

2,7-9,9-二辛基芴-4,6-2,1,3- 苯并噻二唑共聚物的合成及其光电性能研究

杜俊平^{1,2}, 苏济功¹, 薛力昆¹, 王国浩¹, 方少明^{1,2}

(1. 郑州轻工业学院 材料与化学工程学院, 河南 郑州 450001;

2. 郑州轻工业学院 河南省表界面科学重点实验室, 河南 郑州 450001)

摘要:采用 Suzuki 缩合聚合反应, 制备了 2,7-9,9-二辛基芴-4,6-2,1,3-苯并噻二唑共聚物 (46BTF8), 利用 ¹H NMR 对其结构进行表征, 并通过紫外吸收光谱、光致发光光谱和循环伏安法对其光电性能进行研究. 结果表明:与结构类似物 2,7-9,9-二辛基芴-4,7-2,1,3-苯并噻二唑共聚物 (F8BT) 相比,46BTF8 薄膜状态时的最大紫外吸收波长和光致发光波长均发生了明显的蓝移 (分别蓝移了 82 nm 和 43 nm); 电化学氧化还原行为表明该聚合物材料具有优异的电化学稳定性和可逆性; 电化学氧化还原曲线的形状变化不大, 但其电化学带宽和光学带宽均发生了明显的变化, 其中电化学带宽升高了 0.2 eV, 光学带宽升高了 0.36 eV. 这说明改变聚合物中苯并噻二唑单元的连接位置, 可以在保持该类聚合物材料优异的电化学稳定性和可逆性的基础上, 有效地调节聚合物材料的光电性能.

关键词:46BTF8; 苯并噻二唑单元连接位置; 光电性能

中图分类号:TB324 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2015.5/6.001

Synthesis and photoelectric properties of poly (2,7-9,9-dioctyl-fluorene-co-4,6-2,1,3-benzothiadiazole)

DU Jun-ping^{1,2}, SU Ji-gong¹, XUE Li-kun¹, WANG Guo-hao¹, FANG Shao-ming^{1,2}

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

2. He'nan Provincial Key Laboratory of Surface & Interface, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Poly(2,7-9,9-dioctyl-fluorene-co-4,6-2,1,3-benzothiadiazole) (46BTF8) was synthesized by Suzuki condensation polymerization, and its structure was characterized with ¹H NMR. The photoelectric properties of the polymer were researched by UV-vis spectra, photoluminescence spectra and cyclic voltammetry. The results showed that compared with its structural analogues poly(2,7-9,9-dioctyl-fluorene-co-4,7-2,1,3-benzo-thiadiazole) (F8BT), the maximum UV absorption and photoluminescence wavelengths of 46BTF8 in the film state shifted to blue about 82 nm and 43 nm, respectively. The electrochemical redox behavior of the polymer suggested that this polymer material had excellent electrochemical stability and re-

收稿日期:2015-03-01

基金项目:国家自然科学基金项目(21371156);河南省教育厅科学技术研究重点项目(14A15009);郑州轻工业学院博士基金项目(2013BSJJ017);郑州市科技计划项目(141PPTGG398)

作者简介:杜俊平(1981—),女,河南省驻马店市人,郑州轻工业学院副教授,博士,主要研究方向为光电功能材料.

通信作者:方少明(1963—),男,河南省汝南县人,郑州轻工业学院教授,博士,主要研究方向为功能聚合物.

versibility, the electrochemical redox curve was similar while the electrochemical bandwidth increased by 0.2 eV and optical bandwidth increased by 0.36 eV. Those implied that the optoelectrical properties of the polymer could be tuned effectively by changing the linking position of benzothiadiazole unit while keeping their excellent electrochemical stability and reversibility.

Key words: 46BTF8; the linking position of benzothiadiazole unit; photoelectric property

0 引言

苯并噻二唑类聚合物材料由于其苯并噻二唑单元较强的受电子能力与优异的电化学稳定性和可逆性,已在有机电致发光二极管、有机太阳能电池、有机场效应晶体管等光电功能材料领域表现出喜人的应用前景,得到了科学界和产业界的广泛关注^[1].然而目前的研究主要集中在4,7-位连接的苯并噻二唑类聚合物材料上,关于4,6-位连接的苯并噻二唑类聚合物材料的合成及其性能研究还鲜见报道.

4,7-位苯并噻二唑单元高度的对称性和刚性可导致该类聚合物材料的可修饰性能降低,影响其加工性能和光电性能的可调性,限制了其在有机光电功能材料中的应用.4,6-位连接的苯并噻二唑单元早在1960年代已被合成出来,其合成方法简单、产物易分离、产率较高、适于工业化生产^[2].更重要的是由于4,6-位连接的苯并噻二唑单元具有不对称性,可以在保留苯并噻二唑单元优异性能的基础上,调节其光电性能,拓宽其在有机光电功能材料中的应用范围.前期研究已经发现,4,6-位连接的苯并噻二唑单元的引入,可以实现2,7-咪唑-2,1,3-苯并噻二唑共聚物的高效多性能调节^[3].2,7-9,9-二辛基芴-4,7-2,1,3-苯并噻二唑共聚物F8BT作为优异的光电功能材料引起了人们的广泛关注^[4],已被DOW化学公司商品化.鉴于此,本文拟将F8BT中苯并噻二唑单元的连接位置改为4,6-位,合成一种新型的苯并噻二唑类聚合物材料2,7-9,9-二辛基芴-4,6-2,1,3-苯并噻二唑共聚物46BTF8,并对其光电性能进行研究,探索聚合物中苯并噻二唑单元连接位置的变化对聚合物材料光电性能的影响.

1 材料与实验

1.1 试剂和仪器

试剂:盐酸,甲苯,四氢呋喃,碳酸氢钠,NBS,邻硝基苯胺,氯化亚锡,二氯亚砷,吡啶,氢溴酸

(40%),液溴,均为分析纯,国药化学试剂有限公司产(甲苯和四氢呋喃在使用之前先经钠丝干燥,然后氮气保护下,加入钠丝,以二苯甲酮作为指示剂,回流至紫色后蒸出,现蒸现用;吡啶和二氯亚砷直接蒸馏后使用);2,7-二(三甲基硼)-9,9-二辛烷基芴(98%);正丁基锂(1.6 mol的正己烷溶液),1,3-丙二醇(98%),硼酸三异丙酯(98%),四三苯基磷钨(99%),Aliquat336,Aldrich化学试剂公司产;硅胶H(10~40 μm),青岛海洋化工厂产;乙腈(需最新生产的,放置时间长以后不能再用),Merch公司产;水为二次蒸馏水,除非特别说明没有进一步提纯.

仪器:Varian Mercury 300型核磁测定仪,美国Varian Mercury公司产;HP 5989型质谱仪,美国HP公司产;Nicolet Avatar-360型傅里叶变换红外光谱仪,美国Nicolet公司产;Elementar VARIOEL, Heraeus 1106, Carlo Erba 1108型元素分析仪,德国Elementar公司产;Waters 1515型凝胶渗透色谱仪,Waters 2410示差折光检测器,Waters 2478紫外检测器,美国Waters公司产;Hitachi UV2900型紫外光谱仪,Hitachi F-4500型荧光仪,日本Hitachi公司产;KW-4A型旋涂仪,中国科学院微电子研究所研制;CHI 600B型电化学工作站,上海华辰仪器有限公司产.

1.2 单体和聚合物的合成

4,7-二溴-2,1,3-苯并噻二唑根据已有的方法合成,方法如下:100 mL反应瓶中加入邻苯二胺(8.642 g, 80 mmol),吡啶 35 mL,搅拌使邻苯二胺完全溶解.0 °C下逐滴加入二氯亚砷 35 mL,室温反应3 d,将反应液倒入冰水中进行淬灭反应,经氯仿萃取,无水硫酸钠干燥,柱层析分离(淋洗剂体积比为石油醚:二氯甲烷=3:1),得到白色针状产物苯并噻二唑 9.8 g,产率为90%.其表征结果为MS (m/e): 136 (M^+). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.02 (dd, $J_1 = 3$ Hz, $J_2 = 6.9$ Hz, 2H), 7.59 (dd, $J_1 = 3$ Hz, $J_2 = 6.9$ Hz, 2H).

将含有苯并噻二唑(540 mg, 3.97 mmol), 40%氢溴酸(1 mL)的反应混合物加热到110 °C,使苯并

噻二唑完全溶解,于110 °C下逐滴加入溴(1.91 g, 0.66 mL, 11.9 mmol),继续反应40 min,停止反应,自然冷却至室温,加少许水进行淬灭反应,经二氯甲烷溶解,充分饱和亚硫酸氢钠水溶液洗,水洗,无水硫酸钠干燥,柱层析分离(淋洗剂体积比为石油醚:二氯甲烷=3:1),得到白色针状晶体产物4,7-二溴-2,1,3-苯并噻二唑968 mg,产率为83%. 其表征结果为MS(*m/e*):293(M^+). $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 7.74(s, 2H).

4,6-2,1,3-苯并噻二唑合成方法:在250 mL反应瓶中,加入邻硝基苯胺(20 g, 0.145 mol),乙酸(100 mL),将此反应混合物加热到55 °C使邻硝基苯胺完全溶解.在40 min内分批向反应混合物中加入NBS(77.391 g, 0.435 mol),将反应液温度降到40~50 °C,并在此温度范围内反应3 h.将反应液倒入1.7 L冰水中,过滤,水洗,乙醇重结晶,抽干,共得到红色针状固体产物4,6-二溴-2-硝基苯胺37.459 g,产率为87%. 其表征结果为 $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 8.29(d, $J=2.4$ Hz, 1H), 7.81(d, $J=2.4$ Hz, 1H), 6.64(s, 2H).

向含有二水合氯化亚锡(64 g, 0.281 mol),盐酸(115 mL)的溶液中分批加入2,4-二溴-6-硝基苯胺(18.5 g, 0.063 mol),室温反应10 min,然后升温至70 °C反应1 h,待红色针状固体全部溶解,停止加热,在室温下再反应1 h,将反应液倒入冰水中,氢氧化钠调节pH值为14,过滤,真空干燥,得产物4,6-二溴邻苯二胺16.051 g,产率为97%. 其表征结果为 $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 7.10(d, $J=2.1$ Hz, 1H), 6.78(d, $J=2.1$ Hz, 1H), 3.63(s, broad peak, 4H).

无水无氧0 °C条件下,向3,5-二溴邻苯二胺(16.051 g, 0.060 mol)的吡啶(49 mL)溶液中逐滴加入二氯亚砷(49 mL),室温反应3.5 d.将反应液倒入冰水中,用硅藻土过滤,滤饼用二氯甲烷充分洗涤,分离有机相,将有机相用饱和食盐水洗,无水硫酸钠干燥,柱层析分离(淋洗剂体积比为石油醚:二氯甲烷=6:1),得产物14.174 g,产率为80%.取一部分用乙酸乙酯重结晶,得到白色针状晶体4,6-二溴-2,1,3-苯并噻二唑3.8 g. 其表征结果为MS-EI:294(M^+). $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 8.18(d, $J=2.1$ Hz, 1H), 7.95(d, $J=2.1$ Hz, 1H). $^{13}\text{C NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 154.68, 152.31, 135.22, 124.20, 123.17, 114.99. Anal. Calcd for

$\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2\text{N}_2\text{S}$: C, 24.51%; H, 0.69%; N, 9.53%; S, 10.91%; Br, 54.36%. Found: C, 24.52%; H, 0.71%; N, 9.52%; S, 10.97%; Br, 54.30%. m. p. 127~128 °C (lit. 127 °C).

46BTF8的合成方法:100 mL两口瓶中加入2,7-二(三亚甲基硼)-9,9-二辛烷基苄(279 mg, 0.5 mmol), 4,6-二溴-2,1,3-苯并噻二唑(M_2)(147 mg, 0.5 mmol), 四(三苯基磷)钨(58 mg, 0.05 mmol), 甲苯(39 mL), 碳酸氢钠(1.06 g, 12.6 mmol), 水(10 mL), 相转移催化剂Aliquat 336一滴加热回流3 d.自然冷却至室温,过滤,旋转蒸发除去溶剂,氯仿溶解,充分水洗,稀盐酸洗,再水洗至中性,无水硫酸钠干燥,有机相浓缩,甲醇沉淀,真空干燥,得到黄色固体产物46BTF8 240 mg,产率为92%. 其表征结果为Molecular weight: $M_n = 25\ 000$, $M_w/M_n = 1.99$. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 8.32~7.67(aryl, 8H), 2.15(*t*, 4H), 1.51~1.10(*m*, 24H), 0.98~0.5(— CH_3 , 6H). FTIR(NaCl pellets, cm^{-1}):2924, 2852, 1600, 1456, 1423, 817. Anal. Calcd for Br— $\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_2\text{S}$ —($\text{C}_{35}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{S}$)₂₅—Br: C, 79.22%; H, 7.88%; N, 5.45%; S, 6.24%; Br, 1.20%. Found: C, 79.62%; H, 8.09%; N, 4.97%; S, 5.75%; Br, 1.10%.

F8BT的合成方法与46BTF8的合成方法相同,产率为88%. 其表征结果为Molecular weight: $M_n = 26\ 000$, $M_w/M_n = 2.0$. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 8.13~7.93(aryl, 8H), 2.15(*t*, 4H), 1.51~1.10(*m*, 24H), 0.98~0.5(— CH_3 , 6H).

1.3 化合物和聚合物的表征

采用凝胶渗透色谱仪测定聚合物的分子量,四氢呋喃为流动相,流速为1 mL/min,利用示差折光检测器和紫外检测器,以线性聚苯乙烯作标样对所得分子量进行校正;对于已知的聚合物F8BT,仅采用 $^1\text{H NMR}$ 表征其结构,对于新合成的聚合物46BTF8,采用 $^1\text{H NMR}$, FT-IR和元素分析对其结构进行表征, $^1\text{H NMR}$ 采用 CDCl_3 作溶剂,TMS作内标,用于FT-IR测试的样品采用液膜法或压片法制备;采用紫外吸收光谱、光致发光光谱和循环伏安曲线测试聚合物的光电性能,使用旋涂仪将聚合物溶液旋涂在玻璃或石英片上测得样品薄膜状态时的紫外吸收光谱及光致发光光谱,旋涂时最大转速在2 500 r/m左右;采用电化学工作站,测试聚合物薄膜的循环伏安曲线,氩气环境下,以带有聚合物

薄膜的铂线作工作电极,用(0.10 M AgNO₃)/Ag 作参比电极,铂线或铂片作对电极,以 [Bu₄N] ClO₄ (0.10 mol, Bu = butyl) 的乙腈溶液作电解质溶液,测定电化学性能的样品薄膜用手工涂膜方法制备。

2 结果与讨论

2.1 单体和聚合物的合成路线

单体和聚合物的合成路线如图 1 所示. 单体 M₁ 和 M₂ 的合成参照文献报道的方法. 采用 Suzuki 缩合聚合, 分别以 92% 和 88% 的高产率得到目标聚合物 46BTF8 和 F8BT. 通过凝胶渗透色谱法测得 46BTF8 和 F8BT 的数均分子量分别为 25 000 和 26 000. 图 2 为 46BTF8 的 ¹H NMR 谱图, 图 2 的结果证明了聚合物 46BTF8 的结构, 经 FT-IR 和元素分析进一步确证了其结构。

聚合物 46BTF8 具有优异的溶解性能, 易溶于甲苯, 二氯甲烷, THF 等一般的有机溶剂. 46BTF8 良好的溶解性能赋予其较好的加工性能, 将其溶液旋涂在玻璃或涂在铂片和铂丝上均可形成光滑的薄膜, 适宜进行光学性质和电化学性质的测试。

2.2 聚合物的光学性质

聚合物 46BTF8 和 F8BT 在不同极性的溶剂中和薄膜状态时的紫外吸收光谱和光致发光光谱如图 3 所示, 详细数据列于表 1. 由表 1 可知, 随着溶剂极性逐渐增大, 聚合物 46BTF8 和 F8BT 的最大紫

外吸收波长和最大光致发光波长变化较小, 说明溶剂极性对两种聚合物光学性质的影响较小. 46BTF8 薄膜状态时的最大紫外吸收波长和最大光致发光波长分别为 389 nm 和 502 nm, 与 F8BT (471 nm 和 545 nm) 相比, 发生了明显的蓝移现象, 这表明聚合物中苯并噻二唑单元连接位置由 4,7-位变化到 4,6-位, 可以有效地调节其光学性质。

聚合物最大紫外发光波长和最大光致发光波长发生明显蓝移的原因, 是由聚合物中苝单元和苯并噻二唑单元之间的共轭程度不同引起的. 苯并噻二唑单元的连接位置由高度对称的 4,7-位变化到高度不对称的 4,6-位, 使聚合物链发生扭曲, 有效地降低了苝单元和苯并噻二唑单元的共轭程度, 相似的现象在咪唑类聚合物中也存在。

2.3 聚合物的电化学性质

聚合物在相同条件下的循环伏安曲线如图 4 所示. 由图 4 可以看出, 聚合物 46BTF8 的循环伏安曲线在正区出现一对可逆的氧化峰, 其电化学氧化起始电位 (E_{ox}^{onset}) 为 1.2 V, 与 F8BT 的 E_{ox}^{onset} (1.05 V) 相比明显增高, 说明 46BTF8 电化学氧化稳定性较高, 这可能是由于苯并噻二唑单元在聚合物中连接位置发生变化, 使聚合物共轭程度降低造成的. 这一结果表明, 调节聚合物中苯并噻二唑单元的连接位置可以调节聚合物的电化学氧化稳定性。

46BTF8 的循环伏安曲线在负区出现一对对称

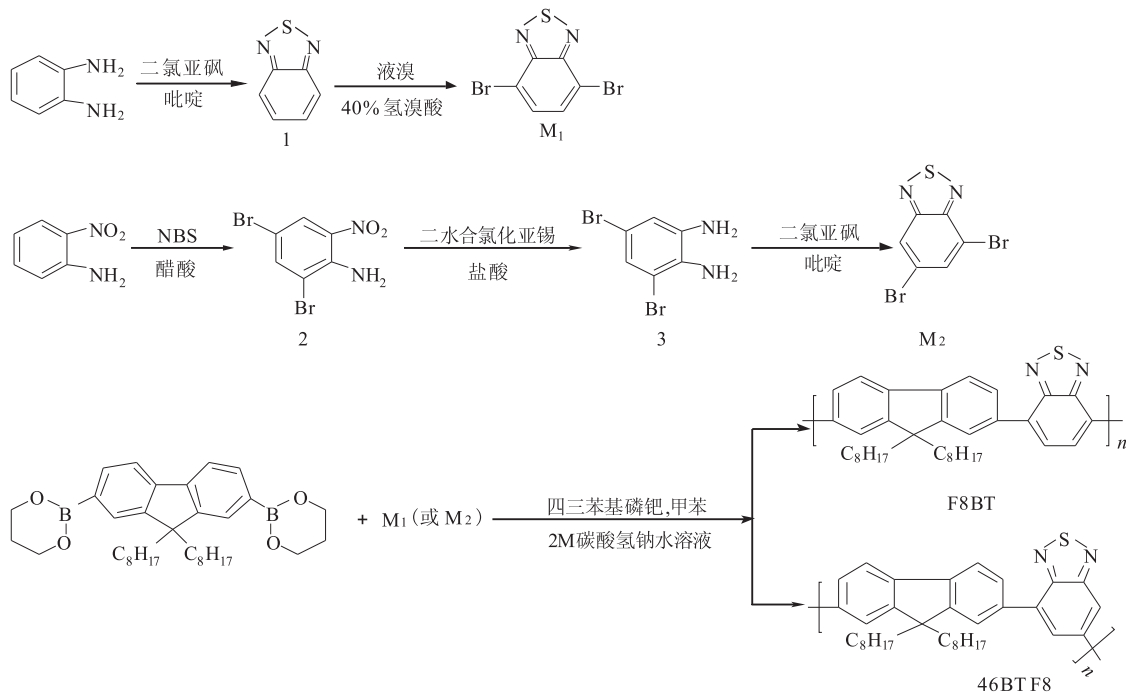


图 1 单体和聚合物的合成路线图

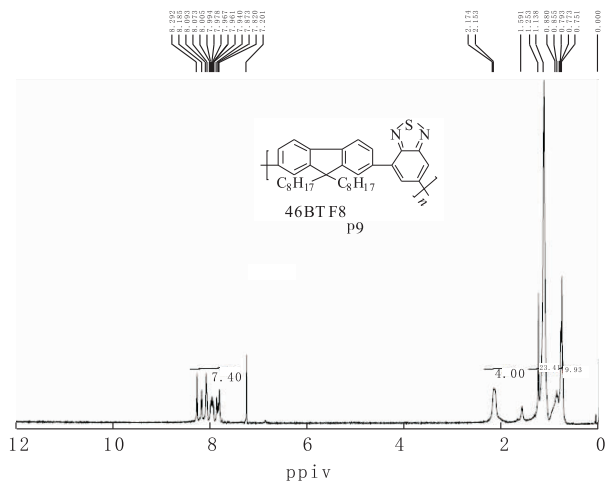
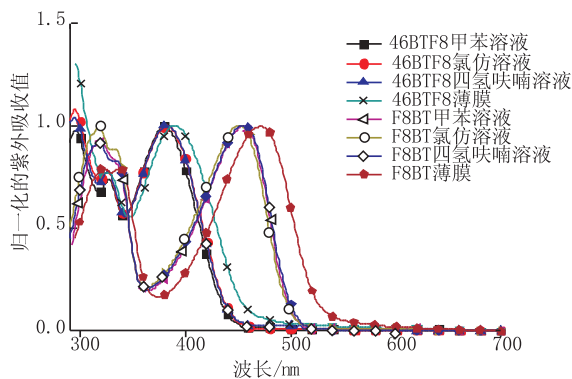
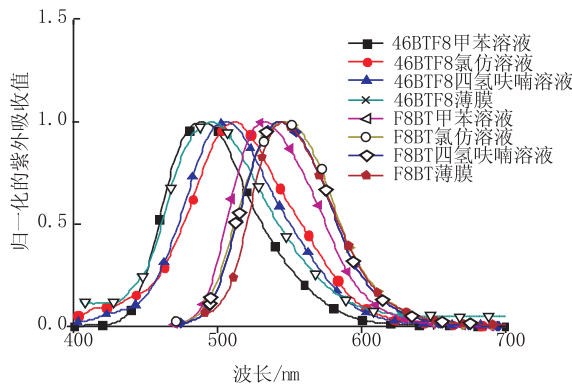


图2 46BTf8的¹H NMR谱图



a) 聚合物的紫外吸收光谱



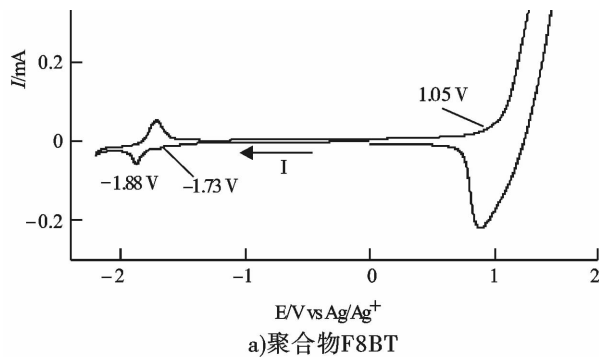
b) 聚合物的光致发光光谱

图3 聚合物的紫外吸收光谱和光致发光光谱

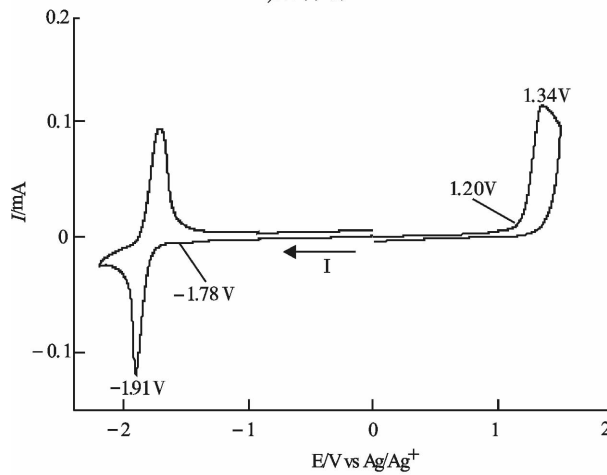
表1 聚合物的光学性质

聚合物	最大紫外吸收波长/nm				最大光致发光波长/nm			
	甲苯 ^a	氯仿 ^b	四氢呋喃 ^c	薄膜 ^d	甲苯	氯仿	四氢呋喃	薄膜
46BTf8	380	383	383	389	489	512	508	502
F8BT	455	452	455	471	532	547	543	545

注: a 代表聚合物甲苯溶液的最大紫外吸收波长; b 代表聚合物氯仿溶液的最大紫外吸收波长; c 代表聚合物四氢呋喃溶液的最大紫外吸收波长; d 代表聚合物薄膜的最大紫外吸收波长; e 代表聚合物在不同状态时的最大光致发光波长, 以对应的最大紫外吸收波长作为激发光。



a) 聚合物F8BT



b) 聚合物46BTf8

图4 聚合物 F8BT 和 46BTf8 的循环伏安曲线

的可逆还原和去还原峰,位置分别为 -1.91 V 和 -1.71 V ,其在负区具有良好的电化学可逆性,与 F8BT 在负区的可逆性相近,这说明苯并噻二唑单元连接位置的变化,保留了该类聚合物优异的电化学可逆性.由 46BTf8 的循环伏安曲线可以得到聚合物的还原起始电位为 -1.78 V ,与 F8BT 的还原起始电位 (-1.73 V) 相比,绝对值变大,这也是由于苯并噻二唑单元连接位置改变,其与苊单元之间的共轭程度降低造成的.这一结果表明,调节聚合物中苯并噻二唑单元的连接位置,可以有效地调节聚合物的还原起始电位.

根据 HOMO 值和氧化起始电位之间的关系: $\text{HOMO 值} = -(E_{\text{ox}}^{\text{onset}} + 4.4)\text{ eV}$ 可以估算出聚合物 46BTf8 的 HOMO 值为 -5.60 eV ; 同样,根据聚合物 LUMO 值和还原起始电位之间的关系 $\text{LUMO 值} = -(E_{\text{red}}^{\text{onset}} + 4.4)\text{ eV}$, 可以计算出聚合物 46BTf8 的 LUMO 值 $= -2.62\text{ eV}$. 由聚合物的 HOMO 值和 LUMO 值可以计算出其电化学带宽,根据聚合物薄膜状态下的紫外吸收光谱的起始位置可以计算出其电化学带宽.采用相同的方法测得聚合物 F8BT 的氧化还原数据.两种聚合物的氧化还原数据见表

2. 由表2可知,调节聚合物中苯并噻二唑单元的连接位置,可以有效地调节聚合物的氧化起始电位和还原起始电位,从而改变聚合物的 HOMO 值和 LUMO 值,高效地调节了聚合物的带宽,拓宽该类聚合物在有机光电领域的应用范围.从表2还可以看出,46BTF8 的电化学带宽与光化学带宽值相近,说明通过两种方法获得的聚合物带宽值差别不大,相似的现象已有报道^[5].

表2 聚合物 F8BT 和 46BTF8 的氧化还原数据

聚合物	氧化起始电位/V	还原起始电位/V	HOMO 值/eV	LUMO 值/eV	电化学带宽 ^[a] /eV	光学带宽 ^[b] /eV
F8BT	1.05	-1.73	-5.45	-2.67	2.78	2.34
46BTF8	1.20	-1.78	-5.60	-2.62	2.98	2.70

注:[a]代表电化学带宽,由公式($E_{LUMO} - E_{HOMO}$)估算;[b]代表光学带宽,由聚合物薄膜状态下紫外吸收波长起始位置估算.

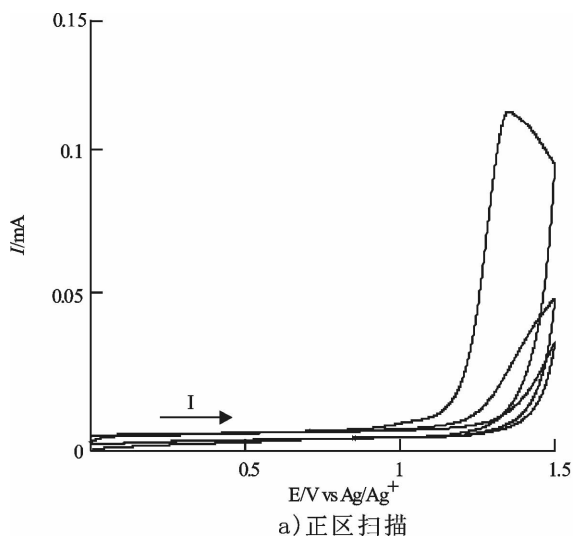
46BTF8 的电化学稳定性通过对其同一样品的多次扫描循环伏安曲线获得,结果如图5所示.由图5a)可以看出,在正区,随着扫描次数的增多,聚合物的电化学氧化峰逐渐减弱,说明聚合物的电化学氧化稳定性较差,这是由于46BTF8中茈单元的氧化不是完全可逆的.由图5b)可以看出,在负区,随着扫描次数的增加,46BTF8 的电化学还原峰几乎没有变化,说明其具有较高的电化学还原可逆性和稳定性.

3 结论

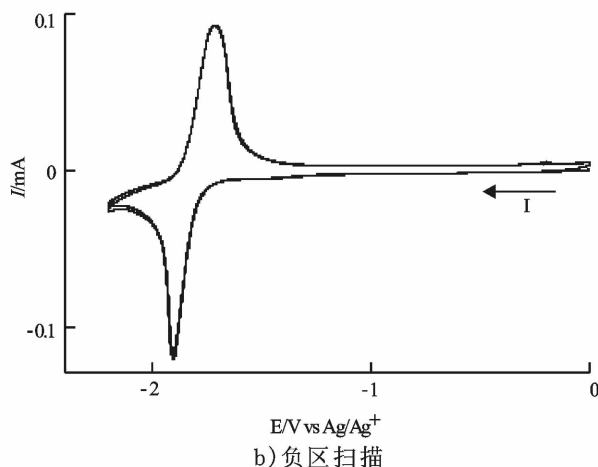
本文采用 Suzuki 缩合聚合反应合成了聚合物46BTF8,并对其光电性能进行了研究.结果表明:与结构类似物 F8BT 相比,聚合物46BTF8 的最大紫外吸收波长和光致发光波长均发生明显的蓝移,该聚合物材料具有优异的电化学稳定性和可逆性,其循环伏安曲线的形状没有发生明显的改变,但其电化学带宽和光学带宽均发生了明显的变化,说明改变聚合物中苯并噻二唑单元的连接位置,可以在保持该类聚合物材料优异的电化学稳定性和可逆性的基础上,有效地调节聚合物材料的光电性能,从而拓宽该类聚合物在有机光电领域的应用范围.

参考文献:

[1] 和平,李在房,侯秋飞,等.苯并噻二唑类有机太阳能电池材料研究进展[J].有机化学,2013,33(2):288.



a) 正区扫描



b) 负区扫描

图5 聚合物46BTF8 多次扫描循环伏安曲线图

- [2] Pilgram K, Skiles R D. Synthesis of 2,1,3-benzothiadiazolecarbonitriles[J]. Journal of Heterocyclic Chemistry, 1974,11(5),777.
- [3] 方少明,苏济功,杜俊平,等.4,6-2,1,3-苯并噻二唑:一种新的聚合物光电功能材料构筑砌块和多性能调节剂[J].有机化学,2015,35(7):1565.
- [4] Linde S, Shikler R. Comprehensive study of the influence of different environments on degradation processes in F8BT: correlating optoelectronic properties with Raman measurements[J]. Journal of Applied Physics, 2013,114(16):164506.
- [5] Admassie S, Inganas O, Mammo W, et al. Electrochemical and optical studies of the band gaps of alternating polyfluorene copolymers [J]. Synthetic Metals, 2006, 156 (7/8):614.

WO₃ 纳米棒/石墨烯复合材料的制备及其气敏性能研究

桂阳海¹, 孔华杰¹, 刘贝贝¹, 付柯瑞¹, 王槐顺¹, 袁朝圣²

(1. 郑州轻工业学院 材料与化学工程学院, 河南 郑州 450001;
2. 郑州轻工业学院 物理与电子工程学院, 河南 郑州 450002)

摘要:以钨酸钠和盐酸为原料、草酸和硫酸钠为辅助剂,采用水热法制备纯 WO₃,进一步掺杂氧化石墨烯(GO)制备 WO₃ 纳米棒/石墨烯复合材料.通过 XRD,FE-SEM,RAMAN,FTIR 等手段对不同 GO 掺杂量的 WO₃ 纳米棒/石墨烯复合材料进行表征,并采用静态配气法对该材料进行气敏性能测试.结果表明,纯 WO₃ 为单斜晶相,WO₃ 纳米棒/石墨烯复合材料为四方晶相,且随着 GO 掺杂量的增加,纳米棒的长径比逐渐增大;当 GO 掺杂量为 1.0 wt% 时,复合材料的气敏性能较好,加热电压为 2.96 V(约 155 ℃),对 5 × 10⁻⁶ H₂ 的灵敏度达 1.779,响应和恢复时间分别为 3 s 和 4 s.

关键词:WO₃ 纳米棒/石墨烯复合材料;水热法;气敏性能

中图分类号:TB383 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2015.5/6.002

Synthesis and gas-sensing properties of WO₃ nanorods/graphene composites

GUI Yang-hai¹, KONG Hua-jie¹, LIU Bei-bei¹,
FU Ke-rui¹, WANG Huai-shun¹, YUAN Chao-sheng²

(1. College of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;
2. College of Physics and Electronic Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: Using sodium tungstate and hydrochloric acid as raw materials, oxalic acid and sodium sulfate as auxiliary agents, WO₃ nanorods/graphene composites had been synthesized by hydrothermal method. The as-synthesized samples were characterized by XRD, FE-SEM, RAMAN and FTIR. Gas-sensing characteristics of the materials had been tested by static state method. The results illustrated that the as-synthesized pure WO₃ had monoclinic phase and the WO₃/graphenenanomaterial had tetragonal phase. The length-diameter ratio of the materials increased when the amounts of graphene oxide (GO) increased, and the 1.0 wt% WO₃/graphenenanocomposite had a good gas-sensing property. Its sensitivity could reach 1.779 of 5 × 10⁻⁶ H₂ at 2.96 V working voltage(about 155 ℃). And this time, the response and recovery time was 3 s and 4 s, respectively.

Key words: WO₃ nanorods/graphene composite; hydrothermal; gas-sensing performance

收稿日期:2015-04-28

基金项目:国家自然科学基金项目(21371158);中国博士后基金项目(2015M580638);河南省创新人才项目(16HASTIT025);河南省骨干教师项目(2011GGJS-102);河南省科技厅基金项目(122300410299);郑州轻工业学院大学生科技创新项目

作者简介:桂阳海(1974—),男,河南省固始县人,郑州轻工业学院副教授,博士,主要研究方向为纳米材料及功能材料.

0 引言

在石油、煤炭等传统能源的储量日渐枯竭的今天,氢能正在逐步代替传统能源广泛应用于人们的日常生活中.但是 H_2 极易发生爆炸,如混合气体中 H_2 含量大于4%时就可发生爆炸.因此,在生产和使用 H_2 的过程中,对其泄漏的检测和监控显得至关重要.目前,得到广泛应用的气体传感器主要是半导体氧化物气体传感器,其主要优势在于制作工艺简单、成本低,而且灵敏度、选择性和稳定性可满足一般工作环境的要求,但对于有特殊要求的工作环境而言,其存在的灵敏度低、工作温度较高、响应恢复时间长和重复性差等问题. WO_3 是具有优异气敏性能(尤其是对 H_2S , NO_x 和 NH_3 等气体)的半导体材料^[1-3],因此,对它在气敏器件应用方面的研究较为活跃.在室温下,纯 WO_3 对 H_2 不响应、不敏感,在高温时使用 WO_3 检测 H_2 存在安全隐患,因此需要对 WO_3 进行改性以降低其工作温度,提高其气敏性能.H. J. Yoon等^[4]用石墨烯层片制备气敏元件来检测 CO_2 时,工作温度可以降低至22℃.K. Anand等^[5]研究发现,石墨烯掺杂量为1.5 wt%的ZnO-石墨烯复合材料在最佳工作温度150℃时对 2×10^{-4} H_2 的灵敏度为3.5,而纯ZnO在最佳工作温度400℃时对 2×10^{-4} H_2 的灵敏度为2.2.可见,石墨烯的掺杂不仅可降低ZnO的最佳工作温度,也可提高其灵敏度.鉴于此,本文拟通过水热法制备 WO_3 纳米棒/石墨烯复合材料并研究其气敏性能,为改进该类材料传感器的选择性,降低工作温度,提高灵敏度,缩短响应恢复时间提供参考.

1 材料与实验方法

1.1 试剂与仪器

主要材料与试剂:鳞片石墨(固定碳含量98%),天津市登科化学试剂有限公司产; $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ (分析纯),天津市化学试剂四厂凯达化工厂产; Na_2SO_4 (分析纯),天津惠瑞化工科技有限公司产; $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$,无水乙醇,均为分析纯,天津市富宇精细化工有限公司产.

主要仪器:KQ-700GDV型超声波清洗器,昆山市超声波仪器有限公司产;CL-2型磁力搅拌器,巩义市予华仪器有限公司产;DHG-9070A型干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司产;MultifugeX1R型高速离心机,美国热电(上海)科技仪器有限公司产;D-8型x-射线衍射仪,德国布鲁克公司产;JSM-7001F型FE-SEM扫描电子显微镜,日本JEOL

公司产;inVia-Reflex型Raman光谱仪,英国renishaw公司产;Nicolet 6700型FT-IR光谱仪,美国赛默飞世尔科技公司产.

1.2 方法

1.2.1 复合材料的制备 用Hummers法由鳞片石墨制备氧化石墨烯(GO),取适量GO粉末溶于40 mL去离子水,超声分散6 h(控制GO的掺杂量分别为0.0 wt%, 0.5 wt%, 0.8 wt%, 1.0 wt%和1.5 wt%),得到不同浓度的GO溶液.将1.00 g $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ 和1.72 g Na_2SO_4 溶解到40 mL GO溶液中,持续搅拌6 h,再逐滴加入2 mol/L盐酸溶液并大力搅拌,直至pH=2.加入0.76 g $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$,然后将溶液转至以聚四氟乙烯为内胆的高压釜中,180℃加热20 h,冷却至室温.离心分离沉淀,用乙醇和去离子水洗涤数次,在空气中105℃干燥6 h,550℃煅烧2 h,得到固体粉末样品.所得样品分别命名为纯 WO_3 , 0.5 wt% WO_3 /石墨烯, 0.8 wt% WO_3 /石墨烯, 1.0 wt% WO_3 /石墨烯, 1.5 wt% WO_3 /石墨烯.

1.2.2 样品结构的表征方法 将所得产物做X射线衍射仪(XRD)对样品进行物相分析:其管压40 kV,管流30 mA,Cu靶Ka射线入射, $\lambda = 0.1542$ nm,扫描速度为 $3^\circ/\text{min}$;FE-SEM进行形貌分析:加速电压15 kV,电流5 nA;Raman光谱仪(532 nm激光器,10% P,步长 0.66 cm^{-1})和FT-IR光谱仪(范围 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$,步长 2.0 cm^{-1})进行结构分析.

1.2.3 气敏元件制备及气敏性能测试 制备旁热式气敏元件,在老化台上老化150 h,采用静态配气法在气敏测试平台上进行气敏性能测试.定义 R_a 和 R_g 分别表示元件在空气和目标检测气体中的电阻值, $S_r = R_a/R_g$ 和 $S_o = R_g/R_a$ 分别表示元件对还原性气体和氧化性气体的灵敏度.

2 结果与讨论

2.1 样品的结构表征

图1为纯 WO_3 和GO掺杂量分别为1.0 wt%, 1.5 wt%时合成的样品的XRD图谱.在Jade 6.5中,与标准PDF卡片对比可知:纯 WO_3 为单斜晶相,卡片号为72-0677;GO掺杂量为1.0 wt%和1.5 wt%时的样品,均为四方晶相,卡片号为89-1287.与标准图谱对比可知,复合材料在(200)处的衍射峰明显增强,说明辅助剂的加入有助于材料沿着X轴方向生长,形成纳米棒.根据谢乐公式 $D = K \cdot \lambda / (\beta \cdot \cos\theta)$ (其中, D 为晶粒度, $K = 0.89$, $\lambda =$

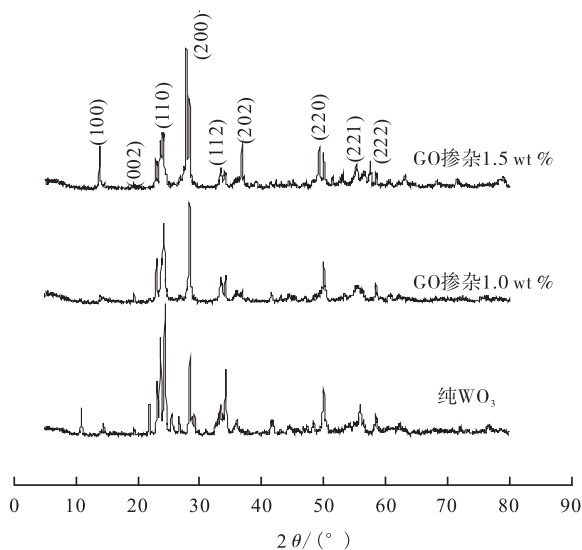


图1 纯 WO₃ 和不同 GO 掺杂量合成的样品的 XRD 图谱

0.154 056 nm, β 为最高 X 射线衍射峰半峰宽, θ 为衍射角), 可计算出样品的晶粒度分别为 $D_{0.0\%} = 33.65$ nm, $D_{1.0\%} = 28.95$ nm, $D_{1.5\%} = 31.03$ nm.

由图1可以看出, GO 掺杂量为 1.0 wt% 与 1.5 wt% 时的样品均无杂相生成, 而纯 WO₃ 的样品中有 Na₂W₄O₁₃ (Na₂O · 4WO₃) 生成, 这是由于该样品中生成了很容易从水溶液中结晶出来的仲钨酸钠 Na₁₀H₂W₁₂O₄₂ · 27H₂O (以下简称为 SPTB), 而 SPTB 在 470 ~ 550 °C 的条件下会有部分粉体转变为 Na₂W₄O₁₃. GO 的掺杂改变了 WO₄²⁻ 的物质的量浓度, 使所得产物为四方晶相.

图2分别为纯 WO₃ 和 GO 掺杂量为 1.0 wt%, 1.5 wt% 时合成样品的 FE-SEM 图. 图2a) 中, 样品呈短棒状并且有少量小颗粒存在, 大部分的棒状结构为 3 ~ 4 μm. 图2b) 中, 掺杂 1.0 wt% 的 GO 后, 短棒状结构生长至 5 ~ 6 μm, 颗粒状物质减少. 图2c) 中, 当掺杂 GO 的量为 1.5 wt% 时, 样品的长径比明显增大, 短棒状结构转变为长棒状结构, 生长为 10 ~

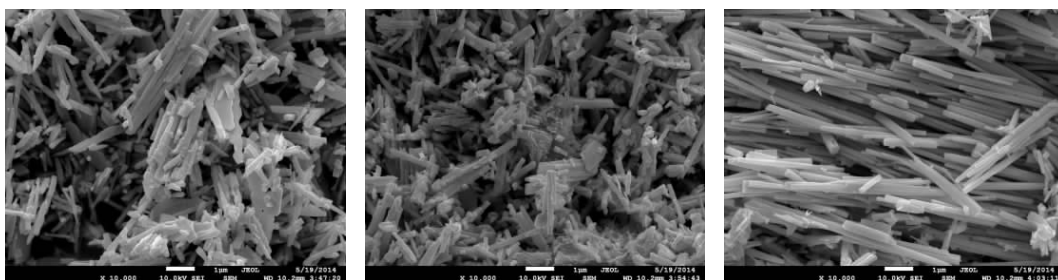
15 μm 的纳米棒结构复合材料. 这可能是由于草酸、SO₄²⁻ 和石墨烯共同作用的结果. 样品的颜色可以说明石墨烯的存在, 纯 WO₃ 为白色, 随着石墨烯含量的增加, 样品逐渐由浅灰色变为深灰色. 下文的拉曼光谱和红外光谱同样可以证明石墨烯的存在.

图3为纯 WO₃ 和 GO 掺杂量为 1.0 wt% 合成样品的拉曼光谱图. 可以看出, 纯 WO₃ 中, 715 cm⁻¹, 805 cm⁻¹ 处的峰为 O—W—O 的伸缩对称振动产生的, 这是 WO₃ 晶体的主要拉曼特征峰^[6]. 272 cm⁻¹ 处的峰对应于其 W—O—W 桥氧的弯曲振动. 在 GO 掺杂量为 1.0 wt% 合成的样品中, 位于 1 352 cm⁻¹, 1 589 cm⁻¹ 处的峰分别是碳原子晶体的拉曼特征峰, 即 D 峰和 G 峰. 对比 GO 的 D 峰和 G 峰可知复合材料中的是还原氧化石墨烯^[7], 因为石墨烯的含量较少, 所以 D 峰和 G 峰不是太明显. 252 cm⁻¹, 696 cm⁻¹ 和 802 cm⁻¹ 处的特征峰弱化且宽化, 这可能是由于石墨烯对 WO₃ 晶体生长产生了影响.

图4为纯 WO₃ 和 GO 掺杂量为 1.0 wt% 合成样品的红外光谱图. 由图4可知, 3 400 ~ 3 500 cm⁻¹ 处存在一个宽带吸收峰, 这是由于水分子中—OH 的伸缩振动产生的. 根据文献可知, GO 掺杂量为 1.0 wt% 合成的样品中, 在 1 547 cm⁻¹, 1 458 cm⁻¹, 1 392 cm⁻¹ 处的吸收峰与还原氧化石墨烯的特征吸收峰相对应, 分别是由于 C=O, C—OH, C—O—C 的伸缩振动产生的^[8]. 说明复合材料中存在还原氧化石墨烯, 而且在 1 519 cm⁻¹ 处产生了一个新的吸收峰, 这可能是由于 WO₃ 和石墨烯之间相互作用成键, 产生了新的官能团, 因此制备的复合材料中石墨烯和 WO₃ 不是简单的机械混合, 而是真正发生了化学反应, 产生了新的化学键, 属于真正的复合材料. 纯 WO₃ 中, 在 835 cm⁻¹ 和 831 cm⁻¹ 处的吸收峰属于 WO₃ 的特征峰, 是由于 O—W—O 的伸缩振动产生的^[9].

2.2 气敏性能

图5为不同 GO 掺杂量样品制备气敏元件的阻温



a) 纯 WO₃

b) GO 掺杂量 1.0 wt% 的样品

c) GO 掺杂量 1.5 wt% 的样品

图2 纯 WO₃ 和不同 GO 掺杂量合成样品的 FE-SEM 图像

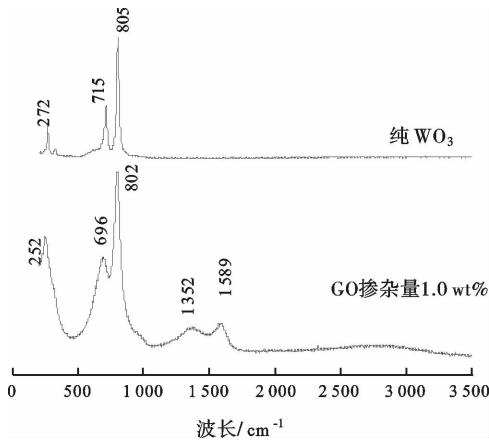


图3 纯 WO_3 和 GO 掺杂量为 1.0 wt% 合成样品的拉曼光谱图

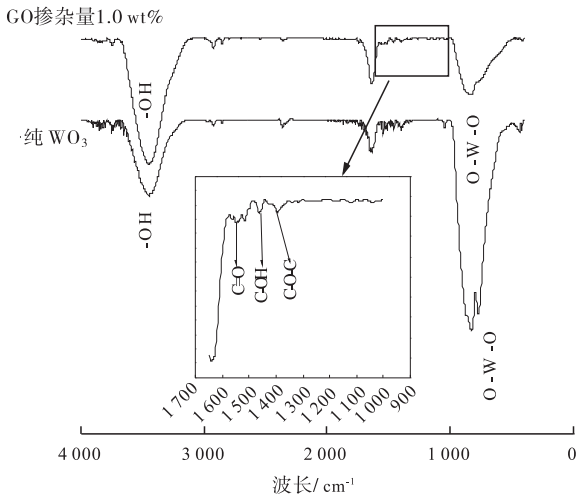


图4 纯 WO_3 和 GO 掺杂量为 1.0 wt% 合成样品的红外光谱图

特性曲线.可以看出,纯 WO_3 和 GO 掺杂量为 0.5 wt% 气敏元件的电阻值随加热电压的增大,呈先增大后逐渐减小的趋势.当 GO 掺杂量达到 0.8 wt% 和 1.0 wt% 时,气敏元件的电阻值明显降低,并且随着加热电压的增大,电阻值减小缓慢. GO 掺杂量为 1.5 wt% 时,电阻值减小到 500 Ω ,此后随加热电压的改变,电阻值几乎不变,这对于研究半导体气敏材料是十分不利的. GO 掺杂量为 0.8 wt% 气敏元件中, $R_{max}/R_{min} = 1.15$, GO 掺杂量为 1.0 wt% 气敏元件中, $R_{max}/R_{min} = 1.98$,说明 GO 掺杂量为 1.0 wt% 的复合材料,在被测加热电压范围内,其电阻变化率比 GO 掺杂量为 0.8 wt% 的复合材料大.

图 6 为不同 GO 掺杂量样品制备的气敏元件对 $10 \times 10^{-6} H_2$ 的电压 - 灵敏度曲线.可以看出,随着加热电压的升高,气敏元件的灵敏度总体呈升高的

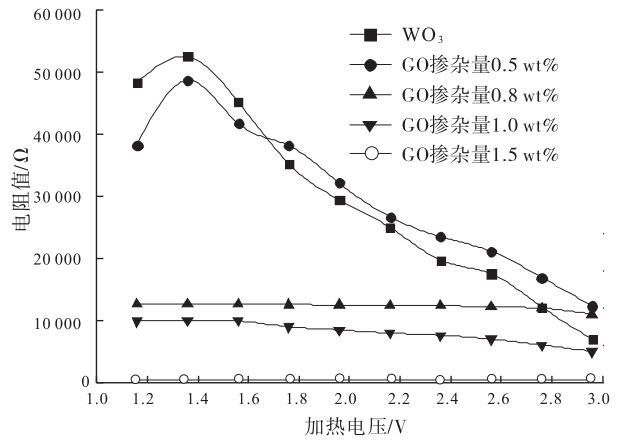


图5 不同 GO 掺杂量样品制备的气敏元件的阻温特性曲线

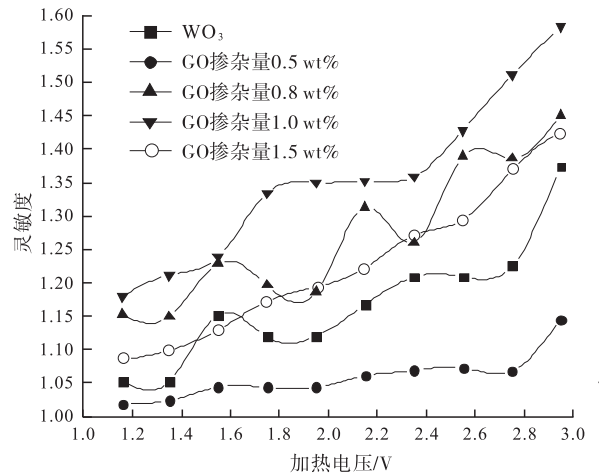


图6 不同 GO 掺杂量样品制备的气敏元件对 $10 \times 10^{-6} H_2$ 的电压 - 灵敏度曲线

趋势,其中 GO 掺杂量为 1.0 wt% 样品制备的气敏元件灵敏度值最高,在 2.96 V (约 155 $^{\circ}C$) 时,灵敏度达 1.58. 对于纯 WO_3 和 GO 掺杂量为 0.5 wt% 样品制备的气敏元件而言,灵敏度较低,这是由于电阻值较大造成的. 而 GO 掺杂量为 0.8 wt% 和 1.5 wt% 样品制备的气敏元件灵敏度较低是由于电阻变化率较小.

图 7 为 2.96 V 加热电压下,不同 GO 掺杂量样品制备的气敏元件对不同浓度 H_2 的灵敏度曲线.可以看出,随着 H_2 浓度的增大,气敏元件灵敏度变化范围较小. GO 掺杂量为 1.0 wt% 样品制备的气敏元件灵敏度最高,该气敏元件在 H_2 浓度为 $5 \sim 20 \times 10^{-6}$ 范围内,随着 H_2 浓度的增加,灵敏度先减小后增大,在 20×10^{-6} 以后,灵敏度变化较小.

图 8 为 2.96 V 加热电压下,GO 掺杂量为 1.0 wt% 的样品制备的气敏元件对不同浓度 H_2 的

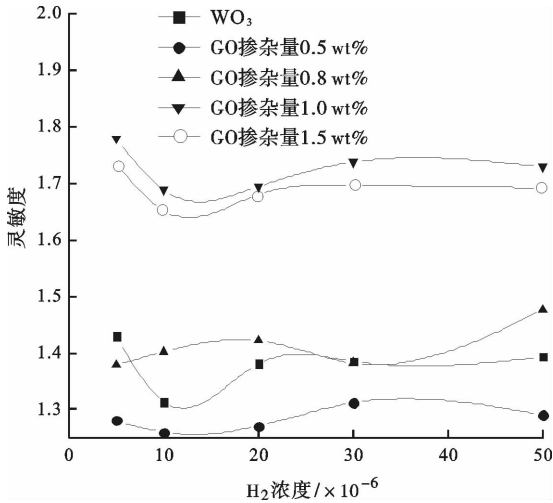


图7 2.96 V 加热电压下,不同 GO 掺杂量样品制备的气敏元件对不同浓度 H₂ 的灵敏度曲线

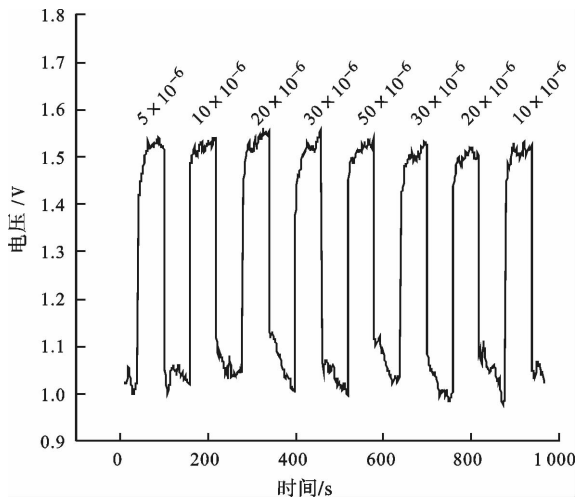


图8 2.96 V 加热电压下,GO 掺杂量为 1.0 wt% 的样品制备的气敏元件对不同浓度 H₂ 的电压响应曲线

电压响应曲线.可以看出,当 H₂ 浓度为 5×10^{-6} 时,响应时间为 3 s,恢复时间为 4 s. 经过 8 次循环,当 H₂ 浓度为 10×10^{-6} 时,响应时间为 4 s,恢复时间为 4 s. 因此,GO 掺杂量为 1.0 wt% 样品制备的气敏元件稳定性较好.

3 结论

本文以钨酸钠和盐酸为原料、草酸和硫酸钠为辅助剂,通过水热法制备了纯 WO₃ 及 WO₃ 纳米棒/石墨烯复合材料. XRD 等表征结果表明,纯 WO₃ 为

单斜晶相,复合材料的晶相为四方晶相,晶体沿着 X 轴定向生长,形成 WO₃ 纳米棒,并且随着 GO 掺杂量的增加,复合材料的长径比逐渐增大. 石墨烯的加入不仅降低了 WO₃ 的本征电阻,也降低了复合材料所制备的气敏元件的工作温度,提高了 WO₃ 对 H₂ 的灵敏度. 气敏测试结果表明,GO 掺杂量为 1.0 wt% 时,复合材料的气敏性能较好,加热电压为 2.96 V 时,对 5×10^{-6} H₂ 的灵敏度达 1.779,响应时间和恢复时间仅为 3 s 和 4 s.

参考文献:

- [1] Liu B Q, Tang D S, Zhou Y, et al. Electrical characterization of H₂S adsorption on hexagonal WO₃ nanowire at room temperature [J]. Journal of Applied Physics, 2014, 116(16):164310.
- [2] An X Q, Yu J C, Wang Y, et al. WO₃ nanorods/graphene nanocomposites for high-efficiency visible-light-driven photocatalysis and NO₂ gas sensing [J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(17):8525.
- [3] Huang X L, Hu N T, Gao R G, et al. Reduced graphene oxide-polyaniline hybrid: preparation, characterization and its applications for ammonia gas sensing [J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(42):22488.
- [4] Yoon H J, Jun D H, Yang J H, et al. Carbon dioxide gas sensor using a graphene sheet [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2011, 157(1):310.
- [5] Anand K, Singh O, Singh M P, et al. Hydrogen sensor based on graphene/ZnO nanocomposite [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2014, 195:409.
- [6] Yang T S, Lin Z R, Wong M S. Structures and electrochromic properties of tungsten oxide films prepared by magnetron sputtering [J]. Applied Surface Science, 2005, 252(5):2029.
- [7] Stankovich S, Dikin D A, Piner R D, et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide [J]. Carbon, 2007, 45(7):1558.
- [8] Chu X F, Hu T, Gao F, et al. Gas sensing properties of graphene-WO₃ composites prepared by hydrothermal method [J]. Materials Science and Engineering: B, 2015, 193:97.
- [9] Qiu Y C, Xu G L, Kuang Q, et al. Hierarchical WO₃ flowers comprising porous single-crystalline nanoplates show enhanced lithium storage and photocatalysis [J]. Nano Research, 2012, 5(11):826.

Mg₂Al-LS-LDH 复合材料的制备及 吸附性能研究

黄改玲, 王东, 蒋玲, 周婧, 赵玉成

(郑州轻工业学院 材料与化学工程学院, 河南 郑州 450001)

摘要:采用煅烧水合法,将易溶于水的造纸副产品磺化木质素(LS)固载在层状双金属氢氧化物(LDHs)表面,制备不溶于水的新型的固体吸附剂 Mg₂Al-LS-LDH 复合材料.利用 XRD 及 IR 对该复合材料的结构进行表征,并对其吸附性能进行研究.结果表明,客体 LS 并没有进入到 LDHs 层间,而是与 LDHs 层板表面发生了羟基键合.该材料对 Cu²⁺ 吸附速率快,30 min 接近吸附平衡,去除率达 92.2%,吸附量达 36.88 mg/g;该材料对 Cu²⁺ 吸附的适宜条件为吸附时间 6 h,溶液 pH = 5,吸附剂用量 0.050 0 g,吸附温度 25 °C.

关键词:Mg₂Al-LS-LDH 复合材料;Cu²⁺ 去除率;磺化木质素吸附性能;煅烧水合法;工业废水处理
中图分类号:TB333 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2015.5/6.003

Preparation and adsorption property of Mg₂Al-LS-LDH composites

HUANG Gai-ling, WANG Dong, JIANG Ling, ZHOU Jing, ZHAO Yu-cheng

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

Abstract: Using calcination-hydration method, a new type of solid adsorbent Mg₂Al-LS-LDH was prepared through water soluble sulfonated lignin loading on the LDHs surface. The structure of the composites were characterized by XRD and IR, and its adsorption performance was studied. The results showed that the sulfonated lignin didn't enter into the interlayer of LDHs, but bond with the surface hydroxyl of the LDHs. The adsorption rate of copper ion was fast and the adsorption rate was 30 min, closing to the adsorption equilibrium, the removal rate was 92.2%, the adsorption capacity reached 36.88 mg/g. In addition, the optimum adsorption conditions were adsorption time 6 h, pH = 5, the mass of adsorbent 0.050 0 g, adsorption temperature 25 °C.

Key words: Mg₂Al-LS-LDH composites; copper ion removal rate; sulfonated lignin adsorption property; calcination-hydration method; industrial wastewater treatment

0 引言

随着工业的快速发展,水污染已经成为全球威

胁环境安全的重要问题之一.污水产生过程中通常包括多种污染物,如有毒污染物苯酚或其衍生物和重金属离子铜等^[1-5].铜虽然是人体所需的微量元

素,但摄入过量则对人体有害.皮肤接触液体铜化合物时,会引发皮炎和湿疹,如果该液体浓度过高甚至会导致皮肤坏死.吸附法无二次污染、成本低、操作简单^[6],是目前最受欢迎的、能有效地去除污染物的方法.

层状双金属氢氧化物 LDHs (layered double hydroxides) 是具有层状结构的新型无极功能材料,因为其具有独特的层状结构,使其在吸附、催化等方面应用广泛^[7-9]. 磺化木质素 (LS) 是一种价格便宜的工业副产品,该副产品虽然对重金属有潜在的吸附能力(具有吸附金属的官能团如甲氧基,羟基和磺酸基等),但是由于 LS 具有水溶性的特点,吸附性能不高,而将 LS 引入到 LDHs 层间之后,可以改变其水溶性,提高其吸附性能.目前,关于该方面的研究鲜有报道.因此,本文拟通过煅烧水合法使 LS 固载在 LDHs 表面形成 Mg_2Al -LS-LDH 复合材料,并对其结构及吸附性进行表征和研究,以期能为吸附法去除 Cu^{2+} 提供参考.

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

主要试剂:尿素, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, 天津市风船化学试剂科技股份有限公司产;木质素磺酸钠,天津市光复精细化工厂研究所产; $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, 天津市科密欧化学试剂有限公司产.以上试剂均为分析纯.

主要仪器: TENSOR27 型傅里叶红外光谱仪, D8 ADVANCE 型 X 射线衍射分析仪,均为德国布鲁克公司产; JSM-6490LV 型扫描电子显微镜,日本电子公司产; WFZ UV-2000 型紫外可见分光光度计,尤尼柯(上海)仪器有限公司产; XD-1400S 马弗炉,郑州兄弟窑炉有限公司产.

1.2 实验材料的合成

采用水热均匀沉淀(尿素水解)法合成结晶度好的前驱体 Mg_2Al - CO_3 -LDH, 实验步骤为:取一定量的 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 和尿素配成混合溶液,其中 Mg/Al (物质的量比)为 2:1. 然后取 50 mL 混合溶液加入到 100 mL 的水热反应釜中,140 °C 环境下反应 24 h,得到白色沉淀物,用大量蒸馏水洗涤,抽滤,将所得 Mg_2Al - CO_3 -LDH 样品置于空气中干燥.

取一定量的 Mg_2Al - CO_3 -LDH 在 400 °C 的温度

下焙烧 4 h 后得到 Mg_2Al - CO_3 -LDO.

将 LS 固化到 Mg_2Al - CO_3 -LDO 表面,得到复合材料 Mg_2Al -LS-LDH, 实验步骤为:常温下,先称取 0.100 0 g LS 于锥形瓶中,加入 50 mL 排气水和 0.100 0 g Mg_2Al - CO_3 -LDO,磁力搅拌 24 h,待混合液颜色为棕色时,抽滤,所得 Mg_2Al - CO_3 -LDH 样品置于空气中干燥.

1.3 吸附实验

分别取 Mg_2Al - CO_3 -LDH, Mg_2Al - CO_3 -LDO 和 Mg_2Al -LS-LDH 这 3 种复合材料各 0.050 0 g,分别加入到 100 mL 的 20 mg/L 的 Cu^{2+} 溶液中,室温下磁力搅拌 6 h. 然后用砂芯漏斗过滤,保留滤液.利用 ICP 法测试滤液中 Cu^{2+} 含量,通过改变不同的反应条件如时间、pH 值、温度、投加量,求出 Mg_2Al -LS-LDH 吸附剂对 Cu^{2+} 吸附的最佳条件.

2 结果与讨论

2.1 复合材料的结构表征

图 1 为 Mg_2Al - CO_3 -LDH, Mg_2Al - CO_3 -LDO 及 Mg_2Al -LS-LDH 复合材料的 XRD 图谱. 图 2 为 Mg_2Al - CO_3 -LDH, 游离态 LS 和 Mg_2Al -LS-LDH 复合材料的 IR 图. 由图 1 可知,对于 Mg_2Al - CO_3 -LDH,在 $d = 0.76$ nm, 0.38 nm 处出现很强的衍射峰,这是 CO_3 -LDH 的特征衍射峰,相应的 FT-IR 图也证实了复合材料层间是 CO_3^{2-} 离子(图 2a))^[10]. 400 °C 煅烧后所得 Mg_2Al - CO_3 -LDO,如图 1b)所示,代表层状结构的峰消失,并且在 $2\theta = 30^\circ \sim 50^\circ$ 之间出现的宽泛的衍射峰大多数是层板金属的衍射峰. 从图 1c)和图 1c')中可以看出,在 $d = 0.76$ nm, 0.38 nm 处有较弱的层状结构的衍射峰,这两个衍射峰是 CO_3 -LDH 的特征衍射峰,在其对应的红外谱图图 2c)中也观察到 CO_3^{2-} (1350 cm^{-1}) 的特征吸收峰,说明复合材料的层间仍然是 CO_3^{2-} 离子,而不是 LS^[11],这可能是由于 LS 分子太大或是分子链太长以至于其很难进入复合材料层间,而与层板有非常强作用力的 CO_3^{2-} 离子则进入层间平衡电荷,在这个过程中,LDO 又恢复了 LDH 的层状结构. 所合成的复合材料不再是白色,而是棕黄色,这说明客体 LS 应该是固载在 LDH 的表面,而不是进入层间.

由图 2 可以看出,对于游离态 LS,在 1111 cm^{-1} 处出现 LS 中 S—O 键的强吸收谱带,在 1581 cm^{-1}

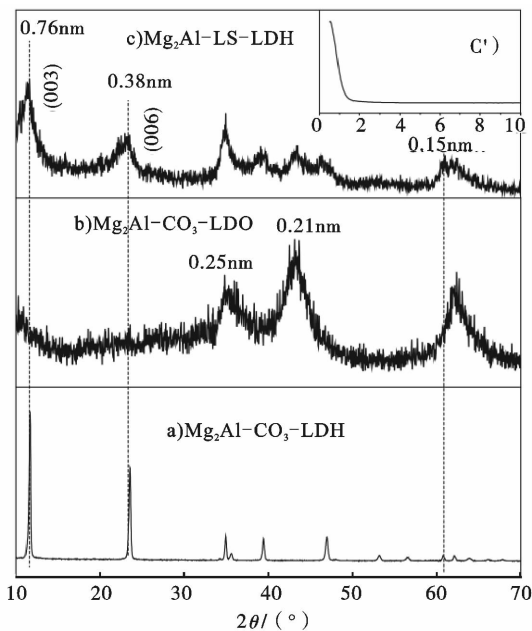


图1 Mg₂Al-CO₃-LDH, Mg₂Al-CO₃-LDO 和 Mg₂Al-LS-LDH 复合材料的 XRD 图

和 1 415 cm⁻¹ 处出现苯环的特征吸收谱带^[12]. 从图 2c) 很容易看出, 当 LS 固载在 LDH 表面后, S—O 键的吸收峰向低频移动到 1 088 cm⁻¹ 和 1 045 cm⁻¹ 处, 苯环的特征震动向低频和低频移动, 分别到 1 511 cm⁻¹ 和 1 459 cm⁻¹ 处. 这些都说明 LS 与 LDH 的表面发生了键合, 已成功地固载在 LDH 的表面上. 另外, Mg₂Al-CO₃-LDH 中较宽的峰 3 380 cm⁻¹, 是 O—H 的伸缩振动吸收峰, 而其在 Mg₂Al-LS-LDH 复合材料中出现在 3 454 cm⁻¹ 处, 表明是 LDH 表面的羟基与 LS 发生了强大的静电作用.

图 3 为 Mg₂Al-CO₃-LDO 和 Mg₂Al-LD-LDH 复合材料的 SEM 图. 由图 3a) — b) 可以看出, 煅烧后

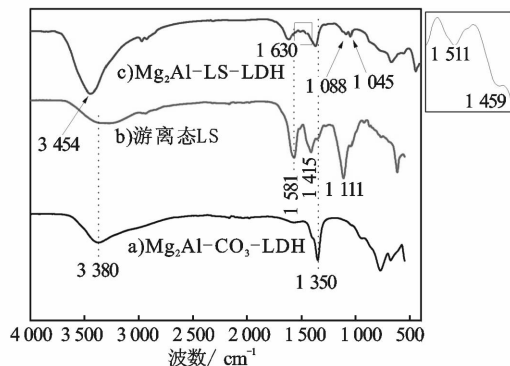


图2 Mg₂Al-CO₃-LDH, 游离态 LS 和 Mg₂Al-LS-LDH 复合材料的 IR 图

所得到的 Mg₂Al-CO₃-LDO 仍然很好地保持了其规整的、均一的六边形貌, 且表面比较光滑, 尺寸约为 2 ~ 3 μm. 由图 3c) — d) 可以看出, 当通过煅烧水合法将客体 LS 固载在 LDH 的表面后, 形貌基本没有发生变化, 仍然是规整的、均一的六边形貌, 且表面光滑. 这说明当 LS 固载在 LDH 表面时, LDH 非常稳定, 基本不发生变化.

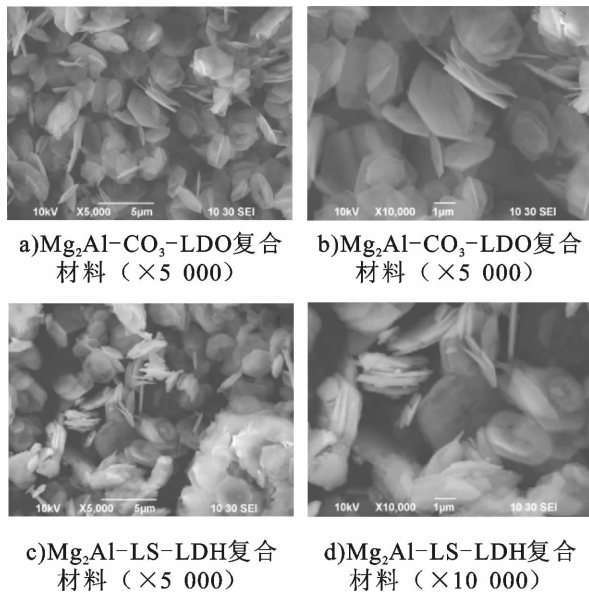


图3 Mg₂Al-CO₃-LDO 和 Mg₂Al-LS-LDH 复合材料 SEM 图

2.2 复合材料对 Cu²⁺ 的吸附性能研究

图 4 为 Mg₂Al-LS-LDH 复合材料对 Cu²⁺ 去除率随吸附时间的变化情况. 由图 4 可以看出, 前 30 min 内, 吸附剂对 Cu²⁺ 的去除率快速增长, 这是由于在其表面存在大量活性基团与 Cu²⁺ 之间存在静电作用、离子交换和表面络合效应, 因而吸附速度很快. 当吸附时间为 30 min 时, 吸附率达到 92.2%, 吸附量达到 36.88 mg/g, 接近吸附平衡; 当吸附时间为 6 h 时, 去除率达到 99.8%, 而此时溶液中 Cu²⁺ 含量为 0.092 mg/L, 已经达到国家污水处理厂的排放标准(1 mg/L), 可以认为吸附已经完成. 因此, 适宜吸附时间为 6 h. 而 Mg₂Al-CO₃-LDH 和 Mg₂Al-CO₃-LDO 对 Cu²⁺ 6 h 的去除率分别为 18.6% 和 42.3%, 吸附量分别为 7.44 mg/g 和 16.92 mg/g, 它们的吸附效果与 Mg₂Al-LS-LDH 相比相差很多, 本文重点研究不同条件对 Mg₂Al-LS-LDH 的吸附效果的影响.

由于工业废水初始 pH 范围很广, 因此, 该实验

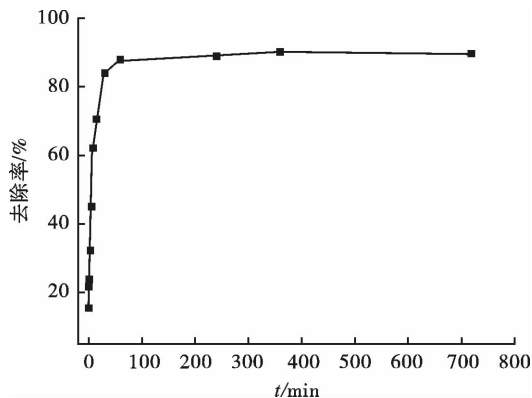


图4 Mg_2Al -LS-LDH 复合材料对 Cu^{2+} 去除率随吸附时间的变化情况

把 pH 取值范围定为 2 ~ 9. 图 5 为溶液 pH 值对 Cu^{2+} 去除率的影响. 由图 5 可以看出, 吸附剂对 Cu^{2+} 的去除率与溶液 pH 值密切相关. 当 $pH = 2 \sim 5$ 之间时, Cu^{2+} 去除率随着 pH 值的升高增加较快, 这是由于溶液中 H^+ 对吸附剂表面的活性基团羟基具有质子化作用, 使羟基变为正离子, 络合能力下降, 因而可降低 Cu^{2+} 的去除率. 随 pH 值升高, 质子化作用减弱, 吸附剂表面产生更多的负电荷, 能够吸引更多的金属离子, 离子交换作用和表面螯合效应不断加强, 因此 Cu^{2+} 去除率也不断增大. 当 $pH > 5$ 时, 去除率趋于稳定, 接近吸附平衡. 因此, 适宜溶液 pH 值为 5.

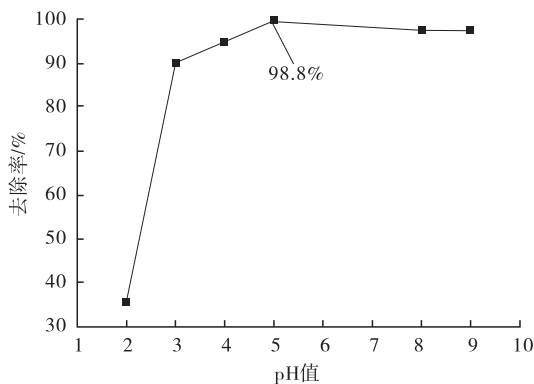


图5 溶液 pH 值对 Cu^{2+} 离子去除率的影响

图 6 为吸附剂用量对 Cu^{2+} 去除率的影响. 从图 6 可以看出, Cu^{2+} 的去除率与吸附剂的用量有关: 当吸附剂用量为 0.050 0 g 时, 去除率达 99.8%. 当吸附剂用量为 0.020 0 g ~ 0.050 0 g 范围时, 其单位体积内的吸附位点数增加, 导致去除率增大; 但是, 当吸附剂用量增大到一定程度时, 吸附剂间的碰触几率增加, 单位质量吸附剂表面的有效吸附活性点会

减小. 当吸附剂用量大于 0.050 0 g 时, 随吸附剂用量增大, Cu^{2+} 的去除率降低, 吸附容量降低, 由此可以看出并不是吸附剂投加量越多去除率就越高. 因此, 吸附剂的适宜用量为 0.050 0 g.

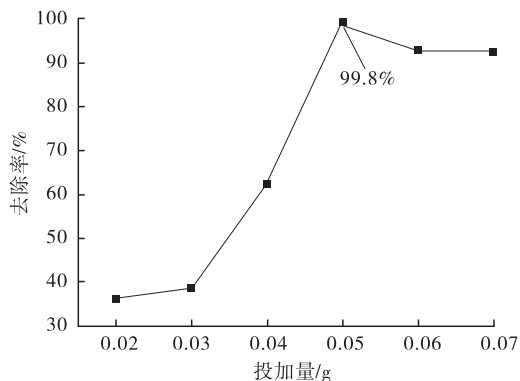


图6 吸附剂用量对 Cu^{2+} 去除率的影响

图 7 为吸附温度对 Cu^{2+} 去除率的影响. 从图 7 可知, 在 25 °C 之后随吸附温度升高, 对 Cu^{2+} 的去除率降低, 可能原因是这一温度范围内物理吸附起到主要作用, 温度升高会增加脱附过程的发生, 不利于吸附进行. 综合考虑, 常温条件 (25 °C) 下, 吸附率达 99.7 %, 效果较好, 为适宜吸附温度.

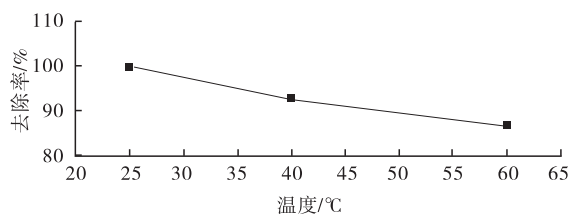


图7 吸附温度对 Cu^{2+} 去除率的影响

3 结论

本文将对重金属具有潜在吸附能力的工业副产品 LS 固载在 LDHs 表面, 克服了 LS 本身的局限性, 制备了不溶于水的 Mg_2Al -LS-LDH 复合材料. 研究发现, 该复合材料对 Cu^{2+} 吸附速率快, 30 min 接近吸附平衡, 去除率达 92.2%, 吸附量达 36.88 mg/g. 通过研究吸附时间、溶液 pH 值、吸附剂用量及吸附温度, 得到该材料对 Cu^{2+} 吸附的适宜条件为吸附时间 6 h, 溶液 $pH = 5$, 吸附剂用量 0.050 0 g, 吸附温度 25 °C. 由于所用客体 LS 价格低廉, 并且所得复合材料对 Cu^{2+} 吸附效果好, 因此有望真正应用于工业废水中 Cu^{2+} 的处理.

参考文献:

- [1] Mantilla A, Tzompantzi F, Fernández J L, et al. Photodegradation of phenol and cresol in aqueous medium by using Zn/Al + Fe mixed oxides obtained from layered double hydroxides materials [J]. *Catalysis Today*, 2010, 150 (3/4):353.
- [2] Wei W, Sun R, Cui J, et al. Removal of nitrobenzene from aqueous solution by adsorption on nanocrystalline hydroxyapatite [J]. *Desalination*, 2010, 263 (1/3):89.
- [3] Ma S L, Chen Q M, Li H, et al. Highly selective and efficient heavy metal capture with polysulfide intercalated layered double hydroxides [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2 (26):10280.
- [4] Park M, Choi C L, Seo Y J, et al. Reactions of Cu^{2+} and Pb^{2+} with Mg/Al layered double hydroxide [J]. *Applied Clay Science*, 2007, 37 (1/2):143.
- [5] Zhao D L, Sheng G D, Hu J, et al. The adsorption of Pb (II) on Mg_2Al layered double hydroxide [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 171 (1):167.
- [6] Mustafa S, Zaman M I, Khan S. pH effect on phosphate sorption by crystalline $\text{MnO}(2)$ [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 301 (2):370.
- [7] He H M, Kang H L, Ma S L, et al. High adsorption selectivity of ZnAl layered double hydroxides and the calcined materials toward phosphate [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 343 (1):225.
- [8] Triantafyllidis K S, Peleka E N, Komvokis V G, et al. Iron-modified hydrotalcite-like materials as highly efficient phosphate sorbents [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 342 (2):427.
- [9] Li C M, Wei M, Evans D G, et al. Recent advances for layered double hydroxides (LDHs) materials as catalysts applied in green aqueous media [J]. *Catalysis Today*, 2015 (247):163.
- [10] Iyi N, Matsumoto T, Kaneko Y, et al. Deintercalation of carbonate ions from a hydrotalcite-like compound: enhanced decarbonation using acid-salt mixed solution [J]. *Chemistry of Materials*, 2004, 16 (15):2926.
- [11] Li L, Ma R Z, Ebina Y, et al. Positively charged nanosheets derived via total delamination of layered double hydroxides [J]. *Chemistry of Materials*, 2005, 17 (17):4386.
- [12] Shen Q, Zhang T, Zhu M F. A comparison of the surface properties of lignin and sulfonated lignins by FTIR spectroscopy and wicking technique [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2008, 320 (1/3):57.

藜麦的主要营养成分、矿物元素及植物化学物质含量测定

申瑞玲^{1,2}, 张文杰¹, 董吉林^{1,2}, 孙永敢¹

(1. 郑州轻工业学院 食品与生物工程学院, 河南 郑州 450001;

2. 郑州轻工业学院 食品生产与安全协同创新中心, 河南 郑州 450001)

摘要:以黑色、红色、乳白色3种进口南美藜麦和国产乳黄色藜麦为实验材料,对其所含主要营养素、8种矿物元素(K,Na,Ca,Mg,Fe,Mn,Cu,Zn)和植物化学物质(多酚、黄酮、皂苷)的含量进行测定。结果显示,4种藜麦的营养组成稍有差异;与常见谷物(小麦、稻米、玉米、小米)相比,藜麦中淀粉含量较低,蛋白质、脂肪含量丰富,可以作为膳食纤维、多酚、黄酮物质的良好来源。

关键词:藜麦;营养成分;矿物元素;植物化学物质

中图分类号:TS210.1 文献标志码:A DOI:10.3969/j.issn.2095-476X.2015.5/6.004

Determination of main nutritional component, mineral element and phytochemical in *Chenopodium quinoa* Willd

SHEN Rui-ling^{1,2}, ZHANG Wen-jie¹, DONG Ji-lin^{1,2}, SUN Yong-gan¹

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

2. Collaborative Innovation Center for Food Production and Safety, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Three South America *Chenopodium quinoa* Willd (black, red and ivory *Chenopodium quinoa* Willd) and a domestic *Chenopodium quinoa* Willd were used as experimental materials, and the main nutritional components, eight kinds of mineral elements (K, Na, Ca, Mg, Fe, Mn, Cu, Zn) and phytochemicals (polyphenols, flavonoids, saponins) content of them were measured. The results showed that the nutritional composition of these four kinds of *Chenopodium quinoa* Willd was slightly different. Compared with common grains (wheat, rice, corn and millet), *Chenopodium quinoa* Willd contains lower starch, richer protein and fat, and was a good source of dietary fiber, polyphenols and flavonoids.

Key words: *Chenopodium quinoa* Willd; nutritional component; mineral element; phytochemical

0 引言

藜麦(*Chenopodium quinoa* Willd)是一种苋科藜属假谷物,原产于南美洲安第斯山脉地区,在当地

已有5 000~7 000 a的种植历史,是当地居民主要食物之一,被称为“粮食之母”^[1-2]。1980年代,美国国家航空航天局(NASA)对藜麦做了细致全面的研究,发现其具有极高而且全面的营养价值,蛋白质、

收稿日期:2015-06-09

基金项目:国家自然科学基金项目(31271854)

作者简介:申瑞玲(1967—),女,山西省灵石县人,郑州轻工业学院教授,博士,主要研究方向为谷物营养与加工。

矿物质、氨基酸、纤维素、维生素等元素含量都高于普通的食物,可充分满足人类生命活动的基本物质需求,不仅是健康食品,更是安全的食物。NASA 将藜麦列为人类未来移民外太空空间时的理想“太空粮食”^[3]。藜麦是联合国国际粮农组织(FAO)确认的唯一一种能满足人体基本营养需求的单体植物,被正式推荐为最适宜人类的完美“全营养食品”,具有“超级谷物”之美誉,并且 FAO 将 2013 年定为“国际藜麦年”,旨在让世界关注藜麦的生物多样性和营养价值,以及在提供粮食和营养安全、消除贫困等方面所能发挥的作用^[4]。

藜麦引种已遍布全球,成为食品领域的研究热点。我国的藜麦种植最早可追溯到 1990 年,在西藏地区进行试种^[5],目前在山西、甘肃和吉林等广泛种植成功^[6]。但我国对藜麦的研究仍处于育种、种植和初加工阶段,对藜麦营养价值及其应用的研究相对较少。本文拟对黑色(LMB)、红色(LMR)、乳白色(LMW)3种进口的南美藜麦和国产乳黄色藜麦(LMG)进行营养评价,以期为人们更充分地认识藜麦以及今后藜麦在食品工业中的应用提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

主要材料:黑色、红色、乳白色3种南美有机藜麦籽粒,购买于“有机e家”网络旗舰店;国产乳黄色藜麦籽粒,由山西亿隆藜麦开发有限公司提供。分别将4种藜麦籽粒粉碎,过60目筛,保存在-18℃冰箱备用。膳食纤维检测试剂盒,爱尔兰 Mezyme 公司产;直链淀粉、支链淀粉标准对照品,美国 Sigma 公司产;没食子酸、芦丁、齐墩果酸标准对照品(纯度≥98%),上海源叶生物科技有限公司产;其他化学试剂均为分析纯。

主要仪器:K9840型自动凯氏定氮仪,济南海能仪器股份有限公司产;SZF-06A型脂肪测定仪,上海昕瑞仪器仪表有限公司产;F3042010型膳食纤维测定仪,欧洲VELP Scientifica产;SX-4-10型箱式电阻炉(马弗炉),北京科伟永兴仪器有限公司产;AA240FS型原子吸收光谱仪,美国varian产;SB-25-12DT型超声波清洗机,宁波新芝生物科技股份有限公司产;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;RE-52AA

型旋转蒸发仪,上海亚荣生化仪器厂产。

1.2 实验方法

1.2.1 藜麦主要营养成分测定 依据国家标准方法,测定藜麦主要营养成分含量。脂肪:GB/T 14772—2008;蛋白质:GB/T 5511—2008;膳食纤维:AOAC 985.29;灰分:GB/T 5009.4—2003。

1.2.2 藜麦中直链淀粉和支链淀粉含量测定 参照文献[7],并稍作修改,用双波长法测定样品中直链淀粉和支链含量,配制5~30 μg/mL的直链淀粉标准溶液,分别在620 nm,480 nm波长下测其吸光度 A_{620}, A_{480} 。以 $\Delta A = (A_{620} - A_{480})$ 吸光值为纵坐标,直链淀粉含量为横坐标,绘制标准曲线,得回归方程①: $y = 0.0141x - 0.0102 (R^2 = 0.9975)$ 。配制30~100 μg/mL的支链淀粉标准溶液,分别在548 nm,750 nm波长下测其吸光度 A_{548}, A_{750} 。以 $\Delta A = (A_{548} - A_{750})$ 吸光值为纵坐标,支链淀粉含量为横坐标,绘制标准曲线,得回归方程②: $y = 0.0039x - 0.0102 (R^2 = 0.9975)$ 。测定样品的 $A_{480}, A_{548}, A_{620}, A_{750}$,根据回归方程①②计算样品中直链淀粉和支链淀粉含量,总淀粉含量为直链淀粉与支链淀粉含量之和。

1.2.3 藜麦矿物元素含量测定 采用GB/T 14609—2008,并稍作修改,测定藜麦中8种矿物元素的含量。样品进行湿法消化:称取0.50 g样品于消化瓶中,加入35 mL混合酸(硝酸:高氯酸(v/v)=4:1),在通风橱中加热消化(至透明液体即可)。冷却,用去离子水定容至50 mL。测定样品时,在钙、镁的标准系列使用液中加入氯化镧溶液,使溶液中镧的最终浓度为5 mg/mL;在钠、钾的标准系列使用液中加入氯化铯溶液,使溶液中铯的最终浓度为1 mg/mL。

1.2.4 藜麦植物化学物质含量检测

1) 藜麦中总多酚含量测定

提取步骤:称取2 g左右的样品,加入45 mL乙醇(60%~70%),混合均匀,超声波提取80 min,在8000 r/m条件下离心15 min,收集滤液,残渣再重复提取一次,合并滤液,弃去滤渣。将滤液用旋转蒸发器浓缩,用乙醇定容至10 mL。

总多酚标准曲线绘制与样品测定:参照文献[8],不同量的没食子酸标准对照品,加入2 mL Folin-Ciocalteu(稀释10倍)试剂,摇匀后再加入4 mL 7.5% Na_2CO_3 溶液,定容至10 mL,得到浓度

范围为2~20 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 没食子酸标准溶液,室温下反应1 h后,测定765 nm波长下标准溶液的吸光度 A_{765} ,绘制标准曲线,得回归方程③: $y = 91.9860x + 0.0042 (R^2 = 0.9981)$. 测定藜麦乙醇提取液的 A_{765} ,根据回归方程③计算样品中总多酚含量(结果表示为没食子酸当量).

2) 藜麦中黄酮含量测定

黄酮标准曲线绘制与样品测定:参照文献[8],并稍作修改.不同量的芦丁标准对照品,加入5%的 NaNO_2 溶液0.5 mL,混匀后放置6 min,然后加入0.5 mL的10%的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶液,摇匀后放置6 min,最后加入4%的 NaOH 溶液4 mL,摇匀,定容得到浓度范围为20~100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 芦丁标准溶液,室温反应20 min.测定510 nm波长下标准溶液的吸光度 A_{510} ,绘制标准曲线,得回归方程④: $y = 0.0116x + 0.0040 (R^2 = 0.9978)$. 测定藜麦乙醇提取液的 A_{510} ,根据回归方程④计算样品中总黄酮含量(结果表示为芦丁当量).

3) 藜麦皂苷含量测定

提取步骤:准确称量藜麦粉1.0 g,加入甲醇40 mL,60 $^\circ\text{C}$ 加热回流4 h,取出,放冷,用甲醇补足减失的质量,摇匀,过滤,精密量取续滤液30 mL,蒸干,加10 mL水溶解.

皂苷标准曲线绘制与样品测定:参照文献[9],并稍作修改.不同量的齐墩果酸标准对照品,加入新配置的浓度为5%香草醛-冰乙酸溶液0.2 mL,高氯酸0.8 mL,摇匀,定容得到浓度范围为8~40 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的齐墩果酸标准溶液,然后60 $^\circ\text{C}$ 水浴加热15 min,取出后立即用流水冷却数分钟,摇匀,加入4 mL乙酸乙酯稀释.测定550 nm波长下标准溶液的吸光度 A_{550} ,绘制标准曲线,得回归方程⑤: $y = 10.8200x - 0.0994 (R^2 = 0.9963)$. 测定藜麦甲醇提取液的 A_{550} ,根据回归方程⑤计算样品中皂苷含量(结果表示为齐墩果酸当量).

2 结果与讨论

2.1 藜麦的主要营养成分

4个藜麦品种的主要营养成分测定结果见表1. LMB, LMR, LMW 3种藜麦与 LMG 在主要营养成分上具有统计学差异.由表1可知,淀粉是藜麦的主要营养成分,相比于 LMB 和 LMR, LMW (61.85%) 和 LMG (59.60%) 淀粉含量较高,并且这两种藜麦的

颜色较浅.与其他谷物相比(见表2^[10]),如小麦、玉米和稻米,藜麦的淀粉含量较低.藜麦中直链淀粉含量比例较少,支链淀粉含量较多,直链淀粉约占总淀粉含量的6%~7%,与 H. Tang 等^[11]报道的结果7.10%一致.直链淀粉和支链淀粉的比例影响淀粉的功能和物化性质,如黏性、成胶性、老化和消化性等^[12],藜麦易熟化特性可能与藜麦支链淀粉含量高有关.

由表1可知,藜麦中蛋白质含量十分丰富,4种藜麦蛋白质含量均在14.18%~15.61%范围内,其中, LMB 蛋白含量最高, LMW 蛋白含量最低.藜麦蛋白含量远远高于其他常见谷物(见表2),约为稻米、玉米蛋白含量的两倍.据报道,藜麦中白蛋白和球蛋白是主要蛋白成分(占总蛋白质的44%~77%)^[11];烹调后的藜麦蛋白质功效比值与牛奶中的酪蛋白相当,均含有较高比例的赖氨酸和甲硫氨酸,属于优质蛋白;藜麦不含麸质蛋白(Gluten),是乳糜泻患者补充优质蛋白质的良好选择^[13].

由表1可知,4种藜麦脂肪含量相当(6.67%~6.90%),但是远远高于常见谷物的脂肪含量(见表2).据报道^[14],藜麦脂类成分含量为1.80%~9.50%,平均为5.00%~7.20%,并且富含人体所需的不饱和脂肪酸,藜麦油组成与玉米油和大豆油相似,已被作为具有潜在价值的油料作物.

表1膳食纤维测定结果表明,藜麦膳食纤维含量丰富,平均含量为12.9%, LMB 膳食纤维含量高达14.62%.藜麦膳食纤维中绝大部分为不可溶性膳食纤维,占总膳食纤维含量的68%~78%.与 L. M. Lamothe 等^[15]报道的(藜麦中不可溶膳食纤维占78%,可溶性膳食纤维占22%)结果一致,但比 J. Ruales 等^[16]报道(藜麦总膳食纤维含量为13.4%,其中非可溶性纤维占82%)结果低,这可能与检测方法和藜麦品种有关.

2.2 藜麦中矿物元素含量

藜麦矿物元素含量测定结果见表3.藜麦含有人体所需的多种矿物元素,尤其是 Ca, Mg, Fe 和 Zn 元素.由表3可知, LMG 中 K, Fe, Mn 元素比 LMB, LMR 和 LMW 的高, Mg 元素含量较低, Na, Ca, Cu, Zn 元素含量与其他3种藜麦的含量相当,这与灰分含量测定结果(见表1)一致(LMG 灰分含量比其他3种藜麦灰分含量高).4种藜麦中的钾元素含量都很高, Na 元素含量低, LMG 中的 K 元素含量高达

表1 藜麦主要营养成分表

品种	g/100 g							
	蛋白质	淀粉	支链淀粉	直链淀粉	脂肪	膳食纤维	IDF	SDF
LMB	15.61 ± 0.14 ^a	52.28 ± 0.16 ^d	47.76 ± 0.16 ^d	4.52 ± 0.16 ^a	6.87 ± 0.30 ^a	14.62 ± 0.21 ^a	10.15 ± 0.21 ^a	4.47 ± 0.21 ^a
LMR	15.05 ± 0.17 ^b	54.45 ± 0.23 ^c	50.42 ± 0.23 ^c	4.03 ± 0.23 ^b	6.67 ± 0.28 ^a	14.53 ± 0.22 ^a	10.18 ± 0.22 ^a	4.35 ± 0.22 ^a
LMW	14.18 ± 0.14 ^d	61.85 ± 0.20 ^a	58.10 ± 0.20 ^a	3.75 ± 0.20 ^c	6.86 ± 0.34 ^a	10.45 ± 0.33 ^c	7.99 ± 0.33 ^c	2.46 ± 0.33 ^c
LMG	14.65 ± 0.16 ^c	59.60 ± 0.21 ^b	55.97 ± 0.21 ^b	3.63 ± 0.21 ^d	6.90 ± 0.32 ^a	11.93 ± 0.19 ^b	8.15 ± 0.19 ^b	3.78 ± 0.19 ^b

注: IDF 为不可溶性膳食纤维; SDF 为可溶性膳食纤维. 测定数据表示为 3 次测定平均值 ± 标准差(以下表格同). 在同一行数据后, 相同小写字母表示差异不显著, 不同小写字母表示差异显著($P < 0.05$).

表2 藜麦与常见谷物宏量营养素的比较

种类	g/100 g			
	蛋白质	淀粉	脂肪	膳食纤维
藜麦	14.9	57.1	6.8	12.9
小麦	11.9	75.2	1.3	10.8
稻米	7.4	77.9	0.8	0.7
玉米	8.8	74.7	3.8	8
小米	9.7	76.1	1.7	0.1

1 125 mg/100 g, 能很好地满足现代人们对高钾低钠食物的需求. 研究表明: 100 g 藜麦可以满足婴儿和成人每天对矿质元素 Fe、Mg 和 Nn 的需要; P 和 Zn 含量足以满足儿童每日需求. 不同藜麦品种矿质元素含量差异较大, 矿质元素含量可能与成熟度、品种、土壤类型、农药、光照时间、温度及降雨量有关^[17].

2.3 藜麦中植物化学物质含量

使用 70% 乙醇(v/v)作为溶剂提取藜麦籽粒中的多酚、黄酮物质, 结果见表 4. 由表 4 可知, 4 种藜麦总酚含量范围为 697 ~ 841 mg GAE/100 g, LMG 总酚含量最高(841 mg GAE/100 g), LMR 总酚含量最低(697 mg GAE/100 g), 与 I. Dini 等^[6]报道的结果(总酚含量 772 ~ 864 mg GAE/100 g)接近. 藜麦

总酚含量远远高于其他常见谷物, 如小麦(56 mg GAE/100 g), 大麦(88 mg GAE/100 g), 小米(139 mg GAE/100 g)等^[18]. 而藜麦总黄酮含量的测定结果显示, 4 种藜麦总黄酮含量依次为: LMB > LMR > LMG > LMW, 与 4 种藜麦颜色的深浅顺序一致, 可能藜麦颜色越深, 黄酮含量越高. 本研究的测定结果高于 R. Repo-Carrasco-Valencia 等^[19]的报道(36.2 ~ 144.3 mg/100 g), 造成结果的差异可能与采用的实验检测方法、样品种类和标准对照物的选择有关. 目前已有体外清除 DPPH 自由基、FRAP 实验等研究证实了藜麦的强抗氧化活性, 其抗氧化活性与多酚、黄酮含量呈正相关^[20].

皂苷是一大类结构复杂且具有生物活性的天然有机化合物, 藜麦皂苷是藜麦中的主要抗营养物质, 根据皂苷含量可将藜麦分为甜藜麦(皂苷含量小于鲜重的 0.11%)和苦藜麦(皂苷含量大于鲜重的 0.11%)两种^[21]. 由表 4 可知, LMG 中的皂苷含量最高(189 mg 齐墩果酸/100 g), 平均含量为 176 mg 齐墩果酸/100 g, 约占藜麦的 0.18%, 属于苦藜麦. 藜麦皂苷含量与品种、土壤的水分条件与生长所处阶段有关^[2]. 皂苷味苦涩, 会影响藜麦的口

表3 藜麦中矿物元素含量

品种	mg/100 g							
	K	Na	Ca	Mg	Fe	Mn	Cu	Zn
LMB	907.0 ± 6.4 ^b	5.54 ± 0.10 ^a	105.0 ± 3.2 ^d	40.1 ± 0.8 ^b	6.60 ± 0.15 ^d	3.38 ± 0.05 ^b	0.46 ± 0.01 ^b	2.44 ± 0.03 ^d
LMR	803.0 ± 6.2 ^c	3.59 ± 0.08 ^d	153.0 ± 4.1 ^a	53.7 ± 0.7 ^a	8.11 ± 0.20 ^c	2.77 ± 0.05 ^c	0.40 ± 0.01 ^c	3.22 ± 0.06 ^a
LMW	796.0 ± 5.3 ^d	3.62 ± 0.09 ^c	150.0 ± 4.0 ^b	53.1 ± 0.6 ^a	8.67 ± 0.20 ^b	1.51 ± 0.06 ^d	0.50 ± 0.01 ^a	3.01 ± 0.05 ^b
LMG	1 125.0 ± 6.1 ^a	3.79 ± 0.08 ^b	134.0 ± 3.1 ^c	32.6 ± 0.5 ^c	15.39 ± 0.35 ^a	4.18 ± 0.10 ^a	0.45 ± 0.01 ^b	2.82 ± 0.05 ^c

注: 在同一列数据后, 相同小写字母表示差异不显著, 不同小写字母表示差异显著($P < 0.05$).

表4 藜麦中总多酚、总黄酮及皂苷含量

品种	总多酚(mg GAE/100 g)	总黄酮(mg 芦丁/100 g)	皂苷(mg 齐墩果酸/100 g)
LMB	727 ± 34 ^c	421 ± 38 ^a	167 ± 32 ^c
LMR	697 ± 28 ^d	390 ± 19 ^b	176 ± 37 ^b
LMW	781 ± 30 ^b	321 ± 32 ^d	170 ± 29 ^b
LMG	841 ± 36 ^a	336 ± 27 ^c	189 ± 36 ^a

注: 在同一列数据后, 相同小写字母表示差异不显著, 不同小写字母表示差异显著($P < 0.05$).

感,可以采用脱皮与洗涤等方法除去皂苷。

3 结论

本文以3种进口南美藜麦和1种国产藜麦为实验材料,对其主要营养素、8种矿物元素(K, Na, Ca, Mg, Fe, Mn, Cu, Zn)和植物化学物质(多酚、黄酮、皂苷)含量进行测定。实验结果表明,国产藜麦与进口藜麦在主要营养组成上稍有差异,但是与其他常见谷物如小麦、稻米和小米等相比,藜麦的淀粉含量较低,适合糖尿病患者和减肥人群;含有丰富的优质蛋白质,是一种高钾低钠食物,能满足人们每日对矿物质的需要;是膳食纤维和多酚黄酮类物质的良好来源。但是要对藜麦做更全面的营养评价,还需要进一步对藜麦蛋白的氨基酸组成、脂肪酸组成和多酚黄酮物质种类进行分析。

参考文献:

[1] Koziol M J. Chemical composition and nutritional evaluation of quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd) [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 1992, 5(1):35.

[2] Repo-Carrasco R, Espinoza C and Jacobsen S E. Nutritional value and use of the andean crops quinoa (*Chenopodium quinoa*) and kañiwa (*Chenopodium pallidicaule*) [J]. Food Reviews International, 2003, 19(1):179.

[3] Schilick G, Bubenheim D L. Quinoa: An emerging new crop with potential for CELSS[M]. Washington: National Aeronautics and Space Administration, Ames Research Center, 1993.

[4] Quinoa F A O. An ancient crop to contribute to world food security[D]. Italy: Food and Agriculture Organization, 2011.

[5] 贡布扎西,旺姆,张崇玺,等. 南美藜在西藏的生物学特性研究[J]. 西北农业学报, 1994, 3(4): 81.

[6] 肖正春,张广伦. 藜麦及其资源开发利用[J]. 中国野生植物资源, 2014, 33(2): 62.

[7] 金玉红,张开利,张兴春,等. 双波长法测定小麦及小麦芽中直链、支链淀粉含量[J]. 中国粮油学报, 2009, 24(1):137.

[8] Dini I, Tenore G C, Dini A, et al. Antioxidant compound contents and antioxidant activity before and after cooking in sweet and bitter *Chenopodium quinoa* seeds[J]. LWT-Food Science and Technology, 2010, 43(3):447.

[9] 文正康,蔡凌云,唐文华,等. 空心莲子草皂苷的提取工艺[J]. 光谱实验室, 2010, 27(6):2304.

[10] 杨月欣,王光亚,潘兴昌. 中国食物成分表(第1册)[M]. 2版. 北京大学医学出版社, 2009.

[11] Tang H, Watanabe K, Mitsunaga T. Characterization of storage starches from quinoa, barley and adzuki seeds[J]. Carbohydrate Polymers, 2002, 49(1):13.

[12] Lindeboom N, Chang F R, Falk K C, et al. Characteristics of starch from eight quinoa lines [J]. Cereal Chemistry, 2005, 82(2):216.

[13] Vega-Gálvez A, Miranda M, Vergara J, et al. Nutrition facts and functional potential of quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd) an ancient Andean grain: a review [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2010, 90(15):2541.

[14] Peiretti P G, Gai F, Tassone S. Fatty acid profile and nutritive value of quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd) seeds and plants at different growth stages [J]. Animal Feed Science and Technology, 2013, 183(1):56.

[15] Lamothe L M, Srichuwong S, Reuhs B L, et al. Quinoa (*Chenopodium quinoa* W.) and amaranth (*Amaranthus caudatus* L.) provide dietary fibres high in pectic substances and xyloglucans [J]. Food Chemistry, 2015, 167(1):490.

[16] Ruales J, Nair B M. Effect of processing on in vitro digestibility of protein and starch in quinoa seeds [J]. International Journal of Food Science and Technology, 1994, 29(4):449.

[17] Nascimento A C, Mota C, Coelho I, et al. Characterisation of nutrient profile of quinoa (*Chenopodium quinoa*), amaranth (*Amaranthus caudatus*) and purple corn (*Zea mays* L.) consumed in the north of Argentina: Proximates, minerals and trace elements [J]. Food Chemistry, 2014, 148(4):420.

[18] Ragaee S, Abdel-Aal El-S M, Noaman M. Antioxidant activity and nutrient composition of selected cereals for food use [J]. Food Chemistry, 2006, 98(1):32.

[19] Repo-Carrasco-Valencia R, Hellström J K, Pihlava J M, et al. Flavonoids and other phenolic compounds in Andean indigenous grains: Quinoa (*Chenopodium quinoa*), kañiwa (*Chenopodium pallidicaule*) and kiwicha (*Amaranthus caudatus*) [J]. Food Chemistry, 2010, 120(1):128.

[20] Gawlik-Dziki U, Michał S' wieca, Sułkowski M, et al. Antioxidant and anticancer activities of *Chenopodium quinoa* leaves extracts-in vitro study [J]. Food and Chemical Toxicology, 2013, 57(6):154.

[21] Mastebroek H D, Limburg H, Gilles T. Occurrence of saponin in leaves and seeds of quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd) [J]. Journal of the Sciences of Food and Agriculture, 2000, 80(1):152.

不同反应溶剂对鲫鱼蛋白-D-木糖体系 美拉德反应产物抗氧化活性的影响

章银良, 卢慢慢, 章馨元, 张陆燕, 庞丹洋

(郑州轻工业学院 食品与生物工程学院, 河南 郑州 450001)

摘要:采用4种不同反应溶剂(纯水、50%乙醇、50%甲醇、50%异丙醇)进行美拉德反应,以DPPH作为美拉德反应产物(MRPs)抗氧化活性的检测指标,从温度、时间、pH值、反应底物质量比4方面进行单因素试验,分别考查这4个因素对MRPs抗氧化活性的影响,最佳反应条件通过均匀试验选出。结果表明,4种溶剂对美拉德反应的影响趋势基本一致,对DPPH自由基清除率的高低顺序依次为:50%乙醇>50%甲醇>50%异丙醇>纯水;得到的最佳优化条件为:温度134℃,反应时间87min,反应初始pH=12.0,鲫鱼蛋白与D-木糖质量比为3:1,此时在50%乙醇作为反应溶剂的条件下的MRPs抗氧化活性最强,经计算得出对DPPH自由基的理论清除率为41.59%,实际试验清除率为40.72%,优化结果可靠。

关键词:美拉德反应;醇溶剂;鲫鱼蛋白;D-木糖;DPPH自由基;抗氧化活性

中图分类号:TS201.2 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2015.5/6.005

Effects of the different reaction antioxidant activities of the Maillard reaction products in carp protein-D-xylose system

ZHANG Yin-liang, LU Man-man, ZHANG Xin-yuan, ZHANG Lu-yan, PANG Dan-yang
(College of Food and Bioengineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Maillard reaction was made with four different reaction solvent (pure water, 50% ethanol, 50% methanol, 50% iso-propyl alcohol) with DPPH as MRPs antioxidant activity indicator. By single factor test, the effect of temperature, time, pH and concentration of reactants on MRPs oxidation activity was studied, and optimum technological conditions were obtained by uniform test. The results showed that the effect of Maillard reaction by four kinds of solvent had a similar trend, the order of DPPH radical-scavenging activity was 50% ethanol > 50% methanol > 50% iso-propyl alcohol > pure water. The best optimization condition: temperature 134℃, reaction time 87 min, reaction initial pH = 12.0, the quality ration of carp protein to D-xylose 3 : 1, under the condition of 50% ethanol as reaction solvent, MRPs had strongest antioxidant activity. The theory of DPPH free radical clearance rate was 41.59%, the actual test clearance rate was 40.72% by calculating, the optimization result was reliable.

Key words: Maillard reaction; alcohol solvent; carp protein; D-xylose; DPPH radical

0 引言

鲫鱼(学名: *Carassius auratus*, 简称鲫, 俗名鲫鱼子、土鲫、鲃鱼、月鲫仔、细头、寒鲃)是中国常见的淡水鱼。据测定,每百克黑鲫鱼肉中,蛋白质含量高达13 g,仅次于对虾;其所含的蛋白质品质优良、氨基酸种类较全面、易消化吸收,是心脑血管疾病、肝肾疾病患者的优质蛋白质来源。研究表明,鲫鱼肉中含有很多水溶性蛋白质、蛋白酶和人体所需的各种氨基酸,这些物质可增强心血管功能,降低血液黏稠度,促进血液循环。因此,常食鲫鱼对心脑血管疾病患者有一定的辅助治疗作用。

木糖对人体的作用不仅体现在加强双歧杆菌的增殖作用,还可提高免疫能力。当木糖与钙同时摄入时,会促进人体对钙的吸收,还能防止便秘。木糖在食品、饮料中作为无热量甜味剂使用,适用于肥胖及糖尿病患者。

美拉德反应是指含有氨基的氨基酸、蛋白质和肽类与含羰基的还原糖之间发生的一系列复杂的反应,多发生在食品的加工和储藏过程中,主要影响着食品的风味、色泽、安全及营养价值^[1]。美拉德反应多分为3个阶段:初级阶段主要生成不挥发性风味物质的前体成分;中级阶段主要生成醛类和酮类等物质;高级阶段主要发生醇醛的缩合及生成类黑精物质的聚合反应^[2-3]。美拉德反应产生的大量产物如类黑精等,美拉德反应产物(MRPs)不仅对食品的色泽和风味具有一定的影响,同时还具有降血压、抗氧化、抗诱变、抗增殖等生物活性和化学预防效应,尤其是类黑精素、还原酮及一些含N,S的杂环化合物,其抗氧化活性甚至可与常用的食品抗氧化剂BHA,BHT的相媲美^[4-10]。

对部分非水体系的美拉德反应的研究表明,溶剂的变化对美拉德反应会产生一定的影响。W. Bahes等^[11]研究发现,在体积比为1:1的水/乙醇中进行美拉德反应的葡萄糖-氯苯胺模式体系,葡糖胺重排产物可能会与乙醇结合形成O-乙基葡萄糖苷。V. A. Yaylayan^[12]发现葡萄糖-甘氨酸在体积比为1:2的水/甲醇溶剂体系MRPs中,得到了C₇H₁₁N₁O₄及葡萄糖的聚合物。E. J. Cho等^[13]在研究中对比了葡萄糖-甘氨酸模式体系分别在水溶剂和醇溶剂中的MRPs,结果表明,羟甲基糠醛存在于醇溶剂和水溶剂的褐变产物中,但2-羟甲基呋喃只存在于醇溶剂的褐变产物中。

长期以来,研究影响食品风味和色泽物质的美

拉德反应多在水溶剂中进行,而在醇溶剂中进行的美拉德反应也可能存在潜在的新的复合物。本文拟通过单因素试验比较出不同反应溶剂对鲫鱼蛋白-D-木糖组合的影响,选出较好的反应溶剂,并通过均匀试验优化出最佳的反应条件,为后期实际体系美拉德反应及其产物的研究提供一种全新的参考。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

主要材料与试剂:鲫鱼(蛋白质含量为13%),购于河南郑州高新区莲花市场;无水乙醇(分析纯),天津市富宇精细化工有限公司产;D-木糖,上海晶纯生化科技股份有限公司产;DPPH(1,1-二苯基-2-苦肟基自由基)(分析纯),南京奥多福尼生物科技有限公司产。

主要仪器:DF-101S集热式恒温加热磁力搅拌器(油浴锅),巩义市予华仪器有限责任公司产;CP214电子天平,奥豪斯(上海)仪器有限公司产;FE20实验室pH计,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司产;UV-2102pc紫外可见分光光度计,尤尼柯(上海)仪器有限公司产。

1.2 试验方法

1.2.1 不同反应溶剂下美拉德反应液的制备 将鲫鱼(蛋白质含量13%)除去头、尾、内脏、皮、刺等,将纯鱼肉绞碎并换算成鲫鱼蛋白含量的量待用。单因素试验的具体步骤如下。

1) 温度组:准确称量鲫鱼蛋白(鲫鱼肉糜4.81 g)与D-木糖0.63 g(质量比1:1),分别用不同反应溶剂(纯水、50%乙醇、50%甲醇、50%异丙醇)进行溶解后调pH为7.0,并定容至25 mL;将反应液转移至圆底烧瓶中,密封严实,将恒温油浴锅调至50℃进行反应60 min,而后迅速将反应液置于冰水中冷却、过滤,取滤液待用;按上述方法依次在75℃,100℃,125℃,150℃和175℃条件下制备美拉德反应液,而后进行相关测定。

2) 时间组:准确称量鲫鱼蛋白(鲫鱼肉糜4.81 g)与D-木糖0.63 g(质量比1:1),分别用不同反应溶剂(纯水、50%乙醇、50%甲醇、50%异丙醇)将其溶解后调pH为7.0,并定容至25 mL;反应液转移至圆底烧瓶中,密封严实,将恒温油浴锅调至125℃反应30 min,而后迅速置于冰水中冷却、过滤,取滤液待用,并按上述方法依次加热60 min,90 min,120 min,150 min和180 min制备美拉德反

应液,而后进行相关测定。

3) pH 组:准确称量鲫鱼蛋白(鲫鱼肉糜 4.81 g)与 D-木糖 0.63 g(质量比 1:1)分别用不同反应溶剂(纯水、50%乙醇、50%甲醇、50%异丙醇)进行溶解后调 pH 为 4.0,并定容至 25 mL;将反应液转移至圆底烧瓶中,密封严实,将恒温油浴锅调至 125 °C 反应 60 min,而后迅速置于冰水中冷却、过滤,取滤液待用;按上述方法用 4 mol/L 的 HCl 溶液和 6 mol/L 的 NaOH 溶液依次调 pH 为 5.0,6.0,7.0,8.0,9.0,10.0,11.0,12.0,13.0 及 14.0 制备美拉德反应液,而后进行相关测定。

4) 比例组:准确称量鲫鱼蛋白(鲫鱼肉糜 4.81 g)与 D-木糖 0.63 g(质量比 1:1)分别用不同反应溶剂(纯水、50%乙醇、50%甲醇、50%异丙醇)进行溶解后调 pH 为 7.0,并定容至 25 mL;将反应液转移至圆底烧瓶中,密封严实,将恒温油浴锅调至 125 °C 反应 60 min,而后迅速将反应液置于冰水中冷却、过滤,取滤液待用;按上述方法依次称量鲫鱼蛋白和 D-木糖质量比为 1:3,1:2.5,1:2,1:1.5,1.5:1,2:1,2.5:1 和 3:1,制备美拉德反应液,而后进行相关测定^[14]。

1.2.2 DPPH 自由基清除能力的测定 参照文献[15]中测定 DPPH 清除能力的方法并稍作修改来评价不同溶剂下 MRP 的抗氧化活性。先准确称量 0.0118 g 的 DPPH 溶解于 100 mL 无水乙醇中,最终定容至 250 mL,配制成 0.12 mmol/L 的 DPPH 溶液;取 1 mL 美拉德反应液(50 倍稀释),加入 4 mL DPPH 溶液,摇匀,避光反应 30 min。然后用紫外可见分光光度计在 517 nm 的条件下测定其吸光度值,记为 A_s ;按上述方法用 1 mL 的去离子水代替 1 mL 的样品溶液(50 倍稀释)作为控制组,并在 517 nm 条件下测定其吸光度值,记为 A_c 。计算 DPPH 自由基清除率的方程式为

$$\text{DPPH 自由基清除率} = \frac{A_c - A_s}{A_c} \times 100\%$$

1.2.3 均匀试验因素水平设计 以 DPPH 自由基清除率为检测指标,采用 $U_6 * (6^4)$ ^[19] 均匀试验表,因素水平表见表 1。

2 结果与讨论

2.1 单因素试验

2.1.1 温度对不同反应溶剂下 MRP 抗氧化活性的影响 美拉德反应是典型的温度敏感型反应,糖和氨基酸的活性因温度的升高而增强,反应速度会

表 1 $U_6 * (6^4)$ 均匀试验因素水平表

水平	时间/min X_1	质量比(鲫鱼蛋白:D-木糖) X_2	pH X_3	温度/°C X_4
1	30(1)	2.5:1(2)	10(3)	175(6)
2	60(2)	1:3(4)	13(6)	150(5)
3	90(3)	1:2(6)	9(2)	125(4)
4	120(4)	2:1(1)	12(5)	100(3)
5	150(5)	3:1(3)	8(1)	75(2)
6	180(6)	1:2.5(5)	11(4)	50(1)

加快^[16-17],因此,MRPs 中的抗氧化活性物质在高温条件下更有利于生成。图 1 为不同反应溶剂下,改变温度对 MRP 的 DPPH 自由基清除率的影响。由图 1 可以看出,在加热前期,不同反应溶剂下制备的 MRP 对 DPPH 自由基的清除率均随着温度的升高而增加,温度增加到 150 °C 后,50%乙醇、纯水溶剂下的 MRP 对 DPPH 自由基的清除率有所下降,而 50%甲醇、50%异丙醇则仍呈缓慢增加的趋势。其中,50%乙醇溶剂下的 MRP 的清除率最高,表明其抗氧化活性最强。

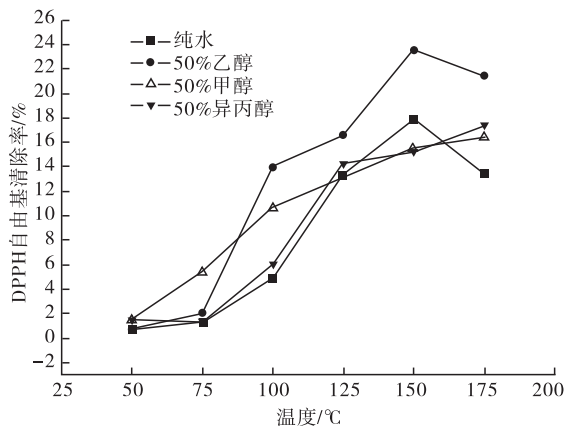


图 1 不同反应溶剂下,改变温度对 MRP 的 DPPH 自由基清除率的影响

2.1.2 时间对不同反应溶剂下 MRP 抗氧化活性的影响 图 2 为不同反应溶剂下,改变时间对 MRP 的 DPPH 自由基清除率的影响。由图 2 可以看出,不同溶剂下制备的 MRP 对 DPPH 自由基的清除率随着反应时间的延长均呈逐渐增加的趋势,且相互之间没有显著性差异。这说明反应时间对美拉德反应抗氧化活性物质的生成具有较强的影响力,适当地延长反应时间会使美拉德反应中间产物的积累及氨基酸态氮损失率下降。

2.1.3 pH 值对不同溶剂下 MRP 抗氧化活性的影响 图 3 为不同反应溶剂下,改变 pH 值对 MRP

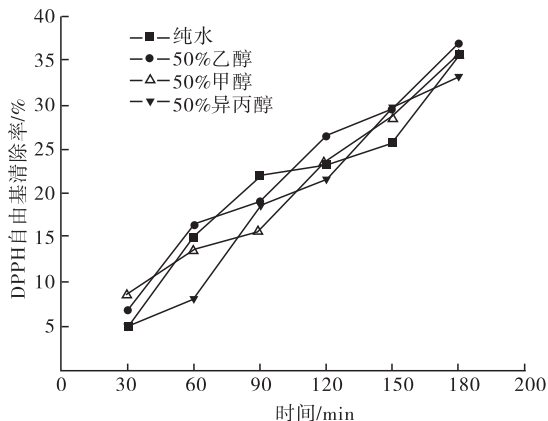


图2 不同反应溶剂下,改变时间对MRPs的DPPH自由基清除率的影响

的DPPH自由基清除率的影响.由图3可以看出,酸性和碱性条件均有利于美拉德反应抗氧化活性物质的生成.在碱性条件下,美拉德反应的速率比在酸性条件下快,可能是由于酸性条件更易促进形成美拉德反应特征风味的前体物质N-葡萄糖胺的水解,随着pH值的增加,羰-氨反应产生的吡嗪类物质的种类和数量也增加.碱性条件可催化羰氨缩合、糖降解等反应.4种不同反应溶剂生成的MRPs均在pH=12.0时抗氧化活性达到最强,且数值没有显著性差异.

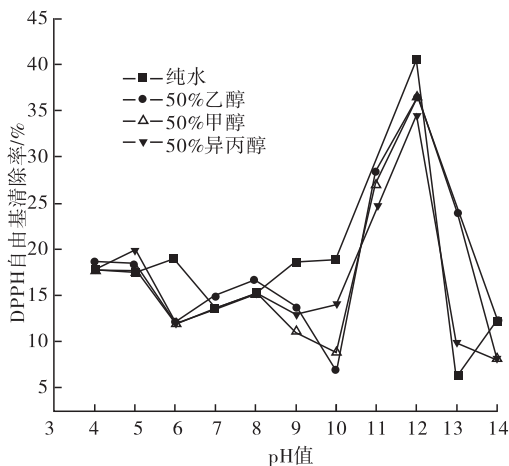


图3 不同反应溶剂下,改变pH值对MRPs的DPPH自由基清除率的影响

2.1.4 底物质量比对不同反应溶剂下MRPs抗氧化活性的影响 部分资料表明,单糖、吡喃糖、ARP喃糖比其他形式的糖更易脱水,随着温度的升高环状ARP脱水形成共轭产物,再次环化形成5,6,7环杂环化合物^[18].图4为不同反应溶剂下,改变反应底物质量比对MRPs的DPPH自由基清除率的影响.

由图4可以看出,随着鲫鱼蛋白含量的增加,MRPs抗氧化活性显著增加,在测定范围内,当鲫鱼蛋白与D-木糖的比例达到3:1时,MRPs对DPPH自由基的清除率达到最高.而MRPs抗氧化活性随着D-木糖含量的增加缓慢降低.由此可得出,鲫鱼蛋白含量相对于D-木糖而言,对不同反应溶剂下美拉德反应产物的生成更具有关键性的作用.而醇溶剂的增加对美拉德反应产物抗氧化活性物质的生成与纯水溶剂相比没有显著性差异,所起的作用不明显.

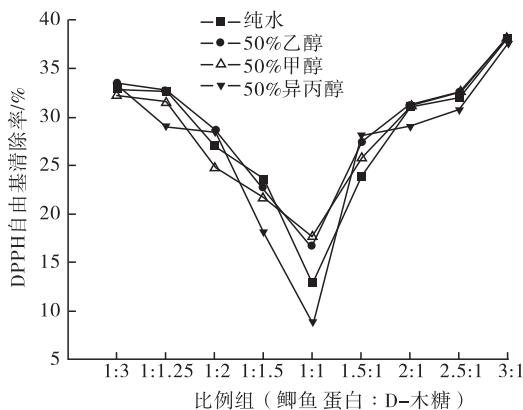


图4 不同反应溶剂下,改变反应底物质量比对MRPs的DPPH自由基清除率的影响

2.2 均匀试验

2.2.1 均匀试验结果 由上述单因素试验结果可知,50%乙醇条件下鲫鱼蛋白-D-木糖组合的MRPs的抗氧化活性略高于其他3种反应溶剂.因此,进行均匀试验优化鲫鱼蛋白-D-木糖组合在50%乙醇条件下优化出反应的最佳工艺条件.试验结果如表2所示.

表2 均匀试验结果

试验号	时间/min X_1	质量比(鲫鱼蛋白:D-木糖) X_2	pH X_3	温度/°C X_4	自由基清除率/% Y
1	30	2.5:1	10	175	10.97
2	60	1:3	13	150	20.14
3	90	1:2	9	125	31.72
4	120	2:1	12	100	38.29
5	150	3:1	8	75	2.84
6	180	1:2.5	11	50	2.08

采用Mathematics 4.0软件对均匀试验的软件分析结果反映了,在50%乙醇作为反应溶剂的条件下,对MRPs抗氧化活性具有极显著影响($P < 0.01$)的是pH值、具有交互作用的时间和pH值、具

有交互作用的温度和 pH 组合,对 MRP_s 抗氧化活性具有显著性影响($P < 0.05$)的是具有交互作用的质量比和温度(见表 3).4 种单因素影响不同反应溶剂下 MRP_s 抗氧化活性的主次顺序依次为:pH(X_3) > 时间(X_1) > 温度(X_4) > 质量比(X_2).

表 3 均匀试验的软件分析结果表

项目	估计值	标准差	观察组	P 值
1	377.909	4.412 95	85.636 5	0.007 433 63
$X_1^2 X_3^{0.1}$	-0.007 682 38	0.000 088 452 5	-86.853 1	0.007 329 52
X_3^2	2.552 96	0.031 634 3	80.702 2	0.007 888 1
$X_2 X_4^2$	0.000 176 203	$8.552 14 \times 10^{-6}$	20.603 3	0.030 874 6
$X_3 X_4^{0.5}$	-4.740 29	0.059 383 1	-79.825 5	0.007 974 72

回归方程: $Y = 377.909 - 0.007 682 38 X_1^2 \times X_3^{0.1} + 2.552 96 X_3^2 + 0.000 176 203 X_2 \times X_4^2 - 4.740 29 X_3 \times X_4^{0.5}$. 经计算后得到的最佳优化条件为:温度 134 °C,反应时间 87 min,反应初始 pH = 12.0,鲫鱼蛋白与 D-木糖质量比 3:1,此时在 50% 乙醇作为反应溶剂的条件下的美拉德反应产物抗氧化活性最强,经计算得出对 DPPH 自由基的理论清除率为 41.59%,实际试验清除率为 40.72%. 由此可得在均匀试验优化后的最优条件组合下制备的 MRP_s 具有很强的抗氧化活性,优化结果可靠.

3 结果与讨论

本文采用 4 种不同反应溶剂(纯水、50% 乙醇、50% 甲醇、50% 异丙醇)进行美拉德反应,以 DPPH 自由基作为 MRP_s 抗氧化活性的检测指标. 单因素试验结果表明,MRP_s 的抗氧化能力在不同反应溶剂下均随着温度的升高和时间的延长呈逐渐增强的趋势,4 种不同反应溶剂下的 MRP_s 的抗氧化活性均在 pH 为 12.0 时达到最强,反应底物鲫鱼蛋白的含量增加更有利于 MRP_s 的抗氧化能力的提高,并得出在 50% 乙醇作为反应溶剂的条件下,MRP_s 抗氧化活性比其他 3 组高. 然后对 50% 乙醇作为反应溶剂的鲫鱼蛋白-D-木糖进行均匀试验,以优化出最佳工艺条件,结果表明:4 种单因素影响不同反应溶剂下 MRP_s 抗氧化活性的主次顺序依次为:pH(X_3) > 时间(X_1) > 温度(X_4) > 质量比(X_2). 经回归方程得到最佳优化条件为:温度 134 °C,时间 87 min,pH = 12.0,鲫鱼蛋白与 D-木糖质量比 3:1,在此条件下 50% 乙醇反应溶剂中产生的 MRP_s 抗氧化活性最强,DPPH 自由基的理论清除率达到 41.59%,实际消除率为 40.72%. 美拉德反应速率

在醇溶剂中大于在水溶剂中,可能是由于糖在不同溶剂中溶解度不同以及醇溶剂可能会与 Amadori 重排产物化合形成 O-乙基葡萄糖苷、2-乙酰基-1-甲基吡等促进美拉德反应历程的物质. 对于美拉德反应的研究多集中在模拟体系及水溶剂中,由于实际体系中和非水溶剂中的美拉德反应十分复杂,故这类研究较少,实际体系非水溶剂中 MRP_s 的分离、提取及抗氧化机理有待今后探究.

参考文献:

- [1] Fayle S E, Gerrard J A. The Maillard Reaction[M]. UK (Cambridge):The Royal Society of Chemistry,2002.
- [2] 付莉,李铁刚. 简述美拉德反应[J]. 食品科技,2006,31(12):9.
- [3] Baynes J W, Thorpe S R. Role of oxidative stress in diabetic complications: a new perspective on an old paradigm [J]. 1999,48(1):1.
- [4] 贺湘,于淑娟,史文慧,等. 脉冲电场强化天冬酰胺-果糖体系的研究[J]. 食品科学,2011,32(1):78.
- [5] Rufia'n-Henares J A, Morales F J. Effect of in vitro enzymatic digestion on antioxidant activity of coffee melanoidins and fractions [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry,2007,55(24):10016.
- [6] Somoza V. Five years of research on health risks and benefits of Maillard reaction products: an update [J]. Molecular Nutrition and Food Research,2005,49(7):663.
- [7] 郭丽萍,王凤舞,刘翠翠. 木糖与甘氨酸美拉德反应产物抗氧化性能的研究[J]. 食品工业科技,2012,33(7):79.
- [8] Wagner K H, Reichhold S, Koschutnig K, et al. The potential antimutagenic and antioxidant effects of Maillard reaction products used as "natural antibrowning" agents [J]. Molecular Nutrition and Food Research, 2007, 51(4):496.
- [9] Hwanga I G, Kima H Y, Woob K S, et al. Biological activities of Maillard reaction products (MRPs) in a sugar-amino acid model system [J]. Food Chemistry,2011,126(1):221.
- [10] Lingnert H, Hall G. Formation of Antioxidative Maillard Reaction Products during Food Processing, Amino-carbonyl Reactions in Food and Biological Systems[M]. Tokyo: Elsevier,1986:273.
- [11] Hortig W, Baltes W. Investigations of model systems of the Maillard reaction * 1 II. Pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry analysis of some non-volatile products of the reaction of-glucose and 4-chloroaniline [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,1981,2(4):321.

食源性致病菌分子生物学检测技术研究进展

景建洲^{1,2,3}, 李红利¹, 孙新城^{1,2,3},
胡金强^{1,2,3}, 耿尧^{1,2,3}, 高辉^{1,2,3}, 张华^{1,2,3}

- (1. 郑州轻工业学院 食品与生物工程学院, 河南 郑州 450001;
2. 河南省食品安全国际联合实验室, 河南 郑州 450001;
3. 食品生产与安全河南省协同创新中心, 河南 郑州 450001)

摘要:随着分子生物学的不断进步,对食源性致病菌的检测已经发展到了研究生物大分子阶段. 综观目前出现的一些检测食源性致病菌的新型技术,发现 DNA 探针技术、PCR 技术等检测技术,具有敏感、特异和快速的特点,已经成为食源性致病菌检测的重要工具. 未来食源性致病菌的检测将向着高敏感性、高特异性、操作便捷的方向发展,这就依赖于目前已有技术的改进创新、多种检测技术的联合使用及一些新技术和新方法的出现.

关键词:食源性致病菌;分子生物学;检测技术

中图分类号:TS201.6;TS207.4 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2015.5/6.006

Progress in molecular biology detection technology for food-borne pathogens

JING Jian-zhou^{1,2,3}, LI Hong-li¹, SUN Xin-cheng^{1,2,3}, HU Jin-qiang^{1,2,3},
GENG Yao^{1,2,3}, GAO Hui^{1,2,3}, ZHANG Hua^{1,2,3}

- (1. College of Food and Bioengineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;
2. International Joint Research Laboratory for Food Safety of He'nan, Zhengzhou 450001, China;
3. Collaborative Innovation Center of Food Production and Safety, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Along with the advance of molecular biology, the detection of food-borne pathogens have been developed to study phase of biological macromolecules. Through summarizing some new detection technologies for food-borne pathogens it was found that DNA probe techniques, PCR techniques et al, had become important tools for detection of food-borne pathogens with their characteristics of sensitivity, specificity and rapidness. The future detection of food-borne pathogens would toward the direction of high sensitivity, high specificity, and convenient operation, which depended on the improvement and innovation of the existing technology, combined use of a variety of detection technology and the emergence of some new technology and new methods.

Key words: food-borne pathogens; molecular biology; detection technology

收稿日期:2015-06-05

基金项目:“十二五”国家科技支撑计划项目(2012BAD37B07);河南省重点攻关项目(142102310062);郑州市重大科技专项项目(131PZDZX073);郑州市普通科技攻关项目(141PPTGG347);郑州轻工业学院2014年研究生科技创新基金项目(2014022)

作者简介:景建洲(1964—),男,山西省临猗县人,郑州轻工业学院教授,博士,主要研究方向为食品安全检测与评价.

0 引言

世界卫生组织对食品安全(food safety)的定义是:“食物中有毒、有害物质对人体健康影响的公共卫生问题”。随着人们经济条件和生活水平的不断提高,食品安全的受关注程度也在逐年提升。

研究发现,食源性致病菌可能会导致严重的传染性疾病,单核细胞增生李斯特菌、沙门氏菌、蜡样芽孢杆菌等多种食源性致病菌还可能引起感染^[1-3]。近几年已陆续报道出志贺氏菌、肠出血性大肠杆菌 O157:H7 等的散发性感染和暴发流行^[4-5]。

传统的检测食源性致病菌的技术,需要对样品进行前增菌、选择性分离、生化实验、血清学分型等一系列的实验,存在耗时、实验过程繁琐等缺点。一些免疫学技术如胶体金检测技术、酶联免疫吸附试验等,又缺乏灵敏度和特异性。随着分子生物学的不断进步,对食源性致病菌的检测已经发展到了研究生物大分子的阶段,实现了巨大的飞跃。DNA 探针技术、PCR 技术等先进的检测技术,具有敏感、特异和快速的特点,已经成为食源性致病菌检测的重要工具。

1 DNA 探针技术

DNA 探针是经过某种标记物(放射性同位素、酶、荧光素、化学发光物、镧系元素等)标记过的单链 DNA^[6],它在合适的条件下按照碱基互补配对的原则,能与靶 DNA 形成杂交 DNA 分子,然后通过检测杂交信号可判断样品中是否含有目标微生物。通常选择待测微生物的特异性保守基因序列为目标 DNA,以该序列的互补 DNA 为杂交探针。DNA 探针的特异性,保证了检测结果的高度特异性^[7]。

早期的杂交方法是利用同位素来标记探针,可能对人体造成危害,也不利于实验室的安全,且生物素标记的探针在紫外线下容易分解,现在主要利用液相杂交方法通过化学发光法或比色法进行检测。近年来,DNA 探针技术以其高度的特异性等优点,已经广泛应用于食品中多种食源性致病菌的检测。Y. Zeng 等^[8]设计出磁珠-DNA 双探针,其中一条探针是经过荧光基团修饰的捕获探针,另一条是带有磁性微粒的信号探针,可以实现对目的菌的定量分析,克服了以前 DNA 探针技术只能定性分析的缺点,并且检测灵敏度高,其检测限达到 $14 \times$

10^{-12} mol/L。随着 DNA 探针技术的不断发展和改进,其应用前景非常广阔。

2 聚合酶链式反应技术

聚合酶链式反应技术 PCR(polymerase chain reaction)技术是在体外合适的条件下,将靶 DNA 先通过变性形成单链作为反应的模板,两段人工设计合成的寡核苷酸作为引物,4 种脱氧核糖核苷酸为底物,在耐热 DNA 聚合酶作用下使引物沿着靶 DNA 5'→3'方向按碱基互补配对的原则合成新的双链,该双链又可作为新的模板进行下一轮复制。每个 PCR 循环包括高温变性、低温退火和适温延伸 3 个步骤,通过 20~45 个 PCR 循环,能保证在短时间内,使目的基因扩增到几百万个拷贝,实现快速扩增。近些年,用 PCR 检测食源性致病菌的技术很多,如常规 PCR,多重 PCR,实时荧光定量 PCR,逆转录 PCR 和原位 PCR 等^[9-10]。

2.1 常规 PCR 技术

利用 PCR 法检测食源性致病菌,要先经过离心沉淀或膜过滤等方法收集菌体,然后通过菌体裂解以释放其 DNA,菌体 DNA 经纯化后由 PCR 法扩增靶 DNA 的特异性序列,最后由凝胶电泳检测信号。常规 PCR 技术不仅检测准确性好、速度快,而且特异性好、灵敏度高。在食源性致病菌的检测方面已得到了广泛的应用。

常规 PCR 技术检出限低,检测样品中即使有微量的目的菌也可以引发反应发生,与传统的检测方法比较,不仅大大减少了样品前增菌的时间而且显示出较高的灵敏度。巢强国等^[11]通过 16 h 前增菌处理后,大肠杆菌 O157:H7 型菌株原活菌浓度约 2.0 CFU/mL 也能检测出来,总的检测时间在 24 h 内,耗时短、灵敏度高。K. K. Bonnstetter 等^[12]利用 PCR 技术来检测金黄色葡萄球菌(CA-MRSA) USA300,检测结果准确快速。

常规 PCR 技术选择特异的靶序列作为检测对象,避免了假阳性的出现。王攀等^[13]用 PCR 技术快速检测食品中沙门氏菌、志贺氏菌和金黄色葡萄球菌,结果准确率高达 99% 以上,并且假阳性率低于 1%,同时避免了假阴性的出现。

2.2 多重 PCR 技术(m-PCR)

多重 PCR 技术是建立在常规 PCR 技术基础上的一种新型扩增技术,常规 PCR 技术 1 次只能检测出 1 种致病菌,而多重 PCR 技术能同时扩增出两个

或多个目的片段,因此多重 PCR 技术比常规 PCR 技术更有优势.多重 PCR 技术主要分为两种:

第一种是检测多种致病菌.在同一个反应体系中,加入多对特异性引物,这些引物属于不同目标菌,若体系中存在与之对应的模板,则能同时扩增出1种或多种目的DNA,达到一次性检测多种致病菌的目的.A. Sjoling等^[14]用多重PCR法检测引起腹泻的肠道致病菌,能同时检测致泻性大肠杆菌、血性腹泻病原菌和其他可引起腹泻的致病菌,该多重PCR板显示了高度的特异性,对能够快速诊断流行病具有重要意义.万志刚等^[15]建立了五重PCR反应体系,达到同时检测5种食源性致病菌的目的,节省了实验的试剂.蔡军等^[16]建立并优化了多重PCR的反应体系,可同时检测金黄色葡萄球菌、沙门氏菌和志贺氏菌,最低检出限达1 pg,具有高灵敏性的优点.

第二种是检测单一致病菌.该技术可以对同一种菌分别设计多对特异性引物,在一个体系中扩增出1种或多种目的DNA,可对比较复杂的血清型致病菌进行简单的分型,提高了检测的特异性,并且减少了假阳性的出现.楼秀芹等^[17]以阪崎肠杆菌ITS序列、16s rDNA和ompA基因为靶基因,设计3对引物,结果显示其抗干扰能力优异,其他高浓度的杂菌不会影响结果的准确性.A. Cano-Gomez等^[18]用多重PCR技术对海水中的弧菌进行分型,仅需3~5 h.

多重PCR技术不仅保留了常规PCR技术特异性高、敏感性好的优点,而且简化了操作步骤、节省了实验的试剂和时间.但它同样存在一些缺点,比如加样的过程比较繁琐,扩增体系需要进行不断的优化和摸索,体系中同时存在多对引物,易出现相互竞争、干扰等.但是多重PCR技术对于检测多种菌的混合感染具有重大的意义,是今后检测食源性致病菌的发展方向.

2.3 实时荧光定量PCR技术

实时荧光定量PCR技术,是在普通PCR反应体系中加入荧光物质,通过收集荧光信号达到实时监测整个PCR反应进程的目的,最终通过标准曲线即可对未知菌进行定量分析.荧光化学物质主要有荧光染料和荧光探针,荧光染料主要有SYBR Green I, YOPRO, 溴化乙锭, SYBR Glod等,其中SYBR Green I应用最广泛;荧光探针又可分为水解探针、分子信标、双杂交探针和复合探针等,目前较常见

的荧光探针有TaqMan探针和LightCycler双探针^[19].

由于传统的DNA染料染色灵敏度要远低于荧光信号检测,因此实时荧光定量PCR在检测灵敏度方面表现优越.武鑫等^[20]建立SYBR Green I实时荧光定量PCR检测致病性沙门菌,是目前检测沙门菌灵敏度最高的方法,其灵敏度是常规PCR的100倍.胡朝友等^[21]根据大肠埃希菌的ydiJ基因,用TaqMan探针实时荧光PCR技术对大肠埃希菌进行检测,不仅特异性好,而且检测限和定量下线均很低.

在反应体系中同时加入不同的荧光基团,还可以进行多重荧光PCR,能同时检测多种食源性致病菌.韩春来^[22]用发射波长相差较大的不同荧光素标记了探针5端,可以同时检测3种食源性致病菌,特异性强,检测效率高.张驰等^[23]设计双标记TaqMan探针,同时构建阳性质粒内参,建立了3种常见菌的多重RTi-PCR方法,节省了检测时间.

实时荧光PCR技术实现了PCR技术从定性到定量的飞跃,它可以通过计算机对扩增产物直接进行精确的定量分析,显著提高了灵敏度.该法采用全密闭管检测,不需要再进行繁琐的电泳、紫外线观察,不仅简化了实验步骤而且避免了电泳对扩增产物的污染及其产生的误差,具有效率高、重复性好和自动化程度高等优点,有重要的应用价值.

2.4 逆转录PCR技术

逆转录PCR(RT-PCR)技术与常规PCR技术相比略有不同,需要先通过逆转录酶的作用将样品中的RNA反转录成cDNA,再以cDNA为模板进行PCR扩增.

常规PCR技术是以DNA为检测基础,无法有效区分死菌与活菌,容易造成检测结果的假阳性,而RT-PCR技术能很好地解决这一点.mRNA是细胞存活的一个重要标志,通过RT-PCR技术检测目的基因的mRNA是否存在,可有效避免假阳性的出现.刘静宇等^[24]利用荧光RT-PCR的方法,可特异性检测活的非可培养状态下的副溶血性弧菌,还能监测其毒力基因表达情况,检测结果更加客观准确.N. Molaei等^[25]通过RT-PCR法检测饮用水中活的大肠杆菌,无假阳性结果,并发现与16s rRNA作引物相比,使用EF-Tu作引物可降低假阳性结果的发生率.

2.5 原位 PCR 技术

原位 PCR (in situ PCR, IS-PCR) 技术是 1990 年由 Haase 等人建立,其原理是将 PCR 技术与原位杂交技术相结合.该技术先对靶序列进行原位 PCR 扩增,反应发生在单细胞或组织切片上,然后通过原位杂交技术、免疫组化或荧光检测技术对目的序列进行检测和有效定位^[26].一般 IS-PCR 技术操作包括以下几步:细胞固定、蛋白酶消化、原位 PCR 扩增、扩增产物检测.

该技术结合 PCR 技术的高效特异性扩增和原位杂交技术的精准细胞定位,具有快速、灵敏和可原位监测的优点.吴彩云等^[27]对副溶血弧菌进行原位 PCR 扩增,结合使用流式细胞仪对菌体进行检测,开发了基因水平转移研究的新技术,该技术可以同时进行微生物的分选和检测.但是存在重复性差、操作复杂、价格昂贵和不能定量分析等缺点,还有待进一步研究、改进.

2.6 环介导等温扩增 LAMP 技术

LAMP 技术是在体外的恒温条件下(60 ~ 65 °C),由链置换 DNA 聚合酶(Bst 酶)引发的自动链循环取代反应,反应不需要使用 PCR 仪,也不需要扩增产物进行电泳、紫外观察,因此可以方便地进行现场的快速检测^[28].

LAMP 技术引物设计和传统的 PCR 技术相比较复杂,它需要分别设计一对特异性内引物和一对特异性外引物^[29],但由于其特异、高效、快速、简便等优点,在食源性致病菌快速检测方面应用广泛.

LAMP 技术能快速检测食源性致病菌,徐义刚等^[30]由金黄色葡萄球菌的 Sa442 基因,设计出 4 条 LAMP 引物,仅耗时 40 ~ 60 min,效率高.LAMP 技术中 4 条引物可识别靶序列上 6 个特异区域,因此灵敏度比常规 PCR 技术更高,陈传等^[31]对 LAMP 技术和常规 PCR 技术进行了比较,LAMP 技术最低检出限为 10^{-5} ,而常规 PCR 的检出下限仅为 10^{-3} ,灵敏度是其 100 倍.LAMP 技术不需要使用昂贵的仪器和试剂,反应结束后只需用肉眼观察浑浊度变化,根据是否有白色磷酸镁沉淀,即可判断是否有目的菌,因此很适合在基层医疗卫生单位推广和进行现场及时试验.

3 生物芯片技术

生物芯片技术是将生物大分子有序地固定在硅片、玻璃片、尼龙膜等固相载体的表面,通过这些

生物大分子与目的基因的化学反应,实现对靶基因的快速检测.生物芯片技术具有高通量的优点,在一块很小的芯片上能同时检测成千上万种生物分子,便于实现自动化和微型化.生物芯片技术主要分为基因芯片技术、蛋白质芯片技术、组织芯片技术及芯片实验室,前三者都是源于分子特异性结合的原理,芯片实验室是该技术的终极目标^[32].目前,以基因芯片和蛋白质芯片应用最广泛.

3.1 基因芯片技术

基因芯片技术先要在固相支持物表面有序地固定探针,这些探针是 cDNA, DNA 片段或寡核苷酸,它们通过显微点样或原位合成技术实现固定,然后按碱基互补配对原理与样品杂交,最后分析得出结果^[33].

近来有学者将基因芯片技术与其他检测方法结合使用,有较好的检测效果.H. Zhang 等^[34]在塑料板上固定探针形成 DNA 微阵列,又通过 ELISA 技术对扩增结果进行显色,既能实现可视化,又有高通量、高灵敏度的优点.高兴等^[35]把基因芯片技术与多重 PCR 技术相结合,能同时特异性检测 11 种(株)食源性致病菌,具有良好的应用前景.

基因芯片技术能同时检测成千上万的靶 DNA 或者基因序列,实现了快速、高效、高通量等检测要求,具有巨大的应用潜力^[36].但是该技术仍存在一些缺点,如无法鉴定种以下的细菌、环境中的相关基因容易造成实验污染等^[37].

3.2 蛋白质芯片技术

蛋白质芯片技术是一种蛋白质微阵列,不同于基因芯片利用碱基互补配对原理实现结合,它是利用蛋白质之间的相互作用,如抗原与抗体之间、酶和底物之间的反应来进行检测.随着蛋白质芯片技术的不断发展和完善,该技术也逐渐应用于食源性致病菌的检测.王亚丽等^[38]建立了液相芯片检测体系来检测金黄色葡萄球菌,并且与其他食源性致病菌没有交叉反应,与国标法检测结果基本相符.

蛋白质芯片技术是一项新兴技术,其发展前景是光明的,但在保持蛋白质活性、蛋白质固定方法、检测灵敏度等方面还存在一些问题^[39],还需要进一步研究和优化.

5 结语

随着分子生物学的不断进步,出现了一些检测食源性致病菌的分子生物学技术,如 DNA 探针技

术、PCR 技术等,这些技术因具有灵敏度高、特异性强和速度快等优点,逐渐被业内认可和青睐。

未来食源性致病菌的检测将向着高敏感性、高特异性、操作便捷的方向发展,这就依赖于目前已有技术的改进创新和多种检测技术的联合使用,如基因芯片技术、ELISA 技术、多重 PCR 技术的结合;并且也依赖于一些新技术、新方法的出现,如 LAMP 技术在普通水浴锅内即可完成扩增反应,操作简单且耗时短。然而,这些新技术还有待于作进一步的完善和开发,以期找到更有利于实际检测应用的最佳方法。分子生物学检测技术可为人们的食品安全保驾护航,能有效应对突发性的公共卫生事件,防控疾病的发生蔓延、保障人民的生命安全。

参考文献:

- [1] Ikeda M, Yamaguchi N, Tani K, et al. Rapid and simple detection of food poisoning bacteria by bead assay with a microfluidic chip-based system [J]. *Journal of Microbiological Methods*, 2006, 67(2):241.
- [2] García-Cano I, Serrano-Maldonado C E, Olvera-García M, et al. Antibacterial activity produced by *Enterococcus* spp. isolated from an artisanal Mexican dairy product, Cotija cheese [J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2014, 59(1):26.
- [3] Zunabovic M, Domig K J, Kneifel W. Practical relevance of methodologies for detecting and tracing of *Listeria monocytogenes* in ready-to-eat foods and manufacture environments—A review [J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2011, 44(2):351.
- [4] 任慧婧,刘芸,王美会,等.志贺氏菌检测方法的研究进展 [J]. *河南农业*, 2015(14):52.
- [5] 孙强,李昱洁,任科研,等.大肠杆菌 O157:H7 检测技术的概况 [J]. *吉林畜牧兽医*, 2013(7):61.
- [6] 田晓艳,刘长江,刘延吉,等.生物技术在食品质量与安全中的应用 [J]. *食品科学*, 2010, 31(Z1):160.
- [7] 谢修志.生物技术在食品检测方面的应用 [J]. *生物技术通报*, 2010, (1):68.
- [8] Zeng Y, Wan Y, Zhang D, et al. A novel magneto-DNA duplex probe for bacterial DNA detection based on exonuclease III-aided cycling amplification [J]. *Talanta*, 2015, 132:59.
- [9] Wei J, Zhou XM, Xing D, et al. Rapid and sensitive detection of *Vibrio parahaemolyticus* in sea foods by electrochemiluminescence polymerase chain reaction method [J]. *Food Chemistry*, 2010, 123(3):852.
- [10] Wei J, Zhou X, Xing D, et al. Rapid and sensitive detection of *Vibrio parahaemolyticus* in sea foods by electrochemiluminescence polymerase chain reaction method [J]. *Food Chemistry*, 2010, 123(3):852.
- [11] 巢强国,杨学明,葛宇,等. PCR 法检测食品中大肠杆菌 O157:H7 [J]. *食品科学*, 2010, 31(8):212.
- [12] Bonnstetter K K, Wolter D J, Tenover F C, et al. Rapid multiplex PCR assay for identification of USA300 community-associated methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* isolates [J]. *Journal of Clinical Microbiology*, 2007, 45(1):141.
- [13] 王攀,王萍,高林. PCR 法快速检测三种食源性致病菌的研究 [J]. *食品安全质量检测学报*, 2013, 4(3):917.
- [14] Sjöling Å, Sadeghipoorjahromi L, Novak D, et al. Detection of major diarrheagenic bacterial pathogens by multiplex PCR panels [J]. *Microbiological Research*, 2015, 172:34.
- [15] 万志刚,汤慕瑾,吕敬章,等.多种食源性致病菌检测的多重 PCR 方法的研究 [J]. *现代生物医学进展*, 2012, 12(11):2177.
- [16] 蔡军,李慧,欧静莹,等.3种食源性致病菌多重 PCR 检测体系的建立 [J]. *食品科技*, 2015(3):324.
- [17] 楼秀芹,斯国静,戚建江,等.食品中阪崎肠杆菌多重 PCR 检测方法的建立 [J]. *中国卫生检验杂志*, 2014, 24(2):159.
- [18] Cano-Gomez A, Hoj L, Owens L, et al. A multiplex PCR-based protocol for identification and quantification of *Vibrio harveyi*-related species [J]. *Aquaculture*, 2015, 437:195.
- [19] 张惟材.生物实验室系列实时荧光定量 PCR [M].北京:化学工业出版社,2013:5-10.
- [20] 武鑫,张宇霞,史晗,等.致病性沙门菌 SYBR Green I 实时荧光定量 PCR 检测方法的建立 [J]. *中国兽医科学*, 2015, 45(3):270.
- [21] 胡朝友,傅春玲,陆巧荣,等. TaqMan 探针荧光 PCR 定量检测大肠埃希菌方法研究 [J]. *现代预防医学*, 2014, 41(6):1070.
- [22] 韩春来.三种食源性致病菌多重荧光 PCR 检测方法的建立 [J]. *家禽科学*, 2012(8):11.
- [23] 张驰,杨军,刘新梅,等.食品中3种致病菌的 Taqman 多重荧光定量 PCR 检测 [J]. *食品研究与开发*, 2011, 32(4):151.
- [24] 刘静宇,凌莉,邓翼惠,等.活的非可培养状态副溶血性弧菌实时荧光逆转录 PCR 检测方法的建立及其毒力研究 [J]. *中国食品卫生杂志*, 2013, 25(4):309.
- [25] Molaee N, Abtahi H, Ghannadzadeh M J, et al. Application of reverse transcriptase-PCR (RT-PCR) for rapid de-

- tection of viable *Escherichia coli* in drinking water samples[J]. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 2015, 13(1):24.
- [26] Amaro Filho S M, Nicol A F. The utility of in situ detection, including RT in situ PCR of viral nucleic acid and the co-localization of the cytokine response to the study of viral pathogenesis[J]. *Methods*, 2010, 52(4):332.
- [27] 吴彩云, 蔡俊鹏, 杨汝德. 结合流式细胞仪检测技术的菌体原位 PCR 扩增[J]. *微生物学报*, 2004, 44(3):399.
- [28] 彭乃才. 环介导等温扩增技术检测食源性致病菌的研究进展[J]. *肉类工业*, 2014(5):32.
- [29] 张亚爽. LAMP 和 PCR 检测单核细胞增生性李斯特氏菌的研究[D]. 保定: 河北农业大学, 2008.
- [30] 徐义刚, 李苏龙, 李丹丹, 等. 食品中金黄色葡萄球菌 DNA 环介导恒温扩增快速检测方法的建立与应用[J]. *中国农业科学*, 2010, 43(8):1655.
- [31] 陈传, 凌霄, 郭震, 等. LAMP 技术在食源性病原微生物检测中的应用[J]. *生命科学研究*, 2014, 18(2):140.
- [32] 孟勋. 生物芯片及其应用研究[J]. *中国科技信息*, 2015(3):35.
- [33] Stears R L, Martinsky T, Schena M. Trends in microarray analysis[J]. *Nature Medicine*, 2003, 9(1):140.
- [34] Zhang H, Zhang Y, Lin Y, et al. Ultrasensitive detection and rapid identification of multiple foodborne pathogens with the naked eyes[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2015, 71:186.
- [35] 高兴, 辛文文, 高姗, 等. 11 种(株) 食源性细菌基因芯片检测方法的建立[J]. *生物技术通报*, 2013(12):123.
- [36] 孔金明. 生物芯片技术在食品安全领域的应用综述[J]. *郑州轻工业学院学报: 自然科学版*, 2013, 28(1):1.
- [37] 王颖. 生物芯片技术及其应用研究[J]. *科学教育*, 2010, 16(1):91.
- [38] 王亚丽, 蔡阳, 刘韬, 等. 金黄色葡萄球菌液相芯片检测方法的建立及应用[J]. *中国生物制品学杂志*, 2012, 25(10):1383.
- [39] 尹俐. 生物芯片技术在食源性疾病诊断中的应用[J]. *疾病监测与控制杂志*, 2010, 4(8):457.

(上接第 26 页)

- [12] Yaylayan V A, Kaminsky A. Isolation and structural analysis of Maillard polymers: caramel and melanoidin formation in glycine/glucose model system [J]. *Food Chemistry*, 1998, 63(1):25.
- [13] Cho E J, Piao X L, Jang M H, et al. The effect of steaming on the free amino acid contents and antioxidant activity of *Panax ginseng*[J]. *Food Chemistry*, 2008, 107(2):876.
- [14] 章银良, 周文权. 均匀试验优化酪蛋白-木糖美拉德反应产物的抗氧化活性[J]. *食品工业*, 2013, 34(1):27.
- [15] Yen G C, Hsieh P P. Antioxidative activity and scavenging effects on active oxygen of xylose-lysine Maillard reaction products[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 1995, 67(3):415.
- [16] Labuza, Theodore P. Maillard reactions in Chemistry, Food and Health[M]. UK(Cambridge): Royal Society of Chemistry, 1994.
- [17] O'Brien J, Nursten H E, Crabbe MJ. et al. The Maillard Reaction in Foods and Medicine[M]. UK(Cambridge): Royal Society of Chemistry, 1998.
- [18] 陈华. 影响食品中美拉德反应的因素[J]. *四川食品与发酵*, 1998(3):21.
- [19] 章银良. 食品与生物试验设计与数据分析[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2010.

不同类型表面材料 对单增李斯特菌生物被膜形成的影响

李燕杰, 苏新国, 姚玉静, 黄佳佳

(广东食品药品职业学院, 广东 广州 510520)

摘要:以常见的食源性病原菌单增李斯特菌为研究对象,研究 PPR,PVC,玻璃,不锈钢4种常见食品加工设备材料对生物被膜态微生物的影响,分别采用扫描电镜观察和超声振荡分离、平板计数培养检测不同类型材料表面生物被膜的形成与生长.实验结果表明:35℃下 TSB 培养 24 h,单增李斯特菌可在 PPR,PVC,玻璃和不锈钢等材料表面形成稳定的生物被膜.其表面粘附的菌体数目由多到少依次为:不锈钢>PPR>PVC>玻璃.这说明材料粗糙度对生物被膜的形成影响显著,且粗糙度越大,越易形成生物被膜.改善材料的表面性质来减少菌体的粘附可作为一种间接控制生物被膜的新途径.

关键词:表面材料;生物被膜;单增李斯特菌

中图分类号:TS201.3 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2015.5/6.007

The effect of different surface materials on the formation of *Listeria monocytogenes* biofilms

LI Yan-jie, SU Xin-guo, YAO Yu-jing, HUANG Jia-jia

(Guangdong Food and Drug Vocational College, Guangzhou 510520, China)

Abstract: Scanning electron microscopy, ultrasonic vibration isolation, culture surface plate count were employed in the investigation of the impact of PPR, PVC, glass, stainless steel on the formation and growth of common foodborne pathogen *Listeria monocytogenes* bacteria biofilms. The results showed that *Listeria monocytogenes* could form stable biofilms on the surface of PPR, PVC, glass, and stainless steel with TSB culturing 24 h at 35 °C. The bacteria number adhering to the surface was from more to less in the order: stainless steal > PPR > PVC > glass. This illustrated that roughness of the material played a great role in the formation of biofilm. The rougher the surface, the easier the formation of the biofilm. Improving the surface properties of materials to reduce the adhesion of bacteria could be used as a kind of new way of indirect control skin membrane.

Key words: surface material; biofilm; *Listeria monocytogenes*

0 引言

生物被膜 BF (Biofilm) 是微生物为适应自然环

境、有利于生存而进化的特有的一种生命现象^[1-3]. 与常见的浮游状态微生物相比,生物被膜态微生物有着更复杂的结构、更为广泛的信息沟通和更为精

收稿日期:2015-04-27

基金项目:国家自然科学基金项目(31401591)

作者简介:李燕杰(1983—),女,湖北省蕲春县人,广东食品药品职业学院讲师,博士,主要研究方向为细菌生物被膜.

密的调控机制,其对光、热、紫外线、灭菌剂等的抵抗能力更强,所造成的危害更加隐蔽、严重和难以对付^[4-7]。

生物被膜的形成始于微生物在载体表面的附着,随后在载体表面生长繁殖,吸附越来越多的微生物,进而发展成为具有一定厚度的生物被膜。而微生物在载体表面的附着、固定被认为是被膜形成最关键的一步。生物被膜广泛存在于各种含水或潮湿的生物的表面上,如自然水体生物被膜、植物附生生物被膜、动物体内的肠道生物被膜等,甚至在各种医疗器械、生物医学材料等与生物有接触的物体表面都可以形成生物被膜^[8-9]。生物被膜的危害毋庸置疑:浸没在海水中的钢铁船体上形成生物被膜后会增加航行阻力、降低船速并加速船体的腐蚀^[10-12];在自来水供水系统及工业循环冷却水系统中,各种管道、热交换器、冷却塔内外表面等处形成生物被膜后,微生物的代谢活动不仅可以腐蚀管道和金属表面,还会减少管道的输送容量,降低加工过程中的导热传导效率,增加其动力消耗,削弱其设计性能^[13];在造纸工业中,工艺设备表面形成生物被膜后会引发生物结垢,严重时还会引发工艺干扰,降低成品质量等^[14];在动物医学研究中发现,细菌以生物被膜形式附着在寄生虫体表面将会引发鱼类及其他动物的疾病等^[15]。

由于生物被膜易在两相交界的表面处形成,且菌体的初始粘附是细胞与表面之间的范德华力与电磁力相互作用的结果,不同类型的载体材料会促进或抑制细菌的粘附及被膜的形成,因此,载体的表面性质也是影响菌体附着并形成生物被膜的一个至关重要的因素^[16]。目前,在医疗器械、生物医学材料及自来水供水管网系统生物被膜的相关研究中,主要考察了各种植入材料、隐形眼镜、不同管材的表面性质对生物被膜形成的影响,但针对食品加工设备、器具经常使用的原材料,在食品加工过程中,需保持设备、器具表面的光滑与洁净,以减少微生物粘附并形成被膜的可能性。因此,本文拟以常见的食源性病原菌单增李斯特菌为研究对象,分别研究 PPR、PVC、玻璃、不锈钢几种常见食品加工设备、管道材料对单增李斯特菌生物被膜形成的影响,旨在为进一步控制和清除食品工业中的细菌生物被膜提供参考。

1 材料与方法

1.1 菌种、主要试剂与仪器

主要菌种:单增李斯特菌(GIMI. 229),购自广东省微生物研究所菌种保藏中心。

主要试剂:丙酮,盐酸,TSB 培养基,戊二醛,对苯二酚,Na₂S₂O₃,结晶紫,钼酸,醋酸异戊酯等,均为国产分析纯,天津市大茂化学试剂厂产。

主要仪器设备:LRH-250-II 生化培养箱,广东医疗器械厂产;Nikon Coolscope 数码显微镜,日本 Nikon 公司产;FEI-XL30 环境扫描电子显微镜,荷兰菲利普电子光学有限公司产;SCD 500 离子溅射仪,CPD 030 临界点干燥仪,均为瑞士 Bal-Tec 公司产;玻璃片(12 mm × 26 mm),福建省厦门励远科技有限公司产;316 型不锈钢片(20 mm × 20 mm),广州市南联食品机械公司提供;PVC 管、PPR 管,均购于广州市五山路五金市场,切割为 15 mm × 15 mm 备用。

1.2 实验方法

1.2.1 单增李斯特菌生物被膜的制备 玻璃片经丙酮溶液浸泡 2 h 后冲净,5 mol/L HCl 溶液浸泡 15 min,冲净,烘干,灭菌,转入培养皿(10 mL 0.2% 的胰蛋白胍大豆肉汤培养基 + 0.1 mL 菌液,活菌数约 10⁸ CFU/mL),35 °C 下培养 24 h 备用。

1.2.2 扫描电镜观察单增李斯特菌生物被膜 载体片经戊二醛 PBS 溶液固定后,PBS 冲洗,1% 的钼酸固定 1 h,50%,70%,80%,90%,100% 乙醇梯度脱水 10 min,醋酸异戊酯置换 15 min,临界点干燥仪干燥,喷金后,SEM 观察。

1.2.3 单增李斯特菌生物被膜生物量的测定 载体片经无菌 PBS 溶液漂洗 3 次,每次 15 min,棉球擦拭后转入 10 mL PBS 溶液试管,2 × 10⁴ Hz 超声震荡 1 min、重复 5 次后梯度稀释,平板计数法统计活菌数量(每组 3 个平行,结果取其平均值)。

1.2.4 实验数据处理 采用 SPSS V12.0 进行数据统计、分析。

2 结果与讨论

2.1 不同材料的表面特性

图 1—图 4 分别为通过扫描电镜观察到的 PPR、PVC、玻璃、不锈钢 4 种不同材料的图片。从图中可以看出,PPR 表面平整,但有较多深浅不一的小孔;PVC 表面孔洞较少,但整体呈沟壑状;玻璃表面最为光滑平整,几乎看不到孔洞;不锈钢表面则呈现较多突起的条纹。

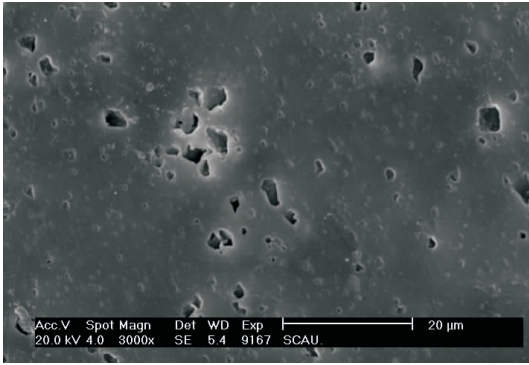


图1 PPR表面扫描电镜图

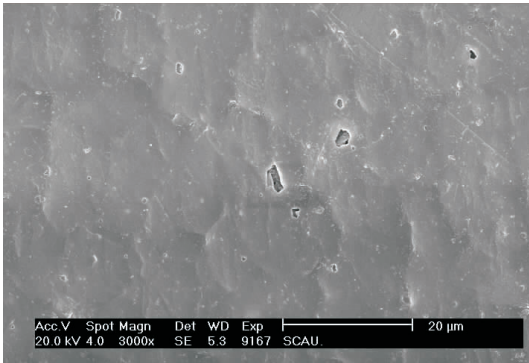


图2 PVC表面扫描电镜图

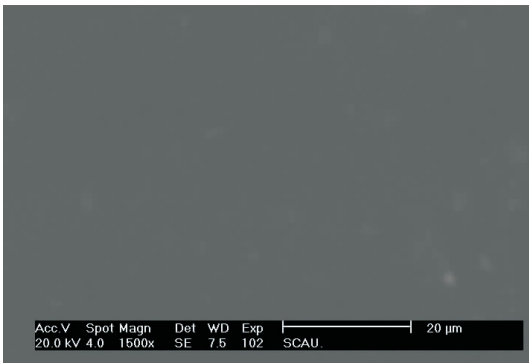


图3 玻璃表面扫描电镜图

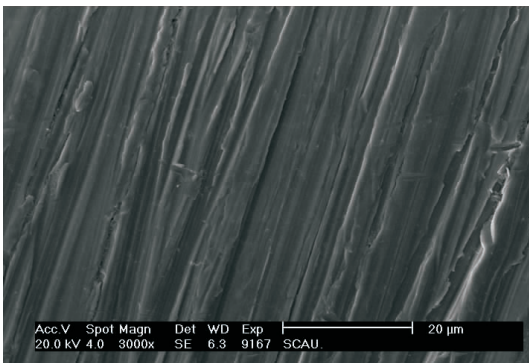


图4 不锈钢表面扫描电镜图

2.2 不同材料对李斯特菌生物被膜形成的影响

图5—图8分别为培养24 h后PPR、PVC、玻璃、不锈钢4种不同材料表面形成的生物被膜的扫描电镜图,图9为平板计数法测得4种不同材料表面单位面积上的被膜生物量.结合图5—图9,在其他条件相同的情况下,不锈钢表面粘附的菌体数目最多,PPR材料次之,略多于PVC材料,玻璃表面粘附的菌体数目最少.

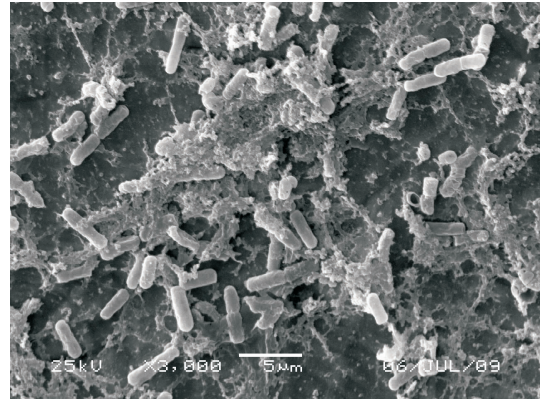


图5 PPR表面形成的生物被膜

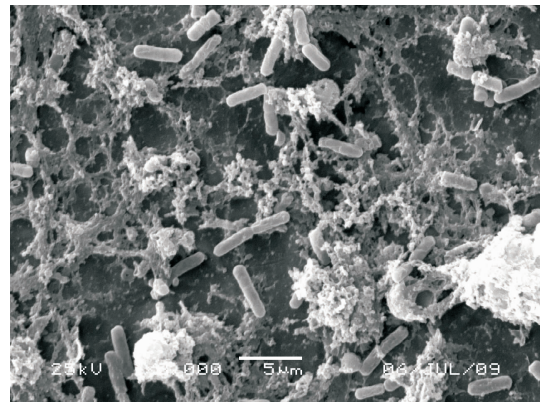


图6 PVC表面形成的生物被膜

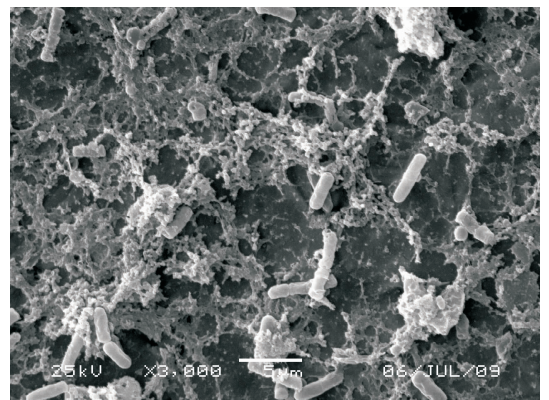


图7 玻璃表面形成的生物被膜

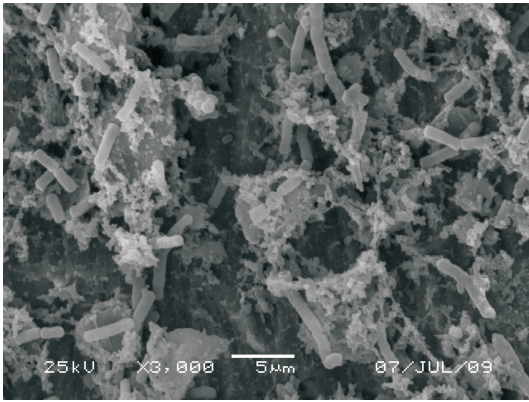


图8 不锈钢表面形成的生物被膜

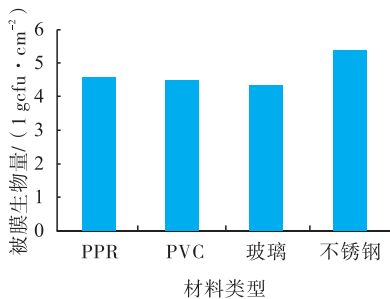


图9 平板计数法测得4种不同材料表面单位面积上的被膜生物量

表1为不同材料上形成被膜生物量(1 gCFU/cm²)的方差分析表. 根据表1可知,不同载体表面形成的被膜生物量之间存在差异, $F = 44.770$, $F_{0.01} = 4.178$, $F > F_{0.01}$, P 接近于0,说明该差异极为显著. 表2为不同材料上形成被膜生物量(1 gCFU/cm²)的多重比较,由表2可知,PPR,PVC,玻璃,不锈

表1 不同材料上形成被膜生物量(1 gCFU/cm²)的方差分析表

项目	SS	df	MS	F	P	F 临界值 ($\alpha = 0.01$)
组间	3.995	4	0.998	44.770	4.78E-11	4.178
组内	0.558	25	0.022			
总计	4.553	29				

表2 不同材料上形成被膜生物量(1 gCFU/cm²)的多重比较

材料类型	N	$\alpha = 0.01$	显著性分析
PPR	5	4.597	a
PVC	5	4.520	a
玻璃	5	4.332	a
不锈钢	5	5.396	a
显著性水平		0.007	—

注:N=5代表多重比较样本数量;a代表与其他组相比,差异极显著.

钢4种不同材料表面形成的被膜生物量之间存在显著性差异.

综合以上图表及数据分析可知,载体材料差异可引起材料表面生物被膜菌体数量产生显著性差异. 不锈钢表面形成的被膜比玻璃,PVC,PPR表面形成被膜的活菌数约多一个对数值. 究其原因,是因为在微生物的附着、固定过程中,载体表面的电荷性、亲疏水性及表面粗糙度将直接影响微生物的附着及生物被膜的形成. 玻璃,PVC,PPR为疏水表面,不锈钢为亲水表面,且在正常生长环境下,微生物表面带有负电荷,更容易附着在带正电荷的金属表面. 而粗糙表面比光滑表面挂膜速度更快,这是因为表面的缝隙、突起、裂纹等有利于微生物的粘附.

3 结论

本文以单增李斯特菌为研究对象,研究了PPR,PVC,玻璃,不锈钢4种材料对其生物被膜形成的影响,得到如下结论:

1)35℃下TSB培养24h,单增李斯特菌可在PPR,PVC,玻璃和不锈钢4种材料表面形成稳定的生物被膜.

2)在其他条件相同的情况下,材料表面粘附的菌体数目由多到少依次为:不锈钢>PPR>PVC>玻璃. 这说明,材料粗糙度对生物被膜形成的影响显著,粗糙度越大,越易形成生物被膜.

综上所述,材料表面性质是影响生物被膜形成的一个重要因素,通过改善材料的表面性质来减少菌体的粘附可作为一种间接控制生物被膜的新途径.

参考文献:

- [1] Hans P B, Hua H W, Meredith E A. Biofilms in the Food Environment[M]. Blackwell:IFT Press,2007.
- [2] Costerton J W. Introduction to biofilm[J]. International Journal Antimicrob Agents,1999(11):217.
- [3] Gunduz G T, Tuncel G. Biofilm formation in an ice cream plant[J]. Antonie van Leeuwenhoek,2006(89):329.
- [4] Costerton J W, Stewart P S, Greenberg E P. Bacterial biofilms a common cause of persistent infections[J]. Science,1999,284(11):1318.
- [5] Donlan R M, Costerton J W. Biofilms survival mechanisms of clinically relevant microorganisms[J]. Clin Microbiol Res,2002,15(2):167.
- [6] Donlan R M. Biofilms; microbial life on surfaces [J].

- Emerg Infect Dis, 2002, 8(9):881.
- [7] Blaschek H P, Wang H H, Agle M E. Biofilms in the Food Environment[M]. Britain:Cambridge University Press, 2007.
- [8] Hall-Stoodley L, Costerton J W, Stoodley P. Bacterial biofilms from the natural environment to infectious diseases [J]. Nature Reviews Microbiology, 2004, 21(2):95.
- [9] 王丽英. 生物膜的形成与控制[J]. 食品科学, 1999, 20(1):10.
- [10] 刘爱萍. 细菌生物膜与食品安全[J]. 肉类工业, 2007(8):34.
- [11] 易华西, 王专, 徐德昌. 细菌生物被膜与食品生物危害[J]. 生物信息学, 2005, 3(4):189.
- [12] 陈维贤, 张莉萍. 细菌生物被膜的研究进展[J]. 微生物学杂志, 2004, 24(1):46.
- [13] 李燕杰, 杨公明, 朱小花, 等. 从生物被膜看食品机械安全性设计准则的必要性[J]. 农业工程学报, 2008, 24(11):302.
- [14] 张吉红, 陆承平. 嗜水气单胞菌生物被膜的特性与相关基因的研究[J]. 南京农业大学学报, 2005, 28(3):75.
- [15] 杨葆华, 韩北忠, 陈晶瑜, 等. 超声波平板法检测金黄色葡萄球菌生物被膜的研究[J]. 食品研究与开发, 2007, 28(10):136.
- [16] 马瑜丹. 单核细胞增生李斯特菌菌膜形成突变株的筛选[D]. 上海:上海交通大学, 2008.

本刊数字网络传播声明

本刊已许可中国学术期刊(光盘版)电子杂志社在中国知网及其系列数据库产品、万方数据资源系统、维普网等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。

抗菌 PLGA 薄膜的初步研究

王梦露, 潘文文

(郑州大学 生命科学学院, 河南 郑州 450001)

摘要:以不含端羧基的聚乳酸-羟基乙酸共聚物(PLGA)薄膜为材料,分别采用氢氧化钠处理和紫外线处理使其加上端羧基,利用原子力显微镜对处理后的 PLGA 薄膜表面进行表征,并对其亲水性能进行检测.运用碳化二亚胺两步接枝法在含有端羧基的 PLGA 薄膜表面接枝活性蛋白杆菌肽,分别采用吖啶橙荧光染色法和 MTT 法来检测接枝前后 PLGA 薄膜的抗菌性能.结果表明:分别经氢氧化钠处理和紫外线处理后的 PLGA 薄膜表面化学结构均发生了明显变化;与空白薄膜对比,经氢氧化钠处理的 PLGA 薄膜的亲水性变大;与未接枝杆菌肽的 PLGA 薄膜进行对比,接枝后的 PLGA 薄膜具有一定的抗菌作用,且抗菌性随杆菌肽接枝浓度的增加而逐渐减弱.

关键词:PLGA 薄膜;杆菌肽;接枝;抗菌性能

中图分类号:R318.08 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2015.5/6.008

The preliminary research on the antibacterial PLGA membrane

WANG Meng-lu, PAN Wen-wen

(School of Life Sciences, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Taking the thin film of PLGA without carboxyl end group as the material, sodium hydroxide and ultraviolet ray were adopted respectively to make it with carboxyl end group. Atomic force microscopy was used to characterized the thin film of PLGA after treatment, and its hydrophilicity was tested. Then grafting the active protein bacitracin through the carbodiimide sequential method, and the antibacterial performance of the thin film of PLGA before and after grafted was tested respectively by the methods of acridine orange fluorescence staining and MTT method. The results showed that the chemical structure of the thin film of PLGA dealt with sodium hydroxide and ultraviolet ray changed obviously. Compared with the blank thin film, the hydrophilicity of the thin film of PLGA after treatment became bigger. Compared with the thin film of PLGA without grafting, the thin film of PLGA after grating had the certain antibacterial performance, and the antibacterial performance gradually decreased as the grating concentration increased.

Key words: PLGA film; Bacitracin; graft; antibacterial performance

0 引言

随着科学技术的快速发展、医疗水平的不断提高,生物材料在临床上的应用越来越广泛.生物材料植入人体后,常由于细菌感染而造成整个治疗的失败,故生物材料的染菌问题正制约着生物材料的

应用和发展.可降解生物材料,顾名思义,是在体内或其他生物环境中可以被降解或者被吸收的一种生物材料^[1].聚乳酸是一种被广泛应用的生物高分子材料,在人工器官等方面的临床应用较普遍,但其应用过程中引发的细菌性感染等问题不容小觑^[2].聚乳酸-羟基乙酸共聚物(PLGA)作为一种聚乳酸类共

聚物,是合成类可生物降解的高分子生物材料,在组织学和生物材料医学等方面应用广泛,是临床生物材料中的中流砥柱^[3]。

临床生物体植入物遭受细菌等的侵入,往往是二次手术的主要原因,严重时甚至造成重大医疗事故。生物体感染常见菌种有葡萄球菌、假单胞菌、变形杆菌、大肠杆菌等^[4]。生物医用材料表面的抗菌性能研究现已成为热点问题。治疗法和防止细菌生物膜构成的方法是当前避免生物原材料遭受体内感染的常用的两种路径,其中治疗法暂不可彻底根除已形成的细菌生物膜。现多使用避免生物膜构成的方式,从理化性质考虑,对生物原材料表面进行改造,以避免细菌生物膜的形成。减少细菌在生物原材料表面粘附生长的常用方法有气相沉淀法、等离子体法、化学接枝法等^[5]。据报道,通过化学接枝法,可在蚕丝素蛋白膜上接枝抗菌肽,使丝素蛋白膜具有抗菌性能^[6]。活性蛋白杆菌肽对革兰氏阳性菌较为敏感,能抑制金黄色葡萄球菌等生长。本文拟采用碳化二亚胺(EDC-NHS)两步接枝法在加羧基的 PLGA 薄膜表面接枝杆菌肽,用金黄色葡萄球菌检测接枝杆菌肽后薄膜的抗菌性能,并运用 MTT 法检测接枝后的 PLGA 薄膜的抗菌性,以期为生物材料表面的抑菌方法提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

主要试剂及材料:PLGA(相对分子量约为3.3万),上海甄准生物科技有限公司产;二甲基亚砜,天津市科密欧化学试剂公司产;三氯甲烷,天津富宇精细化工公司产;MTT(噻唑蓝),Sigma 公司产;青链霉素,1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐(EDC·HCL),MES 生物缓冲液,杆菌肽,均购自北京索莱宝生物科技有限公司;N-羧基琥珀酰亚胺(Sulfo-NHS),苏州昊帆生物科技有限公司产。

主要仪器:SE202F 型电子天平,奥豪斯仪器有限公司产;Solver p4T-pro 原子力显微镜(针尖曲率半径 $r < 10$ nm),俄罗斯 NT-MDT 公司产;KQ-50 型超声波清洗仪,昆山市超声仪器有限公司产;SZ-93 型自动纯水蒸馏器,上海亚荣生化仪器厂产;DHP-9012 型电热恒温培养箱,上海一恒科技有限公司产。

1.2 实验方法

1.2.1 PLGA 薄膜的制备 向 10 mL 三氯甲烷中加入 1 g PLGA,使其溶解,放置 5~10 h,待多余三氯甲烷挥发后,在小玻璃圆片(直径 15 mm)上滴加

0.1 mL PLGA 三氯甲烷混合液,使其覆盖整个玻璃片,避免产生气泡。将玻璃片置于通风橱中室温干燥 24 h,真空干燥箱(50 ℃)中干燥 1 h,将所制备的 PLGA 薄膜为空白薄膜,放置于干燥器中备用。

1.2.2 生物材料加羧基

1.2.2.1 氢氧化钠处理加端羧基法 配置 0.1 mol 氢氧化钠溶液;取若干片已经制备好的空白薄膜,立于 24 孔板中,用吸管吸取少量碱液,使其覆盖薄膜一半,将 24 孔板置于 50 ℃ 恒温箱中处理 1 h;同时在室温条件下,用相同的碱液处理相同的时间,作为对比,然后用等质量分数的 HCl 溶液中和氢氧化钠溶液,最后用大量三蒸水冲洗干净,吹干,备用。

1.2.2.2 紫外处理加端羧基法 在空白薄膜上加 30% 过氧化氢溶液,使其覆盖薄膜,254 nm 紫外下照射 30 min。然后吸去过氧化氢溶液,并用三蒸水清洗,滴加 5% 的 MTT,紫外照射 1.5 h,最后用三蒸水清洗若干次,吹干,备用。

1.2.3 杆菌肽抑菌检测 取两种细菌悬液(10^9 CFU/mL)各 0.1 mL,分别匀称涂布于牛肉膏蛋白胨平板上,按图 1 所示放置牛津杯,然后将按梯度稀释的细菌悬液各 120 μ L 滴入牛津杯中,阴性对照为生理盐水,阳性对照为青霉素,将牛肉膏蛋白胨平板放置于 37 ℃ 恒温培养箱中培养 20~24 h 后观察并测量,记下抑菌圈直径,每个浓度均做 3 个平行^[8]。

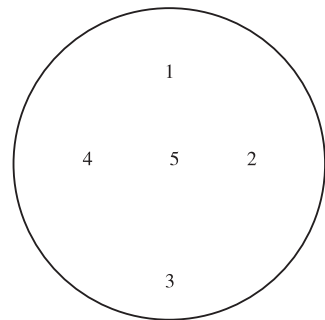


图 1 牛津杯位置分布示意图

1.2.4 杆菌肽的接枝 采用 EDC-NHS 两步接枝法:取有端羧基的 PLGA 薄膜,其处理示意图如图 2 所示,其端羧基在图 2 的 1,2 半侧,在该半侧滴加 EDC·HCL 溶液,活化 20 min;丢弃活化后的缓冲液,用 MES 溶液洗涤 3 次,完全去除残余的 EDC·HCL;吸取 1 mL NHS 于洁净平皿,再加入 1 mL 杆菌肽溶液,将 2,3 侧放入平皿中,反应 2 h,反应时确保 PLGA 膜 2,3 半侧完全浸泡在溶液中,反应过程需注意防尘;弃除反应后的溶液,用大量三蒸水反复冲洗,以洗去残留的杆菌肽溶液,洗后超声 2 min,去除吸附在 PLGA 薄膜表面的活性蛋白。

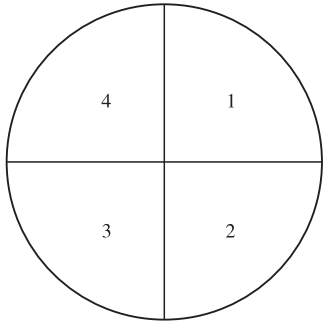


图2 PLGA 薄膜处理示意图

1.2.5 接枝后 PLGA 薄膜抗菌性能的检测 采用 MTT 法和吡啶橙荧光染色法来鉴定 PLGA 薄膜在接枝前后的抗菌性能:将接枝后 PLGA 薄膜与加端羧基但未接枝的 PLGA 薄膜放入 24 孔板中,每孔加入 1 mL 10^8 CFU/mL 金黄色葡萄球菌菌悬液,37 °C 恒温培养 12 h;膜取出后放入另一 24 孔板中,每孔加 110 μ L 5 mg/mL 的 MTT 溶液,37 °C 恒温培养 4 h;小心将膜从孔中取出,用大量 PBS 缓冲液冲洗,放入新孔;加入 833 μ L DMSO,570 nm 下测其吸光度.

2 结果与讨论

2.1 PLGA 薄膜表征分析

2.1.1 PLGA 薄膜表面的检测 图 3—图 5 分别为原子力显微镜对 PLGA 空白薄膜、氢氧化钠处理后 PLGA 薄膜及紫外线处理后 PLGA 薄膜扫描结果.由图 3—图 5 可知,16 nm 深的孔洞证明此表面为 PLGA 薄膜,空白薄膜表面平均起伏小于 1 nm;氢氧化钠处理后的 PLGA 薄膜表面粗糙,表面平均起伏 150 nm,经紫外线处理后 PLGA 薄膜表面出现明显孔洞,表面平均起伏 650 nm,说明处理后的 PLGA 薄膜表面化学结构发生明显改变.综合考虑实验过程及结果,后续实验采用的加羧基薄膜为经氢氧化钠处理后的 PLGA 薄膜.

2.1.2 亲水性检测 图 6 为亲水性检测实验结果示意图(左侧为 PLGA 空白薄膜,右侧为氢氧化钠处理的 PLGA 薄膜).由图 6 可以看出,经过氢氧化钠处理的 PLGA 薄膜的亲水性发生了改变,因为其具有了端羧基,故亲水性变大.

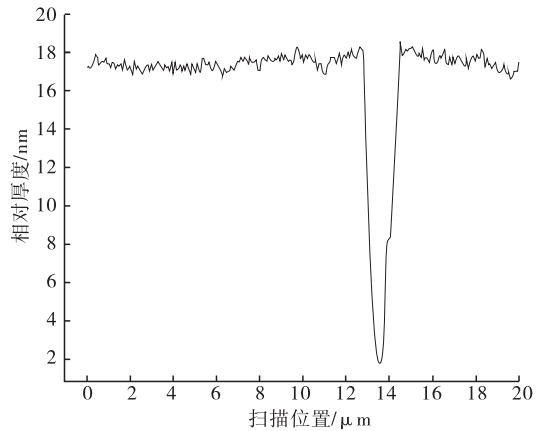
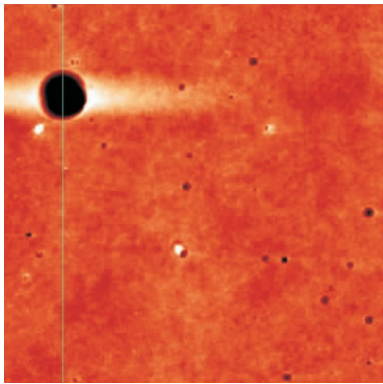


图3 原子力显微镜对空白薄膜的扫描结果(20 μ m)

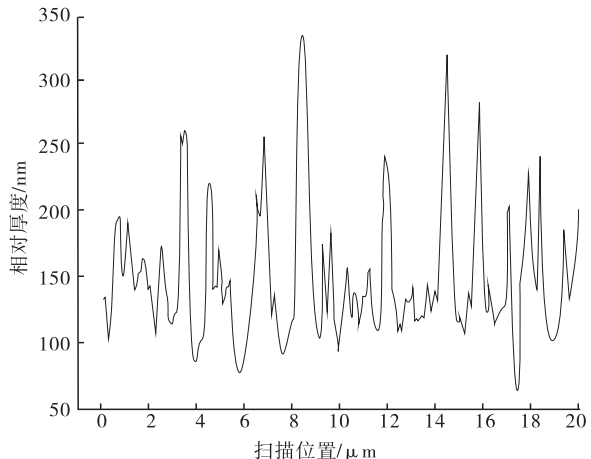
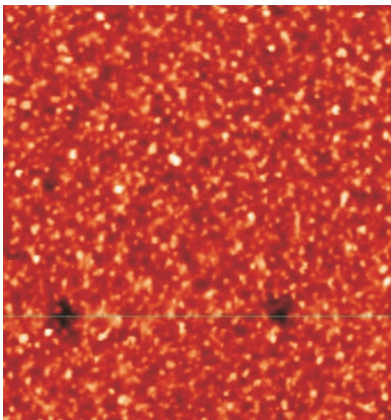


图4 原子力显微镜对氢氧化钠处理后薄膜的扫描结果(20 μ m)

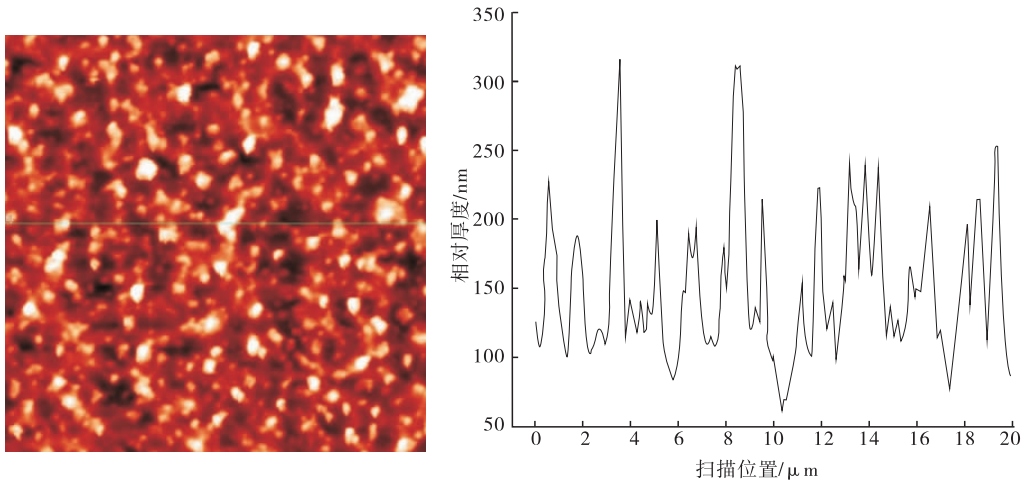


图 5 原子力显微镜对紫外线处理后薄膜扫描结果(20 μm)



图 6 亲水性检测实验结果示意图

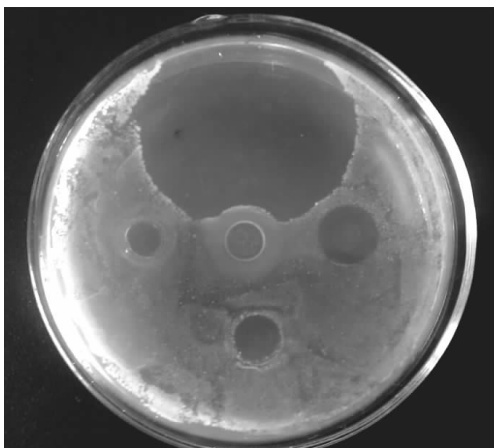
2.2 杆菌肽抑菌活性结果

观察培养 24 h 后的琼脂平板,发现活性蛋白杆菌肽对金黄色葡萄球菌和枯草芽孢杆菌均有一定抑制作用,但效果不同,如图 7 所示.表 1 为不同浓度杆菌肽的抑菌活性效果(牛津杯直径 8 mm).结合图 7 和表 1 可知,该杆菌肽对所用的两种菌均有很好的抑菌效果,在相同的杆菌肽浓度下,对金黄色

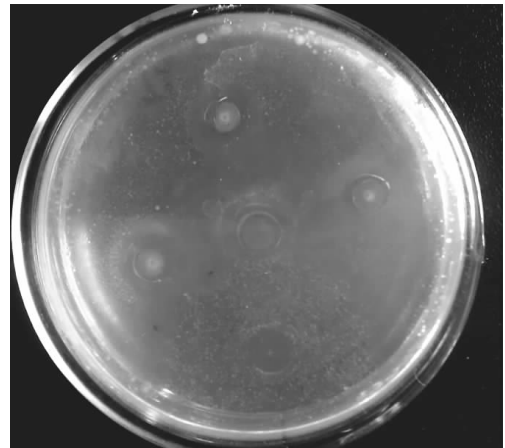
葡萄球菌的抑菌效果较枯草芽孢杆菌更明显,且金黄色葡萄球菌是比较典型的临床细菌常见感染菌株,因此将其作为接枝后的检验用菌株.杆菌肽主要对革兰氏阳性菌作用,可以使焦磷酸酶失活,特异性地抑制细胞壁合成阶段的脱磷酸化作用,影响磷脂的转运和向细胞壁支架输送粘肽,从而抑制细胞壁的合成.

2.3 杆菌肽接枝前后 PLGA 薄膜表面细菌的粘附情况

将按 1.2.4 部分制备的端羧基 PLGA 薄膜在一定浓度金黄色葡萄球菌液中培养 18 h 后,对比空白薄膜部分与接枝杆菌肽薄膜部分细菌粘附情况,光镜观察情况如图 8 所示,吖啶橙荧光染色情况如图 9 所示.结合图 8 和图 9 可以看出,接枝杆菌肽后的 PLGA 薄膜表面细菌粘附量明显少于空白薄膜,且细菌的粘附量随着杆菌肽接枝浓度的增大而减少.



a) 杆菌肽对金黄色葡萄球菌的抑菌效果



b) 杆菌肽对枯草芽孢杆菌的抑菌效果

图 7 杆菌肽的抑菌效果

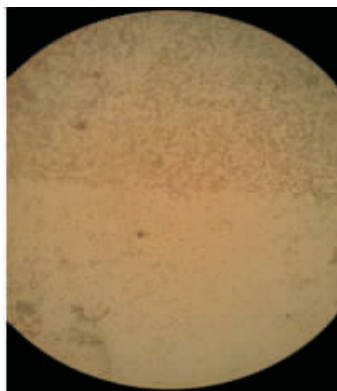
表1 不同浓度杆菌肽的抑菌活性效果 mm

试验菌株	抑菌圈直径		
	2 mg/mL	1 mg/mL	0.5 mg/mL
金黄色葡萄球菌	12	10	9
枯草芽孢杆菌	9	8	—

注:抑菌圈直径越大,抑菌效果越好;“—”表示样品对菌株无抑制作用。

2.4 杆菌肽接枝后 MTT 法检测结果

对比空白 PLGA 薄膜与接枝活性蛋白杆菌肽的 PLGA 薄膜在金黄色葡萄球菌液培养后,MTT 法检测结果如图 10 所示.由图 10 可知,PLGA 膜表面粘附的细菌数量随杆菌肽接枝浓度的增加而逐渐减少,说明杆菌肽成功地接枝到了端羧基 PLGA 薄膜上,且使接枝后的 PLGA 薄膜具备了一定的抑菌性。



注:上半部分为空白薄膜,下半部分为接枝 20 mg/mL 浓度杆菌肽的薄膜

图8 金黄色葡萄球菌在 PLGA 薄膜的粘附情况(光镜×400)

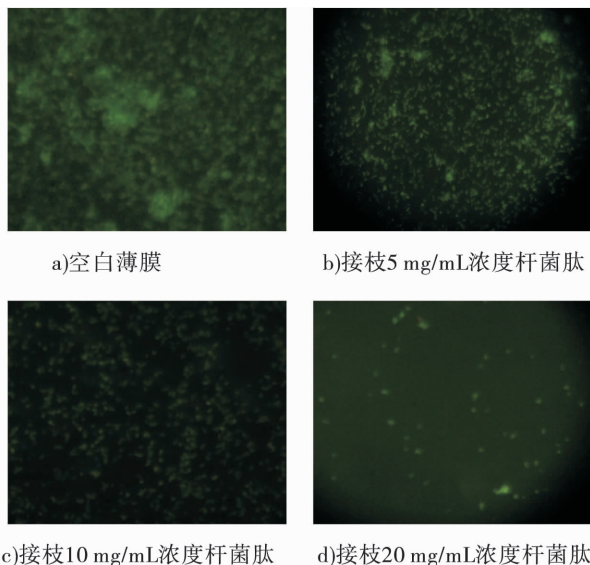


图9 金黄色葡萄球菌在 PLGA 薄膜表面粘附情况(荧光显微镜×400)

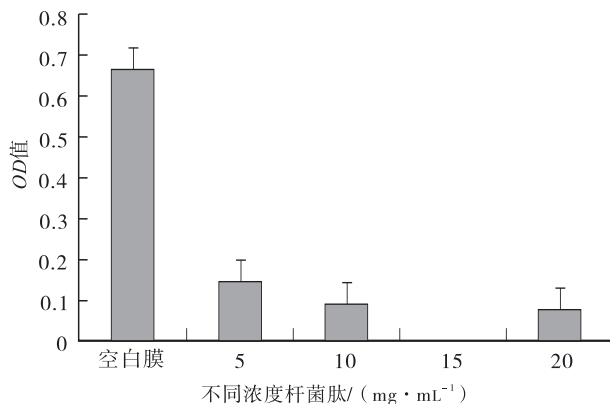


图10 不同浓度杆菌肽接枝后 MTT 法检测结果

3 结论

本文通 EDC-NHS 两步接枝法将具有抗菌活性的杆菌肽接枝到可降解生物材料——PLGA(含端羧基)的表面,分别采用吖啶橙荧光染色法和 MTT 法来检测接枝前后 PLGA 薄膜的抗菌性能.实验结果证明了接枝后的 PLGA 薄膜具有一定的抗菌作用,且抗菌性随杆菌肽接枝浓度的增加而逐渐减弱。

植入人体的生物材料对抑菌性的要求因部位不同而有所区别,有的需要材料表面抑菌,有的则需要内部抑菌;不同部位的接枝情况也会有所区别,故需要作进一步的研究.本次实验验证了 PLGA 薄膜接枝杆菌肽,可以起到抑菌的作用,今后还可以通过接枝其他活性蛋白,使其对细菌或细胞等产生影响,以推进组织工程材料的进一步发展。

参考文献:

- [1] 陶志凯.可降解生物材料表面改性及生物相容性研究[D].新乡:河南师范大学,2012.
- [2] 奚延斐.生物医用材料现状和发展趋势[J].中国医疗器械信息,2006,12(5):1.
- [3] 王鹏,罗建斌,李洁华,等.抗菌生物材料的研究进展[J].生物技术通讯,2004,15(6):649.
- [4] 罗建斌.抗菌生物材料的研究进展[J].高分子通报,2009(3):57.
- [5] Balazs D J, Triandafillu K, Wood P, et al. Inhibition of bacterial adhesion on PVC endotracheal tubes by RF-oxygen glow discharge, sodium hydroxide and silver nitrate treatments[J]. Biomaterials, 2004, 25(11):2139.
- [6] 白利强.抗菌肽接枝丝素蛋白膜的制备表征及细胞毒性测试[D].杭州:浙江理工大学,2008.

亚临界萃取降低烟叶焦油及有害成分研究

田海英¹, 陈伟¹, 董艳娟¹, 李国政¹, 郝辉¹,
周浩¹, 马宇平¹, 聂聪², 谷令彪³

(1. 河南中烟工业有限责任公司 技术中心, 河南 郑州 450000;
2. 中国烟草总公司 郑州烟草研究院, 河南 郑州 450001;
3. 郑州大学 物理工程学院, 河南 郑州 450001)

摘要:为探索降焦减害的新途径,从源头上降低卷烟中焦油及有害成分,将亚临界萃取技术引入烟叶的处理过程,对萃取条件进行优化,对用处理后烟丝制成的卷烟中主流烟气的有害成分、焦油、烟碱等释放量进行分析,同时考查处理后烟丝化学成分、加工性能及感官质量的变化情况,结果表明:用二甲醚作萃取溶剂,微波破壁处理然后萃取2次,每次30 min为最优的萃取方式;主流烟气中焦油、烟碱有明显降低,降低比例分别为33.4%和62.2%;处理后烟丝的加工性能无明显变化;7种有害成分中苯酚,HCN,NH₃,CO和B[a]P这5种成分的释放量降低明显,有害指数降低了3.87;感官评吸的柔细度、余味、刺激性均好于对照样,呈现柔、细、甜的特点.这表明,亚临界萃取技术在降低烟叶的焦油和有害成分释放量方面具有重要的应用价值.

关键词:亚临界萃取;烟叶;焦油;有害成分;加工性能;感官质量

中图分类号:TS41⁺1 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2015.5/6.009

Study on subcritical extraction technology in reducing tar and harmful components of tobacco leaf

TIAN Hai-ying¹, CHEN Wei¹, DONG Yan-juan¹, LI Guo-zheng¹, HAO Hui¹,
ZHOU Hao¹, MA Yu-ping¹, NIE Cong², GU Ling-biao³

(1. Technology Center, China Tobacco He'nan Industrial Co., Ltd., Zhengzhou 450000, China;
2. Zhengzhou Tobacco Research Institute of CNTC, Zhengzhou 450001, China;
3. College of Physical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: In order to investigate the new way to reduce tar and harmful components in cigarette, subcritical extraction technology was used to treat tobacco leaf. The extraction conditions were optimized. The deliveries of the harmful components, tar, nicotine in mainstream smoke of cigarettes prepared with the extracted cut tobacco were determined, the chemical components, processability and sensory quality were also evalua-

收稿日期:2015-06-05

基金项目:国家烟草专卖局减害重大专项项目(110201301024 JH—05)

作者简介:田海英(1978—),女,河南省南阳市人,河南中烟工业有限责任公司高级工程师,硕士,主要研究方向为烟草化学及降焦减害.

通信作者:马宇平(1965—),男,河南省禹州市人,河南中烟工业有限责任公司研究员,主要研究方向为烟草化学及卷烟产品开发.

ted. The results indicated that; microwave wall-breaking treatment, dimethyl ether extraction 2 times, each time 30 min was the optimal extraction method; the deliveries of tar and nicotine were significantly lowered than the control sample with the decreased rate at 33.4% and 62.2% respectively; the structure of extracted cut tobacco remained no obvious change; in the seven harmful components, the release amount of phenol, HCN, NH_3 , CO and B[a]P were decreased. The harmful index reduced by 3.87; the sensory evaluation of extracted cut tobacco was found to be superior to the controller in tender degree, aftertaste and stimulation. It was characterized by tenderness and sweetness. The study showed that subcritical extraction technology provides a potential way of reducing tar and harmful components in tobacco leaf.

Key words: subcritical extraction; tobacco leaf; tar; harmful components; processability; sensory quality

0 引言

经过持续多年的研究,国内外卷烟企业已经积累了一些控制卷烟焦油量及有害成分释放量的技术手段,如改进卷烟纸自然透气度,“三纸一棒”上的通风稀释、调整烟丝结构中梗丝、膨胀烟丝和烟草薄片的比例、设计形式多样的滤嘴、应用不同添加剂,以及综合利用多项技术等^[1-2]. 以上这些技术,是通过调节卷烟主流烟气的释放量来降低卷烟有害成分,并没有从根源上减少有害成分的产生量.

亚临界萃取是利用亚临界流体作为萃取剂,在密闭、无氧、低压的压力容器内,依据有机物相似相溶的原理,通过萃取物料与萃取剂在浸泡过程中的分子扩散过程,将固体物料中的溶解性成分转移到液态的萃取剂中,再通过减压蒸发的过程将萃取剂与目的产物分离. 亚临界萃取相比其他降焦减害技术有以下优点:对物料的热影响很小,热敏性成分不变性、不氧化,目的产物可以得到最大限度地保质;基本上无溶剂残留,不影响萃取物品质;工业生产成本^[3]. 因而,亚临界萃取在食用油萃取、天然产物提取、生物化工、食品和色素等行业得到了广泛应用^[4-7]. 据 CN 102090710 B^[8] 报道,利用亚临界萃取工艺,对成品烟叶进行处理,可萃取烟叶中的部分烟碱和焦油基质,烟叶的外观保持良好. 但此专利主要报道这种萃取工艺的过程与优点,对于萃取后的烟叶后续加工,以及制成成品卷烟的各种指标并没有作研究.

为实现从源头上降低卷烟中焦油及有害成分,本文拟把亚临界溶剂萃取引入烟草处理过程,旨在为降焦减害探索新的思路和方法,使降焦减害的手段更加主动、灵活和有效,为产品的设计提供更多的选择途径.

1 材料与amp;方法

1.1 材料、试剂和仪器

材料:2012年河南洛阳生产的洛阳BO11烤烟烟丝样品.

标准品:NNK(纯度>99%),美国Arcos公司产;巴豆醛-DNPH, HCN, NH_3 , B[a]P、苯酚(纯度>99%),烟碱(纯度>99.5%),美国Sigma-Aldrich公司产;CO标准气体,国家标准物质中心.

试剂:环己烷、甲醇、乙腈、异丙醇(色谱纯),美国J. T. Baker公司产;盐酸、氢氧化钠(分析纯),国药集团化学试剂有限公司产.

仪器:亚临界萃取装置,安阳漫天雪食品制造有限公司产;SM450直线吸烟机,英国斯茹林公司产;AA3连续流动分析仪,德国布朗卢比公司产;7890A气相色谱仪(配TCD和FID检测器),XS-365M-SCS Agilent 1200高效液相色谱仪(配备紫外检测器),Agilent公司产;ICS-3000离子色谱仪,美国戴安公司产;Agilent 7890a/5975c气质联用仪,美国安捷伦公司产;4000-Q-TRAP质谱,美国AB SCIEX公司产;电子天平(感量0.0001g),普利赛斯公司产;YQ-2型烟丝振动分选筛,郑州嘉德机电科技有限公司产;TM-1000扫描电子显微镜,Hitachi公司产.

1.2 萃取工艺

亚临界萃取工艺流程见图1,以亚临界流体为萃取溶剂,对洛阳BO11烤烟样品进行萃取. 微波1min后,将烟丝打包,置于密闭萃取容器中,向容器中注入萃取溶剂,将成品烟丝完全浸没. 萃取一定时间后,从容器下部抽出液体溶剂,从容器上部抽出气化的溶剂. 烟丝中的溶剂完全脱除后,将烟丝包从容器中整体取出. 在上机卷烟前将对照样和萃取样平衡水分,达到卷制要求.

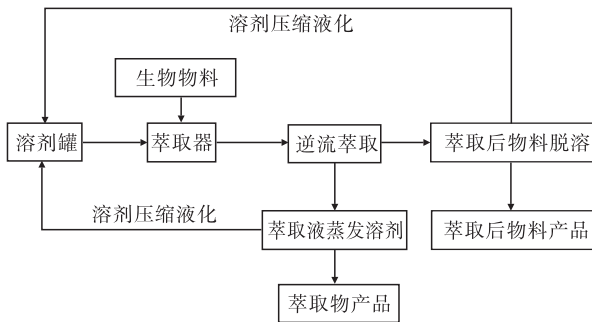


图1 亚临界萃取工艺流程图

1.3 样品处理与分析

按照烟草行业标准,用连续流动分析仪测定样品的常规化学成分总糖和还原糖、总氮、蛋白质、总植物碱、硝酸盐、钾、氯^[9-15];按照标准^[16-17]调节并抽吸卷烟样品;分别按照标准^[18-24]测定卷烟主流烟气中的HCN,苯酚,巴豆醛,B[a]P,NH₃,NNK和CO;按照GB/T 3355—2009方法测定烟碱;按照GB/T 19609—2004方法测定焦油;烟丝结构测定参见YC/T 89—2009;按照GB 5606.4—2005对卷烟进行感官评吸。

2 结果与分析

2.1 亚临界萃取条件的优化选择

影响亚临界萃取的主要因素有萃取溶剂、烟丝前处理方式、萃取强度等,本研究对这3个影响因素进行优化考查。

2.1.1 萃取溶剂的选择 目前常用的亚临界流体主要有丁烷、二甲醚、四氟乙烷等,它们是常温常压下为气体,经加压或降温则容易液化的物质。丁烷是非极性溶剂,用于萃取脂类物质,是应用最早也是应用最为广泛的亚临界萃取溶剂,属于卫生部允许使用的食品加工助剂;二甲醚具有与许多极性和非极性溶剂互溶的特性,残留极低,是一种常用的食品工业用加工助剂;四氟乙烷也属于非极性溶剂,它不但无毒,而且不燃,克服了烃类醚类溶剂易燃易爆的致命缺点,这也是它的最大优势。因此本研究主要考查烟丝经以上3种溶剂在亚临界状态下萃取处理30 min后卷烟焦油的变化情况。卷烟样品的检测结果见表1。

由表1可以看出,与对照样相比,3种溶剂萃取后焦油量都有所降低,其中二甲醚萃取后焦油的降低幅度稍大于其他两种溶剂,降低量为2.36 mg/

支,降低比例为14.5%。由于烟丝中化学成分很复杂,考虑到二甲醚能同时与极性和非极性物质相溶的特点,选择二甲醚作为萃取溶剂进行试验。

2.1.2 烟丝前处理方式的选择 细胞破壁可以提高植物中有效成分的提取效率,目前常用的物理破壁方法有高压匀浆法、珠磨法、冷冻压榨法、超声法和微波辅助提取法^[25]。结合烟草的工业应用情况,考查微波破壁处理烟丝对卷烟焦油释放量的影响。按烟丝质量的20%进行润水,密封放置30 min,然后微波1 min,使用二甲醚进行萃取处理。微波破壁处理样品的检测结果见表2。

从表2可以看出,微波处理后卷烟主流烟气中烟碱、焦油量都有明显降低,其中焦油量降低了10.0%。从细胞破碎的微观角度看,微波加热导致烟叶细胞内的极性物质(如水分子)吸收微波能,产生大量热量,使细胞内温度迅速上升,液态水汽化产生的压力将细胞膜和细胞壁冲破,从而更利于胞内物质的溶出。

2.1.3 萃取强度的选择 亚临界萃取时间如太短,溶剂和物料还没有达到平衡;萃取时间如太长,又不利于工作效率的提高。常用的萃取时间为30 min。本文考查烟丝样品分别萃取一次、二次、三次,每次萃取30 min对卷烟主流烟气的影响。烟丝经破壁处理后,使用二甲醚作萃取溶剂,每次更换新的溶剂,不同萃取强度样品的检测结果见表3。由表3可以看出,经过第一次萃取,焦油降低量为3.75 mg/支,降低比例23.0%;经过第二次萃取,焦油量又降低了1.70 mg/支。经过第三次萃取,降低量为0.83 mg/支,虽然比第二次萃取仍有所降低,但其降低量较小。综合考虑时间和溶剂的成本,选择萃取处理二次为最优的处理条件。

2.2 卷烟烟气常规化学成分变化

将经亚临界萃取处理的烟丝和未处理烟丝分别卷制成卷烟,卷制过程控制单支质量。分别测定卷烟吸阻和主流烟气指标,结果见表4。由表4可以看出,与对照样相比,相同烟支质量条件下,经亚临界萃取处理的卷烟,其平均吸阻降低了8.9%,卷烟的抽吸口数没有明显的变化,焦油量降低了33.4%;烟碱量降低了62.2%;CO量降低了22.4%。因此,相同单支质量下,经亚临界萃取处理后的烟丝能够有效降低卷烟的焦油量、烟碱量和CO量。

表1 不同萃取溶剂处理样品的检测结果

萃取溶剂	平均质量/ (g·支 ⁻¹)	抽吸口数/ (口·支 ⁻¹)	总粒相物/ (mg·支 ⁻¹)	水分/ (mg·支 ⁻¹)	烟碱量/ (mg·支 ⁻¹)	焦油量/ (mg·支 ⁻¹)
丁烷	0.95	9.8	17.07	1.27	1.34	14.46
二甲醚	0.95	9.4	16.32	1.16	1.21	13.95
四氟乙烷	0.95	9.5	17.91	1.65	1.48	14.78
对照样	0.95	9.8	20.08	1.84	1.93	16.31

表2 微波破壁处理样品的检测结果

处理方式	平均质量/ (g·支 ⁻¹)	抽吸口数/ (口·支 ⁻¹)	总粒相物/ (mg·支 ⁻¹)	水分/ (mg·支 ⁻¹)	烟碱量/ (mg·支 ⁻¹)	焦油量/ (mg·支 ⁻¹)
微波处理	0.96	9.3	14.68	1.04	1.08	12.56
直接萃取	0.96	9.4	16.32	1.16	1.21	13.95

表3 不同萃取强度样品的检测结果

处理强度	平均质量/ (g·支 ⁻¹)	抽吸口数/ (口·支 ⁻¹)	总粒相物/ (mg·支 ⁻¹)	水分/ (mg·支 ⁻¹)	烟碱量/ (mg·支 ⁻¹)	焦油量/ (mg·支 ⁻¹)
对照样	0.95	9.8	20.08	1.84	1.93	16.31
一次处理	0.95	9.3	14.68	1.04	1.08	12.56
二次处理	0.95	9.3	12.59	1.00	0.73	10.86
三次处理	0.96	9.6	11.60	0.88	0.69	10.03

表4 吸阻及主流烟气检测结果

样品及 变化	平均吸 阻/Pa	抽吸口数/ (口·支 ⁻¹)	总粒相物/ (mg·支 ⁻¹)	实测水分/ (mg·支 ⁻¹)	烟碱量/ (mg·支 ⁻¹)	焦油量/ (mg·支 ⁻¹)	CO量/ (mg·支 ⁻¹)
对照样	1 240	9.8	20.08	1.84	1.93	16.30	13.4
萃取样	1 130	9.3	12.59	1.00	0.73	10.86	10.4
变化量	-110	-0.5	-7.49	-0.84	-1.20	-5.44	-3.0
变化率/%	-8.9	-4.6	-37.3	-45.6	-62.2	-33.4	-22.4

2.3 烟丝的加工性能变化

试验发现,经过亚临界萃取处理的烟丝,颜色稍微有些变淡,对烟丝的结构变化进行测定的结果见表5.

表5 萃取处理前后烟丝结构的变化

烟丝 结构	处理前		处理后		处理前后 结构变化/%
	质量/g	烟丝结构/%	质量/g	烟丝结构/%	
长丝	578	57.80	480	48.10	-9.70
中丝	234	23.40	270	27.10	3.70
短丝	163	16.30	213	21.40	5.10
碎丝	25	2.50	35	3.50	1.00

由表5可以看出,处理后的烟丝与处理前相比,长丝率的降低比例为9.7%,中丝、短丝比例稍有增加,碎丝增加的比例仅为1%,这可能是处理前后将烟丝打包及拆包造成的.

为了了解处理后烟丝的微观结构,对对照烟丝、膨胀烟丝、萃取烟丝进行了扫描电镜分析,结果

见图2.

由图2a)可以看出,对照烟丝很难看到烟叶细胞,细胞被烟叶表面的蜡质层覆盖;从图2b)中可见,膨胀烟丝细胞胞体呈膨胀状态,细胞间隙增宽,破裂口呈火山喷发状,由内向外爆裂,表面蜡质层显著减少;图2c)萃取烟丝细胞胞体缩小,破裂数目相对于膨胀细胞更多,细胞从外向内破裂,细胞间隙变小,破裂口周围有明显挛缩,表面蜡质层显著减少.

总体来说,采用亚临界萃取处理对烟丝的耐加工性未产生明显的影响,并未明显增加烟丝的造碎.这是因为在亚临界状态下和脱溶的过程中,几乎不存在因毛细管表面张力作用而导致的微观结构的改变(如孔道的塌陷等).

2.4 卷烟有害成分释放量的变化

采用顶空-气质联用法检测处理后烟丝中二甲醚的残留,结果显示,样品中未检测出二甲醚.

对亚临界萃取处理后的烟丝和未处理烟丝卷制的卷烟,分别测定7种有害成分释放量,结果见表6.由表6可以看出,烟丝经亚临界萃取处理后,除NNK和巴豆醛释放量基本不变外,苯酚,HCN, NH_3 , CO, B[a]P这5种成分的释放量均比对照样降低,降低比例在22.1%~46.5%之间.危害指数由原来的14.15降为10.28,降低了3.87.因此亚临界萃取技术能够显著降低卷烟主流烟气中苯酚,HCN, NH_3 , CO, B[a]P的释放量,有效降低危害指数.

2.5 烟丝常规化学成分的分析

烟丝的工业可用性与其主要化学成分有着紧密的联系,试验采用连续流动法考查亚临界萃取对烟丝的常规化学成分含量的影响,测定结果见表7.

表7显示,经过亚临界萃取,烟丝中的一些成分溶解到了有机萃取剂中,萃取后烟丝质量降低了1.8%.萃取后烟丝的总植物碱和总氮的含量明显降低,总植物碱含量降低比例为40.3%,总氮降低比例为13.8%,这与烟碱、降烟碱、新烟草碱、假木贼

碱等植物碱在二甲醚中具有很好的溶解性有关.另外硝酸盐和蛋白质也稍有降低,这是因为烟丝中有少量的硝酸盐、亚硝酸盐以及一些蛋白质被溶出.总糖、还原糖的降低比例很小,因为蔗糖、麦芽糖、淀粉、葡萄糖、果糖、戊糖、乳糖等几乎不溶于二甲醚.钾和氯在萃取前后几乎没有变化,这是因为钾和氯在烟草中以离子状态存在,不溶于有机溶剂而未被萃取出来.

对有害成分形成机理的研究^[26]表明,烟碱、蛋白质、硝酸盐等含氮物质是主流烟气中 NH_3 , HCN 等的主要前体物,烟丝中常规成分检测结果表明亚临界萃取技术能够降低烟丝中总植物碱、蛋白质等含氮物质,理论上应该能够降低 NH_3 , HCN 等有害成分的释放量,对烟气中7种有害成分的检测结果也印证了这一推理.

2.6 卷烟感官评价

将亚临界萃取处理后和对照卷烟进行对比评吸,结果见表8(满分为9分).

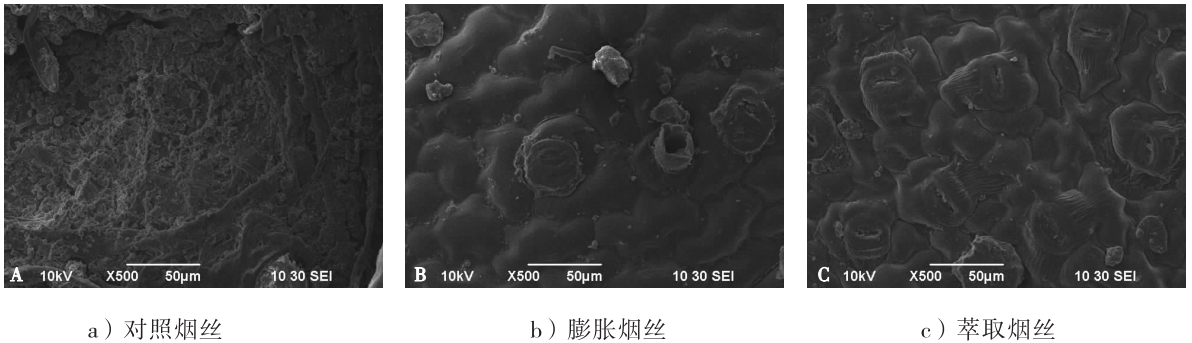


图2 不同处理方式烟丝的扫描电镜图

表6 萃取处理前后样品的7种有害成分检测结果

样品及变化	苯酚 $/(\mu\text{g} \cdot \text{支}^{-1})$	NNK $/(\text{ng} \cdot \text{支}^{-1})$	HCN $/(\mu\text{g} \cdot \text{支}^{-1})$	NH_3 $/(\mu\text{g} \cdot \text{支}^{-1})$	CO量 $/(\text{mg} \cdot \text{支}^{-1})$	B[a]P $/(\text{ng} \cdot \text{支}^{-1})$	巴豆醛 $/(\mu\text{g} \cdot \text{支}^{-1})$	危害指数
对照样	43.15	3.32	152.22	17.62	13.35	15.19	23.62	14.15
萃取样	28.25	3.15	115.29	9.42	10.40	11.27	23.79	10.28
变化量	-14.90	-0.17	-36.93	-8.20	-2.95	-3.92	0.17	-3.87
变化率/%	-34.5	-5.1	-24.3	-46.5	-22.1	-25.8	0.7	-27.3

表7 处理前后烟丝常规化学成分检测结果

样品及变化	烟丝质量/g	总氮	总植物碱	硝酸盐	蛋白质	总糖	还原糖	钾	氯
对照样	100.0	2.18	2.98	0.10	13.12	18.51	18.06	1.78	0.73
萃取样	98.2	1.88	1.78	0.09	12.50	18.38	18.01	1.77	0.73
变化量	-1.8	-0.30	-1.20	-0.01	-0.62	-0.13	-0.05	-0.01	0.00
变化率/%	-1.8	-13.8	-40.3	-11.6	-4.7	-0.7	-0.3	-0.6	0.0

表8 处理前后卷烟的对比评吸结果

分

样品	香气质	香气量	浓度	柔细度	余味	杂气	刺激性	劲头	燃烧性	灰色	突出特点
对照样	6.5	6.5	6.5	6.0	6.0	6.0	6.0	中 ⁺	5.0	5.0	浓度较高 爆发力强
萃取样	6.0	6.0	5.5	7.0	6.5	6.0	6.5	中 ⁻	5.0	5.0	平淡、劲小

由表8可以看出,萃取后烟丝柔细度、余味、刺激均好于对照样,杂气中的碱性刺激变小,清甜感比较明显.香气质和香气量略有下降,浓度下降较明显,劲头稍有变小,这与萃取后烟丝中烟碱、蛋白质、总氮等含氮物质含量降低有密切关系.萃取后的烟丝最突出的特点是烟味平淡、劲头变小.因此对于刺激性强、劲头过大的低次烟叶,采用亚临界萃取处理不但能降低其焦油和有害物质的释放量,还能提升卷烟的感官品质,提高低次烟叶的使用价值.

3 结论

本研究优化了亚临界萃取烟叶降低卷烟焦油和有害成分的萃取条件,用二甲醚作萃取溶剂,微波破壁处理,萃取两次,每次30 min为最优的萃取方式.萃取后烟丝主流烟气中焦油、烟碱有明显降低,降低比例分别为33.4%和62.2%;处理后烟丝的加工性能无明显变化;7种有害成分中苯酚,HCN, NH₃, CO和B[a]P这5种成分的释放量降低明显,有害指数降低了3.87;感官评吸的柔细度、余味、刺激性均好于对照样,呈现柔、细、甜的特点.该技术为降焦减害探索了一条新的途径和方法.

参考文献:

- [1] 谢剑平,刘惠民,朱茂祥,等.卷烟烟气危害性指数研究[J].烟草科技,2009(2):5.
- [2] 吴殿信,王兵,刘朝贤,等.卷烟降焦技术方法[J].烟草科技,1999(1):7.
- [3] 祁鲲.液化石油气浸出油脂工艺[P].中国:CN 90108660.6,1990-10-24.
- [4] Veggi P C, Cavalcanti R N, Meireles M A A. Production of phenolic-rich extracts from Brazilian plants using supercritical and subcritical fluid extraction; Experimental data and economic evaluation [J]. Journal of Food Engineering, 2014, 131: 96.
- [5] Tsuchiya Y, Sako T, Okajima I, et al. Solubility characteristics and selective extraction of jatropha oil by super- and subcritical CO₂ extraction [J]. Journal of Chemical Engineering of JAPAN, 2013, 46: 250.
- [6] Chen M, Liu T Z, Chen X L, et al. Subcritical co-solvents extraction of lipid from wet microalgae pastes of *Nannochloropsis* sp [J]. European Journal of Lipid Science and Technology, 2012, 114: 205.
- [7] Monrad J K, Howard L R, King J W, et al. Subcritical solvent extraction of procyanidins from dried red grape pomace [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010, 58: 4014.
- [8] 祁鲲.成品烟叶保形减害降焦的亚临界萃取工艺[P].中国:CN 102090710 B, 2013-01-09.
- [9] YC/T 159—2002, 烟草及烟草制品·水溶性糖的测定·连续流动法[S].
- [10] YC/T 161—2002, 烟草及烟草制品·总氮的测定·连续流动法[S].
- [11] YC/T 249—2008, 烟草及烟草制品·蛋白质的测定·连续流动法[S].
- [12] YCT 160—2002, 烟草及烟草制品·总植物碱的测定·连续流动法[S].
- [13] YC/T 296—2009, 烟草及烟草制品·硝酸盐的测定·连续流动法[S].
- [14] YC/T 217—2007, 烟草及烟草制品·钾的测定·连续流动法[S].
- [15] YCT 162—2002, 烟草及烟草制品·氯的测定·连续流动法[S].
- [16] GB/T 16447—2004, 烟草及烟草制品·调节和测试的大气环境[S].
- [17] GB/T 16450—2004, 常规分析用吸烟机·定义和标准条件[S].
- [18] YC/T 253—2008, 卷烟·主流烟气中氰化氢的测定·连续流动法[S].
- [19] YC/T 255—2008, 卷烟·主流烟气中主要酚类化合物的测定·高效液相色谱法[S].
- [20] YC/T 254—2008, 卷烟·主流烟气中主要羰基化合物的测定·高效液相色谱法[S].
- [21] GB/T 21130—2007, 卷烟·烟气总粒相物中苯并[a]芘的测定·气质联用法[S].
- [22] YC/T 377—2010, 卷烟·主流烟气中氨的测定·离子色谱法[S].
- [23] GB/T 23228—2008, 卷烟·主流烟气总粒相物中烟草特有N-亚硝胺的测定·气相色谱-热能分析联用法[S].
- [24] GB/T 23356—2009, 卷烟·烟气的相中一氧化碳的测定·非散射红外法[S].
- [25] 郭孝武.超声提取及其应用[M].西安:陕西师范大学出版社,2003.
- [26] Woodward C F, Eisner A, Haines P G. Pyrolysis of nicotine to myosmine [J]. Journal of the American Chemical Society, 1944, 66(6): 911.

灵芝多糖的羧甲基化修饰及其保润性能研究

芦昶彤¹, 侯佩², 孙志涛¹, 郝辉¹, 陈芝飞¹, 李成刚¹, 罗灿选¹

(1. 河南中烟工业有限责任公司 技术中心, 河南 郑州 450000;

2. 郑州轻工业学院 食品与生物工程学院, 河南 郑州 450001)

摘要:以灵芝为原料提取灵芝多糖 GLP, 并制备了其羧甲基化产物(CM-GLP), 以羧甲基化取代度为指标, 采用正交试验对灵芝多糖羧甲基化修饰条件进行优化. 以空白烟丝为对照, 以烟丝含水率为指标对 CM-GLP, GLP, 丙二醇和甘油的物理保润性能进行测试, 并以感官舒适度验证其在卷烟中的应用效果. 结果表明: 1) 羧甲基化的最佳工艺条件为氯乙酸用量 85 g, NaOH 溶液浓度 4.5 mol/L, 反应温度 60 °C, 反应时间 2 h, 在此条件下取代度均值为 1.36; 2) 在低湿条件下, CM-GLP 的保湿性能优于丙二醇和甘油, GLP 的保湿性能略差于丙二醇, 在高湿条件下, 四者差异不明显; 3) CM-GLP 可使卷烟烟气柔和、圆润, 减少刺激性, 具有提升感官舒适性的作用.

关键词:灵芝多糖; 羧甲基化; 卷烟; 保润性

中图分类号: TS41⁺1 文献标志码: A DOI: 10.3969/j.issn.2095-476X.2015.5/6.010

Study on the carboxymethyl modification of *Ganoderma lucidum* polysaccharide and the moisture retention properties

LU Chang-tong¹, HOU Pei², SUN Zhi-tao¹,

HAO Hui¹, CHEN Zhi-fei¹, LI Cheng-gang¹, LUO Can-xuan¹

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

2. College of Food and Bioengineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Using *Ganoderma* as raw material, one kind of *Ganoderma lucidum* polysaccharide (abbreviated GLP) was extracted and the carboxymethyl product (CM-GLP) was prepared. Using the carboxymethylated degree of substitution (DS) as an indicator, the carboxymethyl modification conditions of GLP were optimized by using the orthogonal test. Using blank tobacco shred as control and the moisture content of tobacco shred as an indicator, the physical moisture retention properties of CM-GLP, GLP, propylene glycol (PG) and glycerol were measured, and the effects of these two samples and two traditional humectants on the sensory comfort levels in cigarettes were investigated. The results showed that: 1) the optimum technological condition was 85 g of chloroacetic acid, 4.5 mol/L of NaOH solution concentration, 60 °C of reaction temperature, and 2 h of reaction time, and the mean value of DS under this condition was 1.36; 2) under low humidity conditions the moisture retention property of CM-GLP was superior to PG and glycerol, and the moisture retention property of GLP was slightly worse than PG, under high humidity conditions, four differ-

收稿日期: 2015-08-05

作者简介: 芦昶彤(1983—), 男, 河南省鲁山县人, 河南中烟工业有限责任公司工程师, 硕士, 主要研究方向为烟草化学与香精香料.

通信作者: 陈芝飞(1979—), 男, 浙江省苍南县人, 河南中烟工业有限责任公司工程师, 硕士, 主要研究方向为烟草化学与卷烟调香.

ence was not obvious; 3) CM-GLP possesses the roles of making cigarette smoke mellow and full, reducing irritation and elevating comfortable mouthfeel.

Key words: *Ganoderma lucidum* polysaccharide; carboxymethylation; cigarette; moisture retention properties

0 引言

灵芝为多孔菌科真菌赤芝 (*Ganoderma lucidum* Karst) 或多孔菌科真菌紫芝 (*Ganoderma sinense* Zhao, Xu et Zhang) 的干燥子实体^[1]. 灵芝多糖 GLP (*Ganoderma lucidum* polysaccharide) 是灵芝主要活性成分之一, 根据来源不同, 灵芝多糖主要分为 3 种, 即子实体多糖、菌丝体多糖和发酵液多糖^[2]. 近年来, 有关灵芝多糖的研究主要集中在其免疫调节、抗肿瘤、清除自由基、降血脂和护肝等功效及机理方面^[3-7]. 多糖分子中的羟基及空间网状结构, 可与水分子形成氢键而束缚大量水分子, 因此具有很强的保水作用^[8-9].

目前烟草行业中使用的保润剂主要是丙二醇和甘油, 该类保润剂可维持烟丝在加工过程中的含水率, 但其对成品卷烟含水率的维持, 以及抽吸品质的改善效果不佳. 鉴于此, 本文拟通过 GLP 的提取和羧甲基化修饰, 利用正交试验优化 GLP 的羧甲基化工艺条件, 考察其物理保润性能和感官保润性能, 旨在为此类多糖羧甲基化改性及在卷烟中的应用奠定基础.

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

材料: 灵芝, 购自河南张仲景大药房, 产地江西; 烟丝, 河南中烟工业有限责任公司提供; 无水乙醇、正丁醇、氢氧化钠、异丙醇 (AR), 天津市凯通化学试剂有限公司产; 盐酸 (AR), 烟台市双双化工有限公司产; 氯化钠、浓硫酸 (AR), 中国宿州化学试剂有限公司产; 氯仿、苯酚、氯乙酸、甘油、丙二醇 (AR), 透析袋 (分子量 8 ~ 14 K), 国药集团化学试剂有限公司产.

仪器: BS200SWEI 型电子天平 (感量: 0.000 1 g), 北京赛多利斯天平有限公司产; R-215 型旋转蒸发器、V-700 真空泵, 瑞士 BUCHI 公司产; DLSB-20/60 °C 低温冷却循环泵, 上海美强仪器设备有限公司产; KDM 型调温电热套, 山东华鲁电热仪器有限公司产; Thermo Nicolet Avatar370 红外光谱仪, 美国 Nicolet 公司产; Cijector 香精注射机, 德国

Burghart 公司产; EZ550Q 冷冻干燥机, 美国 FTS Systems 公司产; TGL-16C 型离心机, 上海安亭科学仪器厂产.

1.2 方法

1.2.1 GLP 的提取 首先将灵芝在 60 °C 下烘干至恒重, 粉碎. 称取 10 g 灵芝粗粉, 加入 1 000 mL 蒸馏水, 95 °C 浸提 2.5 h, 取上清液, 残渣重复浸提 2 次, 冷却至室温后合并上清液. 减压浓缩至原体积的 25%, 加入 Sevage 试剂 ($V_{\text{氯仿}} : V_{\text{正丁醇}} = 4 : 1$) 脱蛋白 (每次按浓缩液: Sevage 试剂为 4 : 1 体积比加入), 重复操作多次至两相间无明显蛋白沉淀为止. 收集上清液并加 2 倍体积 95% 乙醇沉淀, 静置过夜, 离心 (3 000 r/min, 10 min) 收集沉淀, 用 95% 乙醇洗涤 2 次, 经流水透析 48 h, 冷冻干燥后得 2.9 g 淡黄色 GLP, 多糖收率为 29.0%.

1.2.2 羧甲基化灵芝多糖的制备 称取 2.5 g GLP, 搅拌下缓慢加入 4.5 mol/L 氢氧化钠溶液 300 mL, 室温下碱化处理 1 h. 将 42.5 g 氯乙酸溶于 200 mL 异丙醇, 边搅拌边缓慢滴加至反应液中, 滴加完毕后升温至 60 °C 反应 2 h. 反应结束后, 倒出上层醇液, 水相中加入 4 倍体积的 95% 乙醇沉淀, 再用少量水溶解, 用 10% 盐酸溶液将反应体系 pH 调节至中性后, 再次加入 4 倍体积的 95% 乙醇沉淀, 95% 乙醇洗涤 2 次, 经流水透析 48 h, 冷冻干燥后得羧甲基化灵芝多糖 (CM-GLP).

以 CM-GLP 取代度 (DS) 为指标, 利用单因素试验确定了影响 DS 较大的 4 个因素: 氯乙酸用量 (A), NaOH 溶液浓度 (B), 反应温度 (C), 反应时间 (D), 并得出各因素水平取值. 在此基础上按照 $L_{16}(4^5)$ 正交试验设计优化 CM-GLP 工艺参数, 正交试验各因素与水平见表 1.

1.2.3 DS 的测定^[10] 精密称取 0.05 g CM-GLP 并溶于 20 mL 0.1 mol/L 标准 HCl 溶液中, 置搅拌器上

表 1 CM-GLP 正交试验设计因素水平表

水平	A/g	B/(mol · L ⁻¹)	C/°C	D/h
1	65	3.5	40	1.5
2	75	4.0	50	2.0
3	85	4.5	60	2.5
4	95	5.0	70	3.0

完全溶解,用0.1 mol/L标准NaOH溶液滴定,分别记下pH=2.1和pH=4.3时所消耗的NaOH溶液体积 V_1 和 V_2 ,DS计算如下:

$$DS = \frac{0.203A}{1 - 0.058A}$$

其中, $A = \frac{V_2 - V_1}{m} \times C$, m 为羧甲基化多糖样品质量/g, C 为NaOH标准溶液的浓度/(mol·L⁻¹).

1.2.4 红外光谱分析 红外光谱分析采用KBr压片法.分别称取GLP和CM-GLP各0.5~2 mg,与100~200 mg干燥KBr粉末混合、研磨、压片,采用红外光谱仪扫描分析,扫描范围为4 000~400 cm⁻¹.

1.2.5 烟丝保润性能测试 为考察GLP和CM-GLP的物理保润性能,以空白卷烟烟丝为载体,比较其与丙二醇、甘油的物理保润性能的差别^[11].分别配制质量分数为10%上述化合物的水溶液.取1 000 g空白烟丝等量称取5份,每份100 g,分别向4份烟丝中均匀施加5 g上述化合物的水溶液,对照烟丝施加2 g蒸馏水.将5份烟丝先放置于温度(22±1)℃,相对湿度(60±2)%条件下平衡48 h,然后将样品烟丝分别放置在温度(22±1)℃,相对湿度(40±2)%和温度(22±1)℃,相对湿度(70±2)%两种环境下,考查样品烟丝水分在解湿和吸湿过程中的变化趋势,以及4个样品物理保润性能,每组样品平行测试3次取平均值.

1.2.6 感官作用评价 将CM-GLP配成溶液,以0.1‰,0.5‰,1.0‰,1.5‰和2.0‰的用量均匀施加到5份未加香加料的空白卷烟烟丝中,卷制,置于温度(22±1)℃,湿度(60±2)%的恒温恒湿箱中平衡48 h,评吸.对照样为空白卷烟.

2 结果与讨论

2.1 CM-GLP 正交试验结果

在单因素的基础上,以羧甲基化取代度为指标,采用四因素四水平正交试验对CM-GLP合成工艺进行优化,试验结果及方差分析表见表2和表3.

由表2可知,极差大小顺序为A>B>C>D,可知氯乙酸用量是影响羧甲基化取代度的主要因素,其次是NaOH溶液浓度,反应温度和反应时间对取代度的影响相对较小,由正交试验结果得到最佳工艺组合为A₃B₃C₃D₂,即氯乙酸用量为85 g,NaOH溶

表2 L₁₆(4⁵)正交试验结果

试验号	A/g	B/(mol·L ⁻¹)	C/℃	D/h	空白	DS
1	65	3.5	30	1.5	1	0.90
2	65	4.0	40	2.0	2	0.95
3	65	4.5	50	2.5	3	1.01
4	65	5.0	60	3.0	4	1.00
5	75	3.5	40	2.5	4	1.03
6	75	4.0	30	3.0	3	1.06
7	75	4.5	60	1.5	2	1.16
8	75	5.0	50	2.0	1	1.13
9	85	3.5	50	3.0	2	1.14
10	85	4.0	60	2.5	1	1.18
11	85	4.5	30	2.0	4	1.22
12	85	5.0	40	1.5	3	1.17
13	95	3.5	60	2.0	3	0.95
14	95	4.0	50	1.5	4	0.99
15	95	4.5	40	3.0	1	1.02
16	95	5.0	30	2.5	2	0.93
K _{1j}	0.948	0.992	1.020	1.050		
K _{2j}	1.087	1.040	1.030	1.055		
K _{3j}	1.175	1.100	1.067	1.048		
K _{4j}	0.973	1.050	1.065	1.047		
R	0.227	0.108	0.047	0.025		

表3 CM-GLP 方差分析表

方差来源	偏差平方和	自由度	方差	F值	F _α	显著性
A	0.126	3	0.042 0	126	F _{0.05} (3,3)=9.28	**
B	0.019	3	0.006 3	19	F _{0.01} (3,3)=29.5	*
C	0.005	3	0.001 7	5		
D	0.001	3	0.000 3	1		
误差 e	0.001	3	0.000 3			
总和	0.152	15				

液浓度为4.5 mol/L,反应温度60℃,反应时间2 h.由表3可知,氯乙酸用量对CM-GLP取代度具有高度显著性,NaOH溶液浓度对取代度为显著性因素,反应温度和反应时间对取代度为不显著因素.

在最优条件下,进行验证性试验.称取GLP 5 g,在氯乙酸用量为85 g,NaOH溶液浓度为4.5 mol/L,反应温度60℃和反应时间2 h条件下试验,平行3次,取代度均值为1.36,均高于别的组合,表明此工艺条件下合理、可行.

2.2 红外光谱分析结果

GLP的红外光谱图见图1,说明GLP具有多糖类的红外特征吸收峰:3 418.10 cm⁻¹为O—H的伸缩振动吸收峰,2 924.69 cm⁻¹为C—H的伸缩振动

吸收峰, $1\ 639.59\ \text{cm}^{-1}$ 为 C—O 伸缩振动吸收峰, $1\ 398.43\ \text{cm}^{-1}$ 为 C—H 弯曲振动吸收峰. $1\ 058.32\ \text{cm}^{-1}$ 为糖环上 C—O—C 醚键不对称伸缩振动吸收峰, 构成了糖类特征吸收峰, 也是葡聚糖典型红外光谱信号. $885.72\ \text{cm}^{-1}$ 是典型的吡喃葡萄糖和 β -型糖苷键连接特征吸收峰^[12-15].

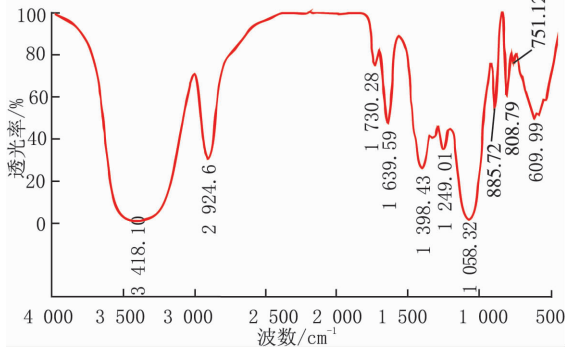


图1 GLP的红外光谱图

CM-GLP的红外光谱图见图2, 其中 $3\ 421.43\ \text{cm}^{-1}$ 为 O—H 的伸缩振动吸收峰, $2\ 923.72\ \text{cm}^{-1}$ 为 C—H 的伸缩振动吸收峰, $1\ 072.06\ \text{cm}^{-1}$ 为糖环上 C—O—C 醚键不对称伸缩振动吸收峰, $880.59\ \text{cm}^{-1}$ 是典型的吡喃葡萄糖和 β -型糖苷键连接特征吸收峰. 这说明 CM-GLP 具有多糖类物质所具有的特征吸收峰. 由于多糖分子间和分子内氢键的影响, C=O 的非对称振动吸收峰向波数略低的方向移动, 即 $1\ 605.71\ \text{cm}^{-1}$ 为—COO—非对称伸缩振动吸收峰, $1\ 420.35\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 323.08\ \text{cm}^{-1}$ 为—COO—的对称伸缩振动吸收峰, 表明羧甲基的存在. 由此表明, 该反应在不改变原多糖基本结构的前提下成功地引入了一—CH₂COO—基团, 实现了 GLP 的羧甲基化修饰^[11,16].

2.3 物理保润性能对比

添加不同保润化合物样品烟丝在温度 (22 ± 1) °C,

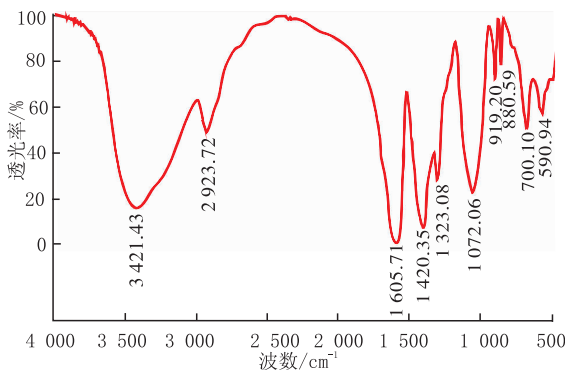


图2 CM-GLP的红外光谱图

相对湿度 (40 ± 2) % 和温度 (22 ± 1) °C, 相对湿度 (70 ± 2) % 两种环境条件下的解湿和吸湿过程中含水率变化趋势分别见图3和图4.

由图3可知, 在烟丝解湿过程中, 5份不同添加剂样品烟丝含水率由大到小顺序为 CM-GLP > 甘油 > 丙二醇 > GLP > 蒸馏水. 添加 CM-GLP, GLP, 丙二醇和甘油的烟丝与添加蒸馏水的烟丝相比, 水分散失较慢, 说明4种保润化合物均具有保湿性能, 其中 CM-GLP 的保湿性能最好, 其次是甘油和丙二醇, 最后是 GLP. CM-GLP 的保湿性能优于传统保润剂甘油和丙二醇, 是由于羧甲基化多糖样品含有的大量亲水基团羟基和羧基可以和水形成氢键而将水束缚起来, 延缓了水分的散失, 提高了烟丝的物理保润性能.

由图4可知, 在烟丝吸湿过程中, 5份样品烟丝含水率呈现上升趋势, 其中吸湿 0~24 h 的样品烟丝含水率上升速率较快, 吸湿 24~48 h 的样品烟丝上升速率较缓慢; 吸湿 48~72 h 的样品烟丝含水率

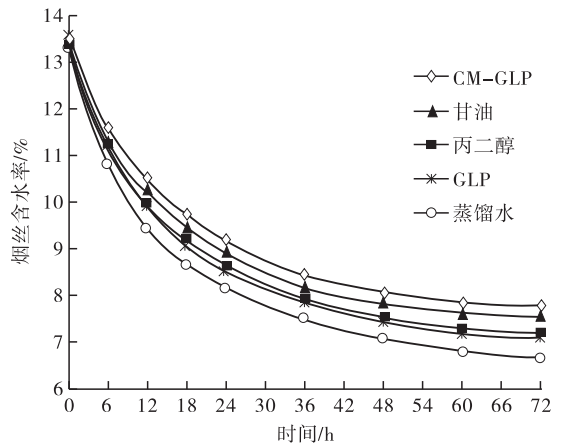


图3 5组样品烟丝解湿过程含水率的变化

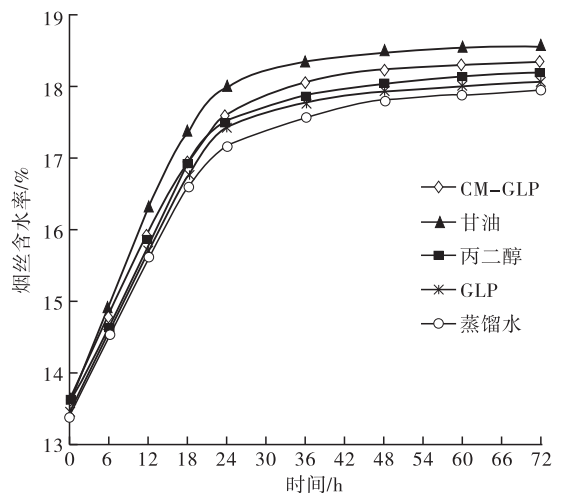


图4 5组样品烟丝吸湿过程含水率变化图

变化很小.在5份烟丝解湿过程中,添加CM-GLP, GLP,丙二醇和甘油的烟丝含水率大于添加蒸馏水样品烟丝含水率,说明4种保润化合物均无防潮效果且含水率差异较小,这是由于4种保润化合物所含有的亲水基团羟基或羧基容易与水形成氢键而易于吸收环境中的水分.

2.4 感官作用评价结果

CM-GLP的加香评吸结果见表5.

表5 CM-GLP的加香评吸结果

CM-GLP 添加量/%	评吸结果
0.10	感官舒适性微有改善
0.50	烟气柔和、圆润程度稍有改善, 感官舒适性稍有提升
1.00	烟气明显柔和、圆润程度有较大提升, 感官舒适性提升较明显,刺激性有所降低
1.50	烟气柔和、圆润程度提升明显,感官舒适性 改善明显,刺激性明显降低
2.00	烟气柔和、圆润程度提升明显,感官舒适性 略有改善,但尖刺感稍有增加,浓度略有降低

由表5可知,CM-GLP具有柔和烟气、改善感官舒适性、降低刺激性的作用.当CM-GLP用量超过1.5%时,刺激增加,浓度降低;用量为1.5%时,抽吸品质最佳,因此,CM-GLP在烟丝中的最佳用量为1.5%.

3 结论

本文以灵芝为原料,提取了一种GLP,通过改性制备了其羧甲基化多糖衍生物,利用正交试验优化了多糖羧甲基化工艺,并对其烟丝保润效果和卷烟感官作用进行了研究,得到如下结论.

1)灵芝多糖羧甲基化最佳工艺条件:氯乙酸用量85 g,NaOH溶液浓度4.5 mol/L,反应温度60℃,反应时间2 h.在此条件下羧甲基化取代度均值为1.36.

2)在(40±2)%的低湿条件下,添加CM-GLP的烟丝保湿能力明显强于甘油和丙二醇,添加GLP的烟丝保湿能力略差于丙二醇;在(70±2)%的高湿条件下,添加CM-GLP和甘油、丙二醇、GLP的样品烟丝水分增加差异不明显,但其烟丝含水率均高于添加蒸馏水样品烟丝.

3)CM-GLP可使烟气柔和、圆润,抑制刺激性,提升感官舒适性,具有良好的感官保润效果.

参考文献:

[1] 国家药典委员会.中华人民共和国药典(一部)[S].北

京:中国医药科技出版社,2010:174.

- [2] 于洪涛,吴茂玉,赵岩,等.灵芝多糖提取及生理活性的研究进展[J].食品研究与开发,2011,32(5):159.
- [3] 林志彬.灵芝抗肿瘤活性和免疫调节作用的研究进展[J].北京大学学报:医学版,2002,34(5):493.
- [4] You Y, Lin Z. Protective effects of Ganoderma lucidum polysaccharides peptide on injury of macrophages induced by reactive oxygen species[J]. Acta Pharmacologica Sinica, 2002, 23(9):787.
- [5] 乔进,窦志华,吴锋,等.灵芝多糖联合二甲双胍预防糖尿病大鼠主动脉病变及对VEGF表达的影响[J].中国药理学通报,2014,30(8):1079.
- [6] Anfossi G, Russo I, Bonomo K, et al. The cardiovascular effects of metformin: further reasons to consider an old drug as a cornerstone in the therapy of type 2 diabetes mellitus [J]. Current Vascular Pharmacology, 2010, 8(3):327.
- [7] 吴锋,孟国梁,常珊珊,等.灵芝多糖抑制NADPH氧化酶表达防治大鼠动脉粥样硬化[J].中国药理学通报,2012,28(7):944.
- [8] 陶红,于立梅,郭文.不同食用菌多糖在不同载体上的保润性和定香性[J].农业机械,2013(32):77.
- [9] 高小荣,刘培勋.多糖构效关系研究进展[J].中草药,2004,35(2):229.
- [10] Wang J, Zhang L, Yu Y, et al. Enhancement of antitumor activities in sulfated and carboxymethylated polysaccharides of Ganoderma lucidum [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2009, 57(22):10565.
- [11] 何保江,刘强,赵明月,等.烟草保润性能测试方法[J].烟草科技,2009(2):25.
- [12] Virkki L, Johansson L, Ylinen M, et al. Structural characterization of water-insoluble nonstarchy polysaccharides of oats and barley [J]. Carbohydrate Polymers, 2005, 59(3):357.
- [13] 何晋浙,邵平,孟祥河,等.灵芝多糖的结构特征分析[J].分析化学,2010,38(3):372.
- [14] 黄纯,高向东,庞秀炳,等.灵芝多糖的提纯、组成及活性研究[J].中国生化药物杂志,2005,26(4):221.
- [15] Liu W, Wang H, Yao W, et al. Effects of sulfation on the physicochemical and functional properties of a water-insoluble polysaccharide preparation from Ganoderma lucidum [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010, 58(6):3336.
- [16] Wang J, Wang Y, Liu X, et al. Free radical scavenging and immunomodulatory activities of Ganoderma lucidum polysaccharides derivatives [J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 91(1):33.

碳酸钙目数对造纸法再造烟叶 物理与烟气指标的影响

王浩雅¹, 黄彪², 刘恩芬², 杨帅¹, 陈进雄¹,
刘婷³, 殷艳飞¹, 王保兴¹, 关平², 刘建平², 许江虹²

(1. 云南中烟工业有限责任公司 技术中心, 云南 昆明 650106;
2. 云南中烟再造烟叶有限责任公司 技术中心, 云南 昆明 650106;
3. 山东瑞博斯烟草有限公司 技术中心, 山东 临沂 276400)

摘要:在造纸法再造烟叶中加入不同目数的碳酸钙,做出片基与成品,测定其物理指标与常规烟气指标,分析片基与成品物理与常规烟气指标随碳酸钙目数增加的变化情况.结果表明,从物理指标看,随着填料目数的增加,片基与成品的抗张强度、耐破强度、填充值和平衡含水率整体上都呈增加的趋势,而松厚度呈下降趋势,但总体上碳酸钙目数对成品物理指标的影响没有对片基的影响显著;从常规烟气指标看,碳酸钙目数较高时,再造烟叶片基和成品CO含量、焦油含量、总粒相物含量较大,碳酸钙目数对成品常规烟气指标中水分、CO量/焦油量比、抽吸口数、烟气烟碱影响较小.如果考虑降低再造烟叶CO释放量,碳酸钙的目数不宜过高,以保持在600目以下为宜.

关键词:造纸法再造烟叶;碳酸钙;物理指标;烟气指标

中图分类号:TS41⁺1 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2015.5/6.011

Effects of Calcium carbonate mesh on physical and smoke indexes of paper-process reconstituted tobacco

WANG Hao-ya¹ HUANG Biao², LIU En-fen², YANG Shuai¹, CHENG Jin-xiong¹
LIU Ting³, YIN Yan-fei¹, WANG Bao-xing¹, GUAN Ping², LIU Jian-ping², XU Jiang-hong²

(1. Technology Center, China Tobacco Yunnan Industrial Co., Ltd., Kunming 650106, China;
2. Technology Center, China Tobacco Yunnan Reconstituted Tobacco Co., Ltd., Kunming 650106, China;
3. Technology Center, Shandong Rebirth Tobacco Co., Ltd., Linyi 276400, China)

Abstract: Four kinds of film base and product were produced by adding different mesh of Calcium carbonate in paper-process reconstituted tobacco, whose physical and smoke indexes were tested. As the change of physical and smoke indexes of film base and product with the increase of Calcium carbonate mesh was analyzed. The results showed that physical indexes including tensile strength, burst strength, filling value and equilibrium moisture content of film base and product all presented an increasing trend except the bulk

收稿日期:2015-05-15

基金项目:云南省科技计划项目(2010CD145);云南中烟工业有限责任公司科技项目(2013FL08)

作者简介:王浩雅(1983—),女,黑龙江省鸡西市人,云南中烟工业有限责任公司助理研究员,硕士,主要研究方向为再造烟叶.

通信作者:刘恩芬(1969—),女,河南省南阳市人,云南中烟再造烟叶有限责任公司工程师,主要研究方向为再造烟叶.

index declined. Overall, the effect of Calcium carbonate mesh on physical indexes of paper-process reconstituted tobacco was more remarkable than the film base. The smoke indexes testing results showed a higher Calcium carbonate mesh would lead to higher carbon monoxide, tar and total particulate matter in paper-process reconstituted tobacco and film base smoke, the effect of Calcium carbonate mesh on moisture, CO / tar ratio, the number of puffs and nicotine content in product smoke was smaller. In order to decrease the carbon monoxide content in product smoke, the mesh of Calcium carbonate should be smaller. The appropriate mesh was under 600 mesh.

Key words: paper-process reconstituted tobacco; Calcium carbonate; physical indexes; smoke indexes

0 引言

造纸法再造烟叶 PRT (paper-process reconstituted tobacco) 通常会在烟草浆料中加入碳酸钙作为填料^[1-2], 搅拌混匀后抄造成再造烟叶片基, 经过涂布干燥成形再造烟叶成品. 碳酸钙含量的高低影响片基的料液吸收性能, 以及再造烟叶成品的填充性、疏松度、灰分等指标, 同时因影响燃烧性而影响燃烧过程中的烟气成分.

关于卷烟其他各类原料及卷烟成品 CO 释放量的研究多有文献报道^[3-8], 而以 PRT 作为研究对象来考查 CO 释放量的研究却很少. 卷烟生产企业在卷烟中掺配 PRT 后发现, 卷烟的 CO 释放量往往高于未添加 PRT 的卷烟, 焦油释放量与 CO 释放量比例很难保持在 1:1 的范围内^[9]. 如何降低 PRT 的 CO 释放量是个难题, 近年来, 很多人对此进行研究^[10-12], 但是还没有可行的技术措施.

碳酸钙作为 PRT 的主要无机填料, 能有效提高再造烟叶燃烧后烟灰的白度和持火性等, 前人较少研究碳酸钙对 PRT 各指标的影响^[13-15], 更极少有人研究碳酸钙目数对 PRT 物理指标与常规烟气指标的影响. 所以, 本文将从碳酸钙目数方面较为系统地研究其对 PRT 片基及成品物理与烟气指标的影响, 旨在为他人开展这方面的研究提供参考.

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

材料: 烟梗和碎片分别取自某烟草集团的烟梗和 Red 大碎片; 纤维和涂布液分别取自某公司的漂白针叶木浆和某牌号涂布液; 300 目、600 目、1 250 目、2 000 目数碳酸钙购买于四川灵寿.

仪器: GDC-TQ 提取器, 济宁金百特生物机械有限公司产; KRK-2500 II 盘磨机, 日本 KRK 公司产; FDA 抄片器, 法国 TECHPAP 公司产; TMI72-16-00-0002 瓦利打浆机, 美国 TMI 公司产; KBF720 恒温恒湿箱, 德国 BINDER 公司产; RM200 转盘式吸烟机, 德国 Borgwaldt 公司产; AA3 型连续流动化学分析仪, 德国 Seal 产; QS-I 切丝机, 郑州中烟科技公司产.

1.2 实验方法

备料及制浆工艺按照再造烟叶公司生产中常规参数及方法制备.

1.2.1 抄造成形工艺 添加碳酸钙固体的方式采用直接添加碳酸钙到打好的浆料中的方式, 碳酸钙添加量按照企业产品配方加入一定量. 分别加入 300 目、600 目、1 250 目、2 000 目数碳酸钙到制备好的浆料中, 并加入 0.2% 的瓜尔胶作为助剂 (填料和助剂添加比例为浆料绝干重的百分比), 在动态抄片器上抄取片基. 工艺流程如图 1 所示.

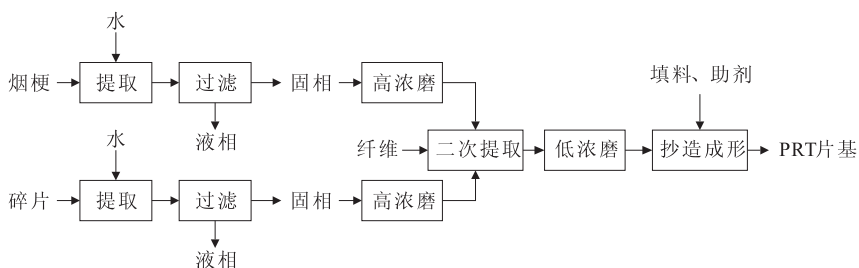


图 1 PRT 片基制作工艺流程图

1.2.2 涂布工艺 通过调整某牌号涂布液密度,使控制样品涂布率在 37% 左右,采用浸涂方式,将涂布液均匀涂到制备的片基上,放入 105 °C 烘箱至烘干后,放入恒温恒湿箱平衡备用.涂布率计算公式如下:

$$S = \frac{m_2 \times (1 - w_2) - m_1(1 - w_1)}{m_2 \times (1 - w_2)} \times 100\%$$

式中, S 为成品涂布率/%, m_1 为片基质量/g, m_2 为平衡后成品质量/g, w_1 为片基含水率/%, w_2 为平衡后成品含水率/%.

1.2.3 样品制备 将所制取的 PRT 片基和 PRT 成品切丝后置于温度 22 °C,湿度 60 % 的恒温恒湿箱中平衡 48 h,用卷烟打烟器制作成卷烟小样后送云南省烟草化学重点实验室进行常规主流烟气指标分析.

1.3 检测方法

物理指标检测方法参照 YC/T 16—2014 再造烟叶方法;烟气成分分析按照 GB/T 19609—2004, GB/T 23355—2009, GB/T 23203. 1—2008, GB/T 23356—2009 规定的方法进行.

2 结果与讨论

在保证每个处理的片基定量、厚度基本一致的前提下开展碳酸钙目数对 PRT 的影响实验.

出于卷制成本的考虑采取手工打烟.但是手工打烟的均质性不如机卷样品好,PRT 卷制样品的抽吸口数没有成品卷烟多,且不同品种 PRT 片基、成品、涂布率、填充值有差异.本实验在保证手工打烟烟支充实,无空头的条件下,不同样品间单支样品的质量仍有不同,故文中常规主流烟气数据为检测结果除以成品绝干质量,即单位质量成品的烟气含量.这样,可以使数据统计分析时,尤其是做对比分析时有较为合理的可比性.

2.1 碳酸钙目数对 PRT 片基物理指标的影响

表 1 为不同目数碳酸钙对 PRT 片基物理指标的影响.可以看出,随着碳酸钙目数的增加,除松厚度指标呈略下降趋势外,填充值、抗张强度、平衡含水率总体上呈增加趋势;灰分、耐破强度呈先上升

后下降的趋势.当碳酸钙目数较大时,对应碳酸钙的粒径较小,在留着率相差不大时,较小粒径的碳酸钙形成的片基较致密,引起松厚度下降,所以碳酸钙的填加应在满足物理指标的前提下控制在一定范围内.

2.2 碳酸钙目数对 PRT 成品物理指标的影响

表 2 为不同目数碳酸钙对 PRT 成品物理指标的影响情况.可以看出,随着碳酸钙目数的增加,再造烟叶成品的填充值、抗张强度总体上先降低后升高;松厚度略下降;耐破强度和平衡含水率指标总体上呈略微增加趋势.总体上看碳酸钙目数对物理指标影响没有对片基的影响那么显著,实验结果说明了不同目数碳酸钙对片基物理指标影响较大,对成品的物理特性影响相对较小.

2.3 碳酸钙目数对 PRT 片基常规烟气指标的影响

表 3 为不同目数碳酸钙对 PRT 片基及单位质量片基常规烟气指标的影响情况,其中烟气烟碱和单位质量片基的烟气烟碱均未检出.由表 3 可以看出,随着碳酸钙目数的增加,片基烟气中总粒相物、单位质量片基的总粒相物、焦油及烟气水分、单位质量片基的烟气水分,都呈现先快速增加后缓慢降低的趋势,当碳酸钙粒径为 1 250 目时,常规烟气各指标含量达到一个较高值.而片基中的 CO 含量、单位质量片基的 CO 含量、单位质量片基的焦油含量随碳酸钙目数的增加呈现上升趋势,说明增加碳酸钙目数不利于降低烟气中的 CO 含量,碳酸钙目数较大时,可能会引起片基的透气度下降,引起燃烧不充分使各项烟气指标增加.如果想通过调节碳酸钙目数降低 CO 含量,则碳酸钙目数以保持在 600 目以下为宜.

2.4 碳酸钙目数对 PRT 成品常规烟气指标的影响

表 4 为不同目数碳酸钙对 PRT 成品及单位质量成品常规烟气指标的影响情况,其中烟气烟碱含量均为 0.3 mg/支,单位质量样品烟气烟碱含量均为 0.5 mg/g.由表 4 可以看出,随碳酸钙目数的增加,总粒相物、焦油、CO 含量、单位质量样品的总粒

表 1 不同目数碳酸钙对 PRT 片基物理指标的影响

不同目数 碳酸钙/目	填充值/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	定量/ ($\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$)	抗张强度/ ($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	耐破强度/ kPa	单层厚度/ mm	层积厚度/ mm	平衡含 水率/%	松厚度/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	灰分含 量/%
300	8.89	73.69	0.75	22.05	0.25	0.23	9.79	3.12	9.55
600	8.55	73.05	0.76	22.15	0.25	0.22	9.98	3.02	10.53
1 250	8.91	72.58	0.80	27.93	0.24	0.21	9.71	2.88	11.04
2 000	9.35	72.32	0.83	23.90	0.24	0.21	10.95	2.95	9.90

表2 不同目数碳酸钙对PRT成品物理指标的影响

不同目数碳酸钙/目	填充值/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	定量/ ($\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$)	抗张强度/ ($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	耐破强度/ /kPa	单层厚度 /mm	层积厚度 /mm	平衡含水率/%	松厚度 / $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	涂布率 /%
300	6.11	115.58	0.67	30.68	0.30	0.28	11.30	2.40	33.56
600	5.55	111.90	0.60	31.18	0.29	0.26	11.48	2.35	33.14
1 250	5.74	108.21	0.68	34.38	0.28	0.25	11.48	2.34	25.52
2 000	5.95	111.91	0.67	32.88	0.29	0.26	11.69	2.33	31.62

表3 碳酸钙目数对PRT片基及单位质量片基常规烟气指标的影响

不同目数碳酸钙/目	抽吸口数/ (口·支 ⁻¹)	总粒相物含量/ ($\text{mg} \cdot \text{支}^{-1}$)	烟气水分/ ($\text{mg} \cdot \text{支}^{-1}$)	焦油含量/ ($\text{mg} \cdot \text{支}^{-1}$)	CO含量/ ($\text{mg} \cdot \text{支}^{-1}$)	CO量/焦油量比	单位质量片基总粒相物含量/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	单位质量片基烟气水分/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	单位质量片基焦油含量/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	单位质量片基CO含量/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	单位质量片基CO量/焦油量比
300	6.0	6.9	1.1	6.5	15.0	2.3	14.2	2.3	13.3	30.8	2.3
600	5.9	7.0	1.1	6.6	15.6	2.4	14.4	2.3	13.6	32.1	2.4
1 250	6.0	9.3	1.5	8.6	16.4	1.9	19.1	3.1	17.6	33.6	1.9
2 000	6.0	8.8	1.1	8.5	16.5	1.9	18.3	2.3	17.7	34.3	1.9

表4 不同目数碳酸钙对PRT成品及单位质量成品常规烟气指标的影响

不同目数碳酸钙/目	抽吸口数/ (口·支 ⁻¹)	总粒相物含量/ ($\text{mg} \cdot \text{支}^{-1}$)	烟气水分/ ($\text{mg} \cdot \text{支}^{-1}$)	焦油含量/ ($\text{mg} \cdot \text{支}^{-1}$)	CO量/ ($\text{mg} \cdot \text{支}^{-1}$)	CO量/焦油量比	单位质量样品总粒相物含量/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	单位质量样品水分/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	单位质量样品焦油含量/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	单位质量样品CO含量/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	单位质量样品CO量/焦油量比
300	5.9	5.8	1.3	4.9	13.2	2.7	9.9	2.2	8.4	22.5	2.7
600	5.7	6.0	1.2	5.2	13.5	2.6	10.3	2.1	8.9	23.1	2.6
1 250	5.7	6.7	1.4	5.7	14.4	2.5	11.5	2.4	9.8	24.6	2.5
2 000	5.8	6.9	1.4	5.9	14.3	2.4	11.8	2.4	10.1	24.5	2.4

相物、单位质量样品的焦油、单位质量样品的CO量总体上呈上升趋势,当目数到1 250目时,上升趋势减缓;随目数的增加,水分、单位质量样品的水分略有上升趋势;CO量/焦油量比、单位质量样品的CO量/焦油量比略有下降趋势;抽吸口数、烟气烟碱、单位质量样品的烟气烟碱基本不变。

这说明碳酸钙目数对再造烟叶成品常规烟气指标中总粒相物含量、焦油含量、CO含量影响较大,而对再造烟叶成品常规烟气指标中水分、CO量/焦油量比、抽吸口数、烟气烟碱影响较小。

在中式卷烟中,一般认为CO释放量与焦油释放量最佳比值在1左右为理想,而在PRT中这个比值在2左右较为理想,所以在考虑降低再造烟叶CO释放量的同时,也应考其与焦油释放量的比值,保证成品的抽吸品质。

3 结论

本文从碳酸钙目数角度较为系统地研究了其对片基及成品物理与烟气指标的影响,得到如下结论。

1)通过对不同碳酸钙目数对PRT片基和成品

物理指标影响的分析可以看出,随着填料目数增加,抗张强度、耐破强度、填充值和平衡含水率指标整体上都呈增加的趋势,而松厚度指标呈下降趋势。总体上看碳酸钙目数对成品物理指标影响没有对片基的影响显著,这说明不同目数碳酸钙对片基物理指标影响较大,对成品的物理指标影响相对较小。

2)从常规烟气指标分析可以看出,当碳酸钙目数较高时,再造烟叶成品和片基CO含量、焦油含量、总粒相物含量较大,如果要调节这3个指标的高低,可以从调节碳酸钙目数出发,而烟碱物质含量基本保持不变。碳酸钙目数对再造烟叶成品常规烟气指标中水分、CO量/焦油量比、抽吸口数、烟气烟碱影响较小。如果考虑降低再造烟叶CO释放量,碳酸钙的目数不宜过高,以保持在600目以下为宜。

这些结果对再造烟叶行业从调节碳酸钙目数角度,解决CO释放量问题有一定参考意义。

参考文献:

- [1] 郭盛.造纸法薄片生产工艺的研究[D].湖北:湖北工业大学,2008.

(下转第63页)

卷烟主流烟气中氨捕集方法的改进

何育萍^{1,2}, 王大锋^{1,2}, 徐磊², 樊亚玲^{1,2}, 薛秀云³

- (1. 郑州轻工业学院 食品与生物工程学院, 河南 郑州 450001;
2. 陕西中烟工业有限责任公司 技术中心, 陕西 宝鸡 721000;
3. 山东中烟工业有限责任公司 技术中心, 山东 青岛 266101)

摘要:为了提高卷烟主流烟气中氨的测定效率,对现行标准 YC/T 377—2010 中氨的捕集方法进行改进,提出剑桥滤片收集卷烟主流烟气中氨的方法:将乙醇、甘油、0.20 mol/L 浓度的盐酸溶液按照 4:1:5 体积比配制滤片处理溶液,用装有经滤片处理液处理后的剑桥滤片的捕集器,在常规的卷烟抽吸中,实现卷烟主流烟气中氨的捕集.结果表明:剑桥滤片法的日内重复性的相对标准偏差 < 2.33%, 日间重复性的相对标准偏差 < 1.92%, 数据精密度良好;加标回收率 93% ~ 97%, 方法准确性较高;与 YC/T 377—2010 方法比对结果的相对标准偏差 < 4.38%, 二者结果一致.改进后的捕集方法程序简单、易于操作,可有效提高操作效率.

关键词:主流烟气;氨;捕集方法

中图分类号:TS45 文献标志码:A DOI:10.3969/j.issn.2095-476X.2015.5/6.012

Improvement of collection method of ammonia in mainstream cigarette smoke

HE Yu-ping^{1,2}, WANG Da-feng^{1,2}, XU Lei², FAN Ya-ling^{1,2}, XUE Xiu-yun³

- (1. College of Food and Bioengineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;
2. Technology Center, China Tobacco Shaanxi Industrial Co., Ltd., Baoji 721000, China;
3. Technology Center, China Tobacco Shandong Industrial Co., Ltd., Qingdao 266101, China)

Abstract: In order to improve the determination efficiency of ammonia (NH_3) in mainstream cigarette smoke, the collection method described in the current standard (YC/T 377—2010) was improved. The Cambridge filter method was established; the mixed solution of ethanol, glycerol, 0.20 mol/L HCl ($V_{\text{ethanol}} : V_{\text{glycerol}} : V_{\text{HCl}} = 4 : 1 : 5$) was used to prepare the special filter. Cambridge filter trap filled by the special filter was used for collecting ammonia from cigarette mainstream smoke in the process of the conventional cigarette suction. The results showed that: the method achieved excellent reproducibility with inter-assay relative standard deviation of 2.33%, whilst the intra-assay deviation was 1.92%. The recovery was in the range of 93% to 97% and achieved high accuracy; With methods of YC/T 377—2010 the relative standard deviation (RSD) was less than 4.38%. The improved collection method with simple procedure and easy operation, could effectively improve the operating efficiency.

Key words: mainstream cigarette smoke; ammonia; collection method

收稿日期:2015-02-27

作者简介:何育萍(1974—),女,陕西省兴平市人,郑州轻工业学院硕士研究生,陕西中烟工业有限责任公司高级工程师,主要研究方向为烟草化学.

0 引言

氨是烟草中的天然成分,不仅会降低卷烟的感官品质,还会刺激人的呼吸系统,是烟气中 46 种 Hoffmann 有害成分之一,也是我国评价卷烟危害性的一项重要指标^[1-2]. 氨含量的准确测定可为评价卷烟质量和安全性提供数据参考. 卷烟烟气中氨的测定方法研究,始于 1960 年代,多是采用剑桥滤片和稀盐酸分别收集粒相和气相中的氨,然后使用分光光度法、容量法、电极法、离子色谱法等进行分析测定^[3-7]. 之后,离子色谱法在烟气氨测定中得到了广泛应用,YC/T 377—2010^[8]是现用的测定主流烟气中氨的标准方法,该方法也是利用剑桥滤片和稀盐酸溶液分别捕集烟气粒相和气相中的氨. 近几年,马雁军等从分离柱的使用、杂质的去除等方面对 YC/T 377—2010 进行了研究与改进,但这些改进均未涉及氨捕集方法的优化^[9-11],其不足主要表现在两个方面:1)操作程序繁杂:捕集阱的安装、清洗、装液、拆卸等程序多且比较费时. 以完成单批样品的气相中氨的捕集程序来计算用时,一般捕集阱(以单批 20 个计)的拆卸(5 min)、清洗(30 min)、加液(10 min)、安装(5 min),完成单批样品的气相捕集程序现有装置至少需用时约 50 min;2)现有装置为玻璃制品,若清洗、安装不慎,易造成装置的破碎和漏气,且阱内装有吸收氨的溶液易发生液体倒吸. 本文拟针对上述不足,进行优化研究,以期提高氨捕集的效率.

1 材料与方法

1.1 材料和仪器

主要材料:某年烟气监控卷烟 A.

主要试剂:盐酸(36%~38%)、乙醇、甘油,均为分析纯,国药集团化学试剂有限责任公司产;NH₄⁺标准溶液(1 000 μg/mL),国家标准物质研究中心产.

主要仪器:pB-10 PH 计,ME414S 电子天平

(感量 0.000 1 g),德国 Sartorius 产;ICS-3000 离子色谱仪, Dionex Ion Pac CS16 阳离子分析柱(5 mm×250 mm), Dionex Ion Pac CG16 阳离子保护柱(3 mm×50 mm),美国 Dionex 公司产;SM450 吸烟机,英国斯茹林 Cerulean 公司产;HY-8 回旋振荡器,常州国华电器有限公司产.

1.2 样品前处理

1.2.1 萃取液的制备 用盐酸和去离子水配制 0.01 mol/L 的盐酸溶液.

1.2.2 滤片处理液的配制 按照 4:1:5 的体积比,分别准确移取乙醇、甘油和 0.20 mol/L 盐酸溶液混合均匀.

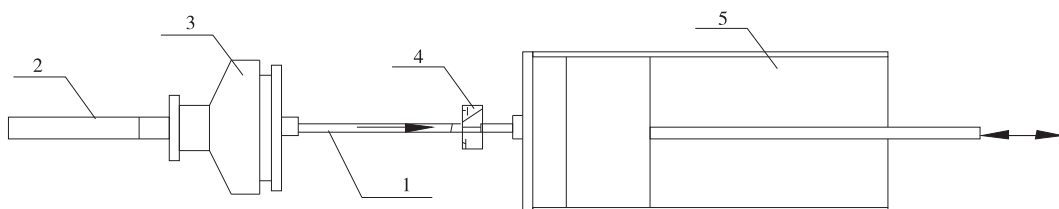
1.2.3 氨捕集滤片的制备 将一张 44 mm 的剑桥滤片,放入直径大于滤片的玻璃皿中,移取 2.0 mL 滤片处理液均匀滴在滤片上,待液体全部被吸收且滤片被完全浸润后,将滤片放置于温度(22±1)℃,湿度(60±3)%的恒温恒湿环境中 2 h 以上即可使用.

1.2.4 氨的捕集 将处理过的剑桥滤片和一张普通滤片装在常规捕集器中(见图 1),确定抽吸通道不漏气,并测试吸烟机抽吸容量满足标准 GB/T 19609 的要求后,在 GB/T 16447 规定的环境条件下随机选取平衡后的牌号 A 的卷烟样品 4 支,用符合 GB/T 16450 规定的常规吸烟机按照 GB/T 19609 抽吸条件进行抽吸,在卷烟抽吸的同时对主流烟气中的氨进行捕集,完成单批样品的氨的捕集程序最多用时 10 min.

捕集完毕后,打开捕集器,取出滤片放入 50 mL 锥形瓶中,加入 20 mL 萃取液,震荡 40 min,得到卷烟主流烟气中的氨(气相中氨和粒相中氨)的萃取液,准确移取 5 mL 萃取液,用 0.01 mol/L 的盐酸溶液定容至 25 mL,制得待测样品.

1.3 方法

采用 YC/T 377—2010 方法对待测样品中的氨的含量进行定量测定.



1.卷烟 2.抽吸通道 3.常规捕集器(装有处理后滤片) 4.阀门 5.针筒

图 1 烟气中总氨捕集器的示意图

2 结果与讨论

2.1 氨捕集滤片的处理方法

2.1.1 助挥发剂、水分调节剂和酸类型的确定 若直接采用酸的水溶液制备捕集氨的剑桥滤片,则难以掌握合适的溶液加入量.加液量大的话,滤片太湿,吸烟过程阻力大,抽吸曲线严重右移,不能达到理想的抽吸状态;若加液量过小,滤片没有完全润湿,捕集效率下降,还会导致捕集液在滤片上不均匀,吸烟过程中烟气从阻力小的地方通过,烟气通过滤片不均匀,实验重复性不好,而且滤片要达到适用的湿度,需要很长的平衡时间.

为了解决上述问题,经查阅资料^[12],确定在酸液中加入乙醇作为助挥发剂,甘油为水分调节剂,选择与 YC/T 377—2010 方法一致的盐酸为吸收酸.对加入滤片处理液的体积、加入方式和平衡时间进行优化.在滤片平衡过程中,乙醇挥发且有利于滤片上溶液的均匀,带走部分水分,使得滤片不至于太湿,同时使滤片的气体透过性良好,由于酸在水中才有利于氨的吸收,甘油作为水分调节剂可使滤片保持一定的湿度.

2.1.2 滤片处理液加入量的确定 选择以 1 mL, 2 mL, 3 mL 为滤片处理液加液量,以滤片浸润性、加液均匀性性能为衡量指标进行最佳加液量试验,试验结果见表 1.

表 1 滤片浸润性和加液均匀性试验结果

加液体积/mL	浸润性能	加液均匀性
1	部分浸润	不均匀
2	全部浸润,未溢出	均匀
3	全部浸润,溢出	均匀

由表 1 可知,确定滤片处理液加液量为 2 mL,同时确定滤片处理条件为:在恒温恒湿环境中放置 2 h^[13],这个条件适于滤片的浸润和方便操作.

2.1.3 滤片处理液配制比例的确定 以 0.01 mol/L 的盐酸溶液^[3]为酸液,按照乙醇、甘油、酸液的配制比例范围为:乙醇体积(8—1):1:盐酸溶液体积(1—8),在恒温恒湿环境中,平衡不同时间后滤片中液体含量的变化见表 2.

由表 2 可见,随着滤片放置时间的推移,滤片上液体的含量逐渐减少, $V_{乙醇}:V_{甘油}:V_{酸液}$ 为 4:1:5, 5:1:4 时的液体含量较其他方式稳定,24 h 时基本稳定在 47.0% 左右,其液体含量较其他配比高出将近 1%,在保证滤片不太湿的同时,水分含量越高

表 2 不同比例制备的滤片
在不同平衡时间内的滤片中液体含量 %

序号	处理液配制比例 $V_{乙醇}:V_{甘油}:V_{酸液}$	不同平衡时间/h					
		1	2	3	4	5	24
1	8:1:1	76.5	58.9	48.6	44.4	43.9	46.5
2	7:1:2	79.9	69.6	62.5	53.3	44.9	46.6
3	6:1:3	80.1	72.3	64.3	55.2	45.8	46.6
4	5:1:4	80.7	74.4	67.7	58.5	47.6	47.5
5	4:1:5	81.8	77.1	71.8	64.5	53.3	47.5
6	3:1:6	83.0	79.6	76.0	70.5	60.4	47.0
7	2:1:7	83.9	81.3	78.5	83.8	66.2	42.3
8	1:1:8	84.4	82.1	79.1	74.4	66.0	43.6

越有利于氨的吸收,所以初步选择这两种比例进行后续氨捕集量实验.

用 0.01 mol/L 的盐酸溶液,按照上述两种配制比例处理滤片后,恒温恒湿环境中放置 2 h 后,进行抽吸容量和氨捕集量试验,试验结果见表 3 和表 4.

表 3 两种配制比例处理滤片放置
不同时间后抽吸容量 mL

滤片放置时间/h	标准方法	处理液配制比例	
		$V_{乙醇}:V_{甘油}:V_{酸液}$	
		4:1:5	5:1:4
2	35.0	35.0	35.0
3	34.7	35.0	34.9
5	34.7	35.0	34.8
7	35.0	35.3	35.3

表 4 0.01 mol/L 的盐酸溶液配制的滤片处理液处理
滤片后的氨捕集量试验结果 $\mu\text{g}\cdot\text{支}^{-1}$

方法	氨含量	粒相中 氨含量	气相中 氨含量
标准方法	12.44	12.06	0.38
4:1:5	12.76	11.70	1.06
5:1:4	12.19	11.43	0.76

由表 3 可知,两种滤片配制方式,在 2 h 后抽吸时,吸烟机的抽吸容量均在 (35.0 ± 0.3) mL 范围内,符合 GB/T 16450—2004 吸烟机标准抽吸条件要求.

由表 4 结果可知,4:1:5 比例的氨捕集量最高(12.76 $\mu\text{g}/\text{支}$),则以 4:1:5 配比处理滤片处理液来进行后续试验.

2.1.4 处理后滤片的酸性 分别以 0.01 mol/L, 0.05 mol/L, 0.10 mol/L, 0.20 mol/L 浓度的盐酸溶液,按照上述 $V_{乙醇}:V_{甘油}:V_{酸液}=4:1:5$ 的配制方式处理滤片,随时间的推移,测定其滤片的 pH 值

(将滤片放入 50 mL 锥形瓶中,加入 25 mL 去离子水放置 10 min 后,用 pH 计测定). 试验结果见表 5.

表 5 不同时间不同浓度盐酸处理滤片 pH 值的变化

时间/h	0.01 mol/L	0.05 mol/L	0.10 mol/L	0.20 mol/L
0	6.7	5.7	4.7	4.2
2	7.3	6.4	4.9	4.4
3	7.2	6.7	4.9	4.3
5	7.0	7.0	5.0	4.2
20	7.8	7.9	6.1	4.2
24	7.7	7.7	6.3	4.4
27	7.4	7.6	6.4	4.3
44	8.1	8.1	7.7	4.4
48	8.1	8.4	7.4	4.2

由表 5 可以看出,4 种浓度的盐酸溶液处理的滤片(除 0.20 mol/L 外)的 pH 值大多随时间逐渐增大,酸性呈减弱趋势,而 0.20 mol/L 的 pH 值基本稳定在 4.3 左右,0.20 mol/L 盐酸溶液处理的滤片酸性最强且稳定,其捕集氨的能力是最强、最稳定的.

2.1.5 酸液浓度的确定和方法捕集效率试验 分别以 0.01 mol/L, 0.05 mol/L, 0.10 mol/L, 0.20 mol/L 浓度的盐酸溶液,按照上述 $V_{乙醇} : V_{甘油} : V_{酸液} = 4 : 1 : 5$ 的配制方式处理滤片,对捕集方法进行氨捕集量的试验和氨吸收效率试验.

在常规捕集器内装上处理好的滤片,可在其后再加装一张普通滤片,以防止液体进入抽取通道然后在其后串联上吸收瓶(内装 0.01 mol/L 盐酸吸收液),测试方法的捕集效率,结果见表 6.

从表 6 可以看出:0.10 mol/L, 0.20 mol/L 浓度的盐酸的氨含量较大,吸收效率较高,分别为 98%, 99%. 结合表 5, 后者滤片的 pH 值均稳定在 4.3 左右,可判定以该浓度的盐酸溶液配制的滤片处理液处理后的滤片的捕集氨的能力稳定. 由此可确定用 0.20 mol/L 浓度的盐酸来处理吸收滤片的溶液.

2.2 方法评价

2.2.1 空白试验 按照 1.2 操作制备空白样品,抽

表 6 不同浓度盐酸溶液对全滤片法的氨捕集量及捕集效率

盐酸浓度 (mol · L ⁻¹)	氨含量 (ug · 支 ⁻¹)	吸收瓶氨量 (ug · 支 ⁻¹)	氨总量合计 (ug · 支 ⁻¹)	滤片吸收气 相氨的效率/%
0.01	12.03	0.58	12.61	95
0.05	12.17	0.56	12.73	96
0.10	12.35	0.27	12.62	98
0.20	12.61	0.07	12.68	99

吸时卷烟不点燃. 平行测定 3 次,结果未检出氨离子.

2.2.2 比对试验 为了评价剑桥滤片法的捕集效果,将其与 YC/T 377—2010 方法进行比对,测定结果见表 7.

捕集方法	表 7 捕集方法氨的测定值			μg/支
	氨粒相部分 平均值	氨气相部分 平均值	氨总量 平均值	
标准方法	11.78	0.24	12.02	0.13
剑桥滤片法	—	—	12.10	

注:由于剑桥滤片法实现了主流烟气中粒相和气相中氨的同时捕集,所以表中没有粒相和气相部分氨含量的数值.

由表 7 可知,剑桥滤片法与标准方法的相对标准偏差 < 1%,说明其与标准方法的一致性较好.

2.2.3 精密度的 为测试本捕集方法的日内重复性和日间重现性,用同一卷烟按照 1.2 的步骤操作,每日测试 5 轮,分 5 d 测定,求日内和日间的平均值、标准偏差、相对标准偏差表征. 试验数据见表 8.

剑桥滤片法的日内重复性的相对标准偏差 < 3%,日间重复性的相对标准偏差 < 2%,具有良好的重复性和重现性,数据精密性良好.

2.2.4 加标回收率 剑桥滤片法回收率试验采用基质加标法,将标样加在萃取液中:分别配置 0.01 mol/L HCl(未加标)作为空白萃取液,0.1 μg/mL NH₄⁺ 和 0.01 mol/L HCl, 0.5 μg/mL NH₄⁺ 和 0.01 mol/L HCl, 1.0 μg/mL NH₄⁺ 和 0.01 mol/L HCl 溶液作为加标萃取液,完全按照捕集方法操作,测得空白、低、中、高 4 个加标水平下的氨含量. 每个水平平行测定 3 个样品,取平均值进行加标回收率的计算,测试结果见表 9. 回收率的计算公式如下:

$$\text{回收率} = (\text{加标测定平均值} - \text{未加标测定平均值}) / \text{加标量} \times 100\%$$

从表 9 可以看出,剑桥滤片法的回收率在 93% ~ 97%,说明方法的准确性较高.

2.3 样品普查

采用 YC/T 377—2010 行业标准与改进后的剑桥滤片法分别对 32 种市售的主要卷烟品牌的主流烟气中氨含量进行测定,结果见表 10.

从测试结果可看出,剑桥滤片法与 YC/T 377—2010 的相对偏差 < 4.38%,两种方法测定结果一致.

3 结论

本文对现行标准 YC/T377—2010 中氨的捕集

表 8 精密度测定结果

实验次数						μg/支		
	第一天	第二天	第三天	第四天	第五天	日间平均值	日间标偏	日间相对标偏/%
1	12.93	12.41	12.12	12.56	12.31	12.47	0.30	2.44
2	12.35	12.25	12.89	12.13	12.38	12.40	0.29	2.32
3	12.76	12.14	12.47	12.61	12.47	12.49	0.23	1.82
4	12.37	12.83	12.59	12.75	12.91	12.69	0.21	1.71
5	12.61	12.57	12.74	12.49	12.30	12.54	0.16	1.30
平均值	12.60	12.44	12.56	12.51	12.47	12.52	0.24	1.92
日内标准偏差	0.250	0.272	0.293	0.232	0.253	—	—	—
日内相对标准偏差/%	1.98	2.19	2.33	1.85	2.03	—	—	—
总平均值						12.52		
日间平均标偏						0.24		
日间平均相对标准偏差/%						1.92		

表 9 各加标水平的氨含量及

样品序号	加标回收率				μg/mL
	未加标	0.1	0.5	1.0	
1 [#]	0.421 8	0.517 3	0.899 4	1.307 2	
2 [#]	0.431 2	0.496 2	0.901 5	1.372 4	
3 [#]	0.401 6	0.521 9	0.904 7	1.394 6	
平均值	0.418 2	0.511 8	0.901 9	1.358 1	
回收率/%	—	93.6	96.7	93.9	

表 10 卷烟氨含量检测结果 μg/支

序号	YC/T 377—2010	剑桥滤片法	相对标准偏差/%
1	7.54	7.62	1.06
2	7.14	7.06	-1.13
3	8.77	8.82	0.57
4	6.37	6.41	0.63
5	8.53	8.34	-2.25
6	7.16	7.02	-1.97
7	8.44	8.69	2.92
8	8.40	8.67	3.16
9	8.07	8.16	1.11
10	7.14	7.36	3.03
11	8.68	8.82	1.60
12	6.46	6.59	1.99
13	7.85	7.83	-0.26
14	4.59	4.68	1.94
15	4.49	4.52	0.67
16	4.64	4.73	1.92
17	5.45	5.66	3.78
18	7.04	7.05	0.14
19	9.87	9.72	-1.53
20	6.50	6.57	1.07
21	6.57	6.45	-1.84
22	5.31	5.28	-0.57
23	8.60	8.75	1.73
24	5.62	5.84	3.84
25	7.75	7.6	-1.95
26	10.01	10.25	2.37
27	7.00	7.28	3.92
28	6.03	6.30	4.38
29	5.56	5.80	4.23
30	8.25	8.45	2.40
31	6.18	6.36	2.87
32	12.61	12.75	1.10

方法进行了改进,提出了剑桥滤片收集卷烟主流烟气中氨的方法.得到如下结论.

1)将试剂乙醇、甘油和 0.02 mol/L 盐酸溶液按照 5 : 1 : 4 的体积比混合均匀配制成滤片吸收液;用装有经滤片处理液处理后的剑桥滤片的捕集器,在常规的卷烟抽吸中,实现卷烟主流烟气中氨的捕集.结果表明:剑桥滤片法的日内重复性的相对标准偏差 < 2.33%, 日间重复性的相对标准偏差 < 1.92%, 数据精密度良好;加标回收率 93% ~ 97%, 故方法准确性较高;与 YC/T 377—2010 方法比对结果的相对标准偏差 < 4.38%, 二者结果一致.

2)该法单批样品捕集程序用时 10 min, 较 YC/T 377—2010 方法操作简便,工作效率提高 4 ~ 5 倍.

参考文献:

- [1] Hoffmann D, Hoffmann I. Chemistry and toxicology[J]. Smoking and Tobacco Control Monograph, 1998 (2):4297.
- [2] 谢剑平,刘惠民,朱茂祥,等. 卷烟烟气危害性指数研究[J]. 烟草科技,2009(2):6.
- [3] Collins P F, Lawrence W W, Williams J F. An automated procedure for the determination of ammonia in tobacco [J]. Beitrge zur Tabakforschung, 1972(8):166.

- [4] Howell J H, Boltz D F. Indirect spectrophotometric determination of ammonia [J]. *Analytical Chemistry*, 1964, 36 (9): 1798.
- [5] Caballo-López A, Luque de Castro M D. Continuous ultrasound-assisted extraction coupled to flow injection pervaporation, derivatization, and spectrophotometric detection for the determination of ammonia in cigarettes [J]. *Anal Chem*, 2006, 78: 2296.
- [6] Weatherburn M W. Phenol-hypochlorite reaction for determination of ammonia [J]. *Anal Chem*, 1967, 39 (8): 970.
- [7] Sloan C H, Morie G P. Determination of ammonia in tobacco and tobacco smoke with an ammonia electrode [J]. *Anal Chem Acta*, 1974, 69(1): 243.
- [8] YC/T 377—2010, 卷烟·主流烟气中氨的测定·离子

色谱法[S].

- [9] 马雁军, 易小丽, 李娜, 等. 改进的离子色谱法用于卷烟主流烟气中氨的测定[J]. *中国烟草学报*, 2012, 18 (4): 1.
- [10] 王颖, 张威, 胡清源, 等. 卷烟主流烟气中氨的测定方法的改进及不同抽吸模式下氨释放量的比较[J]. *烟草科技*, 2012(7): 51.
- [11] 施文庄, 马青, 曾静. 离子色谱法测定主流烟气中氨的方法改进[J]. *烟草科技*, 2012(10): 41.
- [12] 李静, 施超欧, 应叶, 等. 离子色谱法测定博物馆室内空气氨的含量[J]. *理化检验·化学分册*, 2010, 46: 28.
- [13] 马莉, 马雁军, 王建平, 等. 连续流动法测定卷烟主流烟气中氢氰酸方法的改进[C]//上海市烟草专卖局2009年度获奖论文集(工程技术类), 2009: 3-19.

(上接第57页)

- [2] 孙霞, 孙文强. 造纸法烟草薄片的研究现状及应用展望[J]. *华东纸业*, 2010, 41(4): 34.
- [3] 闫克玉. 卷烟烟气化学[M]. 郑州: 郑州大学出版社, 2002.
- [4] Baker R R, Coburn S, Liu C. The pyrolytic formation of formaldehyde from sugars and tobacco [J]. *J Anal Appl Pyrol*, 2006, 77: 12.
- [5] Baker R R, Coburn S, Liu C, et al. Pyrolysis of saccharide tobacco ingredients: a TGA-FTIR investigation [J]. *J Anal Appl Pyrol*, 2005, 74: 171.
- [6] Baker R R, Coburn S, Liu C. The pyrolytic of tobacco ingredients [J]. *J Anal Appl Pyrol*, 2006, 77: 12.
- [7] 张优茂, 李旭华, 黄翼飞, 等. 卷烟燃烧峰值温度对主流烟气CO释放量的影响[J]. *中国造纸*, 2011, 30 (9): 39.
- [8] 宋振兴, 李元实, 乔跃辉, 等. 降低卷烟主流烟气中CO的研究进展[J]. *郑州轻工业学院学报: 自然科学版*,

2011, 26(6): 41.

- [9] 邱晔, 王建, 卢伟. 国内外造纸法烟草薄片的烟气主要有害物释放量研究及其烟气危害性评估[J]. *现代科学仪器*, 2010(3): 85.
- [10] 邱晔, 卢伟, 王建, 等. 造纸法烟草薄片对卷烟CO释放量影响研究[J]. *云南大学学报*, 2010, 32(S1): 130.
- [11] 邱晔, 孔宁川, 卢伟, 等. 降低造纸法再造烟叶CO释放量的方法: CN102018273A [P]. 2011-04-20.
- [12] 殷艳飞, 王浩雅, 向海英, 等. 造纸法再造烟叶对卷烟CO释放量影响的研究进展[J]. *中国造纸学报*, 2013 (2): 56.
- [13] 李成刚, 王爱霞, 王红霞. 碳酸钙加入量对造纸法再造烟叶物理质量的影响[J]. *生物技术世界*, 2012 (5): 39.
- [14] 贺磊, 吴立群, 刘攀, 等. 造纸法再造烟叶表面涂布碳酸钙工艺[J]. *烟草科技*, 2013(12): 5.
- [15] 曾健, 陈克复, 谢剑平, 等. 碳酸钙对造纸法再造烟叶片基的影响[J]. *烟草科技*, 2013(10): 5.

基于 DSM 的融合服务类产品 结构建模方法研究

肖艳秋, 李启, 李浩

(郑州轻工业学院 机电工程学院, 河南 郑州 450002)

摘要:针对产品结构中如何合理表达物理产品与服务模块之间的关系,根据产品中融合服务的定义,基于柔性产品平台将产品结构中元素划分为基本元素和柔性元素(其中柔性元素又包含选择性元素、选配性元素和个性化元素3部分),提出模糊一致判断矩阵的方法,得到各元素间依赖关系的设计结构矩阵 DSM,构建了融合服务类产品结构模型.以纯电动汽车结构模型构建为例,验证了此方法的合理性与实用性.

关键词:融合服务;产品结构建模;模块化设计;柔性产品平台;设计结构矩阵

中图分类号:TP241 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2015.5/6.013

Research on fusion service of product structure modeling method based on DSM

XIAO Yan-qiu, LI Qi, LI Hao

(College of Mechanical and Electronic Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: In order to solve the problem of expressing the relationship between the physical product and service module in the service oriented manufacturing product structure, according to the definition of integration service of mechanical products, based on the flexible product platform, the elements in the product structure were divided into basic elements and flexible elements, the flexible element also contains 3 parts, including the elements of the elements, the optional elements and the individual elements, the fuzzy consistent judgment matrix method was put forward. Got design structure matrix DSM of the dependencies between each element. The structure model of integration service product was built. The method was proved scientific and practical in an instance of product structure module of electric vehicle.

Key words: fusion service; product structure modeling; modular design; flexible product platform; design structure matrix

0 引言

随着顾客需求从单纯物理产品转型为物理产品与服务的集成,以及制造业和服务业细粒度的结

合,由产品、服务及其支持网络紧密结合形成的产品服务系统 PSS (product service systems) 越来越受到关注. M. Goedkoop 等^[1]首先把 PSS 定义为共同满足用户的需求,是产品和服务市场化的组合; L. F.

收稿日期:2014-12-31

基金项目:国家自然科学基金项目(51205372)

作者简介:肖艳秋(1980—),男,河南省开封市人,郑州轻工业学院副教授,博士,主要研究方向为数字化设计与制造.

Almeida 等^[2]把 PSS 分为了面向产品的 PSS、面向使用的 PSS 和面向结果的 PSS 3 种类型;董明等^[3]针对 PSS 中整体产品的快速准确配置,提出了一种基于本体的模块化建模和配置方式.上述研究对 PSS 总体框架进行了阐述和解析,对于模块化产品服务系统建模涉及得不多.

在产品族结构建模方面,H. M. H. Hegge 等^[4]提出了应用 GBOM(general bill of material)来构建产品族结构模型以解决 MBOM(manufacture BOM)中正交假设不成立的问题;J. W. M. Bertrand 等^[5]认为,GBOM 在产品定制过程中对 BOM 的有效性检查功能较弱,因此提出了分层虚拟 BOM(hierarchical pseudoitem BOM,HPOM)的模型;樊蓓蓓等^[6]把复杂网络理论应用到产品族结构建模中,构建了产品族结构的零部件网络模型;李妮娅等^[7]结合基于结构的方法和基于规则的方法,提出了广义产品结构的配置模型.以上诸方法均准确表达了产品零部件间约束关联关系和模型系统,实现了面向产品全生命周期的管理.

随着产品服务在产品设计中所占比重的增大,亟需构建融合服务的产品结构模型的模块化设计方法.设计结构矩阵 DSM(design structure matrix)是一种基于信息过程的建模方法,能够很好地表达产品结构建模过程信息依赖关系.徐路宁等^[8]利用 DSM 的初始化和重构方法解决多领域协同设计中的耦合问题;陈庭贵等^[9]运用 DSM 中的划分、联合运算将任务划分成不同的层次.

本文拟基于以上 DSM 研究的优点来实现对融合服务类产品模型的构建,并通过对产品结构模型构建分析实现客户对产品制造过程的干预和反馈,从而达到快速配置的目的.

1 产品与服务的融合

1.1 服务的内涵

广义的服务贯穿于产品的全生命周期中,本文主要涉及的是生产制造和使用过程中的服务,即把生产制造过程中的服务作为一种产品来考虑,采用模块化技术实现快速配置和个性化需求;在产品设计的过程中对客户的需求进行共性分析,然后将它们模块化,通过对不同服务模块的组合促进模块标准化并降低生产成本,同时满足客户的个性化需求,在此前提下,保证产品设计、制造和服务的总体效率最优.

随着物理产品的制造并推向市场,服务就应运

而生,服务(S)的产生与客户需求(D)、时间(T)和产品功能 P_i 等因素的关系如下:

$$S = f(D, T, P_i, \dots) \quad (1)$$

服务的对象可以是整个产品本身,也可以是产品中的 1 个或多个部件、零件.顾客需求在产品的各个阶段对服务的要求也是不断变化的,在使用阶段所注重的是产品的功能服务,在维护阶段所需求的是产品的快速维修服务.这里的时间体现的是企业、顾客及产品功能随着时间的推移所产生的服务内容变化.产品功能在全生命周期的各个阶段也有着不一样的体现,相应服务也是不断变更的.

1.2 基于柔性产品平台的产品与服务的融合

柔性产品平台可表示为一个由公共元素和柔性元素组成的系统,在不改变公共元素的情况下,通过添加特有元素,动态调节柔性元素的值,得到一系列产品变型和产品族^[10].R. Wise 等^[11]把服务划分为 4 部分:与物理产品紧密结合来发挥特定功能的嵌入式服务;伴随制造产品提供的、更方便顾客购买产品的伴随性服务;为满足特定顾客需求而对产品和服务打包成整体的一体化解决方案;除去产品基本功能以外的附加功能的产品功能拓展服务.

根据上述柔性产品平台的定义和服务的分类将产品结构包含的元素划分为基本元素和柔性元素.

基本元素:某个产品族中所共享的元素的集合,除了物理产品部件零件外还包括与其耦合度高的相关服务,这些服务不是客户所要求的,而是制造企业或者服务商根据产品的功能或者性能是否实现能完美来进行匹配的元素,可保障产品的基本功能.例如汽车质保、汽车日常养护等.

柔性元素由以下 3 部分组成.

1) 选择性元素:指为适应产品族内每个产品的不同变型而需要的元素.这些元素显然也是必须要匹配物理或服务功能的,无此元素时客户只能选择其类型,不能选择其有无,而在加入这种服务后可以为客户提供更多此产品的信息及更好的体验.这些元素的尺寸或大小是客户可以进行选择的.

2) 选配性元素:指可由用户自行选择的零部件或服务.选配性元素一般可分为必选可选择元素和选装辅助元素两类:必选可选择元素指的是其有无直接影响产品的功能,但实现相同功能可以在多种结构中进行选择的元素,用户可以在多种选项中进行选配;

选装辅助元素指的是该结构的有无对产品的基本功能没有影响,但如果有此结构将会提高产品的功能.比如汽车中的产品功能拓展服务,包括GPS定位服务、汽车导航服务等.对选配性元素的种类进行识别在产品配置设计中起着关键性的作用.

3) 个性化元素:指的是可以满足客户某些个性

化需要的元素.个性化元素体现的是在产品基本功能存在的情况下客户对产品式样、功能、外观、品质、包装、设计的改变.例如,客户可以根据自己的喜好对汽车的颜色进行干预,形成自己特有的图案.

综上所述,可以得到产品服务融合模型的基本框架,见图1.

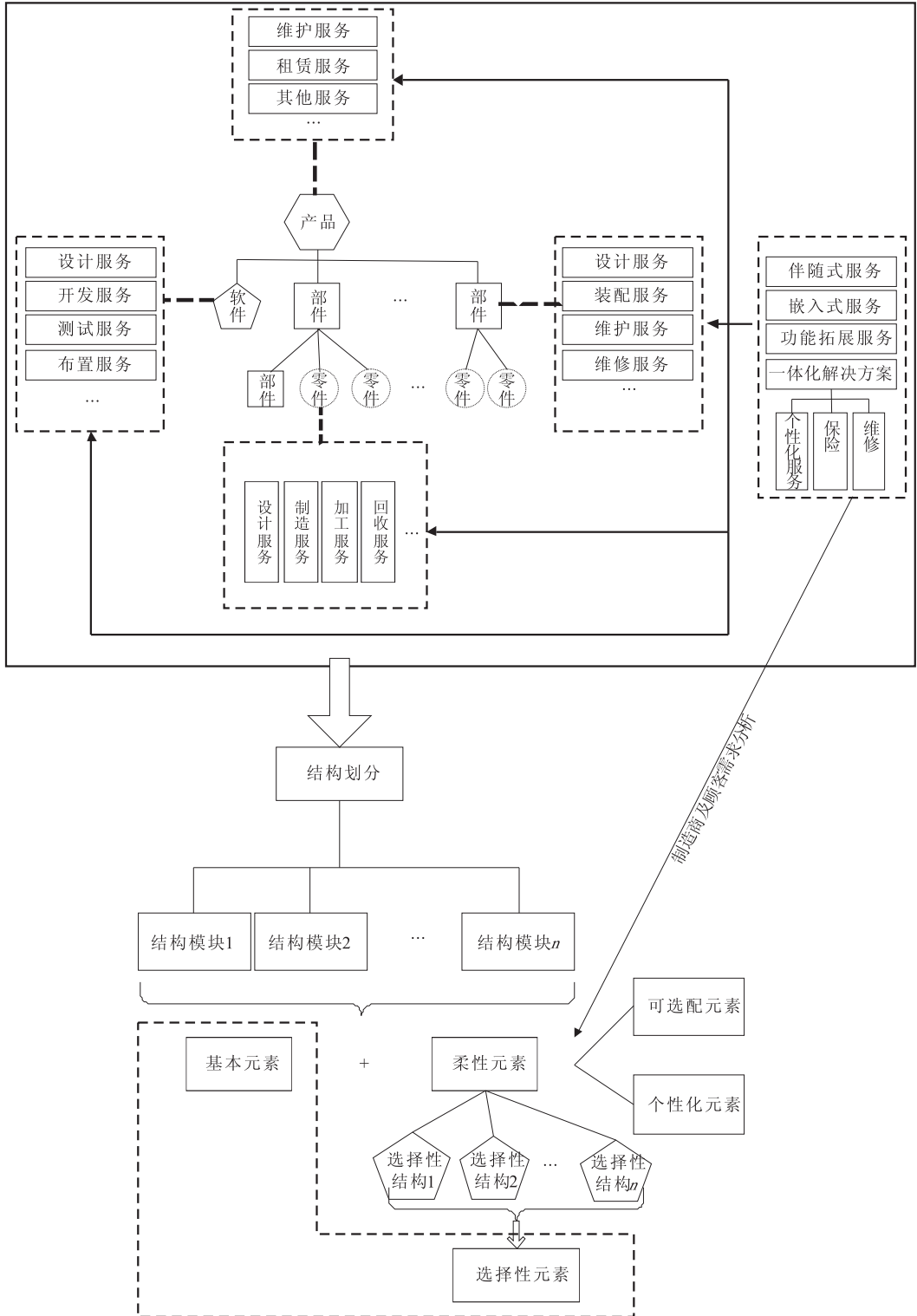


图1 产品服务融合模型的基本框架

2 基于 DSM 的产品结构模型构建方法

2.1 DSM

DSM 能够很好地表达复杂过程中变量间信息的输出与输入之关系,同时在表达元素间信息依赖关系时,也对它们之间的强弱关系进行量化表示.本文主要运用模糊一致判断矩阵的方法来构建 DSM,然后再进行矩阵分解,以实现多层次间元素之关系的表达,具体构建过程如下.

步骤 1 构建模糊设计结构矩阵,用 P 来表示.图 2 所示的是包含 4 个元素的模糊设计结构矩阵,对角元素表示的是模块本身,非对角元素表示的是相应行列元素间的信息依赖关系,“*”表示待定的量化数值.

	P_1	P_2	P_3	P_4
P_1	P_1	*	*	
P_2	*	P_2	*	
P_3		*	P_3	
P_4	*			P_4

图 2 模糊设计结构矩阵 P 示例

步骤 2 提取出行(列)中某一元素,分析其余行(列)元素对提取出元素的敏感性(可变性)两两比较后的权重大小,形成单个元素的可变性、敏感性模糊一致判断矩阵,最后根据公式②③进行权重计算,形成总的某元素可变性、敏感性模糊一致判断矩阵 M, N .

步骤 3 根据公式④形成设计结构矩阵 Q . 矩阵 Q 是矩阵 P 经过权重计算后量化的结果.

公式②③④如下:

$$\omega_i^* = \sqrt{\prod_{j=1}^n c_{ij}}, i, j = 1, 2, 3, \dots, n \quad (2)$$

$$\omega_i = \frac{\omega_i^*}{\sum_{i=1}^n \omega_i^*}, i = 1, 2, 3, \dots, n \quad (3)$$

$$Q = \sqrt{M \times N} \quad (4)$$

2.2 基于 DSM 的产品结构模型

某零部件的建模过程,可以理解为不断生成 1 个或多个实体与原来的实体做布尔运算,从而得到新的模型对象的过程,在对产品进行结构分析时,要对其力学性能结构约束间关系等进行描述.

2.2.1 元素间关系 融合服务类产品建模与传统产品结构建模不同的是:在对物理产品结构建模的同时,也要对服务与物理产品间关系进行阐述,形成有机的整体,而后综合考虑.在产品结构视图中,结构元素的服务关联性体现在装配实体模型中不同模块实体间所具有的内在联系,通过某模块实体的一部分属性可以完整或部分地推导出另一个实体的对应属性,具有关联关系的模块实体互为关联单元.

在结构模型构建的过程中,首先是进行静态模型的构建,利用模糊一致判断矩阵实现对产品结构模型描述.在建模过程中将属性值、尺寸、样式映射到相应的设计参数,通过构建基于参数的 DSM,将每个结构的设计参数引入到关联的量化示意图中,构造设计参数关联矩阵,以确定产品设计中的主要参数.通过对产品进行功能分解,完成从功能向结构的映射,结合功能相关性分析方法,对划分出的产品功能结构进行聚类分析,形成功能模块,最后完成从功能模块到产品结构模块的映射.

2.2.2 融合服务模型构建流程 实现对产品服务的融合及模块划分后,接下来就要解决服务在建模过程中的流转问题.首先将整个过程分为 4 个层次:产品结构层、模块划分层、模糊矩阵元素层和矩阵结构层;然后根据服务划分的粒度大小和配置关系的强弱实现物理模块与服务模块之间关系的合理描述;最后把融合服务后的各个模块映射到模糊矩阵 P 中,见图 3.

结构模型的 DSM 构建过程如图 4 所示,模糊设计结构矩阵 P 中行列元素对应的是划分后的物理或者服务模块,利用模糊一致判断矩阵的方法对各个模块间的关系进行描述,矩阵的阶数与模块划分的粒度有关.具体到某个元素 C ,可以表达的是汽车发动机中某个零件或者部件,也可以是某个功能性服务模块.在准确地对元素 C 进行定义的时候就会对元素 C 实施 DSM 分解,来准确地表达 C 内部各元素间关系,同时其服务模块被认为是绑定元素 C 的,在元素 C 分解矩阵中的量化值是 1.在分解矩阵中体现的是上层元素与其相关的下层元素间的信息传输关系.这样也能够保证在后续演进创新过程中可以实现某个模块的更改及添加,从而实现对整个结构模型影响的极小化.

3 实例分析

本文以纯电动汽车的设计和配置为例构建一

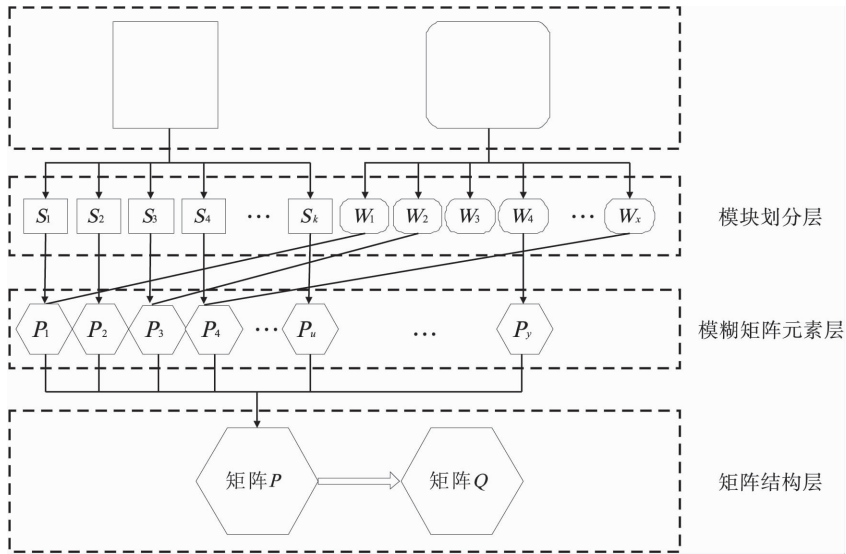


图3 服务信息流转过程示意图

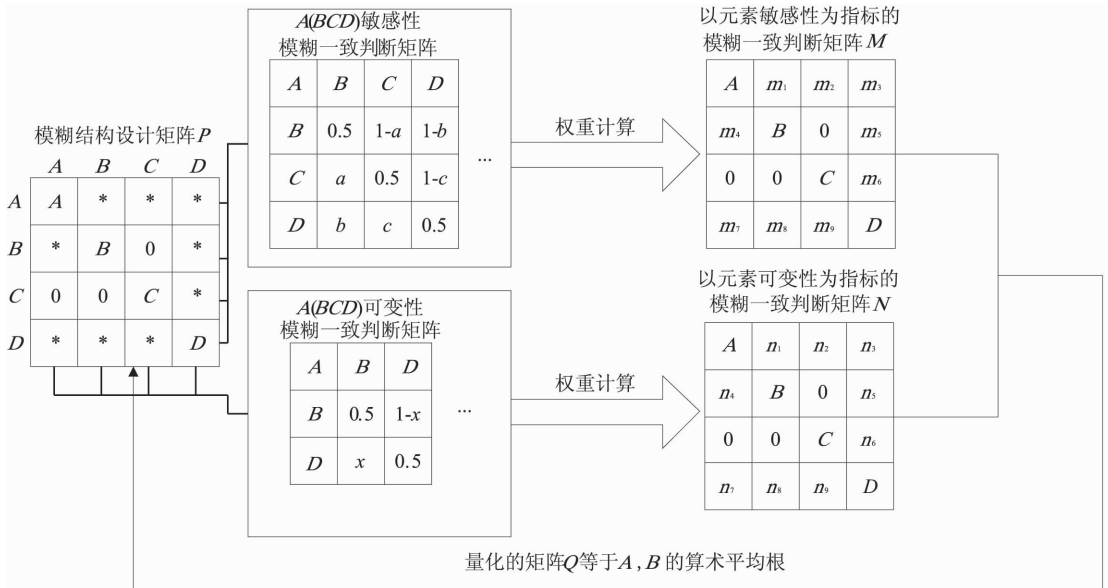


图4 结构模型的 DSM 构建过程示意图

个简单产品结构模型. 电动汽车的基本结构系统分为 3 个子系统: A 主能源子系统、 B 电力驱动子系统、 C 辅助控制子系统. A 由 A_1 电源、 A_2 能量管理系统、 A_3 能量单元构成; B 由 B_1 电控系统、 B_2 功率转换器、 B_3 电机等组成; C 由电动汽车提供 C_1 辅助电源、 C_2 动力转向单元、 C_3 温度控制单元等构成.

纯电动汽车 DSM 构造过程如图 5 所示, 在矩阵分解的过程中, 可以实现对各个分解矩阵中物理和服务模块的添加, 从而实现对整个矩阵的改变, 且对整个矩阵的各个关系的描述不会造成冗余分析, 避免了分块矩阵间的耦合影响. 在对各个模块进行整合的过程中, 能快速实现模块的重构, 从而实现

对产品快速配置设计和创新变型设计.

4 结语

本文根据融合服务的涵义, 基于柔性产品平台将产品结构中的元素划分为基本元素和柔性元素, 其中柔性元素又包含 3 部分: 选择性元素、选配性元素和个性化元素. 基本元素是对产品基本性能的体现, 柔性元素描述的是以客户需求为中心的产品族变型设计和创新演化. 利用模糊判断矩阵和矩阵分解的方法对划分后的元素和模块间的信息流动和依赖关系进行了分析和研究, 利用权重计算实现对各个元素信息的量化表达. 通过

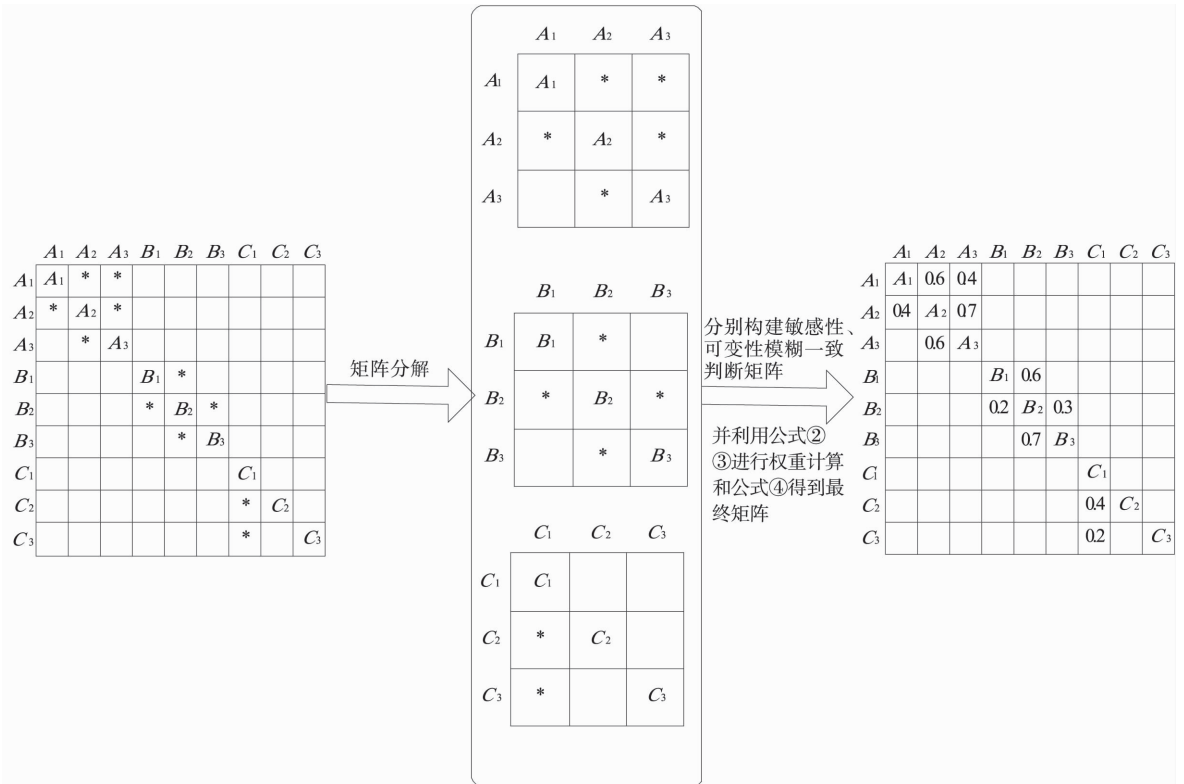


图5 纯电动汽车 DSM 构造过程

对产品结构模型构建分析可以实现客户对产品的设计制造过程的干预和反馈,从而达到快速配置的目的.该方法对产品族模块化技术发展具有重大的意义.

参考文献:

[1] Goedkoop M, Vanhalen C, Teriele H, et al. Product Service Systems, Ecological and Economic Basics [R]. The Netherlands: Dutch Ministries of Environment (VROM) and Economic Affairs (EZ), 1999.

[2] Almeida L F, Miguel P A C, Silva M T A. Literature review of servitization: a preliminary analysis [J]. Journal of Manufacturing Technology Management, 2009, 20 (5):547.

[3] 董明, 苏立悦. 大规模定制下基于本体的产品服务系统配置[J]. 计算机集成制造系统, 2011, 17(3):653.

[4] Hegge H M H, Wortmann J C. Generic bill-of-material: a new product model[J]. International Journal of Production Economic, 1991, 23(1/3):117.

[5] Bertrand J W M, Zuijderwijk M, Hegge H M H. Using hierarchical pseudo bills of material for customer order acceptance and optimal material replenishment in assemble to order manufacturing of non-modular products [J]. International Journal of Production Economics, 2000, 66 (2):171.

[6] 樊蓓蓓, 祁国宁. 基于复杂网络的产品族结构建模与模块分析方法[J]. 机械工程学报, 2007, 43(3):187.

[7] 李妮妮, 张健, 刘大有. 基于广义产品结构的产品配置[J]. 计算机集成制造系统, 2010, 16(1):17.

[8] 徐路宁, 张和明, 张永康. 基于设计结构矩阵的多领域协同设计[J]. 中国机械工程, 2005, 16(12):1035.

[9] 陈庭贵, 琚春华. 基于设计结构矩阵的任务规划新方法[J]. 计算机集成制造系统, 2011, 17(7):1366.

[10] 史康云, 江屏, 闫会强, 等. 基于柔性产品平台的产品族开发[J]. 计算机集成制造系统, 2009, 15 (10):1880.

[11] Wise R, Baumgartner P. Go down stream: the new profit imperative in manufacturing [J]. Harvard Business Review, 1999, 77(5):133.

三维激光扫描技术在石质文物 数值模拟中的应用

史俊莉

(河南工业职业技术学院 城市建设学院, 河南 南阳 473000)

摘要:为了精确模拟石质文物的稳定性,以云冈11号窟为研究对象,利用三维激光扫描仪快速精确获取石窟的表层点云数据,再利用 ANSYS 进行内部网络结构剖分,最后导入 Flac3d 对石窟整体进行数值模拟计算.结果表明:云冈11号窟岩体现阶段总体位移方向向下并向后倾斜,稳定性较好,随时间推移其应力集中逐渐向下部发展;对于底部风化凹槽部位若不采取防护措施,预测100 a以后,洞窟底部会由于应力集中而导致其失稳、破坏.基于此提出了相应的加固措施.

关键词:三维激光扫描仪;三维数值模拟;石质文物;稳定性

中图分类号:K878;K879.22 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2015.5/6.014

Application of three-dimensional laser scanning technology in historic stone's numerical simulation

SHI Jun-li

(Institute of Urban Construction, He'nan Polytechnic Institute, Nanyang 473000, China)

Abstract: In order to accurately simulate the structural stability of the stone relics, with Yungang 11th Grotto as object, it used three-dimensional laser scanner quickly to accurately obtain caves surface array data, and ANSYS to make internal network structure split and finally imported Flac3d on Grotto whole seismic response simulation. The result showed that: the overall direction of displacement of rock caves of Yungang the 11th Grotto was a downward tilt with good stability over time and gradually downward portion with stress concentration. It was predicted that without taking protective measures for the bottom of the recessed portion weathering, the bottom of the cave would lead to instability in 100 years due to stress concentration destruction. Based on this corresponding reinforcement measures were proposed.

Key words: three-dimensional laser scanner; three-dimensional numerical simulation; historic stone; stability

0 引言

云冈石窟位于山西大同,在规模和艺术成就上均是国内较为著名的石窟文化遗产.气候环境、地质条件、人为破坏等因素的长期不良影响,导致云

冈石窟的病害发生率逐年升高,亟待修复和保护.现场调查发现,云冈石窟的病害类型主要分为两类:一类病害发生于文物本体表面,如起甲、脱落、裂隙、酥碱等,主要是环境风化作用所导致;另一类病害指文物赋存岩体的工程地质稳定性问题,这类

收稿日期:2015-01-20

基金项目:河南省科技厅青年科学基金项目(61403351)

作者简介:史俊莉(1984—),女,河南省南阳市人,河南工业职业技术学院助教,硕士,主要研究方向为GNSS理论.

病害一旦发生,对文物具有巨大的破坏作用,将造成不可挽回的损失。目前对于石质文物的保护和监测主要通过测绘手段来进行,如曾群华等^[1]将GIS技术应用于三峡库区文物保护监控中,建立了该区域的文物保护信息系统;王莫^[2]利用三维激光扫描技术,将故宫主要建筑群的三维信息点云数据进行收集处理后,生成数字化的古建筑模型资料,为故宫保护工程提供了详实的基础数据;齐文娟^[3]利用三维激光扫描仪,建立了栢灵寺内部石刻雕像的信息库;管斌^[4]系统地总结了测绘手段在古建筑保护中的应用,并指出现阶段测绘技术逐渐从模拟信号到数字信号的转变是一大趋势;黄飒^[5]系统研究了各类古建筑测绘过程中的点云数据、误差剔除、信息提取的处理方法,为古建筑模型的建立提供了参考;张序等^[6-7]运用手持式激光扫描仪探究了其在文物测量方面的技术方法,取得了满意效果。总之,近年来测绘手段在建筑工程、地质矿产、可视化方面的应用研究已有长足发展^[8-11],目前测绘手段在文物保护中的应用主要局限于文物本体信息的留存和变形监测,所采集的数据信息挖掘深度不够。本文将在前人研究的基础上,以云冈石窟为研究对象,利用采集到的三维激光扫描数据建立石窟岩体的三维模型,然后借助数值模拟软件 Flac3d 分析和预测其结构稳定性,并提出有针对性的加固措施,以为石窟的保护提供有效的技术支持。

1 三维激光扫描测绘方案

云冈石窟第11窟位于云冈石窟群的西部,属于五华洞,在五华洞I区第11—13窟的崖顶为古代用砌石形成的一道挡墙。该砌石挡墙目前风化十分严重,墙体破碎,经常出现坍塌和掉块,本次测绘主要集中在这一区域。

1.1 测绘原理

测试所用仪器为Rigel公司所产型号为VZ1000的三维激光扫描仪。该仪器扫描距离长达1.5 km,采集数据效率较高,主要由硬件部分和软件部分组成:硬件部分包括激光发射器、接收器、微处理器和机械传动装置;软件部分主要是控制软件Riscan Pro和数据处理软件。

三维激光扫描仪类似于地质雷达,通过发射微波,用发射时间与反射回来的时间之差来计算被测物体的具体参数,比地质雷达更加精确,能够在测量的同时建立被测物体的三维空间立体坐标,并在

数据处理过程中真实还原被测物体的结构^[12]。在扫描时,以三维激光扫描仪为三维坐标的原点, X, Y 轴为坐标系的水平面方向, Z 轴为垂直方向。采用脉冲式激光发射方式进行坐标点采样,以获得点云数据。这一工作是把实物模型转换为三维模型的基础性工作,数据点直接决定后期建立模型的还原准确度^[13],见图1。

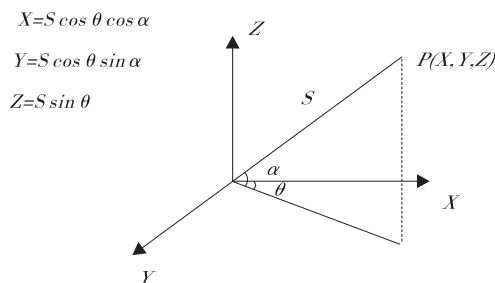


图1 三维扫描仪激光点坐标

1.2 扫描仪设置

扫描仪设置在云冈11号窟前约10 m处。将扫描仪固定在三脚架上,然后调节三脚架水平和高低,使底座上面的气泡居中,以保证仪器在工作过程中的稳定性。在扫描过程中需要考虑如下因素。

1) 扫描仪所处的工作环境。由于三维激光扫描仪对于数据非常敏感,在扫描仪工作过程中必须保证仪器与石窟之间没有车辆、游客的干扰,并且选择晴朗的、空气质量较好的天气进行。另外,扫描仪必须设置在平坦、稳定的地面上,在某一范围的扫描过程中不可随意移动三维激光扫描仪。

2) 扫描仪的扫描范围。三维激光扫描仪实际扫描范围应比理论扫描范围要低10%~30%,这样才能既保证工作进度又保证数据完整性;同时,在相邻两个扫描段的点云数据重复率应保持在15%左右。云冈石窟呈线状分布,测站间距根据石窟高度和仪器入射角度来确定^[14]。

3) 定位靶标的位置。定位靶标的主要作用在于后期模型拼接,测绘进行前在每个区段两端设定靶标点位。需要注意的是:若有3处靶标,靶标不能同时放在同一条线上;若超过3处靶标,则需放置在不同平面上。

1.3 三维模型的生成

数据收集主要由控制软件Riscan Pro来控制,根据石窟当时所处的环境,需要在软件上设定温湿度和气压等环境条件,以保证仪器工作的稳定性。

将采集到的点云数据进行处理即可得到云冈

11号窟三维模型. 本文采用的算法流程主要分为人工预处理阶段、生成TXT点云数据和Matlab自处理阶段. 人工预处理主要分为3个阶段: 将收集到的点云数据进行拼接; 进行分区段分割; 去除重复部分和明显噪声(环境干扰项). 之后生成TXT格式的点云数据. 最后进行Matlab处理: 先提取石窟主轴线; 后进行坐标变换、降噪、拟合, 从而得到三维模型. 具体模型生成方式见图2.

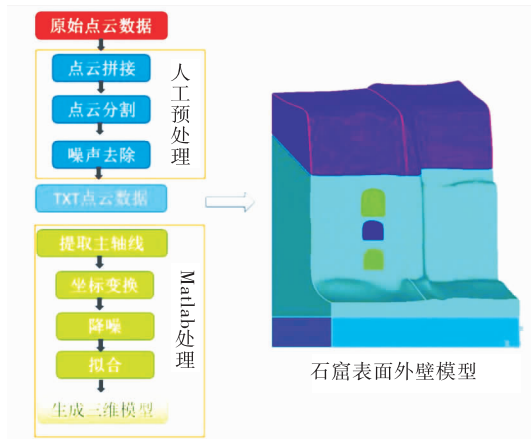


图2 基于点云数据的石窟表面模型生成方式

1.4 内部网格生成

在地质原型基础上进行概化处理是三维有限元分析的前提, 在该前提下得出的三维模型才有实用性. 为了使模型不会因为计算范围和网格离散化等问题而与现实相差甚远, 建模时必须选取足够的计算范围. 经理论分析和试算得知, 石窟开挖对岩体的应力应变及位移都有明显的影响, 影响范围约为开挖尺寸的2.5~3倍. 超过此范围的部分, 影响很小, 可忽略不计.

在作三维有限元分析时, 模型应尽量与实际情况接近, 因为模型的精准程度直接导致模拟结果的正确与否, 但考虑到云冈11号窟模型太复杂, 模型复杂可能导致计算困难, 故本文在允许的范围内, 对云冈11号窟的模型进行了简化, 见图3.

利用ANSYS对上述模型进行剖分, 得到71 097个单元, 云冈11号窟网格剖分图见图4. 进行模型剖分时, 对重点研究区域云冈11号窟进行了细分, 对云冈11号窟以外的地方稍微粗略些. 模型剖分采用四面体单元, 在ANSYS中剖分完成后, 通过进一步的程序转换, 把在ANSYS中剖分好的三维模型导入到Flac3d中.

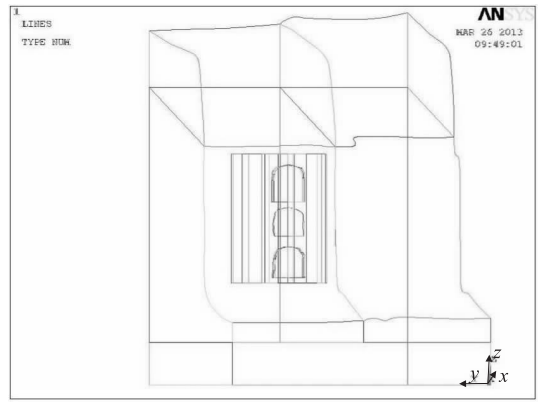


图3 云冈11号窟的三维模型图

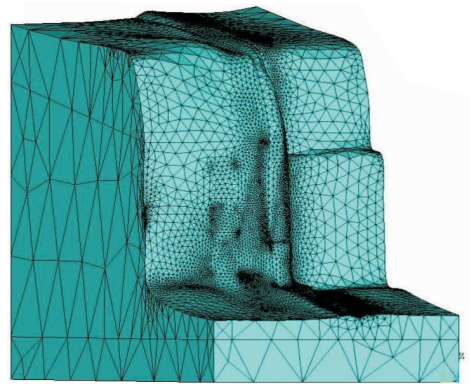


图4 云冈11号窟网格剖分图

2 基于三维模型的数值模拟计算

2.1 边界条件和相关参数设定

本模型设定顶面和底面为自由边界, 两侧面(东西两面)为固定端约束, 模型前面即崖壁面为自由边界, 山体后面为固定端约束, 选择摩尔库伦理论中的空间分布模型对云冈11号窟进行分析与计算.

石窟赋存岩体主要为砂岩, 其矿物组分含量如下: 长石为48%, 石英为50%, 其他矿物合占2%. 由于石质文物不同于一般岩土体, 不宜采用大规模钻探手段, 现场勘察采用美国便携式轻型绍尔钻机在崖顶进行钻探, 共布置8条剖面, 钻孔20个, 孔深1.6~6.5 m. 在现场取样后进行室内单轴抗压试验, 试验结果表明: 新鲜砂岩天然单轴抗压强度39.5~41.5 MPa, 饱和单轴抗压强度30.7~35.8 MPa. 砂岩在强风化后力学强度急剧下降, 其天然单轴抗压强度为32.8 MPa, 饱和单轴抗压强度为18 MPa, 同比天然单轴抗压强度和饱和单轴抗压强度分别衰

减约 17.0% ~ 21.0% 和 41.4% ~ 49.7%, 风化作用极大地破坏了岩体的强度, 其物理力学参数见表 1.

表 1 岩体的物理力学参数

介质类型	变形模量 E/MPa	泊松比 μ	黏聚力 c/MPa	内摩擦角 $\varphi/^\circ$	容重 $\gamma/(\text{kN} \cdot \text{m}^{-3})$	抗压强度 σ/MPa
新鲜岩体	3 494	0.22	1.00	32	24.9	30.0
强风化岩体	3 089	0.29	0.15	27	24.5	19.5

注: 部分参数是空间分布模型所要求的特定参数.

对于空间分布模型参数, 本文主要探讨黏聚力和摩擦角的空间分布, 由于变形模量、泊松比和容重差异不明显, 将其作为常量. 根据现场钻探的岩土样本分析其各项特性指标, 换算成二正态分布函数所表示的抗剪强度、黏聚力和摩擦角, 空间分布模型计算用参数见表 2.

表 2 空间分布模型计算参数

岩体参数	均值	方差	变异系数
抗剪强度/MPa	3.50	0.23	0.2
黏聚力/MPa	0.85	0.15	0.2
摩擦角/ $^\circ$	29	5	0.18
变形模量/MPa	3 224	—	—
泊松比 μ	0.25	—	—
容重/ $(\text{kN} \cdot \text{m}^{-3})$	24.6	—	—

2.2 计算结果

1) 空间位移分布

导入空间分布模型后, 利用 Flac3d 模拟云冈 11 号窟在重应力场的作用下的分布情况如下: 位移的总方向以竖直向下且沿石窟体向前倾斜为主方向, 最大位移发生在山体顶部, 位移量为 1.8 mm, 表明此处变形较大; 总位移量呈从上到下及从后到前呈逐渐减小的规律, 到模型前方底部位移值为 0, 符合自重应力场下的位移分布规律(见图 5).

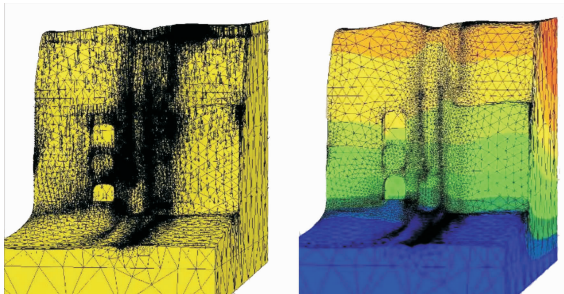


图 5 石窟总体位移分布规律

石窟位移等值线云图如图 6 所示. 从图 6a) 可知, 垂直方向的节点位移以负值为主, 表明整个模型向下沉降, 洞窟受压缩状态, 模型垂直方向位移趋势跟总位移趋势差不多, 位移的最大值发生在山顶后部, 其值为 1.8 mm, 往下垂直位移量逐渐减小. 窟顶处的垂直位移量为 1.6 ~ 1.8 mm, 方向垂直向下, 说明窟顶有向下位移的趋势, 至平台处逐渐降低为 0, 符合重力位移场的分布规律.

由图 6b) 可知, 水平方向位移以正值为主, 少部分区域为负, 说明模型大部分变形呈向石窟后部变形的趋势, 最大位移发生在云冈 11 号窟顶部的泥岩处, 位移值为 0.3 mm, 这表明该处位移量较大, 稳定性较差. 实际调查可知, 该处岩体变形较严重, 模拟与实际相符.

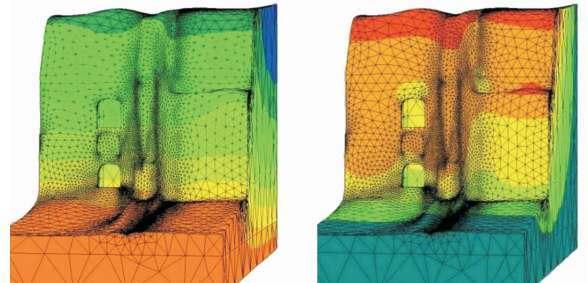


图 6 石窟垂直及水平方向位移等值线云图

图 6 石窟垂直及水平方向位移等值线云图

2) 时间尺度预测

在石窟整体分析评价的基础上, 为了更好更全面地分析模拟结果, 选择了洞窟开挖区域西侧进行切割作为一典型剖面, 强度衰减系数 $k = 0.02$, 预测了云冈 11 号窟随时间应力及位移变化情况.

云冈 11 号窟时间变异应力位移分布图如图 7 所示. 从图 7a) 可知, 在云冈 11 号窟现阶段 ($t = 0$), 剖面总体位移方向向下并向后倾斜, 最大位移发生在山顶处, 最大位移值为 1.6 mm, 位移向下逐渐减少, 至平台处减小为 0. 开挖区域顶板处位移为 1.2 mm, 石窟底部位移为 0.6 mm, 方向均指向后下方. 在 $t = 50$ a (图 7b)) 时, 可见剖面位移呈增大趋势, 最大位移出现在开挖区顶部泥岩周围, 最大值为 0.3 mm, 该处位移较大, 属于危险区域. 位移逐渐向下向后迁移, 石窟山脚处位移依然为 0, 稳定性较好. 当 $t = 100$ a (图 7c)) 时, 山顶基本无位移变化, 而石窟山脚位移约为 1.3 mm, 石窟在重力作用下向下运动, 从山顶到平台逐渐减小, 分布较规律.

其中最大沉降发生在山脚处,其值为 17.7 mm,窟内顶板处沉降量为 14 mm,山脚可能发生部分失稳破坏.从现场调查情况来看,云冈 11 号窟坡脚处砂岩受风化剥蚀以及人为影响较严重,存在不同程度的风化凹槽,若不采取防护措施,100 a 以后石窟势必会遭受破坏.

3) 应力场分布

对于应力分布随时间变化情况,见图 7d)~图 7f),在 $t=0$ 时,石窟山顶山脚基本无应力集中现象,随时间推移在山顶和坡脚应力逐渐集中.可以预测 100 a 后,应力由洞窟所在山体向下逐渐增大,在洞窟顶板和前壁洞口处有应力集中现象,从现场调查也能发现这些区域确实发生了多处掉块,模拟结果与现场调查相符.

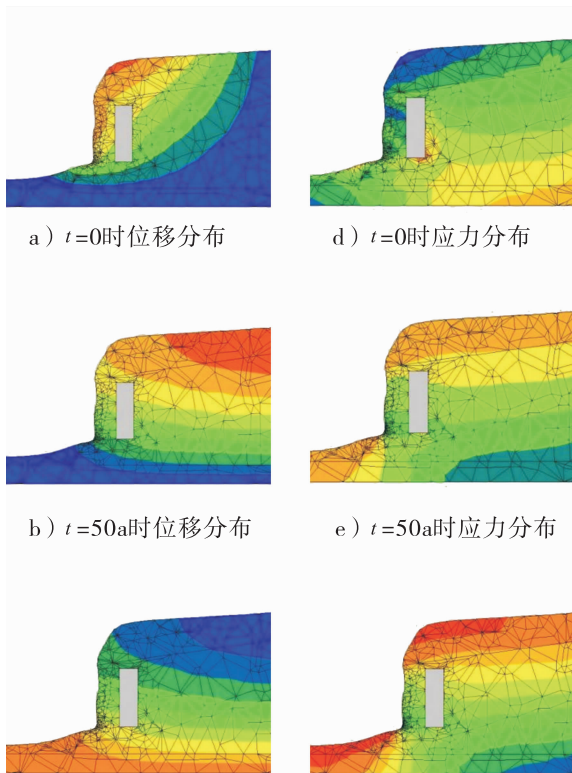


图 7 云冈 11 号窟时间变异应力位移分布图

4) 整体稳定性分析

基于强度折减法理论,用 Fish 语言自编程序,以不平衡力发展是否收敛做为破坏判断依据,分析整体稳定性.为提高计算效率,取折减系数在 1.0~2.5 之间进行试算,当折减系数 $R=1.4$, $t=0$ 时,模型开始发生破坏,如图 8 所示,此时塑性区并没有贯通.当 $t=100$ a, $R=1.4$ 时,模型已发生

大面积破坏且由模型纵剖面图可知此时塑性区已贯通,见图 9.

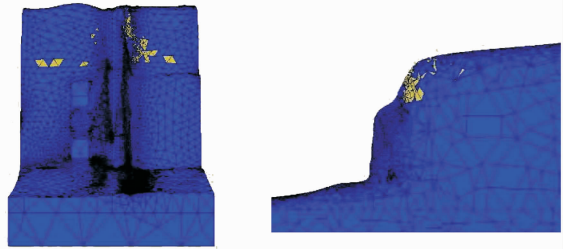


图 8 $t=0$ 时模型破坏塑性分布图及剖面图

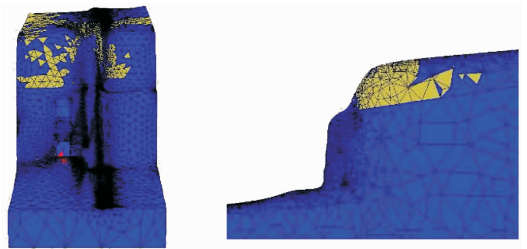


图 9 $t=100$ a 时模型破坏塑性分布图及剖面图

图 9 中红色单元表示张拉破坏,黄色单元表示剪切破坏,蓝色单元表示未破坏.模型首先会在窟顶部泥岩及下部洞口处发生破坏,破坏类型为:底部洞口处发生剪切破坏,顶部泥岩处发生张拉破坏.从图 9 中可看出剪切区较大,表明在临界状态时石窟的破坏主要为剪切破坏.

对于石质文物岩体的容许安全系数,目前尚无明确规定.参照以上建议取值,考虑到云冈石窟属于重要保护文物,防治工程等级为一级,故选择其危岩防治安全系数为 1.40~1.60.根据模拟计算结果,目前云冈 11 号窟整体处于稳定状态.

3 保护和防治措施建议

石窟下部风化凹槽的发展将直接导致其上堆积体的破坏,为了防止堆积体的整体破坏,顶部松散体应进行整理以减少厚度,降低荷载.在此同时,应在上部设置防渗层和排水沟,以减少地表水入渗.

古代人工雕刻体已经出现部分破坏,建议对局部空洞填塞、灌浆,对严重破坏岩石予以置换,清理表层植物等.同时可以考虑采用柔性防护网进行拦截,防止坠石伤人.

对风化凹槽建议采用埋暗梁进行处理,暗梁通过锚杆锚固于山体.窟顶板破坏和顶部危岩体发育有一定联系,因此对顶部深层危岩体进行加固处

理,加固措施以采用锚杆为主.锚杆布置尽量避开文物本体,如不可避免触及彩绘与雕刻,建议尽量采用微型钻孔.整体治理示意图见图10.

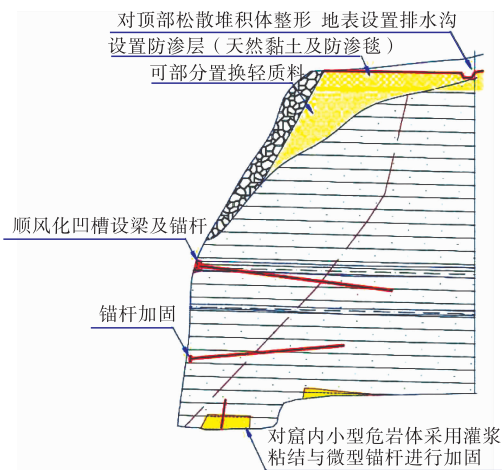


图10 云冈11号窟治理示意图

4 结论

本文借助信息化测绘技术和危岩体稳定性分析软件Flac3d,选取云冈11号窟作为研究对象,将三维扫描仪生成的精确模型融入石质文物稳定性评价中,得出以下主要结论.

1)由于石窟的开挖,造成了山体整体位移迹线发生改变,石窟模型的总位移方向以垂直向下并向后倾斜为主;随时间推移,最大位移会逐渐移至山脚,在窟下部应力集中增大;100 a后,石窟底部可能会发生严重失稳破坏.

2)经模拟计算发现,应力大小由石窟所在山体向下逐渐增大,由于石窟的开挖,在石窟顶板和前壁洞口处有应力集中,这些区域稳定性较差,属于危险区域.计算结果与现场调查结论一致.

3)基于强度折减法理论,以不平衡力发展是否收敛做为破坏判断依据,根据模拟计算结果,目前云冈11号窟整体处于稳定状态.

三维扫描仪生成的石质文物结构模型较传统建模方法更加精确和贴近实际,引入网格剖分方法有效提高了传统数值计算的精度和速度,对于石质文物结构稳定性的预测和分析具有广泛的应用价值.基于以上研究,可针对性地对云冈11号窟进行加固.

参考文献:

- [1] 曾群华,郭跃.基于RS与GIS的三峡库区文物保护信息系统研究[J].地域研究与开发,2004(6):118.
- [2] 王莫.三维激光扫描技术在故宫古建筑测绘中的应用研究[J].故宫博物院院刊,2011(6):143.
- [3] 齐文娟.利用三维激光扫描仪为古文物建立信息库[J].测绘通报,2012(S1):405.
- [4] 管斌.信息化测绘技术在古建筑保护中的应用研究[D].广州:广州大学,2012.
- [5] 黄飒.三维激光扫描技术应用于古建筑测绘及其数据处理研究[D].焦作:河南理工大学,2012.
- [6] 张序,李兆堃,罗小华,等.应用三维激光扫描测量进行文物逆向工程恢复[J].测绘科学,2013(6):169.
- [7] 张序,李兆堃,张婉莹,等.手持式激光扫描仪在文物测量中的应用研究[J].测绘通报,2013(12):41.
- [8] 王健,李雷,姜岩.天宝三维激光扫描技术在数字矿山中的应用探讨[J].测绘通报,2012(10):58.
- [9] 刘求龙,胡伍生,王骢,等.三维激光扫描仪在惠泉变电站三维模型构建中的研究与实现[J].测绘通报,2010(9):35.
- [10] 孙德鸿,王占超.三维激光扫描技术在地形地质研究中的应用(一)[J].测绘通报,2011(3):88.
- [11] 赵小平,刘文龙,高绍伟.基于三维激光扫描技术的校园可视化[J].测绘通报,2011(8):45.
- [12] 李滨.徕卡三维激光扫描系统在文物保护领域的应用[J].测绘通报,2008(6):72.

汽车扭杆弹簧的有限元分析与优化设计

邢艺文, 王东方, 朱俊铨

(南京工业大学 机械与动力工程学院, 江苏 南京 211816)

摘要:针对双横臂扭杆弹簧悬架的特点,运用多体动力学理论建立了某汽车独立悬架的仿真模型.根据扭杆弹簧的结构形式,在ADAMS/Car中分别提取3种典型工况关键点处的载荷并将其转化为扭矩,作为静力学分析的载荷条件;在有限元软件ANSYS中对典型工况下的扭杆弹簧进行静力学分析,提出空心杆的结构形式;基于响应面法对扭杆弹簧采取全局单目标优化,得到3种最佳优化方案.对比优化后与优化前的结果可以看出:优化后扭杆弹簧的受力性能得到了显著的改善,承受的最大等效应力降低了24%,总变形量降低了31%,扭杆弹簧质量降低了11%.

关键词:扭杆弹簧;悬架;响应面法;优化设计

中图分类号:TH12 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2015.5/6.015

Finite element analysis and optimization design of the car torsion-bar spring

XING Yi-wen, WANG Dong-fang, ZHU Jun-cheng

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

Abstract: According to the characteristics of double-wishbone suspension with torsion bar, establish a simulation model of a car independent suspension was established by multi-body dynamics theory. According to the formal structure of torsion bar spring, loads of key points at three typical load conditions in ADAMS/Car were drawn and turned into torsion as the loading condition for statics analysis; statics analysis of the torsion bar was taken in typical conditions with ANSYS. The structure of hollow rod was designed; Three best programs were gotten by taking single objective global optimization on torus torsion spring bar which based on the response surface method. Comparison of the results after optimization and original showed: the mechanical properties of torsion bar improved significantly after optimization, the maximum equivalent stress decreased by 24%, the total deformation decreased by 31%, and the quality of torsion bar decreased by 11%.

Key words: torsion-bar spring; suspension; response surface method; optimization design

收稿日期:2015-04-23

作者简介:邢艺文(1990—),男,河南省太康县人,南京工业大学硕士研究生,主要研究方向为车辆数字化开发与集成技术.

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

0 引言

车辆行驶中,为了缓冲外界振动的影响,需要悬架的部件或者弹性元件具有一定的刚度以保证舒适性.扭杆弹簧作为悬架的储能元件,其蓄能量是钢板弹簧的3倍,高于螺旋弹簧而且可减少非簧载的质量、提高储能,在安装方面也更为方便.因此扭杆弹簧研究具有十分重要的意义.

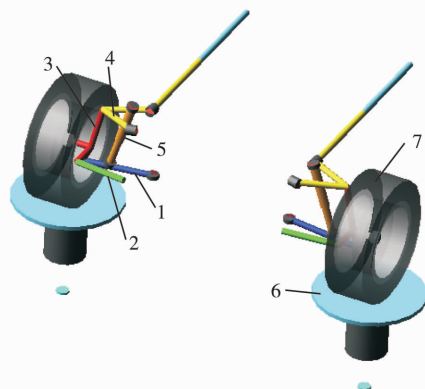
杨雪峰^[1]以某汽车扭杆弹簧作为研究对象,运用 HyperMesh 软件对扭杆弹簧进行静力分析和模态分析,并利用 Matlab 优化工具箱对扭杆弹簧几何尺寸进行了优化.宋传学等^[2]成功地将 ADAMS/Car 运用于双横臂独立悬架的分析研究中,并通过下调下控制臂与车架前安装点的位置来提高悬架的整体性能.韩宝坤等^[3]采用 ANSYS 提供的一阶优化方法对扭杆弹簧进行优化设计,优化后扭杆弹簧应力分布得到了有效的改善.本文拟结合某汽车双横臂扭杆弹簧悬架的结构形式,在 ADAMS/Car 中分别提取几种典型工况下的载荷,对扭杆弹簧部分进行基于响应面法的单目标结构优化设计^[4],以为同类型零部件的优化设计提供新的思路.

1 扭杆弹簧受力分析

扭杆弹簧本身是一根由弹簧钢制成的扭杆,其作为弹性元件在各种车辆和机械设备中有着广泛的应用,一般工作时承受纯扭转负荷,对应力和寿命要求比较高.为了获取扭杆弹簧上的受力载荷,将典型工况下轮胎接地点的载荷作为已知参数,输入到多体动力学 ADAMS/Car 软件中进行分析,获取上横臂球铰接点的载荷,再根据该点到扭杆弹簧的距离,计算出其受到的扭矩.根据实车结构分析,利用 ADAMS/Car 软件,建立如图 1 所示的悬架仿真实验模型.将仿真软件与数学计算方法相结合,在一定程度上可以提高获取零件载荷的准确度^[5].

计算过程中,需要用到的车辆整车质量及其部分性能参数见表 1.

在汽车行驶的过程中,其载荷是非常复杂的,而且其受力的载荷工况也是由基础的弯曲载荷、侧向载荷、扭杆弹簧载荷、冲击载荷等多方面组成,因此选取 3 种常见的工况对其载荷的提取进行阐述.



1.下摆臂 2.转向横杆 3.转向节 4.上摆臂
5.减震器 6.激振台架 7.车轮

图 1 悬架仿真实验模型

表 1 车辆基本参数

参数	数值	参数	数值
整备质量 G_0 /kg	2 000	轴距 L /mm	3 080
前轴质量 G_f /kg	1 212	车身长/mm	5 035
后轴质量 G_h /kg	798	车身宽/mm	1 880
前轴簧下质量/kg	166.04	车身高/mm	1 455
后轴簧下质量/kg	148.428	质心到前轴距离 H_f /mm	1 857.2
前轮距 a /mm	1 545	质心到后轴距离 H_h /mm	1 222.8
后轮距 b /mm	1 570		

1) 紧急制动工况

紧急制动和紧急加速均属于汽车车辆行进中的突变情况,区别是加速度的方向不一样.在紧急制动的过程中,车轮会产生抱死情况而使纵向力达到最大.

2) 单车轮过凸包工况

单车轮过凸包的情况经常发生,在乡间小路上,这种情况尤为明显.单车过凸包的车轮其上受到的垂直力是 29.4 N,其他车轮为 9.8 N.其中在左前轮过凸包时,该车轮受到的垂向力为没有过凸包右前轮的 3 倍.

3) 最大加速度转弯工况

具有对称结构的汽车在转弯时,一边会发生侧倾,使得车身质量的重心发生偏移,该侧的车轮负载会变大,另一侧的车轮负载会变小.本文中从左前轮进行最大侧向加速度转弯行驶为例.

根据该车的整车参数,以及查阅相应的动载荷系数,计算以上各个工况下的轮胎接地点的载荷,用作多体动力学模型的输入条件^[6].相应的工况载荷见表 2.

为了得到典型工况下的扭矩,需要先获取各工况下悬架上控制臂外侧球铰点处载荷,铰点载荷通

过在 ADAMS/Car 中根据不同工况下轮胎的接地点载荷仿真测试得到,见表 3. 其中 F_x, F_y, F_z 代表 x, y, z 方向上的力; F_w 表示 x, y, z 方向上合力.

表 2 各工况下轮胎接地点载荷计算结果 kN

工况	左前轮			右前轮		
	x	y	z	x	y	z
紧急制动	-6.7	0	8.3	-6.7	0	8.3
单轮过凸包	0	0	3.6	0	0	1.2
最大加速度转弯	0	-8.3	8.3	-1.1	0	1.1

表 3 各工况下悬架上控制臂外侧球铰点载荷 N

工况	F_x	F_y	F_z	F_w
紧急制动	3 467.1	-1 674.7	4 698.5	6 437.1
单轮过凸包	2 450.3	5 450.5	2 543.2	6 894.3
最大加速度转弯	6 840.2	1 845.5	1 030.4	7 852.3

弹簧扭矩由悬架上控制臂的力传递而来,已知前悬架控制臂上的长度 L 为 366 mm,利用 ADAMS/Car 软件仿真得到控制臂点的力 F ,通过 F 与 L 的叉乘可获得扭杆弹簧与悬架连接处的扭矩 M ,各工况下扭杆弹簧扭矩的大小见表 4.

表 4 扭杆弹簧各工况下的扭矩

工况	扭矩 $M/(N \cdot mm)$
紧急制动	2.36e6
单轮过凸包	2.50e6
最大加速度转弯	2.87e6

由表 4 可以看出,最大侧向加速度转弯行驶时,悬架上的扭杆弹簧承受的扭矩在上述 3 种工况下较大,这样的工况很容易影响驾驶人员对整个悬架舒适度与安全度的感受,因此要对此工况下扭杆弹簧的受力情况进行检查,并采取进一步措施.

2 扭杆弹簧有限元模型

2.1 扭杆弹簧的建模与网格划分

根据测量的扭杆弹簧尺寸参数,简化花键部分计算扭杆弹簧的有效长度. 建立扭杆弹簧的有限元模型及网络划分见图 2^[7].

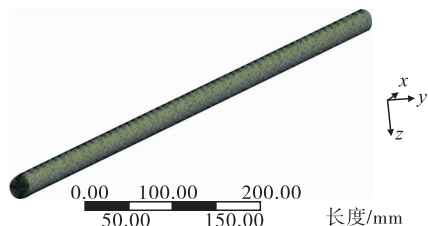


图 2 扭杆弹簧有限元模型及网格划分

2.2 材料属性

扭杆弹簧材料为弹簧钢,对化学成分以及机械性能有着严格的要求. 常用的弹簧钢为 50CrV, 60CrA, 60Si 等材料,重要弹簧选用 45CrNiMoVA. 本文选用 45CrNiMoVA 材料,查阅相关文献抗拉强度为 1 470 MPa,屈服强度为 1 330 MPa.

2.3 边界条件及加载

根据扭杆弹簧的运动关系,车轮发生上下跳动时,扭杆通过链接悬架上控制臂,以扭杆弹簧中心线为中心,做旋转运动. 扭杆弹簧一端固定,另一端受到扭矩的作用. 在 ANSYS/Workbench 中对扭杆弹簧分别施加载荷和约束,见图 3.

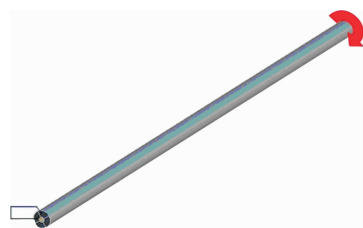


图 3 扭杆弹簧载荷及约束

2.4 最大加速度转弯工况下静力学分析

确定以最大的扭矩工况对汽车悬架上扭杆弹簧进行静力学分析,获取应力应变云图,探讨性地建立环形扭杆弹簧模型,即在前人研究较多的圆形扭杆弹簧中部加工一个小孔,对其进行静力学分析. 图 4 为产生最大扭矩工况下的应力应变云图. 从图 4 中可以看出,环形圆截面扭杆弹簧的最大变形量为 8.823 6 mm,最大应力为 1 179.7 MPa,这显然已经超过了汽车材料的许用剪切应力 $[\tau] = 900$ MPa,所以需要对其进行必要的优化设计.

3 扭杆弹簧全局单目标优化

3.1 优化理论

基于二次多项式的响应面方法是多学科优化设计全局优化中常见的代理模型方法,但需要在构造响应面之前确定多项式函数的形式. 采用合适的试验设计的设计空间获得构造相应面所需的样本点,然后用样本点生成响应面模型作为代理模型进行全局单目标优化.

数学模型是建立有限元模型分析的基础,因此需要对设计变量、目标函数、约束函数等方面进行分析.

3.1.1 设计变量的确定 在不改变弹簧有效长度

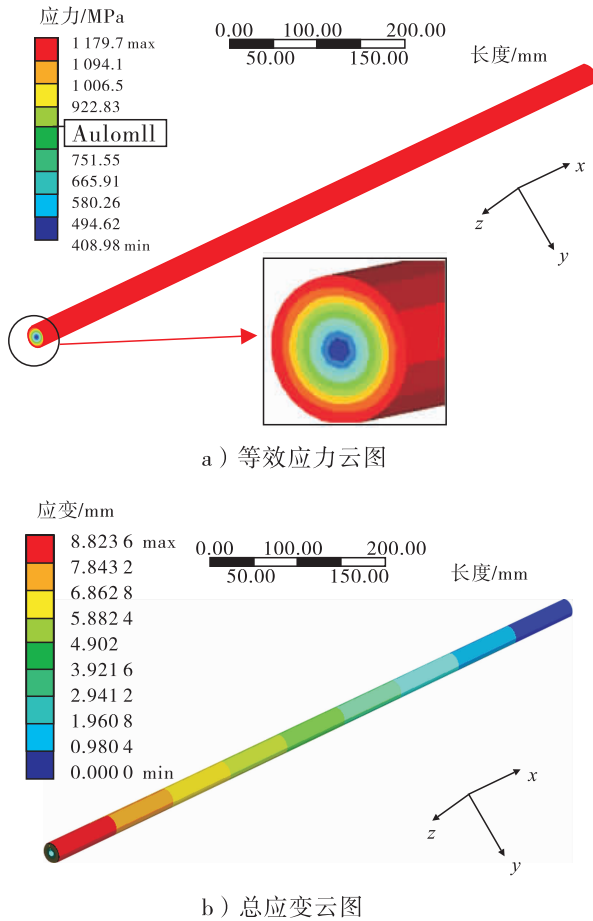


图 4 扭杆弹簧静力学分析结果

$$\tau_{\max 1} = \frac{M_n}{N_n} = \frac{16Fl}{\pi(D^3 - d^3)} \leq [\tau] \quad (3)$$

其中, M_n 为扭杆弹簧所受扭矩, N_n 为扭杆弹簧扭转断面系数, F 为扭臂力, l 为臂长导向装置的杠杆臂长, $[\tau]$ 为最大许用切应力. 综合上述的公式, 将②③代入①中, 整理可得扭杆弹簧的目标函数为

$$U_s = \frac{16K_r^2 F^2 l^2 L}{\pi G (D^4 - d^4)}$$

其中, K_r 为扭杆载荷的集中应力系数, 一般取 1.2^[8].

3.1.3 约束条件的确定 扭杆弹簧刚度的约束条件需要在一定的范围内, 其约束条件为

$$K_{\min} \leq K \leq K_{\max}$$

根据扭杆的刚度定义可以知道, 扭杆弹簧刚度 K 受到扭杆扭臂力 F 的作用, 结合卡氏定理可以知道其变形为

$$K_f = \frac{F}{\Delta} = \frac{F}{dU} \cdot dF$$

弹簧刚度为

$$K_f = \frac{\pi G (D^4 - d^4)}{32K_r^2 l^2 L}$$

环形空心圆截面扭杆弹簧强度约束为

$$\tau_{\max} = \frac{16K_r l}{\pi(D^3 - d^3)} \leq [\tau]$$

环形圆截面扭杆弹簧外径、内径、长度满足条件:

$$\begin{cases} D_{\min} \leq x_1 \leq D_{\max} \\ d_{\min} \leq x_2 \leq d_{\max} \\ L_{\min} \leq x_3 \leq L_{\max} \end{cases}$$

3.2 优化方法及结果

依据全局单目标优化方法, 在前人研究的基础上探讨性地对环形圆截面扭杆弹簧进行优化分析. 选择典型工况中最危险的工况为条件, 结合有限元软件 ANSYS/Workbench 对其进行优化分析. 假设扭杆的等效长度 L , 外径 D , 内径 d 为参照设计变量, 对结构进行优化, 得到 3 种最佳优化方案, 见表 5.

由优化结果可以看出, 方案 A 为最优方案, 优

表 5 环形圆截面扭杆弹簧优化方案 mm

方案	等效长度	外径	内径	最大应力 /MPa	最大应变
方案 A	911.42	25.23	7.299 6	836.93	6.059 3
方案 B	949.77	25.284	7.440 0	881.69	6.277 3
方案 C	930.60	25.176	7.728 0	894.25	6.229 3

的前提下, 确定扭杆的参数设计变量. 根据环形圆截面扭杆弹簧变形能计算, 以弹簧的等效工作长度 L , 外径 D 和内径 d 为设计变量, 即

$$X = \begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} L \\ D \\ d \end{bmatrix}$$

3.1.2 目标函数的确定 因要求扭杆弹簧变形能控制在一定的范围内, 故目标函数为

$$U_s = \frac{\lambda \tau_{\max 1}^2 LS}{4G} \quad (1)$$

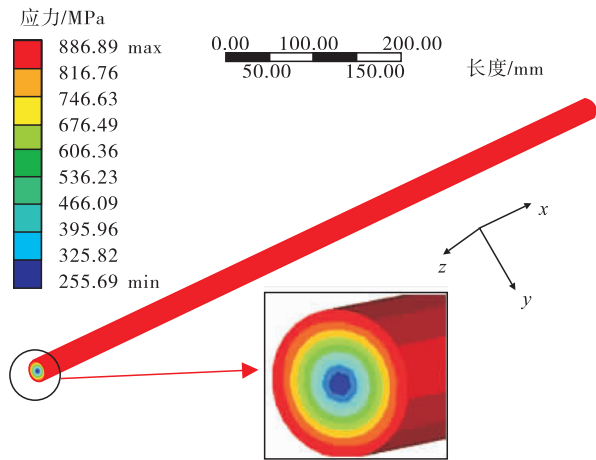
其中, U_s 为目标函数, λ 为载荷比, $\tau_{\max 1}$ 为扭杆弹簧最大扭转应力, S 为环形圆截面面积, G 为材料的剪切弹性模量. 依据圆截面公式推导环形截面的面积公式, 以及该形式的扭转应力公式, 以便确定扭杆弹簧的目标函数.

环形圆截面面积为

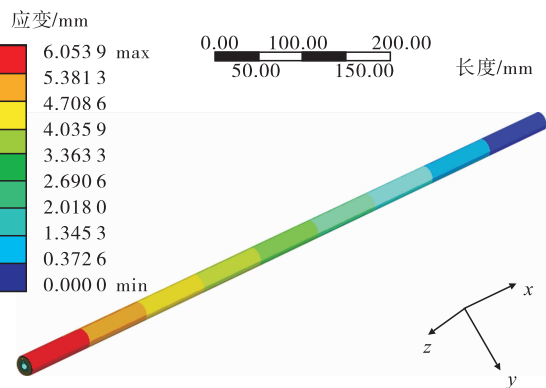
$$S = \frac{\pi(D^2 - d^2)}{4} \quad (2)$$

环形圆截面扭杆弹簧的扭转应力为

化后的扭杆弹簧长度、外径和内径均有所变化. 等效长度为 911.42 mm, 外径为 25.23 mm, 内径为 7.299 6 mm, 得到最大应力为 836.93 MPa, 最大应变为 6.059 3 mm. 优化后的扭杆弹簧应力和变形云图见图 5.



a) 优化后等效应力云图



b) 优化后总应变云图

图5 优化后扭杆弹簧静力学分析结果

表6为扭杆优化前后结果的对比分析,从分析结果可以看出扭杆弹簧的受力性能有了明显改善:承受的最大应力降低了24%,总变形量降低了31%,质量降低了11%,且分布更为合理,达到了设计要求.

表6 扭杆弹簧优化前后结果对比分析

扭杆弹簧	应力/MPa	总变形/mm	质量/kg
优化前	1 179.70	8.823 6	3.324 5
优化后	886.89	6.054 0	2.945 8

4 结论

本文以某汽车双横臂扭杆弹簧悬架为基础,在ADAMS/Car中分别提取3种典型工况下的载荷,结合传统方法计算出3种典型工况下扭杆弹簧的最大扭矩,作为静力学分析的载荷条件.利用有限元法,对最大扭矩工况下的扭杆弹簧进行静力学分析,结果表明其应力大于自身材料许用应力,所以需要采取必要的措施加以改进.在此基础上,依据全局单目标优化方法,结合ANSYS/Workbench软件对扭杆进行了结构优化分析,得出3种最佳优化方案.结果表明经优化后的扭杆弹簧受力性能显著改善,更加符合使用要求,为同类型零部件的优化设计提供了新的思路,具有一定的指导意义.

参考文献:

- [1] 杨雪峰. 基于HyperWorks汽车扭杆弹簧有限元分析与优化[D]. 杨陵:西北农林科技大学,2012.
- [2] 宋传学,蔡章林. 基于ADAMS/CAR的双横臂独立悬架建模与仿真[J]. 吉林大学学报:工学版,2004,34(4):554.
- [3] 韩宝坤,黄华,殷兆辉. 扭杆弹簧计算与优化[J]. 机械工程师,2003(8):64.
- [4] Pandya N C, Maru N A. Optimum design of torsion bar for a vehicle suspension[J]. Journal of The Institution of Engineers,1988(5):153.
- [5] 苏小平. 依维柯汽车多体动力学仿真分析、优化研究及工程实现[D]. 南京:南京理工大学,2004.
- [6] Yen J. Constrained equations of motion in multibody dynamics as ODE on manifolds[J]. SIAM, Numer Anal, 1993,30(2):553.
- [7] 叶惠娟,黄致建. 基于ANSYS的二维发动机风扇盘结构应力分析方法研究[J]. 郑州轻工业学院学报:自然科学版,2015,30(1):77.
- [8] 王海亮,林忠钦,金先龙. 基于响应面模型的薄壁构件耐撞性优化设计[J]. 应用力学学报,2003,20(3):62.

档案管理中半结构化数据智能检索研究

金保华, 张兴, 郭小娟

(郑州轻工业学院 计算机与通信工程学院, 河南 郑州 450001)

摘要:档案数据形式多样、数据量巨大,特别是半结构化数据结构复杂,给档案管理工作造成巨大困难.针对这种情况提出了一种基于本体的智能档案信息检索系统.该系统的处理过程分为两个部分:第一部分是半结构化数据的处理,采用特征数据提取的方法对半结构化数据进行特征提取,进而重组成结构化数据;第二部分是智能检索的实现,利用基于本体的逻辑推理实现语义层次智能检索.实验结果表明,该智能检索系统较基于关键字的传统检索在查全率和查准率上都有了较大提高.

关键词:半结构化数据;本体推理;智能检索;档案管理

中图分类号:TP311;G254.9 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2015.5/6.016

Research on semi-structured data by intelligent retrieval in archives management

JIN Bao-hua, ZHANG Xing, GUO Xiao-juan

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

Abstract: The from variely and large volume of archival data especially the complexity of semi-structured data caused great difficulties in management of archives. Considering this, an intelligent information retrieval system based on ontology was proposed. This process of the system was composed of two parts: the first part was dealing with the semi-structured data. The method of feature data extraction was used to make feature extraction to semi-structure data and then reformed them into structure data. The second part was the implementantion of the intelligence retrieval by using logical reasoning based on ontology to realize intelligent retrieval in semantic level. The experimental results showed that compared with the traditional keyword-based retrieval, the intelligent retrieval system greatly improved in the recall and accuracy.

Key words: semi-structured data; ontology reasoning; intelligent retrieval; archives management

0 引言

近年来,互联网技术的飞速发展给人们的生活带来便利,各行各业产生大量的电子文档、网页等半结构化数据,其中蕴藏着大量有价值信息,如何将这信息合理存储并为用户提供方便的检索机制,已成为众多学者研究的方向.陈滢等^[1]认为,对

半结构化数据的查询就是对有向图的搜索过程;高军等^[2]提出一种半结构化数据查询重写的方法;徐树振等^[3]提出在Linux计算机集群上部署Hadoop开发框架与Solr全文检索系统,将各业务系统中的非结构、半结构化数据进行集中存储与管理,提供统一的搜索服务;黄恒君等^[4]提出一种基于开源框架的海量半结构化数据采集、存储及分析自动化解

收稿日期:2015-09-17

作者简介:金保华(1966—),男,河南省郑州市人,郑州轻工业学院教授,博士,主要研究方向为人工智能与计算机辅助决策系统.

决方案;金保华等^[5]提出一种基于知识表示的数据组织方案.以上方案在一定程度上能够解决半结构化数据的存储和检索问题,但是检索机制都不够智能化,因此本文利用基于本体的逻辑推理,以期使传统的检索方法更加灵活和人性化,并且能随着本体规模的不断完善,其智能性也不断提高.

1 本体和半结构化数据特征值提取

1.1 本体理论

本体原本是一个哲学范畴,它是客观现实的一个抽象本质.后来随着人工智能的兴起,本体被赋予新的内涵,它将现实世界中事物间的联系用定义、概念、关系等加以描述.为了使本体的描述规范化,给出本体的形式化定义如下.

定义 本体 $O(C, R, A)$ 是一个三元组,其中: C 是概念集,其每个元素表示 1 个本体,每个本体都需要进行规范化的描述; R 是 C 上的二元关系集合,本体的语义通过关系进行描述,关系的类型是一对一、多对一、多对多、kind-of(继承关系)、part-of(组合关系)、has(拥有关系)等; A 是公理集,以永真断言表达了对本体描述概念的判断,公理可以约束信息、证明正确性、导出信息,不同的领域公理集包含的内容不同.

由于不同领域的事物与事物间的关系不尽相同,所以本体具有领域性.构建一个完备的领域本体系统能够提高智能检索系统的准确性和效率.领域本体的建立步骤通常为: 1) 明确相关领域业务知识,对业务中涉及到的对象、关系、规则、限制等给予重点关注; 2) 建立本体,本体为相关业务系统中的实体,一个实体对应一个本体,并将实体的相关特性抽象为本体的属性; 3) 明确本体的完整性约束,对本体属性的取值范围进行明确约束; 4) 明确本体之间的关联关系; 5) 将本体中涉及到的函数、限制、规则、公示等规范化表示.

基于本体的逻辑推理主要是根据本体中建立的规则进行逻辑推理,从而挖掘出隐藏在直接关系背后的深层关系.基于本体的逻辑推理实际上是对语义进行扩展的过程.

图 1 是一个简单的资源实例图,其中 A, B, C, D 代表本体类; x 代表个体,它既是 B 的一个个体又是 D 的一个个体.如果采用关键字查询 A 的个体实例则返回空.

根据本体库中事先定义好的规则对图 1 进行语义扩展,假设本体库中存在这样规则:

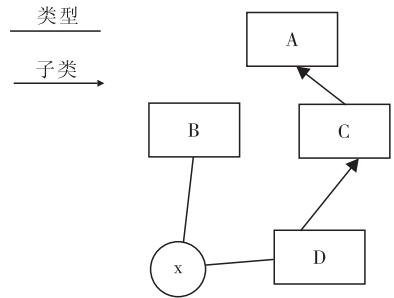


图 1 资源实例图

规则 1: $(? a \text{ rdfs:subClassOf? } b), (? b \text{ rdfs:subClassOf? } c) \rightarrow (? a \text{ rdfs:subClassOf? } c)$

规则 2: $(? x \text{ rdfs:subClassOf? } y), (? a \text{ rdfs:type? } x) \rightarrow (? a \text{ rdf:type? } y)$

由规则 1 可知类 D 是类 A 的子类,由规则 2 可知实体 x 也是类 A 和类 C 的个体实例,则资源扩展如图 2 所示.

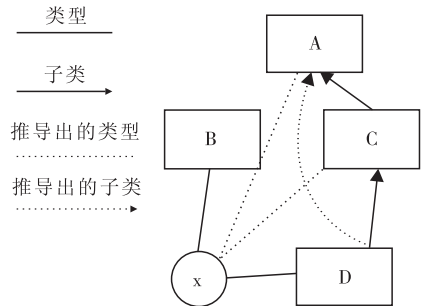


图 2 资源扩展图

1.2 特征数据提取

半结构化数据的处理主要是实现半结构化数据向结构化数据的转换,转换的过程基于特征提取的方法.在半结构化数据的处理过程中将每个半结构化文件当作一个数据对象进行描述,这样可以将半结构化数据的处理转化为对于数据对象的特征管理,从而更加关注半结构化数据中数据的本身,忽略大量冗余信息.处理模块模型框架图如图 3 所示.

在半结构化数据处理模块中需要建立 3 个数据库,即源文件数据库、特征数据库、特征空间数据库

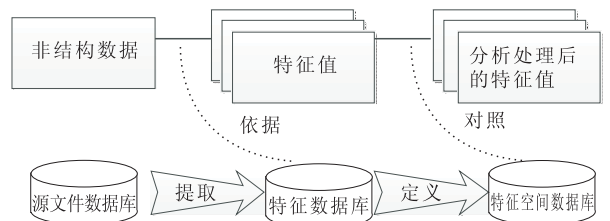


图 3 半结构化数据处理模型框架图

库.源文件数据库用于存储半结构化数据源文件;特征数据库中记录与源文件数据库中每个文件相对应的特征对象的特征信息,每一个特征包括特征名和特征值两部分;特征空间数据库记录每个特征及该特征所取得的所有值(值域).

2 档案智能检索系统框架及实现

平台在逻辑上主要分为3层:数据获取层;数据语义处理层;显示层.平台中半结构化数据的处理是基础,基于本体的智能检索技术是核心,其总体框架设计如图4所示.

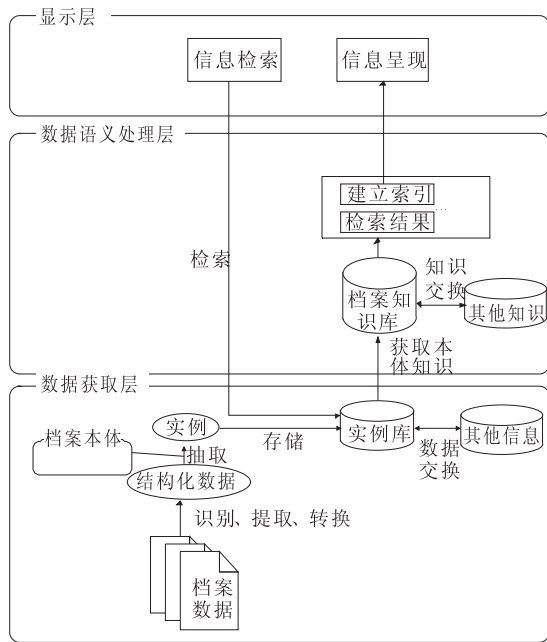


图4 平台总体框架设计图

数据获取层主要实现对半结构化数据的处理、本体的建立等功能.半结构化数据经过特征识别、信息提取、形势变换等手段对其中重要信息进行抽取,将半结构化数据转变成结构化数据,并采用结构化形式进行描述,然后对结构化数据进行抽取形成实例,最后将实例存储到实例库中.数据获取层为数据语义处理层提供检索领域数据源.

数据语义处理层的功能是利用资源描述框架(RDF)、基于本体的逻辑推理等技术构建领域本体数据知识库,在语义层构建数据与数据之间的关系,建立索引有利于系统对领域内整体情况的理解,也有利于对知识进行有针对性的检索.

显示层是该系统的入口和结果显示窗口.在显示层,用户可以在系统提供的接口输入想要检索的

信息,然后进行检索,检索的结果以记录的形式显示在该层相应的界面中,在显示层中还提供了各种排序方法.

本文中本体的建立工具采用的是美国斯坦福大学开发的 Protégé^[6],其具有以下优点:能够编辑和定义本体的类及类属性、关系;可实现本体的推理;支持数据库存储^[7].本体的描述语言使用 RDFS 和 OWL,该系统中各本体之间以树的形式进行组织,如图5所示.

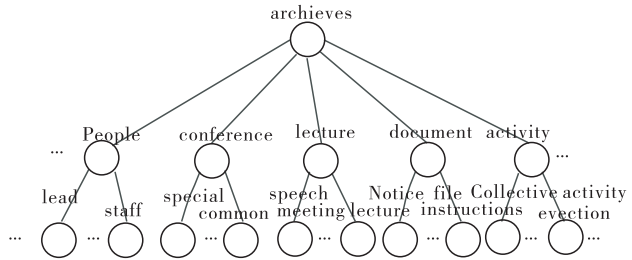


图5 本体组织结构图

在半结构化数据的处理模块中系统提供了3个类库:数据类型库;特征库;数据类型-特征关系库.数据类型库中包含所有的数据类型及其所对应的处理类,其组织结构如表1所示.特征库中包含所有数据特征及其所对应的特征处理类,其组织结构如表2所示.数据类型-特征关系库是一个从数据类型到特征关系类型的映射表,其组织结构如表3所示.

表1 数据类型及处理类

数据类型	处理类
DataType1	DataType1Process.class
DataType2	DataType2Process.class
DataType3	DataType3Process.class

表2 特征类型及处理类

特征类型	处理类
FeatureType1	FeatureType1Process.class
FeatureType2	FeatureType2Process.class
FeatureType3	FeatureType3Process.class

表3 数据类型与特征类型对应表

数据类型	特征类型
DataType1	FeatureType1
DataType1	FeatureType2
DataType2	FeatureType1
DataType2	FeatureType3

3 实验对比

3.1 实验平台

实验的部署平台选用装配 Windows Server 2008 系统的服务器,部署系统中间件使用的是 Tomcat 6.0,访问平台装配 Windows 7,浏览器统一使用 IE 8.在进行实验对比时保持实验平台的一致性,使平台对实验结果的影响降到最低.

3.2 实验数据

对比实验使用的数据是某省编制的档案信息,这些信息没有经过挑选,全由随机选择产生.数据中有 Excel 表格类数据 200 份、Word 文本数据 300 份、Pdf 数据 200 份、Html 数据 300 份.

3.3 测试方法

实验主要通过查询结果并结合用户自身需求,比较两种查询方法的查全率和查准率.

查全率反映的是在查询条件相同情况下两种方法查询出的记录条数,其结果比较直观.查全率比较方法如下:

$$R = \frac{n_1 + n_2 + \dots + n_i}{i}$$

其中, R 表示查全率, n_i 表示第 i 次查询结果的记录条数; R 越大表示查全率越高.

查准率反映的是在检索的结果中高度相关行数据的占有率.查准率的比较方法如下:

$$L = \frac{\frac{m_1}{n_1} + \frac{m_2}{n_2} + \dots + \frac{m_i}{n_i}}{i}$$

其中, L 表示查准率, n_i 表示第 i 次查询结果的记录条数, m_i 表示第 i 次查询中高度相关的记录条数, i 表示总共查询了 i 次; L 值越大表示查准率越高.

3.4 实验结果

在实验平台和实验数据相同的情况下,传统关键字检索与本文提出的智能检索的查全率和查准率对比结果分别如图 6 和图 7 所示,实验结果证明本体技术的引入确实提高了检索的全面性和智能性.

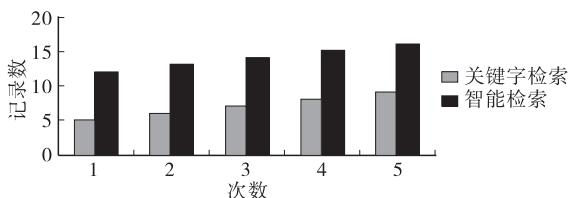


图6 系统查全率对比

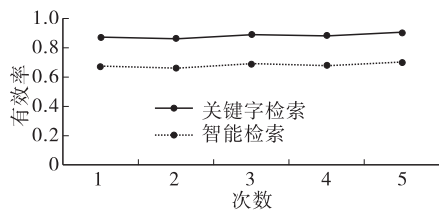


图7 系统查准率对比

4 结语

本文利用数据特征值提取的方法将半结构化数据转化为结构化数据,克服了半结构化数据处理不方便的困难;在数据检索中引入本体理论克服了传统关键字检索不够智能的弊端,实现了智能检索.该系统平台的建立为档案管理工作提供了新的参考实例,有助于改善我国的档案管理工作.平台中美中不足之处在于半结构化数据特征的提取完全依赖于特征库规模的大小,在系统建立初期特征库规模较小,导致数据提取粒度过大,但随着时间的推移系统会自动提取特征值并将其保存入特征库,从而解决提取数据粒度过大的问题.

参考文献:

- [1] 陈滢,王能斌.半结构化数据查询的处理和优化[J].软件学报,1999,10(8):883.
- [2] 高军,唐世渭,杨冬青,等.半结构化数据查询重写[J].计算机研究与发展,2002,39(2):165.
- [3] 徐树振,罗学礼,王森,等.企业非结构化数据检索研究[J].信息技术,2014(4):196.
- [4] 黄恒君,漆威.海量半结构化数据采集、存储及分析——基于实时空气质量数据处理的实践[J].统计研究,2014,31(5):10.
- [5] 金保华,林青,付中举.基于 Ontology 的应急知识库的知识表示[J].郑州轻工业学院学报:自然科学版,2012,27(5):92.
- [6] 杨月华,杜军平,梁美玉.基于本体的突发事件领域知识建模[J].中南大学学报:自然科学版,2011,42(S1):859.
- [7] Yu K, Wang Q Q, Rong L Li. Emergency ontology construction in emergency decision support system[C]//Proceedings of IEEE International Conference on Service Operations and Logistics, and Informatics, Piscataway: IEEE, 2008: 801 - 805.

基于伪氨基酸组成和多标记最近邻算法的 抗菌肽功能类型预测

王晓, 杨鹏鹏, 王榕, 李辉

(郑州轻工业学院 计算机与通信工程学院, 河南 郑州 450001)

摘要:针对多数已有的计算方法无法同时预测抗菌肽的多种功能类型的问题,提出一种基于伪氨基酸组成和多标记最近邻算法的抗菌肽功能类型预测的系统方法:采用伪氨基酸组成抽取抗菌肽序列的特征向量,并且引入多标记最近邻算法作为预测引擎,同时预测抗菌肽的多种功能类型.实验结果表明,本方法显著地提高了预测性能,为该领域的进一步研究提供了一个有用的工具.

关键词:抗菌肽;伪氨基酸组成;多标记分类;多标记最近邻算法

中图分类号:TP273;O811.4 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2015.5/6.017

Predicting functional types of antimicrobial peptides with pseudo amino acid composition and multi-label k-nearest neighbor algorithm

WANG Xiao, YANG Peng-peng, WANG Rong, LI Hui

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

Abstract: In order to solve the problem that most of the existing computational methods can only predict one functional type of antibacterial peptides, a computational prediction method was developed for prediction of multiple functional types of antibacterial peptides based on the pseudo amino acid composition (PseAAC) and multi-label k-nearest neighbor (MLkNN) algorithm. It used the PseAAC to extract feature vector of antimicrobial peptide sequence, introduced the MLkNN algorithm as the prediction engine, and predicted a variety function type of antibacterial peptides simultaneously. Experimental results showed that the proposed method significantly improved the prediction performance, and it provided a useful tool for the further research in this field.

Key words: antimicrobial peptide; pseudo amino acid composition (PseAAC); multi-label classification; multi-label k-nearest neighbor (MLkNN) algorithm

0 引言

抗菌肽具有天然免疫特性,是传统抗生素药物的绝佳替代品,可以解决抗生素的耐药性问题^[1].

随着后基因组时代大量蛋白质序列的产生,已知是抗菌肽的序列与未知的蛋白质序列之间的差距越来越大.用实验来确认哪些蛋白质序列是抗菌肽及搞清楚它们的功能类型,变得越来越不可行,迫切

收稿日期:2015-09-28

基金项目:国家自然科学基金项目(61402422);河南省教育厅科学技术研究重点项目(14A520063);郑州轻工业学院博士科研基金资助项目(2013BSJJ082)

作者简介:王晓(1982—),男,河南省卫辉市人,郑州轻工业学院讲师,博士,主要研究方向为机器学习与生物信息学.

需要开发基于序列的计算预测工具,以便快速而准确地识别抗菌肽和它们的功能类型。

从 APD 数据库可以看出,有大量的抗菌肽不止有 1 种功能,而是执行多种生物功能.因此,不仅需要识别它们的功能类型,而且需要同时识别出它们的多种功能类型.计算预测抗菌肽的多种功能类型对于基础研究和药物开发具有十分重要的意义.目前,已经有一些计算预测工具出现^[2-6],从而推动了该领域的快速发展.但是,它们无法识别出抗菌肽的具体功能类型。

本文主要关注于识别抗菌肽的多种功能类型.鉴于伪氨基酸组成(PseAAC)在预测蛋白质的各种属性中取得了良好的性能,本文拟采用 PseAAC 来提取蛋白质的特征,并且采用多标记最近邻算法(MLkNN)作为预测引擎,构建一个抗菌肽的多功能预测器,以期准确地预测抗菌肽的多种功能类型并显著地提高预测性能。

1 抗菌肽多功能预测器的设计

1.1 数据集

本文采用文献[7]所构建的数据集作为基准数据集,它包含抗菌肽和非抗菌肽子集,但由于本文只关注抗菌肽的多功能类型识别,因而只使用抗菌肽子集,用符号 Data_AMP 表示. Data_AMP 数据集 中的肽序列从 ADP 数据库 中获取. ADP 数据库 中的抗菌肽序列原本共有 10 种功能类型,由于 Antiparasital, Anti-protist, AMPs with chemotactic activity, Insecticidal 和 Spermicidal 包含非常少的抗菌肽序列(不足 50 个),不具有统计显著性,故从 Data_AMP 数据集中删除,暂且不考虑它们,只保留 Antibacterial, Anticancer/tumor, Antifungal, Anti-HIV 和 Antiviral 这 5 种抗菌肽序列.为了减少同源偏置和序列冗余的影响,采用 CD-HIT 程序过滤掉那些序列相似度 $\geq 40\%$ 的肽序列^[7].同时,为了考虑去除冗余和数据集大小之间的平衡,少于 150 个肽序列的功能类型子集不进行过滤操作,保留该功能类型的全部肽序列.最后, Data_AMP 数据集共包含 878 个抗菌肽序列,其中,454 个属于 1 个功能类型,296 个属于 2 个功能类型,85 个属于 3 个功能类型,30 个属于 4 个功能类型,13 个属于 5 个功能类型.表 1 给出每种功能类型拥有的抗菌肽数量。

表 1 数据集 Data_AMP 的统计信息

编号	功能类型	肽序列数量
1	Antibacterial	770
2	Anticancer/tumor	140
3	Antifungal	366
4	Anti-HIV	86
5	Antiviral	124

1.2 特征提取

由于蛋白质序列中的氨基酸残基顺序包含重要的信息,因此 K. C. Chou^[8]于 2001 年提出 PseAAC 的概念来代替传统的氨基酸组成(AAC).至今,它已经广泛地渗透到蛋白质属性预测的多个领域,例如,蛋白质的超二级结构(supersecondary structure)的预测,细菌毒性蛋白质(bacterial virulent proteins)的识别,蛋白质亚细胞定位预测,蛋白酶家族和子家族类别(enzyme family and sub-family classes)的预测,等等. PseAAC 向量化蛋白质为 $(20 + \xi \cdot \lambda)$ 维的特征向量,其中,前 20 维是传统的 AAC,而后 $\xi \cdot \lambda$ 维表示蛋白质氨基酸序列间的序列顺序信息. PseAAC 向量中的特征维数由两个重要的参数控制:选出的氨基酸指数数量 ξ 和蛋白质序列中的最大相关层数 λ .需要注意的是 λ 必须小于训练集中最短蛋白质序列的长度,在 $\lambda = 0$ 的极端情况下, PseAAC 退化为传统的 AAC。

1.3 预测引擎

抗菌肽多功能识别问题可以看作是一个机器学习领域中的多标记分类任务.本文引入 MLkNN 算法作为抗菌肽多功能识别的预测引擎. MLkNN 是一个基于 kNN 算法的高效的多标记分类算法.基于测试样本多个近邻的标记集合的统计信息, MLkNN 利用最大化后验规则确定测试样本的标记集合。

给定一抗菌肽数据集 X ,其中包含的所有功能类型由集合 $Y = \{t_1, t_2, \dots, t_5\}$ 表示,继而构成一训练集 $\{(p_1, Y_1), (p_2, Y_2), \dots, (p_N, Y_N)\}$,其中 $Y_i (i = 1, 2, \dots, N) \subseteq Y$ 是肽序列 $p_i (i = 1, 2, \dots, N) \in X$ 的功能类型集合.对一未知功能的肽序列 p ,要想知道它的功能类型,首先要从数据集中获取它的 k 个最近邻,由 $N(p)$ 表示.基于 $N(p)$ 中肽序列的功能集合,定义如下的成员计数向量:

$$C_p(t) = \sum_{n \in N(p)} y_n(t) \quad t \in Y$$

其中, $C_p(t)$ 表示未知肽序列 p 的所有近邻中属于功能类型 t 的近邻个数; y_n 表示近邻肽序列 n 对应的功

能类型向量,当 $t \in Y_n$ 时 $y_n(t)$ 取值为 1, 否则 $y_n(t)$ 取值为 0. 进而设 H'_1 表示未知肽序列 p 具有功能类型 t 这一事件, 而 H'_0 代表未知肽序列 p 不具有功能类型 t 这一事件. 再设 $E'_j (j \in \{0, 1, \dots, k\})$ 表示未知肽序列 p 的 k 个近邻中刚好有 j 个邻居肽具有功能类型 t 这一事件. 基于上面的设定, 根据成员计数向量 $C_p(t)$ 提供的信息, 可以通过最大化后验概率的准则确定未知肽序列 p 的功能类型向量:

$$y_p(t) = \arg \max_{b \in \{0, 1\}} P(H'_b | E'_{C_p(t)}) \quad t \in Y \quad (1)$$

基于贝叶斯规则, 式 (1) 可重写为

$$y_p(t) = \arg \max_{b \in \{0, 1\}} \frac{P(H'_b) P(E'_{C_p(t)} | H'_b)}{P(E'_{C_p(t)})} = \arg \max_{b \in \{0, 1\}} P(H'_b) P(E'_{C_p(t)} | H'_b)$$

其中, 先验概率 $P(H'_b) (t \in Y, b \in \{0, 1\})$ 和后验概率 $P(E'_j | H'_b) (j \in \{0, 1, \dots, k\})$ 均可以通过频率计数直接估计得到.

2 实验结果与讨论

本文采用 jackknife 测试评估所提方法的性能, 并且采用 mlACC, mlPRE, mlREC, mlF₁ 和 ACC 这 5 种性能评价指标. 以上 5 种指标是多标记生物数据属性识别中常用的性能评价指标, 详细计算方法可以参考文献 [9].

通过遍历所有的 PseAAC 的参数组合, 选取 hydrophobicity 和 hydrophilicity 这两种氨基酸指数 ($\xi = 2$) 用来计算蛋白质氨基酸序列间的相关因子, 并且设置 $\lambda = 3$, 由此可得, PseAAC 特征的维数为 $20 + 2 \times 3 = 26$. 选取该特征参数组合, 再设置 MLkNN 算法的近邻数 $k = 5$, 预测结果表现出最好性能.

本文所提方法与 iAMP-2L 预测器^[7] 在抗菌肽数据集 Data_AMP 上的预测性能比较结果见表 2. iAMP-2L 是目前唯一能够预测抗菌肽的多功能类型的预测器, 因此本文所提方法仅与 iAMP-2L 进行比较是合理且充分的. 从表 2 可以看出, 本文所提方法在几乎所有性能评价指标上都超过了 iAMP-2L 预测器, 特别是绝对精度 ACC 达到了 46% 以上, 显著超过了 iAMP-2L 方法. 由于 ACC 要求非常严格, 必须完全正确地预测出测试肽序列的所有功能类型才算是预测正确, 任何过预测或欠预测都被认为预测错误, 因而可知, 本文所提方法显著地改进了多功能抗菌肽的识别率.

表 2 本文方法与 iAMP-2L 的识别率比较 %

评价指标	预测方法	
	本文方法	iAMP-2L
mlACC	68.85	66.87
mlPRE	82.98	83.31
mlREC	77.81	75.70
mlF ₁	80.31	79.32
ACC	46.76	43.05

3 结语

本文采用伪氨基酸组成抽取抗菌肽序列的特征向量, 并且引入多标记最近邻算法作为预测引擎, 开发了一个计算预测系统来预测抗菌肽的多种功能类型, 实验结果表明, 本文所提方法较 iAMP-2L 预测器显著地提高了预测性能, 对抗生素替代药物的研制具有极其重要的意义. 为了更好地服务实验生物学, 进一步的工作计划是把本文所提方法开发成在线预测服务网站.

参考文献:

- [1] Riadh H, Ismail F. Current trends in antimicrobial agent research: chemo-and bioinformatics approaches [J]. Drug Discovery Today, 2010, 15 (13/14): 540.
- [2] Fjell C D, Hancock R E, Cherkasov A. AMPper: a database and an automated discovery tool for antimicrobial peptides [J]. Bioinformatics, 2007, 23 (9): 1148.
- [3] Lata S, Sharma B K, Raghava G. Analysis and prediction of antibacterial peptides [J]. BMC Bioinformatics, 2007, 8: 263.
- [4] Lata S, Mishra N, Raghava G. AntiBP2: improved version of antibacterial peptide prediction [J]. BMC Bioinformatics, 2010, 11 (S1): S19.
- [5] Wang P, Hu L L, Liu G Y, et al. Prediction of antimicrobial peptides based on sequence alignment and feature selection methods [J]. PLoS ONE, 2011, 6 (4): e18476.
- [6] Khosravian M, Faramarzi F K, Beigi M M, et al. Predicting antibacterial peptides by the concept of Chou's pseudo-amino acid composition and machine learning methods [J]. Protein and Peptide Letters, 2013, 20 (2): 180.
- [7] Xiao X, Wang P, Lin W Z, et al. iAMP-2L: a two-level multi-label classifier for identifying antimicrobial peptides and their functional types [J]. Analytical Biochemistry, 2013, 436: 168.
- [8] Chou K C. Prediction of protein cellular attributes using pseudo-amino acid composition [J]. Proteins: Structure, Function, and Bioinformatics, 2001, 43 (3): 246.
- [9] Li G Z, Wang X, Hu X, et al. Multilabel learning for protein subcellular location prediction [J]. IEEE Transactions on NanoBioscience, 2012, 11 (3): 237.

智能电网中分层网络结构的 入侵检测系统研究

徐静¹, 姚志垒², 徐森¹, 李永忠³, 吴素芹¹

(1. 盐城工学院 信息工程学院, 江苏 盐城 224051;

2. 盐城工学院 电气工程学院, 江苏 盐城 224051;

3. 江苏科技大学 计算机科学与工程学院, 江苏 镇江 212003)

摘要:为了提高智能电网的安全性和可靠性,将入侵检测系统运用到智能电网中.针对智能电网具有网络节点多、信息传输量大、安全要求高等特点,提出一种基于多 Agent 的入侵检测系统模型,并将该模型部署到智能电网的分层网络结构中,以减少数据传输,节约带宽,解决速度瓶颈问题;针对入侵检测的误检率高、漏检率高等问题,提出适合智能电网的动态克隆选择算法,将所提算法与多 Agent 技术相结合,构造了具有免疫功能的 Agent.利用标准的入侵检测测试数据集——KDD'99 数据集——对所提模型和算法进行仿真验证,结果表明:本系统在保证低误检率的同时,提高了智能电网中常见的 Dos 和 Probing 类型攻击的检测率.

关键词:智能电网;入侵检测;多代理;动态克隆选择算法

中图分类号:TP309 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2015.5/6.018

Research on intrusion detection system in hierarchical network architecture of smart grid

XU Jing¹, YAO Zhi-lei², XU Sen¹, LI Yong-zhong³, WU Su-qin¹

(1. School of Information Engineering, Yancheng Institute of Technology, Yancheng 224051, China;

2. School of Electrical Engineering, Yancheng Institute of Technology, Yancheng 224051, China;

3. School of Computer Science and Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, China)

Abstract: In order to improve the safety and reliability of the smart grid, the intrusion detection system was applied to the smart grid. As smart grid had the characteristics of large number of network nodes, large amount of information transmission and high safety requirements, an intrusion detection model based on multi-agent was established, and was deployed in the hierarchical network structure of smart grid. Therefore, amount of transmission data was reduced, bandwidth was saved and speed bottleneck problem was solved. With the purpose of reducing false positive rate and false negative rate in current intrusion detection system, dynamic clonal selection algorithm for the smart grid environment was proposed. The proposed algorithm could be combined with the multi-agent technology, the immune agents were constructed. The proposed model and algorithm were simulated by KDD'99 datasets. Simulation results showed that the proposed system had low false positive rate and improved the detection rate of Dos and Probing attack that are common attack in smart grid.

收稿日期:2015-05-18

基金项目:国家自然科学基金项目(51407153)

作者简介:徐静(1981—),女,江苏省盐城市人,盐城工学院讲师,主要研究方向为智能电网与入侵检测。

Key words: smart grid; intrusion detection; multi-agent; dynamic clonal selection algorithm

0 引言

为了解决能源安全、气候变化和经济增长等全球性问题,迫切需要加速低碳能源技术的发展. 智能电网可以使能源供应顺应能源需求,从而满足供应安全和低碳排放的需要^[1]. 智能电网是一个完全自动化的电力传输网络,能够监视和控制每个用户和电网节点,保证从电厂到终端用户整个输配电过程中所有节点之间的信息和电能的双向流动^[2]. 智能电网分为3层^[3],分别为家庭网络 HAN(home area network)、邻域网络 NAN(neighborhood area network)、大电网 WAN(wide area network).

信息化是实现智能电网基础功能的重要前提,但信息化给智能电网的安全运行和数据隐私保护带来了许多问题^[4],主要有:

1) 当 WAN 层受到攻击时,不法分子能直接控制电网的运行,从而导致整个电网的瘫痪.

2) 当 NAN 层受到拒绝服务攻击 Dos(denial of service)时,相关的数据信息将被延迟、阻塞,甚至破坏. WAN 层将不能及时获得电网当前状态的信息,从而不能准确地进行分析、判断及决策. 例如:在电动汽车入网时受到 Dos,电动汽车充放电不能被合理安排以适应当前电网状况,反而会加重电网的负荷;用户不能及时得到车辆车能状况、电网负荷状态和计费信息等,从而不能充分利用分时电价对智能家电进行充放电.

3) 当 NAN 层受到其他类型攻击时,数据被篡改,将可能导致 WAN 层的决策错误,从而严重危害电网的稳定运行.

4) HAN 层每个用户需要共享他们使用能源的信息,而每个用户的用电负荷、设备构成及用电规律等个人隐私将暴露在信息网上,这些信息有可能会被不法分子截获、篡改甚至用于其他非法用途.

入侵检测系统 IDS(intrusion detection system)作为一种主动的网络安全防御措施^[5-7],可以实时监控网络中各节点的运行情况,对信息的采集、传输、处理和交互等各个环节加强保障,及时发现异常,并迅速响应,防止攻击者的非法入侵,提高网络的可靠性、可用性和综合效率. 2010年, R. Berthier等^[8]受 IT 中安全防护措施的启发,提出智能电网中除了要有安全协议和实施强有力的安全属性外,还需对网络中传输的数据进行实时监控并分析,及时检测入侵行为. 他们将入侵检测应用在智能电网

中,以防止智能电网中的高级测量体系遭到攻击. 文献[9]提出一种智能电网中基于 HAN 层的入侵检测系统,检测算法是基于异常的检测,对已知攻击有较好的检测能力,但对未知的攻击的检测能力较差. 文献[10]提出一种针对智能电网中 NAN 层的入侵检测系统,该系统对 NAN 层的蠕虫攻击具有一定的检测能力. 但上述文献都仅针对智能电网中的某一层设计入侵检测系统,无法保证对整个智能电网的实时监控.

为了提高智能电网的安全性和可靠性,本文将入侵检测系统部署到智能电网的各层中,实时监控和分析智能电网中传输的数据,针对智能电网节点多、数据传输量大的特点,引入多 Agent 技术到入侵检测中,构建智能电网环境下的基于多 Agent 的入侵检测模型,以减少数据传输,节约带宽,解决瓶颈问题;针对现有入侵检测系统误检率高、漏检率高的问题,提出一种适合智能电网的动态克隆选择算法,以提高对已知和未知攻击的检测率. 利用 KDD'99 数据集对所提模型和算法进行仿真验证.

1 系统设计

1.1 智能电网分层结构

智能电网的分层架构见图 1. 其中, HAN 对应电力网中的用户, NAN 对应电力网中的配电, WAN 对应电力网中的输电和发电^[3]. 图 2 是智能电网中分层网络结构的内部框图. 其中, HAN 把家庭网关与用户户内可控的智能电器或装置连接起来,用户通过智能电表查看电表的值和电力公司当前的价格信息,根据需要或市场的需求调整用电习惯; NAN 连接电表与采集器; WAN 连接家庭网关与数据采集平台^[11].

根据智能电网中 HAN, NAN 和 WAN 各层之间双向传输的特点,将入侵检测系统部署到图 1 的各网络层中. 下面将分别对该入侵检测系统的模型和算法进行阐述.

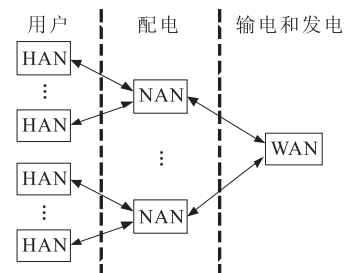


图 1 智能电网的分层架构图

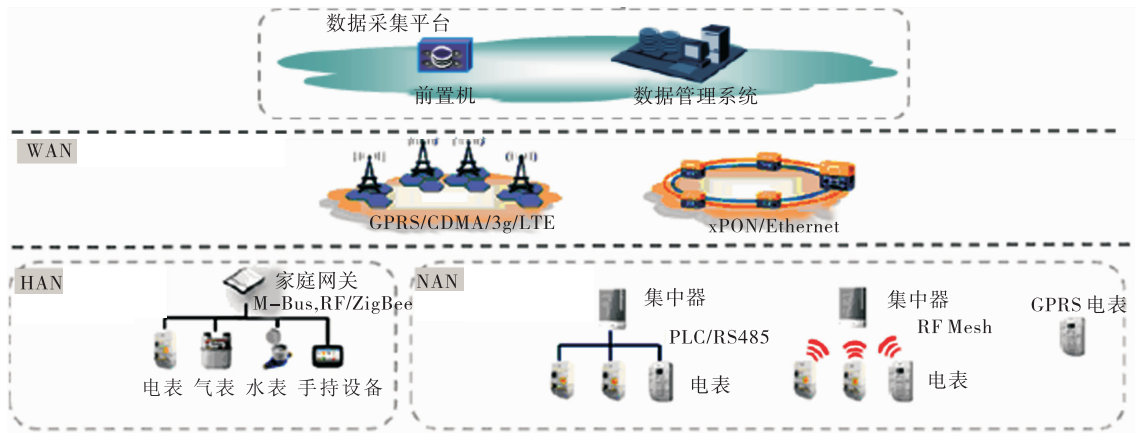


图2 智能电网各层的内部结构图

1.2 基于多 Agent 的入侵检测模型

基于多 Agent 的入侵检测模型由具有不同功能的 Agent 构成,系统中所有的 Agent 按其功能可分为 4 类:控制 Agent,采集 Agent,检测 Agent 和响应 Agent. 通过派遣和移动各功能 Agent 取代传统的大量待检测数据的传输,减少数据传输量,解决瓶颈问题. 其体系结构如图 3 所示.

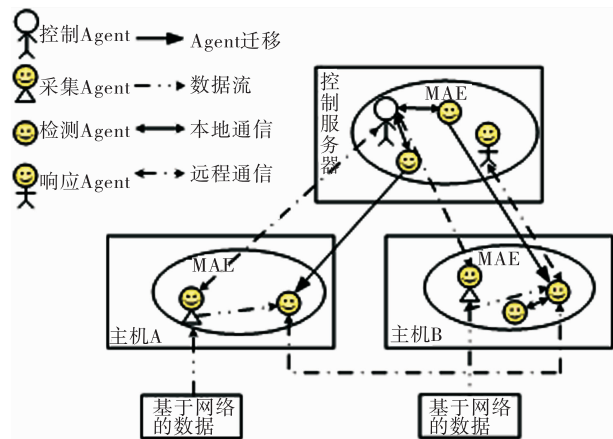


图3 基于多 Agent 的入侵检测模型

控制 Agent:主要负责管理、协调、控制被监控主机上的 Agent,生成带检测器的检测 Agent,收到采集 Agent 的信号之后,派发检测 Agent 到相应的主机中.检测 Agent 产生之后,其工作过程是独立的,与控制 Agent 无关,即使控制服务器受到攻击,也不会影响已经产生的在系统内的检测 Agent.检测 Agent 可以通过克隆,移动到需要检测的主机上进行检测,可为恢复控制平台的工作争取时间,消除中央控制器的单点失效问题.

采集 Agent:分布在网络中的各重要节点上,主

要负责对网络数据包的截获和对截获的网络数据包进行预处理,由于采集到的数据信息量非常大,所以采集 Agent 要过滤出相关的信息,减少无用的信息入库,并对其进行编码,将数据提供给检测模块进行检测分析.

检测 Agent:检测部分是整个入侵检测的核心.主要完成对采集 Agent 预处理的数据进行检测分析.检测器分为未成熟检测器、成熟检测器和记忆检测器,将成熟检测器和记忆检测器嵌入到 B-Agent 和 M-Agent 中(如图 4 所示).B-Agent 和 M-Agent 可以在主机间迁移,相互进行通信协作,以完成检测.

响应 Agent:当 B-Agent 或者 M-Agent 检测到有入侵或可疑行为时,它们便及时激活响应 Agent,立即发出警报,并对此做出响应.

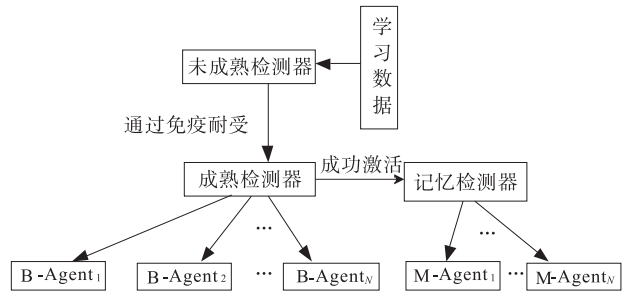


图4 检测器分类图

1.3 适合智能电网的动态克隆选择算法

文献[12]提出基于动态克隆选择算法的入侵检测系统,该算法可以提高系统的检测率,降低误检率和漏检率.但由于智能电网动态的网络环境和大量信息交互,入侵检测系统中的检测器集合不可能覆盖整个抗原空间,本文提出一种适合智能电网的动态克隆选择算法,每 N 代更换 1 个由自我抗原

群体和非我抗原群体构成的簇,一次针对自体集的1个子集进行耐受学习,并且当网络环境发生变化时,替换过时的检测器.

适合智能电网的动态克隆选择算法伪代码为

```

Generation_Number = 1;
while( Generation_Number <= 最大迭代次数) {
    if( Generation_Number%N = 1)
        选择新的抗原簇;
    未成熟检测器耐受阶段
    成熟检测器学习阶段
    记忆检测器学习阶段
    Generation_Number + + ;
}

```

其中,未成熟检测器耐受阶段伪代码为

```

while( immature_detector != null) {
    if( 该检测器与自我抗原集中自我抗原匹配)
        删除该检测器;
    else {
        该检测器加入到未成熟检测器中;
        immature_age + + ;
    }
    if( immature_age >= T) {
        将该未成熟检测器加入到成熟检测器中;
        将该检测器从未成熟检测器集中删除;
    }
}

```

While(成熟检测器个数 + 未成熟检测器个数 < 非记忆检测器的最大值) {

 随机生成检测器加入到未成熟检测器集中;

成熟检测器学习阶段伪代码为

```

while( mature_detector != null) {
    Mature_age + + ;
    if( 有抗原与该成熟检测器匹配)
        if( 抗原与当前 self 集匹配) {
            从成熟检测器集中删除该检测器;
            将该抗原放入到 self 集中;
        }
    else {
        删除该抗原;
        Mature_count + + ;
    }
}

```

```

}
if( mature_count >= A) {
    将该检测器加入到记忆检测器集中;
    将此检测器从成熟检测器集中删除;
}
else {
    if( mature_age >= L)
        删除该成熟检测器;
}
}
记忆检测器学习阶段伪代码为
while( memory_detector != null) { // 记忆检测器非空
    if( 有抗原与该记忆检测器匹配) {
        if( 该记忆检测器与当前 self 集匹配) {
            删除该记忆检测器;
            将该抗原加入到 self 集合中;
        }
        else 删除该抗原;
    }
}
}

```

该算法的伪代码中,参数 T 表示未成熟检测器的耐受期,参数 L 为成熟检测器的生命周期,参数 A 为成熟检测器的激活阈值. 所提算法中的匹配是指两字符串连续 r 个属性相同.

2 仿真验证与分析

以 KDD'99 数据集中的 kddcup. data_10_percent 数据作为学习数据,选取数据集中标记为 normal 的数据作为自我耐受学习,攻击数据作为检测器学习所用数据. 测试所提模型和算法的检测性能则用其中的 corrected 数据集,corrected 中除包含在 kddcup. data_10_percent 中出现的 20 种攻击外,还有 17 种未出现过的攻击. 将本文算法与文献[12]算法检测性能相比较,其结果见图 5.

由图 5 可知,本文所提算法在具有较高检测率的同时,对学习过程中未出现的攻击也具有一定的检测能力. 对于智能电网中出现较多且致命的 Dos 和 Probing 两种类型的攻击检测性能较高. 对于 U2R 和 R2L 两种类型的攻击检测率低的原因主要是在学习阶段针对这两种攻击特征的学习样本较少,很难形成针对这两种攻击的检测器.

更重要的是,所提模型充分利用 Agent 的移动

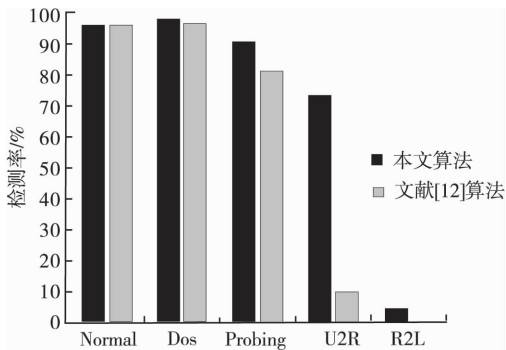


图5 不同算法检测性能

性,实现分布式数据采集预处理及检测分析,因此不会由于引入入侵检测系统而加重智能电网的传输负担。

3 结语

本文利用 Agent 的移动性和协作性,结合免疫原理,提出智能电网中的基于多 Agent 的入侵检测系统模型和适合智能电网特征的动态克隆选择算法,并在 KDD'99 数据集上进行验证,结果表明本文提出的方法除了能检测已知攻击外,对未知攻击也具有一定的检测能力,提高了智能电网中常见且致命的 DOS 和 Probing 两种类型攻击的检测率。针对 U2R 和 R2L 类型检测率低,下一步的工作目标是在智能电网中采用 PKI 认证技术来降低本地超级用户的非法访问和未授权的远程访问对智能电网所带来的影响。

参考文献:

[1] Farhangi H. The path of the smart grid[J]. IEEE Power and Energy Magazine,2010,8(1):18.
 [2] 何光宇,孙英云,梅生伟,等.多指标自趋优的智能电网[J].电力系统自动化,2009,33(17):1.

[3] Kuzlu M,Pipattanasomporn M,Rahman S. Communication network requirements for major smart grid applications in HAN,NAN and WAN [J]. Computer Networks,2014,67:74.
 [4] McDaniel P. Security and privacy challenges in the smart grid[J]. IEEE Security and Privacy,2009,7(3):75.
 [5] 许颖梅.基于 Web 数据流技术的网络入侵检测研究[J].郑州轻工业学院学报:自然科学版,2012,27(3):11.
 [6] 王汝传,王华,徐小龙.基于移动代理的入侵检测系统模型的研究[J].通信学报,2004,25(1):22.
 [7] 王晋,李德全,冯登国.一种基于移动代理自动优化的分布式入侵检测系统[J].计算机研究与发展,2006,43(1):9.
 [8] Berthier R,Sanders W H,Khurana H. Intrusion detection for advanced metering infrastructures: requirements and architectural directions [C] // IEEE International Conference on Smart Grid Communications, Piscataway: IEEE,2010:350-355.
 [9] Jokar P, Nicanfar H, Leung V C M. Specification-based intrusion detection for home area networks in smart grids [C] // IEEE International Conference on Smart Grid Communications, Piscataway: IEEE,2011:208-213.
 [10] Beigi-Mohammadi N, Misic J, Khazaei H, et al. An intrusion detection system for smart grid neighborhood area network [C] // IEEE International Conference on Communications, Piscataway: IEEE,2014:4125-4130.
 [11] 张磊,侯超,翁新瑜.用电信息采集系统通信技术应用研究[EB/OL]. http://www.gridsources.com/contents/2383/407386.html,2013-01-06.
 [12] Jungwon K, Bentley P J. Towards an artificial immune system for network intrusion detection: An investigation of dynamic clonal selection [C] // Proceeding of the 2002 Congress on Evolutionary Computation, Piscataway: IEEE,2002:1015-1020.

一种基于指数降维的监督型稀疏保持 典型相关分析算法

蒋文, 齐林

(郑州大学 信息工程学院, 河南 郑州 450001)

摘要:提出一种基于指数降维的监督型稀疏保持典型相关分析算法. 通过将样本的类别信息与样本特征相融合, 克服以往引入监督信息导致重建误差增大的缺陷, 同时实现类内相关的最大化与类间相关的最小化; 针对传统算法处理稀疏信号的高维小样本问题的瓶颈, 改进算法对总体散布矩阵做指数化的处理, 既保留有效信息, 又将总体散布矩阵非奇异化, 克服 PCA 预处理散布矩阵导致有效信息流失的缺陷. 依据 ORL, Yale, AR 和 FERET 人脸数据库而进行的仿真实验表明, 该算法比其他的典型相关分析方法具有更好的识别效果.

关键词:典型相关分析(CCA); 稀疏保持(SPP); 指数降维; 特征提取; 人脸识别

中图分类号: O235 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.2095-476X.2015.5/6.019

An improved supervised sparsity preserving CCA algorithm based on exponential dimensionality reduction

JIANG Wen, QI Lin

(School of Information Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: An improved supervised sparsity preserving canonical correlation analysis algorithm based on exponential dimensionality reduction was proposed. The problem that the fitting error increased while adding supervised information to the SPPCA was solved by the fusion of the class label information and sample feature. The local manifold structure of the data was realized at the same time. Aimed at the problem of traditional algorithm in dealing with small sample of high-dimensiona sparse signal, index scattering matrix was used to retain effective information while building the non-singular scattering matrix. It overcame the default of effective information losses while using PCA to extract principal features of the scattering matrix. The experimental results on ORL, Yale, AR and FERET face databases showed that the proposed algorithm was better than related canonical correlation analysis methods in recognition effect.

Key words: canonical correlation analysis(CCA); sparsity preserving projection(SPP); exponential dimensionality reduction; feature extraction; face recognition

收稿日期: 2015-04-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(61210005, 61331021)

作者简介: 蒋文(1991—), 男, 四川省安岳县人, 郑州大学硕士研究生, 主要研究方向为计算机图像处理技术.

通信作者: 齐林(1961—), 男, 河南省郑州市人, 郑州大学教授, 博士研究生导师, 主要研究方向为通信系统及其信号处理、信号检测与估计、多媒体信号处理、情感及生物特征识别.

0 引言

随着现代社会人类掌握的技术手段越来越先进,人们可以从多种信息源获得海量信息,如何去隐藏其中的大量的冗余信息,已经成为当前数据分析和处理的关键.近十年来,典型相关分析(CCA)被广泛地应用于模式识别、计算机视觉及生物医学等领域中,同时在诸多领域中取得突破,例如人脸识别、行为分类和疾病诊断等^[1-4].经过科研人员的不懈努力,CCA不断地进行着改进,取得了许多成果:能够更好地解决人脸识别中的非线性问题的核典型相关分析(KCCA)^[5];能够实现类内相关的最大化与类间相关的最小化且比CCA具有更好的识别性能的判别型典型相关分析(DCCA)^[6];使投影后样本在最小化类内离散度的同时,两组特征之间具有最大的相关性,从而有利于投影后同类样本聚类信息的保持的广义典型相关分析(GCCA)^[7];能有效避免小样本问题的发生,较好地描述非线性的人脸识别问题的子模式典型相关分析(SpCCA)^[8];能利用少量的监督信息来提高分类性能的半监督的典型相关分析(Semi-CCA)^[9];能够捕获数据的局部流形结构特性,在数据可视化和姿态估计中获得比CCA更好的实验结果的局部保持的典型相关分析(LPCCA)^[10].另外,侯书东等^[11-12]分别提出SPCCA和S2PCCA两种稀疏保持典型相关分析方法,能实现两组不同特征的融合的基础上,对样本间的稀疏重构性进行约束,增强鉴别能力.然而,上述这些稀疏表示算法中,没有区分对待不同类别的稀疏表示能力,从而无法利用现实中存在的大量类别信息,只是在传统SPP算法中引入监督信息,人为地把其他类样本的稀疏系数设置为零^[13-15],从表面上消除了异类样本的稀疏表示误差.但实际上恰恰相反,一部分稀疏表示的信息损失,最终导致稀疏重建误差的增大.此外,用CCA对两组稀疏信号进行融合时,有时会出现识别率下降的问题,通过大量实验发现并验证,此问题源于对总体散布矩阵(或自协方差矩阵)的预处理方面.孙权森等^[4,7]的处理方法是用PCA先对总体散布矩阵做特征提取,构造出非奇异的散布矩阵,由于稀疏信号的总体散布矩阵特征值较少(即只有少数较大特征值),提取后导致一部分有效信息流失,识别率下降.

本文在多特征融合的基础上结合局部化思想,

综合考虑类别信息与局部邻域信息,针对以往引入监督信息导致重建误差增大和PCA预处理散布矩阵导致有效信息流失的缺陷,提出一种基于指数降维的监督型稀疏保持典型相关分析算法,以期克服上述缺陷,获得更好的识别效果.

1 基于指数降维的监督型稀疏保持典型相关分析算法

1.1 改进型监督稀疏保持投影算法理论

本文在多特征融合的基础上结合局部化思想,将样本的类别信息与样本特征相融合,以克服文献[13-14]提出的算法因人为消除了异类样本的稀疏表示误差而导致误差增大的缺陷,并实现类内相关的最大化与类间相关的最小化.

设 $\mathbf{X}_1 = [x_1, x_2, \dots, x_N] \in R^{p \times N}$ 和 $\mathbf{X}_2 = [y_1, y_2, \dots, y_N] \in R^{q \times N}$ 为两组特征样本,样本数为 N , \mathbf{X}_1 的特征维数为 p , \mathbf{X}_2 的特征维数为 q .

构建类信息矩阵 $\mathbf{X}_3 = [l_1, l_2, \dots, l_N] \in R^{C \times N}$,样本 x_i 和 y_i 的类标号向量为 l_i ,模式的类数为 C .对于 C 类($C \geq 2$)分类问题,目前已有多种类标号编码方式,本文采用One-of-C编码,即 i 类样本的类标号均为 $(\underbrace{0, 0, \dots, 0}_i, 1, 0, \dots, 0)^T \in R^C$.

因此鉴别函数可写为

$$\max_{w_x, w_y \neq 0} \frac{\sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \alpha_i^T \mathbf{S}_{ij} \alpha_j}{\sqrt{\alpha_1^T \mathbf{S}_{11} \alpha_1} \times \sqrt{\alpha_2^T \mathbf{S}_{22} \alpha_2} \times \sqrt{\alpha_3^T \mathbf{S}_{33} \alpha_3}}$$

其中, \mathbf{S}_{ij} 为 \mathbf{X}_i 与 \mathbf{X}_j 的互协方差矩阵; $\mathbf{S}_{11} = \mathbf{X}_1(I - R)(I - R)^T \mathbf{X}_1^T$ 和 $\mathbf{S}_{22} = \mathbf{X}_2(I - S)(I - S)^T \mathbf{X}_2^T$ 分别为 \mathbf{X}_1 和 \mathbf{X}_2 的稀疏保持散度矩阵,且均满足矩阵的正定性; $\mathbf{S}_{33} = \mathbf{X}_3 \mathbf{X}_3^T$ 为 \mathbf{X}_3 的自协方差矩阵.

又因为 $\alpha_i^T \mathbf{S}_{ij} \alpha_j = (\alpha_i^T \mathbf{S}_{ij} \alpha_j)^T = \alpha_j^T \mathbf{S}_{ji} \alpha_i$,所以

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \alpha_i^T \mathbf{S}_{ij} \alpha_j &= \alpha_1^T \mathbf{S}_{11} \alpha_1 + \alpha_1^T \mathbf{S}_{12} \alpha_2 + \\ &\alpha_1^T \mathbf{S}_{13} \alpha_3 + \alpha_2^T \mathbf{S}_{21} \alpha_1 + \alpha_2^T \mathbf{S}_{22} \alpha_2 + \\ &\alpha_2^T \mathbf{S}_{23} \alpha_3 + \alpha_3^T \mathbf{S}_{31} \alpha_1 + \alpha_3^T \mathbf{S}_{32} \alpha_2 + \alpha_3^T \mathbf{S}_{33} \alpha_3 = \\ &\alpha_1^T \mathbf{S}_{11} \alpha_1 + \alpha_2^T \mathbf{S}_{22} \alpha_2 + \alpha_3^T \mathbf{S}_{33} \alpha_3 + \\ &2\alpha_1^T \mathbf{S}_{12} \alpha_2 + 2\alpha_1^T \mathbf{S}_{13} \alpha_3 + 2\alpha_2^T \mathbf{S}_{23} \alpha_3 \end{aligned} \quad (1)$$

上述准则函数的求解可表述为优化模型

$$\begin{aligned} \max_{\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \alpha_i^T \mathbf{S}_{ij} \alpha_j \\ \text{s. t.} \quad \alpha_1^T \mathbf{S}_{11} \alpha_1 = \alpha_2^T \mathbf{S}_{22} \alpha_2 = \alpha_3^T \mathbf{S}_{33} \alpha_3 = 1 \end{aligned}$$

利用Lagrange乘子法最终可以将上式转化为

$$L(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3) = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \alpha_i^T S_{ij} \alpha_j - \lambda(\alpha_1^T \tilde{S}_{11} \alpha_1 - 1) - \lambda(\alpha_2^T \tilde{S}_{22} \alpha_2 - 1) - \lambda(\alpha_3^T S_{33} \alpha_3 - 1)$$

令 $\frac{\partial L}{\partial \alpha} = 0, i = 1, 2, 3$, 得到广义特征方程

$$\begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} \\ S_{31} & S_{32} & S_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \alpha_3 \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} \tilde{S}_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \tilde{S}_{22} & 0 \\ 0 & 0 & S_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \alpha_3 \end{pmatrix}$$

求解该前 d 个最大广义特征值对应的广义特征向量 $\{\alpha_{1i}, \alpha_{2i}, \alpha_{3i}\}, i = 1, 2, \dots, d$, 从而可构造基向量组 $\{W_1, W_2, W_3\}$, 其中

$$\begin{aligned} W_1 &= \{\alpha_{11}, \alpha_{12}, \dots, \alpha_{1d}\} \\ W_2 &= \{\alpha_{21}, \alpha_{22}, \dots, \alpha_{2d}\} \\ W_3 &= \{\alpha_{31}, \alpha_{32}, \dots, \alpha_{3d}\} \end{aligned} \quad (2)$$

将线性变换 (3) 作为投影后的融合特征用于分类

$$Z = [W_1 \quad W_2 \quad W_3]^T \begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \end{bmatrix} \quad (3)$$

其中投影矩阵为 $W = [W_1 \quad W_2 \quad W_3]$.

综上所述, 算法流程总结如下.

步骤 1 输入两组特征集 X_1 和 X_2 ;

步骤 2 构建类信息矩阵 X_3 ;

步骤 3 根据式 (1) 构建 $\sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \alpha_i^T S_{ij} \alpha_j$, 其中 S_{ij}

为 X_i 与 X_j 的互协方差矩阵;

步骤 4 构建 X_1 和 X_2 的稀疏保持散度矩阵 \tilde{S}_{11} 和 \tilde{S}_{22} , 并构建 X_3 的自协方差矩阵 S_{33} ;

步骤 5 根据式 (2) 计算投影矩阵 W ;

步骤 6 根据式 (3) 计算融合特征 Z ;

步骤 7 对测试样本进行分类.

1.2 自协方差矩阵的高维小样本情况分析

CCA 虽然已经应用于诸多领域, 但前提是自协方差矩阵可逆. 文献[22] 虽然解决了求解问题, 但其所用的广义逆并非理论意义上的精确解, 从而限制了其应用. 文献[4, 7] 的处理方法是用 PCA 先对总体散布矩阵做特征提取, 构造出非奇异的散布矩阵. 然而此方法在在处理两组稀疏信号时, 由于稀疏信号的总体散布矩阵特征值较少(即只有少数较大特征值), 如果用 PCA 的方法进行提取就会导致有效信息流失, 从而导致识别率下降.

本文受文献[15] 的启发, 用指数化总体散布矩

阵的方法, 将高维的原始样本的特征空间变换为指数空间, 既可保留有效信息, 又将总体散布矩阵非奇异化.

引理 1 定义特征样本集 $X = [x_1, x_2, \dots, x_N] \in R^{n \times N}$, 其指数表示 e^X 定义为

$$e^X = I + X + \frac{X^2}{2!} + \frac{X^3}{3!} + \dots + \frac{X^N}{N!} + \dots$$

因此, 指数化的鉴别函数可以定义为

$$\max_{w_x, w_y \neq 0} \frac{\sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \alpha_i^T S_{ij} \alpha_j}{\sqrt{\alpha_1^T e^{S_{11}} \alpha_1} \times \sqrt{\alpha_2^T e^{S_{22}} \alpha_2} \times \sqrt{\alpha_3^T e^{S_{33}} \alpha_3}}$$

综上所述, 本文算法综合考虑类别信息与局部邻域信息, 将样本的类别信息与样本特征相融合, 并使得提取出的特征能够实现同类样本之间相关最大化, 同时对总体散布矩阵做指数化的处理, 既可保留有效信息, 又将总体散布矩阵非奇异化, 从而克服以往引入监督信息导致重建误差增大和 PCA 预处理散布矩阵导致有效信息流失的缺陷.

2 实验结果分析

本文在 FERET, ORL, Yale 和 AR 这 4 个人脸数据库中识别人脸识别仿真实验, 并将本文算法与 DCCA, LPCCA, SLPPCA, SPCCA, S2PCCA 进行对比, 同时也将鉴别分析算法 LDA 和稀疏保持投影算法 SPP 的实验结果引入, 进行对比分析.

在 ORL 人脸数据库上的仿真实验中, 对 40 个人的 400 幅灰度图像进行分组, 在每个人的 10 幅图片中选取 5 幅图像作为训练, 其余 5 张作测试.

在 Yale 人脸数据库上的仿真实验中, 对 15 个人的 165 幅灰度图像进行分组, 在每个人的 11 幅图片中选取 5 幅图像作为训练, 其余 6 张作测试.

在 AR 人脸数据库上的仿真实验中, 对 126 个人的 4 000 多幅彩色度图像进行分组, 在每个人的 26 幅图片中选取 13 幅图像作为训练, 其余 13 张作测试.

为了增强算法的可对比性, 在 FERET 人脸数据库的一个子库上进行仿真实验, 对 200 个人的 1 400 幅灰度图像进行分组, 在每个人的 7 幅图片中选取 4 幅图像作为训练, 其余 3 张作测试.

实验结果见表 1 (括号内为取得最大识别率对应的维数).

表 1 各算法在 4 个人脸数据库上的

识别率比较 %

算法	FERET	ORL	Yale	AR
LDA	85.9(17)	94.5(20)	92.9(14)	96.2(24)
SPP	84.1(17)	94.7(20)	93.1(15)	96.2(26)
LPCCA	44.0(100)	95.5(41)	77.0(38)	86.4(34)
DCCA	80.9(17)	94.5(17)	92.4(14)	94.1(16)
SLPCCA	45.8(77)	94.8(40)	87.6(45)	82.8(39)
SPCCA	86.2(19)	95.3(17)	92.9(14)	92.9(14)
S2PCCA	87.8(20)	95.0(22)	94.1(14)	96.1(20)
本文算法	89.4(27)	96.8(23)	94.2(14)	97.3(34)

由表 1 可见,在 4 个人脸库中,本文算法的识别率均优于其他相关方法.实验结果表明,SPP 识别率与 LDA 相当,本文算法明显强于这两种算法.从 SPCCA 与 S2PCCA 的识别率对比中可知,监督信息的加入确实提高了识别性能,并且 S2PCCA 比较稳定,因而不会导致 SPP 中某次实验出现较低识别率的情况,但是这种改进的效果并不明显,证明此种引入监督信息的方式丢失了一些信息,影响了识别效果.实验结果显示,本文算法与 S2PCCA 识别率相当,究其原因,这是因为 Yale 库中人脸图像数据较少,所以本文算法提取到的鉴别信息并不比 S2PCCA 丰富,导致两种方法的识别率相当.

图 1—图 4 分别给出各算法在 ORL, Yale, AR, FERET 人脸库中识别率随特征维数变化的实验结果.鉴于在 4 个人脸库上仿真实验中,SPP 与 LDA 两种算法的识别性能相当,所以在上述 4 图中仅给出 SPP 的识别率随维数变化的曲线.同理,由于实验结果显示 LPCCA 与其他算法结果差距明显,且 LPP 的最初目的并非模式分类,因此未在图中显示其结果.鉴于 SLPCCA 分类效果不佳的实验结果,其实验结果也在图中略去.

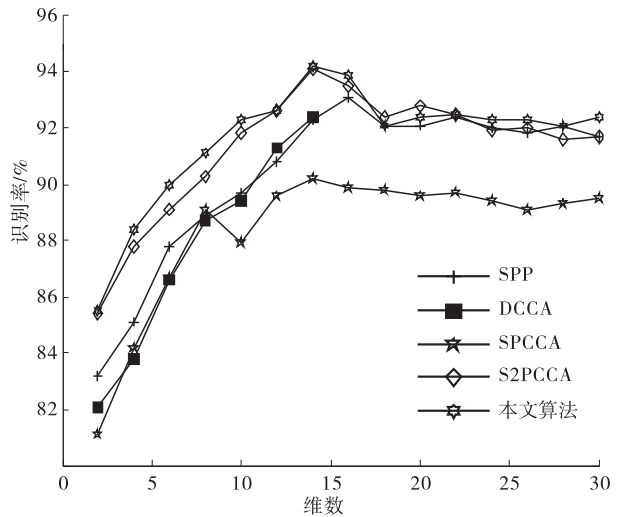


图 2 各算法在 Yale 人脸数据库上的识别率

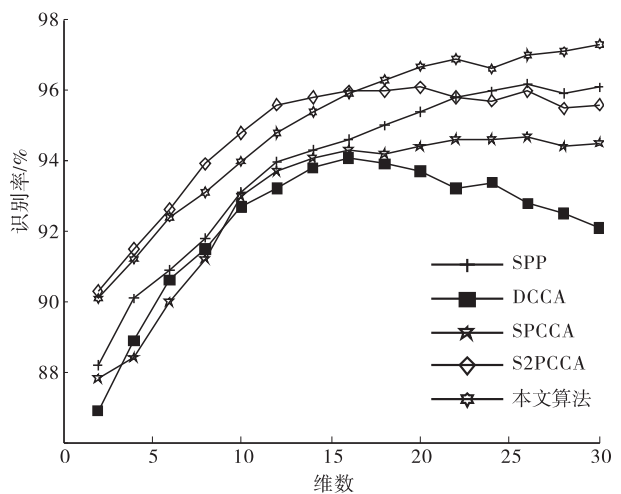


图 3 各算法在 AR 人脸数据库上的识别率

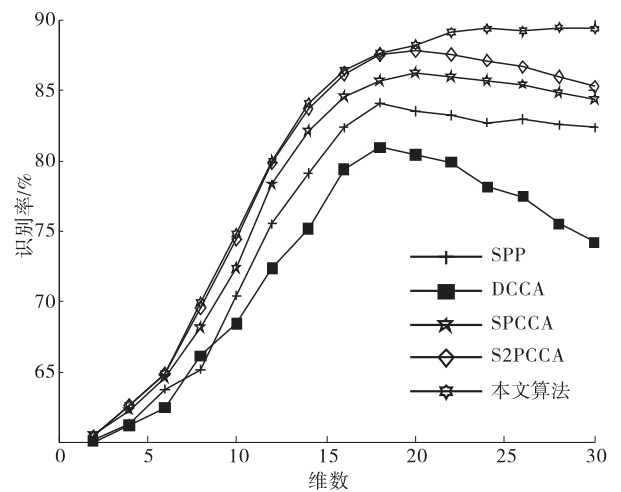


图 4 各算法在 FERET 人脸数据库上的识别率

从图 1 和图 3 中可以看出,随着特征维数的增加,多数算法的识别率会显著增加,但当其增加到

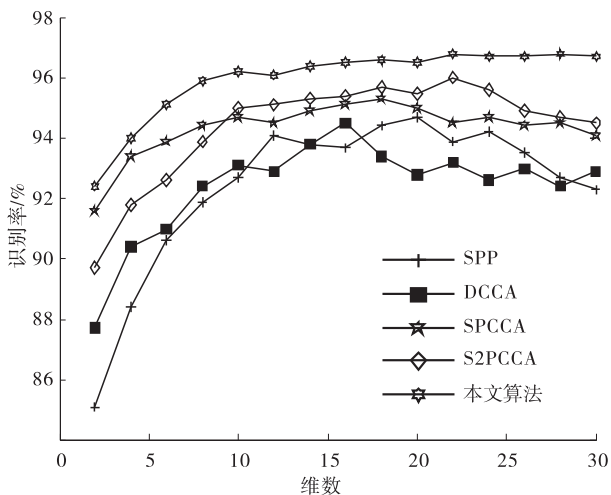


图 1 各算法在 ORL 人脸数据库上的识别率

特定维数时便趋于稳定.然而在图2和图4中,这种趋势略微改变,最初阶段,识别率随着维数的增加而增加,但到达峰值时,随着特征维数的增加高维特征的识别率反而会有所减少.本文算法既保留了有效信息,又将总体散布矩阵非奇异化,克服了以往引入监督信息导致重建误差增大和PCA预处理散布矩阵导致有效信息流失的缺陷,不仅比其他的典型相关分析方法具有更好的识别效果,其识别率也会随着维数的增加而保持在稳定的状态.

3 结语

本文提出了一种基于指数降维的改进型稀疏保持典型相关分析算法,将样本的类别信息与样本特征相融合,实现了类内相关的最大化与类间相关的最小化;此外,对总体散布矩阵做指数化的处理,既保留了有效信息,又将总体散布矩阵非奇异化,同时为后续分类提供充足的有效信息.依据ORL, Yale, AR和FERET4个人脸数据库进行仿真实验,表明本文算法既保留了有效信息,又将总体散布矩阵非奇异化,克服了以往引入监督信息导致重建误差增大和PCA预处理散布矩阵导致有效信息流失的缺陷,比其他的典型相关分析方法具有更好的识别效果.

参考文献:

- [1] Sun Q S, Zeng S G, Liu Y, et al. A new method of feature fusion and its application in image recognition[J]. *Pattern Recognition*, 2005, 38(12): 2437.
- [2] Kim T K, Cipolla R. Canonical correlation analysis of video volume tensors for action categorization and detection[J]. *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence*, 2009, 31(8): 1415.
- [3] Correa N M, Eichele T, Adali T, et al. Mult-set canonical correlation analysis for the fusion of concurrent single trial EPR and functional MRI[J]. *NeuroImage*, 2010, 50(4): 1438.
- [4] 孙权森, 曾生根, 王平安, 等. 典型相关分析的理论及其在特征融合中的应用[J]. *计算机学报*, 2005, 28(9): 1524.
- [5] Zheng W M, Zhou X Y, Zou C R, et al. Facial expression recognition using kernel canonical correlation analysis[J]. *IEEE Transactions on Neural Networks*, 2006, 17(1): 233.
- [6] Sun T K, Chen S C, Yang J Y, et al. A novel method of combined feature extraction for recognition[C]// *Proceedings of the 2008 Eighth IEEE International Conference on Data Mining, Piscataway: IEEE*, 2008: 1043.
- [7] Sun Q S, Liu Z D, P. A. Heng P A, et al. A theorem on the generalized canonical projective vectors[J]. *Pattern Recognition*, 2005, 38(3): 449.
- [8] 洪泉, 陈松灿, 倪雪蕾. 子模式典型相关分析及其在人脸识别中的应用[J]. *自动化学报*, 2008, 34(1): 21.
- [9] 彭岩, 张道强. 半监督典型相关分析算法[J]. *软件学报*, 2008, 19(11): 2822.
- [10] Sun T K, Chen S C. Locality preserving CCA with applications to data visualization and pose estimation[J]. *Image and Vision Computing*, 2007, 25(5): 531.
- [11] 侯书东, 孙权森. 稀疏保持典型相关分析及在特征融合中的应用[J]. *自动化学报*, 2012, 38(4): 659.
- [12] 侯书东. 基于相关投影分析的特征提取研究及在图像识别中的应用[D]. 南京: 南京理工大学, 2012.
- [13] 相文楠, 赵建立. 监督型稀疏保持投影[J]. *计算机工程与应用*, 2011, 47(29): 186.
- [14] 王静. 基于稀疏表达的人脸识别算法研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2011.
- [15] Wang S J, Yan S C, Yang J, et al. A General Exponential Framework for Dimensionality Reduction[J]. *IEEE Transaction on Image Processing*, 2014, 23(2): 920.
- [16] Barker M, Rayens W. Partial least squares for discrimination[J]. *Journal of Chemometrics*, 2003, 17(3): 166.
- [17] Franklin J. The Elements of Statistical Learning: data mining, inference and prediction[J]. *The Mathematical Intelligencer*, 2005, 27(2): 83.
- [18] Horikawa Y. Use of autocorrelation kernels in kernel canonical correlation analysis for texture classification[J]. *Lecture Notes in Computer Science*, 2004, 3316: 1235.
- [19] Johansson B. On classification: simultaneously reducing dimensionality and finding automatic representation using canonical correlation[R]. [s.l]: [s.n], 2001.
- [20] Lee Y, Lin Y, Wahba G. Multicategory support vector machines, theory and application to the classification of microarray data and satellite radiance data[J]. *Journal of the American Statistical Association*, 2004, 99: 67.
- [21] An S J, Liu W Q, Venkatesh S. Face recognition using kernel ridge regression[C]// *IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition, Piscataway: IEEE*, 2007: 1-7.
- [22] 张尧庭, 方开泰. 多元统计分析引论[M]. 北京: 科学出版社, 1999.

Linux 防火墙远程控制系统的开发

王晓博, 张亚东, 徐刚

(河南财经政法大学 计算机与信息工程学院, 河南 郑州 450002)

摘要:针对现有局域网防火墙无法有效监控用户访问行为、恶意攻击等问题,提出基于 Linux Socket 特定端口的远程控制防火墙方案:利用 Linux 操作系统平台的动态包过滤技术,将防火墙的包过滤、常用服务配置和 IP 黑名单功能进行整合;再利用 Linux Socket 通信程序设计架构实现防火墙的远程控制;然后采用 GTK+ 设计一个基于 C/S 模式的图形界面客户端管理与配置程序,以便网络管理员配置防火墙策略.测试结果表明,该防火墙系统针对网内用户访问行为控制、网外的 DDoS 和端口扫描攻击等问题,具备一定的解决能力,并对 IPv6 数据包过滤策略具备一定的扩展功能,可保障网内各终端的信息安全.

关键词:防火墙;远程控制;GTK+;DDoS;端口扫描攻击

中图分类号:TP393.1;TP311.1 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2015.5/6.020

Development of Linux-based firewall remote control system

WANG Xiao-bo, ZHANG Ya-dong, XU Gang

(College of Computer and Information Engineering, He'nan University of Economics and Law, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: Aiming at problems that the existing LAN Firewall can not monitor user access and hostile attack effectively, the scheme of firewall remote control based on the specific port of Linux Socket was proposed. It used the dynamic packet filter of Linux-based operating system, which integrated the packet filter, common service configuration and IP blacklist; Secondly, it used Linux Socket network program design architecture to realize remote control of firewall; Then, it used the GTK+ to design a model of graphical interface client management and configuration program based on C/S model, which could facilitate administrator to configure the firewall. Results of the test showed that this firewall system could solve the control of net user access behavior and many kinds of attacks, such as DDoS Attacks and the Port Scan Attacks, furthermore, it gave extended function to IPv6 data packet filtering strategy to guarantee security of the information from each network terminal.

Key words: firewall; remote control; GTK+; DDoS; port scan attacks

0 引言

随着网络应用的不断深入,营造一个安全高效的信息网络成了业界共同面对的一个课题.防火墙

技术主要用于限制不同用户对网络资源的访问,允许合法用户访问可用的网络资源,阻止未经授权用户存取敏感资源数据.目前,网络服务器防火墙的应用主要还是集中在 Linux, Windows 两大平台,针

收稿日期:2014-12-24

基金项目:国家自然科学基金项目(61309033);河南省基础与前沿技术研究计划项目(132300410438)

作者简介:王晓博(1988—),男,河南省登封市人,河南财经政法大学硕士研究生,主要研究方向为网络安全.

通信作者:张亚东(1957—),男,河南省郑州市人,河南财经政法大学教授,主要研究方向为网络安全和智能信息处理.

对不同规模的网络环境可选的防火墙有很多,如 CHECKPOINT, JUNIPER 等,但大部分是商用级别,价格昂贵,免费开源的小型网络服务器防火墙大多采用 Linux 内核框架中的 netfilter/iptables 来实现^[1],其要求操作人员在主机服务器中操作大量的命令集,来实现所需要功能的配置,这就造成操作人员必须经常登录服务器来配置和查看防火墙日志,故对技术人员的专业性、专注性要求很高。鉴于此,本文拟采用 C/S 模式,设计基于 Linux Socket 特定端口的远程控制防火墙系统,客户端使用 GTK + 实现可交互性用户界面,服务器端采用免费的 netfilter/iptables 构成,拥有常用网络服务快速配置、特定端口开放与关闭、对网络攻击的防御等基本功能,达到或者接近商用级产品标准,而且还支持针对 IPv6 网络安全的扩展,用户无需登录本地服务器,在远端通过集成的功能模块就可以快速方便地完成防火墙规则配置,以期为网络管理员构造安全方便的小型信息网络提供一个可行的选择。

1 控制系统研究

1.1 系统的架构及模块构成

本系统采用 C/S 架构,包括用户主机客户端和远端服务器两部分。用户主机客户端向远端服务器提交服务配置请求或者接收并显示服务器返回的信息,远端服务器用于接收并处理客户操作请求并向客户端返回防火墙服务器的运行状态信息等。

远端服务器功能主要包括:文件读取功能,读取服务器端存在的本地文件,包括防火墙规则文件,防火墙运行产生的系统日志文件等;数据通信功能,实现服务器端与远程客户端的数据交互;数据包拦截检测,利用包状态检测技术过滤通过防火墙的数据。

用户主机客户端功能主要包括:1) 防火墙基本设置,包括访问黑名单、添加 IP 黑名单、对特定的网络 IP 数据包进行拦截;2) NAT 功能,实现数据包源地址及目地地址的转换;3) 端口开放功能,实现开放/关闭端口,对防火墙的特定端口进行过滤;4) 规则操作,包括添加、修改及删除防火墙规则,常用规则、保存规则到配置文件,进行规则存储,从一个链上删除无用规则等;5) 常用服务配置,主要针对的是常用的 FTP、SSH、Smaba 等公用服务,并对这些公用服务进行快速关闭/打开设置;6) 高级设置,通过命令设置自定义的防火墙规则,扩展兼容 IPv6 网络数据包过滤功能。

常见的防火墙系统主要由以下几个模块构成:包过滤模块、NAT 模块、管理工具模块,但对于瞬息万变的网络世界,这显然都无法从功能性、可控性上应对严峻的信息安全考验。本系统设计加入 Socket 通信模块来提供防火墙软件的远程可控性,并对传统包过滤模块从功能性上进行修改,添加动态包过滤功能。系统结构如图 1 所示。

包过滤模块是本系统的核心。动态包过滤功能可以在规则中加入包状态检测技术,跟踪通过其建立的每一个链接、利用 netfilter/iptables 中父链和子链构成的层次关系来建立检测模型,并根据需要动态地增加或删除防火墙规则,以弥补传统包过滤的不足^[2]。

Socket 通信模块可实现客户端与远端防火墙服务器之间的信息交互,本文主要运用的是异步通信模式。

管理工具模块实现对过滤规则、NAT 规则和重定向规则的维护功能,如添加、删除列表等。本模块维护着一个优化的规则表,此规则表以文件的形式存储在本地,该优化的规则表可以方便用户进行快速配置,使整个系统的效率提高。此外防火墙运行生成的日志文件可以用于记录、审计管理员对防火墙的全部操作。

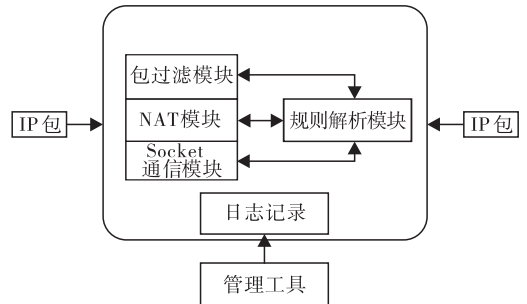


图 1 系统模块结构

1.2 系统的设计

1.2.1 远程控制设计 由 Linux GTK + 实现远程控制模块界面。GTK + 有丰富的 GTK Widget 构件,这些构件实现了类型、继承检验和信号/回调函数的基础结构^[3]。由 C 语言编写这一特性决定了它有很好的可移植性^[4]。采用 GTK + 2.0 编程技术,再结合多线程技术,可实现在服务器端和客户端之间的信息交互功能。

Linux Socket 通信程序设计架构作为本系统实现远程控制的基础,远程客户端、防火墙服务器均运行于 Linux 环境中,其目的还是基于 Linux 平台固

有的安全性. 防火墙服务器程序是一个没有前台界面的后台程序,用 Linux C 编译,接收远端客户端发来的信息在本地对防火服务器进行配置. 远端客户程序先利用良好的用户接口发起链接与服务器建立通信,合法通信建立后,管理员就可以像在本地环境一样,方便操作服务器,利用系统提供的可视化界面,可以时时返回服务器的运行状态信息,包括防火墙日志,历史规则日志等重要文件^[1].

1.2.2 包状态检测技术应用设计 在网络环境中,对于安全问题解决虽说是防治,但实际情况还是安全问题出现后才去想方设法去弥补,侧重的还是治而没有更好的突出防. 网络攻击技术变化多样,但对应的防火墙规则一成不变,自然无法提供有效的防御. 特别是在小型网络中,成本、管理人员技术能力等因素决定了安全攻击的防御更是难以解决. 为此本系统引入了包状态检测技术,在 netfilter 表的 FORWARD 链中加入后缀规则形成树形的上下层父/子关系逻辑(见图 2). 与数结构中 Tier(字典树)检索一样,先使数据包在上层进行状态安全检查,丢弃不安全的数据包,顺利通过的流向下层进行条件性质的检测,无安全异常的数据包可以穿过防火墙. 根据流入网络中数据包的状态信息,动态的进行检测接受或者丢弃,使规则策略在功能上拥有动态性.

外网用户数据包进入 DNAT 链后在 FORWARD 链上进行安全检测,以决定是接收还是丢弃. 内网用户的访问安全检测策略也基本一致.

1.2.3 功能整合设计 本系统将防火墙的包过滤、常用服务配置和 IP 黑名单功能进行整合,以便于操作,其中常用服务配置和 IP 黑名单功以界面选项形式展现,利用 GTK + 信号/回调函数,在界面前台捕

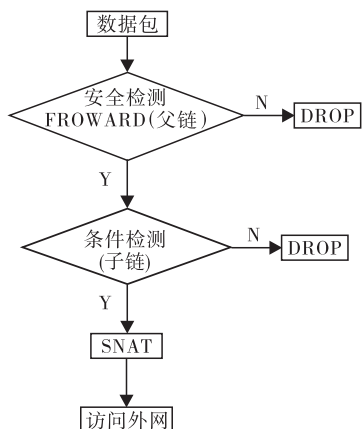


图 2 父链与子链逻辑图

捉用户的点选操作,而后以激活相应的回调函数实现功能. 动态包过滤功能是本系统的重要功能,被编译成 Linux 操作系统的静态链接文件,存在于系统服务器端以加载形式启动. 客户端通过命令参数传递到防火墙服务器进行动态包过滤规则的修改和更新. IPv6/IPv4 网络混合存在是网络发展中很长一段时期要面对的现实,本系统对于 IPv6 数据包过滤策略主要依靠 Linux 系统中 iptables 功能模块,正常情况下模块关闭,本系统只需在服务器第一次启动时执行 `chkconfig --level 345 iptables on`,使用 `chkconfig` 来改变服务的运行级别与状态,使系统引导时默认启动. 依托本文客户端的高级设置命令进行 iptables 功能设置.

2 系统关键技术实现

2.1 Linux Socket 远程控制算法实现

网络通信的关键是 Socket(套接字),是一个通信链的句柄,用于描述 IP 地址、端口号,连接建立后,则可以发送消息或执行命令. 采用 C/S 模式的程序中,服务器端和客户端都要拥有属于自己的 Socket. NetFilter 是 Linux 操作系统内置的内核级中间件,可实现各种数据过滤、状态过滤等防火墙功能框架,并且可以兼容 IPv4 和 IPv6 等协议,其出色的功能性和开源性是本文采用它作为防火墙服务器端基础组件的主要原因.

防火墙控制端把携带有命令参数的网络数据包通过 TCP 链接发送给安装了基于 netfilter 架构防火墙的 Linux 服务器,这类数据包里包含有构成规则命令需要的 IP 地址、端口号、应用地址块等网络参数,后台服务器程序将信息参数按照命令格式,通过 `sprintf()` 函数组装成一条规则,由系统调用 `system()` 执行,添加到指定的规则链尾部,修改防火墙服务器的规则,实现远程可控性.

远程可控性通过以下几个步骤实现:

- 1) 客户端指定防火墙的 IP 地址和特定通信端口号;
- 2) 定义规则参数数据结构;
- 3) 定义网络通信默认数据结构;
- 4) 对防火墙服务器程序初始化;
- 5) Socket 定义,本文叙述的服务器端采用多线程并发异步通信服务模型^[5],算法参见文献^[6];
- 6) 接收数据,解包,实现数据检测和匹配;
- 7) 利用上一步收到的参数,构成防火墙规则,

调用 NetFilter 功能构件,配置防火墙策略,以实现功能操作。

本文后台防火墙服务器端配置过程就是通过运行一个守护程序,解析客户操作命令后,调用 Net-Filter 的一系列子程序来实现的^[7]。防火墙服务器程序采用多线程技术可以建立处理不同特定子功能的子线程来分别处理客户端请求。各子功能线程的激活是根据客户程序,通过 Socket 连接传过来的不同前缀字符串进行区分的,当解析出数据包的 line 字符串前缀字符为 rei 时,表明传输来的数据包是重启防火墙命令;前缀字符为 hie 时,表明数据包为高级包过滤拦截数据指令;前缀字符为 std 时,表明数据包为 NAT 源地址转换目地址数据指令。

本软件所特有的高级拦截功能,网络管理员在客户端控制面板中输入相应的策略就可以实现。以防止端口扫描为例。

防止端口扫描:

```
Iptables -F ;
```

```
Iptables -A INPUT -p tcp --tcp-flags ALL FIN,URG,PSH -j Drop ;
```

```
Iptables -A INPUT -p tcp --tcp-flags SYN,RST SYN,RST -j Drop ;
```

```
Iptables -A INPUT -p tcp --tcp-flags SYN,FIN SYN,FIN -j Drop ;
```

```
Iptables -A INPUT -p tcp --tcp-flags SYN -dport 80 -j Drop ;
```

通过以上的设置,扫描工具尚无法扫到服务器的 TCP 端口和操作系统的版本号,而服务器的 80 端口仍可以提供 HTTP 服务^[1]。

远程客户端程序采用了登陆密码验证和特定端口验证来实现与服务器通信的安全。客户端面 NAT 功能界面如图 3 所示。



图3 NAT 功能界面图

2.2 包状态检测算法实现

随着网络的发展,网络攻击的手段越来越多,其中以 DDoS 攻击中的 ICMP 攻击和 IP 欺骗形式的 SYN flood 攻击占比较大^[8]。针对这两种攻击形式本系统实现如下的解决策略。

1) ICMP 攻击是向网内某个服务器主机发送大量的 ICMP 数据包,这超过了服务器正常的处理能力,致主机资源耗尽。本文从限制单位时间内 ICMP 数据包的个数及 ICMP 异常数据包大小这两点来作为应对的策略,使丢弃数据包大于规定数值的异常数据包。在 netfilter 中的 NF_IP_PRE_ROUTIN 链上实现。处理的接口函数如下:

```
icmp_fire(void)
```

```
{ int count = 0; // 进入主机的 ICMP 包计数
  int m = 10; // 单位时间最大允许 ICMP 包数量
  if(ip ->version == 0) // 判断是否是 ICMP 包
  { if(ip ->long > 64) // 判断 icmp 包的大小是否在 64 B 以内
```

```
  DROP; // 丢弃包 } }
```

```
  struct timer_list timer; // 定义内核定时器
```

```
  void timer_function(int para); // 作为内核定时器的处理函数 }
```

2) SYN flood 攻击。也叫 SYN 洪泛攻击,即向主机发送大量不作出回复应答的 SYN 请求包,主机误认为数据包丢失,大量重复发送应答信息,造成主机资源耗尽。对此,可在 netfilter 中的 NF_IP_FORWARD 链上进行处理实现;利用 netfilter 的包状态检测机制,对 TCP 链接三次握手通信的同步、接收、确认定义到 3 个宏标识,定义双向哈希链表 ip_in_hash 来存放处理的数据包,在 NF_IP_FORWARD 这个链点分析进入防火墙的数据包,检索哈希表如地址数据包不存在,继续数据包检查,若没有问题就能过,若有错误就加入记录到哈希链表,作为参照丢弃相同地址数据包。

处理的接口函数如下:

```
struct pack_info
```

```
{ struct list_head ip_list; // 定义为一个链表结构
```

```
  struct inaddr src, dst; // 表示数据包的源地址和目的地址
```

```
  u_int16_t proto; // 数据包的传输协议类型
```

```
  u_int16_t spts, dpts; // 数据包的源端口和目的端口
```



```

u_int8_t addr_flag ; // 这是判断地址信息的真假状态标志,为 0 就表示地址是假,为 1 则表示为真
u_int8_t pack_state; // 数据包拥有的状态标志
u_int32_t sequence ; // TCP 数据包中序列号
u_int32_t ackno ; // TCP 数据包的确认序列号
struct ntimer_list timeout ; // 定时器,到达定时则删除这条记录}

```

```

static unsigned int ipt_forward(unsigned int hook,
struct sk_buff * * pskb, const struct net_device * in, const struct net_device * out, int (okfn) (struct sk_buff * ))

```

```

{ process_defend_dos ( pskb, &new_flag, &verdict) ;

```

```

if ( new_flag )
{ judge = ipt_do_table ( pskb, HOOK, in, out, &packet_filter, NULL) ;

```

```

Insert_hash_info ( pskb) ;
Return judge; } return verdict; }

```

数据包若是会话中初次连接的第一个包,应把包信息加入到文中的链表中;对于不是初次会话的包,则把结果放到参数中. process_defend_dos 函数作为这一判断的处理实现,第一个参数用于传送数据包数据,第二参数用来判断会话的第一个数据包是不是本数据包,第三个参数用于存放判断结果; ipt_do_table 函数是对进入的包进行规则匹配操作,并给出匹配判断结果.

3 防火墙功能测试

搭建测试平台所需的软、硬件,实验环境搭建如图 4 所示.其中,PC B, PC C 和 PC D 是 IPv4 主机,都可以作为防火墙控制端,位于同一个网络中.路由器 R1 支持双栈技术,连接方式如图.

3.1 系统功能性测试

为了对该防火墙整体性能进行检测,选取部分的模块功能进行测试.

3.1.1 IP 过滤规则对 ICMP 数据包的过滤效果

规则指定:1) 192. 168. 2. 100 - > 192. 168. 1. 150 ICMP 允许; 2) 192. 168. 1. 134 - > 2001: 252: ffff: 5: 1/96 ICMP 允许; 3) 192. 168. 1. 134 - > 192. 168. 2. 100 ICMP 允许.

执行操作:1) 在 192. 168. 2. 100 上 ping 192. 168. 1. 150, 在 192. 168. 1. 134 上 ping 2001: 252: ffff: 5: 1/96, 在 192. 168. 1. 134 上 ping 192. 168. 2. 100, 并反方向 ping; 2) 在 192. 168. 2. 100 上 telnet 192. 168. 1. 150, 在 192. 168. 1. 134 上 telnet 2001: 252: ffff: 5: 1/96, 在 192. 168. 1. 134 上 telnet 192. 168. 2. 100, 并反方向 telnet; 3) 加载 ICMP 全通规则.

IP 过滤规则对 ICMP 数据包的过滤效果见表 1.

3.1.2 IP 过滤规则对 TCP 数据包的过滤效果

规则指定:1) 192. 168. 2. 100 - > 192. 168. 1. 150 telnet 允许; 2) 192. 168. 1. 134 - > 2001: 252: ffff: 5: 1/96 telnet 允许; 3) 192. 168. 1. 134 - > 192. 168. 2. 100 telnet 允许.

执行操作:1) 在 192. 168. 2. 100 上 telnet 192. 168. 1. 150, 在 192. 168. 1. 134 上 telnet 2001: 252: ffff: 5: 1/96, 在 192. 168. 1. 134 上 telnet 192. 168. 2. 100, 并反方向 telnet; 2) 在 192. 168. 1. 134 用 nslookup 到 192. 168. 2. 100 上进行名字解析或其它的 udp 服务; 3) 加载 ICMP 全通规则.

IP 过滤规则对 TCP 数据包的过滤效果见表 2.

由表 1 和表 2 可见,该防火墙 IP 过滤规则对两种数据包的过滤符合预期结果,该功能测试通过.

3.2 防火墙系统性能对比分析

在局域网内,采用 Sniffer 包嗅探工具和 Linux top 命令对安装本文防火墙系统与采用基本 iptables/netfilter 的防火墙服务器应对 IP 欺骗攻击的性能进行对比测试.测试方案:192. 168. 2. 1/24 网段利用 SYN 攻击工具,发大量的 SYN FLOOD 数据

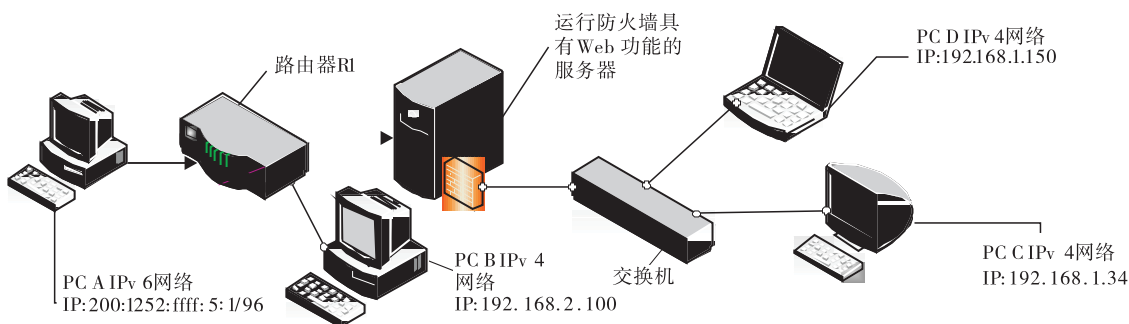


图 4 防火墙实验平台

表1 IP 过滤规则对 ICMP 数据包的过滤效果

操作	预期结果	实测结果
1	正向 ping 成功, 反向 ping 不通,被禁止	192.168.1.134 正向成功 192.168.2.100 反向失败
2	访问被禁止, 规则不允许	访问被禁止
3	都可以相互 ping 通	ping 192.168.1.134 192.168.2.100 正反向都成功

表2 IP 过滤规则对 TCP 数据包的过滤效果

操作	预期结果	实测结果
1	正向 ping 成功, 反向 ping 不通,被禁止	192.168.1.134 正向成功 192.168.2.100 反向失败
2	访问被禁止,没有允许 UDP 服务.TCP 协议的放开,对 UDP 协议不发生影响	TCP 访问成功, UDP 被禁止
3	telnet 访问都成功	telnet 访问都成功

包,发报量为 1 万 ~3 万 p/s,分别测试 5 次.测试结果如表 3 所示,其中,A 代表内网主机连接 Web 服务器是否成功,B 代表内网主机与 Web 服务器之间数据传输率/(KB · s⁻¹),C 代表外网主机连接是否成功,D 代表 CPU 负载能力百分比/%,E 代表内存占用量/KB,F 代表外网连接 Web 服务器响应时间/s,G 代表 Ping 测试工具测试丢包率/%,H 代表外网主机与 ftp 服务器之间的数据传输率/(KB · s⁻¹).

由表 3 可见,当 SYN 报文发送量为 1 万 ~3 万 p/s 范围内时,采用本文防火墙系统的服务器性

能表现是良好的.在实际对比试验中,当 SYN FLOOD 数据包数量进一步加大到 8 万 ~13 万 p/s 时,防火墙系统中一进程 msys/fla 使 CPU 负载能力的百分比值为(89.9 ~91.9)%,同时会使整个 CPU 占用率相当高,大多数采用基本功能防火墙的服务器将会无法正常工作.但采用本系统的服务器依然可以提供基本服务.本文防火墙系统得到了测试环境的考验,从功能性、可控性、操作性上都说明比常用防火系统有了很大的提高,证明了本系统的实用价值,可为广大局域网管理员提供了一个方便、高效、可行的实用防火墙系统.

4 结语

在 Internet 的发展中,防火墙技术是网络安全的关键.本文实现的基于 GTK + 库界面的远程控制防火墙,从功能性、可控性两个方面对原有 netfilter/iptables 构件防火墙进行了改进,具有可交互性 GUI、开发成本低廉、策略配置灵活、集成功能强大等优点,且具备 IPv6 网络安全扩展功能,加上 Linux 本身所具有的高安全性,本系统适合于中小型规模网络应用.经过实际应用环境运行测试,监控网络用户行为控制效果良好,同时也可以随时随地登录防火墙进行各种策略的配置,在安全和操作效率上均明显优于现行防火墙配置方法.

表3 防火墙系统性能对比

指标	数据采集结果										统计结果	
	基本防火墙					本文防火墙					基本 防火墙	本文 防火墙
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5		
A	否	否	否	否	否	是	是	是	是	是	否	是
B/(KB · s ⁻¹)	—	—	—	—	—	1 788.26	1 784.31	1 816.01	1 856.23	1 788.02	—	1 806.56
C	否	否	否	否	否	是	是	是	是	是	否	是
D/%	24.80	53.20	31	25.50	34.60	11.80	14.70	10.70	12.90	14.30	33.82	12.88
E/KB	74 216	74 220	74 228	74 264	74 228	71 223	69 233	69 233	70 513	69 188	74 231.2	69 878
F/s	—	—	—	—	—	≤3	≤3	≤3	≤3	≤3	—	≤3
G/%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
H/(KB · s ⁻¹)	—	—	—	—	—	1 780.37	1 680	1 666.14	1 715.69	1 807.07	—	1 729.85

参考文献:

[1] 杨刚,陈蜀宇. Linux 中基于 Netfilter/Iptables 的防火墙研究[J]. 计算机工程与设计,2007,28(17):4124.
 [2] Suehring S,Ziegler R. Linux Firewalls [M]. 3rd Edition. Provo ;Novell Press,2005.
 [3] Harlow E. Developing Linux Application with GTK + and GDK [M]. New York; Macmillan Computer Publishing House,1999.
 [4] 余长江,周渊平,吕海龙. Linux 平台下基于 GTK + 的聊天室设计[J]. 通信技术,2012,45(5):98.

[5] 左岩,赵建玉,张红. 基于 Linux 的嵌入式数据采集装置的 TCP/IP 通信[J]. 暨南大学学报:自然科学版,2014,28(3):194.
 [6] Matthew N,Stones R. Beginning Linux Programming [M]. 4th Edition. Birmingham; Wrox,2007.
 [7] Wu Q X. The research and application of firewall based on netfilter[J]. Physics Procedia,2012,25:1231.
 [8] Thapngam T,Yu S,Zhou W L,et al. Distributed Denial of Service (DDoS) detection by traffic pattern analysis[J]. Peer-to-Peer Networking and Applications, 2014, 7 (4):346.

基于 AHP 的移动客户端软件评测方法

付金华¹, 聂南¹, 李刚², 邓璐娟³, 李金萌¹, 张彤⁴

- (1. 郑州轻工业学院 计算机与通信工程学院, 河南 郑州 450001;
2. 郑州轻工业学院 数学与信息科学学院, 河南 郑州 450002;
3. 郑州轻工业学院 软件学院, 河南 郑州 450001;
4. 河南省 863 软件孵化器有限公司 软件评测中心, 河南 郑州 450001)

摘要:针对未有正式的面向移动客户端的软件质量评测模型现状,提出一种基于层次分析法(AHP)的移动客户端软件产品质量评价方法.该方法通过对移动客户端软件的特性分析,归纳出移动客户端软件常见质量需求、功能和特点,制订移动客户端软件质量评价建议权重表.采用AHP对移动客户端软件进行分析,构造判断矩阵对权重进行动态修正,通过一致性检验结果对软件质量进行评测.结合实例验证了该方法能够改进其评测的不恰当的权值,从而使得移动客户端软件的评测客观、量化,为建立正式移动客户端软件质量评测模型提供参考.

关键词:层次分析法;移动客户端;软件质量评测模型

中图分类号:TP311 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2015.5/6.021

The quality evaluation method of mobile client software based on AHP

FU Jin-hua¹, NIE Nan¹, LI Gang², DENG Lu-juan³, LI Jin-meng¹, ZHANG Tong⁴

- (1. College of Computer and Communication Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;
2. College of Mathematics and Information Science, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China;
3. College of Software, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;
4. Software Test Center, He'nan 863 Software Incubator Co., Ltd., Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Aiming at the situation that there was no formal quality evaluation model oriented to mobile client, a quality evaluation method of mobile client based on AHP was proposed. Via the analysis of mobile client software, the quality requirements, functions and features were concluded. The evaluation recommended weight table of mobile client software quality was formulated. The AHP was adopted to analyze the mobile client software and to construct judgment matrix to carry on the dynamic correction, and to measure the quality of software through the consistency check results. Examples showed that this method was able to improve its inappropriate weights of evaluation, so as to make the mobile client software evaluation objective and quantitative, to offer reference for establishing a formal mobile client software quality evaluation model.

Key words: analytic hierarchy process (AHP); mobile client; software quality evaluation model

收稿日期:2015-06-05

基金项目:国家自然科学基金项目(61201447);河南省自然科学基金项目(2010A520039);郑州市科技攻关项目(131PPTGG411-8)

作者简介:付金华(1980—),男,山东省昌乐县人,郑州轻工业学院讲师,主要研究方向为软件工程.

0 引言

目前,随着移动操作系统的不断成熟和硬件技术的快速发展,多种移动智能终端迅速普及,其装载的各种应用程序(APP)的发展更加迅速,而其功能质量良莠不齐,若不对其进行有效的质量监督,将对广大用户造成不良甚至是致命的后果,如有的导航软件把用户导航到错误甚至危险地区,有的炒股软件因出现延时而导致用户利益受到损害,有的软件甚至留有后门,盗窃用户信息等.针对不同行业传统软件的评测方法与模型有很多^[1],然而,由于移动客户端软件具有许多与传统软件不同的特性,因此已有的测评方法与模型很难有针对性地对其进行评测.目前,一些厂商已经推出了相应的测试技术与评测标准,如 Google 2014 年收购的移动应用测试平台 Appurify, Testin, 百度移动云测试标准等.这些方法标准目前还在不断发展.本文拟借助层次分析法^[2-4]来建立移动客户端软件的动态评测方法,使其能够对移动客户端软件进行更加有针对性地测试评价,以期建立正式的移动客户端软件质量评测模型提供参考.

1 移动客户端软件质量度量

1.1 移动客户端软件质量特性的选择与评价

采用 GB/T 25000.51—2010^[5]对移动客户端软件产品质量评价时,应结合被评价软件的质量需求与特点,选择适用的质量特性、子特性和度量属性,构建针对被评价软件的质量模型,这是进行软件产品质量评价的关键步骤.然而移动客户端软件所独有的一些移动适用特性是已有的国内外质量标准所无法度量的.

1.2 移动客户端软件度量属性选择

根据 GB/T 25000.51—2010 与 GB/T 16260—2006^[6]中的度量属性及行业软件评测方法,给出移动客户端软件的质量评价参考方法.该方法主要基于对移动客户端最重要的 5 大属性——功能性、可靠性、易用性、效率、可移植性的考虑.

1.3 移动客户端软件度量项选择

针对在 GB/T 16260.2—2006 中给出的 112 个度量项进行选择或调整,以便于对移动客户端软件质量评价的执行.在移动客户端软件产品质量评价参考方法中,将这 112 个度量项依据其关联度,主要分为以下 3 类:A 类为基本度量项,反映项,是必须选择的度量项(如版本兼容性、性能、特定场景指标、安全指标等),无特殊情况皆应采用;B 类为可选

度量项,反映移动客户端软件的可选质量要求;C 类为非常规可选度量项(如某些物理要求).

2 层次分析法构建评测方法

2.1 层次分析法的定义及基本步骤

层次分析法 AHP(analytic hierarchy process)是一个多方案优化决策的系统方法^[3],目前在很多领域都得到应用,如环境评测、科学项目评审、教育评估,甚至人文管理等.

目前,AHP 发展的主要集中于评测数据的分析,如灰色数据的处理^[2];权重的价值取向,如微分方程对权重因素的影响作用^[7].采用主客观组合赋权法改进 AHP 方法,具有更好的区分度与决策精度^[8].其基本步骤如下.

步骤 1 建立层次结构.对系统进行深入分析,结合专家意见,构建自上而下的若干层次,包括目标层、决策准则层、决策单元层等,其中决策准则层又可以根据同一层的诸因素从属于上一层的因素或对上层因素的影响,划分为若干层.

步骤 2 构造判断矩阵.针对处于同一层次的决策准则层对目标层(或上一决策准则层)的影响程度,进行两两比较,构造诸要素对上一层某因素影响程度的重要性的各个判断矩阵.

步骤 3 计算权重向量.分别求出各判断矩阵的最大特征值和对应的特征向量,将该特征向量作为诸要素的权重向量.通过加权运算求出最下层决策准则对目标层的权重向量,进而求出目标层的评判值.

步骤 4 一致性检验.所谓一致性检验就是鉴别判断矩阵偏离一致性的程度是否在可接受的范围内.一般通过一致性指标 $CI = \frac{\lambda_{\max} - n}{n - 1}$ 和平均随

机一致性指标 RI ,得到检验系数 $CR = \frac{CI}{RI}$.

2.2 移动软件质量评价方法

依据行业软件模型的关联度^[1],根据对移动客户端软件质量特性的选择和分析被评价软件的质量需求,制订移动客户端软件质量评价建议权重表(见表 1),从而可确定移动客户端软件质量评价方法,在评价方法中给出特性、子特性、度量项的权重.移动客户端的层次结构图如图 1 所示.

3 实例分析——计步器运动管理

以一个移动“计步器运动管理”软件为例,说明

对移动客户端软件产品质量评价方法的建立和应用. 首先全面了解被评价软件的基本情况, 包括主要功能、技术架构、软件特点、隐含的质量要求等; 然后介绍评价模型、系统测试过程与测试结果; 最后叙述软件质量评价的执行情况, 给出了评价记录和评价结果.

表1 移动客户端软件质量评价建议权重表

特性	权重	子特性	权重
功能性	0.30	适合性	0.40
		准确性	0.20
		互操作性	0.10
		安全保密性	0.20
		功能性的依从性	0.10
可靠性	0.20	成熟性	0.40
		容错性	0.60
		易理解性	0.35
易用性	0.15	易学性	0.20
		易操作性	0.30
		吸引力	0.15
效率	0.25	时间特性	0.60
		资源利用性	0.40
可移植性	0.10	适应性	0.30
		共存性	0.40
		易替换性	0.30

3.1 计步器运动管理的界面及相关信息

被评测的计步器运动管理软件是在 Android 系统下的一个软件, 主要是记录全天活动, 计算今日的总运动步数、今日总运动时间、行走距离、平均步数、目前的速度、今日总运动热量消耗; 设置个人情况(体重、步幅等), 查询个人之前的运动记录; 选择操作时的模式: 正常模式、省电模式、主动模式.

该项目依据权重关联性, 建立测试需求矩阵、功能测试缺陷等级的划分表和测试用例表, 构建方法如文献[1]所述. 实际测试执行时共完成测试用例13个, 其中又细分若干小的用例, 并且进行了性能测试与适应性测试.

3.2 计步器运动管理软件的评测

首先依据层次结构, 构造移动软件的评测方法的两两比较判断矩阵. 移动软件参数权重的相对应的数值如表2所示.

表2 权重的对应数值

X_i/X_j	同等重要	稍微重要	较强重要	强烈重要	极端重要
a_{ij}	1	3	5	7	9

两相邻判断的中间值则取 2, 4, 6, 8. 根据表2中各自的权重值, 可以分别计算出计步器运动管理的判断矩阵.

$$A = \begin{bmatrix} 1 & 2 & 2 & 2 & 3 \\ 1/2 & 1 & 2 & 1/2 & 2 \\ 1/2 & 1/2 & 1 & 1/2 & 2 \\ 1/2 & 2 & 2 & 1 & 2 \\ 1/3 & 1/2 & 1/2 & 1/2 & 1 \end{bmatrix}$$

$$B_1 = \begin{bmatrix} 1 & 2 & 4 & 2 & 4 \\ 1/2 & 1 & 2 & 1 & 2 \\ 1/4 & 1/2 & 1 & 1/2 & 1 \\ 1/2 & 1 & 2 & 1 & 2 \\ 1/4 & 1/2 & 1 & 1/2 & 1 \end{bmatrix}$$

$$B_2 = \begin{bmatrix} 1 & 1/2 \\ 2 & 1 \end{bmatrix}$$

$$B_3 = \begin{bmatrix} 1 & 2 & 2 & 1/2 \\ 1/2 & 1 & 1/2 & 2 \\ 1/2 & 2 & 1 & 2 \\ 2 & 1/2 & 1/2 & 1 \end{bmatrix}$$

$$B_4 = \begin{bmatrix} 1 & 2 \\ 1/2 & 1 \end{bmatrix}$$

$$B_5 = \begin{bmatrix} 1 & 1/2 & 1 \\ 2 & 1 & 2 \\ 1 & 1/2 & 1 \end{bmatrix}$$

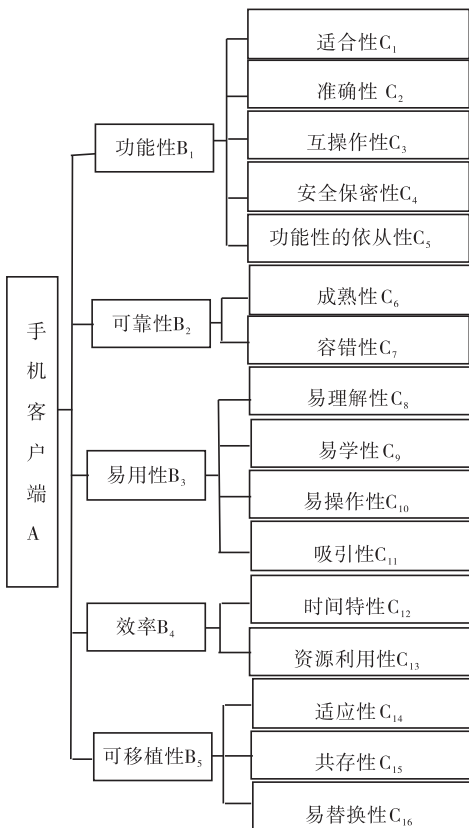


图1 移动客户端的层次结构图

利用 Matlab 软件可以方便地计算出各矩阵的

特征向量 ω 和特征值 λ_{\max} , 进而进行一致性检验, 其中平均随机一致性指标 RI 标准值如表 3 所示. 对于每一个矩阵的一致性检验计算过程如表 4 所示.

表 3 平均随机一致性指标 RI 标准值

矩阵阶数	1	2	3	4	5	6	7	8	9
RI	0	0	0.58	0.90	1.12	1.24	1.32	1.41	1.45

表 4 矩阵的一致性检验计算过程

矩阵	ω	λ_{\max}	CI	CR	一致性检查
$B-A$	0.324, 0.195, 0.146, 0.243, 0.092	5.157	0.04	0.036	通过
B_1-C	0.4, 0.2, 0.1, 0.2, 0.1	5	0	0	通过
B_2-C	0.333, 0.667	2.001	0.001	0	通过
B_3-C	0.275, 0.200, 0.275, 0.250	4.634	0.212	0.236	不通过
B_4-C	0.667, 0.333	2.001	0	0	通过
B_5-C	0.25, 0.50, 0.25	3	0	0	通过

由表 4 可见, 构造的判断矩阵整体上通过了一致性检查, 从而说明选择的数据是可靠的. 计算 B_1 对总目标的权值为 $0.4 \times 0.324 + 0.333 \times 0.195 + 0.275 \times 0.146 + 0.667 \times 0.243 + 0.25 \times 0.092 = 0.42$, 同理求出 B_2, B_3, B_4, B_5 对总目标的权值分别为 $0.351, 0.095, 0.102, 0.031$. 第二层对总目标的权向量为 $\{0.42, 0.351, 0.095, 0.102, 0.031\}$, 又 $CR = 0.324 \times 0/5 + 0.195 \times 0.001/2 + 0.146 \times 0.212/4 + 0.243 \times 0/2 + 0.092 \times 0/3 = 0.008 < 0.1$, 所以层次总排序通过一致性检验.

由表 4 还可以看出, 这个软件易用性权重偏低, 需要改进, 移动软件相比 PC 机软件在易用性上有更高要求, 提高易用性, 可使整个软件的使用率提高, 但对软件的安全保密性和时间特性有较高的需

求, 今后需要进一步提高.

4 结语

本文构建了一个基于 AHP 的移动客户端软件评测方法, 可对移动客户端的软件进行动态评测, 从而能够改进其评测的不恰当的权值, 使得评测更加公正有效. 随着云平台下软件测试技术的不断发展, 移动客户端软件也将不断融入云存储云计算等技术中, 其测试的模式方法的不确定性增加^[9]. 云测试可以测试人工所难以完成的大量不同机型、不同版本各种场景中软件的适应性问题, 但评价权重、云分布式环境下其他软件集成时的问题接口的测试要点如何确定、性能测试的模板参数积数化、模板某些特性的简化与优化, 以及信任度问题等, 是今后需要进一步研究的工作.

参考文献:

- [1] 聂南, 邓璐娟, 夏启明, 等. 面向不同行业软件的质量评测模型及实践[J]. 计算机科学, 2011, 38(2): 156.
- [2] 李刚, 曲双红, 辛向军, 等. 引入特征 AHP 的 PDEA 评价模型研究[J]. 数学的实践与认识, 2009, 39(13): 105.
- [3] 孙宏才, 田平, 王莲芬. 网络层次分析法与决策科学[M]. 北京: 国防工业出版社, 2011: 2-58.
- [4] 丁斌, 孙连禄. 基于多标准的 ABC 分类库存模型[J]. 电子科技大学学报: 社科版, 2013, 15(2): 31.
- [5] GB/T 25000.51—2010, 软件工程·软件产品质量要求与评价(SQuARE)·商业现货(COTS)软件产品的质量要求和测试细则[S].
- [6] GB/T 1626.2—2006, 软件工程·产品质量·第 2 部分: 外部度量[S].
- [7] 郭玉翠, 刘思奇, 雷敏, 等. 基于一般系统论的信息安全系统的理论研究[J]. 电子科技大学学报, 2013, 42(5): 728.
- [8] 杨宝臣, 陈跃. 基于组合赋权 TOPSIS 模型的项目评标方法研究[J]. 电子科技大学学报: 社科版, 2011, 13(1): 1.
- [9] 宋杰, 李甜甜, 朱志良, 等. 云数据管理系统能耗基准测试与分析[J]. 计算机学报, 2013, 36(7): 1485.

基于 DSM 与阴影的彩色遥感影像建筑物提取

高春霞, 谢明鸿, 宋纳

(昆明理工大学 信息工程与自动化学院, 云南 昆明 650500)

摘要:针对大面积树木阴影的存在,使得利用阴影提取建筑物的结果与实际建筑物数量存在较大差距的问题,结合建筑物 DSM 数据,提出了一种基于 DSM 与阴影的彩色遥感影像建筑物提取方法.通过设定植被分割阈值剔除植被信息的影响,采用 mean-shift 算法对图像进行过分割,提取建筑物阴影区域,结合 DSM 数据处理,得到实际高度的 NDSM 图像,再次提取建筑物进行最终优化.实验结果表明,使用该方法提取建筑物比只根据阴影提取建筑物精度有所提高、形状较为规整,更接近实际地物.

关键词:DSM;NDSM;彩色遥感影像建筑物提取

中图分类号:TP751 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2015.5/6.022

Building extraction from color remote sensing imagery based on DSM and shadows

GAO Chun-xia, XIE Ming-hong, SONG Na

(Faculty of Information Engineering and Automation, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China)

Abstract: In order to solve the problem that there was big gap between result of extracting the building based on shadow and real building number owing to the big area of trees shadow, combining with building DSM data, a new method of building extraction from remote sensing image with colors that based on DSM and shadow was presented. It eliminated the influence of vegetation information by setting the vegetation segmentation threshold. It extracted the shadow area of building from image partitioned by the mean-shift algorithm. It got the NDSM image that included actual height by processing of DSM. Then it extracted the building again and optimized extraction. The result indicated that this method improved precision to some extent than only according to the shadow for building extraction and the experiment configuration was more regular and closer to real surface features.

Key words: DSM;NDSM;building extraction from color remote sensing imagery

0 引言

建筑物是遥感影像中重要的人工地物之一,快速地从遥感影像中提取建筑物,对城市 GIS 数据更新、城市规划、环境监测、防灾救灾、农业发展等具

有重要的意义.但是,由于建筑物屋顶采用不同的材料建造,呈现复杂多变的外部形状,并且容易受到周围环境的影响,因而目前对高分辨率遥感影像建筑物的提取并没有形成一套通用的方法与技术,研究者通常要根据具体需求进行相关研究^[1-2].

收稿日期:2015-07-14

基金项目:云南省教育厅科学研究基金资助重点项目(KKJD201403003);云南省省级人培项目(KKSY201403020)

作者简介:高春霞(1989—),女,河南省周口市人,昆明理工大学硕士研究生,主要研究方向为图像处理、模式识别.

通信作者:谢明鸿(1976—),男,云南省昭通市人,昆明理工大学高级工程师,主要研究方向为图像处理、模式识别.

为了在遥感作业中精确提取建筑物,近年来,国内外学者已提出多种基于阴影的建筑物提取方法. H. Liu 等^[3]利用阴影区域在 HIS 模型中 I 值变小、 S 值偏大的特性,创建了用于检测阴影的指数,并利用直方图阈值法成功检测出阴影区域; D. Mehmet 等^[4]在图像过分割的基础上根据阴影区域色调/亮度 (H/I) 值较高而检测出阴影区域; C. Jaynes 等^[5]与 G. D. Finlayson 等^[6]观察到阴影区像素具有低亮度的特点,从而提出相应的阴影检测方法. 上述方法多是在提取相应光谱特征之后通过阈值法获得检测结果的,所提取阴影区域的精度主要依赖于阈值并直接利用阴影区域提取建筑物,而没有考虑建筑物的高度. 当遇到较整齐的树木阴影可能形成与建筑物阴影相似的形状特征、一些特殊材料房顶可能被误分为阴影时,都会造成建筑物目标信息的误检漏检. 鉴于此,本文结合 DSM 数据,提出了基于 DSM 和阴影的彩色遥感影像建筑物提取方法,以期降低非阴影区域带来的建筑物区域误检,更精确地提取出建筑物轮廓.

1 技术路线

通过设定植被分割阈值,剔除植被. 采用 mean-shift 分割算法对图像进行过分割,在此基础上提取建筑物阴影区域,根据建筑物与其阴影区域的空间关系,借助光照方向推出建筑物的大概位置,而后结合对 DSM 数据的处理得到实际高度的 NDSM 图像. 其具体流程见图 1.

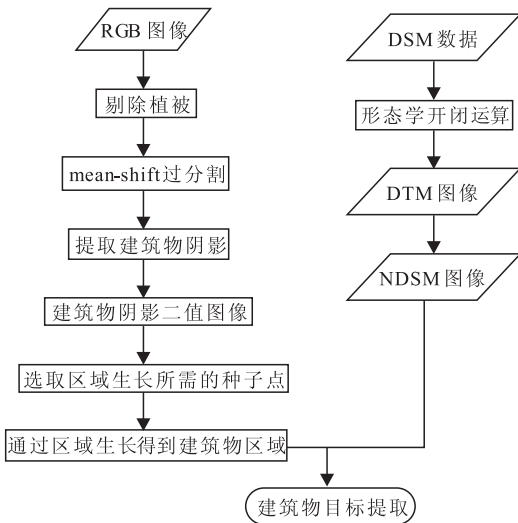


图 1 基于 DSM 与阴影的彩色遥感影像建筑物提取流程图

1.1 植被检测

真彩色图像包含的信息比较丰富,直接对其进行阴影提取,干扰因素特别大,提取的阴影区域中可能包含植被信息. 因此,先剔除植被信息再进行过分割,最后提取建筑物阴影,可有效避免植被干扰. 在 RGB 影像上,采用在一幅图像上截取多个植被样点图,并对样点图的 RGB 分量直方图进行分析. 通过分析多幅样点图 RGB 分量的直方图,最终得出植被 RGB 分量的分布范围. 确定植被分割阈值,进行植被提取.

1.2 建筑物阴影提取

阴影提取是在过分割的基础上进行的,采用 mean-shift 算法实现遥感影像过分割. 根据遥感影像中阴影亮度低和色度增强的特性,采用 H/I 值来提取阴影. 主要实现过程是:获取彩色遥感图像的 RGB 值,根据转换公式计算出 HIS 的值,设置参数,生成阈值图像. 将其与原图像相与便可检测出建筑物阴影区域.

RGB 色彩空间与 HIS 空间之间的转换关系^[7]:所有归一化到 $[0,1]$ 范围内的 R, G, B 值对应的 H, I, S 分量计算公式如下.

$$H = \begin{cases} \arccos \left\{ \frac{(R-G) + (R-B)}{2 \sqrt{(R-G)^2 + (R-B)(G-B)}} \right\} & B < G \\ 2\pi - \arccos \left\{ \frac{(R-G) + (R-B)}{2 \sqrt{(R-G)^2 + (R-B)(G-B)}} \right\} & B > G \end{cases}$$

$$S = 1 - \frac{3}{(R+G+B)} \min(R, G, B)$$

$$I = (R+B+G)/3$$

这里值得注意的是,当 $S=0$ 时,表示无色,此时的 H 是没意义的,定义为 0. 此外,当 $I=0$ 或 1 时,对 S 进行讨论也无意义.

1.3 阴影区域边界提取

设阴影二值图像 I 中 (x, y) 处像素点的值为 $f(x, y) \in \{0, 1\}$, 阴影区域边界图像 I^* 可以表示为

$$f^*(x, y) = \begin{cases} 0 & f(x \pm 1, y) = 1 \text{ 且 } f(x, y \pm 1) = 1 \\ f(x, y) & \text{其他} \end{cases}$$

即某像素点的 4 个相邻像素点的取值都为 1, 就将该像素点的取值设为 0; 否则该像素点的值保持不变.

1.4 建筑物目标信息提取

建筑物与其阴影之间是一种确定性的空间相邻关系,当建筑物阴影存在时,建筑物也必然存在,

并且一定出现在其阴影的向阳面方向. 因此, 可以根据建筑物与其阴影之间的关系, 得出建筑物的大致方位, 确定合适的种子点, 使用区域生长方法得到大概的建筑物区域. 首先跟踪和矢量化建筑物阴影二值图像的阴影区边界, 采用 P. Kovesi^[8] 的边界跟踪算法进行阴影区域边界跟踪, 之后进行矢量数据压缩. 在可能是建筑物的候选区域 RoI 内, 选取种子点进行区域生长, 可以得到建筑物的大概轮廓图, 然后根据光照方向, 寻找直角拐点, 以确定候选区域. 确定候选区域图如图 2 所示, 根据种子点进行区域生长示意图如图 3 所示.

候选区域确定后, 首先在候选区域的几何中心选取种子点开始区域生长, 之后平行扩张区域增长得到二值图像, 就得到了建筑物的大致轮廓. 根据候选区域和种子点得到的建筑物轮廓如图 4 所示.

与传统的建筑物提取方法相比, 利用阴影提取建筑物的方法避免了干扰因素的影响, 提高了建筑物目标信息的提取准确度, 但是当遇到树木阴影较

规则时, 上述方法会存在误检漏检的情况. 针对上述问题, 本文采用了一种将 DSM 数据与阴影相结合的方法进行建筑物提取研究.

一般建筑物轮廓比较规则并且具有一定的高度, 因此在 DSM 图像上的对应的区域比周围背景亮, 且有着明显的规则边缘线. 钱韬^[9] 从 DSM 数据中自动提取建筑物, 并对其进行了改进型“标记控制的分水岭”分割, 最终获得所要的建筑物对象. 但是在进行分割时, 阈值难以控制, 后续的过滤工作复杂繁琐. 在文献[9]对 DSM 数据处理的基础上, 本文采用 DSM 和阴影相结合的方法提取建筑物, 根据建筑物阴影区域结合光照方向确定建筑物大概方位, 然后结合 DSM 数据进行建筑物提取. 首先, 从 DSM 中利用形态学算子“开闭运算”提取数字地面模型(DTM), 之后将 DSM 图像与 DTM 图像相减, 就得到反映地物实际高度的 NDSM 图像, 与阴影区域生长法提取的建筑物粗略提取结果相结合进行建筑物提取. 由于建筑物具有一定的高度, 而研究区域

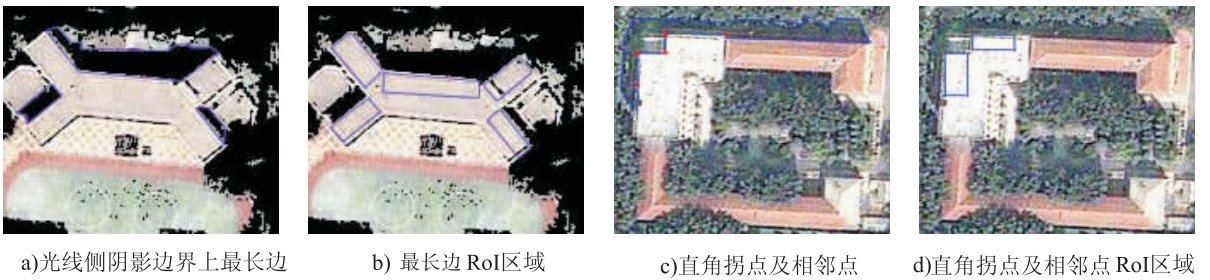


图 2 确定候选区域

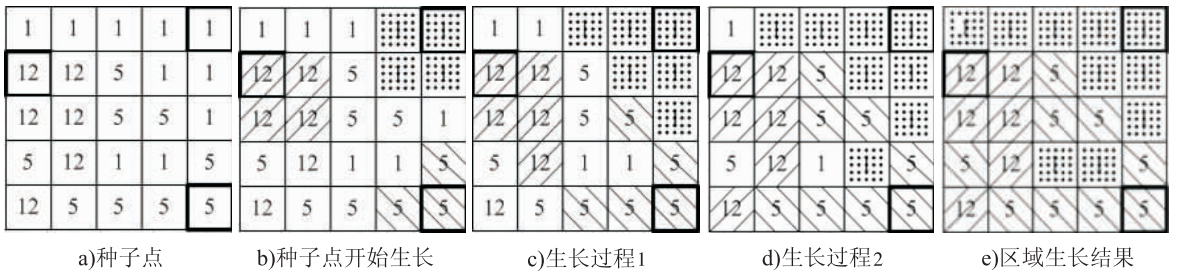


图 3 区域生长示意图

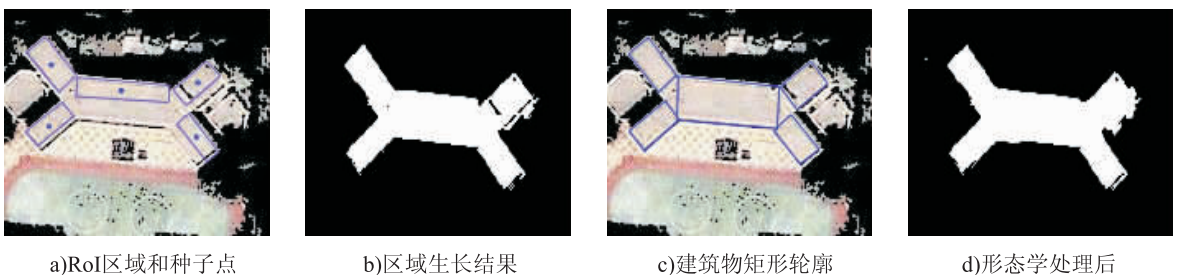


图 4 根据候选区域和种子点得到的建筑物轮廓

道路是一个不闭合的条状物体,没有什么高度信息,通过设置一定高度信息的阈值,可将建筑物目标信息提取结果中误检测的道路滤除.此方法既解决了树木阴影较规则时存在误检漏检,也解决了道路的影响,以及阈值确定带来的误差.

最后利用形态学算法^[10],对建筑物提取结果进行最终优化,主要是剔除图像中像素总数低于设定阈值的斑点.首先进行膨胀运算,选择适当的结构元素,填充空洞;根据建筑物面积大小,选择合适的阈值对图像进行形态学闭运算操作;然后对图像进行腐蚀操作^[11],最终得到精确的建筑物区域.

2 实验结果与分析

本文采用的实验数据为单幅光学遥感影像和单幅 DSM 数据.其中光学数据为彩色 Quick Bird 卫星影像,分辨率为 $0.61\text{ m} \times 0.61\text{ m}$. DSM 数据高度分辨率为 1 m (实际精度为 2 m).图像主要建筑物类型为居民住宅和写字楼,建筑物分布密度比较大.图 5 是由 RGB 3 波段合成的真彩色遥感影像.

遥感影像剔除植被信息后,根据 HIS 图像阴影特性,提取阴影结果如图 6 所示,其中包含的零零散散的斑点并不是所期望的建筑物阴影.根据形态学开闭运算设定阈值剔除斑点,最终提取的建筑物阴影区域结果如图 7 所示.利用阴影检测建筑物区域,采用边界跟踪算法进行阴影区域边界跟踪,之后进

行矢量数据压缩删除冗余数据.根据光照方向以及建筑物与其阴影之间的关系,找可能是建筑物的候选区域.选取区域生长所需的种子点,利用种子点区域生长得到建筑物的轮廓图如图 8 所示.提取结果与原图(图 5)相比,建筑物提取结果中包含了颜色与建筑屋顶相似的部分道路,分别是图 8 中的 1, 2, 3 处.

本文采用的 DSM 数字表面模型如图 9 所示,由于分辨率比较低,建筑物显示效果不是很清晰,只能对其进行处理后结合其他信息进行建筑物提取. DSM 数据经过处理得出 NDSM 影像结果如图 10 所示,与图 9 相比,具有高度信息的建筑物区域明显比周围区域亮,在阴影提取结果的基础上融入 DSM 数据提取建筑物最终结果如图 11 所示.与图 7 只根据建筑物阴影提取结果相比,误提取的三处道路信息已经不存在了,提高了建筑物区域提取的精确度.将提取结果进行优化处理并与原图像相与可得最终结果如图 12 所示,提取的建筑物区域优化后没有斑点、缝隙、变得平滑完整.

传统的只利用阴影提取建筑物的方法与本文方法对原图像建筑物目标个数的提取结果比较见表 1.

由表 1 可知,将 DSM 数据与阴影相结合进行建筑物目标信息提取,可以快速有效地实现建筑物提取,提取结果精度高,较接近实际地物.



图 5 真彩色遥感图像图



图 7 建筑物阴影区域



图 6 阴影提取结果



图 8 基于阴影的建筑物提取结果

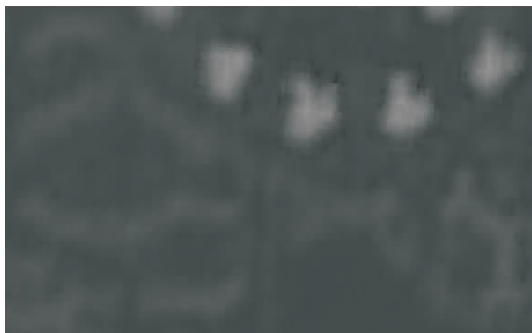


图9 数字表面模型 DSM



图10 NDSM 影像



图11 基于 DSM 与阴影图的彩色遥感影像建筑物提取结果

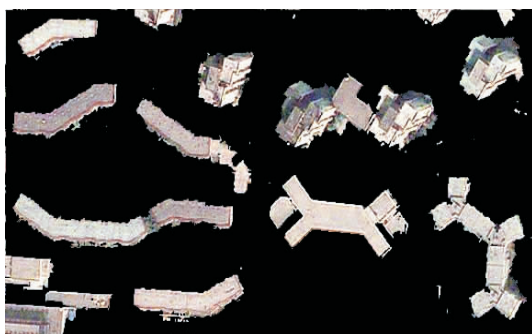


图12 优化后最终结果

表1 两种方法提取结果比较

方法	正确提取	误提取	漏提取	目视解译	正确率/%
基于阴影	15	3	2	20	75
基于 DSM 与阴影	18	0	2	20	90

3 结语

本文设计了一种基于 DSM 与阴影的彩色遥感影像建筑物提取方法. 与传统的只利用阴影提取建筑物的提取方法的对比试验表明, DSM 数据与阴影相结合的提取法, 其提取结果精度较高. 但该方法也存在着一些问题和不足, 如建筑物被树木、树木阴影等高大物体部分或者完全覆盖, 会造成阴影误判或无法判断为建筑物阴影, 也就会造成建筑物漏检. 因此还需要参考建筑物的更多相关信息进行深入研究.

参考文献:

- [1] 陶超, 谭毅华, 蔡华杰, 等. 面向对象的高分辨率遥感影像城区建筑物分级提取方法[J]. 测绘学报, 2010, 39(1):39.
- [2] 黎树禧, 宋杨, 李长辉, 等. 利用 DSM 以及彩色遥感航空影像快速提取建筑物目标信息[J]. 测绘通报, 2012(1):33.
- [3] Liu H, Xie T. Study on shadow detection in high resolution remote sensing image based on PCA and HIS model [J]. Remote Sensing Technology and Application, 2013, 28(1):78.
- [4] Mehmet D, Ugur H, Printed A. Learning-based resegmentation method for extraction of buildings in satellite images [J]. IEEE Geoscience and Remote Sensing Letters, 2014, 11(12):2150.
- [5] Jaynes C, Webb S, Steele R M, et al. Dynamic shadow removal from front projection displays [C] // proceedings of the Conference on Visualization' 01, Washington, DC: IEEE Computer Society, 2001:175.
- [6] Finlayson G D, Hordley S D, Drew M S, et al. Removing shadows from images [C] // Proceedings of the 7th European Conference on computer Vision, LNCS 2353. Berlin: Springer-Verlag, 2002:823.
- [7] 章毓晋. 图像处理和分析教程[M]. 北京:人民邮电出版社, 2009.
- [8] Kovese P. MATLAB and Octave Functions for Computer Vision and Image Processing [EB/OL]. [2015-05-14]. <http://www.peterkovese.com/matlabFns/>.
- [9] 钱韬. 从 DSM 数据中自动提取建筑物的方法研究[J]. 测绘与空间地理信息, 2008, 31(6):137.
- [10] Hu R M, Huang X B, Huang Y C. An enhanced morphological building index for building extraction from high-resolution images [J]. Acta Geodaetica et Cartographica Sinica, 2014, 43(5):514.
- [11] 朱忠国, 吕京国. 腐蚀算法在遥感影像建筑物边缘提取中的应用[J]. 城市勘测, 2014(6):17.

10 kV 户外开关柜高压触点 无线温度测量系统的设计

崔光照, 刘宾, 邓轩轩, 康冬祎

(郑州轻工业学院 电气信息工程学院, 河南 郑州 450002)

摘要:针对户外开关柜高压触点温度测量易受环境影响、精度较低等问题,设计了10 kV 户外开关柜高压触点无线温度测量系统.该系统以无线射频单片机 CC2530F256 为核心部件,利用 ZigBee 网络的自组织性,将温度测量终端节点与手持式协调器节点组网,实现户外开关柜高压触点温度的精确测量和数据的无线传输.实验结果表明,该系统受环境影响较小,且测得的温度数据误差小于 1 ℃,可满足户外开关柜高压触点在线监测的要求.

关键词:户外开关柜;高压触点;无线温度测量;接触电阻

中图分类号:TM93 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2015.5/6.023

Design of 10 kV outdoor switchgear high-voltage contact wireless temperature monitoring system

CUI Guang-zhao, LIU Bin, DENG Xuan-xuan, KANG Dong-yi

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

Abstract: Aiming at the problems of outdoor switchgear high-voltage contact temperature measurement such as vulnerability to environmental impact and low precision, the 10 kV outdoor switchgear high-voltage contact wireless temperature monitoring system was designed. The system selected the wireless RF MCU CC2530F256 as the core chip, using the self organizing of ZigBee network, through temperature measurement terminal node and handheld coordinator node of the network, realized the outdoor switchgear high-voltage contact temperature data precision measurement and wireless transmission. Experimental results showed that the system was not easy to be affected by the environment, and the measured data error was less than 1 ℃. It could satisfy the requirement of outdoor switchgear high-voltage contact temperature on-line monitoring.

Key words: outdoor switchgear; high-voltage contact; wireless temperature monitoring; contact resistance

0 引言

随着我国城乡电网的迅速发展,10kV 户外开关柜设备在供电线路中得到广泛应用;作为电力传输系统的枢纽,其承担着线路通断、保护和控制的重

要功能;作为输变电设备的重要组成部分,其正常工作是保证线路可靠供电的前提.

开关柜高压触头过热所导致的热故障可能引发重大的绝缘故障,致使开关柜内部器件烧毁,影响开关柜设备和供电线路的安全运行^[1]. 开关柜高

收稿日期:2015-06-05

作者简介:崔光照(1957—),男,河南省洛宁县人,郑州轻工业学院教授,博士,主要研究方向为智能电器控制技术与系统工程.

压触头的温升主要与线路负荷电流和触头部分接触电阻的增加有关^[2],在实际运行中,开关柜出现热故障的主要原因是高压触头部分的接触电阻过大,高压触头温升与接触电阻增加之间易形成恶性循环^[3-4].因此,了解开关柜各触点的温度有利于对开关柜的运行状况进行有效诊断.

目前,针对开关柜高压触点温度测量的成套在线监测设备比较多,其数据传输方式主要采用光纤、GPRS 网络,但设备运行局限于变电站等小范围内易于组网和网络信号稳定的环境,对于大范围散布式的户外开关柜在线监测仍无法满足要求.户外开关柜高压触点的温度测量仍以人工巡检为主,主要的巡检设备是红外点温仪和红外热像仪,但这两种设备易受环境条件影响,无法实现精确测量.

鉴于此,本文拟以 10 kV 户外开关柜设备为研究对象设计一套无线温度测量系统,以实现开关柜设备高压触点温度的精确测量和温度数据的无线传输显示,从而为散布式户外开关柜设备的巡检提供有效的帮助.

1 方案设计

系统主要由手持式温度数据接收显示设备和多个高压触点温度数据采集发送设备组成,结构如图 1 所示.系统温度数据采用无线传输方式,以保证温度数据采集设备和数据接收设备间的高低电压隔离.系统数据传输网络采用低功耗、自组网能力强的 ZigBee 技术^[5].户外开关柜触点容易受到雨雪积尘等影响,为了保证温度测量的准确性,温度测量方式选择接触式测量.开关柜高压触点温度采集发送设备和手持式温度数据接收设备通过自动组网来实现温度数据的网络传输,手持设备对不同分布地点的开关柜高压触点温度进行采集.本文设计的温度测量范围为 0 ~ 125 ℃,误差满足 ±1 ℃,工作环境温度为 -40 ~ 60 ℃,温度数据有效传输距离为 50 m.每个高压测温触点放置一个温度数据采集发送设备,手持式温度数据接收显示设备与各测温节点在组网允许范围内组网成功后,通过 ZigBee 无线网络对各测温节点的温度测量数据进行接收显示.

2 硬件设计

系统硬件设计分为温度测量终端节点和手持式协调器节点,通过终端节点与协调器节点的组网实现开关柜触点温度数据的无线传输.温度测量节点硬件设计框图见图 2,数据接收显示节点硬件设

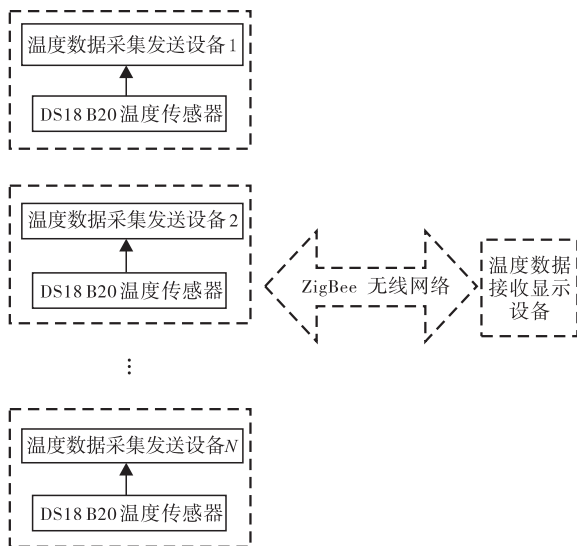


图 1 无线温度测量系统结构图

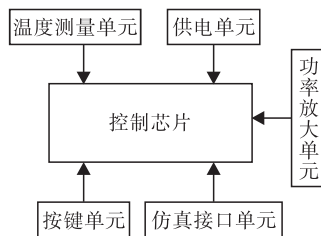


图 2 温度测量节点硬件设计框图

计框图同图 2,只需将温度测量单元改为 OLED (organic light-emitting diode) 显示单元.

2.1 单片机

单片机作为设备的核心部件,主要负责信息的采集和处理,该系统选择 TI 公司推出的兼容 8051 内核,同时支持 ZigBee 协议和 IEEE 802. 15. 4 协议的无线射频单片机 CC2530F256.

2.2 温度测量单元

由于开关柜触点存在高电压、大电流,同时温度采集终端节点设备的工作环境也存在强磁场的干扰,在温度测量模块的设计上不仅要考虑温度传感器自身的工作温度范围、温度测量范围、数据采集传输的可靠性,还要考虑解决温度传感器安放时的高压绝缘问题和工作时的抗电磁干扰问题.

2.2.1 温度传感器的选择

从温度传感器的测量范围来讲,10 kV 户外开关柜在额定负载电流 1 250 A 的工作条件下,触点温度值在 30 ~ 60 ℃ 范围内,若出现故障,接触电阻增加时触点温度会升高到 100 ℃ 以上.按照电力系统规定,对高压带电设备进行温度测量,测量误差必须满足 ±1 ℃ 的要求,温度测量范围应在 -40 ~ 120 ℃ 内.从保证数据采集可靠性来讲,要尽量减少开关柜高电压、强磁场

对温度传感器数据采集的干扰. 综合考虑以上因素,系统温度传感器采用 DALLAS 半导体公司推出的单总线 DS18B20 温度传感器,该温度传感器的测温范围为 $-55 \sim 125$ $^{\circ}\text{C}$,传感器数据的读写和命令的写入通过单根数据线进行,结构简单,可靠性较高,能有效降低开关柜电磁环境对温度传感器的影响.

2.2.2 温度传感器的封装 温度传感器接触式测量可以最大程度地减少雨雪积尘等因素对测量准确性的影响,保证测量数据的可靠性. 考虑到温度测量触点受强电磁干扰的工作环境,在温度传感器的设计上采用一些抗干扰措施来保证温度传感器的正常运行. 由于 DS18B20 温度传感器本身不具备 10 kV 电压绝缘,在设计上需对其采用绝缘导热封装,综合考虑各性能指标参数,选用高纯刚玉质氧化铝陶瓷. 该材料的热传导率为 $25 \text{ W/m} \cdot \text{K}$,电气绝缘强度为 20 kV/mm ,其良好的绝缘性能可以保证温度传感器在 10 kV 高压下的电气安全,其高导热系数可以保证系统测温的灵敏度和测温数据的实时性. 高纯刚玉质氧化铝陶瓷的低吸水率(0%)和高绝缘电阻($0.08 \text{ M}\Omega$)则可保证温度传感器的工作安全. 为了保证温度数据传输的稳定可靠,DS18B20 温度传感器的数据传输采用 RVV 三芯屏蔽线.

2.3 供电单元

设备供电设计采用直流 5 V,CC2530F256 单片机正常工作电压是直流 $2 \sim 3.6 \text{ V}$,系统设计采用 AMS1117 - 3.3V 芯片进行 DC - DC 变换,得到 3.3 V 工作电压为其供电. 为保障温度测量终端节点供电的持久性和稳定性,终端节点采用 CT 互感线圈进行供电^[5-6]. 系统设备在组网进行数据传输的稳定工作电流经测量为 75 mA 左右,市面上单节 5 号干电池的电量 of $1500 \text{ mA} \cdot \text{h}$,手持协调器节点采用 3 节干电池进行供电,从理论上讲,可以供给协调器节点持续工作 60 h 以上,但由于系统功耗较低,手持协调器节点采用干电池进行供电即可保证日常的检修维护工作,且至少 2 a 不用更换电池.

2.4 OLED 显示单元

OLED 显示单元主要对网络组建状态、温度传感器工作状态和温度采集终端节点采集到的数据进行显示. OLED 显示屏与传统的 TFT-LCD (thin film transistor liquid crystal display) 薄膜晶体管液晶显示器相比,厚度可以 $< 1 \text{ mm}$,仅为 LCD 屏幕的 $1/3$,更加轻巧. OLED 采用固态机构,没有液体物质,抗震抗摔性能较好,响应时间为 LCD 的 $1/1000$,

数据动态显示时不会有拖影的现象. 在低温特性上, -40 $^{\circ}\text{C}$ 依然可以正常工作,这是 LCD 显示屏无法比拟的. OLED 的低温特性可保证设备在极端寒冷的环境下依然能够正常显示被测点温度,它的发光效率更高,且能耗比 LCD 低很多.

2.5 功率放大单元

功率放大单元通过对数据信号的放大,提高数据信号发送和接收的强度,保证数据的传输稳定性和距离. 功率放大部分采用 RFX2401C 功率放大芯片,RFX2401C 是一种超集成的射频前端集成电路,整合了 IEEE 802. 15. 4/ZigBee,无线传感器网络,2.4 GHz 的 ISM 频带射频前端功能,配有高效率的功率放大器、低噪声放大器、阻抗匹配网络、谐波过滤器和 CMOS 控制逻辑. RFX2401C 通过巴伦匹配电路与 CC2530F256 芯片连接进行数据发送,设备的天线采用功率大、发射距离远的 SMA 接口 2.4 GHz 的杆状天线.

2.6 仿真接口单元

仿真接口单元采用 10 针 JTAG 接口设计,实现温度测量终端节点和手持协调器节点程序的在线仿真、调试和下载,通过连接 SmartRF04EB 下载器进行程序下载.

3 软件设计

系统软件部分采用 IAR Embedded Workbench 软件集成开发环境进行开发,IAR Embedded Workbench 编译器完全兼容标准 C 语言,是一款完整的、稳定的且容易使用的专业嵌入式应用开发工具.

3.1 测温终端节点程序设计

测温终端节点的工作流程为:当终端设备上电工作后,系统程序进行 I/O 口配置、ZigBee 协议栈、无线接收发射单元、功率放大单元、温度传感器和 OLED 单元等硬件设备的初始化;设备初始化完成之后,进行协调器节点搜索,如果搜索到有协调器节点存在就会自动加入网络;加入网络成功后,系统会接收到协调器节点分配的网络地址,然后开始向协调器节点发送温度传感器测量到的温度数据,温度测量终端节点上的 OLED 屏幕上会显示自身的网络地址和温度传感器测量到的温度值;如果温度测量终端节点没有成功加入网络,那么就会持续进行网络搜索,OLED 屏幕上会显示加入网络失败提示和温度测量点的温度值;如果某个温度测量节点的温度传感器损坏或者温度测量触点温度超过温度传感器最高测量温度值(125 $^{\circ}\text{C}$),OLED 屏幕上就会显示该节点传感器损坏的提示. 温度测量终端

节点的 OLED 屏进行温度测量值的显示是为了方便系统的整体调试。

3.2 手持协调器节点程序设计

手持协调器节点的工作流程:当协调器设备上电以后开始进行 I/O 口配置、ZigBee 协议栈、无线接收发射单元、功率放大单元和 OLED 单元等硬件设备的初始化。设备初始化完成以后,会进行 ZigBee 网络的组建,搜索终端节点进行网络地址的分配组网。如果组网成功,会进行终端节点温度数据的接收并在 OLED 屏幕上对接收到的各温度测量终端节点的温度采集数据进行显示;如果网络组建失败,OLED 屏幕上会显示终端节点搜索获取失败提示。如果某个温度测量节点设备出现损坏,那么手持协调器节点的 OLED 屏幕上就会出现设备丢失的提示。

4 验证结果与分析

系统设计完成以后,采取与红外温枪测温数据对比的方式来检验系统的测温性能,数据见表 1(每组数据为不同时间段 1 min 内测得温度数据的平均值)。

从表 1 可以看出,系统测得的开关柜各触点温度值与红外温枪测得的温度数据值误差均在 1 °C 以内,可满足开关柜触点温度测量精度要求。从网络

构建上来讲,ZigBee 网络比 GPRS 网络设备成本要低^[7];对于户外测量条件来讲,信号也更加稳定;从测量方式上来讲,较之红外温枪测量设备,该系统的接触式测量数据更加准确,设备质量轻、成本低、操作简便等优点,也是红外温枪所不能比拟的^[8];从系统的应用效果来看,能够对户外开关柜各触点温度进行准确测量,其便携功能为户外设备巡检人员提供了便利,其远距离的数据传输范围不仅可保障巡检人员的人身安全,也节约巡检时间。该系统的使用,能够让巡检人员通过开关柜各触点的实时温度状况了解其工作状况,通过触点温度值这一指标对设备进行很好的预防性诊断。可见,该测量系统可在保证开关柜设备和供电安全上发挥重要作用。

5 结论

本文基于无线射频单片机 CC2530F256 设计的 10 kV 户外开关柜高压触点无线温度测量系统,利用 ZigBee 网络的自组网性实现高压触点温度的精确测量和数据的无线传输显示。与传统的红外测温方式进行测量对比,结果表明,该系统受环境影响小,测温误差 < 1 °C,可满足电气测量对精度的要求,同时很好地弥补红外测温易受环境影响等不足。

表 1 系统测温与红外测温对比实验数据表

数据组号	测量方式	A 相断路器	B 相断路器	C 相断路器	A 相隔离开关	B 相隔离开关	C 相隔离开关	温度差值 / °C
1	系统测量	42.3	45.6	41.8	50.3	52.4	49.8	0.75
	红外测量	43.2	44.9	42.7	49.5	51.7	50.3	
2	系统测量	45.3	47.2	46.8	49.7	55.2	49.7	0.73
	红外测量	46.0	46.8	47.5	48.9	54.4	50.6	
3	系统测量	43.9	48.8	47.6	52.8	53.4	50.3	1.10
	红外测量	44.8	47.9	48.3	51.9	55.7	49.4	
4	系统测量	44.1	45.0	46.4	50.9	53.8	51.7	0.95
	红外测量	45.0	44.5	47.2	51.8	52.4	52.9	

参考文献:

[1] 王秉政,江建武,赵灵. 高压开关柜接触发热温度场数值计算[J]. 高压电器,2013,49(12):42.
 [2] 陈平,薛毓强,郭建钊. 大电流母排三维涡流场-温度场耦合分析[J]. 电力科学与技术学报,2009,24(3):68.
 [3] 刘宗信,张加善. 固定式高低压开关柜中载流节点发热问题的浅析[J]. 吉林电力技术,1995,35(2):57.
 [4] 潘长明,刘刚,熊炬,等. 高压开关柜绝缘事故的分析及防范措施[J]. 高压电器,2011,47(7):90.

[5] 王小强,欧阳骏,黄宁淋. ZigBee 无线传感器网络设计与实现[M]. 北京:化学工业出版社,2012:3-15,31-33,134-135,213-216.
 [6] 杨书杰,张贤跃. 高压侧测量用电源设计[J]. 电力自动化设备,2009,29(12):13.
 [7] 杨增汪,王宜怀,戴新宇. 基于 ZigBee 和 GPRS 的高压开关柜无线监测系统[J]. 电力系统保护与控制,2010,38(23):203.
 [8] 陈宝怡. 红外诊断技术在高压断路器内部发热故障中的应用[J]. 高压电器,2011,47(5):92.

三电平逆变器简化 SVPWM 算法仿真与实现

刘成友, 周鑫, 张华伟, 徐路钊, 蒋红兵, 秦航

(南京医科大学附属南京医院 医疗设备处, 江苏 南京 210006)

摘要:为了简化三电平逆变器控制算法、提高系统稳定性,提出通过交替使用不同空间电压矢量以实现磁链跟踪控制的二极管箝位型三电平逆变器 SVPWM 控制算法.依据 Matlab/Simulink 的仿真结果,进行以 TMS320F2812 DSP 为控制核心的三电平逆变器整机试验.结果表明,SVPWM 算法简单,易于掌握,二极管箝位型三电平逆变器输出电压经滤波后十分接近正弦波,且系统稳定性较高,能够较好地满足工程需要.

关键词:三电平逆变器;SVPWM 算法;Matlab/Simulink 系统仿真

中图分类号:TM464 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2015.5/6.024

Simulation and implementation of three level inverter simplified SVPWM algorithm

LIU Cheng-you, ZHOU Xin, ZHANG Hua-wei, XU Lu-zhao, JIANG Hong-bing, QIN Hang
(Department of Equipment, Nanjing Affiliated Hospital, Nanjing Medical University, Nanjing 210006, China)

Abstract: In order to simplify the control algorithm of three level inverter and improve the stability of the system, diode clamped three level inverter SVPWM control algorithm was put forward which based on the change of the space voltage vector to realize magnetic chain tracking control. By Matlab/Simulink simulation output, the machine testing was made with TMS320F2812 DSP as the control core of diode clamped three level inverter. The results showed that SVPWM algorithm was simple and easy to master, the output voltage of diode clamped three level inverter was close to sine wave, the system had better stability to better meet the needs of engineering.

Key words: three level inverter; SVPWM algorithm; Matlab/Simulink system simulation

0 引言

现代科技日新月异,人们在体验现代科技带来便利的同时,也加剧了对它的依赖性.电力能源是近现代科技的推动力,人类对电能的依赖程度尤为突出.逆变器是一种电能转换和优化的电气装置,现已被广泛地应用于家电、汽车、轧钢、油田和医疗

卫生系统中^[1].然而,随着高压大功率电力电子装置的发展,逆变器从最初的两电平向三电平以上的多电平持续发展^[2].三电平逆变器是多电平逆变器中结构最简单、使用最广泛的一种电路,相对于传统的两电平逆变器,三电平逆变器主要优点在于:开关管承受电压小,仅为直流母线电压的一半;逆变器输出端电流谐波含量低;器件具有很强的正向

收稿日期:2015-01-26

基金项目:南京医科大学创新基金项目(NJMU20140035)

作者简介:刘成友(1988—),男,安徽省亳州市人,南京医科大学附属南京医院助理工程师,硕士,主要研究方向为电气智能控制、UPS 供电设计.

阻断电压能力;系统损耗小、转换效率高等^[3].虽然三电平逆变器在技术上已较为成熟,但仍存在不少问题,如控制算法较为复杂、中点电压平衡难以控制、高压环境中系统稳定性较差等^[4].

鉴于此,本文拟通过分析传统三电平逆变器控制方法,研究二极管箝位型三电平逆变器 PWM 控制方法,以及三电平 SVPWM 控制策略,提出 SVPWM 新算法,据此设计三电平逆变器硬件电路;使用交互式仿真软件 Matlab/Simulink 对系统进行仿真,以验证 SVPWM 新算法的正确性和有效性.

1 二极管箝位型三电平逆变器工作原理及算法设计

1.1 工作原理

对于两电平逆变器,每个桥臂只能输出非正即负的电平,而三电平逆变器除了能够输出正负电平外,还可以输出零电平.本文主要研究二极管箝位型三电平逆变器的输出特性,其工作原理见图 1.

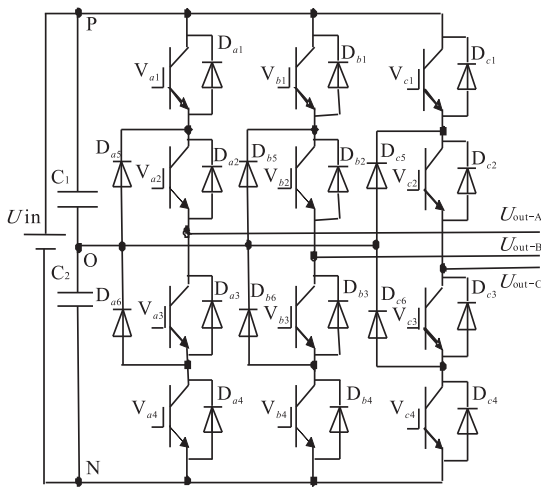


图 1 二极管箝位型三电平逆变器原理图

从图 1 可知,在二极管箝位型三电平逆变器中每一项均含有 4 个续流二极管、4 个开关器件、2 个箝位二极管,且每项输出端均含有 3 种工作状态,即“0”状态(零电平状态)、“1”状态(正电平状态)、“-1”状态(负电平状态).以 A 相为例,A 相输出与相关开关状态关系见表 1.值得注意的是,逆变器 A 相输出可在状态间变化,正电平状态和负电平状态需经零电平状态过渡.

1.2 逆变器等效模型

在理想状态下,逆变器电路每相臂电路可等效为一个与直流侧相同的三掷开关.根据三电平逆变器的定义可以将原理图结构简化(见图 2).

表 1 三相逆变器 A 相输出的开关状态

工作状态	V_{a1}	V_{a2}	V_{a3}	V_{a4}
零电平状态	0	1	1	0
正电平状态	1	1	0	0
负电平状态	0	0	1	1

注:“0”表示断开、“1”表示闭合.

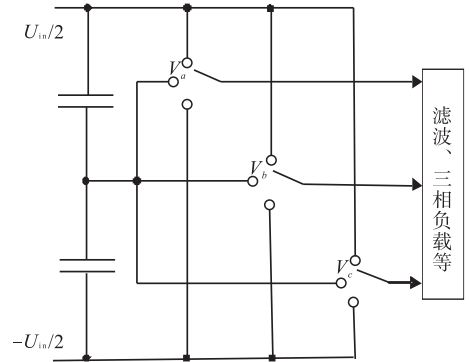


图 2 三电平逆变器等效电路结构图

为简化模型,本文定义 V_a, V_b, V_c 分别为三相电输出状态的取值(0, 1, -1),则有

$$\begin{bmatrix} U_{\text{out_AB}} \\ U_{\text{out_BC}} \\ U_{\text{out_CA}} \end{bmatrix} = \frac{U_{\text{in}}}{2} \begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & -1 \\ -1 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} V_a \\ V_b \\ V_c \end{bmatrix} \quad (1)$$

对于负载段有

$$\begin{cases} U_{\text{out_AB}} = U_{\text{AN}} - U_{\text{BN}} \\ U_{\text{out_BC}} = U_{\text{BN}} - U_{\text{CN}} \\ U_{\text{out_CA}} = U_{\text{CN}} - U_{\text{AN}} \\ U_{\text{AN}} + U_{\text{BN}} + U_{\text{CN}} = 0 \end{cases}$$

整理得

$$\begin{bmatrix} U_{\text{AN}} \\ U_{\text{BN}} \\ U_{\text{CN}} \end{bmatrix} = \frac{U_{\text{in}}}{6} \begin{bmatrix} 2 & -1 & -1 \\ -1 & 2 & -1 \\ -1 & -1 & 2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} V_a \\ V_b \\ V_c \end{bmatrix}$$

1.3 三电平逆变器 SVPWM 算法设计

SVPWM 是一种交替使用不同空间电压矢量以实现磁链跟踪的控制方法,通过建立在空间电压矢量合成概念上的脉宽调制方法,以实现高质量波形输出.研究表明,三相静止电压可在 (a, b, c) 坐标系与两相静止坐标系 (α, β) 之间相互转换^[5],电压空间矢量变换形式如下:

$$\vec{v} = U_{\alpha} + jU_{\beta} = \frac{2}{3} (U_{\text{out_A}} + e^{j\frac{2}{3}\pi} U_{\text{out_B}} + e^{-j\frac{2}{3}\pi} U_{\text{out_C}}) \quad (2)$$

由公式①知,公式②可化简为

$$\vec{v} = \frac{U_{\text{in}}}{6} [(2V_a - V_b - V_c) + j\sqrt{3}(V_b - V_c)] \quad (3)$$

把等效三通开关 (V_a, V_b, V_c) 的 $3 \times 3 \times 3$ 种状态

带入公式③,并在 (α, β) 坐标系描绘各电压空间矢量 \vec{v} 的投影,结果如图3所示。

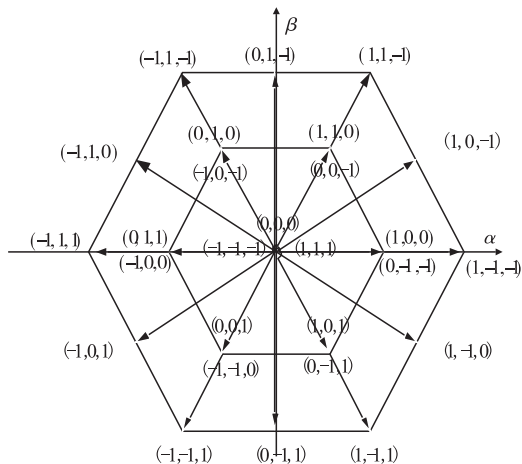


图3 三相电压空间矢量分布图

由图3可知,三电平逆变器有27个基本矢量可供选择,但实际上仅有19个有效基本矢量,其中有1个零矢量位于原点,记作 V_0 ;6个小矢量位于小六边形的6个顶点,记作 $V_1 \sim V_6$;6个中矢量位于大六边形的6边中点,记作 $V_7 \sim V_{12}$;有6个大矢量位于大六边形的6个顶点,记作 $V_{13} \sim V_{18}$ 。

由经典SVPWM控制理论可知,大区域按照矢量角度每 60° 划分为一个区,则对于I区(图3中 $(0,0,0), (1,-1,-1), (1,1,-1)$ 组成的区域),采用中心对称七段式SVPWM波形将基本作用时间分配给矢量状态,扇区判断、计算各个矢量的作用时间,结合DSA数字信号处理窗函数或矩形序列函数,以I区第一小区为例,则式③可整理为

$$\vec{v} = \frac{U_{in}}{6} \{ 2R_1(t-4) - [1 - R_5(t-4)] - [1 - R_3(t-4)] + j\sqrt{3} \{ [1 - R_5(t-4)] - [1 - R_3(t-4)] \} \} \quad (4)$$

其中, $R_N(t-n)$ 表示向七段中心平移的窗函数,其他区域空间矢量与式④类似,唯一需要改变的为 N 值大小,式④即为SVPWM优化控制策略。

2 系统仿真与整机试验

本文完成二极管箝位型三电平逆变器系统参数设计后,利用Matlab中的Simulink电力电子模块建立三电平逆变器模型,并进行仿真;在此基础上以TMS320F2812 DSP为系统控制核心,用IRFP450 MOS系列开关器件进行电路设计,用泰克TDS1000B数字示波器显示整机试验波形。

2.1 Matlab 系统仿真

仿真参数设置如下:直流母线输入电压550 V,调制比为0.888 89,开关频率为2 000 Hz,载波频率为50 Hz,负载采用三相对称负载,电阻为100 Ω ,电容为47 μF ,电感为20 mH。对三电平逆变器SVPWM控制方法下的50 Hz输出特性进行研究,仿真结果如图4—6所示。

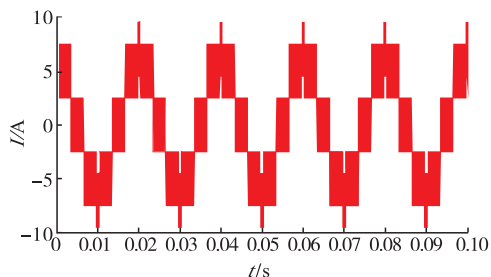


图4 电阻负载电流仿真波形

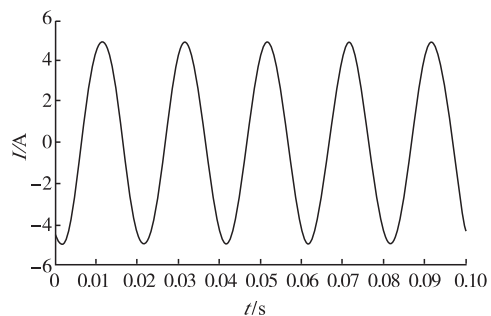


图5 电感负载电流仿真波形

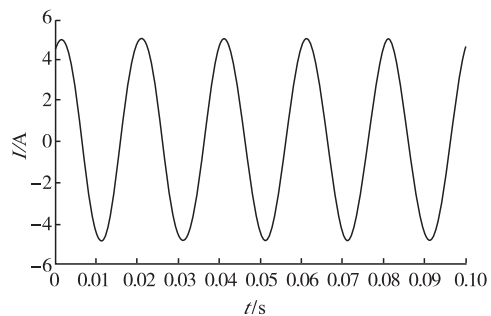


图6 电阻电感负载电流仿真波形

由图4—6可知,二极管箝位型三电平逆变器可以较稳定地输出50 Hz电压和负载电流,在频率上能够满足工程需要;负载电压输出波形轮廓接近正弦波或三角波,输出电压呈现阶跃跳变,各组成成分较稳定;纯电阻负载仿真波形和电压仿真波形相似,电容对高频电流滤波作用较小,纯电容负载仿真波形和纯电阻负载仿真波形相似,不再赘述;从图5—6可以看出,以纯电感、电阻电感或电容电感作为输出端负载时,电流仿真波形十分接近正弦波

($R^2 = 0.999$),这是由于电感具有滤波作用,但还是含有较少的高次谐波.

2.2 整机试验

如前所述,在系统仿真的基础上,使用 TMS320F2812 DSP 作为系统控制核心设计二极管箝位型三电平逆变器,同样采用 550 V 直流电压输入,使用阻值为 100 Ω 和 500 Ω 的线圈式滑动变阻器,电容为 47 μF ,电感为 20 mH 用作负载,并使用数字示波器显示试验结果,波形如图 7—10 所示.

图 7—10 为系统整机试验实际测量值,从中可以看出,整机试验与系统仿真结果相似,但整机试验测量曲线较为粗糙,在波峰波谷上有较明显的“毛刺”,其原因可能是外界噪声干扰、高次谐波叠加影响、IRFP450 MOS 系列开关器件反应时间间隔,以及其他电子器件非理想化的干扰所致.随着时

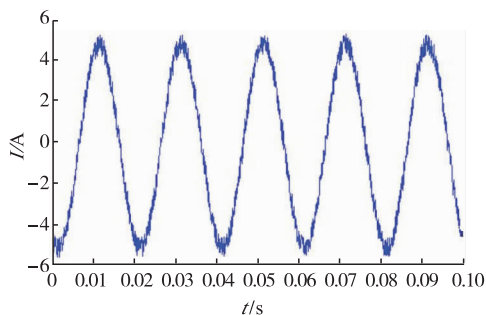


图 7 电感负载输出电流波形

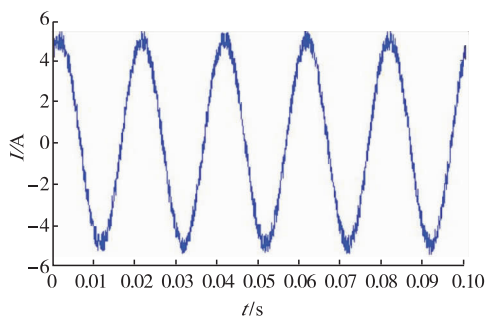


图 8 电阻电感负载输出电流波形

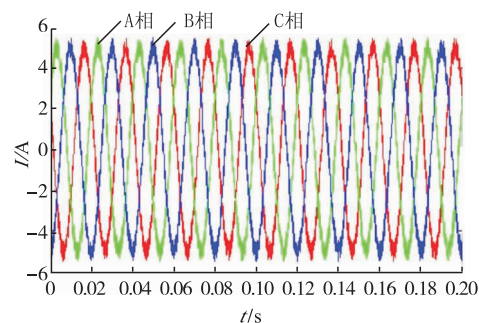


图 9 三相电平输出波形

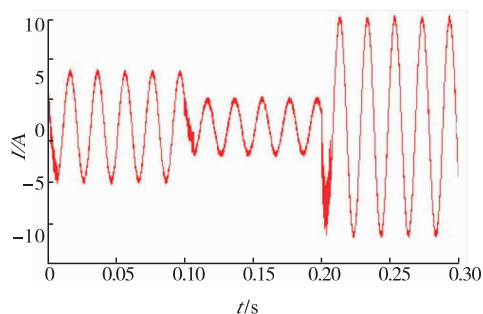


图 10 电阻电感负载输入放大/缩小输出电流波形

间的延续,图 7 和图 8 显示输出波形趋于平稳.图 9 为经过电阻电感电路滤波后的电流波形,三相电平电压趋于相等,且各波形相位差接近 120° ,相位差为 $(120 \pm 1.23)^\circ$.图 10 为改变负载电阻电感大小时的电流图,由图可见:当电阻电感负载增大时,电流幅值减小,相位不变;当电阻电感负载减少时,电流幅值增大,相位不变,符合工程要求;在电阻电感负载大小变化瞬间,输出电流幅值波动较大,之后趋于稳定.以上各图电流/电压频率均为 50 Hz,可满足工程需要.

3 结论

本文通过分析二极管箝位型三电平逆变器的组成及工作原理,提出了易于掌握和实现的简化 SVPWM 算法,并基于该算法使用 Matlab/Simulink 对二极管箝位型三电平逆变器进行了仿真实验.同时根据仿真结果,以 TMS320F2812 DSP 为控制核心,进行了二极管箝位型三电平逆变器整机试验.试验结果显示:三电平逆变器的输出电压经滤波后波形近似于正弦波,能够较好地满足工程需要.

参考文献:

- [1] 马兰珍,王明渝,徐四勤,等.新型多电平光伏并网逆变器控制策略研究[J].电力系统保护与控制,2012(17):72.
- [2] 何湘宁,吴岩松,杨兵建,等.大功率三电平逆变器的开关模态转换状态的实时监测[J].中国电机工程学报,2012(30):54.
- [3] 李明,易灵芝,彭寒梅,等.光伏并网逆变器的三环控制策略研究[J].电力系统保护与控制,2010(19):46.
- [4] 尹成俊,江明.基于 TMS320LF2407A 的 SVPWM 的研究实现[J].自动化仪器与仪表,2009,27(1):12.
- [5] 胡应占,郭素娜.适用于电网不平衡时的广义积分器锁相环设计[J].电力系统保护与控制,2014(11):148.

一种改进的机器人测距定位摄像机标定方法

顾冬华, 王宏, 孙冬

(郑州轻工业学院 工程训练中心, 河南 郑州 450002)

摘要:针对基于主动视觉的摄像机标定方法对摄像机运动形式要求过高且不易实现的问题,提出一种只需摄像机进行两次纯平移运动的简化的标定方法.该方法由两对匹配点对线性求解基本矩阵 F ,并由基本矩阵的内在关系得出摄像机内参数的线性解,进而求得4个内参数.仿真实验结果表明,在满足一定条件的前提下,该方法可以将仿真误差控制在技术标准许可的范围之内,可满足机器人测距定位的精度要求,且减少计算量,提高机器人测距的实时性.

关键词:摄像机标定;机器人测距定位;基本矩阵

中图分类号:TP391.4 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2015.5/6.025

An improved camera calibration method of robot distance measuring

GU Dong-hua, WANG Hong, SUN Dong

(Engineering Training Center, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: Aiming at the problem that camera calibration method based on active vision was too high in requirement in the form of camera motion, and difficult to realize, a simplified method of camera calibration was proposed which needed only 2 times pure translation motion. In this method, the basic matrix F was obtained by 2 pairs of matching points, and the linear solution of the internal parameters of the camera was obtained by the intrinsic relationship of the basic matrix, then the 4 internal parameters were obtained. The simulation experiment results showed that this method could be controlled within a certain range of simulation error under certain conditions, which could meet the requirement of the accuracy of the robot location, and reduce the computation time and improve the real-time performance of the robot.

Key words: camera calibration; robot distance measuring; fundamental matrix

0 引言

机器人测距定位广泛应用于自动控制系统的各个领域,在基于立体视觉的机器人测距定位运算过程中,标定摄像机内参数是一个重要环节.其相关研究也成为机器视觉领域的研究热点.当前摄像机内参数的标定主要有使用标定块的标定方法、自标定方法和主动视觉标定方法3种.使用标定块的标定方法精度高,但操作复杂^[1-3];自标定方法操作简单,但标定精度低^[4-8];主动视觉标定方法不需要

参照物,只需通过控制摄像机的运动获得多幅图像即可确定内参数,使标定过程大为简化^[9],但基于主动视觉的标定方法通常要求摄像机做纯旋转运动或者正交运动^[10-11],对运动形式要求过高,实现起来有一定难度.鉴于此,本文拟对主动视觉标定方法进行一些改进,以期在简化摄像机标定过程的前提下,减少计算量,提高标定精度.

1 标定原理

令摄像机的运动为 (R, T) ,摄像机的内参数矩

阵为^[12]

$$\mathbf{K} = \begin{pmatrix} f_u & 0 & u_0 \\ 0 & f_v & v_0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

其中, f_u, f_v 分别表示 u 轴和 v 轴上的归一化焦距; u_0, v_0 表示摄像机光轴与图像平面的交点坐标. 那么基本矩阵

$$\mathbf{F} \cong \mathbf{K}^{-T} [\mathbf{t}]_x \mathbf{R} \mathbf{K}^{-1}$$

其中, “ \cong ” 表示在相差 1 个常数因子意义下的相等; 而 $[\mathbf{t}]_x$ 表示由向量 $\mathbf{T} = [t_x, t_y, t_z]$ 定义的对称阵, 其中 (t_x, t_y, t_z) 为摄像机的平移向量.

$$[\mathbf{t}]_x = \begin{pmatrix} 0 & -t_z & t_y \\ t_z & 0 & -t_x \\ -t_y & t_x & 0 \end{pmatrix}$$

在纯平移运动下, \mathbf{R} 为单位阵, 令常数因子为 λ , 则

$$\mathbf{F} = \lambda \mathbf{K}^{-T} [\mathbf{t}]_x \mathbf{K}^{-1}$$

将 $\mathbf{K}, [\mathbf{t}]_x$ 代入上式可得

$$\mathbf{F} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} =$$

$$\lambda \begin{pmatrix} 0 & -\frac{t_z}{f_u f_v} & \frac{t_z v_0 + t_y f_v}{f_u f_v} \\ \frac{t_z}{f_u f_v} & 0 & \frac{-u_0 t_z - f_u t_x}{f_u f_v} \\ \frac{-t_z v_0 - t_y f_v}{f_u f_v} & \frac{u_0 t_z + f_u t_x}{f_u f_v} & 0 \end{pmatrix} \quad (1)$$

进而可得

$$\begin{cases} a_{13} = v_0 + \frac{t_y f_v}{t_z} \\ a_{21} = \frac{t_z}{f_u f_v} \\ a_{32} = u_0 + \frac{f_u t_x}{t_z} \\ a_{21} = \frac{t_z}{f_u f_v} \end{cases}$$

上式是四元一次线性方程组, 1 次移动产生 1 个基础矩阵, 得到 2 个方程, 2 次移动产生 2 个基础矩阵, 得到 4 个方程, 就可以线性求出摄像机的 4 个内参数.

2 基本矩阵 \mathbf{F} 的求法

本文是在纯移动的情况下进行标定, 因此只需两对匹配点就可以求出矩阵 \mathbf{F} . 根据式(1), 在纯移动的情况下, 基本矩阵可以写成如下形式:

$$\mathbf{F} = \begin{pmatrix} 0 & a & b \\ -a & 0 & c \\ -b & -c & 0 \end{pmatrix} \quad (2)$$

式中 a, b 和 c 为未知变量. 又由于基本矩阵具有在相差 1 个常数因子意义下相等这一特性, 因此式(2)中 \mathbf{F} 的各个元素都除以 a , 可以得到

$$\mathbf{F} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & b' \\ -1 & 0 & c' \\ -b' & -c' & 0 \end{pmatrix}$$

其中, $b' = b/a, c' = c/a$. 这样, 基本矩阵 \mathbf{F} 中只有两个未知变量, 根据 $\mathbf{m}^T \mathbf{F} \mathbf{m} = 0$ (\mathbf{m} 和 \mathbf{m}' 为两幅图像中的匹配点对). 两对匹配点对就可以线性求解基本矩阵 \mathbf{F} .

3 实验结果与分析

3.1 误差分析

利用 VC 6.0 编程实现相关算法, 对合成数据进行模拟实验, 具体过程如下: 预先指定摄像机的 3 个投影矩阵, 给出两个矩阵的空间点, 并由此计算两个空间点在 3 幅图像中的匹配点对, 然后通过这些匹配点对对摄像机进行标定. 在实际应用中, 图像匹配存在不可预知的误差, 以及摄像机平移运动的测量误差都会对标定结果产生影响, 因此在做仿真实验时, 分别对图像匹配的误差和摄像机平移运动的测量误差进行了实验分析(见表 1, 表 2).

在表 1 中, 对图像的匹配点加上一些噪声, 代表实际图像匹配中的不确定性, 表中匹配点误差指两幅图像中匹配点坐标之差的百分数. 由表 1 可知, 在匹配点误差达到 10% 时, 标定结果误差也在 1% 以内, 完全可以满足测距要求.

在表 2 中, t_x, t_y, t_z 分别为摄像机的平移运动, 由于平移运动可以精确测量, 且测量误差可以很容易地控制在 2 mm 以内, 因此实验只考虑了测量误差分别为 1 mm 和 2 mm 的情形. 由实验数据可以看出, 摄像机的横向运动 t_x 和上下运动 t_z 对标定结果影响不大, 误差基本在 1% 以内, 而摄像机的前后运

表 1 不同匹配点误差下的标定结果 像素

匹配点坐标	匹配点误差/%	f_u	f_v	u_0	v_0
0	0	800.007	499.999	400.007	200.000
横坐标	5	801.855	500.583	401.609	199.191
	10	803.542	501.116	403.070	198.453
纵坐标	0	800.007	499.999	400.007	200.000
	5	798.073	499.389	398.331	200.847
	10	796.149	498.781	396.664	201.689

注: 表中数据是在 $f_u = 800$ 像素, $f_v = 500$ 像素, $u_0 = 400$ 像素, $v_0 = 200$ 像素, $t_{x1} = 0.337$ m, $t_{y1} = 0.2$ m, $t_{z1} = 0.15$ m, $t_{z2} = 0.037$ m, $t_{y2} = 0.1$ m, $t_{z2} = 0.05$ m 的情况下测试的, 其中 f_u, f_v, u_0, v_0 分别为摄像机的内参数, t_{x1}, t_{y1}, t_{z1} 和 t_{z2}, t_{y2}, t_{z2} 分别为摄像机两次纯平移运动.

表2 摄像机平移运动的测量误差
对标定结果的影响 %

平移运动	测量误差/mm	f_u 误差	f_v 误差	u_0 误差	v_0 误差
t_x	1	0.35	0.00	0.61	0.00
	2	0.70	0.00	1.22	0.00
t_y	1	0.00	1.30	0.00	-4.50
	2	0.00	2.60	0.00	9.07
t_z	1	2.03	-0.04	3.52	0.15
	2	4.08	-0.08	7.07	0.29

动 t_y 对摄像机内参数 v_0 产生了较大的影响,但误差也在 10% 以内,因此在实际操作中,应当尽量减少前后运动。

3.2 结果验证

为了验证标定结果,笔者进行了大量的真实图像的实验。在真实图像实验中,摄像机的内参数是不能预先知道的,因此不能用来作为评价标定结果好坏的依据。在标定摄像机内参数后,要对空间点进行重构,空间点到摄像机的距离可通过测量得到,空间点的实测距离与本实验计算出来的空间点距离之差可以作为评价标定结果的依据。

具体实验步骤如下:在保持数码相机焦距不变的情况下,将摄像机进行两次平移运动,拍摄得到 3 幅图像,根据本文的方法计算出摄像机的内参数。在图像中挑出 3 对匹配点对,根据投影矩阵(由摄像机的内外参数决定)反求出其对应的空间点坐标,同时测量匹配点对应的空间点的实际坐标,通过对比计算值和实测值之差来反映标定结果的准确性。3 种方法空间点距离测量结果对比见表 3。

表3 3种方法空间点距离测量结果对比

空间点序号	实际距离/m	纯旋转运动		纯平移运动		本文方法	
		计算距离/m	相对误差/%	计算距离/m	相对误差/%	计算距离/m	相对误差/%
1	3.30	3.501	6.1	3.416	3.5	3.251	1.5
2	5.60	6.003	7.2	5.359	4.3	5.486	2.0
3	5.76	6.065	5.3	5.967	3.6	5.616	2.5
4	4.60	4.319	6.1	4.775	3.8	4.526	1.6
5	10.50	9.923	5.5	10.017	4.6	10.280	2.1

由表 3 可以看出,本文方法的测量精度有明显提高。在机器人测距应用中,测距精度的提高意味着机器人行走路径的控制精度得到提高,可以有效减少机器人碰撞障碍物的次数。

4 结语

在机器人测距定位中,传统的基于主动视觉的标定方法要求摄像机做纯旋转运动或正交运动,较难实现。本文提出了只需摄像机作两次纯平移的简化的标定方法——基本矩阵 2 点计算方法,该方法相对于传统的 8 点、5 点、4 点算法^[13],既满足了精度要求,又减少了计算量,并进一步改善了机器人测距系统的实时性。由于匹配点误差及摄像机的上下运动和左右运动对实验结果影响很小,而摄像机的前后运动对实验结果影响较大,如何减少前后运动对测距的影响是下一步研究的重点。

参考文献:

- [1] 李朋,王军宁. 摄像机标定方法综述[J]. 山西电子技术,2007(4):948.
- [2] 邱茂林,马颂德,李毅. 计算机视觉中摄像机标定综述[J]. 自动化学报,2000,26(1):43.
- [3] 鲁新国,王琰,杨大为. 基于计算机视觉的线性摄像机标定技术研究[J]. 沈阳理工大学学报,2007,26(5):43.
- [4] 高立志,方勇,林志航. 立体视觉测量中摄像机标定的新技术[J]. 电子学报,1999,27(2):12.
- [5] 陈爱华,高诚辉,何炳蔚. 基于正交消失点对的摄像机标定方法[J]. 仪器仪表学报,2012,33(1):161.
- [6] 王军,许建龙. 基于平面模板的摄像机标定方法[J]. 计算机工程与设计,2009,30(1):259.
- [7] Pages J, Salvi J, Collewet C, et al. Optimised De Bruijn patterns for one-shot shape acquisition[J]. Image and Vision Computing,2005,23(8):707.
- [8] 梁力,尹东斐,王川. 高精度摄像机标定模板的设计及识别算法[J]. 西安交通大学学报:自然科学版,2011,45(4):82.
- [9] Hu Z Y, Wu Y H, Wu F C, et al. The number of independent Kruppa constraints from N images[J]. Journal of Computer Science and Technology,2006,21(2):209.
- [10] Wu Y H, Li X J, Wu F C, et al. Coplanar circles, quasi-affine invariance and calibration[J]. Image and Vision Computing,2006,24(4):319.
- [11] 祝海江,吴福朝,胡占义. 基于两条平行线段的摄像机标定[J]. 自动化学报,2005,31(6):853.
- [12] 刘碧霞,李绍滋,郭锋,等. 一种简单快速的相机标定新方法[J]. 计算机工程与科学,2011,33(1):88.
- [13] 王靖韬,侯振杰. 传统相机标定方式的自动标定方法[J]. 计算机工程与应用,2010,46(35):205.

基于 QPSO 的智能天线声阵列 自适应波束形成算法模型研究

赵平, 刘杰, 马永欢, 姚鸿飞

(西北工业大学 电子信息学院, 陕西 西安 710129)

摘要:提出了一种基于量子粒子群算法(QPSO)的智能天线声阵列自适应波束形成算法模型,该模型应用 QPSO 对阵列天线半径和阵元初始相位进行调整,进而控制智能天线声阵列的波束形成,使天线波束主瓣对准期望声源信号方向,零陷对准干扰信号方向,并形成最优的增益主瓣和旁瓣的峰峰比. Matlab 仿真结果表明,该模型增强主瓣方向增益约 10 dB,降低噪声方向增益约 3.75 dB,有效提升了系统通信能力和抗干扰能力,并且在扫描角度上呈现普适性.

关键词:智能天线;声阵列;自适应波束形成;量子粒子群算法;主瓣增益

中图分类号:TN99 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2015.5/6.026

Research on the algorithm model of smart antenna sound array adaptive beam forming based on QPSO

ZHAO Ping, LIU Jie, MA Yong-huan, YAO Hong-fei

(School of Electronics and Information, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China)

Abstract: The smart antenna sound array adaptive beamforming algorithm model based on quantum particle swarm optimization(QPSO) algorithm was presented, which applied QPSO to adjust array antenna radius and the initial phase of array element, and then controlled the forming of the sound smart antenna array beam, so that the main lobe of the antenna beam aligned direction desired sound source signals, nulling alignment direction to interference signal, and forming the optimal gain main lobe and side lobes peak ratio. Matlab simulation results showed that the model could enhance the direction of the main lobe gain by about 10 dB, reducing noise directional gain by about 3.75 dB, effectively increasing the system communication capability and anti-jamming capability, and presented a universal scanning angle.

Key words: smart antenna; sound array; adaptive beam forming; quantum particle swarm optimization (QPSO); the main lobe gain

0 引言

为了提高无线通信系统的容量,文献[1]将全双工技术应用于无线通信,理论上比现有的半双工

技术能提升一倍系统容量,除了在时域、频域、码域进行创新外,新型智能天线技术由于其在空域划分上的特殊作用,也引起了相关学者的关注和研究.将智能天线引入移动通信领域后,与天线控制系

统、功控策略相关的智能天线方向图成为普遍分析的参考之一^[2]。

在智能天线方向图的研究中,由于零陷部分角度窄,其对系统优化真正产生影响的范围很小,而大量出现的相关方向的普通用户则成为主要干扰源^[3]。通过对 TD-SCDMA 系统的处理增益和系统容量的分析可知,由于用户密度逐渐增大,理论上除了零陷方向对系统性能产生影响外,天线方向图的主瓣增益值和第一副瓣增益值之比,也对相关方向相邻用户的通信质量产生一定的影响^[4]。文献[5]利用阵列虚拟和粒子群算法(PSO)实现了零陷的线性阵列,文献[6]实现了基于量子粒子群算法 QPSO (quantum particle swarm optimization) 的天线阵列波形优化。

上述文献仅对算法理论进行了系列研究,并未对实际阵列模型进行性能分析。鉴于此,本文拟对智能天线声阵列自适应波束形成算法及优化问题进行研究,运用 QPSO 算法自适应地调整圆周阵列天线半径和阵元初始相位,控制智能天线声阵列的波束形成,使天线波束主瓣对准期望声源信号方向,零陷对准干扰信号方向,并且形成最优的增益主瓣和旁瓣的峰峰比,使模型的通信能力和抗干扰能力得到一定的提升。

1 智能天线阵列信号采集

智能天线阵列技术伸缩性很强,既可以用于改造传统的移动通信系统,又可以用于构造新系统。在不增加系统复杂度的情况下,可以满足服务质量和网络扩容的需要^[7]。其工作原理是,将收到的无线电信息进行导向处理,产生空间上的定向波束,将天线对准来波方向,并将波束旁瓣或零陷与干扰或其他信号对准,从而实现采样信号强度的最大化及有效抑制干扰信号的目的。

当前波束形成算法在收敛速度上得到了一定的改进,但在功率控制、旁瓣抑制方面改善不明显,通信互扰现象仍然存在。PSO 算法采用实数求解的方式,需要调整的参数较少,易于实现,因此在诸多领域得到广泛应用。笔者利用其智能化参数追踪功能对天线阵的关键参数进行适时调整,图1给出了将线性组合器作为波束形成器对加权控制的均匀直线阵。

该阵列的阵元数为 M ,阵元间距离为 d ,对各阵元的加权分别为 w_1, w_2, \dots, w_m ,信号是窄带信号,波长为 λ ,来波方向为 θ 。

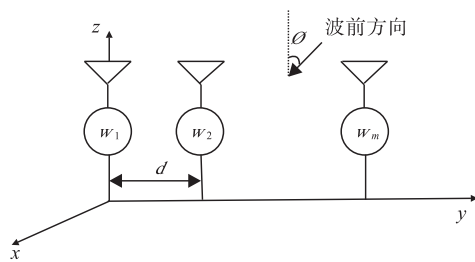


图1 加权控制的均匀直线阵

本文在天线阵列应用中,以声阵列为例进行分析,在声传感器阵列对语言信号的采集过程中,随着距离的增加,采集到的语言信号将越来越偏离原始目标语言,这将导致后期与光学图像的融合产生很大误差,甚至失去融合的意义。在对协同通信中放大转发(AF)原理进行分析研究后,本文提出麦克风阵列的信号采集方式。麦克风协同圆阵列信号采集方案如图2所示。

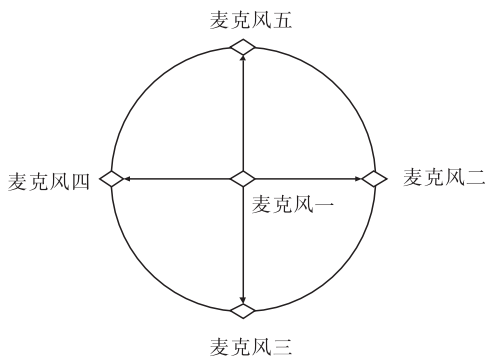


图2 麦克风协同圆阵列信号采集方案

在图2中,麦克风一为中继节点,其他麦克风为目标源节点,中继节点将接收到的信号传递给其他目标源节点,目标源节点利用相关补偿算法对两路信号进行融合放大,达到更加接近真实语言的目的。目标源节点接收到的信号为

$$y_{r,d} = h_{r,d}(\beta y_{s,r}) + z_{r,d} \quad (1)$$

其中, $h_{r,d}$ 为信道衰减系数, β 为放大倍数, $y_{s,r}$ 为中继接收信号, $z_{r,d}$ 为高斯白噪声。

2 PSO 算法改进

要对智能天线自适应波束 PSO 算法进行优化,除了要充分考虑算法的精确性、稳定性外,算法的收敛速度、全局最优效果也是重要的考量因素之一,因此笔者引入 QPSO 算法。QPSO 算法基于经典 PSO 算法,在更新粒子位置时重点考虑粒子的当前局部最优位置信息和全局最优位置信息。

在本文算法应用中,主要针对圆周阵列天线的

相位和圆周半径进行调整,以期在最佳峰峰比的基础上得到最大的增益,QPSO 算法具体步骤调整如下:

1) 随机初始化 N 个粒子的初始位置,即粒子数目为 N ,由于是 16 天线的线阵并且要调整圆周半径,因此粒子维数 $D = 17$,用矩阵可以表示为

$$\boldsymbol{\psi} = \begin{bmatrix} \varphi_{1,1} & \varphi_{1,2} & \cdots & \varphi_{1,17} \\ \varphi_{2,1} & \varphi_{2,2} & \cdots & \varphi_{2,17} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \varphi_{N,1} & \varphi_{N,2} & \cdots & \varphi_{N,17} \end{bmatrix} \quad (2)$$

矩阵中每 1 行代表 1 个粒子,相位区间可以每行都取 $[0, 1]$ 之间的随机值,半径区间可以根据具体条件设定,这里设定为 $[1, 4]$ 之间的随机值。

2) 令各个粒子的当前最佳位置 $P_{pi}(0) = \varphi_i(1, :)$,令全局最佳位置 $P_g(0) = \max \{f(\varphi_i(1, :))\}$,其中

$$f(\varphi_i(1, :)) = \sum_{n=1}^N e^{j(n-1)(kd \sin \varphi)} \quad (3)$$

3) 更新每个粒子的新局部最优位置 $p_{pi}(t+1)$,假设最大化目标函数为 $f(\varphi_i(t+1))$,则

$$P_{pi}(t+1) = \begin{cases} P_{pi}(t) & f(P_{pi}(t)) \geq f(\varphi_i(t+1)) \\ \varphi_i(t+1) & f(P_{pi}(t)) < f(\varphi_i(t+1)) \end{cases} \quad (4)$$

4) 更新全局最优位置为

$$P_g(t+1) = \max \{P_1(t+1), P_2(t+1), \dots, P_N(t+1)\} \quad (5)$$

5) 根据公式③计算 $mbest(t+1)$;

6) 根据公式④计算每个粒子随机点 Q_d ,为了避免混淆,可以改为

$$Q_d = \varphi P_{best} + (1 - \varphi) P_{gbest} \quad (6)$$

7) 根据公式③更新每个粒子的新位置 $X(t+1)$ 。

重复执行步骤 2) 至 7),直到迭代次数达到最大迭代次数,算法终止。

3 声阵列在自适应接收波束形成的应用

声阵列波束形成器已被广泛应用于无线通信、语言识别、语言增强、组听器等,与其他领域的阵列处理相比,声阵列处理有其特定的优势,如设计成本低、可控性强等。本文在 QPSO 算法智能天线自适应波束形成模型的建立中选择声阵列接收波束形成,主要是因为各种波束形成方法中,自适应波束形成比传统的固定波束形成具有更好的抑制干扰和噪声的性能。

由于声阵列要求接收器的位置相对固定,所以在天线阵列的可控参数范围内,选择阵源初始相位和天线阵列半径为调整对象,使阵列在照射方向上获得所需的增益,形成理想零陷。如果根据天线声阵列进行阵列场强分析,采用 16 个分布均匀的传声器阵列并将其分布在半径为 a 的圆的边缘,假定定向波束的方向参数为 (θ_0, φ_0) ,则阵列场强度可表述为

$$E = \sum_{n=1}^M I_n \exp \cdot$$

$$\left\{ j \left[\frac{2\pi a}{\lambda} (\sin \theta_0 \cos(\theta_n - \varphi) - \sin \theta_0 \cos(\theta_n - \varphi_0)) - \alpha_n \right] \right\}$$

其中,参数 M 代表声阵列数量, E 代表场强,参数 (θ_0, φ_0) 分别代表波束仰角和方位角,第 n 个声阵列传感器与水平轴的角度 $\theta_n = (2\pi/M) * n$,参数 α_n 为第 n 个阵源的相位,参数 φ 为场强测量方位角,根据以上描述绘制圆周阵列空间几何关系如图 3 所示。

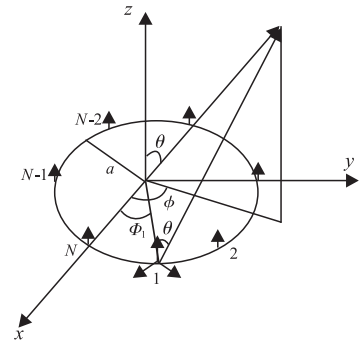


图 3 圆周阵列空间几何关系

本文采用阵列信号处理常用的统计模型来构造定向波束的权向量系数,在提前设定的阈值来计算最优权向量系数,在设定权函数的时候,采用输出最大信噪比准则。

假设共有 M 个阵元,阵元之间有相同的间距 d ,声源信号的复振幅为 s_d ,相邻阵元相位差为 β_d ,经推导,得到最佳权系数时阵列输出信噪比为

$$SNR_{\max} = |S_d|^2 \alpha^H(r_d, \theta_d, \varphi_d) M^{-1} \alpha(r_d, \theta_d, \varphi_d)$$

波束最佳权向量系数为

$$w_{\text{opt}} = \mu M^{-1} \alpha(r_d, \theta_d, \varphi_d)$$

如果预期信号的到达角参数 θ_d 和干扰信息到达角参数 θ_j 相差较大,则声阵列定向波束能够实现主瓣对准期望信号,而旁瓣或零陷对准干扰信号。

4 仿真结果与分析

下面以 16 阵元圆周阵列为例,用 Matlab 进行仿真,照射方位角 30° ,仰角 90° ,噪声方向 100° ,以

方位角进行增益分析.

测试一:不使用任何优化算法对阵列天线辐射方向、增益方向、归一化极化阵列方向进行仿真,结果如图 4—图 6 所示.

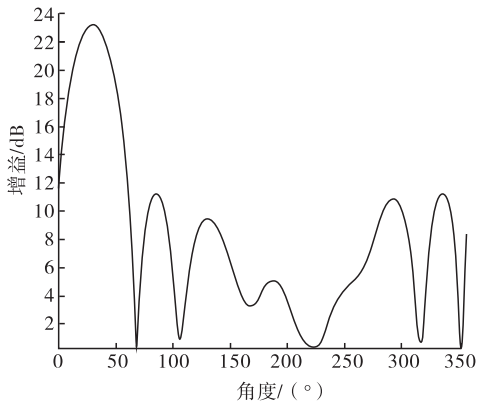


图 4 无优化的阵列辐射方向图

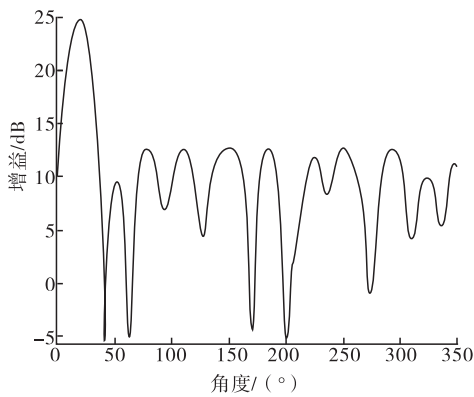


图 5 无优化的阵列增益方向图

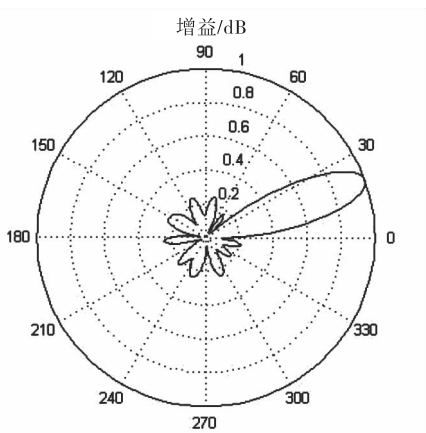


图 6 无优化阵列归一化极化阵列方向图

测试二:利用常规智能天线自适应波束形成优化算法 SMI (sample matrix inverse),通过加权调整波束的阵列天线抑制噪声,对阵列天线的辐射方向、增益方向、归一化阵列方向进行仿真,结果如图

7—图 9 所示.

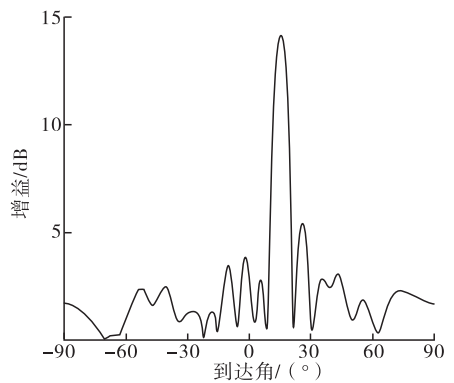


图 7 SMI 算法优化后阵列辐射方向图

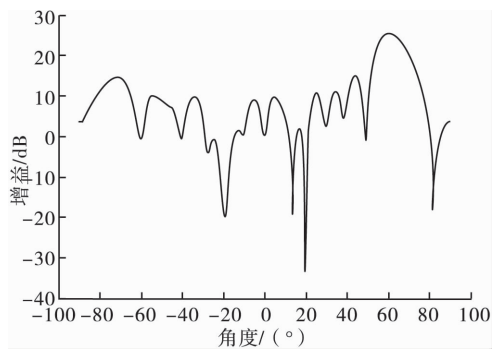


图 8 SMI 算法优化后的阵列增益方向图

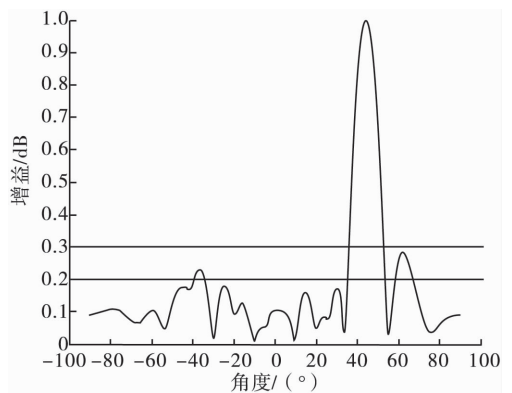


图 9 SMI 算法优化后的归一化阵列方向图

测试三:在达到 SMI 的优化效果后,利用 QPSO 算法调整相位与圆周阵列半径,对阵列天线的辐射方向、增益方向、归一化阵列方向进行仿真,结果如图 10—图 12 所示.

通过以上仿真能够看出,利用 SMI 算法调整抑制噪声方向是非常准确的,但主瓣方向增益没有得到明显的增强;在达到 SMI 优化效果后,利用 QPSO 算法,既可以优化增益主瓣和旁瓣的峰峰比,又能实现分别将主瓣和零陷对准特定方向的目的,相较于测试一,主瓣增益增强 10 dB,噪声方向增益降低

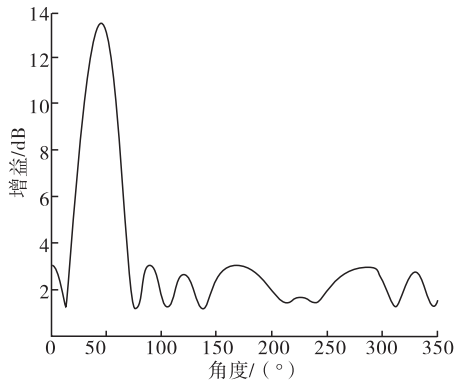


图 10 QPSO 算法优化后的阵列辐射方向图

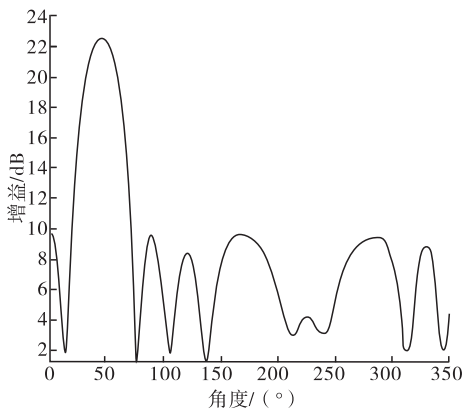


图 11 QPSO 算法优化后的阵列增益方向图

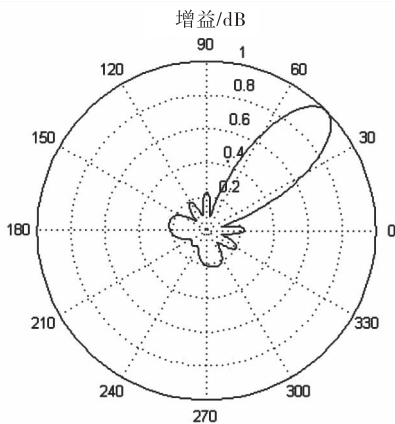


图 12 QPSO 算法优化后的归一化阵列方向图

了 3.75 dB,说明使用本文方法有效增加了接收功率,在扫描角度上呈现出普适性。

5 结语

本文研究了智能天线的声阵列自适应波束形成算法及优化,提出用 QPSO 算法优化圆周阵列天线半径和阵元初始相位的方法,并将模型应用到智

能天线声阵列自适应接收波束,使阵列波束主瓣对准期望声源方向,零陷对准干扰信号方向,且得到最优增益主瓣和旁瓣的峰峰比,与无优化测试对比,使用本文模型主瓣增益增强 10 dB,噪声方向增益降低了 3.75 dB,有效提升了系统通信能力和抗干扰能力,并且在扫描角度上呈现普适性。

参考文献:

- [1] Li Y, Wang H W, Xu H. Capacity analyses and comparisons of pure-full-duplex and half-duplex wireless communication systems[J]. *Mobile Communications*, 2014(18): 63.
- [2] Zhang L P, Zhao P, Wang W, et al. The adaptive beam forming algorithm based on MIMO array with particle swarm optimization [J]. *Educational and Information Technology*, 2010(1): 397.
- [3] Zhang H Z, Yang Y J, Wang X F. Research on variable step size LMS adaptive beam-forming algorithm for smart antenna[J]. *Computer Simulation*, 2014(8): 2338.
- [4] He H, Wu C C, Li H, et al. Smart antenna adaptive interference suppression in TD-SCDMA system[J]. *Advanced Materials Research*, 2011(204-210): 476.
- [5] Abu-Al-Nadi D I, Ismail T H, Al-Tous H, et al. Design of linear phased array for interference suppression using array polynomial method and particle swarm optimization [J]. *Wireless Personal Communications*, 2012, 63(2): 501.
- [6] Jin L, Zhao P, Wang Y W, et al. The application of QPSO algorithm for waveform optimization of antenna array [J]. *Electronic Design Engineering*, 2014(12): 130.
- [7] Ying H E, Hong H E, Li L I, et al. Application of smart antenna interference suppression techniques in TD-SCDMA systems [C] // *Proceedings of the Sixth International Conference on Fuzzy Systems and Knowledge Discovery*, Piscataway: IEEE, 2009: 525 - 529.
- [8] Zhao P, Shi H S. A kind of algorithm for increasing accuracy of position location in mobile network system [C] // *Proceedings of the 2003 International Conference on Neural Networks and Signal Processing*, Piscataway: IEEE, 2003: 723 - 726.
- [9] Zhao P, Han X, Cheng S, et al. The research of location algorithm model based on fuzzy identification with stratified synchronization and cooperative difference [C] // *Proceedings of the 2nd International Congress on Image and Signal Processing*, Piscataway: IEEE, 2009: 1 - 5.
- [10] 王维博,冯全源. 粒子群优化算法在天线方向图综合中的应用[J]. *电子科技大学学报*, 2011, 40(2): 237.

一类五维线性神经网络的 复杂动力学行为研究

刘娜, 周琼, 孙君曼

(郑州轻工业学院 电气信息工程学院, 河南 郑州 450002)

摘要:针对一类五维线性神经网络模型,通过引入一个保证系统一致有界的控制器,并研究该被控系统相空间体积元的变化率、Lyapunov 指数,以及与耗散度之间的关系,得到系统状态的判断依据,即当参数不同时,系统分别为耗散混沌系统、保守系统和不稳定系统.仿真结果表明:改变系统参数值,系统随之呈现复杂动力学行为;系统参数满足一定条件时,被控系统进入超混沌状态.

关键词:五维线性神经网络;复杂动力学行为;超混沌系统;李雅普诺夫指数

中图分类号: O415.5; TP13 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.2095-476X.2015.5/6.027

Research on the complex dynamical behavior for a 5-dimensional linear neural network

LIU Na, ZHOU Qiong, SUN Jun-man

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

Abstract: Aiming at the model of a 5-dimensional linear neural network, a controller which could ensure that the solution of the controlled system was uniformly bounded was introduced to analyze the relationship between the change rate of the phase volume, Lyapunov exponents and the divergence of system. A judging standard for the controlled system was obtained, which meant that different system parameter would present different state, such as dissipative chaos system, conservative system and unstable system. Simulation results show that the system would present complex dynamical behaviors while the system parameters change, and the controlled system would be hyperchaotic when some conditions were satisfied.

Key words: 5-dimensional linear neural network; complex dynamical behavior; hyperchaotic system; Lyapunov exponent

0 引言

混沌是一种由确定性非线性系统产生的、对于初值较为敏感而具有内随机性和长期预测不可能性的往复非周期运动.混沌现象广泛存在于自然界,故也广泛存在于物理学、化学、应用数学、生态学、技术科学、经

收稿日期: 2015-06-05

基金项目: 河南省科技厅科技攻关项目(122102210071);河南省高等学校重点科研项目(15A120022);郑州轻工业学院博士科研基金项目(2014BSJJ047)

作者简介: 刘娜(1982—),女,湖南省新化市人,郑州轻工业学院讲师,博士,主要研究方向为混沌控制、复杂网络的传播动力学分析等.

通信作者: 孙君曼(1969—),女,河南省驻马店市人,郑州轻工业学院教授,博士,主要研究方向为智能控制与电子技术.

济学等各种学科领域. 混沌运动的基本特点是系统的演化对初始条件非常敏感: 两个极靠近的初值所产生的轨道, 将随时间推移按指数方式分离. Lyapunov 指数就是衡量系统对于初始条件的敏感程度和在动力学特性上发散程度的参数. 一个简单的混沌系统至少有 1 个正 Lyapunov 指数, 超混沌系统则有多于 1 个的正 Lyapunov 指数, 使得超混沌系统表现出更加复杂的动力学行为, 相对于一般混沌系统具有更大的随机性和更强的不稳定性.

超混沌系统有着广泛的应用, 比如非线性电路、激光、密码学和保密通信等^[1-5]. 近年来, 研究超混沌系统的实现方法取得了很多成果. O. E. Rossler^[6] 首先用计算机仿真的方法获得了超混沌系统. T. Matsumoto 等^[7] 对超混沌系统进行了电子电路实验和数值分析. G. Qi 等^[8-9] 从一个新的三维二次混沌系统生成了一个四翼的混沌吸引子, 并分析了其混沌状态. S. Nikolov 等^[10] 根据已有的 Rossler 超混沌系统, 对其中第 3 个方程中的常数进行变异来得到改进的超混沌系统, 超混沌的存在通过 Lyapunov 指数和信息维的计算来确认. 刘扬正^[11] 在三维 Lü 系统的基础上增加一维状态, 构建了一个新的四维超混沌 Lü 系统, 并简要地分析了该系统平衡点的性质、超混沌吸引子的相图、Lyapunov 指数和 Lyapunov 维数等特性, 设计了一种实现四维超混沌系统的实际电路. C. W. Shen 等^[12] 探讨了一种新的配置超混沌系统多个正的 Lyapunov 指数的方法, 提出了两个使用这种方法的原则, 并且给出了实例来验证这种方法的正确性. C. W. Shen 等^[13-14] 通过一种简单的模型实现了配置任意数量正 Lyapunov 指数的方法, 并给出了系统性的推导, 从而为高维系统混沌化提供了一种新的选择; 此外, 还提出了一种系统性地建立多个正 Lyapunov 指数的方法, 并用相应的电路实验验证了方法的正确性. 本文拟基于一类五维线性神经网络, 通过施加有界控制, 使得被控系统呈现复杂动力学行为, 并通过实际算例证实, 在系统参数满足一定条件时, 被控系统进入超混沌状态.

1 模型构建

首先给出如下一类线性五维神经网络模型:

$$\dot{x} = Ax \tag{1}$$

其中

$$x = [x_1, x_2, x_3, x_4, x_5]^T \in R^5 \quad A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & a_{14} & a_{15} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & a_{24} & a_{25} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & a_{34} & a_{35} \\ a_{41} & a_{42} & a_{43} & a_{44} & a_{45} \\ a_{51} & a_{52} & a_{53} & a_{54} & a_{55} \end{pmatrix} \in R^{5 \times 5}$$

对系统 ① 施加一类一致有界的可微非线性控制器 $u = B \sin x$. 其中控制矩阵

$$B = \begin{pmatrix} 0 & d & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d \\ d & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad d \in R$$

此时, 被控神经网络系统可以改写为

$$\dot{x} = Ax + B \sin x \tag{2}$$

或

$$\begin{pmatrix} \dot{x}_1 \\ \dot{x}_2 \\ \dot{x}_3 \\ \dot{x}_4 \\ \dot{x}_5 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & a_{14} & a_{15} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & a_{24} & a_{25} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & a_{34} & a_{35} \\ a_{41} & a_{42} & a_{43} & a_{44} & a_{45} \\ a_{51} & a_{52} & a_{53} & a_{54} & a_{55} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \\ x_5 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & d & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d \\ d & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sin x_1 \\ \sin x_2 \\ \sin x_3 \\ \sin x_4 \\ \sin x_5 \end{pmatrix} \tag{3}$$

系统 ③ 的雅可比矩阵为

$$J = \begin{pmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \frac{\partial f_1}{\partial x_2} & \frac{\partial f_1}{\partial x_3} & \frac{\partial f_1}{\partial x_4} & \frac{\partial f_1}{\partial x_5} \\ \frac{\partial f_2}{\partial x_1} & \frac{\partial f_2}{\partial x_2} & \frac{\partial f_2}{\partial x_3} & \frac{\partial f_2}{\partial x_4} & \frac{\partial f_2}{\partial x_5} \\ \frac{\partial f_3}{\partial x_1} & \frac{\partial f_3}{\partial x_2} & \frac{\partial f_3}{\partial x_3} & \frac{\partial f_3}{\partial x_4} & \frac{\partial f_3}{\partial x_5} \\ \frac{\partial f_4}{\partial x_1} & \frac{\partial f_4}{\partial x_2} & \frac{\partial f_4}{\partial x_3} & \frac{\partial f_4}{\partial x_4} & \frac{\partial f_4}{\partial x_5} \\ \frac{\partial f_5}{\partial x_1} & \frac{\partial f_5}{\partial x_2} & \frac{\partial f_5}{\partial x_3} & \frac{\partial f_5}{\partial x_4} & \frac{\partial f_5}{\partial x_5} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} + d\cos x_2 & a_{13} & a_{14} & a_{15} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} + d\cos x_3 & a_{24} & a_{25} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & a_{34} + d\cos x_4 & a_{35} \\ a_{41} & a_{42} & a_{43} & a_{44} & a_{45} + d\cos x_5 \\ a_{51} + d\cos x_1 & a_{52} & a_{53} & a_{54} & a_{55} \end{pmatrix}$$

由于相空间体积元的变化率、Lyapunov 指数和与耗散度 ∇V 之间存在以下关系:

$$\sum_{i=1}^5 LE_i = \nabla V = \frac{\partial f_1}{\partial x_1} + \frac{\partial f_2}{\partial x_2} + \frac{\partial f_3}{\partial x_3} + \frac{\partial f_4}{\partial x_4} + \frac{\partial f_5}{\partial x_5} = a_{11} + a_{22} + a_{33} + a_{44} + a_{55}$$

其中 LE_i 为第 i 个 Lyapunov 指数, $\sum_{i=1}^5 LE_i$ 为 5 个 Lyapunov 指数之和,因此可以得到定理 1.

定理 1 如果满足 $a_{11} + a_{22} + a_{33} + a_{44} + a_{55} < 0$, 则系统 ② 为五维耗散混沌系统;如果满足 $a_{11} + a_{22} + a_{33} + a_{44} + a_{55} = 0$, 则系统 ② 为五维保守系统;如果满足 $a_{11} + a_{22} + a_{33} + a_{44} + a_{55} > 0$, 则系统 ② 为五维不稳定系统.

2 仿真结果与分析

为方便仿真,以 $A = \begin{pmatrix} a & a & 0 & 0 & 0 \\ 0 & a & a & 0 & 0 \\ 0 & 0 & a & a & 0 \\ 0 & 0 & 0 & a & a \\ a & 0 & 0 & 0 & a \end{pmatrix}$ 为例,此时被控神经网络模型 ② 可以写为

$$\begin{cases} \dot{x}_1 = ax_1 + ax_2 + d\sin x_2 \\ \dot{x}_2 = ax_2 + ax_3 + d\sin x_3 \\ \dot{x}_3 = ax_3 + ax_4 + d\sin x_4 \\ \dot{x}_4 = ax_4 + ax_5 + d\sin x_5 \\ \dot{x}_5 = ax_5 + ax_1 + d\sin x_1 \end{cases} \quad (4)$$

系统 ④ 的雅可比矩阵为

$$J = \begin{pmatrix} a & a + d\cos x_2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & a & a + d\cos x_3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & a & a + d\cos x_4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & a & a + d\cos x_5 \\ a + d\cos x_1 & 0 & 0 & 0 & a \end{pmatrix}$$

则

$$\sum_{i=1}^5 LE_i = \nabla V = \frac{\partial f_1}{\partial x_1} + \frac{\partial f_2}{\partial x_2} + \frac{\partial f_3}{\partial x_3} + \frac{\partial f_4}{\partial x_4} + \frac{\partial f_5}{\partial x_5} = 5a$$

系统 ④ 的平衡点为 $(0,0,0,0,0)$. 取 $a = -1, d = 6$, 初值 $x_0 = (0.1, -0.1, 0.1, 0.1, -0.1)^T$, 进行仿真, 得到相应的 Lyapunov 指数谱. 指数谱中的曲线分布在 0.544 0 附近有 2 条, -5.000 附近有 2 条, 4.000 附近有 1 条. 0.544 0 和 -5.000 附近曲线分布放大图如图 1, 图 2 所示.

由于

$$\sum_{i=1}^5 LE_i = 3.9992 + 0.54479 + 0.54474 - 5.0441 - 5.0447 = -4.97007 \approx -5$$

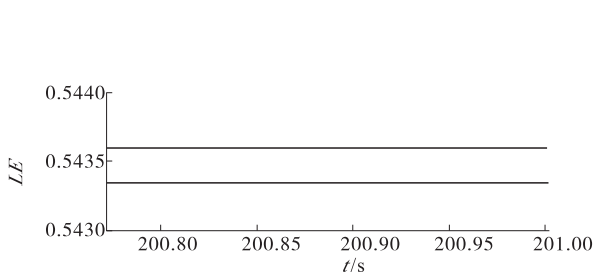


图1 $a = -1, d = 6$ 时系统的 Lyapunov 指数谱在 0.544 0 附近的曲线分布放大图

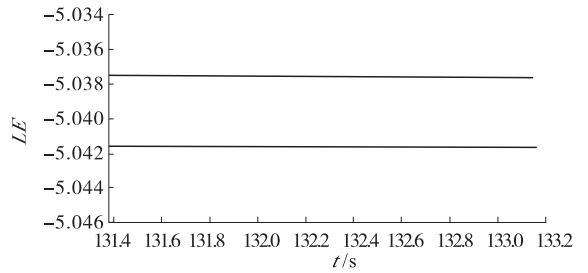


图2 $a = -1, d = 6$ 时系统的 Lyapunov 指数谱在 -5.000 附近的曲线分布放大图

所以,此时五维系统有3个正的 Lyapunov 指数,且 Lyapunov 指数之和小于0,系统为超混沌系统.图3为此时系统的状态相图,更进一步验证了系统已进入超混沌状态.

取 $a = 0, d = 6$,系统最终收敛在(0,0,0,0,0)点.

取 $a = 1, d = 6$,系统的 Lyapunov 指数谱分布在 3.163 附近有 2 条, -4.662 附近有 2 条,8.000 附近有 1 条. -4.662 附近曲线分布放大图如图 4 所示,3.163 附近的两个值非常接近,几乎一样.

$$\sum_{i=1}^5 LE_i = 7.9992 + 3.1628 + 3.1628 - 4.6621 - 4.6627 = 5 \approx 5a$$

此时五维系统有 3 个正的 Lyapunov 指数,且 Lyapunov 指数之和大于 0,由系统状态相图(图 5)可以看出,系统呈现发散趋势,为五维不稳定系统.

3 结语

本文针对一类五维线性神经网络,通过施加一类一致有界的可微非线性控制器使其超混沌,并给出了相应的理论分析和结果.通过仿真得出被控系统的 Lyapunov 指数谱和各状态相图,分析了不同控制参数下系统的不同状态,得出系统参数满足一定条件时、被控系统进入超混沌状态的结论.

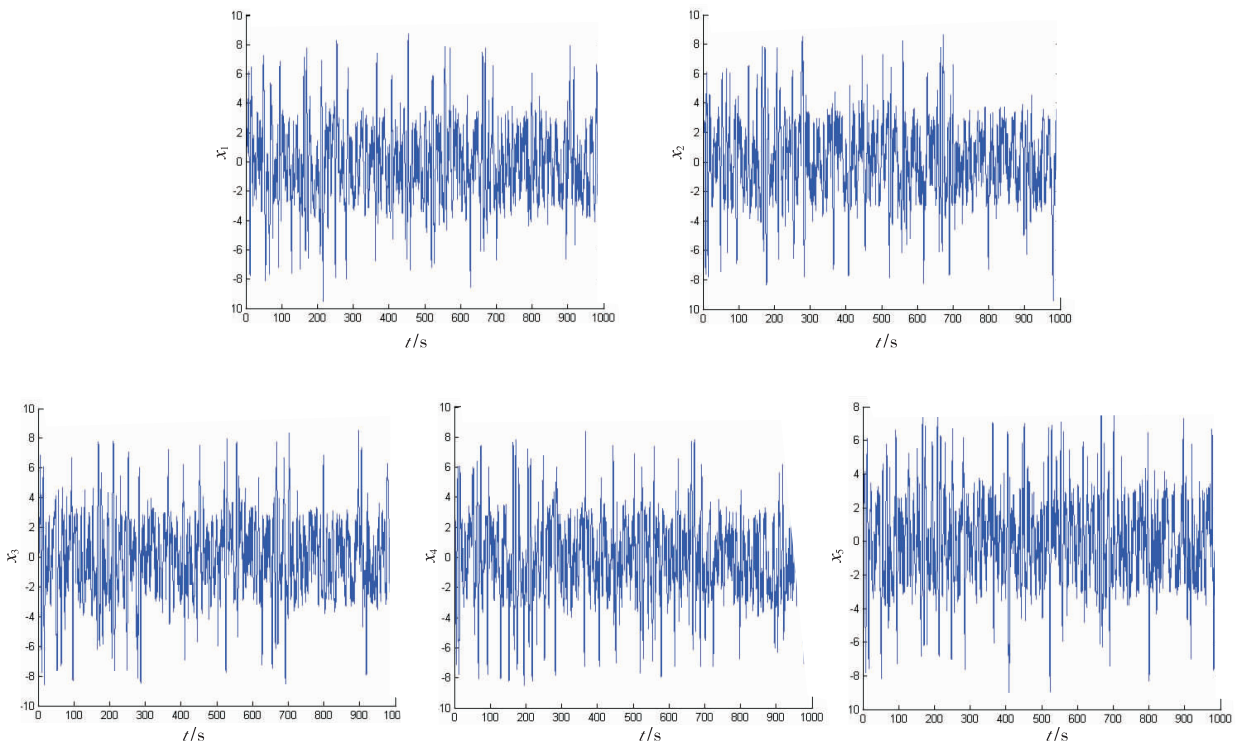


图3 $a = -1, d = 6$ 时系统各状态相图

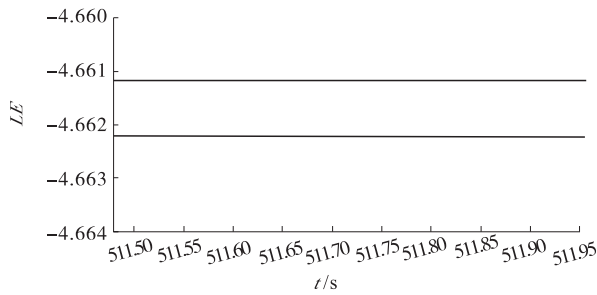


图4 $a = -1, d = 6$ 时系统的 Lyapunov 指数谱在 -4.662 附近的曲线分布放大图

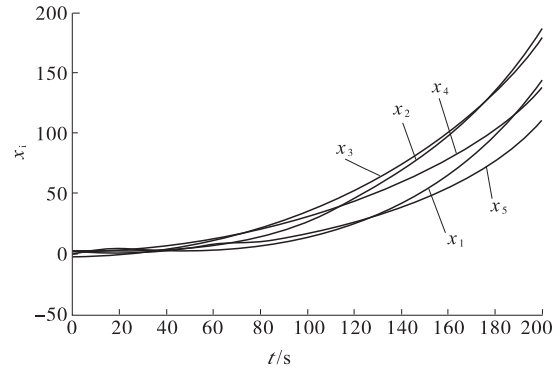


图5 $a = 1, d = 6$ 时系统各状态相图

参考文献:

- [1] Wu C H, Zhang Y B, Yang N N. Analysis of a novel four-wing hyperchaotic system from pseudo to real and circuit experimental research [C] // Information Science, Electronics and Electrical Engineering (ISEEE), Sapporo: IEEE, 2014: 1138 - 1142.
- [2] Hammami S. Hybrid synchronization of discrete-time hyperchaotic systems based on aggregation techniques for image encryption [C] // Sciences and Techniques of Automatic Control and Computer Engineering (STA), Sousse: IEEE, 2013, 325 - 330.
- [3] Abooe A, Jahed-Motlagh M R. A new hyperchaotic secure communication scheme and its circuitry realization [C] // Electrical Engineering (ICEE), Iranian: IEEE, 2014: 1295 - 1300.
- [4] Hammami S. Using discrete-time hyperchaotic-based asymmetric encryption and decryption keys for secure signal transmission [C] // Communication Systems, Networks & Digital Signal Processing (CSNDSP), Manchester: IEEE, 2014: 1054 - 1059.
- [5] Said Sadoudi, Camel Tanougast, Mohamed Salah Azzaz, et al. Design and FPGA implementation of a wireless hyperchaotic communication system for secure real-time image transmission [J]. EURASIP Journal on Image and Video Processing, 2013(1): 43.
- [6] Rossler O E. An equation for hyperchaos [J]. Phys Lett A, 1979, 71: 155.
- [7] Matsumoto T, Chua L O, Kobayashi K. Hyperchaos: laboratory experiment and numerical confirmation [J]. IEEE Trans Cite Syst I, 1986, 33: 1143.
- [8] Qi G, Chen G, M A van Wyk, et al. A four-wing chaotic attractor generated from a new 3-D quadratic chaotic system [J]. Chaos, Solitons and Fractals, 2008, 38: 705.
- [9] Cang S, Qi G. A four-wing-hyper-chaotic attractor and transient chaos generated from a new 4-D quadratic autonomous system [J]. Nonlinear Dynamics, 2010, 46(4): 263.
- [10] Nikolov S, Clodong S. Occurrence of regular chaotic and hyperchaos behavior in a family of modified Rossler hyperchaotic systems [J]. Chaos, Solitons and Fractals, 2004, 22: 407.
- [11] 刘扬正. 超混沌 Lü 系统的电路实现 [J]. 物理学报, 2008, 57: 1439.
- [12] Shen C W, Yu S M, Lü J H, et al. Generating hyperchaotic systems with multiple positive Lyapunov exponents [C] // Control Conference (ASCC), Istanbul: IEEE, 2013: 1 - 5.
- [13] Shen C W, Yu S M, Lü J H. Designing hyperchaotic systems with any desired number of positive Lyapunov exponents via a simple model [J]. IEEE Trans Circ Syst I, 2014, 61: 2380.
- [14] Shen C W, Yu S M, Lü J H. A systematic methodology for constructing hyperchaotic systems with multiple positive Lyapunov exponents and circuit implementation [J]. IEEE Trans Circ Syst I, 2014, 61: 854.

分数阶复杂网络系统的混沌同步研究

毛北行, 程春蕊

(郑州航空工业管理学院 数理系, 河南 郑州 450015)

摘要:基于 Lyapunov 稳定性理论和分数阶微积分相关理论,采用驱动-响应法,研究了一类分数阶复杂网络系统的混沌同步问题,给出了分数阶复杂网络及分数阶时滞复杂网络系统实现混沌同步的充分性条件.这表明在一定条件下,主从系统可以实现混沌同步.仿真结果表明了该方法的正确性.

关键词:混沌同步;分数阶复杂网络系统;驱动-响应法

中图分类号: O482.4 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.2095-476X.2015.5/6.028

Chaos synchronization of fractional order complex network system

MAO Bei-xing, CHENG Chun-rui

(Department of Mathematics and Physics, Zhengzhou Institute of Aeronautical Industry Management, Zhengzhou 450015, China)

Abstract: The chaos synchronization problem of fractional order complex network system was studied through drive-responsive approach on Lyapunov stability theory and fractional order calculus relevant theory. The sufficient conditions for fractional order complex network and its time-delayed system realizing chaos synchronization were given, which suggested that master-slave system could realize the chaos synchronization under certain conditions. Numerical simulations example of chaotic system verified the correctness of the proposed method.

Key words: chaos synchronization; fractional order complex network system; drive-responsive approach

0 引言

作为控制论的一个新概念,混沌同步自提出以来已取得了丰富的研究成果^[1-7].近年来,分数阶系统因能更准确地描述自然界中的一些物理特性而成为研究热点:文献[8]研究了一类带有未知对称控制增益的不确定分数阶混沌系统的自适应模糊同步控制;文献[9]研究了一类不确定分数阶时滞系统的鲁棒稳定性判定准则;文献[10]研究了不确定分数阶混沌系统的滑模自适应同步控制问题,所设计的控制器结构简单且控制代价小;文献[11]基

于 TS 模型研究了一类分数阶系统的混沌同步问题.但是关于分数阶复杂网络系统的相关结果还十分少见.本文拟研究一类分数阶复杂网络的混沌同步问题,基于 Lyapunov 稳定性理论和分数阶微积分的相关理论,给出分数阶复杂网络及分数阶时滞复杂网络系统实现混沌同步的充分性条件,以期说明在一定的条件下主、从系统可以实现混沌同步.

1 分数阶复杂网络系统的混沌同步

定义 1^[12] Caputo 分数阶导数定义为

收稿日期:2015-05-13

基金项目:国家自然科学基金数学天元基金项目(11226337);航空基金项目(2013ZD55006);河南省高等学校青年骨干教师资助计划项目(2013GGJS-142);河南省基础与前沿技术研究计划项目(142300410410);河南省高等学校重点科研项目(15B110011);郑州航空工业管理学院青年基金项目(2014113002)

作者简介:毛北行(1976—),男,河南省洛阳市人,郑州航空工业管理学院副教授,主要研究方向为复杂网络与混沌同步.

$$\begin{aligned}
 {}_c D_{t_0,t}^\alpha &= D_{t_0,t}^{-(n-\alpha)} \frac{d^n}{dt^n} \mathbf{x}(t) = \\
 &\frac{1}{\Gamma(n-\alpha)} \int_{t_0}^t (t-\tau)^{n-\alpha-1} \mathbf{x}^{(n)}(\tau) d\tau \\
 n-1 &< \alpha < n \in \mathbb{Z}^+
 \end{aligned}$$

考虑如下分数阶复杂网络系统:

$$\begin{aligned}
 D^\alpha \mathbf{x}_i(t) &= f(\mathbf{x}_i) + c \sum_{j=1}^N a_{ij}(t) \mathbf{x}_j(t) \\
 i &= 1, 2, \dots, N \quad \text{①}
 \end{aligned}$$

其中, $\mathbf{x}_i = (x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{iN})^T \in \mathbb{R}^N$ 是网络中节点 i 的状态向量; $f_i: \mathbb{R}^N \rightarrow \mathbb{R}^N$ 为光滑的非线性向量函数; c 为耦合强度; $\mathbf{A}(t) = (a_{ij}(t))_{N \times N}$ 为外部耦合矩阵, 表征网络的拓扑结构, 在 t 时刻满足 $a_{ij}(t) = a_{ij} \neq 0$, 表示在 t 时刻从节点 i 到 j 有一条耦合强度为 $a_{ij} = a_{ij}(t)$ 的连接边, 并且在任何时候满足 $a_{ij}(t) = -\sum_{j=1, j \neq i}^N a_{ij}(t)$, $i = 1, 2, \dots, N$; D^α 是 Caputo 导数 $D_{0,t}^\alpha$. 以上述系统作为驱动系统, 其对应的响应系统设计为

$$D^\alpha \mathbf{y}_i(t) = f(\mathbf{y}_i) + c \sum_{j=1}^N a_{ij}(t) \mathbf{y}_j(t) + \mathbf{u}_i(t) \quad \text{②}$$

定义系统误差 $\mathbf{e}_i(t) = \mathbf{y}_i(t) - \mathbf{x}_i(t)$, ②式减去

①式得到误差系统方程为

$$\begin{aligned}
 D^\alpha \mathbf{e}_i(t) &= f(\mathbf{y}_i(t)) - f(\mathbf{x}_i(t)) + \\
 &c \sum_{j=1}^N a_{ij}(t) \mathbf{e}_j(t) + \mathbf{u}_i(t)
 \end{aligned}$$

假设 1 非线性函数 $f(\cdot)$ 满足 $\|f(\mathbf{y}_i(t)) - f(\mathbf{x}_i(t))\| \leq l \|\mathbf{y}_i(t) - \mathbf{x}_i(t)\|$, l 为大于零的常数.

引理 1^[13] 对于一般的分数阶自治非线性微分方程 $D_t^\alpha \mathbf{x}(t) = f(\mathbf{x}(t))$, 当系统的阶数 $0 < \alpha \leq 1$ 时, 如果存在实对称正定矩阵 \mathbf{P} , 使得 $\mathbf{J}(\mathbf{x}(t)) = \mathbf{x}^T(t) \mathbf{P} \frac{d^\alpha \mathbf{x}(t)}{dt^\alpha} < 0$, 则上述分数阶系统渐近稳定.

定理 1 在假设 1 成立的前提下, 选取控制器 $\mathbf{u}_i(t) = -k\mathbf{e}_i(t)$, 如果满足不等式 $(l-k)\mathbf{I} + c(\mathbf{I} \otimes \mathbf{A}) < 0$, 则分数阶复杂网络系统的主、从系统 ① 与 ② 是混沌同步的.

证明

$$\begin{aligned}
 \mathbf{J}(\mathbf{e}_i(t)) &= \sum_{i=1}^N \mathbf{e}_i(t) \mathbf{P} \frac{d^\alpha \mathbf{e}_i(t)}{dt^\alpha} = \\
 &\sum_{i=1}^N \mathbf{e}_i(t) \mathbf{P} [f(\mathbf{y}_i(t)) - f(\mathbf{x}_i(t)) + \\
 &c \sum_{j=1}^N a_{ij}(t) \mathbf{e}_j(t) + \mathbf{u}_i(t)]
 \end{aligned}$$

因为

$$\mathbf{e}_i^T(t) \mathbf{P} \left[c \sum_{j=1}^N a_{ij}(t) \mathbf{e}_j(t) \right] \leq \mathbf{e}_i^T(t) \mathbf{P} c (\mathbf{I} \otimes \mathbf{A}) \mathbf{e}_i(t)$$

其中 \otimes 表示直积, 所以很容易得到下述不等式成立:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{J}(\mathbf{e}_i(t)) &\leq \sum_{i=1}^N \mathbf{e}_i(t) \mathbf{P} [(l-k)\mathbf{I} + \\
 &c(\mathbf{I} \otimes \mathbf{A})] \mathbf{e}_i(t) < 0
 \end{aligned}$$

根据引理 1, 很容易证得定理 1.

2 分数阶时滞复杂网络系统的混沌同步

以下考虑分数阶时滞复杂网络系统

$$\begin{aligned}
 D^\alpha \mathbf{x}_i(t) &= f(\mathbf{x}_i(t), \mathbf{x}_i(t-\tau)) + \\
 c_1 \sum_{j=1}^N a_{ij}(t) \mathbf{x}_j(t) &+ c_2 \sum_{j=1}^N b_{ij}(t) \mathbf{x}_j(t-\tau) \quad \text{③}
 \end{aligned}$$

其中, $\mathbf{A}(t) = (a_{ij}(t))_{N \times N}$ 和 $\mathbf{B}(t) = (b_{ij}(t))_{N \times N}$ 为外部耦合矩阵, 表征网络的拓扑结构. 以上述系统作为驱动系统, 其对应的响应系统设计为

$$\begin{aligned}
 D^\alpha \mathbf{y}_i(t) &= f(\mathbf{y}_i(t), \mathbf{y}_i(t-\tau)) + c_1 \sum_{j=1}^N a_{ij}(t) \mathbf{y}_j(t) + \\
 c_2 \sum_{j=1}^N b_{ij}(t) \mathbf{y}_j(t-\tau) &+ \mathbf{u}_i(t) \quad \text{④}
 \end{aligned}$$

定义系统误差 $\mathbf{e}_i(t) = \mathbf{y}_i(t) - \mathbf{x}_i(t)$, ④式减去

③式得到误差系统方程为

$$\begin{aligned}
 D^\alpha \mathbf{e}_i(t) &= f(\mathbf{y}_i(t), \mathbf{y}_i(t-\tau)) - \\
 f(\mathbf{x}_i(t), \mathbf{x}_i(t-\tau)) &+ c_1 \sum_{j=1}^N a_{ij}(t) \mathbf{e}_j(t) + \\
 c_2 \sum_{j=1}^N b_{ij}(t) \mathbf{e}_j(t-\tau) &+ \mathbf{u}_i(t)
 \end{aligned}$$

假设 2 非线性函数 $f(\cdot)$ 满足

$$\|f(\mathbf{y}_i(t), \mathbf{y}_i(t-\tau)) - f(\mathbf{x}_i(t), \mathbf{x}_i(t-\tau))\| \leq \gamma \|\mathbf{y}_i(t) - \mathbf{x}_i(t)\| + \eta \|\mathbf{y}_i(t-\tau) - \mathbf{x}_i(t-\tau)\|$$

引理 2^[14] 分数阶时滞系统 $D^\alpha \mathbf{x}(t) = f(\mathbf{x}(t), \mathbf{x}(t-\tau))$, 如果有正定矩阵 \mathbf{P} 和半正定矩阵 \mathbf{Q} 满足

$$\begin{aligned}
 \mathbf{J}(t) &= \mathbf{x}^T(t) \mathbf{P} D^\alpha \mathbf{x}(t) + \mathbf{x}^T \mathbf{Q} \mathbf{x}(t) - \\
 \mathbf{x}^T(t-\tau) \mathbf{Q} \mathbf{x}(t-\tau) &\leq 0
 \end{aligned}$$

则上述分数阶时滞系统是 Lyapunov 稳定的.

定理 2 在假设 2 成立的前提下, 选取控制器 $\mathbf{u}_i(t) = -k\mathbf{e}_i(t)$, 如果存在正定矩阵 \mathbf{P} 和半正定矩阵 \mathbf{Q} 满足矩阵不等式

$$\begin{bmatrix} \mathbf{P}[(\gamma-k)\mathbf{I} + c_1(\mathbf{I} \otimes \mathbf{A})] + \mathbf{Q} & 1/2\mathbf{P}[\eta\mathbf{I} + c_2\mathbf{B}] \\ 1/2\mathbf{P}[\eta\mathbf{I} + c_2\mathbf{B}] & -\mathbf{Q} \end{bmatrix} < 0$$

则分数阶时滞复杂网络系统的主从系统③与④是混沌同步的。

证明 根据引理2可知

$$J(t) = \sum_{i=1}^N [e_i^T(t)PD^\alpha e_i(t) + e_i(t)^T Qe_i(t) - e_i^T(t-\tau)Qe_i(t-\tau)] \leq \sum_{i=1}^N e_i^T(t)P[\gamma e_i(t) + \eta e_i(t-\tau) + c_1 \sum_{j=1}^N a_{ij}(t)e_j(t) + c_2 \sum_{j=1}^N b_{ij}(t)e_j(t-\tau) + u_i(t)] + \sum_{i=1}^N [e_i(t)^T Qe_i(t) - e_i^T(t-\tau)Qe_i(t-\tau)]$$

因为

$$\sum_{i=1}^N e_i^T(t)P[\gamma e_i(t) + \eta e_i(t-\tau) + c_1 \sum_{j=1}^N a_{ij}(t)e_j(t) + u_i(t)] + \sum_{i=1}^N e_i(t)^T Qe_i(t) \leq e^T(t) \{P[(\gamma - k)I + c_1(I \otimes A)] + Q\} e(t)$$

又因为

$$\sum_{i=1}^N e_i^T(t)P[\eta e_i(t-\tau) + c_2 \sum_{j=1}^N a_{ij}(t)e_j(t-\tau)] \leq e^T(t)P[\eta I + c_2 A]e(t-\tau)$$

其中 $A = (a_{ij})$ 。所以

$$J(t) \leq \begin{bmatrix} e(t) \\ e(t-\tau) \end{bmatrix}^T \cdot$$

$$\begin{bmatrix} P[(\gamma - k)I + c_1(I \otimes A)] + Q & 1/2P[\eta I + c_2 B] \\ 1/2P[\eta I + c_2 B] & -Q \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} e(t) \\ e(t-\tau) \end{bmatrix} < 0$$

其中

$$e(t) = [\|e_1(t)\|, \|e_2(t)\|, \dots, \|e_N(t)\|]^T$$

$$e(t-\tau) = [\|e_1(t-\tau)\|, \|e_2(t-\tau)\|, \dots, \|e_N(t-\tau)\|]^T$$

3 数值算例

定理1假设复杂网络含有3个节点,第*i*个节点是如下分数阶 Lü 系统:

$$\begin{cases} D^\alpha x_{i1} = 36(x_{i2} - x_{i1}) \\ D^\alpha x_{i2} = -x_{i1}x_{i3} + 20x_{i2} \\ D^\alpha x_{i3} = -3x_{i3} + x_{i1}x_{i2} \end{cases}$$

当 $\alpha > 0.9156$ 时表现出混沌行为,混沌吸引子如图1所示。

定理1中 $c = 0.01, l = 0.68, A = \text{diag}(3, 5, 2)$,

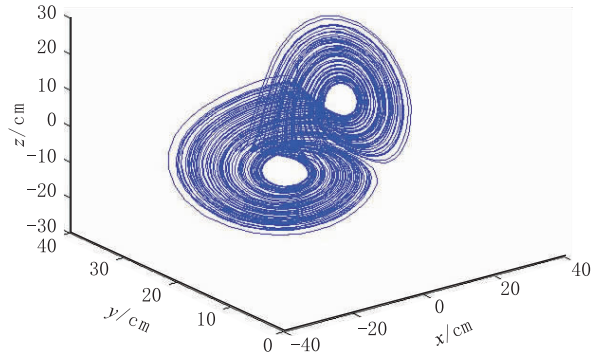


图1 分数阶 Lü 系统的混沌吸引子

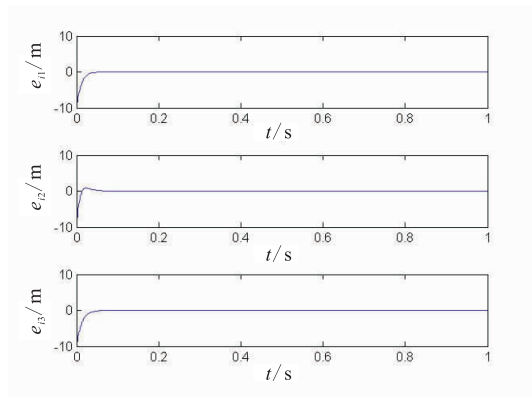


图2 定理1中系统的同步误差

选取适当的 k 满足不等式 $(l - k)I + c(I \otimes A) < 0$, 则定理1成立,其对应的系统误差曲线如图2所示。

定理2假设复杂网络含有3个节点,第*i*个节点是如下时滞 Lorenz 系统:

$$\begin{cases} D^\alpha x_{i1} = -ax_{i1} + ax_{i2} \\ D^\alpha x_{i2} = cx_{i1} + (d-1)x_{i2} - x_{i1}x_{i3} + dx_{i2}(t-\tau) \\ D^\alpha x_{i3} = -bx_{i3} + x_{i1}x_{i2} \end{cases}$$

$$A = \begin{bmatrix} -4\text{sint} & \text{sint} & \text{sint} \\ 2 & -2 & 0 \\ 2 & 0 & -2 \end{bmatrix}$$

$$B = \begin{bmatrix} -2\text{sint} & \text{sint} & 0 \\ 2 & -\text{sint} - 2 & \text{sint} \\ 0 & \text{sint} & -2\text{sint} \end{bmatrix}$$

$a = 10, b = 3/8, c = 28, \alpha = 0.97, \tau = 0.5$ 时系统进入混沌状态,系统的混沌吸引子如图3所示,耦合强度 $c_1 = c_2 = 0.01, \gamma = 1.5, \eta = 2$,其对应的系统误差曲线如图4所示。

4 结论

本文基于 Lyapunov 稳定性理论和分数阶微积分的相关理论,采用驱动-响应法,研究了分数阶

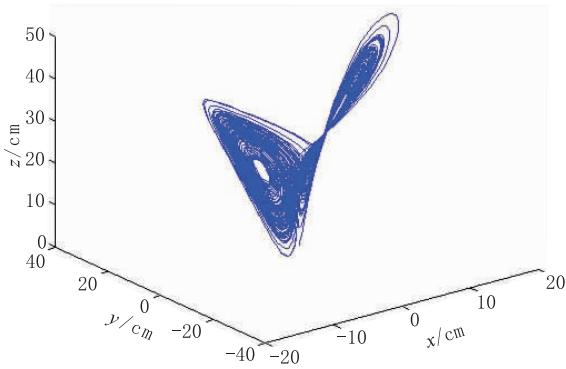


图3 分数阶 Lorenz 系统的混沌吸引子

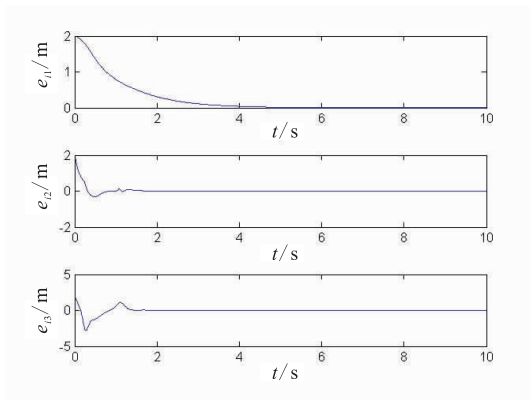


图4 定理2中系统的同步误差

复杂网络系统的混沌同步问题,给出了分数阶复杂网络以及分数阶时滞复杂网络系统实现混沌同步的充分性条件.研究表明:在一定的条件下主、从系统可以实现混沌同步.仿真结果证明了本方法的正确性.

参考文献:

[1] 徐争辉,刘友金,谭文,等.一个对称分数阶经济系统混沌特性分析[J].系统工程理论与实践,2014,34(5):1237.

- [2] 郝建红,宾虹,姜苏娜,等.分数阶线性系统稳定理论在混沌同步中的简单应用[J].河北师范大学学报:自然版,2014,38(5):469.
- [3] 潘光,魏静.一种分数阶混沌系统同步的只适应滑模控制器设计[J].物理学报,2015,64(4):5051.
- [4] 张云雷,吴超然.基于反馈控制的分数阶时滞神经网络的同步[J].重庆工商大学学报:自然版,2014,31(12):49.
- [5] 韩敏,张雅美,张檬.具有双重时滞的时变耦合复杂网络的牵制外同步[J].物理学报,2015,64(7):5061.
- [6] Lü L, Li G, Guo Y. Generalized chaos synchronization of a weighted complex network with different nodes[J]. Cjnn Phys B, 2010, 19(8):5071.
- [7] Mei J, Jiang M H, Wang J. Finite-time structure identification and synchronization of drive-response systems with uncertain parameter[J]. Commun Nonlinear Sci Numer Simulat, 2013(18):999.
- [8] 刘恒,李生刚,孙业国,等.带有未知非对称控制增益的不确定分数阶混沌系统的自适应模糊同步控制[J].物理学报,2015,64(7):5031.
- [9] 卫一恒,朱敏,彭程,等.不确定分数阶时滞系统的鲁棒稳定性判定准则[J].控制与决策,2014,29(3):511.
- [10] 余名哲,张友安.一类不确定分数阶混沌系统的滑模自适应同步[J].北京航空航天大学学报,2014,40(9):1276.
- [11] 钟启龙,邵永辉,郑永爱.基于TS模型的分数阶混沌系统同步[J].扬州大学学报:自然版,2012,17(2):46.
- [12] Podlubny. Fractional Differential Equation[M]. San Diego, CA: Academic Press, 1999.
- [13] 胡建兵,赵灵冬.分数阶系统稳定性理论与控制研究[J].物理学报,2013,62(24):5041.
- [14] 赵灵冬.分数阶非线性时滞系统的稳定性理论及控制研究[D].上海:东华大学,2014.

基于 GPRS 的可配戴 生理信息无线监测系统设计

郑建利, 高锋, 张崇军, 梁姬君, 刘鲜花

(汉威电子股份有限公司, 河南 郑州 450001)

摘要:针对目前生理信息检测系统多使用网络通讯、不便携带且生理信息检测单一等问题,基于 GPRS 技术,设计了可配戴生理信息无线监测系统.该系统以 STM32F030C8T6 单片机为核心器件,单片机定时读取体温、血压、心率传感器测得的数据,与 SIM900A GPRS 模块通过串行口通信实现生理信息的无线监测与传输.该系统只需移动通信网络就能实现信息收发,可随身配戴,适用于独居老人监护.

关键词:生理信息无线监测;GPRS;GPS;STM32F030FC8T6 单片机

中图分类号:TP273.5;C913.6 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2015.5/6.029

Design of wearable physiological information wireless monitoring system based on GPRS

ZHENG Jian-li, GAO Feng, ZHANG Chong-jun, LIANG Ji-jun, LIU Xian-hua
(He'nan Hanwei Electronics Co., Ltd., Zhengzhou 450001, China)

Abstract: In order to solve the problems of the present physiological information detection system such as the overuse of network communication, inconvenience of carrying and detection singleness of physiological information, the portable wireless physiological information monitoring system was designed in GPRS technology. The system was designed with STM32F030C8T6 MCU as core component. The MCU could read data measured by the sensors of body temperature, blood pressure and heart rate at fixed time, and then realize the wireless monitoring and transmission by serial port with SIM900A GPRS module. The system could realize message receiving and sending only through communication network, and it was portable and suitable for the monitoring of old solitary people.

Key words: physiological information wireless monitoring; GPRS; GPS; STM32F030FC8T6 singchip

0 引言

按 2014 年《中国老龄蓝皮书》^[1],我国已处于老龄社会初级阶段,老年人口已突破两亿人.子女忙于工作或其他原因,很难时刻陪伴老人,独处的老年人越来越多.鉴于独处的老年人容易发生意

外,如果有一种设备,可以实时记录老年人的生理信息,在生理信息出现异常时可以向指定手机报警,并给出配戴者的地理位置信息;同时,监护人也可以发指令随时查询配戴者生理信息.这样的设备将会受到欢迎^[2-3].目前的生理信息检测系统主要分为两大类:一类是医疗用生理信息检测,主要用

于医院进行病人生理信息监控,一般采用网络通讯,体积较大,不适合随身配戴.第二类是刚兴起的运动类腕表,但这类设备主要适用于运动过程,生理信息检测单一,且与手机多为近距离蓝牙通讯,无法远程查看佩戴者生理信息.本文拟基于GPRS,设计可配戴生理信息无线监测系统,以实现体积小、可配戴、通信不受距离和空间限制,只要有移动电话信号即可实现生理信息无线监测的目的.

1 系统硬件设计

1.1 系统总体结构

图1为生理信息无线监测系统原理框图.系统电源模块给各部分电路提供电源,各生理信息测量模块采集生理信息数据,单片机定时读取信息,将这些信息通过日志的方式存储到存储模块中,然后单片机判断这些信息,如果生理信息数据超出警戒值,单片机会通过GPRS无线收发模块,向指定的手机发送报警信息,并同时发送地理位置信息,以便实施救援.手机也可以发送指令给生理信息无线监测系统,系统会采集最新的生理信息数据,然后发送给手机.

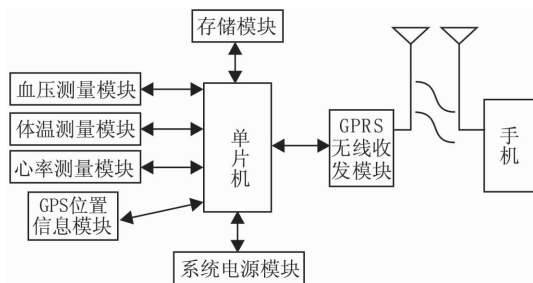


图1 生理信息无线监测系统原理框图

1.2 GPRS无线收发模块设计

GPRS无线收发模块是生理信息无线监测系统的主要部件,本系统采用SIMCom公司的SIM900A GPRS模块^[4].SIM900A集成度高,所需要的外部电路较少,有移动电话网络的地方就可以使用,没有距离限制,适合应用于长距离无线收发.该模块比较省电,SLEEP模式下功耗仅为1.0 mA,待机电流约10 mA.本系统大部分时间处于SLEEP模式,需要发送数据时才转到正常模式,所以虽然发射电流较大,一般在100 mA左右,瞬间最大可达到1~2 A,但因为发送数据量小、时间短,功耗还是较低的.该模块属于双频GPRS模块,结构紧凑,完全采用SMT封装形式,适用于中国市场,且性能稳定、外

观精巧、性价比高.此外,还可以收发短信,完全可以满足监护手机与生理信息无线监测系统间的双向通信.

图2是SIM900A GPRS无线收发模块电路及SIM卡电路.SIM900A与单片机的接口主要有PWRKEY,STATUS, TXD_Gprs, RXD_Gprs, NREST. SIM卡电路是SIM900A模块与SIM卡的接口电路.其中Sim_Rst是SIM卡复位信号端口,Sim_Clk是SIM卡时钟信号端口,Sim_DATA是SIM卡数据信号端口, SIM_VDD是供给SIM900A及SIM卡的电源,电压为3.3 V.

1.3 GPS位置信息模块电路

图3是GPS位置信息模块电路.本系统选用UBLOX公司的产品MAX-7C GPS模块,体积小,功耗低,性能优异.电压1.65~3.6 V,功耗51 mW(在电压为3.0 V的情况下测量),备用电源1.4~3.6 V,与单片机的接口TXD_GPS, RXD_GPS,即串行口.单片机读取GPS模块数据后,按照NMEA格式即可解析地理位置信息.该模块可以在配戴人外出时获取其地理位置信息,当其生理信息异常须报警时可以将地理位置一齐发送到预设的手机.

1.4 GPS模块和GPRS模块与单片机的接口设计

除GPRS无线收发模块和GPS位置信息模块以外,单片机也是系统的重要元件之一.本设计采用美国ST公司的STM32F030C8T6 32位单片机,性能好,价格便宜,功耗低,资源丰富.STM32F030FC8T6有48管脚,采用LQFP48封装,8K RAM,64K FLASH,2路串行口,可完全满足本系统设计需要.GPS模块和GPRS模块与单片机的接口设计如图4所示.

图4中GPS模块和GPRS模块与单片机通信都采用串行口通信,STM32F030C8T6有两个串行接口,且接口电路比较简单,尤其是GPS模块,与单片机接口只需要1个串行口.GPRS与单片机的接口多了几个I/O口,PWRKEY的作用是通过1个三极管来控制GPRS模块的PWRKEY,拉低GPRS模块的PWRKEY管脚1 s,然后释放,可以开启GPRS模块;也可以拉低GPRS模块的PWRKEY管脚1 s,然后释放,关闭GPRS模块.STATUS是GPRS的工作状态指示,关闭模式下此管脚输出为0.NREST为GPRS模块的复位信号,低电平用效.

1.5 传感器模块

系统使用现成的传感器模块,可以降低系统设

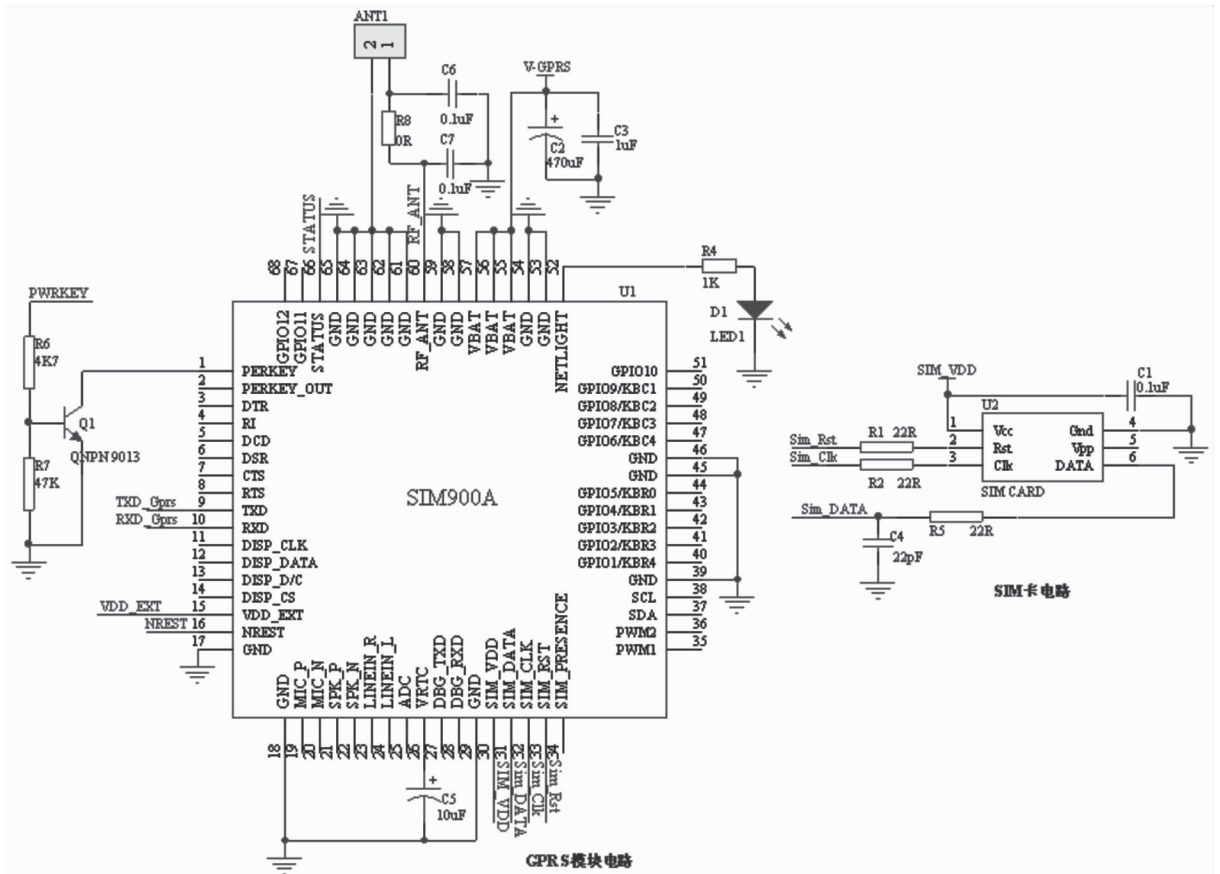


图2 SIM900A GPRS 无线收发模块电路及 SIM 卡电路

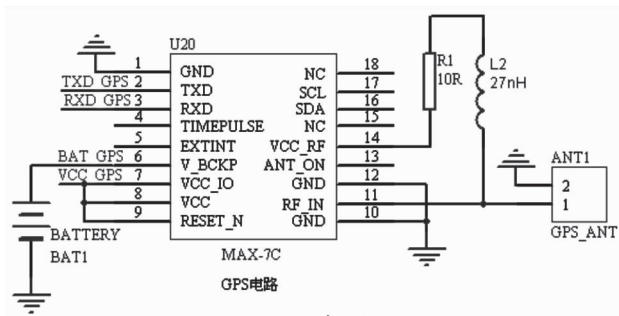


图3 GPS 位置信息模块电路

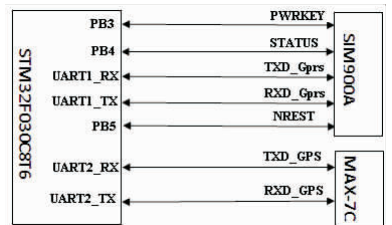


图4 GPS 模块和 GPRS 模块与单片机的接口设计

计难度. 对于体温检测, 采用灵敏度、精确度非常高的 Tsic506. Tsic506 是德国 ZMD 公司生产的一款高分辨率、高精度、低功耗、快速响应的温度传感器集成电路, 具备如下优点: 具有不同的精度等级, 具有 100% 的向上兼容性; 已完成专门的校准, 用户不需要再校准; 易于被嵌入, 减少应用开发的成本和时间.

传统的血压测量多采用压迫带 + 压力传感器的形式, 机型笨重, 不适合随身配戴, 而且血管是不能长时间压迫的, 所以无法实现实时的检测. 本设

计采用新型血压传感器 OSRAM 的 SFH7050, 该传感器配有 LED 和光电晶体管, 光电晶体管利用光学效应检测 LED 发出的光的反射光来检测血压, 对血管无压迫, 并且光学器件可以做得很小, 更适合随身配戴.

心率是心脏收缩舒张活动次数的统计, 脉搏是外周的血管在心脏收缩时血液对血管冲击次数的统计, 一般二者是一致的, 因此可以通过测试脉搏实现对心率的检测^[5]. 本设计采用 SON1303 心率传感器, 该传感器基于光电式原理, 尺寸小巧, 价格便

宜,测试准确,电路简单.

2 系统软件设计

软件设计主要包括硬件初始化、GPS 地理位置信息获取和各种传感器信息获取,以及 GPRS 无线信息收发,流程如图 5 所示.

在初始化部分,STM32F030C8T6 是主控,要对单片机内部的串行口,I/O 口,定时器等初始化,还要对 GPRS 模块、GPS 模块、各类传感器进行初始化,始化完成后才能进入正常工作状态. 第二,正常工作部分,采用定时器定时,并不断查询 GPRS 模块数

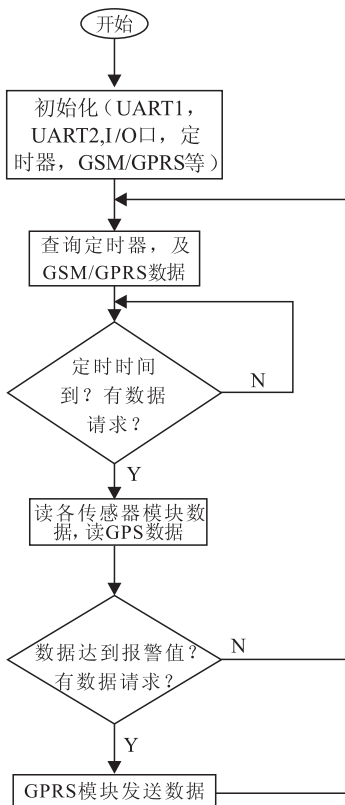


图 5 系统软件流程图

据,如果定时时间到,或者检测到手机端发送了测试请求,单片机会读取各类传感器数据,并与事先设定好的报警值进行比较,并读取 GPS 地理位置信息,如果正常,则不发送数据,等下次定时时间到后再次通信. 如果达到报警点,则启动 GPRS 模块进行数据通信,将生理信息和报警状态远程手机上,实现生理信息无线监测.

3 结语

本文基于 GPRS 的无线信息收发技术,使用 STM32F030C8T6 单片机,设计了可配戴生理信息无线监测系统. 该系统只需有移动通信网络就可以实现信息收发,从检测出生理信息异常,到将数据发送至指定监护人手机,最快 ms 级,最慢数 s,可以满足实时要求. 采用 GPRS 模块,只需安装 1 个 SIM 卡,且报警数据及报警信息的发送消耗流量也很少,成本较低. 目前中国已处于老龄社会初级阶段,老年人口已突破两亿人,本文设计简单实用,有较大市场需求潜力.

参考文献:

- [1] 吴玉韶,党俊武. 老龄蓝皮书:中国老龄产业发展报告(2014)[M]. 北京:社会科学文献出版社,2014.
- [2] Joseph Yiu. ARM Cortex-MO 权威指南[M]. 吴常玉,魏军,译. 北京:清华大学出版社,2013.
- [3] 郭源生,吴循,李吉峰. 物联网传感器技术及应用[M]. 北京:国防工业出版社,2013.
- [4] 贾振堂. 基于 STM32 和 SIM900A 的无线通信模块设计与实现[J]. 电子设计工程,2014(22):106.
- [5] 张强. 基于单片机的心率计设计[J]. 医疗装备,2006,19(9):6.

呼出气体酒精含量远程监测系统的设计

高峰, 李宁, 张崇军, 郑建利, 刘金峰

(河南汉威电子股份有限公司, 河南 郑州 450001)

摘要:设计了一种呼出气体酒精含量远程监测系统,该系统将手持式智能终端与呼出气体酒精含量检测仪通过蓝牙进行连接,引入正负压检测吹气、根据设备编号和身份信息核实被测试者身份、比对被测试者脸部图像与预置信息是否一致等采样防作弊设计以保证数据采集的可靠性,结合后台服务器的数据处理,实现了对被测试者呼出气体酒精含量的有效远程监测.实践证明,该系统操作简单、数据准确,对控制驾驶员饮酒行为、防止二次犯罪的发生有积极作用.

关键词:远程监测;手持式智能终端;呼出气体酒精含量检测仪;采样防作弊

中图分类号:TP29 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2015.5/6.030

Design of breath gas alcohol content detector remote monitoring system

GAO Feng, LI Ning, ZHANG Chong-jun, ZHENG Jian-li, LIU Jin-feng

(He'nan Hanwei Electronics Co., Ltd., Zhengzhou 450001, China)

Abstract: A breath gas alcohol content remote monitoring system was designed. The system connected hand-held intelligent terminal and breath gas alcohol content detector through the bluetooth, introduced preset sampling anti-cheating designs such as positive pressure and negative pressure blowing detection, verified subjects identity according to equipment number and identity information, and compared subjects' facial image with preset information to ensure the reliability of data collection. Combined with the data processing of backend server, the subjects' breath gas alcohol content remote monitoring was effectively realized. Practice proved that the system was simple in operation and accurate in data and it had a positive effect on controlling the driver's drinking behavior and preventing secondary crime.

Key words: remote monitoring; hand-held intelligent terminal; breath gas alcohol content detector; preventing cheating in the sampling

0 引言

在判断驾驶员是否酒后驾驶时,呼出气体酒精含量检测仪因能够准确测量血液酒精含量、为当事人的行为提供客观证据,已成为普遍使用的执法工具^[1-3]. 尽管很多国家已使用呼出气体酒精含量检测仪,并且逐步加大对酒后驾驶行为的处罚力度,但并不能完全禁止酒后驾驶^[4]. 较为有效的方法是

要让驾驶者事先认识到酒后驾驶有被查处的危险^[5]. 然而,在许多国家,驾驶者的这种危机感和实际被查处的可能性都很小^[1],即使被处罚,基于侥幸心理,很容易再次酒后驾车. 因此,要杜绝酒后驾驶行为,不仅要进行安全宣传教育,也需要在处罚或假释以后的一段较长时间内对被处罚者饮酒行为进行持续监测,通过对其定时或不定时的强制性检测来增加其再次被查处的几率,使其养成控制饮

收稿日期:2015-10-15

作者简介:高峰(1978—),男,河南省西平县人,河南汉威电子股份有限公司工程师,主要研究方向为仪器仪表技术及应用.

酒的习惯,从而有效防止二次犯罪^[6-7]。

目前英美等国采用一种酒精测试脚镮来对相关人员进行跟踪监测,这种脚镮戴后不会影响配戴者的正常生活,一旦非授权去掉,就会触发后台监测系统警报。但是配戴这种设备不舒服,并使配戴者感觉尴尬,还容易产生误报,比如使用香水、洗衣液等都容易导致误报。有一种集摄像、定位、监测等功能于一体的酒精含量检测仪,但这种设备成本比较高,耗电量也大,不太经济实惠。针对目前的状况,本文拟设计一款安全可靠、实用性强、功能完善、分析结果准确的呼出气体酒精含量远程监测系统,以弥补之前同类产品的不足。

1 系统整体方案

1.1 系统总体设计

系统的总体框图如图1所示。检测过程中,系统使用智能手机等手持式智能终端来控制酒精含量检测仪;检测仪通过对吹气管路的正负压检测等手段防止采样作弊;智能手机采集测试者整个吹气过程的面部图像、吹气状态、设备编号、人员位置及测试结果等数据,将获取的数据通过无线网络传至后台服务器;后台通过对面部图像识别及其他数据的分析进行防作弊监测及其他监测判定。

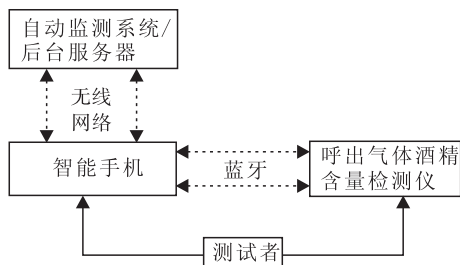


图1 系统总体设计框图

1.2 系统应用流程

系统应用流程如下。

1) 信息预置。对呼出气体酒精含量检测仪及后台监测系统,预置被监测人员身份信息及配戴设备的编号,保证人员与测试设备一一对应。在设计时,要明确系统监测的对象、使用方式、监测流程等,以利于后期开发时对功能、操作方式等进行优化。

2) 酒精含量检测。在规定时间段内,将呼出气体酒精含量检测仪与智能手机通过蓝牙连接,智能手机检查并获取检测仪的实时工作状态(如空闲、预热、等待吹气等),检测仪先上传其工作状态、电量、校准时间等数据,智能手机根据获取的数据,控

制检测仪进入吹气检测阶段。在吹气检测阶段中,检测仪检测测试者的呼出气体酒精含量,同时,智能手机启动拍照功能,采集被测试者整个吹气过程的脸部图像,脸部图像含GPS位置信息^[8]。吹气检测阶段结束后,智能手机将获取到的数据通过GPRS上传至后台服务器。

3) 监测情况报告。后台服务器监测系统接收到数据后进行防作弊监测,其中包括:根据设备编号和人员的身份信息核实测试者的身份,判断呼出气体酒精含量是否超标,确定测试者的位置,比对测试者整个吹气过程脸部图像与预置信息是否一致,最后根据上述信息的匹配程度进行监测情况评估,判断是否需要对测试者采取相应的处理措施。

2 系统硬件设计

系统的硬件设计结构框图如图2所示。

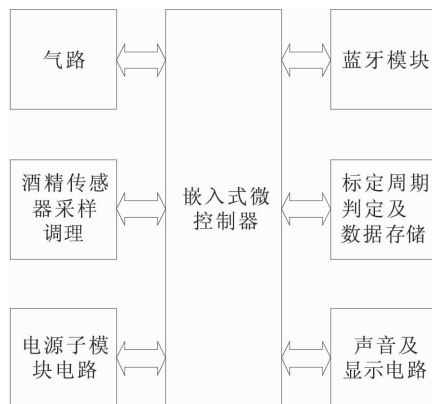


图2 硬件设计结构图

1) 壳体及吹气管路的设计。壳体结构设计带有弹垫的卡槽,用以固定不同大小的手机,调整手机位置,方便拍照;壳体可以折叠,展开时可增加摄像头的拍摄距离,有助于把被测试者的整个面部及设备的显示内容拍摄在同一画面上;吹管气路在设计上为正负压检测吹气,进气口和出气口分别设置正压和负压检测点,正常吹气时,进气口检测到正压,出气口检测到负压,否则即认为非正常吹气,从而有效防止吹气作弊。需要注意的是,对产品的检测性能而言,气路的设计非常关键,在设计的一开始就要充分考虑到气压的变化对酒精含量检测准确度和精度的影响以及如何可靠地防止吹气作弊行为。图3为气路设计示意图。

2) 主控单元最小系统的设计。采用嵌入式微控制器作为主控芯片,要求能超低功耗工作、有A/D转换器、有异步串行接口、有一定数量的可编程I/O

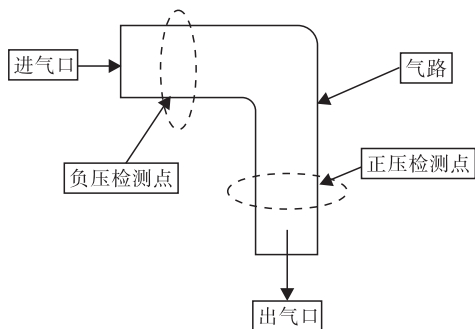


图3 气路设计示意图

口以及数据和程序存储空间^[9]。综合比较,选用单片机 MSP430F1232 作为主控芯片。

3)酒精传感器采样调理子模块的设计。采用压力传感器检测吹气动作,通过对吹管中的气体进行定量采样,以达到使吹气动作有较好的重复性及延长传感器使用寿命的目的。由于传感器输出信号较弱,必须对其进行放大、滤波、线性化补偿之后再传给单片机进行处理。在该设计中,酒精传感器采用的是 ME2 - C₂H₅OH - Φ16 型燃料电池酒精传感器。燃料电池是当今全世界都在广泛研究的环保型能源,它可以直接把可燃气体转变成电能而不产生污染^[10-12]。燃料电池酒精传感器作为气敏元件,属于电化学类型,由于其稳定性好、精度高、抗干扰能力强等优点,是目前世界各地警用呼气酒精检测仪使用最普遍的传感器。信号调理的设计使用了集成运放、温度传感器。

4)电源及充电管理子模块的设计。该呼气酒精检测仪设计采用可充电锂电池通过一个输出 3.3 V 的 S1170 来对整机供电,S1170 属于 LDO 类型,具有输出电压精度高、纹波小、低压差等特点。采用 CN3052 来对锂电池进行充电管理,CN3052 具有充电电流可编程、电流大、充电状态指示、充电芯片过热保护等功能。在设计这一部分的时候,可以根据造型设计选择适合的供电方式,如果使用可充电电池,一定要注意充电管理的选择,避免设计或使用不合理而造成安全隐患。

5)无线通信子模块的设计。该通信模块设计兼容 IOS 和 Android 系统的应用程序(APP),采用 BM77 系列的蓝牙双模透传模块,该模块体积小、功耗低,支持连接 IOS 和 Android 系统,方便产品维护。

6)标定周期判定及数据存储子模块的设计。该系统设计根据时间和次数来判断是否对设备进行标定,使用时钟芯片 PCF8563 来获得时间数据,测试次数的计算由单片机完成,其中,时间周期为 360 d,次数周期为 1 500 次,从剩余标定周期的 1/

10 的时候(即 36 d,或 150 次)开始,会显示剩余的时间或次数,只要其中一个达到周期限制,则提醒设备重新标定,否则不能使用。数据存储采用单片机内部存储器和外部存储器 AT24C256 相结合的方式对标定数据、时间、测试次数、设备编号等相关数据进行存储。在设计这一部分的时候,对标定周期的选择一定要根据所使用酒精传感器的规格特性合理设置,以减少维护成本。

7)声音及显示子模块的设计。声音电路使用蜂鸣器,用于开机、进入预热、等待吹气、吹气中断、测试完成等阶段的报警提醒。显示电路使用一片液晶驱动芯片 HT1621 来驱动段码液晶加背光进行显示。

3 系统软件设计

该系统的软件设计涉及 3 个方面,即呼出气体酒精含量检测仪软件、手机应用程序软件、后台服务器监测系统软件。图 4 所示为软件设计结构示意图。

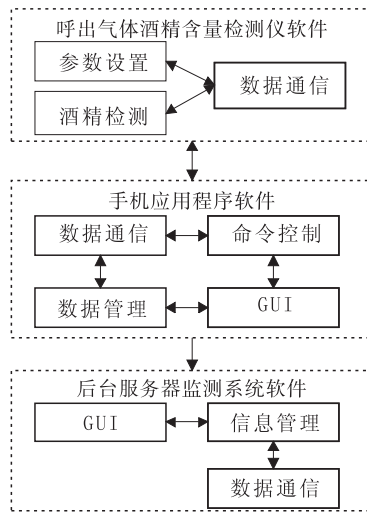


图4 软件设计结构示意图

1)呼出气体酒精含量检测仪软件的主要功能如下:控制开关机,开机后控制设备的声音报警、显示、标定、周期提醒、数据存储、检测电量、读取设备编码;初始化阶段检测设备是否设置过,如果没有,则对设备的编码、测试次数、吹气压力门限、测试单位、蓝牙的名称、时钟芯片进行设置;与手机应用程序通过蓝牙连接后,接收手机发来的命令,依据指令修改设备参数控制设备进行酒精含量检测(提醒吹气、吹气过程检测、气体采样、显示结果、上传数据),传输设备的检测数据(工作状态、当前电量、设备编码、人员编码、剩余标定时间、测试结果)。

2)手机应用程序软件的主要功能:连接蓝牙,控制呼出气体酒精含量检测仪是否开始酒精检测,

询问其当前工作状态,控制摄像头对焦、拍照,接收并上传呼出气体酒精含量检测仪输出的数据、人员位置、图片等信息,设置参数(设备编码、人员编码、蓝牙配对密码),可以查询历史数据,显示检测进度,也可以对酒精含量检测仪进行复位和关机控制。这部分设计要注意对通信连接和拍照的优化,比如:保证测试数据有效上传至后台服务器,在有限的距离内较好地测试者整个面部和酒精含量检测仪显示内容拍在同一张画面上等。这些优化能大大提高监测结果判定的速度及质量。

3) 后台服务器监测系统软件的主要功能:数据监测,其监测内容包含酒精含量检测仪的工作状态,被测试者吹气状态、人员位置、时间、酒精浓度等,被测试者整个检测过程的脸部图像、设备编号、测试者编号与备案信息一致性的监测;被测试者个人信息管理,包含姓名、性别、近照等身份信息的录入、查询、删除、修改;检测记录管理,包含检测记录接收监测、查询;基本维护管理,包含后台系统的登录用户信息和当前被监测人员信息的管理。

4 系统应用举例

某法院要求酒驾致罪的被保释人员每天上下午各一次到指定机构进行酒精含量检测,根据测试结果进行相应的处理。由于法院不具备检测条件,故需要委托检测机构,这样不仅增加被测试者的交通费用和时间成本,而且检测过程中过多的人员参与也会降低检测数据可靠性和工作效率。采用该系统后,被测试者可以就近测试,结果直接传输到后台服务器,工作效率明显提高。另外,该系统具有防作弊设计,以及相关的行业认证,测试数据的采集过程无人员参与,从而保证了监测结果的可靠性。监测过程的简化,监测效率的提高,使每天固定时间测试两次加不固定时间测试两次的方式得以实现,从而在更大程度上限制了被测试者的饮酒行为。对上百人进行远程监测的实践证明,采用该系统后,在控制饮酒行为、有效防止二次犯罪发生方面,取得了很好的效果。

5 结语

本文设计的呼出气体酒精含量远程监测系统

通过将呼出气体酒精含量检测仪与手持式智能终端结合使用,引入正负压检测吹气、根据设备编号和身份信息核实被测试者身份、比对被测试者脸部图像与预置信息是否一致等采样防作弊设计,结合后台服务器的数据处理,有效地实现了被测试者呼出气体酒精含量的远程监测。该系统在某法院的成功实践,为国内或其他相关行业的应用推广提供了可借鉴的宝贵经验。

参考文献:

- [1] Peden M, Scurfield R, Sleet D, et al. World report on road traffic injury prevention[R]. Geneva: World Health Organization, 2004.
- [2] Koller G, Preuss U, Soyka M, et al. Alcohol-dependent subjects show different personality traits compared with subjects with multiple substance dependence: preliminary data[J]. *Addiction Medicine*, 2015(7/8): 257.
- [3] 俞春俊, 卢利强. 呼气酒精浓度检测的合法性研究[J]. *道路交通管理*, 2012(5): 36.
- [4] Robert J, Leonard M S. Evaluation of the analytical performance of a fuel cell breath alcohol testing instrument: a seven-year comprehensive study[J]. *Forensic Sciences*, 2012(11): 1614.
- [5] Ross H L. Detering the Drinking Driver: Legal Policy and Social Control[M]. Lexington, MA: Lexington Books, 1984.
- [6] Pennay A, Livingston M, Maclean S. Young people are drinking less: it is time to find out why[J]. *Drug and Alcohol Review*, 2015(3): 115.
- [7] Michele G, Felix A, Perry C. Comparison of the analytical capabilities of the BAC datamaster and datamaster DMT forensic breath testing devices[J]. *Forensic Science*, 2011(11): 1632.
- [8] 方群, 袁建平, 郑谔. 卫星定位导航基础[M]. 西安: 西北工业大学出版社, 1999.
- [9] 沈建华, 杨艳琴. MSP430 系列 16 位超低功耗单片机原理与实践[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2008.
- [10] 朱海华. 基于电化学酒精传感器的高准确度酒精浓度测试仪设计[J]. *电子器件*, 2013, 36(4): 564.
- [11] 公安部交通管理科学研究所. GA307-2001 呼出气体酒精含量探测器[S]. 北京: 中国标准出版社, 2001.
- [12] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.

高灵敏智能甲醛测试仪的设计与开发

刘福星^{1,2}, 张克栋³, 顾唯兵², 崔铮^{2,3}, 汪琳¹

- (1. 上海大学 材料科学与工程学院, 上海 200444;
2. 中国科学院 苏州纳米技术与纳米仿生研究所, 江苏 苏州 215123;
3. 苏州纳格光电科技有限公司, 江苏 苏州 215123)

摘要:针对目前小型甲醛测试仪价格高、灵敏度低等缺点,设计了以STM8单片机为主控芯片、基于新型纳米材料传感器的高灵敏智能甲醛测试仪。该测试仪通过采样气路的设计和高精度信号采集电路,实现了对甲醛气体的高灵敏度、高精度的测量:其最小甲醛检测浓度为 0.03 mg/m^3 ,分辨率达 0.01 mg/m^3 。测试仪采用了低电压、低功耗设计,由单节 3.7 V 锂电池进行供电,续航时间达 8 h 以上。同时,该测试仪集成了无线充电和无线蓝牙通信功能,能与手机、PC等个人智能终端设备进行数据通讯。测试结果表明,在 $0\sim 3\text{ mg/m}^3$ 范围内,该甲醛测试仪检测结果与标准气体甲醛浓度的偏差小于 2% ,优于其他测试仪。

关键词:甲醛测试仪;STM8;灵敏度;智能化

中图分类号:TM932;X83 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2015.5/6.031

Design and development of high sensitive smart formaldehyde detector

LIU Fu-xing^{1,2}, ZHANG Ke-dong³, GU Wei-bing², CUI Zheng^{2,3}, WANG Lin¹

- (1. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China;
2. Suzhou Institute of Nano-Tech and Nano-Binics (SINANO), Chinese Academy of Sciences, Suzhou 215123, China;
3. Suzhou NanoGrid Technology Co., Ltd., Suzhou 215123, China)

Abstract: Aimed at the defects that the small formaldehyde detector had high price and low sensitivity currently, a smart formaldehyde detector with the microcontroller of STM8S which had high sensitivity and precision based on a new nano material sensor was designed. With a special gas path and high precision signal acquisition circuit, the detector achieved the high sensitivity and high precision measurement of formaldehyde gas. It could sense 0.03 mg/m^3 formaldehyde gas, and the resolution was 0.01 mg/m^3 . The detector designed by low voltage and low power was powered by a 3.7 V lithium battery and could work more than 8 h with optimized power consumption design. Wireless charging and Bluetooth technology were integrated into the detector which made the detector communicate with mobile phone, PC and other personal intelligent terminal equipment. Test results showed that in the range of $0\sim 3\text{ mg/m}^3$, the deviation the deviation of the detection result of the formaldehyde detector was less 2% and it was superior to other detectors.

Key words: formaldehyde detector; STM8; sensitivity; intelligence

0 引言

甲醛是一种能诱发多种疾病且具有致癌性的有害气体. 家居、办公环境中的甲醛气体已成为危害人体健康的重要因素, 引起了人们的高度关注. 我国国家标准^[1]规定: 居室空气中甲醛的最高允许浓度为 0.08 mg/m^3 , 公共场所甲醛的最高允许浓度为 0.10 mg/m^3 . 目前, 甲醛的测定方法主要有分光光度法^[2]、色谱法^[3]、电化学分析法^[4]和传感器法^[5-6]等, 其中乙酰丙酮的分光光度法(GB/T 15516—1995)被作为国标法, 其检测较为准确可靠, 但所需检测时间长. I. C. Rodriguez 等^[7]将生色物质在室温下的诱导期从 60 min 缩短到 3 min, 大大缩短了检测时间. 但这种方法需要配制化学溶剂, 并需要硫酸保护、水浴等步骤, 不适合做家用居室检测. C. L. P. Thomas 等^[8]利用气相色谱-质谱(GC-MS)来分析甲醛, 其灵敏度较高, 但对制样和仪器设备要求很高且设备昂贵, 不适合普及; 化学检测法^[9]受湿度、共存干扰物影响较大, 一般很少使用. 而传感器法是家用便携仪器选用最多的方法, 目前便携式甲醛测试仪使用的传感器主要是电化学传感器^[10]. 米萍珍等^[11]利用 DART Sensor 公司的电化学传感器设计了甲醛测试仪, 但该电化学传感器输出电流只有 nA 级, 信号微弱, 很容易受到外界的干扰, 而且价格比较昂贵, 很难做到低成本. 本文拟设计并开发一种基于新型纳米材料传感器的高灵敏智能甲醛测试仪, 以期实现无线充电和数据的蓝牙传输, 达到成本低廉、灵敏度高、体积小、测量快速的目的.

1 测量原理

本设计采用的甲醛传感器是由苏州纳格光电科技有限公司自主研发的 NGTFS10a. 该传感器采用新型纳米材料, 实现对甲醛气体的高灵敏与高选择性响应, 当传感器检测到甲醛气体后, 阻抗发生变化, 其变化值与气体浓度呈一定的线性关系. 以此为基础, 通过转换电路将传感器阻抗信号转换为电压信号, 再经过模数转换电路传输给单片机, 单片机根据检测到的电压信号进行计算并得到相应的甲醛浓度值.

2 系统硬件设计

该甲醛测试仪采用模块化设计. 系统整体功能

结构如图 1 所示. 该仪器的核心电路系统也可以单独作为测试模块(见图 2)集成于其他家电系统中, 实现室内甲醛气体的实时检测.

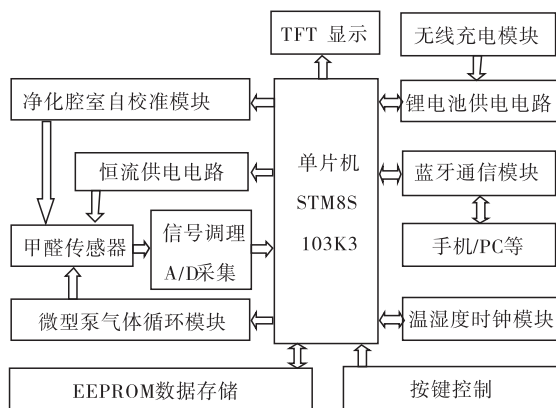


图 1 本甲醛测试仪整体功能结构图

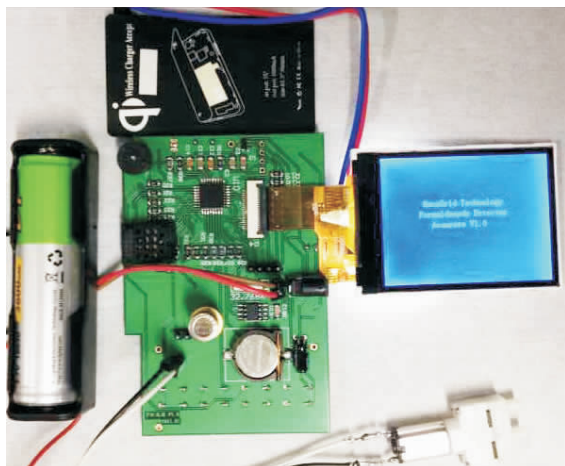


图 2 本设计之测试电路模块

2.1 微处理器的选择

STM8S 系列单片机是意法半导体公司针对消费电子开发而推出的 8 位单片机. 其内部模块丰富: 具有 4 个时钟源, 带有 32 个中断嵌套的中断控制器, 内部集成 10 位 ADC, 集成数据 EEPROM, 其定时器包括高级控制定时器、通用定时器、基本定时器和 2 个看门狗定时器, 其模块有单线接口模块 SWIM 和调试模块 DM; 功耗低: 工作电压范围在 $2.95 \sim 5.5 \text{ V}$, 为低功耗模式, 最小功耗只有 11 uA ; 通信接口丰富: 具有 CAN2.0, UART, SPI 及 IIC 等通信接口; 成本低: STM8S 每片价格在 2 元左右, 性价比很高.

2.2 高精度采集电路设计

为实现传感器信号的稳定可靠输出并减小其功耗, 系统设计以恒流方式对传感器 RX 进行供电, 恒流电流 ISET 设置为 10 uA , 信号采集电路见图 3.

当传感器检测到甲醛气体后阻值发生变化,从而引起两端电压信号 Sensor Signal 的变化. 信号采集电路通过滤波、电压跟随、模数转换将电压信号传输给单片机,由单片机进行数据处理并通过彩色液晶屏进行显示.

零温漂恒流供电电路采用美国国家半导体公司生产的 LM334 进行设计,LM334 为正温度系数器件,系数为 $+0.227 \text{ mV}/^\circ\text{C}$,为消除温漂的影响电路增加了电阻 R_2 和二极管 1N457 进行补偿. 二极管为负温度系数器件,温度系数为 $-2.5 \text{ mV}/^\circ\text{C}$. 通过调节外围电阻 R_1 和 R_2 的阻值,获得不同的恒流电流;计算表明,当 $R_1 = 13.4 \text{ k}\Omega$, $R_2 = 134 \text{ k}\Omega$ 时,可得到零温漂 $ISET = 10 \text{ }\mu\text{A}$ 恒流.

NGTFS10a 在其响应范围内电阻变化从 $50 \text{ k}\Omega$ 到 $200 \text{ k}\Omega$,经过恒流供电,输出电压信号为 $0.5 \sim 2 \text{ V}$,因此信号无需放大. 同时,为获得传感器的高灵敏度信号,减少外界的干扰,采集电路设计了一阶低通滤波器进行滤波,电压跟随器采用零温漂运算放大器 OPA333 进行信号驱动的增强. 同时,为获得高精度的信号数据,设备选用了由德州仪器厂生产的超低功耗 16 位高精度 ADS1100 进行模数转换,基准为 3 V ,能精确识别 0.045 mV 的电压变化,实现甲醛浓度测试分辨率小于 $0.01 \text{ mg}/\text{m}^3$ 的要求.

2.3 低功耗设计

为实现本测试仪的低功耗目标,系统选取了低电压、低功耗芯片;传感器采用恒流方式,其功耗只有几十微瓦;同时,通过程序优化,将不工作时的芯片等元器件设置为休眠状态,进一步降低功耗,提高测试仪的使用效率和寿命.

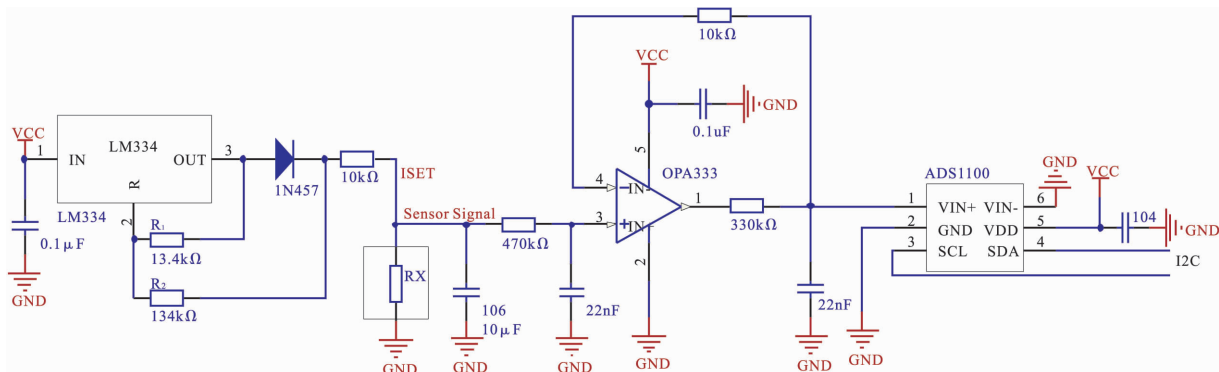
2.3.1 低电压工作 本测试仪采用单节 18650 锂电池供电,该锂电池正常工作电压 $3.2 \sim 4.2 \text{ V}$. 为

降低功耗和充分利用电池容量,系统设计以 3 V 电压工作;为保证电压的稳定性,采用低压差稳压芯片 XC6206 进行稳压;XC6206 最小工作压差为 0.2 V ,可保证当电池电压大于 3.2 V 时稳定输出 3 V ,防止由于电压波动而引起漂移,影响测试的精度和可靠性.

2.3.2 低功耗开关机电路 为方便用户操作,系统设计有低功耗开关机电路,即一键开关机电路,由场效应晶体管和光耦组成,如图 4 所示. 该开关机电路可通过用户按键 S1 来控制仪器的开关,在电池欠压情况下又能通过单片机的 I/O 口进行自动关机保护. 由于设计中采用的场效应晶体管 P5102FMG 和 AO3400 本身压降、功耗非常小,因此在开机状态下,整个开关机电路的功耗也非常小;而在仪器关机状态时,所有器件均处于关断状态,对电源没有电流消耗.

2.3.3 低功耗开关驱动电路 本测试仪采用微型隔膜泵将测样气体送到甲醛传感器腔室中,为了驱动微型泵工作并减少电路损耗,设计了低功耗泵驱动电路(见图 5). 该驱动电路由 1 个 P 型 MOS 管 P5102FMG 和 1 个 N 型 MOS 管 AO3400 组成. 与常用的三极管驱动电路不同,MOS 管为电压驱动型器件,栅极几乎没有电流也不需要限流电阻,而且所选用的这两种 MOS 管导通电阻非常小,仅有 $50 \text{ m}\Omega$,在泵工作时,其压降仅为 5 mV ,功耗仅为 0.5 mW ,远小于三极管的功耗. 因此,本设计的泵驱动电路,其功耗大大降低且简单可靠.

同时,为减小待机功耗,将此驱动电路作为 AD,EEPROM 等外围器件的电源开关电路,需要时开启,不需要时关闭,实现动态供电,减小系统功耗.



10 μA 恒流

传感器信号产生

信号调理

模数转换

图 3 本设计之信号采集电路图

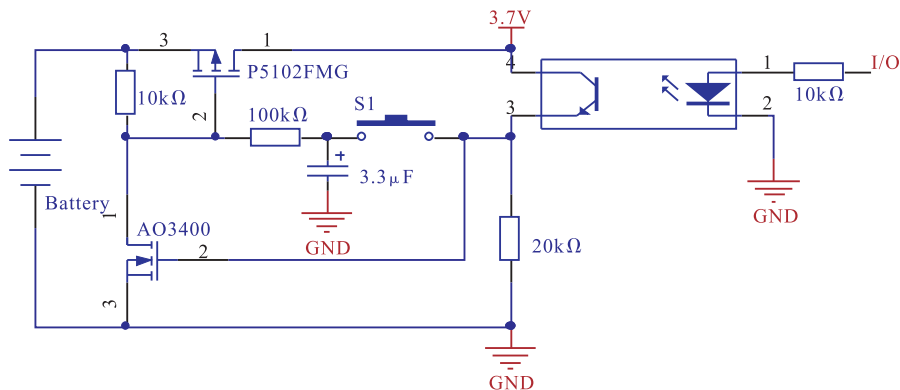


图4 本设计之低功耗开关机电路图

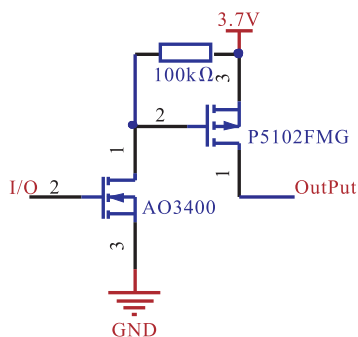


图5 本设计之低功耗开关驱动电路图

2.4 网络化智能化设计

传统的仪器数据传输和通信多采用有线方式,布线繁杂,安装成本高,扩展性和移动性差。而采用无线蓝牙通信技术^[12]能方便实现设备与终端之间的数据通信和信息共享;采用无线充电技术^[13]能方便便携设备充电。

2.4.1 无线蓝牙通信 该测试仪内嵌 CSR 蓝牙通信模块,可将检测到的数据传输到手机、PC 等个人终端设备上,并能通过个人终端控制甲醛测试仪的工作状态,可用于一些危险环境中的测试和控制,真正实现仪器设备的智能化和网络化。

蓝牙通信模块采用 3.3 V 供电,数据传输时工作电流小于 50 mA,并以 1 次/s 的频率将测试数据发给手机、PC 等个人终端。在其余时间里蓝牙模块处于休眠状态,有效减小了蓝牙模块的功耗,可以满足单节锂电池供电。经测试,单节锂电池能够保持仪器带蓝牙数据传输工作 8 h,并能实现 10 m 左右的通信距离。

2.4.2 无线充电功能 锂电池没有记忆效应,频繁地浅度充放电,有助于延长电池的使用寿命,而无线充电的特点就是频繁地浅度充放电。设计中采用符合 Qi 标准的无线充电技术,经耦合线圈整流出

5 V 的充电电压,充电电流为 0.5 ~ 1 A。对 3 600 mAh 容量的锂电池(充满电压为 4.2 V)进行充电,相同时间、不同充电方式下,充电电池电压对比见表 1。由表 1 可见,无线充电 2.5 h 时的电池电压为 4.16 V,而采用有线充电方式的电池电压只有 3.71 V,采用无线充电方式时锂电池的电压上升得更快,电池充满所需的时间更短,充电的效率更高。同时,为防止锂电池的过充和过放,电路中集成了由芯片 DW01 和 8205A 组成的充放电保护电路。

表 1 相同时间、不同充电方式的充电电池电压对比

时间/h	有线充电/V	无线充电/V
0	3.50	3.50
0.5	3.58	3.73
1.0	3.64	3.83
1.5	3.66	3.94
2.0	3.69	4.05
2.5	3.71	4.16

3 系统软件设计

软件设计基于 IAR 编译环境进行,采用模块化的编程思想编程。为降低系统的功耗,延长电池的供电时间,主控芯片单片机 STM8S 在不工作时设置为休眠状态,采用中断方式唤醒,大大提高程序的执行效率。外设采用需时供电方式,用时打开,不运行时通过程序控制关闭。主要程序模块有甲醛传感器自校准模块、甲醛信号采集模块、数据存储模块、TFT 液晶显示模块、蓝牙通讯模块、温湿度模块、时钟模块、按键控制模块、电源管理模块、I2C 通信模块等。其主要流程结构如图 6 所示。

程序上对降低功耗做了优化,根据甲醛传感器的特点对甲醛浓度的算法作了优化,如使用多次测量取平均的方法减小误差,提高对甲醛浓度测量的准确性。

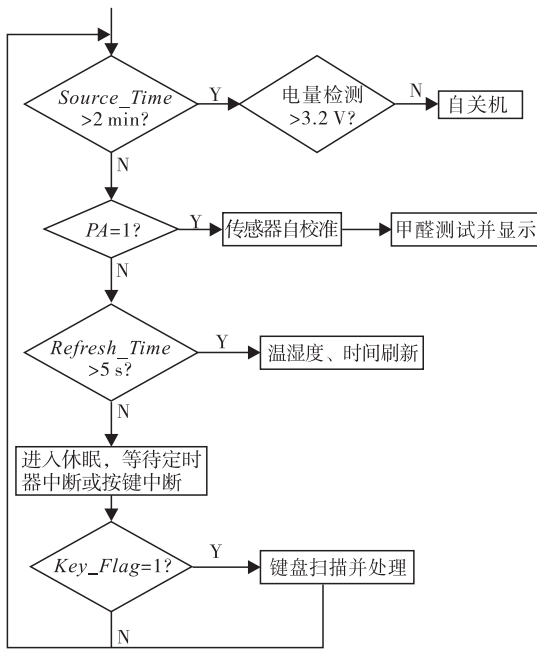
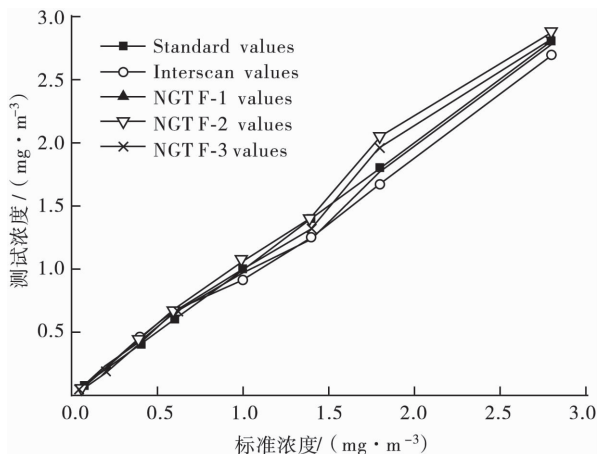


图6 本设计主要流程结构

4 测试结果对比与分析

将不同浓度的标准甲醛气体通入测试环境,用3组本设计的甲醛测试仪(分别用NGT-1, NGT-2, NGT-3表示)对甲醛气体浓度进行测试,同时与美国Interscan公司生产的便携式甲醛检测仪Interscan4160—19.99m进行对比。Interscan4160—19.99m是目前唯一一款通过中国预防医学科学院环境卫生监测所实验室评价和现场测评,并获国家质监局正式认证的甲醛检测仪器。测试对比结果如图7所示。由图7可见,在 $0 \sim 3 \text{ mg/m}^3$ 范围内,本文所设计的甲醛测试仪与标准气体的偏差为2.0%,而美国的Interscan4160—19.99m甲醛测试仪的偏差为2.9%。

图7 本设计与美国某公司产品
甲醛浓度测试结果对比

5 结论

基于单片机STM8S和新型的纳米材料传感器,设计开发了一种低成本、高灵敏度的智能甲醛测试仪。该测试仪具有许多优点:检测精度高,能实现最小浓度 0.03 mg/m^3 的甲醛气体测量,分辨率可达 0.01 mg/m^3 ;成本低,仪器成本在百元以内;功耗低,采用单节锂电池供电,能连续工作8 h以上;使用方便,集成了无线充电和蓝牙通讯功能;适用于家居、办公环境下的实时甲醛气体检测,具有良好的应用前景。

参考文献:

- [1] GB/T 16127—1995, 居室空气中甲醛的卫生标准[S].
- [2] 杨铭, 黎彧, 陈润升, 等. 公共场所空气中甲醛的测定——酚试剂分光光度法[J]. 广东微量元素科学, 2008, 15(4):56.
- [3] 王雨群, 王正萍. ACF-衍生采集-热解析-气相色谱法测定室内空气中甲醛[J]. 南京理工大学学报:自然科学版, 2011, 35(2):262.
- [4] 罗靖, 蒲登荣, 张玉美, 等. 酚试剂-示波极谱法测定公共场所空气中甲醛[J]. 预防医学情报杂志, 2010, 26(3):238.
- [5] Dirksen J A, Duval K, Ring T A. NiO thin-film formaldehyde gas sensor[J]. Sensors and Actuators B Chemical, 2001, 80(2):106.
- [6] 胡明江, 马步伟, 王忠. 基于 $\text{SnO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$ 复合纳米纤维的薄膜型甲醛传感器研究[J]. 分析化学, 2014, 42(1):47.
- [7] Rodriguez I C, Bravo S R, Bendito D P. Selective monitoring of formaldehyde in air by use of the stopped-flow technique[J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 1995, 61(4):331.
- [8] Thomas C L P, McGill C D, Towill R. Determination of formaldehyde by conversion to hexahydrooxazolo[3,4-a]pyridine in a denuder tube with recovery by thermal desorption, and analysis by gas chromatography-mass spectrometry[J]. Analyst, 1997, 122:1471.
- [9] 陈雯雯, 邵华, 张放, 等. 甲醛快速化学比色检测法的筛选研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2008, 18(12):2518.
- [10] 李玉静. 便携式甲醛检测仪的研究[D]. 长春: 吉林大学, 2007.
- [11] 米萍珍, 谢跃东, 杨琛. 低功耗室内甲醛监测仪的设计[J]. 电子设计工程, 2012, 19(22):48.
- [12] 王俊杰, 赵威, 罗超, 等. 基于蓝牙4.0传输的智能家居系统[J]. 电子制作, 2015(4):59.
- [13] 刘春娜. 无线充电技术最新进展[J]. 电源技术, 2015, 39(2):231.

基于 DEA 交叉效率的 灰色加权关联评价模型研究

李刚, 高明贵, 巫婷婷

(郑州轻工业学院 数学与信息科学学院, 河南 郑州 450002)

摘要:构建了基于 DEA 交叉效率的灰色加权关联评价模型. 该模型充分利用了灰色理论在小样本、贫信息绩效评价领域的优势, 同时考虑了评价决策者的偏好程度, 采用非线性加权评价方法, 以避免线性加权可能带来的评价不平衡性; 利用 DEA 交叉模型得到效率比值, 使得偏好权重更加符合客观实际, 从而降低直接赋权引起的主观性. 运用所构建模型对河南省 15 所本科高校办学效益评价的实证训练和仿真结果表明, 其在相关绩效评价领域具有实用性和适用性.

关键词:灰色关联分析; 数据包络分析; 交叉效率; 绩效评价; 效率比值权重

中图分类号: O29 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.2095-476X.2015.5/6.032

Research on gray weighted relational evaluation model based on DEA cross-efficiency

LI Gang, GAO Ming-gui, WU Ting-ting

(College of Mathematics and Information Science, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: A gray weighted relational evaluation model based on DEA cross-efficiency was proposed. In this model, the advantages of gray theory on the fields of performance evaluation of small sample and poor data were fully used, and the decision-makers' preference degree of evaluation was considered. The model construction efficiently avoided the potential imbalance of liner weight. The ratio model based on DEA cross-efficiency made the result agree with the fact and reduced the subjectivity caused by the direct empowerment to some extent. Empirical practices and simulation analysis showed the advantage, practicability and applicability of this model on relative fields.

Key words: gray relational analysis; data envelope analysis (DEA); cross-efficiency; benefit evaluation; efficiency ratio weight

0 引言

随着我国高等教育改革的深入, 高等教育的管理者和研究者越来越重视高等学校办学效益的综

合评价. 目前, 用于综合评价的方法很多, 例如灰色系统理论、数据包络分析 (DEA)、层次分析法 (AHP)、模糊综合评判等^[1-9]. 这些综合评价方法在不同的应用领域具有不同的优势, 其中, 灰色关

收稿日期: 2015-10-15

基金项目: 河南省基础与前沿技术研究计划项目 (102300410112); 国家级大学生创新创业项目 (201510462021)

作者简介: 李刚 (1978—), 男, 河南省内乡县人, 郑州轻工业学院副教授, 博士, 主要研究方向为数学模型、评价与评估分析.

联分析(GRA)方法^[1]应用较广泛.

GRA 的提出基于灰色系统理论的思想,可以充分利用已有的白化信息,减少误差,为效益综合评价决策提供了一种简单而实用的方法.但是,传统的灰色关联度忽视了决策者对决策指标的偏好程度,使得评价结果的实用性受到一定的限制.文献[10]提出了一种灰色加权关联分析的方法,该方法考虑了上述要求,但由于采用了线性赋权的方法,在考虑指标权重的同时却增大了评价的不均衡性和主观性.鉴于此,本文给出一种改进的带偏好 GRA 评价模型,采用非线性加权,通过交叉 DEA 模型得到效率比值,作为权重矩阵,在充分考虑决策者偏好的同时,克服线性加权带来的不均衡性和直接赋权带来的主观性.

1 改进的灰色加权关联分析模型

灰色系统理论以部分信息已知、部分信息未知的小样本、贫信息不确定性系统为研究对象,通过对部分已知信息的生成、开发提取有价值的信息,实现对系统运行行为、演化规律的正确描述和有效控制. GRA 是对一个系统发展态势的定性描述和比较,通过对参考序列和比较系列各点之间距离的分析来确定各序列之间的差异性和接近性,并根据系列曲线几何形状的相似程度来判断灰色过程发展态势的关联程度,通过确定各决策单元(DMU)与理想决策单元的类似程度确定其优劣.为了更好地体现综合评价的客观公正性,同时又充分考虑到决策者的偏好程度,本文拟构建以关联系数矩阵和偏好权重矩阵为基础的灰色加权关联分析模型.

设有 n 个同类决策单元,每个决策单元都有 s 种类型的输入(成本型指标)和 t 种类型的输出(效益型指标).构建灰色加权关联分析模型(Model 1)

$$R^0 = \begin{bmatrix} \gamma_{11}^0 & \gamma_{12}^0 & \cdots & \gamma_{1m}^0 \\ \gamma_{21}^0 & \gamma_{22}^0 & \cdots & \gamma_{2m}^0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \gamma_{n1}^0 & \gamma_{n2}^0 & \cdots & \gamma_{nm}^0 \end{bmatrix} = W \cdot G = \begin{bmatrix} \omega_{11} & \omega_{12} & \cdots & \omega_{1n} \\ \omega_{21} & \omega_{22} & \cdots & \omega_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \omega_{n1} & \omega_{n2} & \cdots & \omega_{nn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \gamma_{11} & \gamma_{12} & \cdots & \gamma_{1m} \\ \gamma_{21} & \gamma_{22} & \cdots & \gamma_{2m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \gamma_{n1} & \gamma_{n2} & \cdots & \gamma_{nm} \end{bmatrix}$$

$$R = (\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_n), \gamma_i = \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m \gamma_{ij}^0$$

$$i = 1, 2, \dots, n; j = 1, 2, \dots, m; m = s + t$$

其中, $R^0 = [\gamma_{ij}^0]_{m \times n}$ 为 n 个同类决策单元的灰色加权关联矩阵, γ_{ij}^0 为第 i 个决策单元 DMU_i 与参考单元 DMU_0 的第 j 个评价指标间的加权关联系数; $G = [\gamma_{ij}]_{m \times n}$ 为各评价指标的灰色关联系数矩阵, γ_{ij} 对应于第 i 个决策单元 DMU_i 与参考单元 DMU_0 的第 j 个评价指标间的关联系数; $W = [\omega_{ij}]_{n \times n}$ 为 n 个同类决策单元对应于 $s + t$ 个评价指标的 DEA 交叉效率, ω_{ij} 为两个决策单元的效率比值; γ_i 为第 i 个决策单元 DMU_i 与参考单元 DMU_0 的关联度.

根据 GRA 的理论, γ_i 的大小体现了该决策单元与理想状态的接近程度,接近程度越好说明其绩效越好,反之亦然.

1.1 DEA 交叉效率求解模型

为了避免在评价时线性加权给灰色加权关联分析带来的不均衡性,采用决策单元效率比值构造偏好权重矩阵;为了克服直接赋权给该评价带来的主观性,以历史数据中已有的白化信息为基础,采用交叉效率评价方法构造决策单元的效率比值.

DEA 交叉效率评价方法提供了在其他决策单元最有利的权重下,一个决策单元的交叉有效性.假设所评价问题有 n 个决策单元,每个决策单元具有 s 个输入指标和 t 个输出指标,将两两组合成一组分别求其有效值,则得到 n^2 个有效数值.求有效值的 DEA 模型(Model 2)描述如下.

步骤 1 求有效值 h_{11} :

$$h_{11} = \max \sum_{k=1}^t u_k y_{k1}$$

$$\text{s. t.} \quad \sum_{k=1}^t u_k y_{kj} - \sum_{i=1}^s v_i x_{ij} \leq 0 \quad j = 1, 2$$

$$\sum_{i=1}^s v_i x_{i1} = 1 \quad \sum_{k=1}^t u_k y_{k1} \leq 1$$

$$v_i \geq 0 \quad u_k \geq 0 \quad i = 1, 2, \dots, s \quad k = 1, 2, \dots, t$$

步骤 2 求有效值 h_{21} :

$$h_{21} = \max \sum_{k=1}^t u_k y_{k2}$$

$$\text{s. t.} \quad \sum_{k=1}^t u_k y_{k1} - h_{11} \cdot \sum_{i=1}^s v_i x_{i1} \leq 0$$

$$\sum_{i=1}^s v_i x_{i2} = 1 \quad \sum_{k=1}^t u_k y_{k2} \leq 1$$

$$v_i \geq 0 \quad u_k \geq 0 \quad i = 1, 2, \dots, s \quad k = 1, 2, \dots, t$$

步骤 3 采用同样的方法,计算有效值 h_{22}, h_{12} ;

步骤4 采用相同的方法,可以求出所有两两组合的决策单元交叉有效值 h_{ii}, h_{ji}, h_{ij} 和 $h_{ji} (i = 1, 2, \dots, n; j = 1, 2, \dots, n)$;

步骤5 针对这 n^2 个有效值,求解两个决策单元的效率比值模型为

$$\omega_{ij} = \frac{h_{ii} + h_{ij}}{h_{jj} + h_{ji}} \quad i, j = 1, 2, \dots, n$$

并且满足 $\omega_{ii} = 1, \omega_{ij} = \frac{1}{\omega_{ji}}$.

1.2 灰色关联系数矩阵求解模型

根据灰色关联分析理论,构建求解灰色关联矩阵的模型(Model 3):

步骤1 指标属性值的归一化. 设原始属性值矩阵为 $[v_{ij}]_{n \times m}$, 元素 v_{ij} 对应第 i 个决策单元 DMU_i 的第 j 个指标的原始属性值, 则归一化属性值矩阵为 $[\hat{v}_{ij}]_{n \times m}$, 其中

$$\hat{v}_{ij} = \frac{v_{ij}}{\left(\sum_{j=1}^m v_{ij}\right)/m}$$

$$i = 1, 2, \dots, n; j = 1, 2, \dots, m$$

步骤2 确定参考序列. 取参考数据向量 $V^0 = (v_1^0, v_2^0, \dots, v_m^0)$, 其中 $v_i^0 (i = 1, 2, \dots, m)$ 根据第 i 个指标是成本型指标还是效益型指标采取不同的确定方法, 分别取为 $v_i^0 = \min_{1 \leq i \leq s} \{v_{ij}\}$ 或 $v_i^0 = \max_{s+1 \leq i \leq t} \{v_{ij}\}$.

步骤3 求灰色关联系数. 在确定了参考序列的基础上, 以归一化指标属性值为比较序列, 计

算 $G = [\gamma_{ij}]_{m \times n}$:

$$\gamma_{ij} = \frac{m + \xi M}{\Delta_{ij} + \xi M} \quad i = 1, 2, \dots, n; j = 1, 2, \dots, m$$

其中, $\Delta_{ij} = |v_j^0 - \hat{v}_{ij}|$ 为差数据列, $M = \max_i \max_j \Delta_{ij}$ 和 $m = \min_i \min_j \Delta_{ij}$ 分别为两极最大差、最小差, $\xi \in [0, 1]$ 为分辨系数.

2 实证分析

本文以河南省 15 所本科高校为例, 运用基于 DEA 交叉效率的灰色加权关联评价模型进行实证训练和分析. 根据评价目的和被评价高校的特点, 评价指标体系设置有 4 项输入指标和 3 项输出指标. 输入指标为: 专任教师人数 X_1 /人、当年教育事业性经费 X_2 /万元、教学仪器设备资产总值 X_3 /万元和教学行政用房面积 $X_4 \times 10^4/m^2$, 输出指标为: 当年在校生数 Y_1 /人、科研论文数量 Y_2 /篇和科研经费总额 Y_3 /万元. 由于评价结果可能影响到学校的声誉, 因此文中略去学校的名字, 而采用 $DMU_j (j = 1, 2, \dots, 15)$ 来代替. 15 所本科院校的输入、输出指标数据见表 1^[11].

2.1 灰色关联系数矩阵的求解

由于给定的数据量纲不统一, 为了更好地进行灰色关联分析评价, 首先利用 Model 3 的第一步求解各决策单元的归一化属性值, 结果见表 2.

按照理想决策单元的构造方法, 输入指标为成

表 1 15 所本科院校的输入指标数据和输出指标数据

DMU	输入指标				输出指标		
	X_1	X_2	X_3	X_4	Y_1	Y_2	Y_3
DMU ₁	2 200	66 982	189 809.63	7 800.451 12	68 183.0	5 314	13 975.6
DMU ₂	2 200	404 467	38 149.37	23 409.979 73	60 426.4	1 800	6 946.9
DMU ₃	942	206 471	20 765.22	10 796.053 59	34 090.3	680	6 363.3
DMU ₄	898	177 255	8 277.38	11 512.151 46	30 133.1	1 013	4 233.0
DMU ₅	1 353	292 332	11 699.10	6 284.310 03	31 379.5	1 538	7 414.5
DMU ₆	1 023	207 452	39 997.36	12 881.785 22	30 872.4	1 364	12 008.5
DMU ₇	1 039	192 880	8 682.64	92 593.239 27	32 799.0	16 112	4 275.3
DMU ₈	1 287	106 841	10 592.63	5 330.977 61	16 699.2	255	83.6
DMU ₉	666	136 768	17 502.37	4 314.673 54	24 107.6	730	1 044.1
DMU ₁₀	745	182 355	25 336.93	13 462.432 03	26 980.0	688	3 045.9
DMU ₁₁	1 053	94 250	234.56	5 051.516 87	11 860.7	931	3 908.1
DMU ₁₂	1 066	133 860	9 852.17	3 708.179 81	13 388.9	100	23.3
DMU ₁₃	1 243	128 250	1 573.14	7 359.642 80	10 264.3	281	676.0
DMU ₁₄	687	132 959	10 713.59	6 117.575 39	20 537.4	596	266.7
DMU ₁₅	1 100	134 547	15 207.08	9 708.773 01	13 573.5	908	1 234.3

本型指标,输出指标为效益型指标,由此构造参考数据序列为 $\{v_1^0, v_2^0, v_3^0, v_4^0, v_5^0, v_6^0, v_7^0\} = \{0.020\ 644\ 2, 1.323\ 513\ 3, 0.013\ 998\ 8, 0.124\ 971\ 9, 1.347\ 244\ 1, 0.323\ 737\ 4, 0.276\ 147\ 2\}$ 。

应用 Model 3 的求解步骤,求出关联系数见表 3。

2.2 DEA 交叉效率矩阵的求解

依据 DEA 交叉效率矩阵求解的线性规划模型,利用 Matlab 软件中的线性规划工具 LP 进行计算,得到每组各个决策单元的有效值见表 4。

通过两两比较,利用比值效率模型可以得到

DEA 交叉效率见表 5。

2.3 基于 DEA 交叉效率的灰色加权关联模型的评价

至此,求解得到了灰色关联系数矩阵和效率比值矩阵,采用 Model1 的灰色加权关联模型,即可求出灰色加权关联系数,见表 6。

于是,求出灰色加权关联度,并据此对方案进行评价排序,结果见表 7。

从实证训练的结果来看,采用本文给出的基于 DEA 交叉效率的灰色加权评价模型进行评价,较好地实现了对河南省 15 所本科院校办学效益情况的

表 2 15 个决策单元的归一化属性值

DMU	归一化输入属性值				归一化输出属性值		
	X_1	X_2	X_3	X_4	Y_1	Y_2	Y_3
DMU ₁	0.043 470 32	1.323 513 25	3.750 493 57	0.154 130 97	1.347 244 10	0.105 000 59	0.276 147 20
DMU ₂	0.028 656 51	5.268 460 82	0.496 921 78	0.304 931 08	0.787 095 41	0.023 446 24	0.090 488 15
DMU ₃	0.023 540 93	5.159 787 13	0.518 930 58	0.269 797 40	0.851 929 28	0.016 993 45	0.159 021 24
DMU ₄	0.026 941 35	5.317 916 70	0.248 333 85	0.345 381 87	0.904 038 34	0.030 391 52	0.126 996 37
DMU ₅	0.026 906 22	5.813 413 68	0.232 652 29	0.124 971 93	0.624 023 42	0.030 585 19	0.147 447 27
DMU ₆	0.023 432 66	4.751 860 40	0.916 172 76	0.295 067 99	0.707 157 97	0.031 243 55	0.275 064 67
DMU ₇	0.020 876 56	3.875 525 12	0.174 459 65	1.860 469 85	0.659 028 14	0.323 737 35	0.085 903 32
DMU ₈	0.063 853 13	5.300 801 90	0.525 542 00	0.264 490 75	0.828 512 94	0.012 651 55	0.004 147 72
DMU ₉	0.025 181 93	5.171 294 83	0.661 776 99	0.163 140 86	0.911 525 41	0.027 601 82	0.039 478 16
DMU ₁₀	0.020 644 21	5.053 119 50	0.702 095 01	0.373 048 60	0.747 625 04	0.019 064 72	0.084 402 93
DMU ₁₁	0.062 844 83	5.625 000 66	0.013 998 84	0.301 483 14	0.707 866 79	0.055 563 67	0.233 242 07
DMU ₁₂	0.046 062 14	5.784 125 71	0.425 715 02	0.160 231 42	0.578 537 88	0.004 321 03	0.001 006 80
DMU ₁₃	0.058 143 47	5.999 114 77	0.073 586 15	0.344 259 98	0.480 130 32	0.013 144 26	0.031 621 06
DMU ₁₄	0.027 979 27	5.414 986 08	0.436 329 55	0.249 148 88	0.836 421 27	0.024 273 13	0.010 861 82
DMU ₁₅	0.043 680 84	5.342 842 05	0.603 870 96	0.385 533 98	0.539 001 74	0.036 056 55	0.049 013 88

表 3 关联系数矩阵表

DMU	v_1^0	v_2^0	v_3^0	v_4^0	v_5^0	v_6^0	v_7^0
DMU ₁	0.990 330 5	1.000 000 0	0.384 867 8	0.987 680 8	1.000 000 0	0.914 440 2	1.000 000 0
DMU ₂	0.996 584 4	0.372 098 4	0.828 794 7	0.928 524 1	0.806 708 6	0.886 171 1	0.926 426 8
DMU ₃	0.998 762 5	0.378 648 0	0.822 378 0	0.941 664 4	0.825 169 6	0.884 008 8	0.952 289 4
DMU ₄	0.997 313 6	0.369 192 3	0.908 894 8	0.913 842 1	0.840 631 2	0.888 510 3	0.940 026 6
DMU ₅	0.997 328 6	0.342 399 4	0.914 470 0	1.000 000 0	0.763 732 2	0.888 575 7	0.947 820 8
DMU ₆	0.998 808 7	0.405 435 4	0.721 549 1	0.932 175 8	0.785 053 6	0.888 798 1	0.999 537 2
DMU ₇	0.999 900 6	0.478 096 2	0.935 771 0	0.573 933 1	0.772 567 0	1.000 000 0	0.924 746 6
DMU ₈	0.981 852 7	0.370 192 8	0.820 469 8	0.943 681 5	0.818 405 3	0.882 559 8	0.895 777 7
DMU ₉	0.998 062 7	0.377 943 5	0.783 031 0	0.983 935 4	0.842 900 4	0.887 569 2	0.908 070 8
DMU ₁₀	1.000 000 0	0.385 304 8	0.772 597 6	0.904 064 8	0.795 868 8	0.884 701 7	0.924 198 1
DMU ₁₁	0.982 268 7	0.352 116 2	1.000 000 0	0.929 797 4	0.785 240 5	0.897 092 7	0.981 978 0
DMU ₁₂	0.989 244 4	0.343 874 5	0.850 258 7	0.985 141 8	0.752 549 7	0.879 792 9	0.894 700 9
DMU ₁₃	0.984 212 8	0.333 333 3	0.975 144 9	0.914 243 1	0.729 442 5	0.882 724 0	0.905 307 8
DMU ₁₄	0.996 872 2	0.363 618 2	0.846 988 9	0.949 562 1	0.820 677 3	0.886 448 9	0.898 088 1
DMU ₁₅	0.990 242 2	0.367 744 7	0.798 518 4	0.899 720 7	0.743 092 4	0.890 427 4	0.911 446 7

表4 DEA求解各决策单元有效值

DMU	DMU ₁	DMU ₂	DMU ₃	DMU ₄	DMU ₅	DMU ₆	DMU ₇	DMU ₈	DMU ₉	DMU ₁₀	DMU ₁₁	DMU ₁₂	DMU ₁₃	DMU ₁₄	DMU ₁₅
DMU ₁	1.000 0	0.056 6	0.041 9	0.072 6	0.067 2	0.083 5	0.025 8	0.003 8	0.036 6	0.047 9	0.123 6	0.000 8	0.025 3	0.009 6	0.044 0
DMU ₂	1.000 0	0.828 7	0.921 5	1.000 0	0.740 0	0.703 6	0.437 1	0.880 6	1.000 0	0.733 0	0.8335	0.632 2	0.513 5	0.908 8	0.521 8
DMU ₃	0.468 8	0.671 0	1.000 0	0.847 9	0.641 0	0.749 8	0.196 8	0.252 6	0.615 6	0.643 9	0.311 5	0.237 2	0.201 0	0.515 4	0.297 3
DMU ₄	0.138 1	0.511 8	0.554 0	1.000 0	0.639 3	0.280 6	0.233 8	0.160 4	0.360 8	0.381 3	0.355 2	0.141 9	0.215 9	0.305 2	0.241 2
DMU ₅	0.231 6	0.252 9	0.255 2	0.320 1	1.000 0	0.352 2	0.040 8	0.012 0	0.144 8	0.191 0	0.510 2	0.003 9	0.080 9	0.037 0	0.108 5
DMU ₆	0.296 4	0.269 0	0.551 4	0.397 0	0.450 9	1.000 0	0.063 2	0.005 5	0.132 6	0.263 8	0.316 2	0.001 9	0.046 3	0.033 1	0.095 6
DMU ₇	0.015 5	0.025 8	0.018 0	0.066 1	0.063 0	0.018 8	1.000 0	0.012 8	0.023 0	0.015 0	0.057 0	0.005 3	0.014 6	0.030 4	0.032 6
DMU ₈	1.000 0	0.828 7	0.921 5	1.000 0	0.7400	0.703 6	0.437 1	0.880 6	1.000 0	0.733 0	0.833 5	0.632 2	0.513 5	0.908 8	0.521 8
DMU ₉	0.447 8	0.495 4	0.598 6	0.516 4	0.6351	0.440 6	0.071 3	0.349 9	1.000 0	0.381 8	0.311 2	0.335 1	0.227 8	0.642 0	0.268 9
DMU ₁₀	0.853 2	0.758 4	0.998 6	0.926 6	0.640 4	0.833 1	0.867 8	0.355 8	0.998 7	1.000 0	0.311 0	0.343 6	0.227 8	0.823 6	0.340 7
DMU ₁₁	0.004 4	0.010 9	0.008 3	0.030 7	0.033 1	0.008 6	0.029 6	0.000 5	0.003 6	0.006 8	1.000 0	0.000 1	0.025 8	0.001 5	0.004 9
DMU ₁₂	0.510 2	0.784 3	0.883 4	1.000 0	1.000 0	0.576 4	0.233 8	0.855 1	1.000 0	0.616 3	0.991 8	0.730 9	0.579 4	0.931 2	0.455 5
DMU ₁₃	0.138 1	0.511 8	0.554 0	1.000 0	0.721 9	0.280 6	1.000 0	0.417 3	0.477 5	0.381 3	1.000 0	0.373 8	0.596 3	0.605 9	0.274 5
DMU ₁₄	0.510 2	0.784 3	0.883 4	1.000 0	1.000 0	0.576 4	0.233 8	0.855 1	1.000 0	0.616 3	0.991 8	0.730 9	0.579 4	0.931 2	0.455 5
DMU ₁₅	1.000 0	0.810 2	0.870 8	1.000 0	0.838 9	0.707 1	1.000 0	0.808 9	1.000 0	0.686 7	1.000 0	0.587 1	0.508 0	0.902 8	0.571 5

表5 交叉效率矩阵表

DMU	DMU ₁	DMU ₂	DMU ₃	DMU ₄	DMU ₅	DMU ₆	DMU ₇	DMU ₈	DMU ₉	DMU ₁₀	DMU ₁₁	DMU ₁₂	DMU ₁₃	DMU ₁₄	DMU ₁₅
DMU ₁	1	0.577 8	0.709 4	0.942 4	0.866 5	0.835 8	1.010 1	0.533 8	0.716 0	0.565 5	1.118 7	0.806 4	1.396 1	0.700 4	0.664 3
DMU ₂	1.730 7	1	1.047 4	1.209 6	1.252 1	1.207 5	1.234 0	1	1.222 9	0.888 1	1.644 3	0.964 2	1.211 3	1.012 8	0.977 4
DMU ₃	1.409 7	0.954 7	1	1.189 1	1.307 4	1.127 9	1.175 6	0.695 1	1.010 6	0.822 5	1.300 7	0.766 4	1.044 1	0.835 1	0.899 5
DMU ₄	1.061 1	0.826 7	0.841 0	1	1.241 8	0.916 7	1.157 3	0.617 0	0.897 4	0.717 0	1.314 8	0.659 7	0.761 7	0.675 8	0.789 8
DMU ₅	1.154 0	0.798 7	0.764 9	0.805 3	1	0.932 0	0.979 1	0.624 5	0.700 1	0.726 0	1.461 8	0.580 0	0.820 0	0.537 0	0.785 9
DMU ₆	1.196 5	0.828 2	0.886 6	1.090 9	1.073 0	1	1.043 6	0.634 7	0.786 2	0.689 4	1.305 0	0.766 4	1.193 2	0.685 3	0.856 9
DMU ₇	0.990 0	0.810 4	0.850 6	0.864 1	1.021 3	0.958 2	1	0.768 6	0.954 9	0.543 4	1.026 6	1.042 1	0.635 6	0.884 5	0.657 1
DMU ₈	1.873 5	1	1.438 7	1.620 6	1.601 4	1.575 5	1.301 0	1	1.393 1	1.190 1	1.713 2	0.953 8	1.375 4	1.001 7	1.015 9
DMU ₉	1.396 7	0.817 7	0.989 5	1.114 3	1.428 3	1.271 9	1.047 2	0.717 8	1	0.691 3	1.306 5	0.771 3	1.143 4	0.850 2	0.807 4
DMU ₁₀	1.768 5	1.126 0	1.215 8	1.394 8	1.377 3	1.450 5	1.840 2	0.840 2	1.446 4	1	1.302 1	0.997 3	1.255 9	1.178 4	1.065 6
DMU ₁₁	0.893 9	0.608 2	0.768 8	0.760 6	0.684 1	0.766 3	0.974 1	0.583 7	0.765 4	0.768 0	1	0.580 5	0.642 6	0.520 8	0.639 5
DMU ₁₂	1.240 1	1.037 2	1.304 8	1.515 8	1.724 2	1.304 8	0.959 6	1.048 4	1.296 5	1.002 7	1.722 5	1	1.350 7	1	1.024 0
DMU ₁₃	0.716 3	0.825 6	0.9578	1.312 9	1.219 5	0.838 1	1.573 3	0.727 1	0.874 6	0.796 2	1.556 2	0.740 4	1	0.795 8	0.806 7
DMU ₁₄	1.427 7	0.987 3	1.197 4	1.479 6	1.862 3	1.459 3	1.130 6	0.998 3	1.176 1	0.848 6	1.920 1	1	1.256 5	1	0.940 6
DMU ₁₅	1.505 3	1.023 1	1.111 8	1.266 1	1.272 4	1.167 0	1.521 9	0.984 3	1.238 5	0.938 5	1.563 8	0.976 6	1.239 7	1.063 2	1

综合评价,既体现了综合效益评价的客观要求,又在一定程度上体现了评价决策者的评价偏好,评价结果与实际情况基本相符.排名前两位的DMU₈和DMU₁₀,均为原来部委所属的特色鲜明的高校,转为省属高校后,在保持其专业特色的基础上,进一步与地方经济发展紧密结合,发展思路明确,办学特色、办学定位准确,办学效益和发展态势良好;排名后几位的高校大多在近几年发生了较大的合并、升格等变化,投入明显增大,基于高等教育办学效益显现的后滞性,虽然发展态势趋好,发展潜力较大,但即时效益尚未显现;而处于中间位置的各高校近年来基本保持原有的状态,没有太大的变化,有待

进一步明确思路、开拓视野,逐步提高办学效益.

3 结语

本文从绩效评价的实际出发,考虑到不确定性系统“部分信息已知、部分信息未知”的灰色特性,对灰色关联分析方法应用于评价问题进行研究和分析,构建了带决策者偏好的灰色关联加权分析评价模型.模型构建充分考虑到线性加权可能带来的评价不均衡性,提出了在灰色关联系数矩阵和交叉效率比值矩阵基础上的基于DEA交叉效率的灰色加权评价模型,该模型采用DEA交叉效率方法,以历史数据中的白化信息为依据,使得决策者的偏好

表6 灰色加权关联系数矩阵表

DMU	v_1^0	v_2^0	v_3^0	v_4^0	v_5^0	v_6^0	v_7^0
DMU ₁	12.354 4	5.271 7	10.369 3	11.371 9	10.004 6	11.178 5	11.656 9
DMU ₂	17.480 8	7.670 8	14.374 5	16.192 6	14.289 9	15.803 7	16.527 9
DMU ₃	15.438 4	6.709 8	12.739 6	14.255 8	12.585 6	13.957 5	14.596 5
DMU ₄	13.391 3	5.730 2	11.158 5	12.316 5	10.882 8	12.120 3	12.659 3
DMU ₅	12.581 3	5.473 8	10.428 7	11.600 1	10.244 5	11.386 9	11.925 6
DMU ₆	13.939 5	5.997 7	11.600 8	12.863 5	11.325 9	12.603 5	13.178 6
DMU ₇	12.923 3	5.498 7	10.703 2	11.958 8	10.511 4	11.676 9	12.180 6
DMU ₈	19.923 7	8.680 5	16.380 4	18.477 0	16.277 8	17.990 0	18.856 2
DMU ₉	15.252 5	6.614 9	12.593 8	14.143 8	12.426 6	13.778 6	14.435 1
DMU ₁₀	19.141 4	8.385 7	15.727 8	17.536 5	15.615 6	17.339 9	18.065 3
DMU ₁₁	10.885 9	4.694 5	9.0053	9.981 5	8.862 5	9.855 0	10.281 0
DMU ₁₂	18.406 5	7.663 2	15.408 4	17.157 0	14.931 1	16.583 5	17.377 8
DMU ₁₃	14.645 0	6.008 9	12.508 7	13.318 1	11.808 2	13.278 0	13.803 1
DMU ₁₄	18.557 6	7.853 9	15.500 5	17.259 5	15.077 6	16.747 1	17.562 4
DMU ₁₅	17.753 3	7.659 0	14.726 7	16.329 1	14.455 3	16.068 2	16.753 6

表7 灰色加权关联度及决策单元的评价排序

项目	DMU ₁	DMU ₂	DMU ₃	DMU ₄	DMU ₅	DMU ₆	DMU ₇	DMU ₈	DMU ₉	DMU ₁₀	DMU ₁₁	DMU ₁₂	DMU ₁₃	DMU ₁₄	DMU ₁₅
关联度	10.315 3	14.620 0	12.897 6	11.179 8	10.520 1	11.644 2	10.779 0	16.655 1	12.749 3	15.973 2	9.080 8	15.361 1	12.195 7	15.508 4	14.820 7
排序	14	6	7	11	13	10	12	1	8	2	15	4	9	3	5

权重矩阵较好地避免了由此带来的主观性.最后,将构建模型应用于河南省15所本科高校办学效益的评价实践,进行实证训练和仿真分析,结果表明,该模型在小样本、贫信息绩效评价领域中具有评价优势,采用非线性加权可避免其不平衡性,并通过客观方法引入决策者的偏好权重矩阵,具备较大的实用性和较好的适用性.

参考文献:

- [1] 刘思峰,党耀国,方志耕,等.灰色系统理论及其应用[M].3版.北京:科学出版社,2004.
- [2] 李雪梅,党耀国,王俊杰.面板数据下的灰色指标关联聚类模型与应用[J].控制与决策,2015,(30)8:1447.
- [3] LI X W, Wang W, XU C C, et al. Multi-objective optimization of urban bus network using cumulative prospect theory[J]. Journal of Systems Science and Complexity, 2015,28(3):661.
- [4] 郑建潮,伍雄斌,黄明芳,等.有偏好的多属性灰色关联路径选择模型[J].交通运输系统工程与信息,2014,14(4):168.
- [5] 李刚,曲双红,辛向军,等.引入特征AHP的PDEA评

价模型研究[J].数学的实践与认识,2009(13):105.

- [6] 齐兴达,李显君,刘丝雨,等.基于数据包络分析和主成分分析的产业技术创新能力差异化研究[J].吉林大学学报:工学版,2015(3):1017.
- [7] Shibata K, Watada J, Yabuuchi Y. Fuzzy AHP approach to comparison of grant aid for ODA in Japan[J]. International Journal of Innovative Computing, Information and Control, 2009,5(6):1539.
- [8] Rezaee B, Zarandi M H F. Data-driven fuzzy modeling for Takagi-Sugeno-Kang fuzzy system[J]. Information Sciences, 2010,180(2):241.
- [9] Chen L H, Hsueh C C. Fuzzy regression models using the least-squares method based on the concept of distance[J]. IEEE Transactions on Fuzzy Systems, 2009, 17(6):1259.
- [10] 解志坚,晋小莉,李宗虎.武器评价加权和法的灰理论补充研究[J].火炮发射与控制学报,2005(1):17.
- [11] 师宝山,李刚,张贵州,等.基于输入偏好DEA模型高校办学效益评价方法研究[J].数学的实践与认识,2009(9):56.

一种基于投影法的直觉模糊多属性群决策方法

李东辉¹, 孙贵玲²

(1. 郑州信息科技职业学院 机电工程系, 河南 郑州 450046;

2. 黄河科技学院 信息工程学院, 河南 郑州 450006)

摘要:在直觉模糊环境下提出了一种基于投影法和加权记分函数的多属性群决策方法. 在该方法中, 根据各个决策在理想决策上的投影确定各专家的权重, 将群决策问题转化为决策问题, 利用加权记分函数确定各属性权重进而得到最优方案. 通过具体实例说明了该算法的有效性和可行性.

关键词:多属性群决策; 直觉模糊集; 投影法; 加权记分函数

中图分类号: O159 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.2095-476X.2015.5/6.033

An intuitionistic fuzzy multiple attribute group decision making method based on projection method

LI Dong-hui¹, SUN Gui-ling²

(1. Department of Mechanical and Electrical Engineering, Zhengzhou Vocational University of Information and Technology, Zhengzhou 450046, China;

2. College of Information Engineering, Huanghe Science and Technology College, Zhengzhou 450006, China)

Abstract: A new multiple attribute group decision making method based on projection and weight score function under the intuitionistic environment was presented. In this method, according to the projection of the various decisions on the ideal decision, the weight of each expert can be obtained. Then the group decision making problem was converted to decision making problem. The weighted score function was used to determine the attribute weights and the optimal solution was given. An illustrative example was given to verify the developed method and demonstrate its practicality and effectiveness.

Key words: multiple attribute group decision making; intuitionistic fuzzy set; projection method; weight score function

0 引言

自 K. Atanassov^[1]首次提出直觉模糊集理论以来, 该理论已经被广泛应用于现代社会的各个领域. H. Bustince 等^[2]指出, 直觉模糊集等同于 W. L. Gau 等^[3]提出的 Vague 集, 是 Zadeh 模糊集的推广.

多属性决策要解决的主要问题就是对备选方案的排序和择优. 经典的多属性决策均是在确定的或明确的条件下进行的, 即认为属性、约束、偏好等信息都是确定的, 至少是明确的. 但是在现实生活中, 受客观环境的复杂性、决策者的知识结构和专业水平, 以及时间等诸多因素的影响, 一个决策者往往

收稿日期: 2015-08-03

基金项目: 河南省教育厅自然科学研究项目(15B110004)

作者简介: 李东辉(1981—), 男, 河南省夏邑县人, 郑州信息科技职业学院讲师, 硕士, 主要研究方向为基础数学.

通信作者: 孙贵玲(1981—), 女, 河南省濮阳市人, 黄河科技学院副教授, 主要研究方向为模糊决策、偏微分方程.

不能提供对决策方案精确的偏好信息,这就需要若干个专家对决策方案提供偏好信息;同时,决策的最后结果要有决策群体通过协商和妥协来完成.这就是多属性群决策.

1977年, S. M. Bass等^[4]提出的模糊多属性决策方法被普遍认为是模糊多属性决策的经典方法.从1980年代起,许多学者开始关注模糊多属性群决策,有多种方法被提出.2013年,李荣均^[5]在模糊集的基础上建立了多属性群决策的基本理论,总结了一些模糊多属性群决策方法.孙丽等^[6]结合直觉模糊算子提出了一种基于Vague集的多属性群决策排序方法.当属性值为直觉模糊集,属性权重不确定也为直觉模糊集时, D. F. Li^[7]构建了一种线性规划模型,首先确定属性权重,再对各方案进行排序,从而解决了这一多属性群决策问题.当属性的信息是残缺直觉判断形式并且权重信息未知时,牛利利^[8]给出了一种多属性群决策方法.丁晓阳^[10]在直觉模糊值优势度的基础上,在属性权重和决策者权重均已知、属性权重不完全和属性权重完全未知的情况下,提出了相应的多属性群决策方法.

在已有的决策方法中,所有专家的权重都是相同的.然而在实际的评价过程中,各个专家受到知识结构、对评价方案了解程度、谈判水平和专家自身偏好等诸多因素的影响,作出判断的水平必然存在差异.对于各个专家的评判结果,如何确定其在专家评价信息集中的重要程度,进而对之进行调整,最终形成专家群体决策,就成为研究的重点. G. L. Sun^[12]在区间直觉模糊环境和各专家权重信息完全未知的环境下,提出了一种基于记分函数的决策方法.本文拟利用投影法,在专家权重与准则权重均完全未知的情形下提出多准则群决策方法,并通过实例证明该方法的合理性与有效性.

1 基本概念

定义1 设 X 是非空集合,称 X 上形如

$$A = \{ \langle x, \mu_A(x), v_A(x) \rangle \mid x \in X \}$$

$$B^k = (b_{ij}^k) = (\langle \mu_{ij}^k(x_j), v_{ij}^k(x_j) \rangle)_{m \times n} =$$

$$\begin{pmatrix} \langle \mu_{11}^k(x_1), v_{11}^k(x_1) \rangle & \langle \mu_{12}^k(x_2), v_{12}^k(x_2) \rangle & \cdots & \langle \mu_{1n}^k(x_n), v_{1n}^k(x_n) \rangle \\ \langle \mu_{21}^k(x_1), v_{21}^k(x_1) \rangle & \langle \mu_{22}^k(x_2), v_{22}^k(x_2) \rangle & \cdots & \langle \mu_{2n}^k(x_n), v_{2n}^k(x_n) \rangle \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \langle \mu_{m1}^k(x_1), v_{m1}^k(x_1) \rangle & \langle \mu_{m2}^k(x_2), v_{m2}^k(x_2) \rangle & \cdots & \langle \mu_{mn}^k(x_n), v_{mn}^k(x_n) \rangle \end{pmatrix}$$

的三重组为 X 上的一个直觉模糊集,其中 $\mu_A(x), v_A(x) \in [0,1]$ 分别为 x 属于 A 的隶属度与非隶属度,并且满足 $0 \leq \mu_A(x) + v_A(x) \leq 1$. 称 $\pi_A(x) = 1 - \mu_A(x) - v_A(x)$ 为直觉模糊集的直觉指数或犹豫度,显然 $0 \leq \pi_A(x) \leq 1$.

为方便起见,称 $\alpha = \langle \mu_\alpha, v_\alpha \rangle$ 为一个直觉模糊数,其中 $\mu_\alpha, v_\alpha \in [0,1]$,且满足 $0 \leq \mu_\alpha + v_\alpha \leq 1$.

定义2^[11] 令 $X = \{x_1, x_2, \dots, x_n\}$ 是一个有限集, A 是 X 上一个直觉模糊集,则称

$$|A| = \sqrt{\sum_{i=1}^n |\alpha_i|^2}$$

为 A 的模,其中 $\alpha_i = (\mu_{\alpha_i}, v_{\alpha_i}, \pi_{\alpha_i})$ 是 A 的第 i 分量, $|\alpha_i|$ 是 α_i 的模,即

$$|\alpha_i| = \sqrt{(\mu_{\alpha_i})^2 + (v_{\alpha_i})^2 + (\pi_{\alpha_i})^2}$$

定义3^[11] 令 $X = \{x_1, x_2, \dots, x_n\}$ 是一个有限集, A, B 均为 X 上的直觉模糊集,则称

$$Pr j_B A = \frac{\sum_{i=1}^n (\mu_{\alpha_i} \mu_{\beta_i} + v_{\alpha_i} v_{\beta_i} + \pi_{\alpha_i} \pi_{\beta_i})}{|B|}$$

为 A 在 B 上的投影,其中 α_i 和 $\beta_i = (\mu_{\beta_i}, v_{\beta_i}, \pi_{\beta_i})$ 为直觉模糊集 A 与 B 的第 i 分量.

显然, $Pr j_B A$ 越大,说明 A 越接近 B . $n = 1$ 时,就可以得到直觉模糊数 $\alpha_1 = (\mu_{\alpha_1}, v_{\alpha_1}, \pi_{\alpha_1})$ 在 $\beta_1 = (\mu_{\beta_1}, v_{\beta_1}, \pi_{\beta_1})$ 上的投影,即

$$Pr j_{\beta_1} \alpha_1 = \frac{\mu_{\alpha_1} \mu_{\beta_1} + v_{\alpha_1} v_{\beta_1} + \pi_{\alpha_1} \pi_{\beta_1}}{|\beta_1|} \quad (1)$$

2 直觉模糊多准则群决策问题解法

假设方案集 $A = \{A_1, A_2, \dots, A_m\}$, 属性集 $X = \{X_1, X_2, \dots, X_n\}$, 决策者集 $D = \{d_1, d_2, \dots, d_t\}$, $\Lambda^k = \{\lambda_1^k, \lambda_2^k, \dots, \lambda_n^k\}$. 第 k 个决策者的第 j 个属性的权重 $\lambda_j^k \geq 0, j = 1, 2, \dots, n, \sum_{j=1}^n \lambda_j^k = 1, w = \{w_1, w_2, \dots, w_t\}, w_k \geq 0, k = 1, 2, \dots, t, \sum_{k=1}^t w_k = 1, w_k$ 表示第 k 个属性的权重,第 k 个决策者的决策矩阵记为

其中, $\langle \mu_{ij}^k(x_j), v_{ij}^k(x_j) \rangle$ 为直觉模糊数, $\mu_{ij}^k(x_j)$ 表示第 k 个决策者的第 i 个方案对第 j 个属性的隶属度, $v_{ij}^k(x_j)$ 表示第 k 个决策者的第 i 个方案对第 j 个属性的非隶属度, $i = 1, 2, \dots, m, j = 1, 2, \dots, n, k = 1, 2, \dots, t$. 在专家权重与准则权重完全未知的情况下, 要解决直觉模糊多准则群决策问题, 首先要由评价矩阵求出各专家的权重, 将多准则群决策问题转化为多准则决策问题, 算法步骤如下.

步骤1 在决策专家提出直觉模糊决策矩阵 \mathbf{B}^k 以后, 求出各决策矩阵的平均决策矩阵 $\mathbf{B}^* = (b_{ij}^*) = (\langle \mu_{ij}^*, v_{ij}^*, \pi_{ij}^* \rangle)_{m \times n}$, 其中

$$\mu_{ij}^* = \frac{1}{t} \sum_{k=1}^t \mu_{ij}^k, v_{ij}^* = \frac{1}{t} \sum_{k=1}^t v_{ij}^k, \pi_{ij}^* = \frac{1}{t} \sum_{k=1}^t \pi_{ij}^k$$

步骤2 由①式计算每一个直觉模糊数 b_{ij}^k 在平均值 b_{ij}^* 上的投影

$$\text{Pr } j_{b_{ij}^*} b_{ij}^k = \frac{\mu_{ij}^k \mu_{ij}^* + v_{ij}^k v_{ij}^* + \pi_{ij}^k \pi_{ij}^*}{|b_{ij}^*|} \quad (2)$$

b_{ij}^k 的权重就可以通过下式得到:

$$\lambda_{ij}^k = \text{Pr } j_{b_{ij}^*} b_{ij}^k / \sum_{k=1}^t \text{Pr } j_{b_{ij}^*} b_{ij}^k$$

步骤3 在得出所有的专家权重以后, 对不同专家提出的决策值综合计算以后, 可以得到综合决策矩阵 $\mathbf{B} = (b_{ij})_{m \times n}$, 其中, $b_{ij} = \lambda_{ij}^1 b_{ij}^1 + \lambda_{ij}^2 b_{ij}^2 + \lambda_{ij}^t$, 这样就把多准则群决策问题转化为多准则决策问题, 按照文献[9]提出的算法利用模糊熵求出各准则的权重, 进而解决问题, 具体步骤如下.

首先, 利用模糊熵求出各准则的权重

$$\omega_i = \frac{1 - H_j}{n - \sum_{j=1}^n H_j} \quad (3)$$

其中

$$H_j = \frac{1}{m} E(C_j) =$$

$$\frac{1}{m} \sum_{i=1}^m (1 - \mu_A(x_i) - v_A(x_i)) = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \pi_A(x_i)$$

且有 $w_j \in [0, 1], \sum_{j=1}^n w_j = 1$.

然后, 利用文献[9]得到各方案的加权记分函数

$$W_j(A_i) = w_1 J(\mu_{i1}, v_{i1}) + w_2 J(\mu_{i2}, v_{i2}) + \dots + w_n J(\mu_{in}, v_{in}) \quad (4)$$

其中 $J(\alpha, \beta) = \alpha + \alpha(1 - \alpha - \beta)$.

最后, 比较 $W_j(A_i)$ 的大小并得到各方案的优劣

排序. $W_j(A_i)$ 越大, 方案 A_i 越能满足决策者的要求.

3 算例分析

某公司拟对外投资, 可选方案分别为软件外包企业 A_1 , 清洁能源企业 A_2 , 连锁餐饮企业 A_3 , 快递企业 A_4 . 由于条件有限, 只能选择一个企业进行投资, 并且投资公司认为决策需考虑以下4个指标: 企业近3年成长能力 X_1 , 企业潜在的风险 X_2 , 企业未来持续盈利的能力 X_3 , 企业内外部经营环境 X_4 . 投资公司聘请4人专家团队进行评价, 并最终决策.

4位专家的评价值构成了4个直觉模糊决策矩阵 $\mathbf{R}^k = (r_{ij}^k)_{4 \times 4} (k = 1, 2, \dots, 4)$ (见表1). 按照本文方法求出最优选择, 具体步骤如下.

表1 各专家的直觉模糊决策矩阵 \mathbf{R}^k

决策者	方案	属性 X_1	属性 X_2	属性 X_3	属性 X_4
D_1	A_1	$\langle 0.5, 0.4 \rangle$	$\langle 0.5, 0.3 \rangle$	$\langle 0.2, 0.6 \rangle$	$\langle 0.4, 0.4 \rangle$
	A_2	$\langle 0.7, 0.3 \rangle$	$\langle 0.3, 0.3 \rangle$	$\langle 0.6, 0.2 \rangle$	$\langle 0.5, 0.4 \rangle$
	A_3	$\langle 0.5, 0.4 \rangle$	$\langle 0.6, 0.4 \rangle$	$\langle 0.2, 0.7 \rangle$	$\langle 0.5, 0.3 \rangle$
	A_4	$\langle 0.7, 0.2 \rangle$	$\langle 0.3, 0.6 \rangle$	$\langle 0.4, 0.4 \rangle$	$\langle 0.4, 0.5 \rangle$
D_2	A_1	$\langle 0.5, 0.5 \rangle$	$\langle 0.8, 0.2 \rangle$	$\langle 0.6, 0.2 \rangle$	$\langle 0.7, 0.2 \rangle$
	A_2	$\langle 0.4, 0.5 \rangle$	$\langle 0.6, 0.2 \rangle$	$\langle 0.7, 0.3 \rangle$	$\langle 0.3, 0.4 \rangle$
	A_3	$\langle 0.5, 0.3 \rangle$	$\langle 0.2, 0.7 \rangle$	$\langle 0.8, 0.1 \rangle$	$\langle 0.7, 0.1 \rangle$
	A_4	$\langle 0.6, 0.2 \rangle$	$\langle 0.3, 0.5 \rangle$	$\langle 0.5, 0.5 \rangle$	$\langle 0.9, 0.1 \rangle$
D_3	A_1	$\langle 0.5, 0.3 \rangle$	$\langle 0.7, 0.2 \rangle$	$\langle 0.5, 0.3 \rangle$	$\langle 0.5, 0.4 \rangle$
	A_2	$\langle 0.6, 0.3 \rangle$	$\langle 0.6, 0.2 \rangle$	$\langle 0.7, 0.2 \rangle$	$\langle 0.8, 0.1 \rangle$
	A_3	$\langle 0.7, 0.3 \rangle$	$\langle 0.4, 0.4 \rangle$	$\langle 0.6, 0.3 \rangle$	$\langle 0.2, 0.7 \rangle$
	A_4	$\langle 0.4, 0.5 \rangle$	$\langle 0.6, 0.2 \rangle$	$\langle 0.4, 0.6 \rangle$	$\langle 0.7, 0.2 \rangle$
D_4	A_1	$\langle 0.4, 0.5 \rangle$	$\langle 0.3, 0.6 \rangle$	$\langle 0.6, 0.2 \rangle$	$\langle 0.4, 0.5 \rangle$
	A_2	$\langle 0.7, 0.2 \rangle$	$\langle 0.4, 0.6 \rangle$	$\langle 0.2, 0.7 \rangle$	$\langle 0.6, 0.2 \rangle$
	A_3	$\langle 0.4, 0.4 \rangle$	$\langle 0.2, 0.8 \rangle$	$\langle 0.6, 0.2 \rangle$	$\langle 0.5, 0.4 \rangle$
	A_4	$\langle 0.4, 0.5 \rangle$	$\langle 0.7, 0.2 \rangle$	$\langle 0.6, 0.3 \rangle$	$\langle 0.3, 0.5 \rangle$

首先求出各个专家决策矩阵的平均值 $\mathbf{R}^* = (r_{ij}^*)_{4 \times 4}$ (见表2).

利用公式②得到 r_{ij}^k 在平均值 r_{ij}^* 上的投影, 即

$$\begin{aligned} \text{Pr } j_{r_{11}^*} r_{11}^1 &= 0.647 & \text{Pr } j_{r_{11}^*} r_{11}^2 &= 0.698 \\ \text{Pr } j_{r_{11}^*} r_{11}^3 &= 0.597 & \text{Pr } j_{r_{11}^*} r_{11}^4 &= 0.640 \end{aligned}$$

进而得到 $r_{ij}^k (k = 1, 2, 3, 4)$ 的权重 $\lambda_{11}^1 = 0.25, \lambda_{11}^2 = 0.27, \lambda_{11}^3 = 0.23, \lambda_{11}^4 = 0.25$. 这些即为各位决策专家的方案 A_1 关于属性 G_1 的权重. 由此可以得到

$$\begin{aligned} r_{11} &= \lambda_{11}^1 r_{11}^1 + \lambda_{11}^2 r_{11}^2 + \lambda_{11}^3 r_{11}^3 + \lambda_{11}^4 r_{11}^4 = \\ &< 0.475, 0.429 > \end{aligned}$$

利用同样的方法就可以得到综合评估矩阵 \mathbf{R} (见表3).

表2 平均决策矩阵 R^*

方案	属性 X_1	属性 X_2	属性 X_3	属性 X_4
A_1	$\langle 0.475, 0.425 \rangle$	$\langle 0.575, 0.325 \rangle$	$\langle 0.475, 0.325 \rangle$	$\langle 0.5, 0.375 \rangle$
A_2	$\langle 0.6, 0.325 \rangle$	$\langle 0.475, 0.325 \rangle$	$\langle 0.55, 0.35 \rangle$	$\langle 0.55, 0.275 \rangle$
A_3	$\langle 0.525, 0.35 \rangle$	$\langle 0.35, 0.46 \rangle$	$\langle 0.55, 0.325 \rangle$	$\langle 0.475, 0.375 \rangle$
A_4	$\langle 0.525, 0.35 \rangle$	$\langle 0.475, 0.375 \rangle$	$\langle 0.475, 0.36 \rangle$	$\langle 0.475, 0.325 \rangle$

表3 综合评估矩阵 R

方案	属性 X_1	属性 X_2	属性 X_3	属性 X_4
A_1	$\langle 0.475, 0.429 \rangle$	$\langle 0.567, 0.34 \rangle$	$\langle 0.483, 0.317 \rangle$	$\langle 0.506, 0.371 \rangle$
A_2	$\langle 0.61, 0.318 \rangle$	$\langle 0.487, 0.321 \rangle$	$\langle 0.571, 0.333 \rangle$	$\langle 0.576, 0.258 \rangle$
A_3	$\langle 0.534, 0.347 \rangle$	$\langle 0.344, 0.586 \rangle$	$\langle 0.578, 0.297 \rangle$	$\langle 0.48, 0.37 \rangle$
A_4	$\langle 0.531, 0.344 \rangle$	$\langle 0.48, 0.363 \rangle$	$\langle 0.478, 0.45 \rangle$	$\langle 0.611, 0.299 \rangle$

这样就把多准则群决策问题转化为多准则决策问题。

首先确定各属性的权重:

$$w_1 = 0.25 \quad w_2 = 0.24 \quad w_3 = 0.26 \quad w_4 = 0.25$$

利用式④得到各方案的加权记分函数:

$$\begin{aligned} W_{J_1}(A_1) &= \omega_1 J_1(\mu_{11}, v_{11}) + \omega_2 J_1(\mu_{12}, v_{12}) + \\ &\quad \omega_3 J_1(\mu_{13}, v_{13}) + \omega_4 J_1(\mu_{14}, v_{14}) = \\ &0.25 * (\mu_{11} + \mu_{11}(1 - \mu_{11} - v_{11})) + \\ &0.24 * (\mu_{12} + \mu_{12}(1 - \mu_{12} - v_{12})) + \\ &0.26 * (\mu_{13} + \mu_{13}(1 - \mu_{13} - v_{13})) + \\ &0.25 * (\mu_{14} + \mu_{14}(1 - \mu_{14} - v_{14})) = 0.572 \end{aligned}$$

用同样的方法可以得到 $W_{J_1}(A_2) = 0.$

632 $W_{J_1}(A_3) = 0.544, W_{J_1}(A_4) = 0.582$, 比较大

小得 $W_{J_1}(A_2) > W_{J_1}(A_4) > W_{J_1}(A_1) > W_{J_1}(A_3)$

故第二投资方案即清洁能源企业为最佳选择。

接下来考虑忽略所有专家权重的情形,即所有专家权重均相同,有

$$\lambda_{ij}^k = 0.25 \quad i, j, k = 1, 2, 3, 4$$

此时的综合决策矩阵 R 即平均决策矩阵 R^* , 首先确定各属性的权重 $w_1 = 0.26, w_2 = 0.24, w_3 = 0.245, w_4 = 0.255$, 然后计算各方案的加权记分函数得:

$$W_{J_1}(A_1) = 0.5807 \quad W_{J_1}(A_2) = 0.572$$

$$W_{J_1}(A_3) = 0.544 \quad W_{J_1}(A_4) = 0.58$$

比较大小得

$$W_{J_1}(A_2) > W_{J_1}(A_4) > W_{J_1}(A_1) > W_{J_1}(A_3)$$

故第一投资方案即软件外包企业为最佳选择。

由此可以看出,在考虑专家权重以后得到了不同的排序结果,这个结果体现了专家在决策经验、知识结构等方面存在差异,因此考虑专家权重的方

案更符合实际,能够更加科学、合理地指导投资决策。

4 结论

本文采用投影法,研究了在专家权重和属性权重完全未知情形下的直觉模糊多准则群决策问题,提出了一种解决方法,该方法首先提出了一个投影模型,利用该模型可以确定各个专家权重,进而把群决策问题转化为决策问题;然后利用加权记分函数确定各属性权重进而得到最优方案.实例对比验证了该方法的有效性和可行性.如何将专家的客观权重和主观权重相结合,得到综合权重,并将其应用于各种决策以提高决策的科学性,将是下一步研究的重点。

参考文献:

- [1] Atanassov K. Intuitionistic fuzzy sets[J]. Fuzzy Sets and Systems, 1986(20):87.
- [2] Bustince H, Burillo P. Vague sets are intuitionistic fuzzy sets[J]. Fuzzy Sets and Systems, 1996, 79(3):403.
- [3] Gau W L, Buehrer D J. Vague sets[J]. IEEE Trans Systems, Man and Cybernetics, 1993, 23(2):610.
- [4] Bass S M, Kwakernakk H. Rating and ranking of multiple aspect alternative using fuzzy sets[J]. Automatica, 1977, 13(1):47.
- [5] 李荣均. 模糊多属性决策理论与应用[M]. 北京:科学出版社, 2002.
- [6] 孙丽, 毛红军, 贾静丽, 等. 一种基于 Vague 集的多属性群决策排序方法及其应用[J]. 阜阳师范学院学报:自然科学版, 2011, 28(2):4.
- [7] Li D F. Multiattribute decision making models and methods using intuitionistic fuzzy sets[J]. Journal of Computer and System Science, 2005, 70(1):73.
- [8] 牛利利. 基于决策者风险偏好的直觉模糊数排序方法[D]. 南宁:广西大学, 2013.
- [9] 孙贵玲, 张荣艳. 直觉模糊环境下基于记分函数和模糊熵的多准则决策方法[J]. 山东轻工业学院学报:自然科学版, 2011, 25(3):71.
- [10] 丁晓阳. 基于直觉模糊集的多属性群决策方法及其应用[D]. 海口:海南师范大学, 2013.
- [11] Xu Z S, Hu H. Projection models for intuitionistic fuzzy multiple attribute decision making[J]. International Journal of Information Technology, 2010(9):267.
- [12] Sun G L. A group decision making method based on projection method and fuzzy entropy under IVIFS environment[J]. British Journal of Mathematics & Computer Science, 2015, 9(1):62.