.92

AGV车体的制造工艺等因素有关.由此可知,基于ADRC的3C视觉导航重载AGV系统最大导航误差绝对值小于8 mm,最大偏移角绝对值小于1°.此系统导航方式简单,数据矩阵码铺设便利,导航精度高,AGV运行稳定且灵活.

## 4 结语

本文对基于色带引导和扫码定位的传统视觉导航方式重载AGV结构进行了改进,设计了基于ADRC的3C视觉导航重载AGV系统.该设计采用3个独立单目相机,无需色带引导,只需铺设数据矩阵码即可实现导航,在导航控制算法中采用ADRC以有效消除各种外界干扰.仿真与实际应用结果表明,AGV运行稳定、灵活,响应速度快,最大导航误差绝对值小于8 mm,最大偏移角绝对值小于1°,在复杂车间环境下可实现轨迹的实时跟踪,性能高于同类产品且制造成本低,具有较高的工程实用价值.

在该研究成果的基础上,下一步将在ADRC控制中引入人工智能算法,利用智能算法自动调节ADRC中需要设置的常数参数,将其变成动态调整变量,进一步提高ADRC收敛速度,减少所需参数设置,进而提高AGV运行响应速度.

## 参考文献:

- [1] BACIK J, DUROVSK YF, BIROS M, et al. Path-finder-development of automated guided vehicle for hospital logistics [J]. *IEEE Access*, 2017, 5:26892.
- [2] 过金超,赵海洋,蒋正柯,等.双向重载智能自主导航车系统设计[J].*轻工学报*,2017,32(2):97.
- [3] 高瑜,过金超,崔光照.一种改进的多机器人路径规划自适应人工势场法[J].*郑州轻工业学院学报(自然科学版)*,2013,28(6):77.
- [4] 肖献强,程亚兵,王家恩.基于惯性和视觉复合导航的AGV研究与设计[J].*中国机械工程*,2019,30(22):1.
- [5] LEE S Y, YANG H W. Navigation of automated guided vehicle using magnet spot guidance method [J]. *Robotics & Computer Integrated Manufacturing*, 2012, 28(3):425.
- [6] LU S, XU C, ZHONG R Y. A RFID-enabled positioning system automated guided vehicle for smart factories [J]. *Journal of Manufacturing Systems*, 2017, 44:179.
- [7] JUNG K, KIM J. Intelligent autonomous systems [M]. Berlin Heidelberg: Springer, 2013:807 - 816.
- [8] OSMAN K, GHOMMAM J, SAAD M. Vision based lane reference detection and tracking control of an automated guided vehicle [C] // *IEEE Control Systems Society. 2017 25th Mediterranean Conference on Control and Automation*. Piscataway: IEEE, 2017:595.
- [9] XU Z, HUANG S, DING J. A New positioning method for indoor laser navigation on under determined condition [C] // *IEEE Control Systems Society. 2016 Sixth International Conference on Instrumentation & Measurement, Computer, Communication and Control*. Piscataway: IEEE, 2016:703.
- [10] 王琳华.磁导式AGV自动导航车控制系统的设计[D].长沙:长沙理工大学,2013.
- [11] 江亚峰,王彬彬,袁明新,等.基于自适应反演滑模的全向AGV运动控制[J].*计算机仿真*, 2019,32(2):348.
- [12] 韩京清.自抗扰控制技术——估计补偿不确定因素的控制技术[M].北京:国防工业出版社,2008:197 - 207.
- [13] 罗蕊.基于自抗扰控制的移动机器人轨迹跟踪[D].天津:天津工业大学,2018.



引用格式:刘红霞,赵红梅,赵留羊. 感应加热电源中 Buck-Boost 电路控制算法研究[J]. 轻工学报,2020,35(2):100-108.

中图分类号:TM924.1 文献标识码:A

DOI:10.12187/2020.02.013

文章编号:2096-1553(2020)02-0100-09

# 感应加热电源中 Buck-Boost 电路控制算法研究

## Research on Buck-Boost circuit control algorithm in induction heating power supply

刘红霞<sup>1</sup>,赵红梅<sup>1</sup>,赵留羊<sup>2</sup>

LIU Hongxia<sup>1</sup>,ZHAO Hongmei<sup>1</sup>,ZHAO Liuyang<sup>2</sup>

1. 郑州轻工业大学 电气工程学院,河南 郑州 450002;

2. 上海兆富电子科技有限公司,上海 201802

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

2. Shanghai Zhaofu Electronic Technology Co., Ltd., Shanghai 201802, China

### 关键词:

感应加热电源;神经网络控制;滑模控制;PID 控制; Buck-Boost 电路

### Key words:

induction heating power supply;neural network control;sliding mode control;PID control; Buck-Boost circuit

**摘要:**针对感应加热电源中控制算法存在的抗干扰能力小、精度低、自适应能力差等缺点,设计了一种径向基(RBF)神经网络滑模控制算法.基于 Buck-Boost 电路拓扑结构分析,利用基本状态空间建模方法建立 Buck-Boost 电路的感应加热电源数学模型,设计滑模算法控制律,将 RBF 神经网络引入常规滑模控制算法中,以解决常规滑模控制器参数整定困难、抖振较大的问题,实现对滑模控制器参数的自寻优.仿真结果表明,基于 RBF 神经网络的滑模控制算法的抗干扰、自适应能力均优于 PID 控制算法,具有较好的实用性.

收稿日期:2019-07-01

基金项目:河南省科技攻关项目(172102310070)

作者简介:刘红霞(1974—),女,河南省信阳市人,郑州轻工业大学硕士研究生,主要研究方向为机电系统控制与仿真.

通信作者:赵红梅(1976—),女,河南省辉县人,郑州轻工业大学教授,主要研究方向为无线定位与导航技术.

**Abstract:** Aiming at the shortcomings of the control algorithm in the induction heating power supply, such as small anti-interference ability, low accuracy, and poor self-adaptability, a sliding mode control algorithm with RBF neural network was designed. Based on the analysis of Buck-Boost circuit topology, a mathematical model of the induction heating power supply with the Buck-Boost circuit was established using the basic state space modeling method. The sliding mode algorithm control law was designed. The RBF neural network was introduced into the conventional sliding mode control algorithm to solve the problem of difficult parameter setting and large chatter of the conventional sliding mode controller, so the self-optimization of the parameters of the sliding mode controller was realized. The simulation results showed that the anti-interference and adaptive ability of the sliding mode control algorithm based on RBF neural network was superior to the PID control algorithm, and it had better practicability.

## 0 引言

相比于其他加热方法,感应加热具有加热效率高、加热速度快、绿色环保、节约能源、易于实现生产自动化等优点<sup>[1-2]</sup>,因而在工业生产中得到了广泛应用,如金属熔炼、热处理、晶体生长、汽车和摩托车曲轴箱孔的热装配等<sup>[3-4]</sup>。随着对加热工件、加热质量的要求不断提高,对感应加热电源的输出功率和频率自适应调节控制的要求也越来越高,以满足对工件加热均匀性和高精度透入深度的工业需求<sup>[5-9]</sup>。文献[10]采用脉宽移相与锁相控制相结合的调功方法,扩大了移相角功率调节的范围。文献[11]通过分析脉冲密度调制波形频率谱,得出调制比、负载时间常数、脉冲密度调制波序列长度与频率谱的关系,进而实现感应加热电源输出功率的调节。文献[12]采用模糊控制算法实现移相调功和调频,但由于模糊规则的制订需要丰富的经验,故该法难以达到较高的控制精度。为提高控制精度,文献[13]提出了模糊控制与 PID 相结合的分段复合控制算法。传统 PID 或模糊控制一般在线性系统中才具有较好的控制效果,但由于感应加热多应用于工业领域,其应用环境复杂多变,负载阻抗又是多变量、复杂、非线性对象<sup>[14-15]</sup>,采用传统 PID 控制或模糊控制算法无法满足现代工业的要求<sup>[16-17]</sup>。径向基(RBF)神经网络能够逼近任何

非线性函数,可解决非线性控制系统控制精度低、稳定性差的问题<sup>[18-19]</sup>。滑模控制能够克服系统的不确定性,对干扰和未建模动态具有很强的鲁棒性,尤其是对非线性系统具有良好的控制效果<sup>[20]</sup>。本文拟设计一种融合以上二者优点的 RBF 神经网络滑模控制算法,将其应用于感应加热电源 Buck-Boost 电路的控制系统,以期提高感应加热电源系统的控制精度和抗干扰能力。

## 1 感应加热电源系统模型的建立

感应加热电源的系统结构如图 1 所示。交流电 380 V 通过整流滤波为后续电路提供近似直流电压; Buck-Boost 电路在 RBF 神经网络滑模控制下输出高频电压;高频电压经过逆变电路时,在锁相环(PLL)的调节下得到近似同频同相位的电压电流波形流过感应加热器<sup>[21]</sup>。

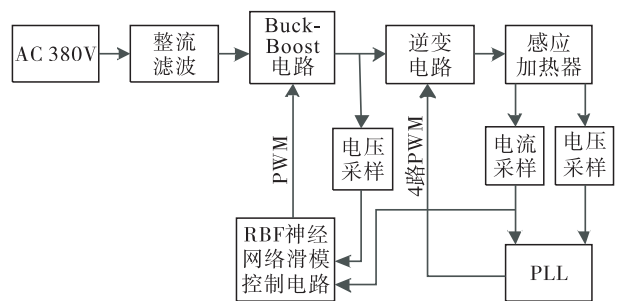


图 1 感应加热电源系统结构图

Fig. 1 System structure diagram of induction heating power supply

### 1.1 主电路拓扑结构

在感应加热电源中,基于 Buck-Boost 电路的主电路拓扑结构如图 2 所示. 其中,  $V_{in}$  为直流电压输入, IGBT 为开关管, 两者共同负责整个电路的通、断; 经二极管 D, 电感 L, 电容 C 构成的滤波电路滤波后输出电压  $U_c$ ,  $U_c$  通过逆变电路 DC/AC 后作用于负载.

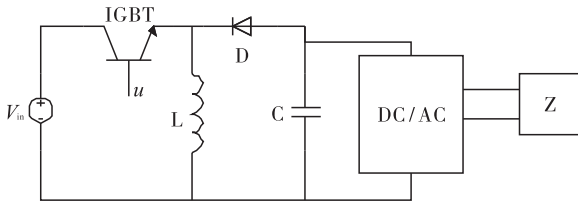


图 2 主电路拓扑结构

Fig. 2 Main circuit topological structure

### 1.2 Buck-Boost 电路状态空间建模

在感应加热主电路中,为了简化分析过程,假设逆变模块一直处于导通状态. 当开关管 IGBT 的控制信号  $u > 0$  时,即开关管 IGBT 导通,二极管阴极接电压  $V_{in}$  的正极,承受反向电压而截止,使  $V_{in}$  给电感 L 供电,同时电容 C 向负载 Z 充电. 对应的状态方程为

$$\begin{cases} U_L = L \frac{di_L}{dt} = V_{in} \\ i_c = C \frac{dU_c}{dt} = -\frac{U_c}{Z} \end{cases} \quad (1)$$

其中,  $L, C$  分别为电感/H 和电容/F;  $U_L, U_c$  分别为电感和电容的端电压/V;  $i_L, i_c$  分别为流过电感和电容的电流/A;  $V_{in}$  为直流电压/V;  $Z$  为负载阻抗/ $\Omega$ .

当  $u = 0$  时,即开关管 IGBT 关断,电感电流  $i_L$  有减小的趋势且上负下正,二极管 D 承受正向压降而导通,由电感 L 向负载和电容供电. 对应的状态方程为

$$\begin{cases} U_L = L \frac{di_L}{dt} = U_c \\ i_c = C \frac{dU_c}{dt} = -i_L - \frac{U_c}{Z} \end{cases} \quad (2)$$

为了便于 RBF 神经网络滑模控制建模和表达,取  $x_1$  为电感电流,  $x_2$  为电容电压,则网络输入为

$$\mathbf{x} = [x_1 \quad x_2]^T = [i_L \quad U_c]^T \quad (3)$$

将式①和②代入③,整理后,可得主电路拓扑结构的状态空间方程:

$$\begin{bmatrix} \dot{x}_1 \\ \dot{x}_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & \frac{1}{L} \\ -\frac{1}{C} & -\frac{1}{ZC} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \frac{V_{in} - x_2}{L} \\ \frac{x_1}{C} \end{bmatrix} u$$

## 2 RBF 神经网络滑模控制算法设计

由于描述感应加热电源的数学模型是复杂的非线性系统,当仅采用滑模控制时,较大的建模不确定性会使感应加热电源的非线性系统产生抖振. 为减小抖振影响,将 RBF 神经网络引入滑模控制,形成一体,应用于感应加热电源的非线性系统中,利用 RBF 神经网络实现模型未知部分的自适应逼近<sup>[22-23]</sup>,可以较好地降低滑模控制的抖振.

### 2.1 滑模控制设计

为使系统能够按照预定的滑动模态轨迹运动,滑模控制算法中包括滑模面设计和滑模控制律设计,以保证系统状态沿滑模面运动.

由于感应加热电源是一个复杂的非线性系统,以状态空间变量  $x_1, x_2$  为参数,构建模面函数:

$$s = \lambda x_1^r + x_2 \quad (4)$$

根据滑模控制律设计方式,结合状态空间方程,设计基本 Buck-Boost 电路系统滑模控制律:

$$u = \frac{LC}{\lambda r x_1^{r-1} (V_{in} - x_2) C + L x_1} \cdot \left( \frac{x_1}{C} + \frac{x_2}{ZC} - \frac{\lambda r x_1^{r-1} x_2}{L} - k \cdot \text{sign}(s) \right) \quad (5)$$

其中,  $\lambda = \frac{1}{ZC}$ ,  $r$  为正整数,  $k$  为切换增益,  $\text{sign}$  为

符号函数.

## 2.2 RBF 神经网络设计

由 RBF 神经网络原理可知, 高斯函数和 RBF 神经网络待逼近的函数分别为

$$h_j = \exp\left(-\frac{\|\mathbf{x} - \mathbf{c}_j\|^2}{2b_j^2}\right)$$

$$f = \mathbf{W}^{*T} \mathbf{h}(\mathbf{x}) + \varepsilon$$

其中,  $j$  为网络隐含层第  $j$  个节点;  $\mathbf{h} = [h_j]^T$  为网络的高斯基函数输出;  $\mathbf{W}^*$  为网络的理想权值;  $\varepsilon$  为网络的逼近误差;  $f$  为待逼近函数, 即期望函数. 则 RBF 神经网络输出为

$$\hat{f}(x) = \hat{\mathbf{W}}^T \mathbf{h}(x)$$

其中,  $\hat{\mathbf{W}}$  为理想权值  $\mathbf{W}^*$  的估计.

## 2.3 RBF 神经网络滑模控制稳定性分析

由于期望函数与 RBF 神经网络输出函数的误差为

$$\Delta f = f(x) - \hat{f}(x) = -\tilde{\mathbf{W}}^T \mathbf{h}(x) + \varepsilon \quad (6)$$

其中,  $\tilde{\mathbf{W}} = \hat{\mathbf{W}} - \mathbf{W}^*$  为神经网络实现权值与理想权值误差.

根据 Lyapunov 稳定性判别定理, 取 Lyapunov 函数:

$$V = \frac{1}{2}s^2$$

对上式求导:

$$\dot{V} = s\dot{s} \quad (7)$$

将式④代入式⑦得

$$\dot{V} = s\dot{s} = s(\lambda r x_1^{r-1} \dot{x}_1 + \dot{x}_2) \quad (8)$$

为了减小滑模控制中的抖振, 将式⑥引入

$$\dot{x}_2 = -\frac{x_1}{C} - \frac{x_2}{ZC} + \frac{x_1}{C}u, \text{ 即}$$

$$\dot{x}_2 = -\frac{x_1}{C} - \frac{x_2}{ZC} + \frac{x_1}{C}u + \Delta f \quad (9)$$

$$\text{由于 } \dot{x}_1 = \frac{x_2}{L} + \frac{V_{in} - x_2}{L}u \quad (10)$$

所以, 将式⑤, ⑨, ⑩代入⑧, 得

$$\dot{V} = s\dot{s} = s(\lambda r x_1^{r-1} \dot{x}_1 + \dot{x}_2) =$$

$$s\left[\lambda r x_1^{r-1}\left(\frac{x_2}{L} + \frac{V_{in} - x_2}{L}u\right) - \frac{x_1}{C} - \frac{x_2}{ZC} + \frac{x_1}{C}u + \Delta f\right] =$$

$$s[-k \cdot \text{sign}(s) + \Delta f] = -k|s| + s\varepsilon - s\tilde{\mathbf{W}}^T \mathbf{h}(x)$$

取  $k > |\varepsilon|_{\max}$ , 自适应律为  $\hat{\mathbf{W}} = \mathbf{W}^*$ , 则有:

$$\dot{V} = -k|s| + s\varepsilon < 0$$

由上式可知, RBF 神经网络滑模控制设计可满足滑模到达条件  $s\dot{s} < 0$ .

## 3 仿真结果与分析

为了验证 RBF 神经网络滑模控制在感应加热电源控制系统中的收敛性和稳定性, 对工作过程中的电压干扰和负载干扰进行仿真实验. 利用 Simulink 软件搭建 20 kW/100 kHz 的感应加热电源控制系统仿真图如图 3 所示. 仿真系统的主要参数为: Buck-Boost 电路中电感  $L_f = 4.72 \times 10^{-11}$  H, 电容  $C_f = 1.044 \times 10^{-3}$  F, 感应加热器中电阻  $9 \Omega$ , 电感  $L = 5.16 \times 10^{-5}$  H, 电容  $C = 4.9087 \times 10^{-8}$  F.

### 3.1 电压干扰分析

本文在 Simulink 仿真中采用 Controlled Voltage Source 模块将电源分为 3 段: 0 ~ 0.03 s 时间段内, 直流电源电压为 200 V; 0.03 ~ 0.06 s 时间段内, 直流电源电压为 600 V; 0.06 ~ 0.01 s 时间段内, 直流电源电压为 200 V.

直流电源电压经过 Buck-Boost 变换器后, 输入电压受干扰下的系统输出电压如图 4 所示. 为了更加直观地对比分析 RBF 神经网络滑模控制 (RBF-SMC) 与 PID 控制之结果, 将图 4 分别在 0 ~ 0.010 s, 0.025 ~ 0.070 s, 0.055 ~ 0.080 s 时间段处分割并局部放大, 得到图 5—图 7.

由图 5 可以看出, 当仿真时间到达 0.001 s 左右时, 感应加热电源进入稳定工作; 从局部放大图可以看出, PID 控制的输出电压在 184 ~ 191 V 范围内波动, 而 RBF 神经网络滑模控制的输出电压基本稳定在 188 V. 由此可见, RBF 神经网络滑模控制的稳定性优于 PID 控制.

由图 6 可以看出: 在 0.030 s 时刻, 直流电

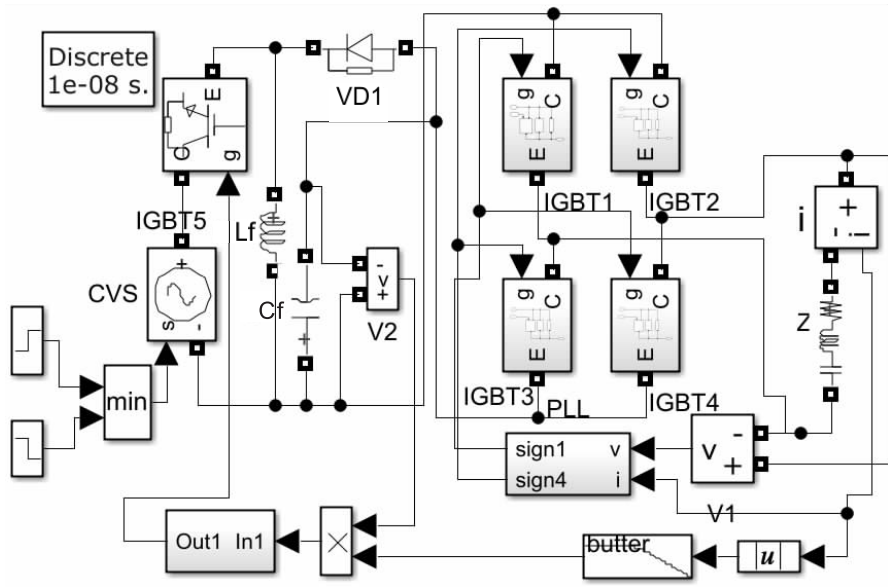


图3 感应加热电源控制系统仿真图

Fig. 3 Simulation diagram of induction heating power supply control system

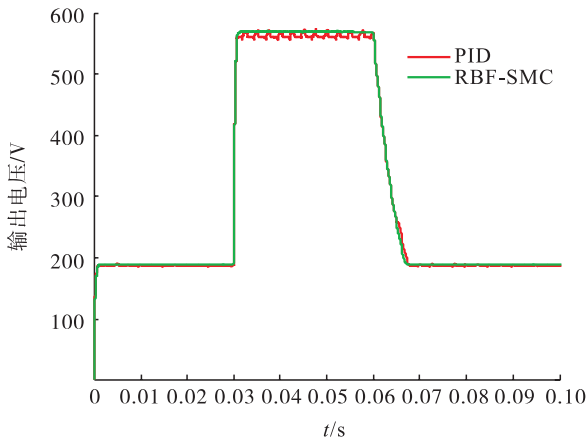


图4 输入电压受干扰下的系统输出电压  
Fig. 4 System output voltage at the case of input voltage with interference

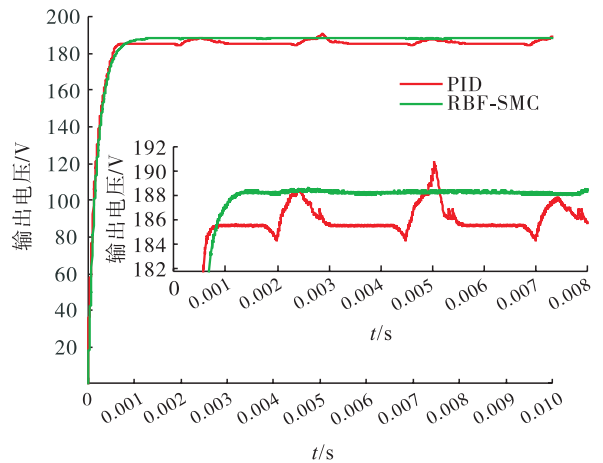


图5 0~0.010 s时间段内输出电压的局部放大图  
Fig. 5 Partial enlargement diagram of output voltage in 0 to 0.010 s

源电压突然由 200 V 升至 600 V;在 0.060 s 时刻,直流电源电压又突然由 600 V 降至 200 V. 在此变化过程中,RBF 神经网络滑模控制的输出电压基本稳定在 568 V 左右,而 PID 控制的输出电压在 555 ~ 575 V 范围内变化. 这表明,RBF 神经网络滑模控制的抗干扰能力优于 PID 控制.

由图 7 可以看出,在 0.060 s 时刻,直流电源电压突然由 600 V 降至 200 V 后,经过很短

一段时间的 Buck-Boost 电路变化后,在 0.068 s 时刻左右趋于稳定;在电压波动范围上,RBF 神经网络滑模控制相比于 PID 更小,更接近设定值.

直流电源电压经过 Buck-Boost 变换电路和逆变电路后,产生的高频电流信号经取绝对值和三阶低通滤波器处理后,与 Buck-Boost 变换电路对应时刻的输出电压相乘,得到的系统输出功率波形如图 8 所示. 为了更加直观地分析



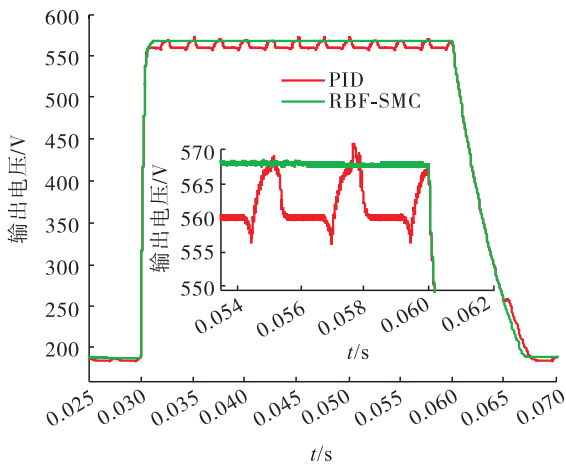


图6 0.025~0.070 s 时间段内  
输出电压的局部放大图

Fig. 6 Partial enlargement diagram of output voltage in 0.025 to 0.070 s

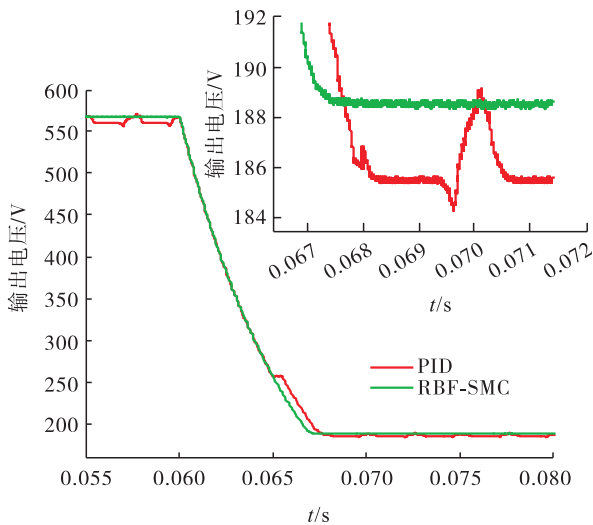


图7 0.055~0.080 s 时间段内  
输出电压的局部放大图

Fig. 7 Partial enlargement diagram of output voltage in 0.055 to 0.080 s

RBF 神经网络滑模控制和 PID 控制的输出功率波形图,将图 8 分别在 0~0.010 s,0.025~0.070 s,0.055~0.080 s 时间段处分割并局部放大,得到图 9—图 11.

从图 8—图 11 可以看出,在系统稳定后,基于 RBF 神经网络滑模控制系统的输出功率明显大于 PID 控制系统的输出功率.这说明,相较于

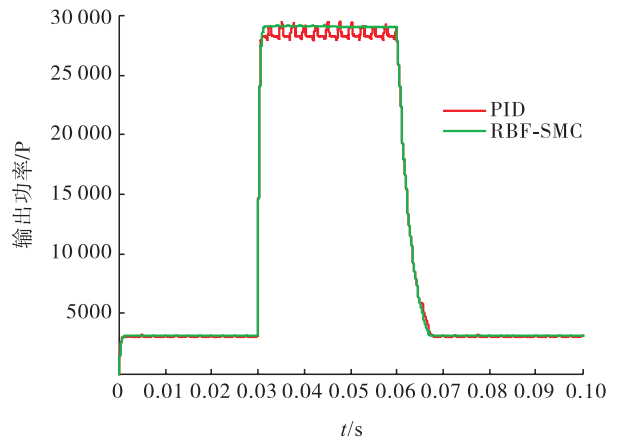


图8 输入电压受干扰下的系统输出功率  
Fig. 8 System output power at the case of input voltage with interference

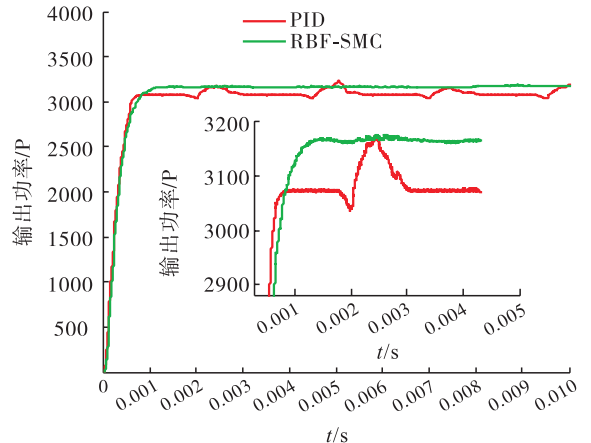


图9 0~0.010 s 时间段内输出功率的局部放大图  
Fig. 9 Partial enlargement diagram of output power in 0 to 0.010 s

PID 的感应加热电源系统,应用基于 RBF 神经网络滑模控制算法的感应加热电源系统的输出电流信号与 Buck-Boost 变换电路输出电压的相位差最小,且系统输出电压与输入功率波动小.

综上,在输入电压受干扰情况下,从对系统输出电压和输出功率的分析可知,基于 RBF 神经网络的滑模控制算法的抗干扰、自适应能力均优于 PID 控制算法.

### 3.2 负载干扰分析

在 Simulink 仿真中采用 Step 模块和 Add 模块组合,在等效的感应加热器中,保持电感

$L=5.16 \times 10^{-5}$  H, 电容  $C=4.9087 \times 10^{-8}$  F 的值不变, 将负载分为 3 段: 初始电阻为  $9 \Omega$ ; 在  $0.03$  s 时, 电阻由  $9 \Omega$  减小到  $5 \Omega$ ; 在  $0.06$  s 时, 电阻由  $5 \Omega$  增大到  $13 \Omega$ .

在负载干扰情况下, 直流电压经过 Buck-Boost 变换器的输出电压如图 12 所示. 由图 12 可以看出, 在电阻值变换的过程中, 输出电压基本不变.

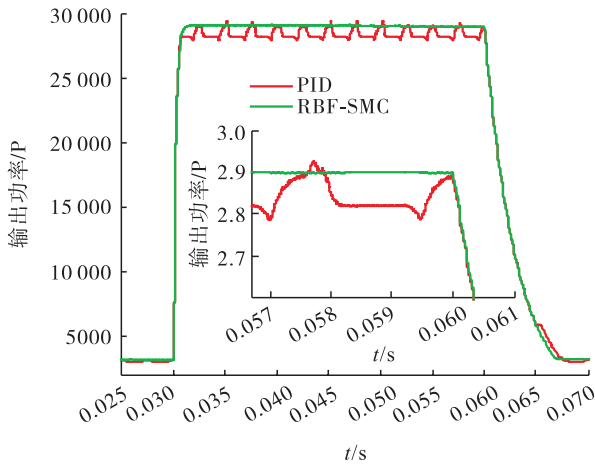


图 10 0.025 ~0.070 s 时间段内  
输出功率的局部放大图

Fig. 10 Partial enlargement diagram of output power  
in 0.025 to 0.070 s

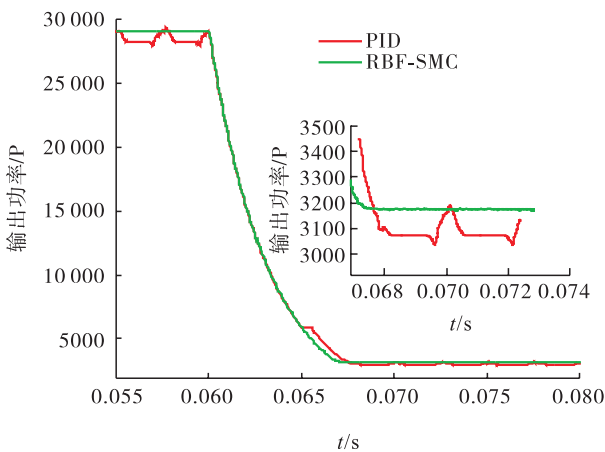


图 11 0.055 ~0.080 s 时间段内  
输出功率的局部放大图

Fig. 11 Partial enlargement diagram of output power  
in 0.055 to 0.080 s

图 13 是负载干扰下的输出功率波形图. 为了便于观察输出功率的细节变换, 对其中  $0.025 \sim 0.070$  s 时间段的波形进行放大(见图 14). 由图 13 和图 14 可以看出, 对于 RBF 神经网络滑模控制, 在负载变化的过程中, 系统输出的高频电流信号, 经取绝对值和三阶低通滤波器处理后的信号, 与对应时刻 Buck-Boost 变换电路输出电压的相位差最小, 且功率波动较小. 因此, 在负载变化条件下, 从对系统输出功率的分析可知, 基于 RBF 神经网络的滑模控制算法的抗干扰、自适应能力均优于 PID 控制算法.

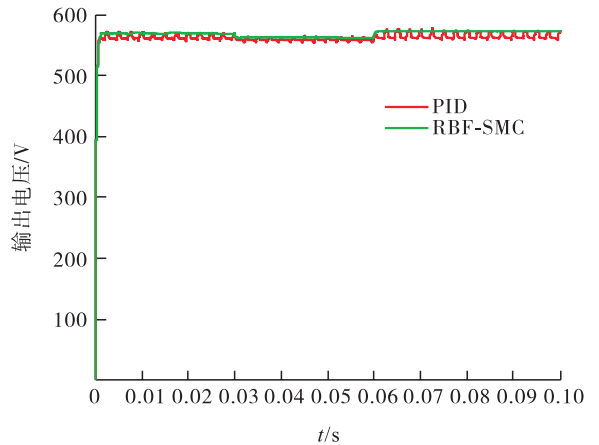


图 12 负载干扰下的输出电压

Fig. 12 Output voltage under load interference

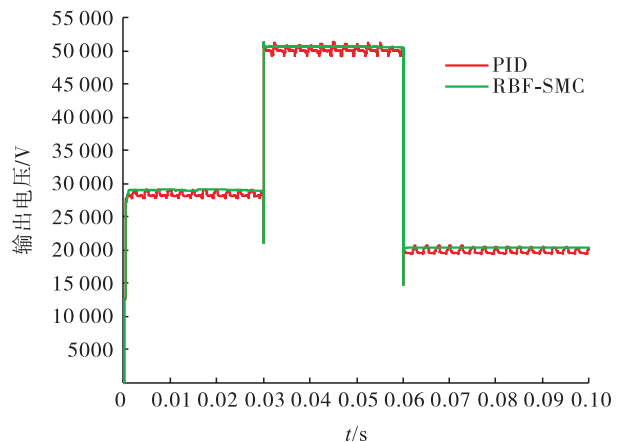


图 13 负载干扰下的输出功率

Fig. 13 Output Power under load interference

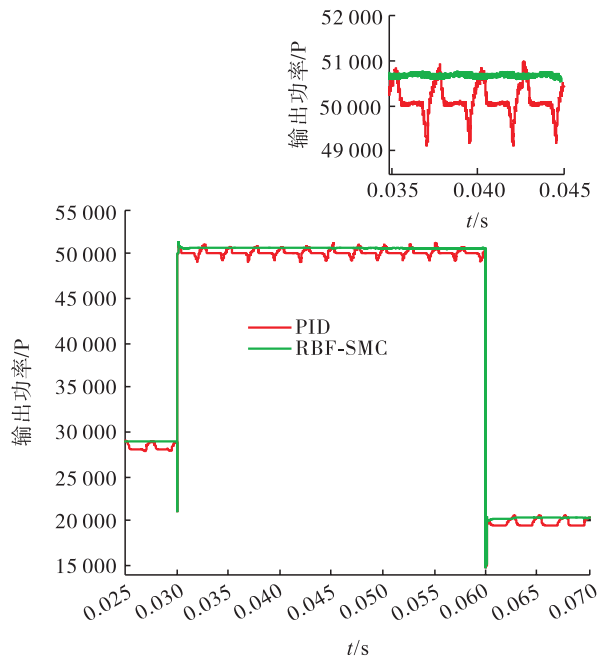


图 14 0.025 ~0.070 s 时间段内  
输出功率的局部放大图

Fig. 14 Partial enlargement diagram of output power  
in 0.025 to 0.070 s

## 4 结语

本文针对感应加热电源在现阶段控制精度低和抗干扰能力不足的问题,通过对 Buck-Boost 变换器的感应加热电源的主电路建模,采用滑模控制算法实现对电路系统的控制;同时考虑到复杂的工作环境,引入 RBF 神经网络对常规滑模控制算法进行优化.仿真结果表明,无论在输入电压干扰还是负载干扰的工况下,与 PID 控制算法相比,RBF 神经网络滑模控制算法都具有较高的抗干扰、自适应能力.在实际应用中,高精度控制算法不仅动态响应性好,而且还能及时消除感应加热电源的稳态误差,提高感应加热电源的抗干扰能力.由于 RBF 神经网络与滑模控制都是非线性控制,其计算量较大.因此,进一步优化算法,减小计算量,进一步降低滑模的抖振,是下阶段研究的重点.

## 参考文献:

- [1] REN H P, GUO X. Robust adaptive Control of a CACZVS three-phase PFC converter for power supply of silicon growth Furnace [J]. IEEE transactions on Industrial Electronics, 2016, 63 (2):903.
- [2] 张强,臧越,王雷,等.三相 CSR 非线性和有源阻尼复合控制研究[J].电气传动,2019,49 (2):48.
- [3] 郝博,韩丹锋,罗宏.基于高频感应加热电源的热装配人机交互系统[J].制造业自动化,2019,41(5):22.
- [4] 何明,李显亮,王情伟,等.磁屏蔽对电磁出钢系统中感应加热电源功率损耗的影响[J].金属学报,2019,55(2):249.
- [5] 刘宁,赵圣芳,张晶. LLC 固态感应加热电源研究[J].自动化仪表,2018,39(4):99.
- [6] HERASYMENKO P Y. A transistor resonant voltage inverter with pulse density modulation for induction heating equipment [J]. Technical Electrodynamics, 2015, 2015(6):24.
- [7] JANKOWSKI T A, PAWLEY N H, GONZALES L M, et al. Approximate analytical solution for induction heating of solid cylinders [J]. Applied Mathematical Modelling, 2016, 40(4):2770.
- [8] ESTEVE V, JORDAN J, SANCHIS-KILDERS E, et al. Comparative study of a single inverter bridge for dual-frequency induction heating using Si and SiC MOSFETs [J]. IEEE Transactions on Industrial Electronics, 2015, 62 (3): 1440.
- [9] WU Y H, DONG X Z, MIRSAEIDI S. Modeling and simulation of air-gapped current transformer based on Preisach Theory [J]. Protection and Control of Modern Power Systems, 2017, 2 (11):1.
- [10] 陈富豪,葛运旺,芦逸云.超音频感应加热电

- 源功率调节方法[J]. 金属热处理, 2017, 42(11):183.
- [11] 路智斌, 彭咏龙, 李亚斌. 感应加热电源 PDM 波形的频率谱分析[J]. 电源技术, 2015, 39(6):1299.
- [12] 周美兰, 李艳萍, 王吉昌. 高频感应加热电源系统设计[J]. 哈尔滨理工大学学报, 2015, 20(1):50.
- [13] 吕森, 李金刚. 感应加热电源 Fuzzy 和 PI 分段复合控制方法[J]. 电气传动, 2014, 44(3):59.
- [14] ZOU G B, HUANG Q, SONG S L. Novel transient-energy-based directional pilot protection method for HVDC line [J]. Protection and Control of Modern Power Systems, 2017, 2(15):1.
- [15] XU Q, MA F, LUO A, et al. Hierarchical direct power control of modular multilevel converter for tundish heating [J]. IEEE Transactions on Industrial Electronics, 2016, 63(12):7919.
- [16] LE J, WANG C, ZHOU W, et al. A novel PLC channel modeling method and channel characteristic analysis of a smart distribution grid [J]. Protection and Control of Modern Power Systems, 2017, 2(14):1.
- [17] CHAMSUK P, SRINONCHAT J. Study and development inductance melting control system using low energy [J]. Energy Procedia, 2013, 34:945.
- [18] 王保民, 张明亮. 基于 RBF 神经网络的弧焊机器人轨迹跟踪控制方法[J]. 兰州理工大学学报, 2019, 45(3):85.
- [19] 张禹, 杨铭. 基于 RBF 神经网络手术机器人从手控制系统研究[J]. 机床与液压, 2019, 47(9):63.
- [20] 罗德荣, 贺锐智, 黄守道, 等. 单定子双转子盘式对转永磁同步电机动态滑模控制[J]. 电工技术学报, 2019, 34(09):1806.
- [21] 付东翔, 潘金柱. 感应加热电源锁相电路分析与设计[J]. 电源技术, 2015, 39(12):2732.
- [22] 刘将辉, 李海阳. 对失控翻滚目标逼近的神经网络自适应滑模控制[J]. 宇航学报, 2019, 40(6):684.
- [23] 蓝益鹏, 王靖腾, 刘欣. 可控励磁直线同步电动机的全局积分 Terminal 滑模控制[J]. 控制理论与应用, 2019, 36(6):931.