引用格式:陈茹茹,王雪,吕兴梅,等. 离子液体在生物质转化中的应用与研究进展[J]. 轻工学报,2019,34(3):1 -20.
中图分类号:TQ032;TS102 **文献标识码**:A
DOI:10.3969/j. issn. 2096 -1553. 2019. 03. 001
文章编号:2096 -1553(2019)03 -0001 -20

离子液体在生物质转化中的应用与研究进展

Application and progress of ionic liquid in biomass conversion

陈茹茹[1],王雪[1],吕兴梅[1,2],辛加余[1,2],李益[1],张锁江[1,2]
CHEN Ruru[1], WANG Xue[1], LYU Xingmei[1,2], XIN Jiayu[1,2], LI Yi[1], ZHANG Suojiang[1,2]

1. 中国科学院过程工程研究所 绿色过程与工程重点实验室/离子液体清洁过程北京市重点实验室,北京 100190;
2. 中国科学院大学 化工学院,北京 100049
1. *Key Laboratory of Green Process and Engineering, Institute of Process Engineering/Beijing Key Laboratory of Ionic Liquids Clean Procss, Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100190, *China*;
2. *College of Chemistry and Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100049, *China*

关键词:
离子液体;生物质;木质纤维素;葡萄糖;半纤维素;可再生资源

Key words:
ionic liquid; biomass; lignocellulose; glucose; hemicellulose; renewable resource

摘要:综述了离子液体在纤维素及其衍生物、半纤维素及其衍生物和木质素及其模型化合物降解转化中的主要作用等方面的研究成果与最新进展. 认为离子液体是生物质转化过程中常用的溶剂和催化剂. 针对不同类型的生物质,离子液体/无机酸或离子液体/金属氯化物(Lewis 酸)是目前研究生物质转化催化剂的主流体系. 鉴于目前离子液体体系在生物质催化转化应用中存在成本较高、回收困难等问题,提出了未来的研究方向,主要包括:一是合成性能更好的新的离子液体来催化生物质转化;二是开发新的复合催化体系,有针对性地在离子液体中添加一种甚至多种有助生物质溶解或催化转化的添加剂或催化剂;三是开发成本低廉、性能优越、易于回收的离子液体催化体系.

收稿日期:2018 -11 -19;**修回日期**:2019 -06 -20
基金项目:国家自然科学基金资助项目(21878314,21878292);国家重点研发计划资助项目(2018YFB1501600);中国科学院洁净能源先导科技专项资助项目(XDA21030500)

作者简介:陈茹茹(1993—),女,山西省晋城市人,中国科学院过程工程研究所硕士研究生,主要研究方向为生物质、离子液体.

通信作者:张锁江(1964—),男,河南省林州市人,中国科学院院士,中国科学院过程工程研究所研究员,主要研究方向为离子液体、绿色过程、系统集成等.

Abstract: The research results and recent developments of ionic liquids in the main role of the degradation and transformation in cellulose and its derivatives, hemicellulose and its derivatives, lignin and its model compounds were reviewed. Ionic liquids were considered to be solvents and catalysts commonly used in biomass conversion processes. For different types of biomass, ionic liquid/inorganic acid or ionic liquid/metal chloride (Lewis acid) was the mainstream system for postgraduate material conversion catalysts. The problems of the current ionic liquid system in the catalytic conversion of biomass were analyzed. The current ionic liquid system had the problems of high cost and difficult recovery in the application of biomass catalytic conversion. It proposed research directions for further research in the future. The main ones were: one was a new ionic liquid with better synthesis performance to catalyze the conversion of biomass; the second was to develop a new composite catalytic system, specifically a converted additive or catalyst was added into one or more kinds of biomass to dissolve or catalyze the ionic liquid; the third was to develop an ionic liquid catalytic system with low cost, superior performance and easy recovery.

0　引言

目前,大量化学品和燃料主要来自不可再生的化石能源,如煤、石油、天然气等,随着化学品和燃料的不断消耗,这些化石能源的储量不断减少,与此同时,人类对其需求却与日俱增. 生物质,作为自然界唯一可再生有机碳源[1-2],可以用来合成一系列高附加值的化学品和燃料[3-5]. 生物质来源广泛,成本低廉,且种类多样,其中最具代表性的是木质纤维素生物质,主要包含纤维素、半纤维素、木质素等,3 种主要成分的应用见图 1[6].

木质纤维素生物质向化学品和燃料的转化过程主要包括生物质的预处理及催化转化两个阶段、两大步骤. 采用传统生产工艺时,在水或其他有机溶剂中,无论采用 H_2SO_4 等无机强酸还是 NaOH 强碱作为催化剂,都具有设备成本高、污染严重、反应条件苛刻等缺点. 离子液体作为一种新型绿色溶剂,蒸汽压低,不易挥发,稳定性强,且具有溶解能力较强和酸性可调节等优点,广泛应用于生物质催化转化方面[7-13]. 基于此,本文拟对离子液体在纤维素及其衍生物、半纤维素及其衍生物和木质素催化转化中的作用等进行综述,以期为推动生物质催化转化为化学品和燃料的工业化应用提供理论基础.

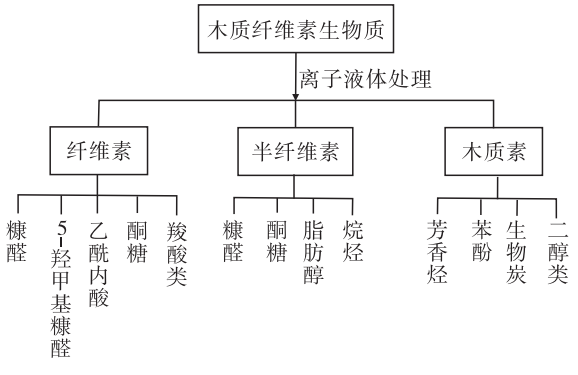


图 1　木质纤维素生物质 3 种主要成分的应用[6]

Fig. 1　Applications of the three major components from lignocellulosic biomass[6]

1　离子液体在生物质原料预处理中的应用

由于木质纤维素生物质中的纤维素、半纤维素、木质素较难分离,生物质的利用率低下,因此,预处理是木质纤维素生物质转化的重要一步. 鉴于木质素在纤维素和半纤维素周围易形成保护性的网状结构,使得纤维素不能充分溶解,因此很多预处理研究集中在去除木质素,让更多的纤维素裸露出来,降低结晶度,提高纤维素的利用率[14-19]. 传统生物质预处理的方式主要包括物理预处理法[20-22]、化学预处理

法[23-25]、物理化学预处理法[26-28]. 其中物理预处理的主要方法是研磨法、挤出法、微波辐射法;化学预处理主要使用酸、碱、有机溶剂,经过碱处理,大部分半纤维素和木质素可被溶解;在酸处理中,纤维素和半纤维素常常被水解为糖和其他化学品[23]. 物理化学预处理法包括蒸汽爆破法、氨水爆破法、水热法等.

针对传统方法预处理生物质存在溶剂易挥发、回收难、设备易腐蚀等问题,新型绿色溶剂离子液体被引入生物质的预处理及催化转化中. 离子液体具有可调节的酸性,其对生物质的预处理属于化学预处理. 近年来,离子液体用于催化生物质材料水解的主要研究成果见表 1. 早在 1934 年,C. Graenacher 等[29]就发现了在含氮碱条件下,纤维素可溶解于熔融 N-乙基吡啶氯盐. 然而这个发现并没有引起足够的重视. 直到 2002 年,R. P. Swatloski 等[30]报道[Bmim]Cl 对纤维素的高溶解性,引起了业界广泛关注,许多研究者用不同的离子液体处理生物质. 例如,W. Y. Li 等[17]发现,[Emim]OAc 可以在高温下快速溶解甘蔗渣中的木质素,从而实现木质素与纤维素分离;Q. P. Liu 等[31]合成了一系列离子液体,可选择性地从生物质中高效提取木质素;S. Q. Yang 等[16]使用廉价的多羟基质子型离子液体从玉米秸秆中提取纤维素. 在生物质预处理应用中,[C_2mim]型离子液体对生物质,尤其是木质素的溶解能力更强[14,17-19,32-33]. 除单一离子液体体系外,离子液体复合体系也被用于生物质的预处理,如离子液体的水溶液体系[34-35]、"离子液体 + 酸"体系[15,36]、"离子液体 + 固体酸"体系[37]等. 开发新的催化体系往往优化了反应条件,使反应在较温和的条件下进行;2017 年,J. M. Yang 等[15]用[Bmim]Cl-AS 溶剂体系从玉米秸秆中高效提取纤维素,纤维素收率高达 74%,且再生纤维素纯度显著提升.

表 1 离子液体催化生物质材料水解的部分研究成果

Table 1 Partial research results of ionic liquids catalyzed hydrolysis of biomass materials

文献	离子液体体系	生物质	反应条件	实验结果
[17]	[Emim]OAc	甘蔗渣,南部黄松	175~195 ℃, 5~15 min	木质素残留量仅为 6%(富含纤维素原料甘蔗渣)和 16.1%(富含纤维素原料松树)
[14]		黑小麦,小麦秸秆,亚麻粗纤维	150 ℃, 90 min	在黑小麦中可获得 52.7% 酸不溶性木质素
[32]		MCC,玉米秸秆,柳枝稷草	130~140 ℃, 3 h	葡萄糖收率 74.7%
[19]		南部黄松,红橡木	110 ℃,16 h	再生材料中木质素含量分别降低 26.1%(黄松)和 34.9%(橡木)
[33]		玉米秸秆	125 ℃,1 h	纤维素结晶率显著降低(达 52%),木质素提取率 44%
[34]	[Emim]OAc + H_2O	黑小麦	150 ℃, 90 min	糖的收率达 81.0%
[31]	Cholinium alkanoates	软木生物高聚物	90 ℃, 24 h	每 g 离子液体木质素溶解度达 140~220 mg
[38]	Switchable Ionic Liquid (SIL)	本土云杉	55 ℃, 5 d	半纤维素含量降低 38%
[35]	[C_4C_1im]X + H_2O	芒草竹,松树,柳树	120 ℃, 22 h	90% 葡萄糖,25% 半纤维素
[15]	[Bmim]Cl-AS	玉米秸秆	100 ℃, 1 h	再生纤维素含量达 99.16%
[16]	[BHEM]-mesy	玉米秸秆	140 ℃, 6 h	纤维素收率为 90%
[18]	[C_2mim]XS	甘蔗渣	170~190 ℃, 30~120 min	木质素提取率为 93%

综上所述,离子液体预处理生物质主要通过选择性地溶解其中的纤维素、半纤维素或木质素,进而实现纤维素或木质素的分离再生.

2　离子液体在纤维素及其衍生物转化中的作用

纤维素是一种由 D－葡萄糖为基本结构单元、单元之间由 β－1,4－糖苷键相连而成的多糖,在木质纤维素中含量最高. 以纤维素为原料可以生产多种高附加值的化学品和燃料,如醇[39]、酸[22,40]、5－羟甲基糠醛[41]等,而纤维素水解是其中必不可少的一步. 由于离子液体具有极强的溶解能力和可调节的酸性,越来越多的业内人士将离子液体应用于纤维素水解. 本节将阐述离子液体在纤维素及其衍生物转化中的作用方面的研究进展.

2.1　离子液体催化纤维素水解

基于前人的成果,在离子液体催化生物质转化领域,很多复合催化体系被开发用于提高产物收率和优化反应条件,最常见的复合催化体系为“酸＋离子液体”. 常用的酸主要包括 HCl,H_2SO_4,HNO_3,H_3PO_4 等无机酸,金属氯化物等 Lewis 酸,固体酸三大类. C. Z. Li 等[42]开发了以[C_4mim]Cl 为溶剂、无机酸为催化剂的二元复合催化体系“H_2SO_4＋[Bmim]Cl”,获得高达 73% 的还原糖收率. S. Behera 等[28,43]在该体系中加入水,形成“酸＋水＋离子液体”体系, HCl 的催化效果高于 H_2SO_4;水在该体系中提高葡萄糖产率的原因基于“勒夏特列原理”:抑制了葡萄糖水解生成 5－羟甲基糠醛,同时也阻止了它的聚合. 然而,这并不是首次尝试应用离子液体水溶液体系促进纤维素生成还原糖. 早在 2010 年,Y. L. Zhang 等[27,44]采用“酸＋水＋离子液体”体系,获得了 89% 的葡萄糖收率;且研究发现, 只有离子液体的阴离子为 Cl^- 时,才能得到不错的葡萄糖收率,否则纤维素几乎不转化. 与[Bmim]Cl 相比,[Amim]Cl 溶解纤维素的能力更强[22－23],而水解能力却不如[Bmim]Cl. J. Zhu 等[24]在“$CaFe_2O_4$＋[Amim]Cl”体系中催化纤维素水解,在 150 ℃ 的条件下,葡萄糖收率最高达 49.8%;显然,与[Bmim]Cl 和[Emim]Cl 相比,[Amim]Cl 水解纤维素的反应条件更苛刻且收率也低.

为了研究和提高离子液体水解转化纤维素的能力,科研人员采用“Lewis 酸＋离子液体”来催化纤维素水解. 例如:Y. Su 等[45]构建了“$CuCl_2$＋另一种氯化物＋[Emim]Cl”双金属离子液体催化体系. 在相同的反应条件下,其催化活性优于 H_2SO_4,且单一金属的催化活性无法与双金属媲美. 机理研究表明,双金属在催化纤维素水解的过程中具有协同作用. A. Kamimura 等[46]构建了“LiCl＋HCl＋[TMPA]NTf_2”催化体系(见图 2),其中,[TMPA]NTf_2 是一种疏水性离子液体,如不同时添加 LiCl 和 HCl,或将 LiCl 换成其他氯化盐,纤维素则完全不水解. 而在新型催化体系中,离子液体在其中的主要作

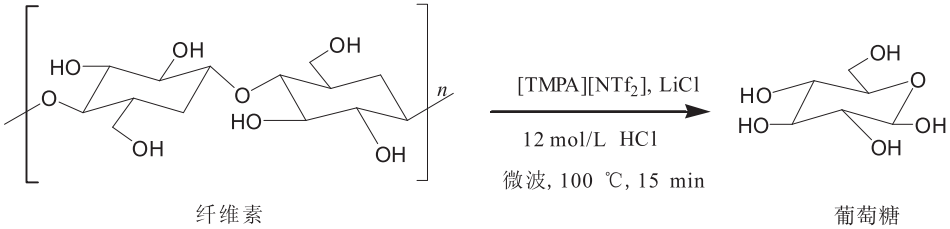


图 2　疏水性离子液体“LiCl＋HCl＋[TMPA]NTf_2”催化体系催化纤维素生成葡萄糖的反应过程[46]

Fig. 2　Reaction process of glucose from celluose by hydrophobic ionic liquid catalytic system “LiCl＋HCl＋[TMPA]NTf_2”[46]

用是水解还是催化,或是两者兼有,一直以来都是研究者关注的焦点[47-51],但认识并未统一. A. S. Amarasekara 等[52]在无外加酸的前提下,利用 Brønsted 酸型离子液体[PrTSmim]Cl,在温和条件下催化纤维素,后发现,无论有水或无水,均得到62%的最大还原糖收率. 之后,团队以该离子液体为基础,建立了"氯化锌 + 水 + [PrTSmim]Cl"的催化体系[53],在 37 ℃,1 × 105 Pa 的温和条件下,还原糖收率达 78%. 在该体系中,离子液体在发挥水解作用的同时,也兼具催化功能,K. Zhuo 等[54]也得出相似的结论.

除上述均相催化体系外,非均相体系也被广泛应用于纤维素水解[55-61]. R. Rinaldi 等[59]使用便宜又稳定的磺化苯乙烯 - 二乙烯基苯树脂为催化剂,在[Bmim]Cl 中水解纤维素,得到纤维素低聚物,随着反应时间的延长,低聚物被进一步水解为还原糖. H. Cai 等[60]采用"分子筛 + [Bmim]Cl"催化体系来催化纤维素水解,根据孔径大小,催化活性依次为 HY > Hβ > HZSM - 5 > SAPO - 34. 值得注意的是,由于纤维素不溶于水,"HY + H_2O"体系对纤维素水解几乎无催化作用. 从元素分析和红外表征发现,HY 分子筛与[Bmim]Cl 发生离子交换释放出的 H^+ 是催化水解纤维素的关键. X. H. Qian 等[61]合成了一种新的聚苯乙烯磺酸型催化剂,它的特别之处在于毗邻一条聚乙烯基咪唑链,这条离子液体链具有固定纤维素的功能,同时可以提高固体酸侧链的催化活性. 近期,S. Suzuki 等[58]以水为媒介,添加不同结构的 Brønsted 酸型离子液体,在微波辅助条件下催化纤维素水解. 葡萄糖收率最高为 36%,咪唑阳离子碳链越长,疏水性能增强,有利于葡萄糖生成. 以上各研究反应条件及结果均列于表 2.

2.2 离子液体溶解纤维素及纺丝过程

以离子液体为溶液,除纤维素的溶解外,再生纤维素的纺丝过程也被广泛研究. 在 G. S. Jiang 等[62]的研究中,以[Bmim]Cl 为溶剂,探

表 2 离子液体催化纤维素水解的部分研究成果

Table 2 Partial research results of hydrolysis of cellulose in ionic liquids

文献	离子液体体系	反应温度/℃	反应时间	实验结果
[55]	H_2SO_4 + [Bmim]Cl	100	25 min	葡萄糖收率 32%(总收率 73%)
[44]	HCl + H_2O + [Emim]Cl	105	12 h	葡萄糖收率 90%
[43]	HCl + H_2O + [Emim]Cl	105	60 min	纤维二糖和葡萄糖选择性达 99.6%
[56]	$CaFe_2O_4$ + [Amim]Cl	150	24 h	水解率 49.8% 葡萄糖选择性 74.1%
[45]	$CuCl_2$ + $PdCl_2$ + [Emim]Cl	80 ~ 120	0.5 ~ 1 h	纤维二糖和葡萄糖收率超过 60%
[46]	HCl + LiCl + [TMPA][NTf_2]	100	15 min	葡萄糖收率 51%
[52]	[C_3SO_3Hmim] Cl	70	1.5 h	葡萄糖收率 14% 糖的总收率 60%
[54]	2-phenyl-2-imidazoline + [Bmim]Cl	100	60 min	糖的收率 85.1%
[57]	[C_4SO_3 Hmim]HSO_4 + [Bmim]Cl	80 ~ 120	1 h	糖的收率 85%
[58]	SO_3H-functionalised BAILs	160	15 min	葡萄糖收率 36%
[53]	$ZnCl_2$ · 1.74H_2O-1-(1-propylsulfonic)-3-[Mim]Cl	37	4 d	葡萄糖收率 19% 糖的总收率 78%
[59]	Solid acids + [Bmim]Cl	100	5 h	纤维素含量由 90% 降到 48%
[60]	Solid acids + H_2O + [Bmim]Cl	130	0.5 ~ 5 h	葡萄糖收率 50%
[61]	Dual PSSA and PIL polymeric solid acid + [Emim]Cl	130	5 h	糖的收率 97%

究了纺丝速度对再生纤维素的韧性、结晶度等的影响. 结果表明,随着纺丝速度的提高,再生纤维素的韧性增加,延伸率降低,结晶度有所改善. L. J. K. Hauru 等[63]研究了纤维素在[DBNH]OAc 离子液体中的溶解及干喷湿纺过程,探究了挤出速度、拉伸比、喷丝头长径比对纺丝的机械性能的影响,并得到最佳纺丝工艺参数:纤维素质量分数为 13%,纺丝流量为 0.02 ~ 0.04 mL/min,拉伸比为 7.5 ~ 12.5,在 15 ℃下更有利于纺丝.

2.3　离子液体催化纤维素和葡萄糖转化为5 - 羟甲基糠醛

5 - 羟甲基糠醛(5 - HMF/ HMF)是一种应用非常广泛的平台分子,由生物质及其衍生物水解制得. 通过加氢、酯化、氧化脱氢等反应可以将其转化生成多种高附加值的化学品和燃料[64-67](如图 3 所示). 因此利用离子液体催化纤维素和葡萄糖转化为 5 - HMF 的过程受到业界广泛关注.

葡萄糖生成 HMF 的关键是葡萄糖异构化为果糖[68-69],用于催化生物质转化为 HMF 的酸多为 Lewis 酸,而 Lewis 酸对葡萄糖异构或中间体的形成具有重要作用,这步反应的主流催化体系为"Lewis 酸 + 离子液体". 例如:H. Zhao 等[68]用不同的"金属氯化物 + 离子液体"体系催化葡萄糖脱水生成 HMF,由"$CrCl_2$ + [Emim]Cl"组成的体系催化活性最好. ^{1}H NMR 分析显示,[Emim]Cl 和 $CrCl_2$ 产生的 $CrCl_3^-$ 与葡萄糖的羟基形成氢键导向了葡萄糖到果糖的异构,进而容易生成 HMF,其反应机理和机制如图 4 所示.

G. Yong 等[69]以氮杂环卡宾 NHC 作为配体来修饰 $CrCl_2$ 或 $CrCl_3$ 在[Bmim]Cl 中催化葡萄糖转化为 HMF,由于配体 NHC 的保护作用,避免了 Cr 中心与[Bmim]Cl 在空间上形成拥挤的金属中心;与 H. Zhao 等[68]研究结果不同的是,该体系中 $CrCl_3$ 显示出了与 $CrCl_2$ 相似的催化活性:在"6NHC + $CrCl_2$"与"6NHC/$CrCl_3$"的体系中,HMF 的最大收率均为 96%. X. Yuan 等[48]在微波辅助的条件下,以"$CrCl_3$ + [C_4mim]Cl"

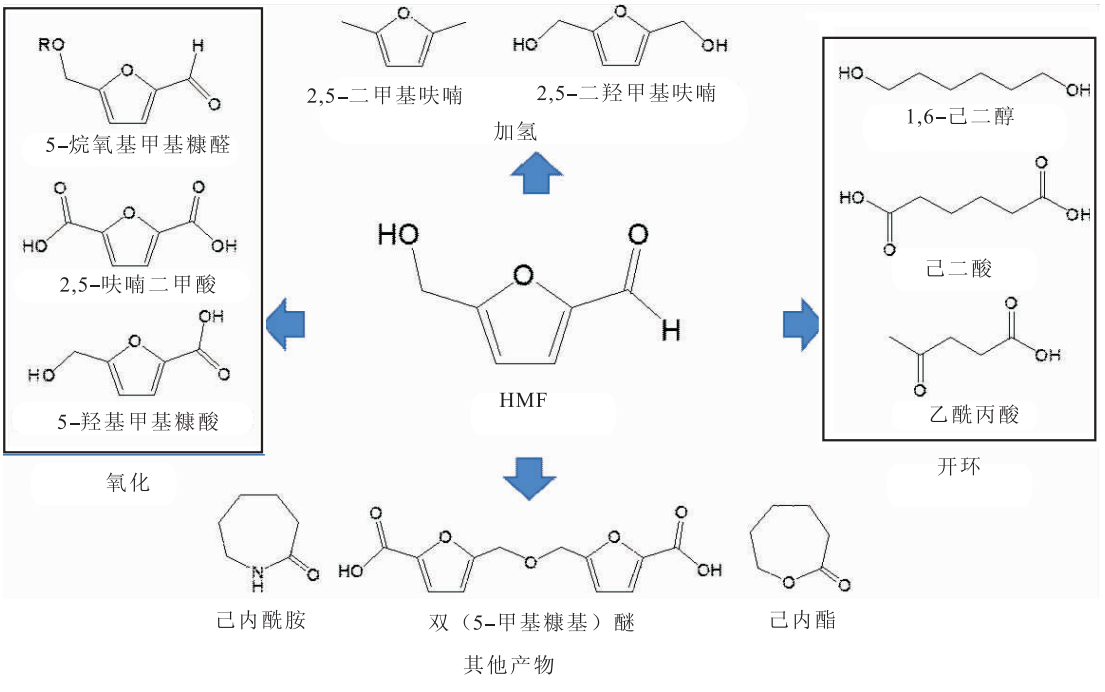


图 3　由 HMF 转化而成的重要化学品和燃料[65]

Fig. 3　Important chemicals and biofuels derived from HMF[65]

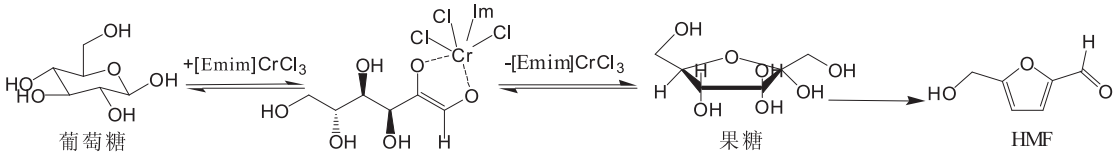


图 4 [Emim]Cl/$CrCl_2$ 催化葡萄糖生成 HMF 的机理和机制[70]

Fig. 4 Mechanism of production of HMF from glucose by [Emim]Cl/$CrCl_2$[70]

为催化剂催化水解纤维素和葡萄糖,若催化体系中的任一组分被替换均会导致 HMF 收率显著降低. 2009 年,S. Q. Hu 等[70]使用便宜且低毒的 Lewis 酸 $SnCl_4$ 催化水解葡萄糖. ^1H NMR 分析表明,Sn 原子所形成的五元环螯合物与葡萄糖上相邻的两个氢键上氧原子的相互作用,促进了烯醇中间体的形成.

T. Stahlberg 等[71]用镧系元素在离子液体中催化葡萄糖生成 HMF,其中 $YbCl_3$ 和 $Yb(OTf)_3$ 的催化活性最好,且在[Bmim]Cl 中的催化活性优于[Emim]Cl. 次年,该团队又开发了无金属催化体系[72],在离子液体中以硼酸作为催化助剂,使葡萄糖转化为 HMF. L. Hu 等[73]将铬盐和硼酸相结合,置于不同的离子液体体系中催化葡萄糖生成 HMF,在[Bmim]Cl 中 HMF 收率最高. 同时,D. Liu 等[74]在[Emim]Cl 体系中添加不同的路易斯酸烷基铝和醇盐,研究其对葡萄糖脱水生成 HMF 的影响,发现,在"$AlEt_3$ + [Emim]Cl"体系中 HMF 收率高达 51%. 随后,J. He 等[75]又以零价态的铬纳米粒子(Cr^0 - NPs)为基础,研究了其在离子液体体系中催化葡萄糖生成 HMF 的性能. 作为强 Lewis 酸,Cr^0 - NPs 的催化机理与 $CrCl_x$ 相似,相同条件下,Cr^0 - NPs 体系的催化活性优于 $CrCl_2$ 体系. X. Zhou 等[76]在微波辅助条件下,考察了"$ScCl_3$ + [Bmim]Cl"体系对快速(< 10 min)催化转化不同种类的糖合成 HMF 的性能,HMF 最大收率达到 94.7%. 除离子液体复合催化体系外,单一离子液体也可催化生物质转化. 例如 L. Zhou 等[77]探索并开发了双功能离子液体 $Cr([PSmim]HSO_4)_3$ 催化微晶纤维素转化为 HMF,最大收率达 53%,并且该催化体系的循环使用结果表明,HMF 平均收率稳定. 2015 年, S. Suzuki 等[58]首次实现室温下将果糖转化为 HMF,机理研究表明,[HNMP][CH_3SO_3]促进中间体的生成,Cl^- 与氢键的形成密切相关. 近年来,由于均相催化剂分离困难,非均相催化剂催化纤维素合成 HMF 的研究成为重点. Y. Xuan 等[78]开发了[PSmim]HSO_4 - H_2O/THF 两相体系,并以 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 作为共催化剂,催化微晶纤维素转化为 HMF. L. Hu 等[79]采用"分子筛 + [Bmim]Cl"非均相催化体系,不同分子筛催化活性排序为 Hβ > HZSM - 5 > H - mordenite > HY.

2.4 离子液体催化纤维素和葡萄糖转化为乙酰丙酸

乙酰丙酸 LV(levulinic acid),又名左旋糖酸或果糖酸,其独特的结构(一个羰基,一个羧基和 α 氢)决定其可进行卤化、酯化、加氢、氧化脱氢、缩合、成盐等化学反应. 乙酰丙酸作为一种平台分子,可以进一步转化为 γ - 戊内酯(GVL)、丁烯、5 - 壬酮、2 - 甲基 - 四氢呋喃(MTHF)等[80-81](如图 5 所示). 将纤维素转化为乙酰丙酸需要酸催化,通常包含 3 个步骤(如图 6 所示):1)纤维素水解生成葡萄糖;2)葡萄糖转化为 HMF;3)HMF 脱水变成乙酰丙酸.

由生物质及其衍生物生成乙酰丙酸需要酸催化,传统催化方法为稀酸催化. 有研究表明,离子液体体系中阴离子的种类对催化转化纤维素合成乙酰丙酸有着至关重要的作用. 例如:离

子液体的阳离子为[C_3SO_3Hmim]或磺酸基取代的咪唑阳离子时,它的催化活性取决于阴离子的种类,而当阴离子为 HSO_4^- 时,离子液体的催化活性最好[84-85]. 同年,Y. Shen 等[82]以[BSmim]阳离子基离子液体为基础,考察阴离子对催化纤维素生成乙酰丙酸性能的影响,发现:催化活性最高的配位阴离子为 $CF_3SO_3^-$. N. A. S. Ramli 等[83]考察了[Bmim]$FeCl_4$,[Smim]Cl,[Smim]$FeCl_4$ 对催化葡萄糖转化为乙酰丙酸性能的影响,其中[Smim]$FeCl_4$ 的催化活性最高. 机理研究表明,[Smim]$FeCl_4$ 的加入有效地降低了反应的活化能,从而促进了葡萄糖的转化. Z. Sun 等[84]以杂多酸离子液体[$C_4H_6N_2(CH_2)_3SO_3H$]$_3$ – $nH_3PW_{12}O_{40}$催化纤

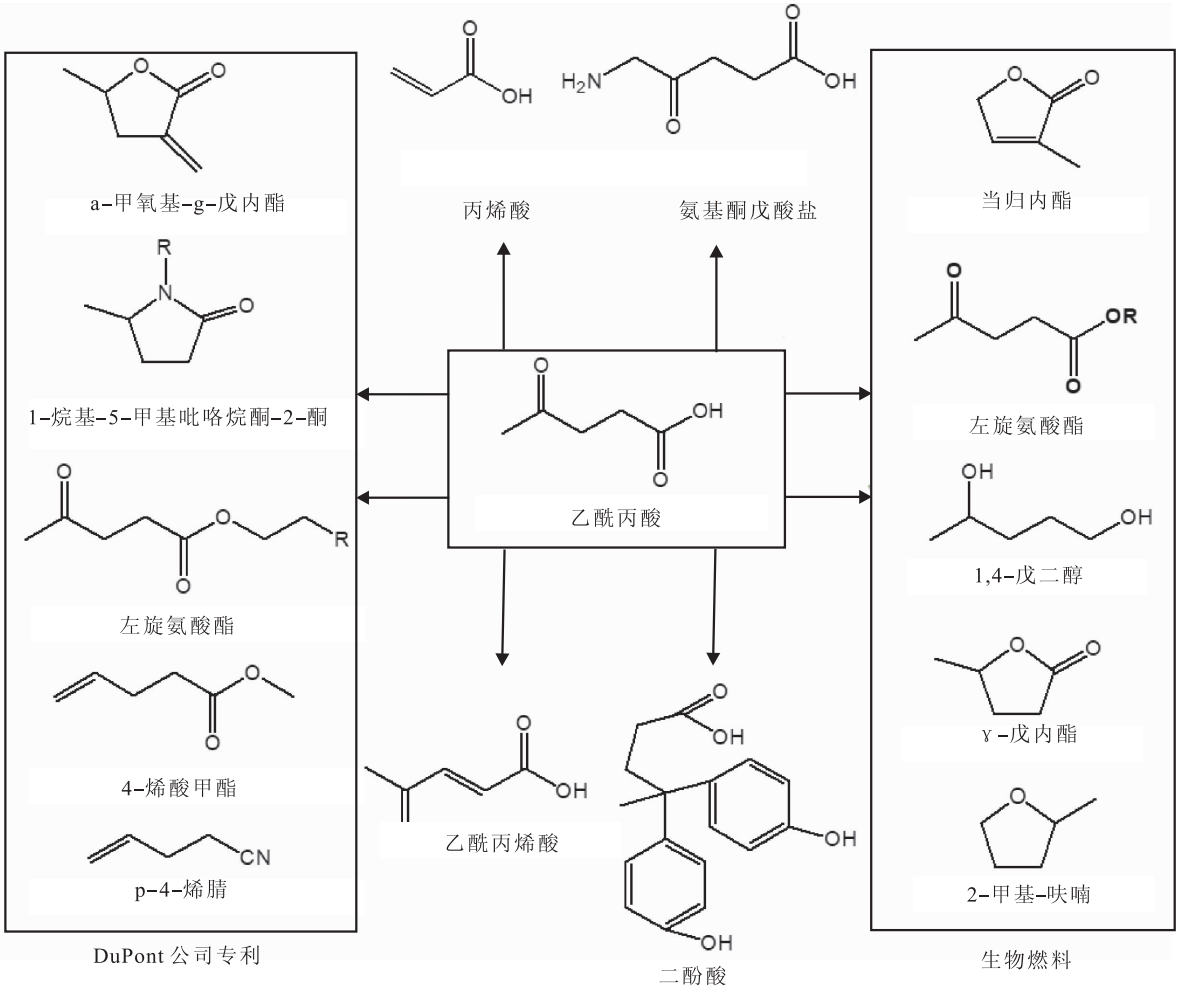


图 5　由乙酰丙酸转化成重要的化学品和燃料[80]

Fig. 5　Important chemicals and biofuels from the conversion of LA[80]

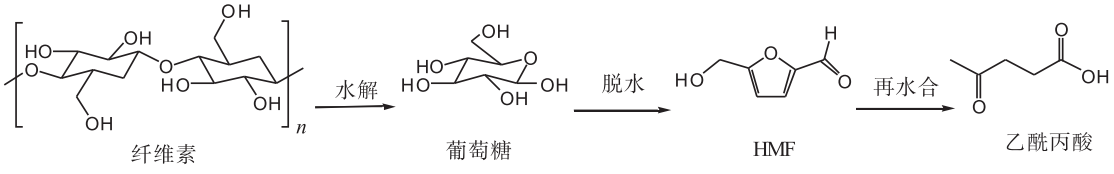


图 6　纤维素转化为乙酰丙酸的步骤

Fig. 6　Steps of levulinic acid from cellulose

维素直接转化为乙酰丙酸,在“水 + 甲基异丁酮”双相体系中,乙酰丙酸收率最高达 63.1%.

综上所述,纤维素及其衍生物转化为高附加值的化学品需要酸催化,在离子液体体系中,“酸 + 离子液体”二元复合体系为应用最广泛的催化体系. Brønsted 酸、Lewis 酸或固体酸均能有效催化纤维素水解,但均相体系的催化效果均好于非均相体系. 此外,“水/金属氯化物 + 酸 + 离子液体”等三元复合体系也被开发,以优化反应条件或提高产物的选择性和收率. 而在纤维素水解中,离子液体可同时作为溶剂和催化剂. 目前研究存在的主要问题是,离子液体作为催化剂和溶剂其选择性仍然相对较差,故开发多功能的离子液体,对同时实现纤维素及其衍生物转化具有重大意义.

3 离子液体在半纤维素及其衍生物转化中的作用

不同于纤维素,半纤维素由不同种类的杂多糖(木糖、阿拉伯糖、半乳糖、葡萄糖等)聚合而成,通常木糖是其中含量最丰富的单体. 半纤维素的聚合度远低于纤维素,因此其分子量更低;此外,由于半纤维素的单体是随机聚合的,且存在侧链,所以半纤维素主要是非晶态的. 与纤维素相似的是,半纤维素也能通过一系列催化转化生成高附加值的化学品和燃料[85-86],然而,目前对半纤维素转化成化学品和燃料的研究较少. 本节将对离子液体催化半纤维素及其衍生物转化为高附加值产品的研究进展进行阐述.

3.1 离子液体催化半纤维素水解为单糖

与纤维素相似,半纤维素水解是半纤维素转化不可或缺的一步. K. R. Enslow 等[87]研究了在 H_2SO_4 + [Emim]Cl 体系中木聚糖的水解,当温度为 80 ℃时,木糖收率高达 90%. 机理研究表明,在离子液体中半纤维素水解的初始速率大于纤维素;木聚糖和木糖降解的活化能低于纤维素和葡萄糖. 2015 年,B. M. Matsagar 等[88]考察了 Brønsted 酸性离子液体种类对催化硬木半纤维素水解的影响,结果表明:$[C_3SO_3Hmim][HSO_4]$ 的催化活性最佳,且离子液体的催化活性优于 H_2SO_4 和分子筛. 机理研究表明,烷基咪唑基团与硫酸氢根离子同时与半纤维素上氢氧根离子产生离子偶极作用,从而促进半纤维素的催化转化.

3.2 离子液体催化半纤维素和木糖转化为糠醛

糠醛作为平台分子,是一种重要的工业化学品,可以转化成不同的化学品(见图 7),例如 2 - 甲基呋喃、2 - 甲基四氢呋喃等,还可以通过加氢和酸碱催化反应精炼成燃料[89],它主要来自于木质纤维素中木聚糖的水解和脱水反应.

由半纤维素或木糖转化为糠醛离不开酸的催化,“酸 + 离子液体”复合催化体系仍为主流催化体系. 2009 年,C. Sievers 等[90]尝试在 [Bmim]Cl 体系中用 H_2SO_4 催化木糖转化为糠醛,当温度为 120 ℃时,由于固体降解物的生成,糠醛最高收率仅为 13%. Z. Zhang 等[91]考察了 $[Bmim]PF_6$ 体系中助剂 $MnCl_2$ 对 PEG - OSO_3H(聚乙二醇 - 磺酸)催化木糖转化为糠醛的影响,发现:$MnCl_2$ 的加入促进了木糖异构为木酮糖,同时在 PEG - OSO_3H 的催化作用下,对木糖降解为糠醛有促进作用,糠醛的收率可达 73%. L. Zhang 等[92]在微波辅助条件下,研究了在离子液体 [Bmim]Cl 体系中,不同种类的无机酸及金属氯化物对催化木聚糖转化为糠醛性能的影响,发现:加入 $AlCl_3$ 后催化活性最高,糠醛收率最高达 84.8%. 机理研究表明,$AlCl_3$ 与 [Bmim]Cl 形成 $[AlCl_n]^{(n-3)-}$ 复合物,与糖苷键的氧原子结合进而削弱糖苷键,促进木聚糖水解为木糖,木糖异构为烯醇式结构,最终降解为糠醛. 类似的研究中,在三价金属氯盐存在的条件下,木聚糖和木糖在可再生的氯化

胆碱和草酸所组成的低共熔溶剂中转化成糠醛[93](见图 8);所考察的三价金属氯化物中,$AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 催化活性最佳. 机理研究表明,不同金属氯化物的催化活性差异与金属离子的电离势有关;在该催化体系中,氯化胆碱/草酸同时作为催化媒介及 Brønsted 酸为催化剂,金属氯化物促进了木糖的烯醇化反应.

此外,在离子液体体系中,固体酸的引入既能促进木糖转化为呋喃类衍生物等精细化学品,如糠醛;又便于产物分离. L. Zhang 等[94]在[Bmim]Cl 体系中,考察了固体酸 $H_3PW_{12}O_{40}$,Amberlyst – 15 和 NKC – 9 在木糖、木聚糖生成糠醛过程中的催化性能,发现 $H_3PW_{12}O_{40}$ 的催化活性最高. 可喜的是,绿色无污染的生物质衍生物同样也能在离子液体体系中起催化剂的作用. C. Wu 等[95]在[Bmim]Cl 体系中,考察了生

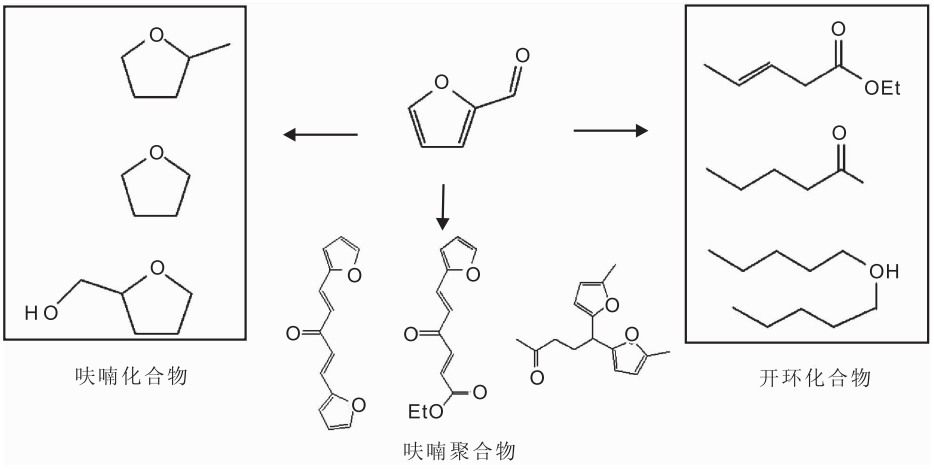


图 7　平台化合物糠醛制生物燃料[89]

Fig. 7　Biofuels derived from Furfural platform chemicals[89]

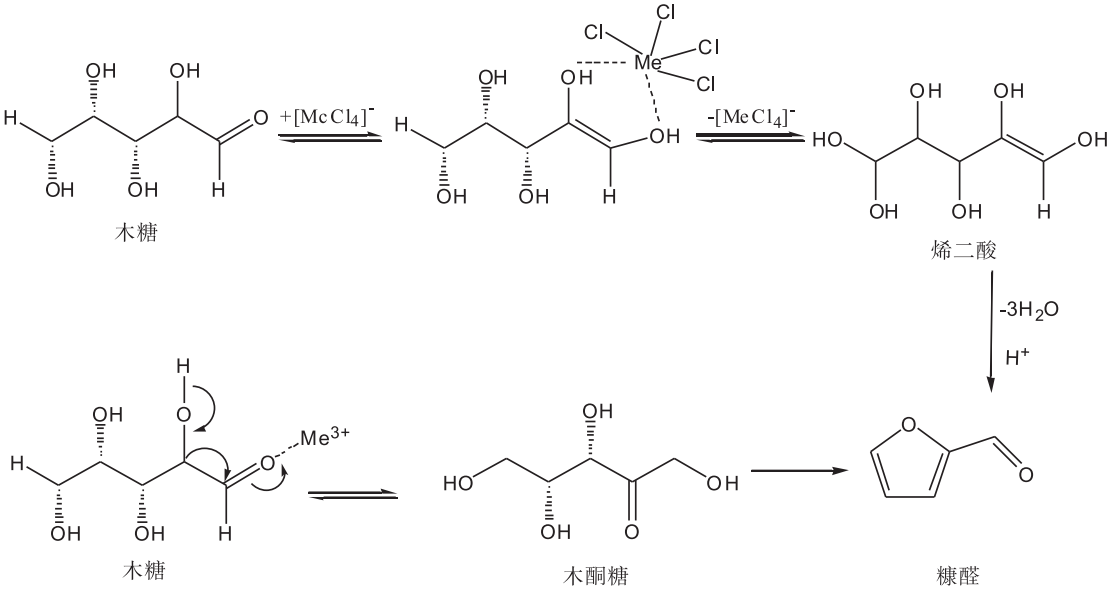


图 8　由金属氯化物和氯化胆碱酸催化木糖生成糠醛机理的推测[93]

Fig. 8　Guesses of putative mechanism for the conversion of xylose into furfural catalyzed by both metal chloride and ChCl-oxalic acid[93]

物质衍生物 - 木质素磺酸 LS 对木糖转化为糠醛的影响,发现在 100 ℃条件下,反应 1.5 h,糠醛的收率为 21%. 相对于无机酸催化剂,生物质衍生物催化木糖的性能较低,但从原料、溶剂到催化剂的无害化使用预示着由木糖到糠醛实现全程绿色转化的可能性.

相比于上述体系,单一离子液体体系更具优势. S. Peleteiro 等[96]以酸性离子液体[Bmim]HSO_4 作为催化剂和溶剂来催化木糖转化为糠醛,木糖转化率达到 95%,糠醛收率达到 36.7%,在体系中添加萃取剂甲苯、二氧环己烷或甲基异丁酮,糠醛收率大幅度增加. 此外,Brønsted 酸性离子液体[C_3SO_3Hmim]HSO_4 也可以被用来催化生物质原料"一锅法"转化为糠醛. 在水/甲苯双溶剂体系中,催化甘蔗转化为五碳糖,收率为 88%;转化为糠醛,收率高达 73%[97].

综上所述,半纤维素及其衍生物转化为高会加值产品离不开酸的催化作用,而 Lewis 酸能促进木糖的异构,进而促进其脱水生成糠醛. 因此,运用 Lewis 酸来催化半纤维素及其衍生物转化更为有利.

4 离子液体在木质素及其模型化合物转化中的作用

木质素,作为自然界唯一可再生且储量丰富的芳香族资源,是化学品和燃料产品的重要来源之一[3,98]. 然而,由于木质素化学结构的复杂性(高度复杂交联的无定型三维树脂),许多研究者采用降解木质素模型化合物的方法来探究其反应机理和最佳反应条件. 木质素基本结构的单元主要包括芥子醇、松柏醇、对香豆醇,这 3 种单体的结构见图 9. 这 3 种单体都有苯丙单元,区别在于甲氧基的数量不同. 单体之间以醚键或碳碳键连接,在木质素中,β - O - 4 键是主要的连接形式,占比 45% 到 60%. 因此,对木质素降解的研究主要集中在 β - O - 4 键的断裂方面. 本节将针对木质素及其模型化合物不同的转化降解过程,阐述离子液体在其转化中的作用方面的研究进展.

4.1 离子液体催化木质素及其模型化合物降解

木质素及其模型化合物的降解离不开离子液体和酸的催化. J. B. Binder 等[99]在"有机酸/无机酸 + [Emim]OTf"体系中催化模型化合物丁香油酚转化为愈创木酚,但收率仅为11.6%. S. Jia 等[100]使用不同的"金属氯化物 + 离子液体"共同催化木质素模型化合物 GG(愈创木基甘油基 - β - 愈创木基醚)和 VG(藜芦基甘油基 - β - 愈创木基醚),其中 $FeCl_3$, $AlCl_3$ 和 $CuCl_2$ 对催化 β - O - 4 键断裂的活性较高. 相较于 GG,非酚类模型化合物 VG 更难降解,针对此差异,作者提出假设:酚类木质素与金属氯化物在反应中可能形成 HCl,进而提高了体系的酸性. 在早期文献[101]中,所使用的 B 酸性离子液体[Hmim]Cl 同时作为催化剂和溶剂催化 GG 和 VG 降解,两种底物反应的主产物均为愈创木酚. 随着研究深入,发现,离子液体催化β - O - 4 键断裂的活性并未随着离子液体的 Hammett 酸度呈现规律性变化[102],即阴离子与醇官能团通过产生氢键作用影响反应效率和路径. 酸性离子液体[Hmim]Cl 还可作为溶剂和催化剂,通过水解烷基与芳香基之间的醚键来实现橡木木质素的降解[103]. B. Zhang 等[104]利用微波辅助快速催化转化木质素模型化合物和水溶性木质素,在离子液体[Bmim]NTf_2 中,用甲基三氧化铼做催化剂,酚的产率高达 69%;微波辅助条件下解聚桦树水溶性木质素,2 min 内主产物产率为 34.2%. 近期,M. Thierry 等[98]将酸性离子液体[Hmim]Br 作为有效的溶剂催化木质素模型化合物分解及脱甲基,产物为多羟基的酚寡聚物.

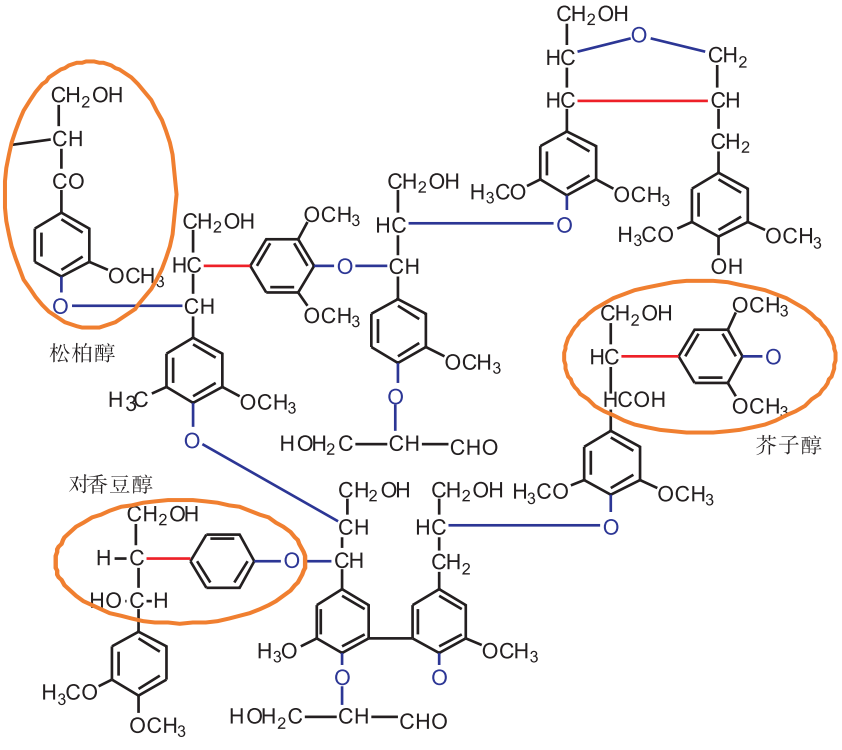


图 9　木质素化学结构模型

Fig. 9　The model of chemical structures of lignin

4.2　离子液体催化木质素及其模型化合物加氢

由于木质素化学结构的复杂性，一步分解反应后的产物往往是复杂的混合物，难以将其中的组分分离开来，但若将加氢过程并入转化过程中（降解后接加氢反应），则容易得到简单的产物组分[112]. 木质素及其下游产物的还原方法包括加氢过程、氢解、加氢脱氧等.

加氢反应需要金属催化，用贵金属或过渡金属催化，加氢效果较好，因而催化体系为“金属 + 酸催化”. 例如：M. Scott 等[106]将纳米钌粒子分散在 Brønsted 酸型离子液体中，催化二聚模型化合物降解，通过原位加氢的方式稳定中间产物，这种不稳定的中间产物在钌的催化作用下原位转化为更稳定的单体产物. 2016 年，L. Chen 等[107]开发了贵金属分散于离子液体中的伪均相体系，用来催化二聚模型化合物的解聚及单体木质素模型化合物的加氢脱氧，其中，Pt/[Bmim]PF_6 催化活性最好（C—O 键断裂及单体模型化合物加氢脱氧），在相对温和的反应条件下，反应物转化率接近 100%，选择性高达 97%. 因为贵金属的催化活性随金属粒子的粒径呈规律性变化，所以作者推测，贵金属的催化活性与粒径大小相关. 然而，这个催化体系对真实木质素的催化活性却很低（转化率低于 5%），因为真实木质素结构复杂，与模型化合物相比，C—O 键更难以接近. 同年，F. Liu 等[108]开发出胆碱衍生离子液体和 Pd/C 双功能催化体系，将硫酸盐木质素催化转化为单体酚；为了研究反应机理，将模型化合物 GG 作为底物应用于该反应体系中，结果表明：酸和 Pd/C 对于木质素裂解均发挥了重要作用. N. Yan 等[109]将金属粒子和离子液体双功能催化体系应用于催化木质素衍生物酚类化合物一步加氢脱氧生成相对应的烷烃，催化过程由两步连续反应组成：第一步在金属催化剂作用下催化加

氢,第二步在酸作用下催化脱水. 值得注意的是,在[Bmim]NTf_2 离子液体中,Ru 和 Rh 同时催化对乙基苯酚时,乙基环己烷的产率高达98%. 在离子液体中,双金属纳米粒子协同催化体系被用于选择性催化氢解模型化合物的β-O-4 和 α-O-4 键,其中 Pd-Ni 纳米粒子在[Bmim]OTf 中催化活性最好,苯酚产率高达98%[110].

综上所述,由于真实木质素结构复杂,难以降解,因而对于木质素的研究主要集中在模型化合物上,离子液体在木质素的降解研究中具有不可替代的作用. 为简化产物,在木质素的降解反应中往往同时引入加氢反应,而加氢反应使用贵金属或过渡金属作为催化剂效果更好. 目前研究的主要难题是:以离子液体为溶剂、催化剂,如何有效地实现真实木质素的降解转化等.

5 离子液体在其他生物质材料中的研究及应用

5.1 离子液体溶解甲壳素/壳聚糖及纺丝过程

甲壳素是由 N-乙酰-2-氨基-2-脱氧-D-葡萄糖以β-1,4-糖苷键连接而成的天然多糖,是自然界中仅次于纤维素的第二大类天然有机化合物,多存在于虾蟹壳及真菌等动植物体内. 2010 年,Y. Qin 等[111]首次以离子液体[Emim]OAc 为溶剂,在虾壳中,通过溶解,以及干纺-湿纺法再生过程,得到了高纯度、高分子量的甲壳素. P. S. Barber 等[112]利用静电纺丝方法,将[Emim]OAc/虾壳溶液从针头挤出,通过凝固浴,得到甲壳素纤维. 产品的强度主要受 IL 和虾壳溶液相对浓度的影响. L. Li 等[113]以[Gly]Cl 为溶剂制备壳聚糖纤维,表面光滑,力学性能好,且离子液体可回收. B. M. Ma 等[114]通过将[Gly]Cl 与[Bmim]Cl 混合用干纺-湿纺法进一步提高了壳聚糖的断裂强度,高达 4.63 cN/dtex.

5.2 离子液体溶解角蛋白及纺丝过程

角蛋白是广泛存在于生物体中的一类具有结缔组织及保护功能的纤维状蛋白质,在毛发和羽毛中含量较高,具有生物相容性、可降解性及亲水性等优异的性能. H. B. Xie 等[115]以[Bmim]Cl 为溶剂在 130 ℃,10 h 条件下溶解羊毛角蛋白,溶解度为 11%,并混合角蛋白和纤维素,制备了混合纺丝液用于制备共混丝(膜). S. S. Zheng 等[116]研究了离子液体结构对羊毛角蛋白溶解及对再生产品性质的影响. 其中,以[Emim]DMP 为溶剂,角蛋白的溶解时间缩短,再生角蛋白热稳定性明显提高. 目前以上研究的主要问题是溶解角蛋白时间长,溶解度低,且对于角蛋白溶解方面功能化离子液体的设计欠缺,纯角蛋白成丝的强度不高,需要添加其他共混物.

6 结语与展望

生物质是未来化石资源的重要替代品,其能否实现向化学品和燃料的低廉、高效、绿色的转化是技术突破的关键. 本文通过对国内外业界关于离子液体在纤维素及其衍生物、半纤维素及其衍生物和木质素及其模型化合物转化中的作用等的研究成果与进展进行综述,认为离子液体具有较强的溶解能力和可调节的酸性,是生物质转化过程中常用的溶剂和催化剂. 针对不同类型的生物质,离子液体/无机酸或离子液体/金属氯化物(Lewis 酸)是目前研究生物质转化催化剂的主流体系,与非离子液体体系相比,离子液体体系更具优势,更重要的是,无论是作为离子液体的阴离子还是与金属成盐作为 Lewis 酸,Cl^-都对催化生物质水解转化具有重要作用. 尽管离子液体的优越性能使其在包括生物质转化在内的诸多领域得到广泛应用,但它的成本较高,回收困难,导致离子液体体系

催化成本较高.

未来的研究方向主要包括:其一,合成性能更好的新的离子液体来催化生物质转化;其二,开发新的复合催化体系,有针对性地在离子液体中添加一种甚至多种有助生物质溶解或催化转化的添加剂或催化剂;其三,开发成本低廉、性能优越、易于回收的离子液体催化体系. 成本低廉、性能优越、易于回收的离子液体催化体系的研究与开发,将有利于推动生物质催化转化为化学品和燃料的工业化应用.

参考文献:

[1] HUBER G W, IBORRA S, CORMA A. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering[J]. Chem Rev, 2006, 106(9): 4044.

[2] GALLEZOT P. Conversion of biomass to selected chemical products[J]. Chem Soc Rev, 2012, 41(4): 1538.

[3] TUCK C O, PEREZ E, HORVATH I T, et al. Valorization of biomass: deriving more value from waste[J]. Science, 2012, 337(6095): 695.

[4] ALONSO D M, WETTSTEIN S G, DUMESIC J A. Bimetallic catalysts for upgrading of biomass to fuels and chemicals[J]. Chem Soc Rev, 2012, 41(24): 8075.

[5] CHATTERJEE C, PONG F, SEN A. Chemical conversion pathways for carbohydrates[J]. Green Chemistry, 2015, 17(1): 40.

[6] SUN N, RODRIGUEZ H, RAHMAN M, et al. Where are ionic liquid strategies most suited in the pursuit of chemicals and energy from lignocellulosic biomass?[J]. Chem Commun (Camb), 2011, 47(5): 1405.

[7] ROGERS R D, SEDDON K R. Ionic liquids-solvents of the future?[J]. Science, 2003, 302(5646): 792.

[8] MATON C, DE VOS N, STEVENS C V. Ionic liquid thermal stabilities: decomposition mechanisms and analysis tools[J]. Chem Soc Rev, 2013, 42(13): 5963.

[9] XIAO J, CHEN G, LI N. Ionic liquid solutions as a green tool for the extraction and isolation of natural products[J]. Molecules, 2018, 23(7): 1765.

[10] PODGORSEK A, JACQUEMIN J, PADUA A A, et al. Mixing enthalpy for binary mixtures containing ionic liquids[J]. Chem Rev, 2016, 116(10): 6075.

[11] HAPIOT P, LAGROST C. Electrochemical reactivity in room-temperature ionic liquids[J]. Chem Rev, 2008, 108(7): 2238.

[12] HALLETT J P, WELTON T. Room-temperature ionic liquids: solvents for synthesis and catalysis 2[J]. Chem Rev, 2011, 111(5): 3508.

[13] ZHANG S, SUN J, ZHANG X, et al. Ionic liquid-based green processes for energy production[J]. Chem Soc Rev, 2014, 43(22): 7838.

[14] FU D, MAZZA G, TAMAKI Y. Lignin extraction from straw by ionic liquids and enzymatic hydrolysis of the cellulosic residues[J]. J Agric Food Chem, 2010, 58(5): 2915.

[15] YANG J M, LU X M, LIU X M, et al. Rapid and productive extraction of high purity cellulose material via selective depolymerization of the lignin-carbohydrate complex at mild conditions[J]. Green Chemistry, 2017, 19(9): 2234.

[16] YANG S Q, LU X M, ZHANG Y Q, et al. Separation and characterization of cellulose I material from corn straw by low-cost polyhydric protic ionic liquids[J]. Cellulose, 2018, 25(6): 3241.

[17] LI W Y, SUN N, STONER B, et al. Rapid dissolution of lignocellulosic biomass in ionic liquids using temperatures above the glass transition of

lignin[J]. Green Chemistry, 2011, 13(8): 2038.

[18] TAN S S Y, MACFARLANE D R, UPFAL J, et al. Extraction of lignin from lignocellulose at atmospheric pressure using alkylbenzenesulfonate ionic liquid[J]. Green Chemistry, 2009, 11(3): 339.

[19] SUN N, RAHMAN M, QIN Y, et al. Complete dissolution and partial delignification of wood in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate[J]. Green Chemistry, 2009, 11(5): 646.

[20] ZHENG J, REHMANN L. Extrusion pretreatment of lignocellulosic biomass: a review[J]. Int J Mol Sci, 2014, 15(10): 18967.

[21] KRATKY L, JIROUT T. Biomass size reduction machines for enhancing biogas production[J]. Chemical Engineering & Technology, 2011, 34(3): 391.

[22] JIN F, ZHOU Z, MORIYA T, et al. Controlling hydrothermal reaction pathways to improve acetic acid production from carbohydrate biomass[J]. Environ Sci Technol, 2005, 39(6): 1893.

[23] LEE J W, JEFFRIES T W. Efficiencies of acid catalysts in the hydrolysis of lignocellulosic biomass over a range of combined severity factors[J]. Bioresour Technol, 2011, 102(10): 5884.

[24] ZHU J, WAN C, LI Y. Enhanced solid-state anaerobic digestion of corn stover by alkaline pretreatment[J]. Bioresour Technol, 2010, 101(19): 7523.

[25] ZHENG Y, ZHAO J, XU F Q, et al. Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2014, 42: 35.

[26] BRUNI E, JENSEN A P, ANGELIDAKI I. Comparative study of mechanical, hydrothermal, chemical and enzymatic treatments of digested biofibers to improve biogas production[J]. Bioresour Technol, 2010, 101(22): 8713.

[27] ZHANG Y L, CHEN X H, GU Y, et al. A physicochemical method for increasing methane production from rice straw: extrusion combined with alkali pretreatment[J]. Applied Energy, 2015, 160: 39.

[28] BEHERA S, ARORA R, NANDHAGOPAL N, et al. Importance of chemical pretreatment for bioconversion of lignocellulosic biomass[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2014, 36: 91.

[29] GRAENACHER C. Cellulose solution: 1943176[P]. 1930-09-27[2018-11-02].

[30] SWATLOSKI R P, SPEAR S K, HOLBREY J D, et al. Dissolution of cellulose [correction of cellose] with ionic liquids[J]. J Am Chem Soc, 2002, 124(18): 4974.

[31] LIU Q P, HOU X D, LI N, et al. Ionic liquids from renewable biomaterials: synthesis, characterization and application in the pretreatment of biomass[J]. Green Chemistry, 2012, 14(2): 304.

[32] OUELLET M, DATTA S, DIBBLE D C, et al. Impact of ionic liquid pretreated plant biomass on Saccharomyces cerevisiae growth and biofuel production[J]. Green Chemistry, 2011, 13(10): 2743.

[33] WU H, MORA-PALE M, MIAO J, et al. Facile pretreatment of lignocellulosic biomass at high loadings in room temperature ionic liquids[J]. Biotechnol Bioeng, 2011, 108(12): 2865.

[34] FU D, MAZZA G. Aqueous ionic liquid pretreatment of straw[J]. Bioresour Technol, 2011, 102(13): 7008.

[35] BRANDT A, RAY M J, TO T Q, et al. Ionic liquid pretreatment of lignocellulosic biomass with ionic liquid-water mixtures[J]. Green Chemis-

try,2011,13(9):2489.

[36] LI C Z,WANG Q,ZHAO Z K. Acid in ionic liquid:an efficient system for hydrolysis of lignocellulose[J]. Green Chemistry,2008,10(2):177.

[37] ZHANG Z,ZHAO Z K. Solid acid and microwave-assisted hydrolysis of cellulose in ionic liquid[J]. Carbohydr Res,2009,344(15):2069.

[38] ANUGWOM I,MAKI-ARVELA P,VIRTANEN P,et al. Selective extraction of hemicelluloses from spruce using switchable ionic liquids[J]. Carbohydrate Polymers,2012,87(3):2005.

[39] LIANG G,HE L,CHENG H,et al. ZSM-5-supported multiply-twinned nickel particles:formation,surface properties,and high catalytic performance in hydrolytic hydrogenation of cellulose[J]. Journal of Catalysis,2015,325:79.

[40] ALBERT J,WOLFEL R,BOSMANN A,et al. Selective oxidation of complex,water-insoluble biomass to formic acid using additives as reaction accelerators[J]. Energy & Environmental Science,2012,5(7):7956.

[41] NANDIWALE K Y,GALANDE N D,THAKUR P,et al. One-pot synthesis of 5-hydroxymethylfurfural by cellulose hydrolysis over highly active bimodal micro/mesoporous H-ZSM-5 catalyst[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering,2014,2(7):1928.

[42] LI C Z,ZHAO Z K B. Efficient acid-catalyzed hydrolysis of cellulose in ionic liquid[J]. Advanced Synthesis & Catalysis,2007,349(11/12):1847.

[43] MORALES-DELAROSA S,CAMPOS-MARTIN J M,FIERRO J L G. High glucose yields from the hydrolysis of cellulose dissolved in ionic liquids[J]. Chemical Engineering Journal,2012,181:538.

[44] BINDER J B,RAINES R T. Fermentable sugars by chemical hydrolysis of biomass[J]. Proc Natl Acad Sci U S A,2010,107(10):4516.

[45] SU Y,BROWN H M,LI G S,et al. Accelerated cellulose depolymerization catalyzed by paired metal chlorides in ionic liquid solvent[J]. Applied Catalysis A:General,2011,391(1/2):436.

[46] KAMIMURA A,OKAGAWA T,OYAMA N,et al. Combination use of hydrophobic ionic liquids and LiCl as a good reaction system for the chemical conversion of cellulose to glucose[J]. Green Chemistry,2012,14(10):2816.

[47] RINALDI R,MEINE N,VOM STEIN J,et al. Which controls the depolymerization of cellulose in ionic liquids:the solid acid catalyst or cellulose? [J]. Chem Sus Chem,2010,3(2):266.

[48] YUAN X,CHENG G. From cellulose fibrils to single chains:understanding cellulose dissolution in ionic liquids[J]. Phys Chem Chem Phys,2015,17(47):31592.

[49] DONG K,ZHANG S,WANG J. Understanding the hydrogen bonds in ionic liquids and their roles in properties and reactions[J]. Chem Commun (Camb),2016,52(41):6744.

[50] LONG J X,ZHANG Y Y,WANG L F,et al. Which is the determinant for cellulose degradation in cooperative ionic liquid pairs:dissolution or catalysis? [J]. Science China-Chemistry,2016,59(5):557.

[51] DE OLIVEIRA H F N,FARES C,RINALDI R. Beyond a solvent:the roles of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride in the acid-catalysis for cellulose depolymerisation[J]. Chem Sci,2015,6(9):5215.

[52] AMARASEKARA A S,OWEREH O S. Hydrolysis and decomposition of cellulose in bronsted acidic ionic liquids under mild conditions[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research,

2009,48(22):10152.

[53] AMARASEKARA A S, WIREDU B. Chemocatalytic hydrolysis of cellulose at 37 ℃, 1 atm[J]. Catalysis Science & Technology, 2016, 6(2): 426.

[54] ZHUO K, DU Q, BAI G, et al. Hydrolysis of cellulose catalyzed by novel acidic ionic liquids [J]. Carbohydr Polym, 2015, 115: 49.

[55] LI C, ZHAO Z K. Efficient acid-catalyzed hydrolysis of cellulose in ionic liquid [J]. Advanced Synthesis & Catalysis, 2007, 349(11/12): 1847.

[56] ZHANG F, FANG Z. Hydrolysis of cellulose to glucose at the low temperature of 423 K with $CaFe_2O_4$-based solid catalyst [J]. Bioresour Technol, 2012, 124: 440.

[57] JIANG F, ZHU Q J, MA D, et al. Direct conversion and NMR observation of cellulose to glucose and 5-hydroxymethylfurfural (HMF) catalyzed by the acidic ionic liquids[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2011, 334(1/2): 8.

[58] SUZUKI S, TAKEOKA Y, RIKUKAWA M, et al. Brønsted acidic ionic liquids for cellulose hydrolysis in an aqueous medium: structural effects on acidity and glucose yield [J]. RSC Advances, 2018, 8(26): 14623.

[59] RINALDI R, PALKOVITS R, SCHUTH F. Depolymerization of cellulose using solid catalysts in ionic liquids [J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2008, 47(42): 8047.

[60] CAI H, LI C, WANG A, et al. Zeolite-promoted hydrolysis of cellulose in ionic liquid, insight into the mutual behavior of zeolite, cellulose and ionic liquid [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2012, 123/124: 333.

[61] QIAN X H, LEI J, WICKRAMASINGHE S R. Novel polymeric solid acid catalysts for cellulose hydrolysis [J]. RSC Advances, 2013, 3(46): 24280.

[62] JIANG G S, YUAN Y, WANG B C, et al. Analysis of regenerated cellulose fibers with ionic liquids as a solvent as spinning speed is increased [J]. Cellulose, 2012, 19(4): 1075.

[63] HAURU L K J, HUMMEL M, MICHUD A, et al. Dry jet-wet spinning of strong cellulose filaments from ionic liquid solution [J]. Cellulose, 2014, 21(6): 4471.

[64] ROSATELLA A A, SIMEONOV S P, FRADE R F M, et al. 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) as a building block platform: biological properties, synthesis and synthetic applications [J]. Green Chemistry, 2011, 13(4): 754.

[65] VAN PUTTEN R J, VAN DER WAAL J C, DE JONG E, et al. Hydroxymethylfurfural, a versatile platform chemical made from renewable resources [J]. Chem Rev, 2013, 113(3): 1499.

[66] CHEN J, LIU R, GUO Y, et al. Selective hydrogenation of biomass-based 5-hydroxymethylfurfural over catalyst of palladium immobilized on amine-functionalized metal-organic frameworks [J]. Acs Catalysis, 2014, 5(2): 722.

[67] LI S, SU K M, LI Z H, et al. Selective oxidation of 5-hydroxymethylfurfural with H_2O_2 catalyzed by a molybdenum complex [J]. Green Chemistry, 2016, 18(7): 2122.

[68] ZHAO H, HOLLADAY J E, BROWN H, et al. Metal chlorides in ionic liquid solvents convert sugars to 5-hydroxymethylfurfural [J]. Science, 2007, 316(5831): 1597.

[69] YONG G, ZHANG Y, YING J Y. Efficient catalytic system for the selective production of 5-hydroxymethylfurfural from glucose and fructose [J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2008, 47(48): 9345.

[70] HU S Q, ZHANG Z F, SONG J L, et al. Efficient

conversion of glucose into 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by a common Lewis acid $SnCl_4$ in an ionic liquid[J]. Green Chemistry, 2009, 11(11): 1746.

[71] STAHLBERG T, SORENSEN M G, RIISAGER A. Direct conversion of glucose to 5-(hydroxymethyl) furfural in ionic liquids with lanthanide catalysts[J]. Green Chemistry, 2010, 12(2): 321.

[72] STAHLBERG T, RODRIGUEZ-RODRIGUEZ S, FRISTRUP P, et al. Metal-free dehydration of glucose to 5-(hydroxymethyl) furfural in ionic liquids with boric acid as a promoter[J]. Chemistry, 2011, 17(5): 1456.

[73] HU L, SUN Y, LIN L, et al. Catalytic conversion of glucose into 5-hydroxymethylfurfural using double catalysts in ionic liquid[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2012, 43(5): 718.

[74] LIU D, CHEN E Y X. Ubiquitous aluminum alkyls and alkoxides as effective catalysts for glucose to HMF conversion in ionic liquids[J]. Applied Catalysis A: General, 2012, 435/436: 78.

[75] HE J, ZHANG Y, CHEN E Y. Chromium(0) nanoparticles as effective catalyst for the conversion of glucose into 5-hydroxymethylfurfural [J]. ChemSusChem, 2013, 6(1): 61.

[76] ZHOU X, ZHANG Z, LIU B, et al. Microwave-assisted rapid conversion of carbohydrates into 5-hydroxymethylfurfural by $ScCl_3$ in ionic liquids[J]. Carbohydr Res, 2013, 375: 68.

[77] ZHOU L, LIANG R, MA Z, et al. Conversion of cellulose to HMF in ionic liquid catalyzed by bifunctional ionic liquids[J]. Bioresour Technol, 2013, 129: 450.

[78] XUAN Y, HE R, HAN B, et al. Catalytic conversion of cellulose into 5-hydroxymethylfurfural using [PSMIM]HSO_4 and $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ cocatalyst in biphasic system[J]. Waste and Biomass Valorization, 2016, 9(3): 401.

[79] HU L, WU Z, XU J X, et al. Zeolite-promoted transformation of glucose into 5-hydroxymethylfurfural in ionic liquid[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 244: 137.

[80] YAN K, JARVIS C, GU J, et al. Production and catalytic transformation of levulinic acid: a platform for speciality chemicals and fuels[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2015, 51: 986.

[81] PILEIDIS F D, TITIRICI M M. Levulinic acid biorefineries: new challenges for efficient utilization of biomass[J]. ChemSusChem, 2016, 9(6): 562.

[82] SHEN Y, SUN J K, YI Y X, et al. One-pot synthesis of levulinic acid from cellulose in ionic liquids[J]. Bioresour Technol, 2015, 192: 812.

[83] RAMLI N A S, AMIN N A S. A new functionalized ionic liquid for efficient glucose conversion to 5-hydroxymethyl furfural and levulinic acid [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2015, 407: 113.

[84] SUN Z, CHENG M X, LI H C, et al. One-pot depolymerization of cellulose into glucose and levulinic acid by heteropolyacid ionic liquid catalysis[J]. RSC Advances, 2012, 2(24): 9058.

[85] DUTTA S, DE S, SAHA B, et al. Advances in conversion of hemicellulosic biomass to furfural and upgrading to biofuels[J]. Catalysis Science & Technology, 2012, 2(10): 2025.

[86] MAKI-ARVELA P, SALMI T, HOLMBOM B, et al. Synthesis of sugars by hydrolysis of hemicelluloses: a review[J]. Chem Rev, 2011, 111(9): 5638.

[87] ENSLOW K R, BELL A T. The kinetics of

Brønsted acid-catalyzed hydrolysis of hemicellulose dissolved in 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride [J]. RSC Advances, 2012, 2(26): 10028.

[88] MATSAGAR B M, DHEPE P L. Bronsted acidic ionic liquid-catalyzed conversion of hemicellulose into sugars[J]. Catalysis Science & Technology, 2015, 5(1): 531.

[89] LANGE J P, VAN DER HEIDE E, VAN BUIJTENEN J, et al. Furfural: a promising platform for lignocellulosic biofuels[J]. ChemSusChem, 2012, 5(1): 150.

[90] SIEVERS C, MUSIN I, MARZIALETTI T, et al. Acid-catalyzed conversion of sugars and furfurals in an ionic-liquid phase [J]. ChemSusChem, 2009, 2(7): 665.

[91] ZHANG Z, DU B, QUAN Z J, et al. Dehydration of biomass to furfural catalyzed by reusable polymer bound sulfonic acid ($PEG\text{-}OSO_3H$) in ionic liquid[J]. Catalysis Science & Technology, 2014, 4(3): 633.

[92] ZHANG L, YU H, WANG P, et al. Conversion of xylan, d-xylose and lignocellulosic biomass into furfural using $AlCl_3$ as catalyst in ionic liquid [J]. Bioresour Technol, 2013, 130: 110.

[93] ZHANG L X, YU H, YU H B, et al. Conversion of xylose and xylan into furfural in biorenewable choline chloride-oxalic acid deep eutectic solvent with the addition of metal chloride[J]. Chinese Chemical Letters, 2014, 25(8): 1132.

[94] ZHANG L, YU H, WANG P. Solid acids as catalysts for the conversion of D-xylose, xylan and lignocellulosics into furfural in ionic liquid[J]. Bioresour Technol, 2013, 136: 515.

[95] WU C, CHEN W, ZHONG L, et al. Conversion of xylose into furfural using lignosulfonic acid as catalyst in ionic liquid[J]. J Agric Food Chem, 2014, 62(30): 7430.

[96] PELETEIRO S, LOPES A M D, GARROTE G, et al. Simple and efficient furfural production from xylose in media containing 1-butyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 54(33): 8368.

[97] MATSAGAR B M, HOSSAIN S A, ISLAM T, et al. Direct production of furfural in one-pot fashion from raw biomass using Brønsted acidic ionic liquids [J]. Scientific Reports, 2017, 7(1): 13508.

[98] THIERRY M, MAJIRA A, PéGOT B, et al. Imidazolium-based ionic liquids as efficient reagents for the C—O bond cleavage of lignin[J]. ChemSusChem, 2018, 11(2): 439.

[99] BINDER J B, GRAY M J, WHITE J F, et al. Reactions of lignin model compounds in ionic liquids [J]. Biomass & Bioenergy, 2009, 33(9): 1122.

[100] JIA S, COX B J, GUO X, et al. Hydrolytic cleavage of β-O-4 ether bonds of lignin model compounds in an ionic liquid with metal chlorides [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50(2): 849.

[101] JIA S, COX B J, GUO X, et al. Cleaving the β-O-4 bonds of lignin model compounds in an acidic ionic liquid, 1-h-3-methylimidazolium chloride: an optional strategy for the degradation of lignin [J]. ChemSusChem, 2010, 3(9): 1078.

[102] COX B J, JIA S Y, ZHANG Z C, et al. Catalytic degradation of lignin model compounds in acidic imidazolium based ionic liquids: hammett acidity and anion effects [J]. Polymer Degradation and Stability, 2011, 96(4): 426.

[103] COX B J, EKERDT J G. Depolymerization of oak wood lignin under mild conditions using the acidic ionic liquid 1-H-3-methylimidazoli-

um chloride as both solvent and catalyst[J]. Bioresour Technol,2012,118:584.

[104] ZHANG B, LI C Z, DAI T, et al. Microwave-assisted fast conversion of lignin model compounds and organosolv lignin over methyltrioxorhenium in ionic liquids[J]. RSC Advances, 2015,5(103):84967.

[105] JONGERIUS A L, BRUIJNINCX P C A, WECKHUYSEN B M. Liquid-phase reforming and hydrodeoxygenation as a two-step route to aromatics from lignin[J]. Green Chemistry, 2013,15(11):3049.

[106] SCOTT M,DEUSS P J,DE VRIES J G,et al. New insights into the catalytic cleavage of the lignin β-O-4 linkage in multifunctional ionic liquid media[J]. Catalysis Science & Technology,2016,6(6):1882.

[107] CHEN L,XIN J Y,NI L L,et al. Conversion of lignin model compounds under mild conditions in pseudo-homogeneous systems[J]. Green Chemistry,2016,18(8):2341.

[108] LIU F,LIU Q Y,WANG A Q,et al. Direct catalytic hydrogenolysis of kraft lignin to phenols in choline-derived ionic liquids[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 4(7):3850.

[109] YAN N,YUAN Y,DYKEMAN R,et al. Hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols into alkanes by using nanoparticle catalysts combined with Bronsted acidic ionic liquids[J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2010, 49(32): 5549.

[110] SUN K K, LU G P, ZHANG J W, et al. The selective hydrogenolysis of C—O bonds in lignin model compounds by Pd-Ni bimetallic nanoparticles in ionic liquids[J]. Dalton Trans, 2017,46(35):11884.

[111] QIN Y, LU X, SUN N, et al. Dissolution or extraction of crustacean shells using ionic liquids to obtain high molecular weight purified chitin and direct production of chitin films and fibers[J]. Green Chemistry, 2010, 12(6): 968.

[112] BARBER P S,GRIGGS C S,GURAU G,et al. Coagulation of chitin and cellulose from 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate ionic-liquid solutions using carbon dioxide[J]. Angew Chem Int Ed Engl,2013,52(47):12350.

[113] LI L,YUAN B,LIU S W,et al. Preparation of high strength chitosan fibers by using ionic liquid as spinning solution[J]. Journal of Materials Chemistry,2012,22(17):8585.

[114] MA B M,ZHANG M,HE C J,et al. New binary ionic liquid system for the preparation of chitosan/cellulose composite fibers[J]. Carbohydrate Polymers,2012,88(1):347.

[115] XIE H B,LI S H,ZHANG S B. Ionic liquids as novel solvents for the dissolution and blending of wool keratin fibers[J]. Green Chemistry, 2005,7(8):606.

[116] ZHENG S S,NIE Y,ZHANG S J,et al. Highly efficient dissolution of wool keratin by dimethylphosphate ionic liquids[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering,2015,3(11):2925.

引用格式:王军,李迎宾,杨许召,等. 咪唑基离子液体表面活性剂与牛血清蛋白混合体系相互作用研究[J]. 轻工学报,2019,34(3):21 – 27.
中图分类号:TQ423.12 **文献标识码**:A
DOI:10.3969/j.issn.2096 – 1553.2019.03.002
文章编号:2096 – 1553(2019)03 – 0021 – 07

咪唑基离子液体表面活性剂与牛血清蛋白混合体系相互作用研究

Study on the interaction between imidazolium-based ionic liquid surfactant and bovine serum albumin mixed system

王军,李迎宾,杨许召,邹文苑,王萍,惠蒙蒙
WANG Jun, LI Yingbin, YANG Xuzhao, ZOU Wenyuan, WANG Ping, HUI Mengmeng

郑州轻工业大学 材料与化学工程学院/郑州市精细化学品重点实验室,河南 郑州 450001
College of Material and Chemical Engineering/Zhengzhou Key Laboratory of Fine Chemicals, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, *China*

关键词:
咪唑基离子液体;表面活性剂;牛血清蛋白;相互作用

Key words:
imidazolium-based ionic liquid; surfactant; bovine serum albumin (BSA); interaction

摘要:以 N – 甲基咪唑、溴代十四烷和双氰胺银为原料,采用两步法合成了 1 – 十四烷基 – 3 – 甲基咪唑双氰胺盐([C_{14}mim][DCA]),并对其与牛血清蛋白(BSA)混合体系的相互作用进行研究,结果表明:1)混合体系的 *cmc* 值和 A_{min} 值均随 BSA 浓度的增加而变大;2)混合体系中[C_{14}mim][DCA]与 BSA 间的相互作用对 BSA 上氨基酸残基微环境有影响,且主要影响 BSA 上的色氨酸(Trp)残基;3)混合体系中[C_{14}mim][DCA]与 BSA 间的相互作用会影响体系的水力学半径,且随着[C_{14}mim][DCA]浓度的增加,[C_{14}mim][DCA]/BSA 体系的水力学半径变大,并对 BSA 的结构产生影响——使 BSA 展开.

收稿日期:2019 – 02 – 20
基金项目:"十二五"国家科技支撑计划项目(2013BAC01B04);河南省科技攻关项目 (162102210056);郑州市科技项目(141PQYJS555)

作者简介:王军(1961—),男,陕西省宝鸡市人,郑州轻工业大学教授,主要研究方向为表面活性剂的合成及应用.

Abstract: 1-N-tetradecyl-3-methylimidazolium dicyanamide salt ([C_{14}mim][DCA]) was synthesized by two-step method using N-methylimidazole, bromotetradecane and dicyandiamide silver as raw materials. The structure of the product was characterized and the interaction of [C_{14}mim][DCA] with bovine serum albumin (BSA) was studied. The results showed that 1) The *cmc* value and A_{min} value of the mixed system increased with the increase of BSA concentration; 2) The interaction between[C_{14}mim][DCA] and BSA in the mixed system had an effect on the microenvironment of amino acid residues on BSA, and main influenced the tryptophan (Trp) residue on BSA; 3) The interaction between [C_{14}mim][DCA] and BSA in the mixed system affectd the hydraulic radius of the system, and with the increase of [C_{14}mim][DCA] concentration, the hydraulic radius of the [C_{14}mim][DCA]/BSA system became larger and had an effect on the structure of the BSA——BSA was unfolded.

0　引言

蛋白质和表面活性剂的相互作用一直是业界近几年来的研究热点. 其中,牛血清蛋白与表面活性剂相互作用机理的研究对蛋白质的变性、再折叠、浮选和分离等技术具有指导意义[1-2]. 同时,蛋白质又是生命的基础物质,是一类带有疏水基的两性聚电解质,存在等电点,因此其与表面活性剂之间的相互作用和表面活性剂的种类有很大关系. 阴离子表面活性剂与蛋白质可以产生很强的相互作用,导致蛋白质变性,且已经被广泛研究[3-5]. 对于阳离子表面活性剂与蛋白质相互作用的研究也有相关报道[6-7],但相比于阴离子表面活性剂与蛋白质的研究而言稍显缺乏.

离子液体表面活性剂作为一种功能化离子液体,是近年来发展起来的新型表面活性剂,一般由疏水侧链和亲水头基两部分组成,具有亲水、亲油两亲特性,且其极性、亲水性、亲油性可以通过选择合适的阴离子、阳离子来进行调整[8-9],兼有离子液体和表面活性剂的性质,具有更广的应用前景,特别是在生物和医药领域. T. Singh 等[10]研究了不同链长与明胶的相互作用,于丽等[11-12]以表面张力和荧光光谱法研究了咪唑类离子液体与牛血清蛋白的相互作用行为. 然而,对于离子液体与牛血清蛋白(BSA)相互作用机理的研究之信息有限. 本文拟以 N-甲基咪唑、溴代十四烷和双氰胺银为原料,采用两步法合成一种咪唑基离子液体表面活性剂——1-十四烷基-3-甲基咪唑双氰胺盐([C_{14}mim][DCA]),并研究其与牛血清蛋白混合体系的相互作用,探讨其相互作用机理,以期为此类表面活性剂在生物和医药领域的推广应用奠定基础.

1　材料与方法

1.1　主要试剂与仪器

主要试剂:N-甲基咪唑、溴代十四烷(工业级),江苏盐城市龙升精细化工厂产;双氰胺银(质量分数为 99%),郑州轻工业大学实验室制;硫氰酸钾(质量分数为 98.5%),天津风船化学试剂有限公司产;甲醇(AR),天津永大化学试剂有限公司产;乙腈(AR),科密欧化学试剂有限公司产;丙酮(AR),洛阳化学试剂厂产;乙酸乙酯(AR),天津富宇精细化工有限公司产;牛血清蛋白(BSA,分子量 68 000),Solarbio 公司产.

主要仪器:SZCL-2 型智能磁力搅拌电热套,上海司乐仪器有限公司产;RE-2000A 型旋转蒸发仪,上海亚荣生化仪器厂;10-ND 型真空冷冻干燥机,宁波新芝生物科技股份有限公司;Avance300 型核磁共振仪,德国 Bruker 公司产;K100 自动界面张力仪,德国 Kruss 公司产;ALV-3 动静态同步激光光散射仪,德国

ALV 公司产;Hitachi U-3900H 型紫外可见光谱仪、Hitachi 7000 型荧光分光光度计,日立高新技术公司产.

1.2 离子液体表面活性剂的制备

1.2.1 [C_{14}mim][Br]的制备 分别称取 16.42 g(0.2 mol)N-甲基咪唑和 55.46 g(0.2 mol)溴代十四烷,将其放入 250 mL 的三口烧瓶中,加入 50 mL 异丙醇,升温至 80 ℃,搅拌反应 48 h,冷却后用旋转蒸发仪蒸出溶剂,用乙酸乙酯洗涤 3 次,冷冻结晶得白色晶体,即为产物[C_{14}mim][Br],收率 88.7%.

1.2.2 目标产物的制备 称取 35.39 g(0.1 mol)的[C_{14}mim][Br]放入 250 mL 单口烧瓶中,加入去离子水搅拌使其充分溶解,再缓慢滴加用去离子水混合均匀的 20.87 g(0.12 mol)的 $AgN(CN)_2$,快速搅拌,40 ℃下避光反应 6 h,静置,取上层清液减压蒸馏除去溶剂后加入过量甲醇充分搅拌溶解,0 ℃ 下静置 2 h 后,过滤除去不溶物,重复操作直至无沉淀析出,减压蒸馏出甲醇,继续依次用乙腈、丙酮反复洗涤.洗涤至无不溶物后减压蒸馏除去溶剂,冷冻真空干燥 48 h,即得目标产物,收率 89.7%.

1.3 表征与测定方法

1.3.1 目标产物的结构表征 采用核磁共振波谱仪对目标产物的结构进行测定,溶剂为氘代二甲基亚砜.

1.3.2 混合体系表面活性参数的测定 采用表面张力法,向已配制好的溶度分别为 2×10^{-6} mol/L,1×10^{-5} mol/L 和 5×10^{-5} mol/L 的 BSA 溶液中滴加离子液体表面活性剂,在自动表面张力仪上测定混合体系的表面活性参数,相关公式如下:

$$pC_{20} = -\lg C_{20} \qquad ①$$

$$\Gamma_{max} = -\frac{1}{2.303nRT}\left(\frac{d\gamma}{d\lg C}\right)_T \qquad ②$$

$$A_{min} = (N_A\Gamma_{max})^{-1} \qquad ③$$

式①中 pC_{20}表示表面活性剂降低表面张力的效率,值越大说明效率越高.式②中气体常数 $R=8.314$ J/(mol·K);T 为热力学温度/K;C 为被测表面活性剂浓度/(mol·L^{-1});n 为被测表面活性剂水溶液中的物种数.式③中阿伏伽德罗常数 $N_A=6.022\times10^{23}$ mol^{-1}.

1.3.3 混合体系紫外可见光谱的测定 固定 BSA 浓度为 5×10^{-5} mol/L,配制含有不同离子液体表面活性剂浓度((0—7)$\times10^{-4}$ mol/L)的混合体系溶液.在扫描波长范围为 190~310 nm,狭缝宽度为 1 nm 的条件下,以水溶液为空白,测定 BSA 的紫外可见吸收光谱.再以一定浓度离子液体表面活性剂溶液作为空白,测定混合体系在扫描范围内的紫外可见吸收光谱.

1.3.4 混合体系荧光光谱的测定 固定 BSA 浓度为 5×10^{-5} mol/L,配制含有不同离子液体表面活性剂浓度((0—7)$\times10^{-4}$ mol/L)的混合体系溶液.

稳态荧光光谱的测定:以 280 nm 为激发波长,激发和发射狭缝宽度为 2.5 nm/2.5 nm.扫描速率为 1200 nm/min,扫描范围为 300~450 nm,测定混合体系的发射荧光光谱.

同步荧光光谱的测定:在 $\Delta\lambda=20$ nm 和 $\Delta\lambda=60$ nm 条件下,分别测定混合体系中 BSA 的色氨酸(Tyr)和酪氨酸(Trp)的荧光光谱,激发和发射狭缝宽度为 2.5 nm/2.5 nm,扫描速率为 1200 nm/min,扫描范围 300~450 nm.

1.3.5 混合体系水力学半径分布测量 固定 BSA 浓度为 5×10^{-5} mol/L,配制含有不同离子液体表面活性剂浓度((0—7)$\times10^{-4}$ mol/L)的混合体系溶液.采用动静态同步激光光散射仪对混合体系进行水力学半径分布测量,每次测量前将所有样品经 0.45 μm 的滤膜过滤,以除去灰尘.

以上实验温度均为(25±1) ℃.

2　结果与讨论

2.1　目标产物结构表征结果

目标产物的^{1}H NMR 和^{13}C NMR 表征结果如下：

^{1}H NMR（400 MHz, DMSO）δ 9.10（s, 1H）, 7.77（t, J = 1.7 Hz, 1H）, 7.70（t, J = 1.7 Hz, 1H）, 4.15（t, J = 7.2 Hz, 2H）, 3.85（s, 3H）, 1.79（dd, J = 14.3, 7.2 Hz, 2H）, 1.25（s, 24H）, 0.86（t, J = 6.8 Hz, 3H）;

^{13}C NMR（101 MHz, DMSO）δ 136.94（s）, 10 204.08（s）, 122.730（s）, 49.25（s）, 40.61（s）, 40.40（s）, 40.19（s）, 39.99（s）, 39.78（s）, 39.57（s）, 39.36（s）, 36.22（s）, 31.75（s）, 29.84（s）, 29.46 ~ 29.03（m）, 28.83（s）, 25.95（s）, 22.56（s）, 14.43（s）.

由^{1}H NMR 和^{13}C NMR 分析可确定：所制备的表面活性剂为目标产物[C_{14}mim][DCA].

2.2　[C_{14}mim][DCA]/BSA 体系的表面活性分析

[C_{14}mim][DCA]/BSA 体系的表面活性参数见表 1. 由表 1 可知，当 BSA 浓度为 0 mol/L 时，[C_{14}mim][DCA]具有很好的表面活性. 随着 BSA 浓度的增加，临界胶束浓度（cmc）值逐渐增大，这是因为在[C_{14}mim][DCA]中加入 BSA 后，随着浓度的逐渐增大（小于 1.0×10^{-5} mol/L），由于静电吸引，大部分的[C_{14}mim][DCA]与 BSA 发生相互作用，体系中游离的[C_{14}mim][DCA]减少；当[C_{14}mim][DCA]浓度大于 1.0×10^{-5} mol/L 时，离子液体表面活性剂在 BSA 上的静电吸附达到饱和，体系表面张力急剧下降，cmc 值增大. [C_{14}mim][DCA]与 BSA 相互作用使 BSA 的结构发生了变化，BSA 链的展开使[C_{14}mim][DCA]的 Γ_{max} 减小，A_{min} 增大.

2.3　[C_{14}mim][DCA]/BSA 体系的紫外可见光谱分析

[C_{14}mim][DCA]/BSA 体系的紫外可见光谱如图 1 所示. 由图 1 可知，BSA 溶液在紫外区 278 nm 左右处有明显的吸收峰，根据文献[13]可知，芳香性氨基酸上的芳杂环 n − π* 跃迁可以在 250 ~ 300 nm 范围内产生紫外吸收，其吸收性质由芳香族氨基酸的含量所决定. [C_{14}mim][DCA]在此紫外区间内没有吸收峰，但当 BSA 中加入[C_{14}mim][DCA]后，BSA 的吸收峰强度发生了变化，这说明[C_{14}mim][DCA]与 BSA 发生了相互作用，对 BSA 上氨基酸残基的微环境产生了影响. 随着[C_{14}mim][DCA]浓度的增大，体系的吸收峰强度逐渐增大，而在 278 nm 处的峰位置并未发生明显的红移或蓝移，说明[C_{14}mim][DCA]对 BSA 蛋白质肽链上的芳香性氨基酸残基的周围微环境影响较小.

表 1　[C_{14}mim][DCA]/BSA 体系的表面活性参数

Table 1　Surface activity parameters of [C_{14}mim][DCA]/BSA system

BSA 浓度 $\times10^{-5}$/（mol·L^{-1}）	$cmc\times10^{-3}$/（mol·L^{-1}）	pC_{20}	Γ_{max}/（μmol·m^{-2}）	A_{min}/nm^2
5.0	1.44	3.95	2.403	0.691
1.0	1.34	3.61	2.591	0.641
0.2	1.25	3.64	2.652	0.626
0.0	1.20	3.42	2.750	0.600

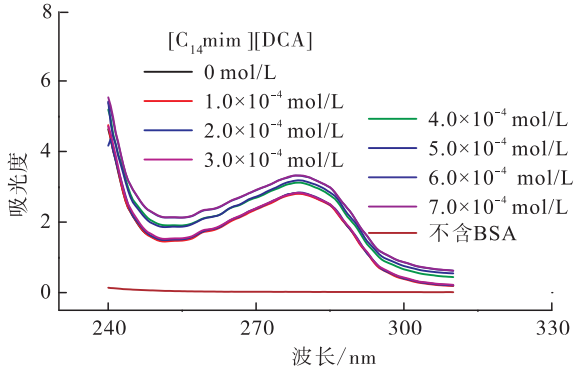


图 1　[C_{14}mim][DCA]/BSA 体系的紫外可见光谱

Fig. 1　Ultraviolet-visible spectra of [C_{14}mim][DCA]/BSA system

2.4 [C_{14}mim][DCA]/BSA 体系的荧光光谱分析

2.4.1 稳态荧光光谱分析

[C_{14}mim][DCA]/BSA 体系的稳态荧光光谱图如图 2 所示. 由图 2 可以看出,BSA 在 338 nm 左右有强吸收峰,而[C_{14}mim][DCA]在 300 ~ 450 nm 范围内没有明显吸收峰. 随着[C_{14}mim][DCA]浓度的增大,体系的吸收峰强度逐渐降低,同时伴随着蓝移,最大发射波长从 338 nm 减小到 332 nm. 这种转变表明,[C_{14}mim][DCA]/BSA 复合物的形成,导致 BSA 的氨基酸残基暴露在更加疏水的微环境中[14];当[C_{14}mim][DCA]浓度大于 3.0×10^{-3} mol/L 时,体系的最大发射峰变化较小. 因此,较低浓度($<3.0\times10^{-3}$ mol/L)的[C_{14}mim][DCA]对 BSA 的二级结构有稳定作用,而高于一定浓度($>3.0\times10^{-3}$ mol/L)时有破坏作用,二级结构的破坏使 BSA 展开并变性,故[C_{14}mim][DCA]在保护和破坏 BSA 结构上具有更大的优势.

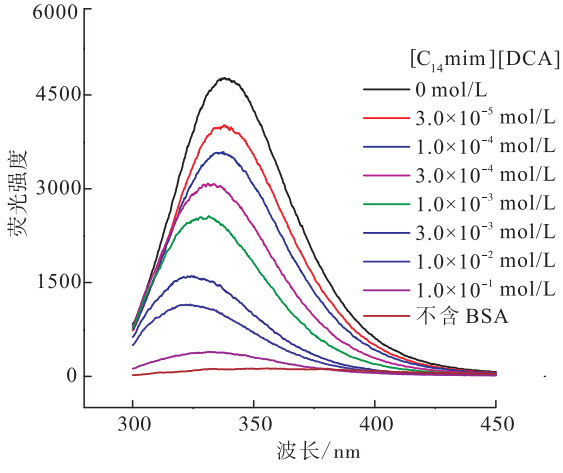


图 2 [C_{14}mim][DCA]/BSA 体系的稳态荧光光谱

Fig. 2 Steady-state fluorescence spectra of [C_{14}mim][DCA]/BSA system

2.4.2 同步荧光光谱分析

[C_{14}mim][DCA]/BSA 体系的同步荧光光谱如图 3 所示($\Delta\lambda=20$ nm 和 $\Delta\lambda=60$ nm 研究的分别是混合体系 BSA 中 Tyr 和 Trp 两种氨基酸微环境的变化情况). 由图 3 可以看出,体系在 $\Delta\lambda=60$ nm 时荧光强度明显要高于 $\Delta\lambda=20$ nm 时的荧光强度,因此,可以推测 BSA 的内在荧光主要取决于 Trp 残基:当[C_{14}mim][DCA]的浓度小于 3.0×10^{-3} mol/L 时,随着其浓度的增加,Trp 残基的荧光强度逐渐减小,最大波长峰有一定的蓝移,说明[C_{14}mim][DCA]引起了 BSA 结构的变化;当[C_{14}mim][DCA]浓度大于 3.0×10^{-3} mol/L 时,Trp 残基的荧光强度变化不大,说明此时 BSA 已经开始变性,这与稳态荧光实验的结果相吻合.

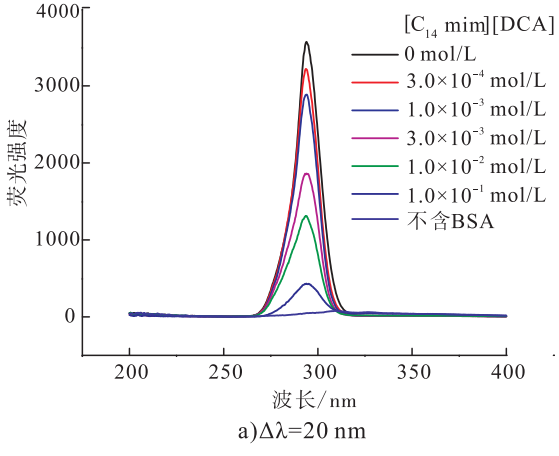


图 3 [C_{14}mim][DCA]/BSA 体系的同步荧光光谱

Fig. 3 Synchronous fluorescence spectra of [C_{14}mim][DCA]/BSA system

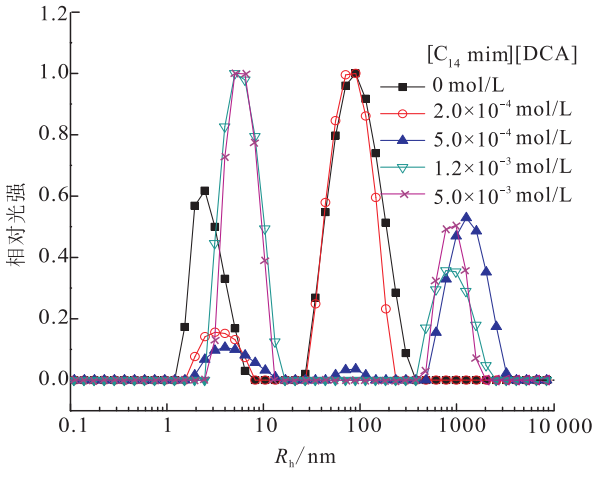


图 4　[C_{14}mim][DCA]/BSA 体系的水力学半径分布图

Fig. 4　Hydrodynamic radius distribution of [C_{14}mim][DCA]/BSA system

2.5　[C_{14}mim][DCA]/BSA 体系的水力学半径分布与分析

[C_{14}mim][DCA]/BSA 体系的水力学半径(R_h)分布结果如图4 所示. 由图4 可以看出,体系的水力学半径在 4.6 nm 和 100 nm 左右有两个峰. 当[C_{14}mim][DCA]浓度小于 2.0×10^{-4} mol/L 时,体系的水力学半径没有明显变化,但当其浓度为 5.0×10^{-4} mol/L 时,原来两个峰的强度减弱,在 648 nm 处出现一个新峰,这是由于[C_{14}mim][DCA]的加入导致部分 BSA 的结构发生变化,使 BSA 链展开,随着其浓度的增大,648 nm 的峰向更大半径分布方向移动;当其浓度为 1.2×10^{-3} mol/L 时,半径分布为 898 nm 左右,并且相关强度也随之增大;当浓度为 5.0×10^{-3} mol/L 时,半径分布为 1150 nm 左右,再增大浓度,半径分布变化较小,推测此时 BSA 已经完全展开,除 4.6 nm 处和 1150 nm 处之外,在 1 ~ 10 nm 之间还有一个半径分布,这可能是由[C_{14}mim][DCA]与 BSA 的复合物达到饱和后在水溶液中形成的自由胶束产生的.

3　结论

本文以 N – 甲基咪唑、溴代十四烷和双氰胺银为原料,采用两步法合成了咪唑基离子液体表面活性剂,经核磁共振确认该产物为[C_{14}mim][DCA],运用表面张力法、紫外可见光谱法、荧光光谱法和动态光散射法研究了[C_{14}mim][DCA]与 BSA 在其混合体系中的相互作用,得到如下结论:

1) 混合体系的 *cmc* 值和 A_{min} 值均随 BSA 浓度的增加而变大;

2) 混合体系中[C_{14}mim][DCA]与 BSA 间的相互作用对 BSA 上氨基酸残基微环境有影响;混合体系中[C_{14}mim][DCA]浓度较低时,对 BSA 的二级结构有稳定作用,而高于一定浓度时有破坏作用,二级结构的破坏使 BSA 展开并变性,且主要影响 BSA 上的 Trp 残基;

3) 混合体系中[C_{14}mim][DCA]与 BSA 的相互作用会影响体系的 R_h,且随着[C_{14}mim][DCA]浓度的增加,[C_{14}mim][DCA]/BSA 体系的 R_h 变大,当其浓度为 5.0×10^{-3} mol/L 时,BSA 已经完全展开.

该研究将为理解离子液体表面活性剂与蛋白质的相互作用,并为拓展离子液体表面活性剂在蛋白质领域的应用提供重要的理论依据.

参考文献:

[1] WILDE P, MACKIE A, HUSBAND F, et al. Proteins and emulsifiers at liquid interfaces [J]. Advances in Colloid & Interface Science, 2004, 108(10):63.

[2] XU Q, KEIDERLING T A. Effect of sodium dodecyl sulfate on folding and thermal stability of acid-denatured cytochrome c:a spectroscopic approach [J]. Protein Science, 2010, 13(11):2949.

[3] HONDA C, KAMIZONO H, MATSUMOTO K,

et al. Studies on bovine serumalbumin-sodium dodecyl sulfate complexes using pyrene fluorescence probe and 5-doxylstearic acid spin probe [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 278(2):310.

[4] VALSTAR A, ALMGREN M, BROWN W, et al. The interaction of bovine serum albumin with surfactants studied by light scattering [J]. Langmuir, 2000, 16(3):922.

[5] GELAMO E L, TABAK M. Spectroscopic studies on the interaction of bovine (BSA) and human (HSA) serum albumins with ionic surfactants [J]. Spectrochimica Acta Part A Molecular & Biomolecular Spectroscopy, 2000, 56(11):2255.

[6] 史兴旺. 新颖表面活性剂对牛血清蛋白(BSA)结构的影响研究[D]. 济南:山东大学, 2008.

[7] ZAMORA R, HIDALGO F J. Comparative methyl linoleate and methyl linolenate oxidation in the presence of bovine serum albumin at several lipid/protein ratios[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2003, 51(16):4661.

[8] 杨许召,王军,李刚森,等. 离子液体型表面活性剂的研究进展[J]. 日用化学工业, 2009, 39(5):338.

[9] 王军,王萍,杨许召,等. 离子液体表面活性剂的合成与应用(Ⅰ)——离子液体表面活性剂的结构和分类[J]. 日用化学工业, 2017,47(1):7.

[10] SINGH T, BORAL S, BOHIDAR H B, et al. Interaction of gelatin with room temperature ionic liquids:a detailed physi-cochemical study [J]. Journal of Physial Chemistry B, 2010, 114(25):8441.

[11] GENG F, ZHENG L, YU L, et al. Interaction of bovine serum albumin and long-chain imidazolium ionic liquid measured by fluorescence spectra and surface tension[J]. Process Biochemistry, 2010, 45(3):306.

[12] YAN H, WU J, DAI G, et al. Interaction mechanisms of ionic liquids [Cnmim]Br (n=4,6,8,10) with bovine serum albumin[J]. Journal of Luminescence, 2012, 132(3):622.

[13] 刘梦琳. 离子液体与蛋白质相互作用的研究[D]. 沈阳:东北大学, 2011.

[14] COOPER A. Thermodynamic analysis of biomolecular interactions [J]. Current Opinion in Chemical Biology, 1999, 3(5):557.

轻工学报® 2019 年 5 月 第 34 卷 第 3 期
JOURNAL OF LIGHT INDUSTRY Vol. 34 No. 3 May 2019

引用格式:郑勇,郑永军,田大勇,等. 纤维素催化转化制取 2,5 – 二甲基呋喃的研究[J]. 轻工学报,2019,34(3):28 – 33.
中图分类号:O643.3;TQ35 **文献标识码**:A
DOI:10.3969/j.issn.2096 – 1553.2019.03.003
文章编号:2096 – 1553(2019)03 – 0028 – 06

纤维素催化转化制取 2,5 – 二甲基呋喃的研究

Research on the catalytic conversion of cellulose into 2,5-dimethylfuran

郑勇,郑永军,田大勇,侯绍刚
ZHENG Yong, ZHENG Yongjun, TIAN Dayong, HOU Shaogang

安阳工学院 化学与环境工程学院,河南 安阳 455000
Department of Chemical and Environmental Engineering, Anyang Institute of Technology, Anyang 455000, China

关键词:
纤维素;2,5 – 二甲基呋喃;离子液体;催化

Key words:
cellulose;
2,5-dimethylfuran;
ionic liquid;
catalysis

摘要:采用离子液体 1 – 丁基 – 3 – 甲基咪唑氯盐和 1 – 磺丙基 – 3 – 甲基咪唑硫酸氢盐分别作为溶剂和催化剂,先将纤维素进行均相水解,然后用甲酸作为氢源,通过催化加氢的方法制备 2,5 – 二甲基呋喃(DMF). 根据标准样品的紫外吸收光谱和朗伯比尔定律,建立 DMF 的定量和定性分析方法,筛选适宜的 DMF 制备条件. 结果表明,在甲酸浓度为 2 mol · kg^{-1},反应温度为 343 K 和时间为 12 h 的条件下,DMF 的产率达到最大值 41.2%. 与传统方法相比,离子液体的使用增强了体系的稳定性,降低了有机溶剂的比重,反应过程更加绿色环保.

收稿日期:2019 – 02 – 03
基金项目:国家自然科学基金项目(21406002);河南省科技计划项目(182102210199);河南省高等学校青年骨干教师培养计划项目(2017GGJS175)

作者简介:郑勇(1983—),男,河南省安阳市人,安阳工学院副教授,博士,主要研究方向为清洁化工技术.

Abstract: The ionic liquids of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride and 1-sulfopropyl-3-methylimidazolium hydrogensulfate were used as solvents and catalysts respectively to hydrolyze cellulose. Then using formic acid as hydrogen source, 2,5-dimethylfuran(DMF) was prepared by catalytic hydrogenation. According to the UV absorption spectrum of the standard samples and Lambert Beer's law, quantitative and qualitative analysis methods for DMF were established to select suitable DMF preparation conditions. The results showed that when the concentration of formic acid was 2 mol · kg^{-1}, the reaction temperature was 343 K and the time was 12 h, the yield of DMF reached a maximum of 41.2%. Compared with the traditional method, the use of ionic liquid enhanced the stability of the system, reduced the specific gravity of the organic solvent, and the reaction process was greener.

0 引言

能源是经济发展和社会进步的重要物质源泉,是世界各国宝贵的战略资源. 目前,煤炭、石油和天然气仍然是人类主要的能量来源. 这些传统化石能源不仅难以再生,而且过度消耗会带来严重的环境污染问题,不利于社会的可持续发展. 因此,解决问题的有效途径是开发新型绿色可再生能源. 其中,以纤维素为代表的生物质分布广泛、储量大、可再生,可用于制备多种绿色燃料和精细化学品,被认为是最具潜力的新型能源之一[1].

在纤维素的衍生产物中,2,5-二甲基呋喃(DMF)是近年来兴起的一种新型燃油,具有以下优点:1)能量密度高达 31.5 MJ · L^{-1},远大于乙醇,与汽油相当[2];2)沸点高,大约 92 ~ 94 ℃,挥发性相对较低,可减少在存储和使用过程中因挥发所带来的损耗[3];3)难溶于水,可以比较稳定地存在于空气中且不易吸水;4)生产原料可以是纤维素等生物质,能够减少对化石能源和粮食的依赖,降低生产成本,利于保护环境. DMF 由于具有较好的物理化学性质,有望作为新一代绿色生物质燃料油而得到广泛的应用. DMF 的制备可以通过生物质的两步转化反应来实现,反应过程见图 1. 第一步是将果糖、葡萄糖和纤维素等生物质进行脱水(或水解 + 脱水)生成中间体 5-羟甲基糠醛(HMF);第二步是将 HMF 催化氢解而得到最终产物 DMF[4-6]. 然而,上述反应体系大多为传统的水溶液或有机溶剂,稳定性较差,易挥发或易燃,而且催化剂多为无机酸,毒性大且不利于环保.

离子液体是一类新型的绿色低温介质,具有不易燃、挥发性极低、稳定性高等优良的理化性质,可作为纤维素等生物质转化反应中的高效溶剂和催化剂. 近年来,国内外对离子液体体系中催化转化制备 DMF 开展了研究,取得了初

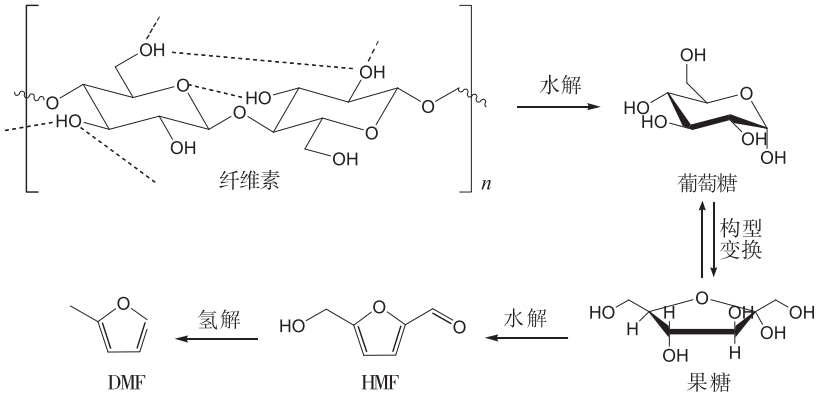


图 1 纤维素转化制备 DMF 的反应过程

Fig. 1 The reaction process of cellulose into DMF

步的进展[7-9]. 例如,M. Chidambaram 等[8]在离子液体 1 - 乙基 - 3 - 甲基咪唑氯盐([Emim]Cl)中,以钯碳(Pd/C)为催化剂,首先使葡萄糖转化为 HMF,然后进行加氢反应,获得 DMF. C. Li等[9]将离子液体 1 - 丁基 - 3 - 甲基咪唑氯盐([Bmim]Cl)和四氢呋喃组成双相体系,以钌碳(Ru/C)为催化剂,实现了果糖一步转化制备 DMF 的过程. 然而,目前国内外对纤维素在离子液体中催化转化 DMF 的研究较少,大部分研究停留在 HMF 的制备和实验条件的筛选上,反应原料多为葡萄糖、果糖等低分子的糖类化合物,且适用于纤维素等天然大分子生物质的高效均相催化剂的相关研究仍然较少.

鉴于此,本文拟分别以离子液体[Bmim]Cl 和 1 - 磺丙基 - 3 - 甲基咪唑硫酸氢盐([C_3SO_3Hmim][HSO_4])为溶剂和催化剂,完成纤维素的溶解和均相催化水解,再以甲酸为氢源、Pd/C 为催化剂,通过中间产物 HMF 的加氢反应制备 DMF,并系统分析甲酸浓度、反应温度和反应时间等实验条件对反应过程和 DMF 产率的影响,以期筛选出适宜的反应条件,为相关研究和应用提供基础实验依据.

1　材料与方法

1.1　主要试剂与仪器

主要试剂:离子液体[Bmim]Cl 和[C_3SO_3Hmim][HSO_4](纯度大于 99%),林州市科能材料科技有限公司产;纤维素(平均粒径小于 25 μm,实验前将纤维素置于真空干燥箱中干燥 24 h),DMF,甲酸,四氢呋喃,乙酸乙酯,无水乙醇,上述试剂的纯度均大于 99%,Pd/C(Pd 的质量分数为 10%),上海阿拉丁生化科技股份有限公司产.

主要仪器:ME104 型电子分析天平,梅特勒 - 托利多国际有限公司产;DZF - 6020 型真空干燥箱,上海精宏实验设备有限公司产;UV - 2600 型紫外可见分光光度计,岛津企业管理(中国)有限公司产;RCT 型加热磁力搅拌器,艾卡(广州)仪器设备有限公司产;RE - 2000 型旋转蒸发仪,SZ - 93A 双重纯水蒸馏器,上海亚荣生化仪器厂产.

1.2　纤维素的溶解与转化

在 373 K 温度条件下,将 1 g 纤维素溶解于 15 g 的[Bmim]Cl 中,搅拌直至形成均一透明的溶液. 然后,向混合溶液中加入 0.1 mol · kg^{-1}的[C_3SO_3Hmim][HSO_4]作为催化剂,继续加热搅拌反应 5 h,使纤维素充分水解并转化生成中间体 HMF. 在此基础上,向溶液体系中加入 30 mL 四氢呋喃、3 g Pd/C 和 1 ~ 3 mol · kg^{-1}甲酸,在 323 ~ 363 K 的温度下继续搅拌反应 4 ~ 16 h. 最后,向溶液中加入二次蒸馏水后过滤,用乙酸乙酯将溶液反复萃取,经过蒸发提纯获得 DMF 产物.

1.3　产物的定性分析和定量分析方法

首先在 298 K 温度条件下,将 DMF 标准样品配制成不同浓度的乙醇溶液. 然后,通过紫外可见分光光度计测定上述溶液的紫外吸收光谱.

根据 DMF 溶液的紫外吸收光谱曲线,将最大紫外吸收峰处的吸光度 A 对浓度 c 进行作图,依据朗伯比尔定律对数据点进行直线拟合,获得相应的拟合方程.

朗伯比尔定律公式如下:

$$A = \varepsilon bc$$

其中,ε 为摩尔吸收系数,b 为吸收层厚度.

2　结果与讨论

2.1　DMF 的定性分析和定量分析结果

图 2 为不同浓度 DMF 的紫外吸收光谱图. 由图 2 可以看出,所有溶液的紫外吸收光谱曲线形状基本一致,最大紫外吸收峰位于 219 nm 处,该处属于 DMF 的特征吸收峰,与文献报道

相符[10-11]. 另外,在紫外吸收光谱图中未发现其他明显的结构特征峰,说明通过该方法可以实现样品中 DMF 的定性测试.

图 3 为 DMF 的紫外吸光度与浓度之间的拟合关系图. 依据朗伯比尔定律对图 3 中数据点进行直线拟合,获得相应的拟合方程:

$$A = 7.71 \times 10^{3} \times c + 2.34 \times 10^{-2}$$

由图 3 和上述拟合方程可知,所有数据具有较好的线性关系,拟合优度 R^2 达 0.999 5,与朗伯比尔定律符合较好,能够用于 DMF 的定量分析.

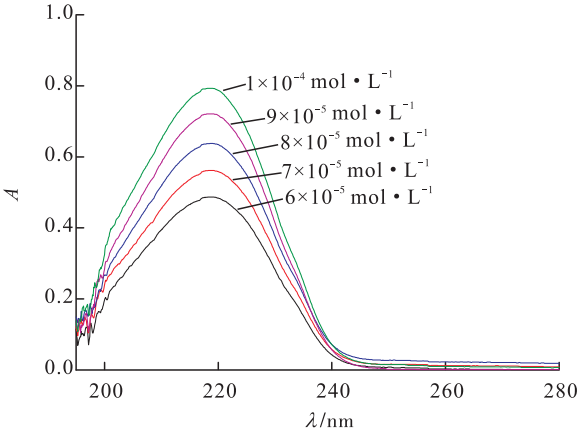


图 2 不同浓度 DMF 的紫外吸收光谱图

Fig. 2 The UV absorption spectra of DMF with different concentration

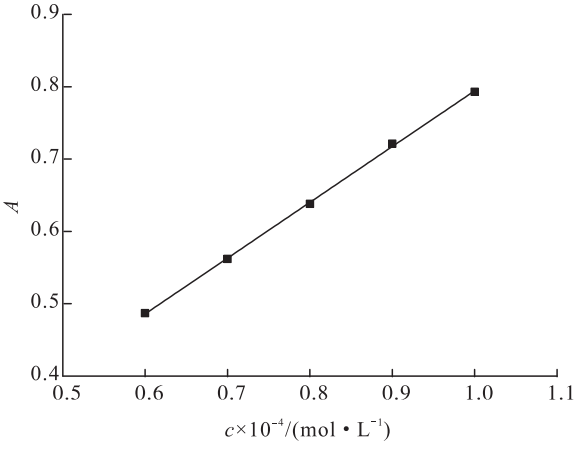


图 3 DMF 的紫外吸光度与浓度之间的拟合关系图

Fig. 3 The plots of UV absorption vs. concentration of DMF

2.2 纤维素催化转化制取 DMF 适宜反应条件的选取结果

为了系统研究纤维素转化制备 DMF 的反应规律,在文献调研和实践经验的基础上,笔者采用甲酸作为 HMF 加氢反应的氢源,Pd/C 为该过程中的催化剂[3,12]. 根据样品的紫外吸收测试结果,重点考察了甲酸浓度、反应温度和反应时间对 DMF 产率的影响,从而筛选出适宜的反应条件.

表 1 为 323 K 条件下,不同反应时间和甲酸浓度下 DMF 的产率. 由表 1 可知,在相同的反应温度和时间等条件下,随着体系中甲酸浓度的不断升高,DMF 的产率呈先增加后降低的趋势. 当甲酸的浓度为 2 mol·kg^{-1},反应时间为 12 h 时,DMF 的产率最高,可达 36.5%. 根据催化反应和甲酸的结构特点可知,适量的甲酸能够为 HMF 的加氢转化提供充分的氢源,有利于提高反应的效率[13]. 然而,当甲酸过量时,较高的酸度容易增大副反应,致使反应的选择性和 DMF 的产率降低. 另一方面,同等条件下,适度地增加反应时间可以显著提高 DMF 的产率. 本研究中,产率一般在反应 12 h 时达到最高,但随后又有所降低. 该变化趋势说明,此类有机催化反应的速率较慢,时间是保证反应物充分转化的必要条件. 但过长的时间会使产物的产率减小,这可能是因为在较长的反应时间下,体系中易于发生一定的副反应,同时 DMF 的少量挥发也会导致产率降低. 所以,适宜的反应时间为 12 h,适宜的甲酸浓度为 2 mol·kg^{-1}.

表 2 为甲酸浓度为 2 mol·kg^{-1}时,不同反应时间和温度下 DMF 的产率. 由表 2 可知,在相同的实验条件下,当温度在 323~343 K 范围内升高时可以增大 DMF 的产率. 但是,当温度继续上升至 363 K 后,DMF 产率显著降低. 这说明温度的适度提高,能够促进加氢反应的顺

表 1　323 K 条件下，不同反应时间和甲酸浓度下 DMF 的产率

Table 1　The yield of DMF at 323 K with different reaction time and concentrations of formic acid　%

时间/h	甲酸浓度/(mol · kg^{-1})		
	1	2	3
4	15.1	22.7	19.8
8	23.5	31.3	29.2
12	29.4	36.5	34.3
16	27.8	33.6	30.4

表 2　甲酸浓度为 2 mol · kg^{-1}时，不同反应时间和温度下 DMF 的产率

Table 2　The yield of DMF at 2 mol · kg^{-1} formic acid with different reaction time and temperatures　%

时间/h	温度/K		
	323	343	363
4	22.7	26.1	20.5
8	31.3	37.0	28.6
12	36.5	41.2	33.4
16	33.6	38.9	29.2

利进行，从而增大 DMF 的产率. 但是过高的温度往往会加重有机副反应，也使得部分反应物和产物更易于挥发，不利于获得较高的产率. 因此，当甲酸浓度为 2 mol · kg^{-1}时，DMF 的产率在 343 K 和 12 h 条件下达到最大值 41.2%.

3　结论

本文采用离子液体[Bmin]Cl 和[C_3SO_3Hmim][HSO_4]作为溶剂和催化剂完成了纤维素的均相水解，以甲酸作为氢源、Pd/C 为催化剂，通过催化加氢反应将 HMF 等中间体进一步转化为 DMF. 根据标准样品的紫外吸收光谱和朗伯比尔定律，建立了 DMF 的定量与定性分析方法，筛选出了制备 DMF 的适宜反应条件. 结果表明，在甲酸浓度为 2 mol · kg^{-1}，反应温度为 343 K 和时间为 12 h 的条件下，DMF 的产率达到最大值 41.2%.

与传统方法相比，离子液体的使用增强了体系的稳定性，降低了有机溶剂的比重，反应过程更加绿色环保. 但本文以纤维素作为原料，该反应过程比单糖或 HMF 等低分子化合物直接催化转化要复杂，受到了较多客观反应条件的限制. 同时，从化学组成较为复杂的高分子生物质到低分子的化合物，其反应的选择性往往不高. 因此，与低分子化合物直接转化相比，最终的 DMF 产率相对较低. 但是，从技术的应用角度来看，本研究为纤维素转化制备 DMF 提供了更多的实验依据. 未来，还需要深入研究反应机理，继续优化反应体系和实验方法，不断提高反应效率，更好地推动 DMF 在工业生产和社会生活中的应用.

参考文献：

[1] 袁正求，龙金星，张兴华，等. 木质纤维素催化转化制备能源平台化合物[J]. 化学进展，2016，28(1)：103.

[2] 杨越，刘琪英，蔡炽柳，等. 木质纤维素催化转化制备 DMF 和 C5/C6 烷烃[J]. 化学进展，2016，28(2/3)：363.

[3] THANANATTHANACHON T，RAUCHFUSS T B. Efficient production of the liquid fuel 2，5-dimethylfuran from fructose using formic acid as a reagent[J]. Angew Chem Int Ed，2010，49(37)：6616.

[4] ZAKRZEWSKA M E，BOGEL-ŁUKASIK E，BOGEL-ŁUKASIK R. Ionic liquid-mediated formation of 5-hydroxymethylfurfural：a promising biomass-derived building block[J]. Chem Rev，2011，111(2)：397.

[5] 刘迎新，曾茂，楼炯涛，等. 5－羟甲基糠醛选择性加氢制备 2，5－二甲基呋喃研究进展[J]. 高校化学工程学报，2018，32(2)：255.

[6] JAE J，ZHENG W，LOBO R F，et al. Production

of dimethyl furan from hydroxymethylfurfural through catalytic transfer hydrogenation with ruthenium supported on carbon[J]. Chem Sus Chem,2013,6(7):1158.

[7] BINDER J B, RAINES R T. Simple chemical transformation of lignocellulosic biomass into furans for fuels and chemicals[J]. J Am Chem Soc,2009,131(5):1979.

[8] CHIDAMBARAM M, BELL A T. A two-step approach for the catalytic conversion of glucose to 2,5-dimethylfuran in ionic liquids[J]. Green Chem,2010,12(7):1253.

[9] LI C, CAI H, ZHANG B, et al. Tailored one-pot production of furan-based fuels from fructose in an ionic liquid biphasic solvent system[J]. Chin J Catal,2015,36(9):1638.

[10] ROMáN-LESHKOV Y, BARRETT C J, LIU Z Y, et al. Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates[J]. Nature,2007,447(7147):982.

[11] TUMAA S J, AL-SAIDI S F. Theoretical spectroscopic study (IR, Raman, UV, and NMR) for furan and two of its derivatives[J]. Int J Pharm Sci Rev Res,2018,53(1):49.

[12] GRASEMANN M, LAURENCZY G. Formic acid as a hydrogen source-recent developments and future trends[J]. Energy Environ Sci,2012,5(8):8171.

[13] MITRA J, ZHOU X, RAUCHFUSS T. Pd/C-catalyzed reactions of HMF: decarbonylation, hydrogenation, and hydrogenolysis[J]. Green Chem,2015,17(1):307.

本刊数字网络传播声明

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

轻工学报® 2019 年 5 月 第 34 卷 第 3 期
JOURNAL OF LIGHT INDUSTRY Vol. 34 No. 3 May 2019

引用格式:许春平,孙懿岩,姜宇,等. 芽孢杆菌生物制剂对复烤后烟叶化学成分的影响[J]. 轻工学报,2019,34(3):34 – 41.
中图分类号:TS41 **文献标识码**:A
DOI:10.3969/j.issn.2096 – 1553.2019.03.004
文章编号:2096 – 1553(2019)03 – 0034 – 08

芽孢杆菌生物制剂对复烤后烟叶化学成分的影响

Effects of *Bacillus* biologics on chemical composition of redryed tobacco

许春平[1],孙懿岩[1],姜宇[1],刘鸿[2],邹克兴[2],苏赞[2],孙建生[2],李季刚[2],杨龙彦[2],龙章德[2]
XU Chunping[1],SUN Yiyan[1],JIANG Yu[1],LIU Hong[2],ZOU Kexing[2],SU Zan[2],SUN Jiansheng[2], LI Jigang[2], YANG Longyan[2], LONG Zhangde[2]

1. 郑州轻工业大学 食品与生物工程学院,河南 郑州 450001;
2. 广西中烟工业有限责任公司 技术中心,广西 南宁 530001
1. *College of Food and Bioengineering*, *Zhengzhou University of Light Industry*, *Zhengzhou* 450001, *China*;
2. *Technical Center*, *China Tobacco Guangxi Industrial Co.*, *Ltd.*, *Nanning* 530001, *China*

关键词:
芽孢杆菌生物制剂;固态发酵;烟叶化学成分;香味物质;石油醚提取物

Key words:
Bacillus biologics; solid-state fermentation; tobacco chemical composition; aromatic substance; petroleum ether extract

摘要:从烟叶表面筛选出 3 株可能用于烟叶增香提质的菌株,即高地芽孢杆菌 Y2(*Bacillus altitudinis*)、地衣芽孢杆菌 D3(*Bacillus licheniformis*)、枯草芽孢杆菌 L1(*Bacillus subtilis*),将其组成单一和复配生物制剂对烟叶进行固态发酵,研究芽孢杆菌生物制剂对烟叶常规化学成分、香味物质和石油醚提取物含量的影响. 结果表明:采用单一菌株对烟叶进行固态发酵后,烟叶的总糖和还原糖含量均下降,烟叶中的羰基类、酸类、酯类等香味物质含量均增加,香味成分也更为丰富. 采用复配菌株生物制剂对烟叶进行固态发酵后,烟叶的总糖和还原糖含量均下降,Y2 + L1 复配处理可有效降低烟碱的含量并提高糖碱比;但菌株复配后并未呈现对香味成分产生影响的叠加效应,而是在一些香味物质上表现出完全相反的趋势. D3 处理或者 Y2 + D3 复配处理能提高石油醚提取物含量,表现出较强的生香作用.

收稿日期:2019 – 01 – 04
基金项目:广西中烟有限责任公司对外合作项目(20171540)
作者简介:许春平(1977—),男,河南省焦作市人,郑州轻工业大学教授,博士,主要研究方向为烟草工程.
通信作者:龙章德(1970—),男,广西省桂林市人,广西中烟工业有限责任公司高级农艺师,博士,主要研究方向为烟草工程.

Abstract: Three strains screened from the surface of tobacco leaves could be used for inproving tobacco aroma: *Bacillus altitudinis* (Y2), *Bacillus licheniformis* (D3), and *Bacillus subtilis* (L1). They were prepared to single and compound biologics for solid-state fermentation of tobacco, then the routine chemical components, aroma substances of tobacco and petroleum ether extract were detected. The results showed that: the total sugar and reducing sugar content of tobacco leaves decreased after solid-state fermentation of tobacco was inoculated with single strains. The content of aroma substance such as carbonyls, acids and esters in tobacco leaves increased, and the aroma components were also richer. After solid-state fermentation with compound biological agents, the total sugar and reducing sugar content of tobacco leaves decreased, and the treatment consisting of Y2 + L1 compound treatment could effectively reduce the content of nicotine and increase the ratio of sugar to alkali. It did not show superposition effect on the aroma components and, on the contrary, it exhibited a completely opposite trend on some aroma substances. D3 treatment or Y2 + D3 compound treatment could increase the content of petroleum ether extract and showed strong aroma producing effect.

0 引言

烟草发酵是烟叶采收后的重要加工步骤,可利用微生物改善烟叶品质. 小什列晋格最早提出微生物发酵假说[1],他认为,烟草发酵初期由微生物起主导作用,后续过程才是在无机催化剂的作用下进行的. 烟叶在发酵过程中表面存在大量且种类繁多的微生物,这些微生物可以将烟叶中的一些大分子物质(如蛋白质、淀粉等)降解为单糖、氨基酸等一些小分子物质,然后这些小分子物质再经过一系列反应生成醇、醛、酸、酯、酮等香味成分,从而提升烟叶的吸食品质[2].

烟叶发酵过程中,如何利用接种微生物加快其发酵速度、提升烟叶香气和品质等,前人已有较多的研究. J. J. Reid 等[3]发现,烘烤后的雪茄烟叶表面存在大量的细菌和霉菌. J. B. C. Koller 等[4]最先尝试在烟叶上接种微生物,发现在雪茄烟叶接种酵母菌可以加速发酵进程,使发酵更为彻底. 黄静文等[5]从烟叶表面分离出一种短小芽孢杆菌,用于烟叶发酵可以提升烟香、醇和烟气、降低刺激性并掩盖杂气. 此外,在烟叶发酵过程中利用微生物来降低烟叶中烟碱含量的报道也较多. X. W. Gong 等[6]从种植烟草的土壤中分离出一株红球菌(*Rhodococcus sp.*),该细菌可以有效降解烟叶中的烟碱. C. M. Chen 等[7]从醇化多年的烟叶表面分离出一株假单胞菌 Nic22(*Pseudomonas sp.*),并将其接种至以烟碱为唯一碳源和氮源的培养基,在 30 ℃,220 r/min 的摇床中发酵 2 d,烟碱的降解率超过 70%(质量分数,下同). 然而,利用芽孢杆菌组成的复配生物制剂对烟叶香味成分的影响与单一微生物制剂施加效果的对比研究较少. 鉴于此,本研究拟利用从烟叶表面分离得到的 3 株芽孢杆菌组成单一和复配生物制剂对烟叶进行固态发酵,考察其对烟叶主要化学成分和香味物质的影响,旨在为研究微生物固态发酵烟叶,改善烟叶内在品质提供理论依据和数据支撑.

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

2016 年兴义 B3F 复烤烟叶,广西中烟提供;高地芽孢杆菌 Y2(*Bacillus altitudinis*),地衣芽孢杆菌 D3(*Bacillus licheniformis*),枯草芽孢杆菌 L1(*Bacillus subtilis*),上述菌株均由烟叶表面分离得到;复配菌株,由上述菌株按体积比 1∶1 两两复配制成;沸程 30 ~ 60 ℃的石油醚(分析纯),烟台市双双化工有限公司产;无水硫酸钠(分析纯),天津市瑞金特化学品有限公司产;LB 培养基,北京奥博星有限公司产.

SPX - 1000F 生化培养箱,上海一恒科学仪器有限公司产;HH - S4 电热恒温水浴锅,天津市泰斯特仪器有限公司产;SW - CJ - 2FD 型洁净工作台,苏净集团苏州安泰空气技术有限公司产;JT - K6 水分测定仪,上海佑科仪器仪表有限公司产;Ultra3400 型紫外分光光度计,北京普源精电科技有限公司产;Agilent 6890/5973 型气质联用仪,美国 Agilent 公司产;AA3 型连续流动分析仪,德国 SEALAnalytical 公司产.

1.2　实验方法

1.2.1　烟叶发酵　用接种环将菌株从固体培养基中接种 2 环到 100 mL LB 液体培养基,在 37 ℃,120 r/min 摇床中培养 24 h. 然后将得到的种子液在 4 ℃,10 000 r/min 条件下离心 10 min,弃上清液,收集湿菌体,用无菌去离子水对湿菌体进行重悬,用分光光度计确定稀释倍数,稀释至 OD_{600} = 1.45,也就是菌体浓度稳定在 10^8 cfu/mL. 吸取 10 mL 菌悬液均匀喷洒在 40 g(湿基)烟叶上,对照组喷洒等量无菌去离子水,将处理好的烟叶置于 37 ℃,相对湿度 75% 的条件下发酵 48 h 后备用.

复配菌株制备方法:将上述重悬稀释后菌体浓度稳定在 10^8 cfu/mL 的纯种菌悬液各量取 5 mL,两两进行复配,组成 10 mL 复配制剂,复配方案见表 1,1# 为对照组(CK).

1.2.2　常规化学成分和香味物质测定　分别采用《烟草及烟草制品总植物碱的测定 连续流动法》(YCT 160—2002)[8]、《烟草及烟草制品氯的测定 连续流动法》(YCT 162—2011)[9] 和《烟草机烟草制品中钾的测定法 火焰光度法》(YCT 173—2003)[10] 测定烟草中的烟碱、钾和氯;采用紫外分光光度计测定总糖和还原糖[11].

表 1　菌株复配方案

Table 1　Strain compounding scheme

编号	接种菌株	复配比例	用量/mL
1#	无菌去离子水	—	10
2#	Y2	—	10
3#	D3	—	10
4#	L1	—	10
5#	Y2 + D3	1 ∶ 1	5 + 5
6#	Y2 + L1	1 ∶ 1	5 + 5
7#	D3 + L1	1 ∶ 1	5 + 5

香味物质采用气相色谱 - 质谱联用仪测定,分析流程为:称取处理后的样品 30 g 进行粉碎,过 60 目筛,同时蒸馏萃取 2.5 h,萃取剂为 CH_2Cl_2. 同蒸结束后,待萃取液冷却至室温后加入 1 mL 内标,然后加入无水硫酸钠静置一晚后浓缩至 1 mL,置于色谱瓶中进行 GC-MS 检测.

GC-MS 检测色谱条件:HP - 5MS(60 m × 0.25 mm × 0.25 μm)色谱柱;载气为高纯氦气;进样口温度 280 ℃;流速 3 mL/min;分流比 5 ∶ 1. 升温程序:起始温度 50 ℃保持 2 min,以 8 ℃/min 升至 200 ℃,再以 2 ℃/min 升至 280 ℃,保持 10 min.

质谱条件:接口温度 270 ℃,离子源温度 230 ℃,四极杆温度 150 ℃,离子化方式 EI,电子能量 70 eV,质量扫描范围 35 ~ 550 *m/z*.

1.2.3　石油醚提取物的测定　采用文献[12]的方法测定石油醚提取物的含量.

1.2.4　数据处理　将测定的化学指标采用 SPSS 和 EXCEL 进行数据处理和图形绘制.

2　结果与分析

2.1　芽孢杆菌生物制剂对烟叶常规化学成分的影响

使用芽孢杆菌生物制剂对烟叶进行固体发酵,分别对发酵前后烟叶中总糖、还原糖、烟碱、钾和氯的含量进行测定,结果见表 2. 由表 2 可知,与对照组 1# 相比,实验组烟叶中的总糖和还原糖含量均有所下降,这可能是由于烟叶表

面接种的微生物以烟叶中的糖作为碳源用于自身的生长发育而导致的变化;接种单一或复配菌株进行固态发酵后,只有编号6#烟碱含量下降,其余编号的均有不同程度的升高;编号4#的钾氯比相比对照组增大,燃烧性增强;编号6#糖碱比最佳,为9.08.

表2 经芽孢杆菌生物制剂发酵前后烟叶常规化学成分含量

Table 2 Routine chemical constituents of tobacco leaves before and after solid-state fermentation of *Bacillus* biologics

编号	总糖/%	还原糖/%	烟碱/%	钾/%	氯/%	钾氯比	糖碱比
1#	25.47	20.86	2.84	1.77	0.55	3.22	8.97
2#	23.38	18.62	2.98	1.83	0.59	3.10	7.85
3#	24.21	20.38	3.09	1.72	0.71	2.42	7.83
4#	25.21	20.43	2.85	1.79	0.54	3.31	8.85
5#	24.57	20.12	2.91	1.67	0.61	2.74	8.44
6#	24.76	18.86	2.73	1.78	0.65	2.74	9.08
7#	24.71	21.49	2.96	1.76	0.55	3.20	8.35

2.2 芽孢杆菌生物制剂对香味物质含量的影响

为了进一步分析接种菌株对烟草品质的影响,将经芽孢杆菌生物制剂处理后的样品进行香味物质的GC-MS分析,利用Nist11谱库进行检索,使用人工解析对烟叶中的香气成分进行定性分析,并采用归一化法对烟叶中的香气成分进行定量,共检测出86种香味成分,根据官能团的不同将其分成8类,包括醇类10种、羰基类25种、酸类9种、酯类和内酯15种、烃类17种、杂环类6种、酚类1种、酰胺和亚胺类2种、新植二烯,各类物质含量如表3所示.编号1#—7#的样品分别检测出46种、56种、59种、57种、61种、60种和61种香气成分,说明经处理后的烟叶香味成分更加丰富.

除编号5#之外,其余各编号中香味物质总量均高于对照组,趋势为编号4# > 编号2# > 编号3# > 编号6# > 编号7# > 编号1# > 编号5#.由单一菌株发酵后,羰基类、酸类、酯类和内酯、烃类、杂环类及酚类含量均升高,编号3#醇类含量增加,编号2#和编号3#酰胺和亚胺类物质含量增加.新植二烯是烟叶中性挥发物中最为丰富的成分,其本身具有清香气,而且在抽吸时可以直接进入烟气,具有降低刺激性醇和烟气的作用,并且可以增进烟的吃味和香气[13],编号2#和编号4#新植二烯含量增加,其中编号2#含量最高,达到了816.04 μg/g.菌株复配后,并未呈现出单一菌株对香味成分影响的叠加效应,例如编号3#和编号4#中羰基类物质含量均有所增加,但菌株复配后(编号7#)烟叶羰基类物质含量下降;编号2#和编号4#中的醇类物质含量均低于对照组,复配后(编号6#)醇类物质含量却升高.

菌落在生长发育过程中为了满足自身对碳、氮的需求,消耗烟叶中的某些物质作为养分,同时分泌多种胞外酶,分解转化烟叶中的纤维素、果胶、蛋白质等致香前体物,从而引起烟叶中性香气成分的变化[14].瞿娇娇等[15]利用从豆豉中分离得到的一株枯草芽孢杆菌接种到A2C2等级的烟叶后进行发酵,发现酸类、酯类和新植二烯含量分别增加102.7%,22.3%和2.5%;在本研究中,接种单一枯草芽孢杆菌的编号4#酸类、酯类和新植二烯含量分别增加126.3%,10.1%和2.3%;两者研究结果一致.而利用地衣芽孢杆菌固态发酵烟叶的研究还鲜有报道.

当菌株复配后,烟叶的部分化学成分呈现出了与单一菌株相反的趋势,比如高地芽孢杆菌和枯草芽孢杆菌均会使烟叶新植二烯含量升高,糖碱比和醇类物质含量降低,组成复配制剂后却导致新植二烯含量降低,但糖碱比和醇类香味物质均升高且高于对照.刘洋[16]将从烟叶表面分离得到的高地芽孢杆菌和解淀粉芽孢杆菌进行1∶1复配后对烟叶进行固态发酵后测定

表 3　经芽孢杆菌生物制剂发酵前后烟叶香味物质的含量

Table 3　Aroma constituents of tobacco leaves before and after solid-state fermentation of *Bacillus* biologics　　μg/g

类型	香味物质名称	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#
醇类	香叶基香叶醇	—	—	1.09	3.45	—	6.25	0.86
	松油醇	—	—	—	—	0.51	0.50	—
	金合欢醇	8.69	0.16	9.47	—	—	—	9.25
	芳樟醇	1.27	1.35	1.36	1.36	1.31	1.38	1.36
	苯乙醇	1.27	1.51	1.94	1.78	1.67	1.81	1.90
	苯甲醇	2.13	2.56	3.81	3.49	3.16	3.02	3.43
	(±)-6-甲基-5-庚烯基-2-醇	—	0.11	0.14	0.16	0.16	0.16	0.16
	(1S,2E,4R,7E,11E)-2,7,11-西柏三烯-4-醇	—	—	—	—	2.68	0.92	5.27
	(2Z,6E)-3,7,11-三甲基十二碳-2,6,10-三烯-1-醇	—	0.74	—	—	—	—	—
	3-呋喃甲醇	—	—	—	—	—	0.17	0.19
	合计 10 种	13.36	6.43	17.81	10.24	9.49	14.21	22.42
羰基类	十五烷醛	—	—	2.64	2.82	2.54	2.46	—
	壬醛	—	—	—	—	0.11	—	—
	螺岩兰草酮	6.47	4.73	7.13	6.14	4.89	4.19	4.51
	环庚三烯酮	—	—	—	—	—	—	0.18
	庚二烯醛	—	—	—	—	—	0.19	0.13
	反-2,6-壬二醛	—	—	0.19	0.21	0.28	0.30	0.21
	法尼基丙酮	—	—	—	0.77	—	—	—
	橙花基丙酮	1.65	—	1.61	1.70	—	—	1.49
	苯乙醛	3.55	3.51	3.36	3.52	3.97	3.55	3.44
	β-紫罗兰酮	—	—	—	1.30	—	—	—
	β-环柠檬醛	—	—	—	0.17	—	—	—
	β-大马酮	12.06	13.69	12.54	12.12	12.54	12.17	12.04
	α-大马酮	0.92	1.08	1.02	1.04	0.98	1.03	1.04
	2-(4-甲基-3-环己烯基)丙醛	—	—	—	—	—	0.17	—
	2,6,6-三甲基-1,3-环己二烯-1-甲醛	0.35	0.37	0.32	0.36	0.35	0.35	0.38
	2,6,6-三甲基-1,4-环己二酮	—	—	—	—	—	—	0.09
	2-吡啶甲醛	—	—	—	0.24	0.26	0.25	0.26
	4,7,9-巨豆三烯-3-酮	28.75	31.72	30.89	29.15	29.77	27.62	26.01
	4-羟基-β-二氢大马酮	1.67	1.93	2.99	2.81	2.12	2.72	2.52
	5-甲基糠醛	0.72	0.65	0.78	0.78	1.25	0.88	0.99
	6-甲基-5-庚烯-2-酮	0.42	0.31	0.39	0.37	0.35	0.34	0.35
	3-吡啶甲醛	—	—	0.16	—	—	—	0.27
	4-吡啶甲醛	—	—	—	—	0.28	0.28	—
	6,10,14-三甲基-2-十五烷酮	3.94	4.06	4.02	—	3.39	3.35	3.51
	6,10-二甲基-5,9-十一双烯-2-酮	—	1.73	—	—	1.67	1.58	—
	合计 25 种	60.5	63.78	68.04	63.5	64.75	61.43	57.42
酸类	棕榈酸	55.91	72.62	101.86	111.14	69.67	123.39	106.25
	正十四碳酸	3.21	5.19	5.77	4.88	4.53	—	3.38
	硬脂酸	—	2.91	3.24	3.61	2.13	4.17	3.66
	亚油酸	—	6.23	8.98	11.65	5.79	11.16	10.45
	辛酸	—	—	0.16	—	—	0.16	—
	十七烷酸	1.31	—	—	1.98	1.46	—	—
	壬酸	—	—	—	—	0.26	—	—
	α-亚麻酸	10.79	15.24	25.47	27.89	13.02	34.65	27.48
	2-吡啶甲酸	—	—	0.23	—	—	—	—
	合计 9 种	71.22	102.19	145.71	161.15	96.86	173.53	151.22

续表 3
Continued table 3

μg/g

类型	香味物质名称	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#
酯类和内酯	棕榈酸甲酯	15.02	16.62	15.90	16.69	14.29	16.33	15.81
	硬脂酸甲酯	1.70	2.32	2.14	2.51	1.73	2.74	2.67
	亚油酸甲酯	6.24	—	7.62	—	—	9.26	8.53
	亚麻酸甲酯	11.72	15.83	15.41	15.93	11.99	21.65	17.09
	十四酸甲酯	0.52	0.60	—	0.57	0.55	0.56	0.53
	三甲基硅烷基棕榈酸酯	5.04	4.93	5.32	5.89	3.86	—	—
	三甲基硅烷基十五烷酸酯	2.04	2.22	2.72	3.35	1.89	—	3.52
	三甲基硅烷基肉豆蔻酸酯	3.75	5.15	6.54	6.39	4.63	6.05	5.59
	邻苯二甲酸二乙酯	17.09	17.28	—	—	—	—	—
	二氢猕猴桃内酯	4.13	—	6.15	5.32	5.07	—	—
	γ-十一烷酸内酯	2.51	2.66	—	—	—	—	2.66
	O2-丁基 O1-(2-甲基丙基)苯-1,2-二羧酸酯	—	—	15.00	12.76	13.80	18.87	16.65
	(7E,10E,13E)-7,10,13-十六碳三烯酸甲酯	1.03	—	2.29	—	1.80	3.67	2.72
	12-甲基十三烷酸甲酯	—	—	0.53	—	—	—	—
	9,12-十八碳二烯酸甲酯	—	7.34	—	8.56	6.17	—	—
	合计 15 种	70.79	74.95	79.62	77.97	65.78	79.13	75.77
烃类	(+)-香橙烯	—	—	0.75	0.75	—	1.07	—
	(E)-4-六癸烯-6-炔	3.63	0.86	2.61	—	—	—	—
	(Z)-4-六癸烯-6-炔	—	3.36	—	4.21	0.10	—	—
	1,2,3,4-四甲基萘	—	1.91	—	—	1.97	2.03	—
	1,5,8-三甲基-1,2,3,4-四氢萘	—	0.55	0.80	—	0.80	0.65	—
	1-氯十八烷	—	0.14	0.18	0.19	0.22	0.16	0.35
	紫罗烯	2.23	3.03	3.47	3.55	3.70	3.16	3.11
	α-芹子烯	—	1.44	1.10	—	0.19	1.77	1.31
	二十烷	0.85	1.69	1.03	0.73	1.34	1.61	2.68
	环氧石竹烯	—	1.03	—	1.09	0.62	—	1.28
	角鲨烯	—	—	0.26	0.27	—	0.31	—
	十八烷	0.74	1.44	0.87	0.62	1.24	1.16	0.86
	十六烷	0.51	0.72	0.41	0.70	0.70	0.68	0.41
	十七烷	0.52	1.05	0.57	0.77	0.87	0.75	0.74
	十四烷	0.54	0.67	0.55	0.58	0.75	0.57	0.63
	十五烷	—	0.69	0.17	0.51	0.61	0.69	0.69
	西柏烯	2.46	1.85	—	—	1.53	2.03	2.05
	合计 17 种	11.48	20.43	12.77	13.97	14.64	16.64	14.11
杂环类	吲哚嗪	—	0.07	—	—	—	—	0.31
	吲哚	0.18	0.72	1.16	1.01	0.71	0.89	0.79
	烟碱	16.88	17.65	31.56	22.35	16.80	21.03	30.75
	2-乙酰基吡咯	0.46	0.61	1.25	1.46	1.64	1.61	1.75
	2-乙酰基呋喃	0.44	0.34	0.52	0.51	0.83	0.54	0.56
	2-正戊基呋喃	0.33	0.25	—	—	—	—	0.32
	合计 6 种	18.29	19.64	34.49	25.33	19.98	24.07	34.48
酚类	4-乙烯基愈创木酚	—	4.05	4.69	4.77	4.72	5.21	4.41
	合计 1 种	—	4.05	4.69	4.77	4.72	5.21	4.41
酰胺和亚胺类	油酰胺	4.22	5.75	10.04	3.10	5.67	5.11	5.74
	硬脂酰胺	—	—	0.57	—	—	—	—
	合计 2 种	4.22	5.75	10.61	3.10	5.67	5.11	5.74
其他	新植二烯	740.78	816.04	735.71	757.64	698.87	724.05	718.13
	总计 86 种	990.64	1 113.26	1 109.45	1 117.87	980.76	1 103.57	1 083.9

注:"—"表示未检出

其香气物质,结果表明大部分香气成分含量均有增加,与本研究结果也较为接近. 单一和复配生物制剂对烟叶化学组分的影响情况十分复杂,还需要进一步研究.

2.3　芽孢杆菌生物制剂对石油醚提取物含量的影响

烟叶石油醚提取物是以石油醚作为溶剂,对烟叶样品进行萃取后得到的混合物,主要包括挥发油、树脂、油脂、脂肪酸、蜡质、类脂物、甾醇、色素等[17]. 这一类物质在烟叶成熟、调制、陈化和燃吸过程中,会经过一系列的分解、转化形成致香物质,产生香气,所以石油醚提取物含量越高,其香气物质越多[18]. 因此石油醚提取物含量常作为衡量烟叶品质和香气的重要指标[19]. 发酵前后烟叶石油醚提取物含量如下(不同组别的字母不同代表组间在 5% 水平具有显著差异):编号 1# 为 5.12% c;编号 2# 为 5.28% bc;编号 3# 为 5.31% b;编号 4# 为 5.26% bc;编号 5# 为 5.53% a;编号 6# 为 4.91% d;编号 7# 为 5.13% bc. 由此可知,由单一菌株处理后的烟叶,只有编号 3# 表现出了较强的生香作用,经复配后,编号 6# 对石油醚提取物的含量没有贡献,甚至会使石油醚提取物含量降低,而编号 5# 石油醚提取物含量最高,为 5.53%.

3　结论

本研究采用从烟草表面筛选出的 3 株可能用于烟叶增香的芽孢杆菌组成单一和复合生物制剂对烟叶进行固态发酵,研究了生物制剂对烟叶常规化学成分、香味物质和石油醚提取物含量的影响. 结果表明,经单一菌株发酵的烟叶化学成分含量与菌株种类有密切关系,3 种菌株均会使烟叶的糖碱比不同程度地降低;高地芽孢杆菌对烟叶中新植二烯含量有较大影响;地衣芽孢杆菌对烟叶中醇类香味物质和石油醚提取物含量贡献较大. 当菌株复配后,化学成分没有呈现叠加变化,甚至部分呈现出与单一菌株相反的趋势,具体原因还需进一步研究. 另外,还需对复配比例和发酵条件进行优化,以期获得较好的芽孢杆菌复配生物制剂.

参考文献:

[1] 宫长荣,于建军. 烟草原料初加工[M]. 北京:中国轻工业出版社,1993:183 - 237.

[2] ALISON D H, PAUL C. Colouring our foods in the last and next millennium[J]. International Journal of Food Science and Technology, 2000, 35:5.

[3] REID J J, GRIBBONS M F, HALEY D E. The fermentation of Cigar-leaf tobacco[J]. Science, 1937, 86(2235):404.

[4] KOLLER J B C. Der tabak in naturwissenschaftlicher[M]. Augsburg: Land WirtsChaftilicher and TechnischerBezichung, 1858.

[5] 黄静文,段焰青,者为,等. 短小芽孢杆菌改善烟叶品质的研究[J]. 烟草科技,2010(8):61.

[6] GONG X W, YANG J K, DUAN Y Q, et al. Isolation and characterization of *Rhodococcus sp.* Y22 and its potential application to tobacco processing[J]. Research in Microbiology, 2009, 160(3):200.

[7] CHEN C M, LI X M, YANG J K, et al. Isolation of nicotine-degrading bacterium *Pseudomonas sp.* Nic22, and its potential application in tobacco processing[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2008, 62(3):226.

[8] 国家烟草专卖局. 烟草及烟草制品 总植物碱的测定连续流动(硫氰酸钾)法:YCT 160—2002[S]. 北京:中国标准出版社,2002.

[9] 国家烟草专卖局. 烟草及烟草制品 氯的测定

连续流动法:YCT 162—2011[S]. 北京:中国标准出版社,2011.

[10] 国家烟草专卖局. 烟草及烟草制品 钾的测定 火焰光度法:YCT 173—2003[S]. 北京:中国标准出版社,2003.

[11] 尹建雄,卢红,谢强,等. 3,5 - 二硝基水杨酸比色法快速测定烟草水溶性总糖、还原糖及淀粉的探讨[J]. 云南农业大学学报,2007(6):829.

[12] 邵金良,黎其万,刘宏程,等. 烟草中石油醚提取物测定方法改进[J]. 中国烟草科学,2010,31(1):41.

[13] 胡皓月,许自成,苏永士,等. 影响烟草新植二烯含量因素的研究进展[J]. 江西农业学报,2010,22(1):17.

[14] 周红杰,李家华,赵龙飞,等. 渥堆过程中主要微生物对云南普洱茶品质形成的研究[J]. 茶叶科学,2004(3):64.

[15] 瞿娇娇,邹晓,张晓敏,等. 枯草芽孢杆菌对烟叶主要致香物质的影响[J]. 贵州农业科学,2014,42(6):150.

[16] 刘洋. 烟叶增香提质微生物的筛选及其应用[D]. 武汉:华中农业大学,2011.

[17] 陈海生,刘国顺. 豫中烤烟种植区烟叶石油醚提取物含量与土壤养分的空间变异性分析[J]. 核农学报,2013,27(1):108.

[18] 简永兴,杨磊,谢龙杰,等. 种植海拔对烤烟石油醚提取物及常规化学成分的影响[J]. 烟草科技,2005(7):3.

[19] 史宏志,刘国顺. 烟草香味学[M]. 北京:中国农业出版社,1998.

轻工学报® 2019 年 5 月 第 34 卷 第 3 期
JOURNAL OF LIGHT INDUSTRY Vol. 34 No. 3 May 2019

引用格式:余晶晶,赵晓东,王冰,等. 不同透气度卷烟主流烟气中香味成分的逐口递送规律研究[J]. 轻工学报,2019,34(3):42 - 51.
中图分类号:TS411.2 **文献标识码**:A
DOI:10.3969/j.issn.2096 - 1553.2019.03.005
文章编号:2096 - 1553(2019)03 - 0042 - 10

不同透气度卷烟主流烟气中香味成分的逐口递送规律研究

Study on puff-by-puff delivery discipline of flavor components in mainstream smoke of cigarettes with different permeability

余晶晶,赵晓东,王冰,刘克建,秦亚琼,刘绍锋,张晓兵,蔡君兰
YU Jingjing,ZHAO Xiaodong,WANG Bing,LIU Kejian,QIN Yaqiong,LIU Shaofeng,ZHANG Xiaobing,CAI Junlan

中国烟草总公司郑州烟草研究院 烟草化学重点实验室,河南 郑州 450001
Key Laboratory of Tobacco Chemistry,Zhengzhou Tabacco Research Institute of China National Tobacco Corporation,Zhengzhou 450001,*China*

摘要:为考察卷烟主流烟气中香味成分在抽吸过程中的逐口输送规律,采用由实验室自有专利改装的常规分析用 20 孔道转盘式吸烟机,实现卷烟的逐口抽吸,建立了卷烟主流烟气单口气粒相物中中性和碱性香味成分的 GC-MS 定量分析方法,采用该分析方法对香味成分逐口递送规律及卷烟纸透气度、接装纸透气度对其的影响进行了研究. 结果表明:1)所建立的分析方法其精密度、回收率较好,适合卷烟烟气单口气相物和粒相物中中性和碱性香味物质的定量分析. 2)卷烟主流烟气的焦油、烟气烟碱传输量随着抽吸口数的增加均呈现较为稳定的增加趋势,随着卷烟纸透气度、接装纸透气度的增大而减少. 3)中性和碱性香味成分传输量随着抽吸口数的增加而增加,但各种香味成分的传输略有不同,随着卷烟纸透气度、接装纸透气度的增大而减少. 4)单位焦油和单位烟碱逐口主流烟气气相和粒相物中中性和碱性香味成分逐口含量均为第 1 口最低,之后与抽吸口数基本保持一致.

关键词:
卷烟主流烟气;香味成分;逐口递送;气相物;粒相物;透气度

Key words:
cigarette mainstream smoke;flavor components;puff-by-puff delivery;gas phase;partide phase;permeability

收稿日期:2018 - 06 - 21
基金项目:中国烟草总公司 2016 年度重点项目(110201603006)

作者简介:余晶晶(1982—),女,湖北省黄冈市人,中国烟草总公司郑州烟草研究院副研究员,博士,主要研究方向为卷烟烟气有害成分及烟草烟气香味成分.

Abstract: In order to investigate the puff-by-puff discipline of flavor components in the mainstream cigarette smoking, a 20-channel rotary disc smoker modified from a patent in laboratory was used to achieve the puff-by-puff smoking of cigarettes. A GC-MS quantitative analysis method for neutral and alkaline flavor components in single-mouthful particulate phase of mainstream cigarette smoke was established. By using the established analytical method, the puff-by-puff delivery discipline of flavor components and the effects of the permeability of cigarette paper and packaging paper were studied. The results showed that: 1) The established analytical method had a good precision and recovery and was suitable for the quantitative analysis of neutral and alkaline aroma substances in single-mouthful gaseous and granular phase of cigarette smoke. 2) The transport capacity of tar and nicotine in the mainstream cigarette smoke steadily increased with the increase in the number of suction mouths, and decreased with the increase in the permeability of cigarette paper and packaging paper. 3) The transmission of neutral and alkaline aroma components increased with the increase in the number of suction mouths, but the transmission of various flavor components was slightly different, and decreased with the increase of the permeability of cigarette paper and packaging paper. 4) The puff-by-puff contents of neutral and alkaline aroma components in gaseous and granular phase of the mainstream smoke per unit tar and nicotine were the lowest in the first puff, and then were in line with the number of suction puffs.

0 引言

卷烟作为一种吸食品,其吸食品质主要是由卷烟主流烟气化学成分的组成和含量决定的.其中,香味成分的种类和比例决定香气质,香味成分的总量决定香气量.卷烟的抽吸是一个不断变化的动态过程,每口卷烟烟气的产生都不相同,会有较大的变化[1].

卷烟逐口抽吸研究始于1960年代,目前相关研究主要集中于卷烟烟气常规成分和一些有害成分的分析[2-8],而对逐口烟气中香味成分的分析研究较少[9].例如,L. San 等[2]研究了卷烟抽吸过程中逐口烟气中 PAHs (Polycyclic aromatic hydrocarbons) 的释放量,发现不同类型点烟装置所产生的第一口烟气中的 PAHs 含量差异较大.李超等[8]对 RM20H 型吸烟机进行了改造,并对卷烟主流烟气中6种有害化学成分甲基亚硝胺吡啶基丁酮(NNK)、苯并[a]芘 (B[a]P)、巴豆醛、苯酚、氨和氢氰酸(HCN)进行了自动化逐口捕集、释放量测定及变化趋势分析,发现:随着抽吸口数的增加,卷烟逐口烟气中巴豆醛释放量保持恒定不变,其余5种成分的释放量不同程度呈现增加的趋势.刘嘉莉等[9]采用顶空-固相微萃取-气相色谱/质谱法测定主流烟气中8种香味成分(吡啶、吡咯、糠醛、5-甲基糠醛、3-甲基吡啶、D-柠檬烯、2,3,5,6-四甲基吡嗪和 β-大马酮)的逐口释放量,发现:在卷烟燃吸过程中香味成分与烟碱的主流烟气递送规律存在明显的差异;随着抽吸口数的增加,主流烟气中总粒相物和烟碱释放量呈上升趋势,而8种香味成分的逐口主流烟气释放量比较平稳.

研究卷烟主流烟气香味成分逐口递送规律,对量化卷烟加香加料、进一步了解加香效果和低焦油卷烟的香味补偿等,都具有重要意义.然而,目前相关研究中香味成分目标物较少,且对香味成分逐口递送规律及其影响因素缺乏系统、深入的研究.鉴于此,本文拟采用基于中国烟草总公司郑州烟草研究院烟草化学重点实验室(以下称本实验室)自有专利[10]改装的常规分析用20孔道转盘式吸烟机实现卷烟的逐口抽吸,建立卷烟主流烟气中单口气相和粒相物中中性和碱性香味成分的 GC-MS 定量分析方法,并对香味成分逐口递送规律进行研究,同时考察卷烟辅助材料参数对卷烟主流烟气中焦油、烟碱和中性和碱性香味成分逐口释放量的

影响,以期更有效地为卷烟设计和加香工艺提供理论指导.

1　材料与方法

1.1　材料和仪器

1.1.1　卷烟样品　根据实验需要,设计制备 6 种卷烟样品:1#—3#样品滤嘴材料保持一致,分别采用 3 种不同透气度卷烟纸制备;4#—6#样品卷烟纸透气度保持一致,分别采用 3 种不同透气度接装纸制备不同滤嘴通风稀释样品. 6 种卷烟样品的辅材设计和烟支物理参数见表 1.

1.1.2　仪器和试剂　Aglient 7890 – 5975 型 GC-MS 仪器,美国安捷伦公司产; Borgwaldt RM20H 型 20 孔道转盘型吸烟机,德国 Borgwaldt KC GMBH 公司产;Milli – Q50 超纯水仪,美国 MILLIPORE 公司产;KQ – 700DE 型数控超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司产;CP2245 电子天平,德国 Sartorius 公司产;减压旋转蒸发仪,瑞士 BUCHI 公司产;0.45 μm 有机相滤膜,上海安谱科学仪器有限公司产;Amberlite XAD – 2 吸附管,美国 Sigma 公司产.

标准品:乙酸苯乙酯、烟酸甲酯,购自美国 Sigma 公司. 除特殊标柱外,均使用液相色谱级试剂. 甲醇(HPLC 级),购自美国 J. T. Baker 公司.

1.2　吸烟机的改造

由于目前实验室用吸烟机主要用于卷烟的常规分析,尚无专门用于单口抽吸的吸烟机,为实现主流烟气的逐口捕集,本实验室通过加装气路转换装置,对德国产 Borgwaldt RM20H 型 20 孔道转盘型吸烟机进行改造,实际装置参见本实验室自有专利[10].

1.3　卷烟主流烟气粒相、气相香味成分的捕集

将卷烟样品放置于(22 ± 1)℃,相对湿度为(60 ± 2)% 的环境中平衡 48h,然后选其平均重量在 ±0.02 g 范围和平均吸阻在 ±49 Pa/支范围内的烟支作为测试烟支. 采用改装的 RM20H 转盘型吸烟机抽吸卷烟,用 44 mm 直径的剑桥滤片捕集 20 支卷烟单口主流烟气粒相物,在捕集器后接一个吸附管捕集卷烟主流烟气气相物.

1.4　烟气样品的萃取

粒相物:将收集 20 支卷烟单口主流烟气总粒相物的滤片放入 50 mL 锥型瓶中,准确移取 20 mL 含有一定量内标物(乙酸苯乙酯和烟酸甲酯)的甲醇萃取液,室温下超声萃取 30 min,静置 5 min. 移取 15 mL 萃取液,采用减压旋转蒸发仪浓缩(40 ℃, 30 MPa)至 1 mL,用 0.45 μm微孔滤膜过滤,滤液进行 GC-MS 仪器分析.

气相物:将吸附管中的吸附剂转移至色谱瓶中,移取 2 mL 含有一定量内标物(乙酸苯乙酯和烟酸甲酯)的甲醇萃取液,室温下超声萃取 30 min,静置 5 min. 取 1 mL 萃取液,用 0.45 μm 微孔滤膜过滤,滤液进行 GC-MS 仪器分析.

1.5　焦油和烟碱的测定

卷烟单口主流烟气常规化学指标焦油和烟

表 1　卷烟样品辅材设计及烟支物理参数

样品	卷烟纸透气度/CU	接装纸透气度/CU	重量/mg	圆周/mm	长度/mm	开式吸阻/kPa	闭式吸阻/kPa	滤嘴通风度/%	总通风度/%
1#	20	0	927	24.5	84	11.89	11.85	0.7	4.3
2#	50	0	926	7.8	84	11.88	11.85	1.0	10.8
3#	80	0	920	7.8	84	11.05	11.02	1.2	15.1
4#	80	100	925	7.8	84	10.90	11.11	11.6	22.3
5#	80	400	924	7.8	84	9.07	10.50	28.9	37.1
6#	80	1200	909	7.8	84	6.92	9.70	55.7	62.7

碱的测定按照国家标准方法[11-12]进行.

1.6 中性和碱性香味成分的 GC-MS 分析

在蔡君兰等[13]的实验之基础上,笔者对本实验室已建立的卷烟主流烟气中挥发和半挥发性成分分析方法[14]进行了改进:采用选择离子监测(SIM)模式,并以各化合物的特征离子和内标物特征离子的峰面积之比,按其相对校正因子为1计算各化合物含量,从而对单口卷烟烟气中含量较高的28种中性香味成分和16种碱性香味成分进行逐口定量分析.

中性香味成分分析方法:采用 DB-5MS 色谱柱(60 m×0.25 mm×0.25 μm),以2 ℃/min的速度从60 ℃升到280 ℃,保留30 min;进样口温度270 ℃;进样量2 μL;分流比10∶1;溶剂延迟6 min;传输线温度280 ℃;电离方式EI;离子源温度230 ℃;电离能量70 eV;四极杆温度150 ℃;扫描方式为SCAN和SIM同时扫描.28种中性香味成分和内标物的保留时间和特征离子见表2.

碱性香味成分分析方法:采用 DB-WAXETR 色谱柱(60 m×0.25 mm×0.25 μm),以2 ℃/min的速度从60 ℃升到220 ℃,保留30 min;进样口温度270 ℃;载气为氦气;进样量2 μL;分流比10∶1;溶剂延迟6 min;传输线温度250 ℃;电离方式EI;离子源温度230 ℃;电离能量70 eV;四极杆温度150 ℃;扫描方式为SCAN和SIM同时扫描.16种碱性香味成分和内标物的保留时间和特征离子见表3.

表2 28种中性香味成分和内标物的保留时间和特征离子

Table 2 Retention time and characteristic ions of 28 neutral flavor components and internal standards

序号	保留时间/min	化合物名称	特征离子
1	8.469	环戊酮	55
2	9.706	2-糠醛	95
3	9.743	2-环戊烯-1-酮	82
4	10.382	糠醇	98
5	11.600	4-环戊烯-1,3-二酮	96
6	12.693	2-甲基-2-环戊烯-1-酮	96
7	12.879	2-乙酰呋喃	95
8	15.530	5-甲基-2-糠醛	110
9	15.707	3-甲基-2-环戊烯-1-酮	96
10	15.761	苯甲醛	106
11	16.552	6-甲基-5-庚烯-2-酮	108
12	19.195	3-甲基-1,2-环戊二酮	112
13	19.750	柠檬烯	68
14	19.972	2,3二-甲基-2-环戊烯-1-酮	110
15	20.628	苯乙醛	91
16	22.039	苯乙酮	105
17	25.787	异佛尔酮	82
18	41.699	茄酮	93
19	44.011	香兰素	152
20	47.321	丁香酚	164
21	49.356	β-紫罗兰酮	177
22	54.152	巨豆三烯酮 A	190
23	55.262	巨豆三烯酮 B	190
24	57.131	3-羟基-β-大马酮	208
25	57.165	巨豆三烯酮 C	190
26	57.924	巨豆三烯酮 D	190
27	69.468	新植二烯	69
28	84.940	十八酸甲酯	284
内标	34.721	乙酸苯乙酯	104

2 结果与分析

2.1 中性和碱性香味成分逐口定量分析方法的表征

对改装吸烟机逐口抽吸的重复性进行考察,结果显示,两次平行实验单口烟气总粒相物的变异系数小于1%,表明改装吸烟机重复性好,可用于卷烟主流烟气的逐口捕集.

为验证卷烟逐口抽吸、样品前处理和 GC-MS 分析方法的重复性,选择第3口烟气进行了5次平行实验.在卷烟烟气单口粒相物中28种中性化合物和16种碱性化合物均能实现定量分析,中性和碱性化合物定量分析的变异系数分别在6.2%~16.1%和5.2%~15.2%之间.但在卷烟烟气单口气相物中由于部分香味物质含量较低,仅检出了8种中性化合物和12种碱

性化合物,气相物中中性和碱性化合物定量分析的变异系数分别为 5.9% ~ 15.9% 和 6.7% ~16.8%.另外,对于 15 种有标样的化合物(2 - 糠醛、糠醇 2 - 甲基 - 2 - 环戊烯 - 1 - 酮、2 - 乙酰呋喃、5 - 甲基 - 2 - 糠醛、3 - 甲基 - 2 - 环戊烯 - 1 - 酮、苯甲醛、6 - 甲基 - 5 - 庚烯 - 2 - 酮、苯乙醛、苯乙酮、吡啶、吡嗪、2 - 甲基吡啶、甲基吡嗪、2,3,5 - 三甲基吡嗪、乙酰吡啶)考察了方法的回收率,按第 3 口烟气香味成分释放量,分别在样品萃取液中加入低、中、高 3 个含量水平的待测目标物,低水平的添加量约为样品中原有量的 1/2,中水平的添加量与样品中原有量相当,高水平的添加量约为样品中原有量的 2 倍.每个添加水平重复 3 次,结果表明回收率分别在 72.7% ~106.1% 之间.这说明,本方法具有良好的重复性和回收率,适合卷烟烟气单口气相物和粒相物中中性和碱性香味物质的定量分析.

表 3　16 种碱性香味成分和内标物的保留时间及特征离子

Table 3　Retention time and characteristic ions of 16 alkaline flavor components and internal standards

序号	保留时间/min	化合物名称	特征离子
1	14.583	吡啶	79
2	15.985	吡嗪	80
3	16.081	2 - 甲基吡啶	93
4	18.646	甲基吡嗪	94
5	19.431	2 - 乙基吡啶	106
6	20.061	3 - 甲基吡啶	93
7	20.408	4 - 甲基吡啶	93
8	21.701	2,5 - 二甲基吡啶	107
9	21.939	2,6 - 二甲基吡嗪	108
10	22.286	2,4 - 二甲基吡啶	107
11	22.974	2,3 - 二甲基吡嗪	108
12	26.184	2,3,5 - 三甲基吡嗪	122
13	30.574	3 - 乙烯吡啶	105
14	50.435	乙酰吡啶	106
15	56.000	喹啉	129
16	80.322	2,3 - 联吡啶	156
内标	47.706	烟酸甲酯	137

2.2　不同透气度卷烟纸和接装纸对卷烟主流烟气中常规化学成分释放量逐口变化规律的影响

对 6 个卷烟样品进行逐口抽吸,逐口捕集产生的粒相物,按照标准方法[11-12]对焦油和烟碱释放量进行分析测定,结果如图 1 所示(1#—3#卷烟样品总抽吸口数为 7 口,4#—6#卷烟样品总抽吸口数为 8 口).由图 1 可知,6 种卷烟每口焦油、烟碱释放量随着抽吸口数的增加呈现较为稳定的增加趋势.这主要是由于卷烟在抽吸中,烟草柱体逐渐变短,烟丝对粒相物的过滤作用相应降低.另外,焦油、烟碱随卷烟纸透气度、接装纸透气度的增加呈现降低趋势.但 1#—

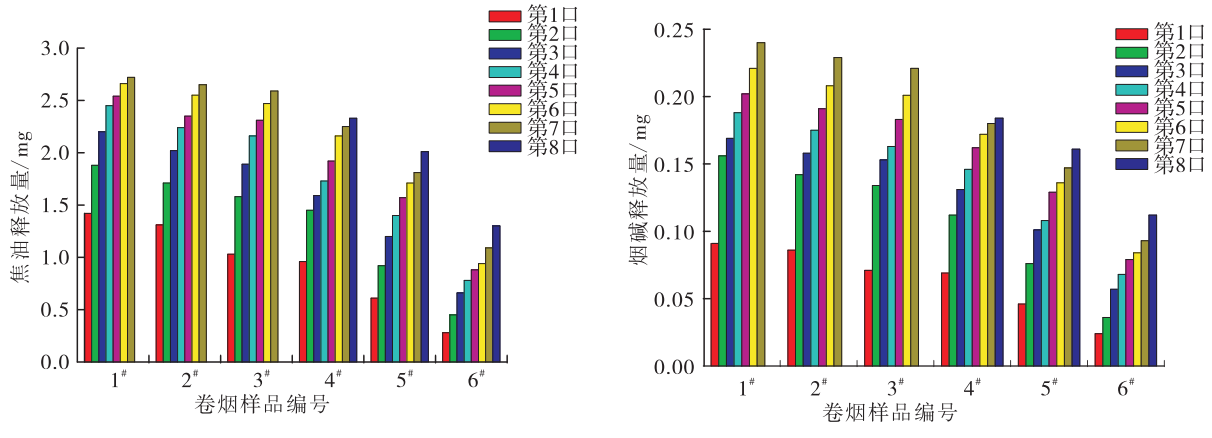


图 1　6 种卷烟样品焦油和烟碱释放量的逐口变化规律

Fig. 1　Puff-by-puff variation of tar and nicotine in six kinds of cigarettes

3#卷烟样品卷烟纸透气度对卷烟总通风影响小,焦油、烟碱释放量随卷烟纸透气度增加而降低的趋势较小;4#—6#样品接装纸透气度对卷烟总通风影响大,焦油、烟碱释放量随卷烟纸透气度增加而降低的趋势较大.

2.3 卷烟烟气粒相物和气相物中中性和碱性香味成分的逐口传输规律

2.3.1 香味成分单口总量的逐口传输规律

采用所建立的香味成分逐口定量分析方法对6个卷烟样品的主流烟气粒相物和气相物中中性和碱性香味成分含量进行测定,从而对卷烟粒相物和气相物中中性和碱性香味成分总量的逐口传输规律分别进行考察,结果如图2所示. 由图2可知,在6个卷烟样品的烟气粒相物和气相物中,中性和碱性香味成分单口总量均随着抽吸口数的增加呈现逐渐增加的趋势. 另外,1#—3#卷烟样品单口中性和碱性香味成分总量随卷烟纸透气度的增加逐渐降低;4#—6#卷烟样品单口中性和碱性香味成分总量随接装纸透气度的增加同样逐渐降低.

2.3.2 不同香味成分的逐口传输规律

以2#卷烟样品为代表,选择2-糠醛、2-乙酰呋喃、香兰素、吡啶、2,6-二甲基吡嗪、喹啉6种代表性香味成分,对卷烟烟气气相和粒相中不同的中性和碱性香味成分逐口传输规律进行考察,结果如图3所示. 由图3可知,这6种香味成分的逐口传输规律均为随抽吸口数增加而增加,但不同香味成分逐口传输存在差异. 2-糠醛、吡啶随口数增加其传输量增加较快;2,6-二甲基吡嗪随口数增加其传输量增加较慢;粒相物

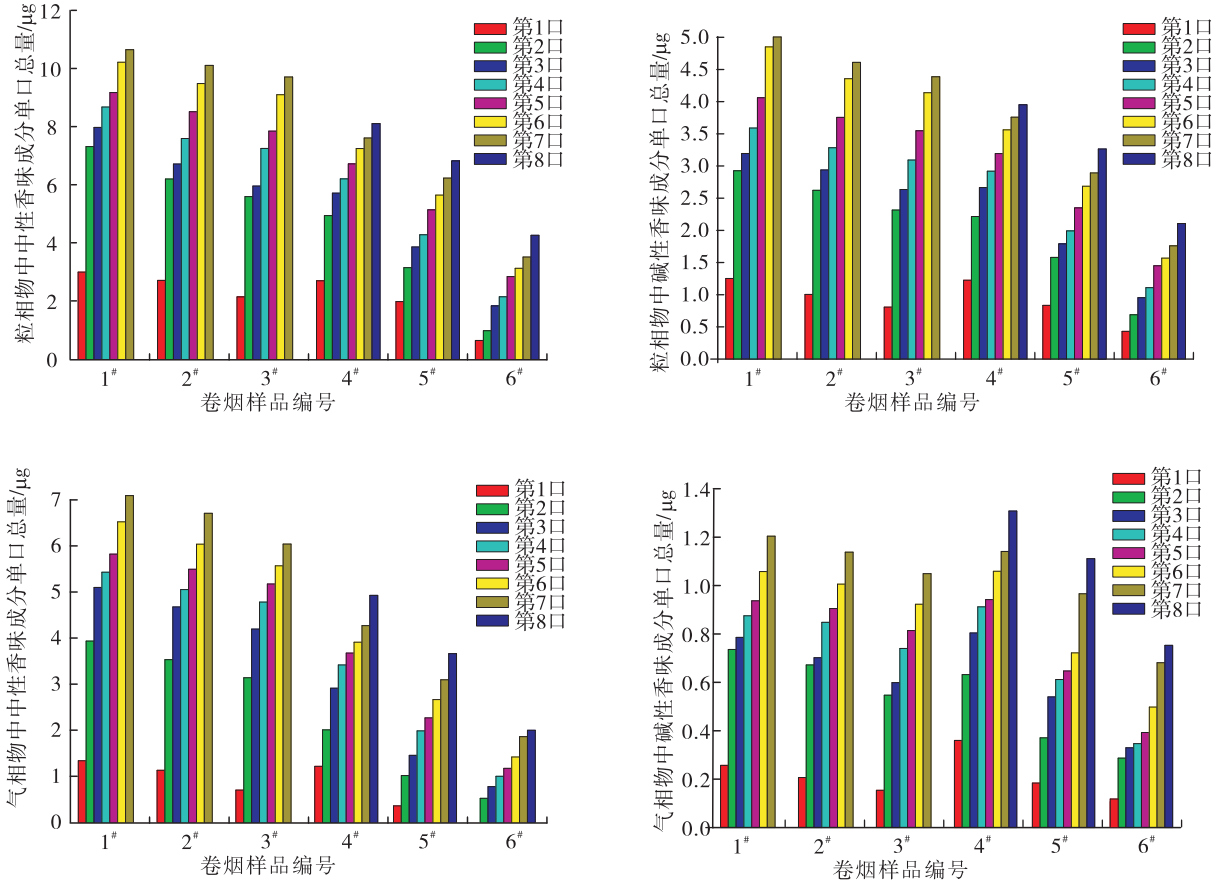


图2 6种卷烟样品烟气粒相物和气相物中中性和碱性香味成分逐口传输总量变化

Fig. 2 Total transmission change of neutral and alkaline aroma components in smoke particles and gases of six cigarette samples per puff

香兰素、喹啉随口数增加其传输量增加较慢，最后一口甚至有所降低. 这种增加幅度的不同会导致每口烟气香味成分的组成发生变化，从而使每口烟气的感官品质产生差异.

对各种香味成分单口传输量与总传输量的比值进行研究，可以考察不同卷烟样品不同香味成分逐口传输的差异. 图 4—图 7 为 2# 卷烟样品粒相物和气相物中中性和碱性香味成分单口传输量与总传输量的比值，其他几个卷烟样品不同香味成分的逐口传输规律与 2# 卷烟样品类似.

由图 4 可知，粒相物中 28 种中性香味成分前几口烟气中各香味成分传输量在总传输量中所占比例逐渐增加，后几口香味成分传输量在总传输量中所占比例变化各有不同；在前几口卷烟烟气中高沸点香味成分每口传输量在总传输量中所占比例高. 中间口数第 4，5 或 6 口烟气中各香味成分在总传输量中的占比基本一致，而后两口、特别是最后 1 口烟气中低沸点香味成分占总量之比值明显高于高沸点香味成分.

由图 5 可知，气相物中 8 种中性香味成分单口传输量在总传输量中的占比随抽吸口数的增加呈现逐渐增加的趋势.

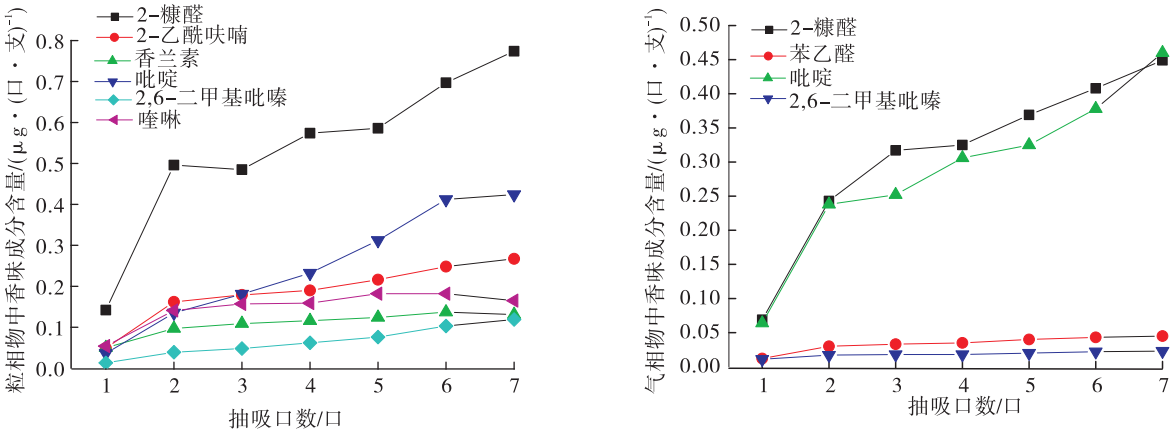


图 3　2# 卷烟样品烟气粒相物和气相物中不同香味成分逐口传输规律差异

Fig. 3　Difference in transmission of aroma components in smoke granular and gaseous components of 2# tobacco sample per puff

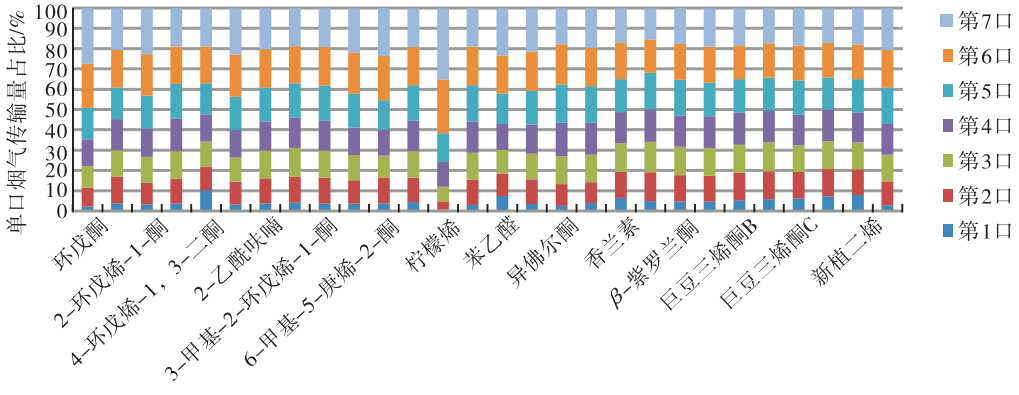


图 4　2# 卷烟样品烟气粒相物中 28 种中性香味成分单口烟气传输量与总传输量比值图

Fig. 4　Ratio map of single-puff smoke transmission and total transmission of 28 neutral flavor components in smoke granules of 2# cigarette sample

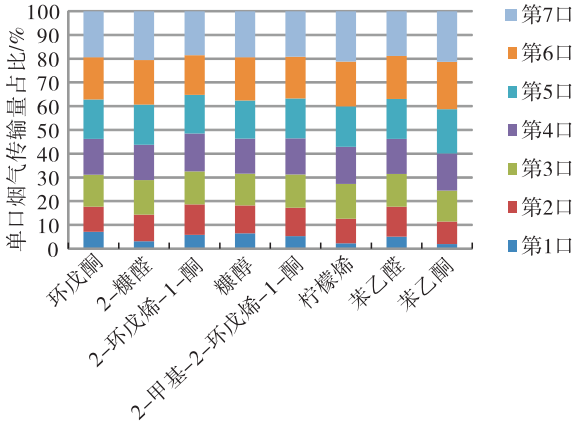


图 5 2#卷烟样品烟气气相物中 8 种中性香味成分单口烟气传输量与总传输量比值图

Fig. 5 Ratio map of single-puff smoke transmission and total transmission of 8 neutral flavor components in smoke granules of 2# cigarette sample

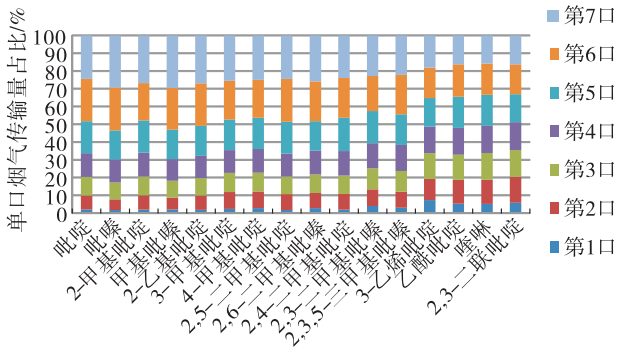


图 6 2#卷烟样品烟气粒相物中 16 种碱性香味成分单口烟气传输量与总传输量比值图

Fig. 6 Ratio map of single-puff smoke transmission and total transmission of 16 alkaline flavor components in smoke granules of 2# cigarette sample

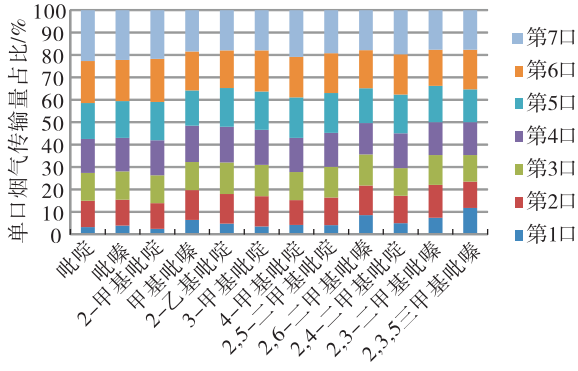


图 7 2#卷烟样品烟气气相物中 12 种碱性香味成分单口烟气传输量与总传输量比值图

Fig. 7 Ratio map of single-puff smoke transmission and total transmission of 12 alkaline flavor components in smoke granules of 2# cigarette sample

由图 6 可知,粒相物中 16 种碱性香味成分前几口烟气中各香味成分传输量在总传输量中的占比逐渐增加,后几口香味成分传输量在总传输量中的占比变化各有不同;在前几口卷烟烟气中高沸点香味成分每口传输量在总传输量中所占比值高. 中间口数第 4,5 或 6 口烟气中各香味成分占总传输量比值基本一致,而后两口、特别是最后 1 口烟气中低沸点香味成分占总传输量的比值明显高于高沸点香味成分.

由图 7 可知,气相物中 12 种碱性香味成分单口传输量在总传输量中所占比值随抽吸口数的增加呈现逐渐增加的趋势,但各单口传输量在总传输量中所占比值差异没有明显的规律.

综上,通过中性、碱性香味成分气相物和粒相物单口传输量所占总传输量比值的差异比较表明,不同口数烟气中香味成分的占比是存在差异的. 随着抽吸口数增加,香味成分传输量呈现逐渐增加的趋势;粒相物中中性和碱性香味成分中低沸点成分增加的更为明显,气相物中中性和碱性香味成分的增加趋势没有明显的差异.

2.3.3 单口香味成分总量与焦油、烟碱比值的逐口传输规律 以 2#卷烟样品为代表,对逐口香味成分总量与焦油、烟碱释放量比值进行研究,结果如图 8 可知. 由图 8 可知,随着抽吸口数的增加,单位焦油和单位烟碱的中性和碱性香味成分逐口含量均为第 1 口最低,之后与抽吸口数基本保持一致. 其他几个卷烟样品单口烟气中中性和碱性香味成分总量与焦油、烟碱的比值逐口传输规律与 2#卷烟样品类似.

6 种卷烟样品烟气粒相物中单口中性香味成分总量与焦油、烟碱比值的逐口传输图如图 9 所示. 由图 9 可知,不同卷烟样品烟气粒相物中单口碱性香味成分、气相物中单口中性和碱

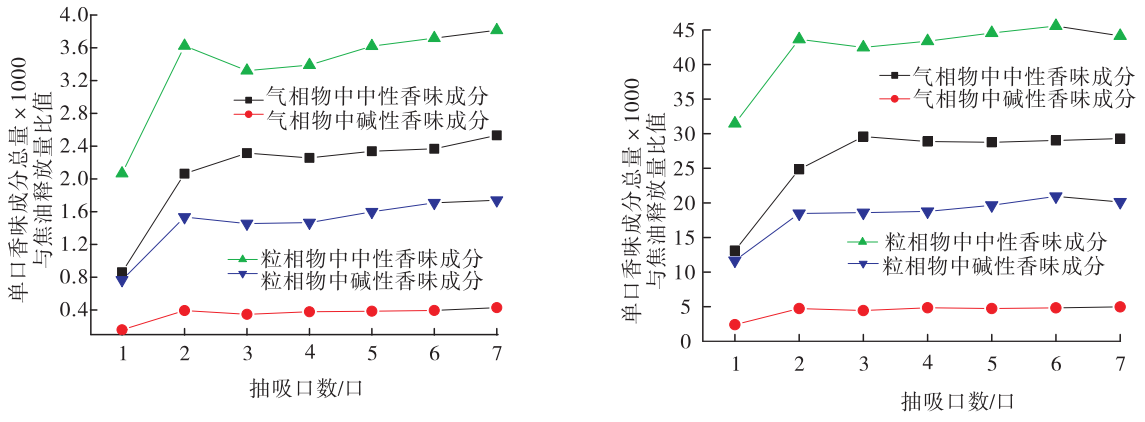


图 8　2#卷烟样品单口烟气中中性和碱性香味成分总量与焦油、烟碱释放量比值的逐口传输图

Fig. 8　The puff-by-puff transmission graph of total neutral and alkaline aroma components and ratio of tar and nicotine emissions of 2# cigarette sample

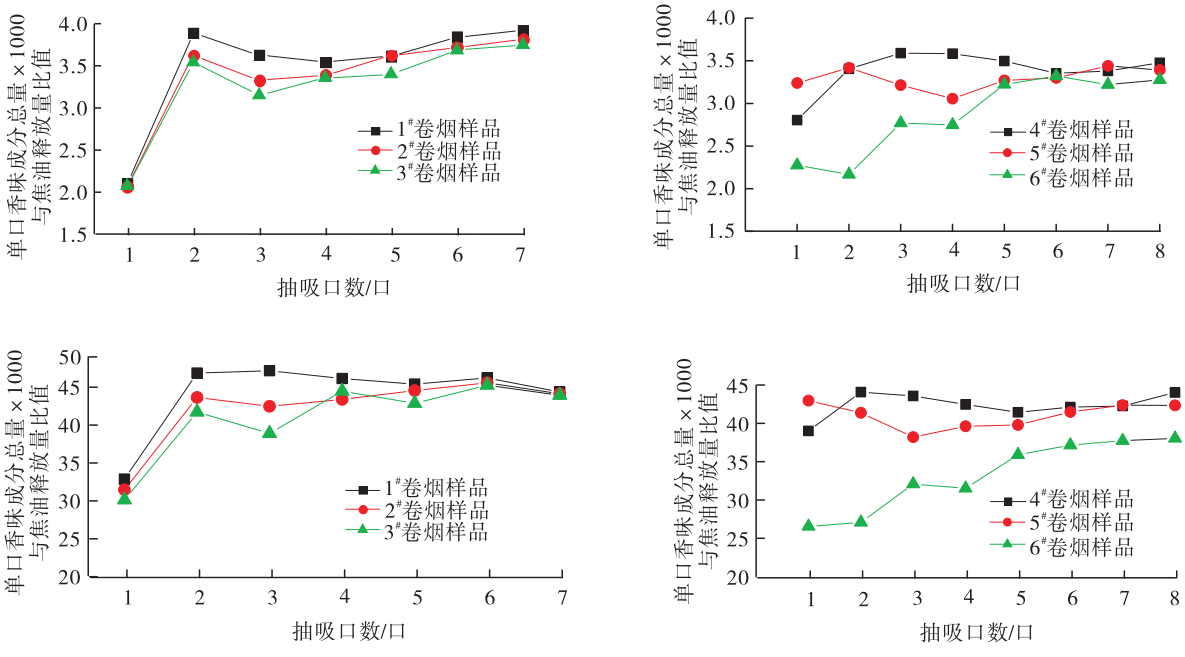


图 9　6 种卷烟样品烟气粒相物中中性香味成分总量与焦油、烟碱释放量的比值逐口传输图

Fig. 9　The puff-by-puff transmission graph of total neutral and alkaline flavor components and ratio of tar and nicotine emissions in smoke granules of six cigarette sample

性香味成分总量与焦油、烟碱的比值逐口传输规律与图 9 类似,不同卷烟纸透气度、不同接装纸透气度卷烟样品之间相同口数单位焦油香味成分含量存在差异,但差异不大.

3　结论

本文采用由本实验室自有专利改装的常规分析用 20 孔道转盘式吸烟机实现卷烟的逐口抽吸,并建立了卷烟主流烟气单口气相物和粒相物中中性和碱性香味成分的 GC-MS 定量分析方法. 本研究所建立的分析方法精密度和回收率较好,适合卷烟烟气单口气相物和粒相物中中性和碱性香味物质的定量分析. 不同透气度卷烟主流烟气中香味成分的逐口递送规律研

究结果显示:中性和碱性香味成分传输量均随着抽吸口数的增加呈现较为稳定的增加趋势,且随卷烟纸透气度和接装纸透气度的增加而降低.中性和碱性香味成分传输量随着抽吸口数的增加而增加,但各种香味成分的传输规律略有不同,随着卷烟纸透气度、接装纸透气度的增大而减少.单位焦油和单位烟碱逐口主流烟气气相和粒相物中中性和碱性香味成分逐口含量均为第 1 口最低,之后与抽吸口数基本保持一致.

本文的研究结果可为量化卷烟加香加料、了解加香效果和低焦油卷烟香味补偿等方面的进一步研究提供理论和数据参考.

参考文献:

[1] 王瑞新.烟草化学[M].北京:中国农业出版社,2003.

[2] LI S, OLEGARIO R M, BANYASZ J L, et. al. Gas chromatography-mass spectrometry analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in single puff of cigarette smoke[J]. J Anal Appl Pyrolysis, 2003, 66:155.

[3] WAGNER K A, HIGBY R, STUTT K. Puff-by-puff analysis of selected mainstream smoke constituents in the Kentucky Reference 2R4F cigarette[J]. Beitr Tabakforsch Int, 2005, 1(5):273.

[4] WILLIAMSON J T, ALLMAN D R. The effect of cigarette filters on the gas phase components examination of the smoke yields of each of a cigarette[J]. Beitr Tabakforsch Int, 1964, 2(6): 263.

[5] PARRISH M E, LYONS-HART J L, SHAFER K H. Puff-by-puff and intrapuff analysis of cigarette smoke using infrared spectroscopy[J]. Vibrational Spectroscopy, 2001, 27:29.

[6] THOMAS C E, KOLLER K B. Puff-by-puff mainstream smoke analysis by multiplex gas chromatography-mass spectrometry[J]. Beitr Tabakforsch Int, 2014, 19(7):345.

[7] XUE L X, THOMAS C E, KOLLER K B. Mainstream smoke gas phase filtration performance of adsorption materials evaluated with a puff-by-puff multiplex GC-MS method[J]. Beitr Tabakforsch Int, 2002, 20(4):251.

[8] 李超,张健,姜黎,等.卷烟主流烟气中 6 种化学成分的逐口释放量分析[J].烟草科技,2015(48):39.

[9] 刘嘉莉,文建辉,庹苏行,等. HS-SPME-GC/MS 法测定主流烟气 8 种香味成分的逐口释放量[J].烟草科技,2016,(49):31.

[10] 赵晓东,曾波,谢复炜,等.卷烟逐口抽吸自动捕集装置:200920257867. X[P].

[11] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.卷烟 用常规分析用吸烟机测定 总粒相物和焦油:GB/T 19609—2004[S].北京:中国标准出版社,2004.

[12] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.卷烟 总粒相物中烟碱的测定 气相色谱法:GB/T 23355—2009[S].北京:中国标准出版社,2009.

[13] 蔡君兰,赵明月.卷烟主流烟气和侧流烟气中半挥发性成分的分析研究[J].中国烟草学报,2003(4):1.

[14] 韩冰,刘惠民,谢复炜,等.卷烟主流烟气中挥发和半挥发性成分分析[J].烟草科技,2009(10):32.

轻工学报® 2019 年 5 月 第 34 卷 第 3 期
JOURNAL OF LIGHT INDUSTRY Vol. 34 No. 3 May 2019

引用格式:宋丽丽,张志平,王光路,等. 不同预处理方法对烟杆酶解产糖和结构特征的影响[J]. 轻工学报,2019,34(3):52 – 59.
中图分类号:TS49;TK6 **文献标识码**:A
DOI:10.3969/j.issn.2096 – 1553.2019.03.006
文章编号:2096 – 1553(2019)03 – 0052 – 08

不同预处理方法对烟杆酶解产糖和结构特征的影响

Effect of different pretreatment methods to the enzymatic hydrolysis and structural characteristic of tobacco stalks

宋丽丽,张志平,王光路,杨旭,张靖楠
SONG Lili, ZHANG Zhiping, WANG Guanglu, YANG Xu, ZHANG Jingnan

郑州轻工业大学 食品与生物工程学院/烟草工业生物技术重点实验室,河南 郑州 450001
College of Food and Biological Engineering /Key Laboratory of Biotechnology in Tobacco Industry, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, *China*

摘要:以烟草加工副产物烟杆为原料,将酸处理、碱处理和微波处理对烟杆酶解产糖的影响进行比较,并分析处理前后烟杆组分和微观结构的变化. 结果表明,3 种预处理方法中,碱处理对烟杆转化效率提升的作用较为显著,以质量分数为 1% 的 NaOH 溶液于 75 ℃ 处理烟杆 120 min,每 g 烟杆酶解液中葡萄糖质量为 334.69 mg,较对照样品提高了 118.37%. 组分分析表明,碱处理对烟杆木质素的降解较为明显,降解率为 46.45%. 碱处理不仅破坏了烟杆木质素苯环骨架,还对苯环侧链基团进行了改性,造成木质素大分子结构解体,烟杆酶解抗性屏障作用降低,从而提高了烟杆的转化效率. 碱处理并未改变烟杆纤维素结晶度,而微波处理和酸处理导致的结晶度升高反而会对提升烟杆酶解效率产生负面影响.

关键词:
烟杆;酶解产糖;预处理;结构特征

Key words:
tobacco stalk; enzymatic hydrolysis; pretreatment; structural characteristic

收稿日期:2018 – 10 – 15
基金项目:国家自然科学基金项目(21706244);河南省科技攻关项目(152102110104);郑州轻工业学院博士基金项目(2013BSJJ005)

作者简介:宋丽丽(1987—),女,河南省信阳市人,郑州轻工业大学讲师,博士,主要研究方向为烟草废弃物综合利用.

Abstract: The effects of acid treatment, alkali treatment and microwave treatment on the enzymatic hydrolysis of tobacco stalks were studied by using tobacco processing by-product tobacco rods as raw materials, and the changes of composition and microstructure of tobacco stalks before and after treatment were analyzed. The results showed that the alkali treatment had a significant effect on the conversion efficiency of tobacco stalks in the three pretreatment methods. The tobacco stalks were treated with a mass fraction of 1% NaOH solution at 75 °C for 120 min, and the glucose content in the hydrolysate was 334.69 mg/g tobacco stalks increased by 118.37% compared to the control sample. The composition analysis showed that the degradation of tobacco lignin by alkali treatment was more obvious, and the degradation rate was 46.45%. Alkali treatment not only destroyed the tobacco lignin benzene ring skeleton, but also modified the benzene ring side chain group, resulting in the disintegration of the lignin macromolecular structure, and the tobacco stalks enzymatic resistance barrier function was reduced, thereby improving the conversion efficiency of tobacco stalks. Alkali treatment did not change the crystallinity of tobacco stalks cellulose, and the increase in crystallinity caused by microwave and acid treatment would adversely affected the efficiency of enzymatic hydrolysis of tobacco stalks.

0 引言

我国烟草资源丰富,烟草的种植量和生产量都居世界首位,而烟杆作为烟草种植加工的副产物,绝大部分都未被合理地利用[1],这不仅造成烟草秸秆资源的浪费,而且秸杆焚烧也破坏了生态环境. 如何变废为宝,充分利用烟杆,发挥其潜在资源价值,是当前烟草行业急需解决的问题. 烟杆的成分主要由纤维素、半纤维素和木质素构成,其中纤维素含量为 38.0% ~ 45.0%[2]. 目前,烟杆类资源主要的利用途径有提取重要化合物、制备高附加值产品、制备生物质燃料等. 近年来,环境友好的生物炼制技术逐渐成为木质纤维素类废弃物资源化利用的发展趋势[3-4]. 该技术通常利用纤维素酶和微生物将木屑、秸秆等废弃物转化为糖、乙醇、乳酸等生物基产品[5-6]. 糖和乙醇是烟草加工过程中的两类重要辅料,通常应用于美拉德反应、香料提取等. 因此,如果利用生物炼制技术将烟杆合理高效转化,不仅有助于实现废弃物资源的增值化利用,又能为烟草企业提供廉价的辅料来源,这对提高烟草行业资源化循环利用水平具有重要的意义. 生物炼制技术将为烟杆废弃物的资源化利用、促进烟草行业的绿色生产提供一条新的途径.

高效利用与转化纤维素生产葡萄糖等单糖是生物炼制产糖的重要方式. 天然木质纤维素由于具有复杂的物理结构及各组分间的特殊化学连接方式,在其生物转化过程中易产生极高的抗性,使得其利用效率较低. 因此必须采用一定的预处理手段以降低木质纤维素的酶解抗性屏障,增加原料的多孔性,降低纤维素的结晶度,从而释放出更多可利用的底物[7]. 常用的预处理方法包括物理预处理、化学预处理、理化结合及生物预处理等[8-11]. 不同的预处理方法对生物质改性的方式不同,原料的转化效率也不同. 因此,选择适当的预处理方法将有助于提高烟杆生物转化效率,实现烟杆的高效生物炼制.

本研究拟通过比较烟杆和其他农林废弃物的组分差异,探讨烟杆生物炼制的可行性,分别研究酸、碱、微波 3 种预处理方式对烟杆酶解产糖的影响,并探究不同预处理方式对烟杆结构特征的影响,从而为高效的烟杆木质纤维素废弃物生物转化提供参考.

1 材料与方法

1.1 主要材料与仪器

主要材料:烟杆,来自河南中烟工业有限责任公司,采收于 2017 年;稻草秸秆、玉米秸秆、小麦秸秆,来源于河南信阳. 将采收的各类秸秆

自然晒干后,粉碎过 20 目筛,保存备用;纤维素酶,购买于 Sigma 公司,经测定其总纤维素酶酶活为 100 FPU · g^{-1}.

主要试剂:NaOH,质量分数 98% 的浓 H_2SO_4,冰醋酸,醋酸钠,3,5 - 二硝基水杨酸,酒石酸钾钠,无水亚硫酸钠,苯酚等,均购自天津科密欧化学试剂有限公司. 以上试剂均为分析纯.

实验仪器:TENSOR 27 型傅里叶红外光谱分析仪、D8ADVANCE 型 X 射线衍射仪,德国 Bruker 公司产;T6 紫外可见分光光度计,北京普析通用仪器有限责任公司产;101 - 1A 型电热鼓风干燥箱,北京中兴伟业仪器有限公司产;HH - S 型恒温水浴锅,江苏省金坛市医疗器械有限公司产;EG720FA4 - NR 型微波炉,美的集团产.

1.2　实验方法

1.2.1　烟杆与秸秆样品组成成分测定

天然木质纤维素主要包括纤维素、半纤维素和木质素三大组分,不同种类木质纤维素三组分含量差异较大. 其中纤维素是由 β - 1,4 - 糖苷键连接而成的葡聚糖大分子,是生物炼制中重要的糖平台底物来源,纤维素含量越高,所获得的转化产物越多[12]. 烟杆中可利用底物含量的多少是决定其是否适合作为生物炼制原料的关键. 分别称取适量烟杆、玉米秸秆、麦秆和稻杆样品,利用美国可再生能源实验室制定的标准方法测定各类秸秆中纤维素、半纤维素和木质素的含量[13].

1.2.2　预处理方法

1)微波处理:称取 10 g 烟杆,按照 m(烟杆):V(水) = 1 ∶ 2 搅拌均匀, 300 W 微波分别处理 1 min,3 min,5 min,60 ℃烘干至恒重,备用.

2)NaOH 处理:称取 10 g 烟杆,适量质量分数 1% 的 NaOH,按 m(烟杆):V(NaOH) = 1 ∶ 15 的比例于 75 ℃分别处理 15 min,30 min,60 min 和 120 min,反应完毕将样品水洗至中性,烟杆残渣于 60 ℃烘干后备用.

3)稀 H_2SO_4 处理:以质量分数 1% 的 H_2SO_4 溶液处理,方法同 NaOH 处理.

1.2.3　酶解糖化

将用酸处理、碱处理和微波处理后的烟杆以 m(烟杆):V(醋酸 - 醋酸钠缓冲溶液) = 1 ∶ 50 的固液比置于 50 mmol/L,pH = 4.8,纤维素酶负荷为 30 FPU/g 的醋酸 - 醋酸钠缓冲溶液中, 50 ℃反应 72 h,离心取上清液,利用高效液相色谱(HPLC)测样品中葡萄糖的含量. 色谱条件:Bio-Rad HPX - 87C 色谱柱,示差折光检测器(RID),柱温 75 ℃,检测器温度 35 ℃,流动相为超纯水,流速为 0.6 mL/min,样品进样量为 10 μL.

1.2.4　计算方法

参照 1.2.1 实验方法测定经酸处理、碱处理和微波处理后烟杆成分的变化,各组分的降解率计算公式如下:

$$\text{纤维素降解率} = \frac{\text{原料秸杆纤维素含量} - \text{预处理后秸杆纤维素含量}}{\text{原料秸秆纤维素含量}} \times 100\%$$

$$\text{半纤维素降解率} = \frac{\text{原料秸杆半纤维素含量} - \text{预处理后秸杆半纤维素含量}}{\text{原料秸秆半纤维素含量}} \times 100\%$$

$$\text{木质素降解率} = \frac{\text{原料秸杆木质素含量} - \text{预处理后秸杆木质素含量}}{\text{原料秸秆木质素含量}} \times 100\%$$

1.2.5　预处理烟杆微观结构分析方法

1.2.5.1　红外光谱分析(FTIR)　木质素大分子结构中含有多种不同价键和功能基团,在红外图谱上可显示有特征的“指纹吸收峰”,利用红外光谱技术可以分析烟杆结构中羰基、羟基、甲氧基、苯环骨架和 C ═C 双键的变化情况.

用傅里叶变换红外光谱仪进行红外光谱分析. 将样品和 KBr 混合研磨,10 MPa 保持 3 ~

4 min,制成均匀透明膜片测样. 检测条件为:谱区范围 400 ~ 4000 cm^{-1};采样速率 80 张谱/s;分辨率 0.4 cm^{-1},得到经不同预处理后烟杆的 FTIR 谱图.

1.2.5.2 X - 射线衍射分析(XRD) 纤维素高度有序的结构是影响生物质转化的重要因素之一,其内部或相邻纤维素间较易形成氢键,使纤维素内部链状结构及各条链之间形成高度结晶化结构[14]. 结晶结构是纤维素聚合物显示出刚性和高度水不溶性的关键因素,破坏结晶结构,释放纤维素,是提高酶水解的重要步骤. 因此,结晶度是影响酶解糖化效率的要素之一.

用 X 射线衍射仪对样品进行结晶度分析. 样品制样后放至扫描仪中,设置 X 光管为 Cu 靶,电压 40 kV,电流 30 mA,扫描衍射角 2θ 为 10° ~ 50°,扫描速率为 0.02 mm/s,得到衍射图谱. 结晶度指数 $CrI = \frac{I_{002} - I_{001}}{I_{002}} \times 100\%$,$I_{002}$ ($2\theta = 22.5°$) 为结晶区的峰值强度,I_{001} ($2\theta = 18.6°$) 为非晶区的峰值强度.

2 结果与分析

2.1 实验烟杆组成成分分析

烟杆与其他秸秆样品的组成成分见表 1. 由表 1 可知,烟杆的组成成分与麦秆、稻杆和玉米秸秆相似,即主要由纤维素、半纤维素和木质素组成,另外还含有少量的灰分. 烟杆糖组分(纤维素和半纤维素)的含量为 54.25%,其中纤维素的主要组成成分是葡聚糖,含量为 38.39%,与稻杆接近,高于玉米秸秆和麦秆,而半纤维素的主要组成成分为木聚糖,含量仅为 15.86%,显著低于其他秸秆;木质素含量为 18.83%,接近于麦秆中木质素的含量. 在木质纤维素大分子中,木质素和半纤维素通常与纤维素交联在一起,构成致密的结构,阻碍纤维素酶对纤维素底物的吸附,从而影响生物转化的效率[15-16]. 因此,木质素或半纤维素含量越低

表 1 烟杆与其他秸秆样品的组成成分

Table 1 The composition of tobacco stalks and other straw samples %

样品	灰分含量	葡聚糖(纤维素)含量	木聚糖(半纤维素)含量	木质素含量
麦秆	6.10	35.94	21.45	18.54
稻杆	7.32	38.71	20.27	13.71
玉米秸秆	3.70	36.43	22.83	17.05
烟杆	4.61	38.39	15.86	18.83

的原料生物转化越容易. 烟杆中有较高的纤维素含量和较低的半纤维素含量,具有较大的糖平台转化优势,是一种较有潜力的生物炼制原料.

2.2 不同预处理方式对烟杆酶解产糖的影响

经不同预处理后的烟杆酶解液中葡萄糖的含量如图 1 所示. 由图 1 可知,微波处理 1 min 和 3 min 时,葡萄糖产量都有不同程度的下降,处理 5 min 时,葡萄糖产量上升了12.25%. 整体来讲,微波处理的效果并不明显. 这与岳建芝等[17]研究微波辐射处理高粱秸秆对酶水解的影响得出的单一微波处理对酶解的促进作用不明显的结论一致.

随着酸预处理时间的延长,烟杆酶解液中葡萄糖的生成量逐渐增加,但整体而言葡萄糖的产量较原料都有一定程度的下降. 其原因是酸处理主要溶出秸秆中的半纤维素,而酸浓度、处理时间、处理温度等对秸秆预处理效果均有影响[5]. I. Dogaris 等[18]利用稀酸对高粱和甘蔗渣进行预处理(温度 210 ℃,时间 10 min)能够将高粱和甘蔗渣的高半纤维素分解,但也会产生低抑制剂,影响酸的水解效率. 本实验采用的酸处理温度为 75 ℃,较温和,故处理效果较差.

碱预处理中的烟杆,当反应时间为 15 min 时,每 g 烟杆葡萄糖的质量为 114.19 mg,较原料降低了 25.50%. 随着处理时间的增加,每 g 烟杆样品中葡萄糖的质量分别为 261.26 mg,281.33 mg 和 334.69 mg,较对照样品分别提高了 70.46%,83.55% 和 118.37%. 碱处理效果

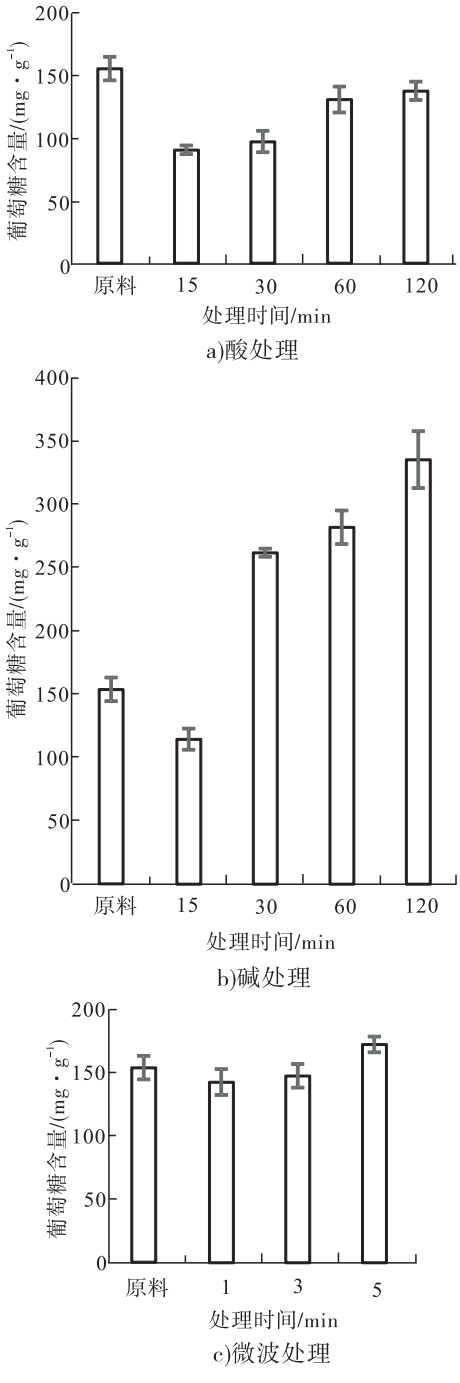


图 1　不同预处理方式对烟杆酶解产糖的影响

Fig. 1　Effect of different pretreatment on the enzymatic hydrolysis of tobacco stalks

随着处理时间的延长而提高,可能是因为 NaOH 逐渐突破烟杆的表面屏障,与内部结构发生充分反应使木质纤维素结构裂解,降低了木质纤维素的酶解抗性,提高了烟杆的水解效率.

与酸预处理和单独微波预处理相比,碱预处理对烟杆转化效率的提升更加显著. 研究表明,酸预处理通过水解木质纤维素中的半纤维素,破坏木质纤维素的致密结构并增加其多孔性,从而增强酶转化效率[19];微波预处理可以降解部分木质素和纤维素,改变超分子结构,从而增加纤维素对酶的可及度. 但微波预处理通常要与其他化学预处理联合使用,其效果才较为明显[17]. 碱处理主要是通过碱的去木质化作用去除部分木质素,并断裂木质素和半纤维素之间的连键,同时部分半纤维素与碱发生“剥皮反应”,溶解在碱液中,从而增强纤维素酶和纤维素底物的亲和力[7,20].

2.3　预处理后烟杆各组分的变化

分别测定微波处理 5 min,碱处理 120 min,酸处理 120 min 后烟杆中纤维素、半纤维素和木质素的降解率,结果如表 2 所示. 由表 2 可知,经预处理后,烟杆中纤维素、半纤维素和木质素的含量都出现不同程度的变化. 微波处理后 3 种成分的含量变化都不大且呈现同步降解,纤维素、半纤维素和木质素分别降解了 9.42%,5.68% 和 7.40%,说明微波处理还不足以完全破坏木质纤维素的复杂结构. 酸处理主要是降解了烟杆中的半纤维素,半纤维素组分含量降低了 31.45%,纤维素和木质素分别降解了 6.33% 和 9.72%. 这与文新亚等[21]稀酸处理可有效去除半纤维素而对于木质素的脱除效果较差的研究结论一致. 酸处理通过对烟杆中纤维素与半纤维素之间的氢键发生作用,使其断裂,将半纤维素释放出来,并溶解部分木质素. 经碱处理的样品中木质素的含量明显下降,说明在碱处理过程中,NaOH 主要对木质素起作用,使木质素与碳水化合物的结构链分离,破坏了木质素的结构,而木质素的降解是提升烟杆酶解转化效率的关键.

本研究中,微波处理对烟杆组分的降解作用不显著,而酸处理主要脱除了烟杆中的半纤

表 2 不同预处理后烟杆各组分的降解率

Table 2 Effect of different pretreatment method on the degradation rate of components in tabacco stalks %

预处理	纤维素	半纤维素	木质素
酸处理	6.33	31.45	9.72
碱处理	7.86	13.63	46.45
微波处理	9.42	5.68	7.40

维素,尽管半纤维素和木质素对木质纤维素的生物炼制都会产生阻碍作用,但由于半纤维素的水解,往往导致处理后基质木质素含量显著上升. 对于烟杆而言,木质素的选择性降解对烟杆酶解糖化的影响较半纤维素更加显著. 因此,碱处理较酸处理和微波处理更适合增强烟杆的糖平台转化.

2.4 预处理烟杆微观结构分析

烟杆在预处理过程中除了化学组分含量会发生变化外,微观结构也会发生改变,从而影响酶解糖化效率. 下面针对微波处理 5 min,碱处理 120 min,酸处理 120 min 3 种预处理方式对烟杆微观结构的改变进行分析.

2.4.1 红外光谱分析结果

经不同预处理的烟杆其红外图谱如图 2 所示. 由图 2 可知,经碱处理后,烟杆在 1735 cm^{-1} 处特征吸收峰完全消失,1735 cm^{-1} 处吸收峰代表的是 C═O 的伸缩振动,关系到半纤维素与木质素之间的连接[22],这一特征峰的完全消失说明半纤维素 C═O 结构被破坏,同时半纤维素与木质素之间的的复合结构在碱处理的条件下解聚. 1510 cm^{-1} 处吸收峰代表木质素苯环 C═C 双键振动形成的吸收峰[23],此处吸收峰强度减弱,表明在经过 NaOH 处理后,烟杆木质素中的苯环结构被破坏,木质素大分子空间结构被打开,有利于木质素的降解. 1249 cm^{-1} 处吸收峰代表的是木质素中紫丁香基芳环与甲氧基键合的═C—O—C 键发生不对称伸缩振动[24],与原料相比,处理后样品的峰强度显著

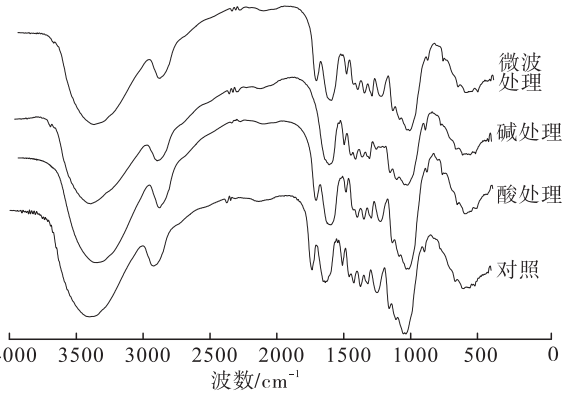


图 2 经不同预处理后烟杆的红外图谱

Fig. 2 Infrared spectra of tobacco stalks after different pretreatment methods

降低,说明 NaOH 对木质素中紫丁香基苯环和侧链基团(如 C═O,C—O—C)均有一定程度的影响.

经微波处理后,烟杆样品的红外图谱峰型并未明显改变,仅在 1510 cm^{-1}(木质素苯环特征吸收峰)和 1161 cm^{-1}(纤维素、半纤维素 C—O—C 结构[25])处吸收峰强度有轻微的降低,即微波处理仅破坏少量木质素、纤维素和半纤维素结构,对秸秆复杂大分子结构并未有显著的改性作用. 烟杆样品经酸处理后,在 1735 cm^{-1} 处木聚糖的 C═O 的伸缩振动峰降低,表明酸处理降解了烟杆中的半纤维素;1630 cm^{-1} 处吸收峰是木质素中与芳香环相连的共轭 C═O 伸缩振动峰[25],经酸处理后这一吸收峰强度增加,说明苯环的侧链基团修饰生成了羰基结构. C. L. Li 等[26]的研究结论也表明酸处理对苯环结构单元并没有明显的改变,酸处理仅降解半纤维素并对烟杆木质素的苯环侧链结构进行修饰.

2.4.2 X-射线衍射分析结果

不同预处理后烟杆结晶度有不同的变化:经酸处理后的烟杆结晶度为 36.78%,比原料结晶度(34.54%)升高了 6.49%,H_2SO_4 能断裂纤维素分子中的 $\beta-1,4-$ 糖苷键,迅速降低纤维素聚合度,处理后纤维素相对结晶度增加

可能是因为纤维素分子的无定形区遭到破坏，使之发生重取向或呈更为有序的状态[27]；经过微波处理 5 min 后，结晶度为 35.44%，与原料相比，提高了 2.61%. 经碱处理后烟杆的结晶度为 34.77%，并未有显著的变化，仅比原料提高了 0.67%. L. Q. Chu 等[28]研究表明，NaOH 脱除木质素的效果与预处理时间成正比，而纤维素则无明显变化，高浓度的 NaOH 预处理才会导致纤维素晶型的改变. 本研究中碱处理并未改变烟杆纤维素结晶度，而微波处理和酸处理导致的结晶度升高反而会对提升烟杆酶解效率产生负面影响.

3　结论

本文通过比较烟杆和其他秸秆的组分差异，探讨了烟杆生物炼制的可行性，并对比酸处理、碱处理和微波处理对烟杆酶解产糖的影响，确定了最适合烟杆的预处理方法，进一步分析处理前后烟杆组分和微观结构变化，确定了与烟杆转化效率密切相关的关键结构因素，主要结论如下：

1）实验烟杆的组成成分类似于麦秆、稻杆和玉米秸秆等农作物秸秆，含有较多的纤维素多糖组分，适合作为生物炼制的原料.

2）碱预处理对烟杆生物转化效率的提升较酸处理和微波处理更为显著，适合作为烟杆生物炼制的预处理方式. 经质量分数 1% 的 NaOH 溶液于 75 ℃处理 120 min 后，每 g 烟杆酶解液中的葡萄糖质量可达 334.69 mg，较未处理烟杆提高 118.37%.

3）碱处理主要降解烟杆中的木质素，降解率达到 46.45%；碱处理在破坏烟杆木质素苯环骨架的同时，对苯环的侧链基团进行修饰，以破坏木质素与半纤维素之间的键接，达到了降低烟杆酶解抗性的目的，碱处理并未改变烟杆纤维素结晶度，而微波处理和酸处理导致的结晶度升高反而会对提升烟杆酶解效率产生负面影响.

本研究给出的碱处理技术提高了烟杆的生物转化效率，适合于高效的烟杆生物炼制过程，有助于烟草废弃物的资源化利用，为促进烟草行业的绿色生产水平提供新的途径，为获得高效的烟草废弃物生物转化工艺奠定基础.

参考文献：

[1] 付晨青，仝银杏，王风芹，等. 我国烟秆资源分布与利用途径[J]. 纤维素科学与技术，2015，23(2)：74.

[2] 赵德清，戴亚，冯广林，等. 烟秆的化学成分、纤维形态与生物结构[J]. 烟草科技，2016，49(4)：80.

[3] COSTA C A E，COLEMAN W，DUBE M，et al. Assessment of key features of lignin from lignocellulosic crops：stalks and roots of corn，cotton，sugarcane，and tobacco[J]. Industrial Crops and Products，2016，92：136.

[4] KAPARAJU P，SERRANO M，THOMSEN A B，et al. Bioethanol，biohydrogen and biogas production from wheat straw in a biorefinery concept[J]. Bioresource Technology，2009，100：2562.

[5] SUN Y，CHENG J Y. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production：a review[J]. Bioresource Technology，2002，83(1)：1.

[6] STEPHANOPOULOS G. Challenges in engineering microbes for biofuels production[J]. Science，2007，315(5813)：801.

[7] HIMMEL M E，DING S Y，JOHNSON D K，et al. Biomass recalcitrance：engineering plants and enzymes for biofuels production[J]. Science，2007，315(5813)：804.

[8] 秦梦彤，胡婧，李冠华. 生物质生物预处理研究进展与展望[J]. 中国生物工程杂志，2018，38(5)：85.

[9] YANG B，WYMAN C E. Pretreatment：the key to unlocking low-cost cellulosic ethanol[J]. Biofuels，Bioproducts and Biorefining，2008，2(1)：26.

[10] HENDRIKS A T, ZEEMAN G. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass[J]. Bioresource Technology, 2009, 100(1):10.

[11] KUMAR R, MAGO G, BALAN V, et al. Physical and chemical characterizations of corn stover and poplar solids resulting from leading pretreatment technologies[J]. Bioresource Technology, 2009, 100(17):3948.

[12] PU Y Q, ZHANG D C, SINGH P M, et al. The new forestry biofuels sector[J]. Biofuels, Bioproducts and Biorefining, 2008, 2(1):58.

[13] SLUITER A, HAMES B, RUIZ R, et al. Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass[J]. Laboratory Analytical Procedure, 2008, 1617:1.

[14] SILVA G G D, ROUAU S G. Successive centrifugal grinding and sieving of wheat straw[J]. Powder Technology, 2011, 208(2):266.

[15] KUMAR R, WYMAN C E. Cellulase adsorption and relationship to features of corn stover solids produced by leading pretreatments[J]. Biotechnol Bioengineering, 2009, 103(2):252.

[16] BALAT M, BALAT H, ÖZ C. Progress in bioethanol processing[J]. Progress in Energy and Combust, 2008, 34(5):551.

[17] 岳建芝,徐桂转,李刚,等. 微波辐射预处理高粱秸秆对酶水解的影响[J]. 河南农业大学学报, 2010, 44(5):549.

[18] DOGARIS I, GKOUNTA O, MAMMA D, et al. Bioconversion of diluteacid pretreated sorghum bagasse to ethanol by Neurospora crassa[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2012, 95(2):541.

[19] LLOYD T A, WYMAN C E. Combined sugar yields for dilute sulfuric acid pretreatment of corn stover followed by enzymatic hydrolysis of the remaining solids[J]. Bioresource Technology, 2005, 96(18):1967.

[20] BJERRE A B, OLESEN A B, FERNQYIST T, et al. Pretreatment of wheat straw using combined wet oxidation and alkaline hydrolysis resulting in convertible cellulose and hemicellulose[J]. Biotechnology and Bioengineering, 1996, 49(5):568.

[21] 文新亚,李燕松,张志鹏,等. 酶解木质纤维素的预处理技术研究进展[J]. 酿酒科技, 2006(8):97.

[22] 娄瑞,武书彬,吕高金,等. 草本类木素的化学结构与热化学性质[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2010, 38(8):1.

[23] PANDEY K K, PITMAN A J. FTIR studies of the changes in wood chemistry flowing decay by brown-rot and white-rot fungi[J]. International Biodeterioration and Biodegradation, 2003, 52:151.

[24] XU C Y, MA F Y, ZHANG X X. Lignocellulose degradation and enzyme production by *Irpex lacteus* CD2 during solid-state fermentation of corn stover[J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2009, 108(5):372.

[25] ZHANG X Y, YU H B, HUANG H Y, et al. Evaluation of biological pretreatment with white rot fungi for the enzymatic hydrolysis of bamboo culms[J]. International Biodeterioration and Biodegradation, 2007, 60(3):159.

[26] LI C L, SUN L, SIMMONS B A, et al. Comparing the recalcitrance of eucalyptus pine and switchgrass using ionic liquid and dilute acid pretreatment[J]. Bioenergy Research, 2013, 6(1):14.

[27] CARA C, RUIZ E, OLIVA J M, et al. Conversion of olive tree biomass into fermentable sugars by dilute acid pretreatment and enzymatic saccharification[J]. Bioresource Technology, 2008, 99(6):1869.

[28] CHU L Q, MASYUKO R, SWEEDLER J V, et al. Base-induced delignification of *Miscanthus xgiganteus* studied by three-dimensional confocal Raman imaging[J]. Bioresource Technology, 2010, 101(13):4919.

轻工学报® 2019 年 5 月 第 34 卷 第 3 期
JOURNAL OF LIGHT INDUSTRY Vol. 34 No. 3 May 2019

引用格式:王立云,陈莉莎,芦楠,等. 烟用水基胶中苯系物和邻苯二甲酸酯类化合物的 GC-MS/MS 同时测定[J]. 轻工学报,2019,34(3):60 – 67.
中图分类号:TS47;TQ433.4⁺3 **文献标识码**:A
DOI:10.3969/j.issn.2096 – 1553.2019.03.007
文章编号:2096 – 1553(2019)03 – 0060 – 08

烟用水基胶中苯系物和邻苯二甲酸酯类化合物的 GC-MS/MS 同时测定

Simultaneous determination of benzene series and phthalates in water-borne adhesives for cigarette by gas chromatography tandem mass spectrometry

王立云[1],陈莉莎[1],芦楠[1],蒋成勇[1],林琳[2],严莉红[1]
WANG Liyun[1],CHEN Lisha[1],LU Nan[1],JIANG Chengyong[1],LIN Lin[2],YAN Lihong[1]

1. 上海烟草集团有限责任公司 技术中心北京工作站,北京 101121;
2. 北京市烟草质量监督检测站,北京 100029
1. *Beijing Research Station of Technical Center,Shanghai Tobacco Group Co.,Ltd.,Beijing* 101121,*China*;
2. *Beijing Tobacco Quality Control & Supervision Station,Beijing* 100029,*China*

关键词:
烟用水基胶;
GC-MS/MS;
苯系物;邻苯二甲酸酯类化合物

Key words:
water-borne adhesive for cigarette;gas chromatography tandem mass spectrometry;benzene series;phthalate compound

摘要:以极性 DB – WAX 毛细管柱为色谱柱、正己烷为萃取溶剂、正十四烷为内标物,建立了利用气相色谱 – 串联质谱仪(GC-MS/MS)同时测定烟用水基胶中的苯系物和邻苯二甲酸酯类化合物含量的方法,并对该方法的性能进行了考察. 结果表明:在萃取时间为 20 min 时,采用 MRM 模式和最佳碰撞能量条件,实现了苯系物和邻苯二甲酸酯类化合物 13 种组分的完全分离. 该方法的相关系数 > 0.999,苯系物的检出限为 0.000 8 ~ 0.001 0 μg/mL,定量限为 0.002 5 ~ 0.003 0 μg/mL;邻苯二甲酸酯类化合物的检出限为 0.003 0 ~ 0.008 0 μg/mL,定量限为 0.010 0 ~ 0.030 0 μg/mL;两类化合物各加标浓度水平下的回收率为 83.2% ~ 99.8%,相对标准偏差小于 7.00%. 这说明该方法重复性好,回收率高,可满足定量分析要求,且定量限低于行业标准.

收稿日期:2019 – 01 – 04

作者简介:王立云(1983—),女,黑龙江省绥化市人,上海烟草集团有限责任公司技术中心工程师,博士,主要研究方向为烟草化学.

通信作者:严莉红(1969—),女,北京市人,上海烟草集团有限责任公司技术中心高级工程师,主要研究方向为烟草化学.

Abstract: Using a polar DB-WAX capillary column as the column, n-hexane as the extract, and n-tetradecane as the internal standard, the simultaneous determination of the waterborne adhesives by gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS) was established. The method for the content of benzene series and phthalate compounds was investigated and the performance of the method was examined. The results showed that the complete separation of 13 components of benzene series and phthalate compounds was achieved by MRM mode and optimal collision energy conditions at the optimum extraction time of 20 min. The correlation coefficient of this method was >0.999, the detection limit of benzene series was 0.000 8 ~0.001 0 μg/mL, the limit of quantification was 0.002 5 ~0.003 0 μg/mL; the detection limit of phthalate compounds was 0.003 0 ~0.008 0 μg/mL, the limit of quantification was 0.010 0 ~0.030 0 μg/mL; the recoveries of the two classes of compounds at each spiked concentration level were between 83.2% ~99.8%, and the relative standard deviation was less than 7.00%. This indicated that the method had good repeatability and high recovery rate, which could meet the requirements of quantitative analysis, and the limit of quantitation was lower than the industry standard.

0 引言

水基胶是以水为分散介质的水溶性或乳液型胶粘剂,在卷烟生产中主要用于卷烟搭口、卷烟接嘴、滤棒中线、卷烟包装等[1-3]. 水基胶多以乙酸乙烯酯为主要原料,经聚合、改性而制得,受生产原料、聚合条件、助剂成分等影响,水基胶中会存留一些对人体有害的化合物,如苯系物和邻苯二甲酸酯类化合物[3-5]. 苯系物对人体的眼睛、黏膜等部位有刺激作用,可能造成人体皮肤、肺部、神经系统等疾病,或肾脏、肝脏等损伤,其中,苯具有确定的致癌作用[6-7]. 邻苯二甲酸酯类化合物也已被证明对人体和环境具有危害性[8-11]. 烟草行业利用气相色谱-质谱联用法(GC-MS)对水基胶中这两类有害物质均制定了相应的标准[12-13]. 目前,这两类化合物的检测多以单独检测为主,其中,烟用水基胶中苯系物的测定主要有高效液相色谱法(HPLC)[4]和顶空-气质联用法(HS-GC/MS)[14],烟用水基胶中邻苯二甲酸酯类化合物的测定主要有超高液相色谱-串联质谱法(UPLC-MS/MS)[5]、GC-MS[15]和 HPLC[16]. GC-MS/MS 等具有较高灵敏度和抗干扰能力的检测方法,适合复杂成分的检测[17-18]. 本文拟建立一种利用 GC-MS/MS 同时快速、准确检测烟用水基胶中苯系物和邻苯二甲酸酯类化合物的方法,以期获得比文献报道方法更高的检测灵敏度,为烟用水基胶有效的质量控制提供参考.

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

仪器:7000D-7890B 三重四级杆气相色谱质谱仪,DB-WAX 型色谱柱,DB-5MS 型色谱柱,美国 Agilent 产;HNY-810 回旋式振荡器,天津欧诺仪器有限公司产.

试剂:质量浓度为 5000 μg/mL 的苯、甲苯、乙苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯的正己烷混合标准溶液(质量分数>99.0%),质量浓度为 1000 μg/mL 的邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二正丁酯、邻苯二甲酸丁基苄基酯、邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯、苯二甲酸正二辛酯的正己烷混合标准溶液(质量分数>99.0%),高纯水,正十四烷(质量分数 99.0%),百灵威科技有限公司产;正己烷、正戊烷和二氯甲烷(色谱纯),美国 Thermo Fisher 公司产;烟用搭口胶、烟用包装胶、烟用接嘴胶样品,选自某卷烟企业.

1.2 仪器工作条件

1.2.1 气相色谱条件 通过对比试验选择适宜的色谱柱;进样口温度 240 ℃;载气为 He(纯

度≥99.999%);分流比 25 ∶ 1;流速 1.2 mL/min;进样量 1 μL. 色谱柱升温条件经过反复优化确定,以实现各组分的有效分离.

1.2.2　质谱条件　传输线温度 240 ℃;电子电压 70 eV;离子源温度 230 ℃;四级杆温度 150 ℃;溶剂延迟时间 3.0 min.

1.3　实验方法

1.3.1　内标萃取液和标准储备液的配制　精确称取一定量的正十四烷,配制成质量浓度为 0.30 μg/mL 的正己烷溶液作为内标萃取液;精确称取一定量的苯系物混合标准溶液与邻苯二甲酸酯类化合物混合标准溶液,置于10 mL容量瓶中,用正己烷溶液稀释至刻度线,混合均匀. 分别配制成苯、甲苯、乙苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯的质量浓度为 10 μg/mL,以及邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二正丁酯、邻苯二甲酸丁基苄基酯、邻苯二甲酸二(2 - 乙基)己酯、邻苯二甲酸正二辛酯的质量浓度为 50 μg/mL 的正己烷标准储备液.

1.3.2　标准工作溶液的配制　移取一定体积的标准储备液于 10 mL 容量瓶中,用内标液萃取液稀释至刻度线,混合均匀,配制成系列标准溶液. 其中各苯系物组分质量浓度分别为 0.002 μg/mL, 0.004 μg/mL, 0.01 μg/mL, 0.02 μg/mL, 0.05 μg/mL, 0.1 μg/mL, 0.2 μg/mL;各邻苯二甲酸酯类化合物质量浓度分别为0.01 μg/mL,0.02 μg/mL,0.05 μg/mL, 0.1 μg/mL,0.25 μg/mL,0.5 μg/mL,1.0 μg/mL.

1.3.3　样品处理与分析　称取 0.3 g 水基胶试样(精确至 0.1 mg),置于 50 mL 具塞三角瓶中,加入 2 mL 一级水,混合均匀后准确加入 10 mL 内标萃取液,于 150 r/min 下振荡 20 min 后,取上层清液,进行 GC-MS/MS 分析. 不加样品,重复上述步骤,作为空白试样,进行 GC-MS/MS 分析.

2　结果与讨论

2.1　萃取溶剂的筛选

根据所分析物质的性质,选取二氯甲烷、正己烷、正戊烷等进行萃取试验. 将样品置于回旋振荡器中,萃取时间为 20 min 时,二氯甲烷会将白乳胶原有的性质破坏,导致很多杂峰产生,干扰了待测物的检测,无法计算其回收率;选择正己烷为萃取溶剂时,待测物均可检出,苯系物的平均回收率为 97.47%,邻苯二甲酸酯类化合物的平均回收率为 90.97%;选正戊烷为萃取溶剂时,待测物均可检出,苯系物的平均回收率为 91.33%,邻苯二甲酸酯类化合物的平均回收率为 88.46%,这可能是由于其挥发性强,使得标准曲线配制过程中会有部分正戊烷挥发,导致回收率的计算结果偏低. 因此,选用正己烷作萃取溶剂较为适宜.

2.2　萃取时间的筛选

选取烟用包装胶作为检测样品,苯系物和邻苯二甲酸酯类化合物的加标浓度分别为 3.3 mg/kg 和 17 mg/kg,将样品置于回旋振荡器中,萃取时间为 10 min,20 min,30 min 时,苯系物的平均回收率分别为 96.21%,97.47%,97.57%;邻苯二甲酸酯类化合物的平均回收率分别为 85.69%,90.97%,90.47%. 相对标准偏差 $RSD < 3.50\%$. 鉴于在 20 min 时各组分回收率最高,因此,选择 20 min 为最佳萃取时间.

2.3　仪器条件的优选

色谱条件:分别采用 DB - 5MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)和 DB - WAX (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)毛细管柱进行非极性和极性色谱柱的分离对比试验. 结果表明,在非极性 DB - 5MS 色谱柱上,目标分析物很难分离. 而极性 DB - WAX 色谱柱可将 13 种目标分析物与内标物分开,因此选择 DB - WAX 色谱柱进行水基胶的分离分析. 优化确定的升温程序

为:初始温度 40 ℃,保持 3.0 min,以 10 ℃/min 的升温速率升至 100 ℃,再以 30 ℃/min 的升温速率升温至 240 ℃,保持 30 min. 多反应检测扫描(MRM)色谱图见图 1,苯系物的质量浓度为 0.2 μg/mL,邻苯二甲酸酯类化合物质量浓度为 1.0 μg/mL,正十四烷质量浓度为 0.3 μg/mL.

质谱条件:采用 MRM 模式,对碰撞能量进行优化,确定各个组分的定性离子对、定量离子对和碰撞能量等采集参数,见表 1.

2.4 方法的表征

2.4.1 标准曲线、检出限和定量限分析 经 GC-MS/MS 定量软件计算得到各组分的标准曲线方程和相关系数见表 2. 由表 2 可知,在所测定的质量浓度范围内,各组分标准曲线线性关系较好,相关系数均大于 0.999. 取最低标准工作溶液连续平行测试 10 次,计算各组分的标准偏差,并分别以 3 倍和 10 倍标准偏差对应的含量为该组分的检出限和定量限. 苯系物的检出限为 0.000 8 ~ 0.001 0 μg/mL,定量限为 0.002 5 ~ 0.003 0 μg/mL;邻苯二甲酸酯类物质的检出限为 0.003 0 ~ 0.008 0 μg/mL,定量限为 0.010 0 ~ 0.030 0 μg/mL. 利用本方法测定苯系物和邻苯二甲酸酯类化合物的检出限和定量限明显低于行业标准和文献报道结果[13-15,19].

2.4.2 加标回收率计算结果 实验按照标准加入法,选择样品中苯系物和邻苯二甲酸酯类化合物均未检出的同一水基胶样品,按照低、中、高 3 个含量水平,分别在其中加入不同质量浓度的苯系物和邻苯二甲酸酯类化合物标准工作溶液,每个添加水平重复 5 次,计算本方法的加标回收率,结果见表 3. 由表 3 可知,苯系物的平均回收率为 83.2% ~ 99.7%,邻苯二甲酸酯类化合物的平均回收率为 86.5% ~ 99.8%,说明本方法具有较高的准确性,适合对水基胶样品中苯系物和邻苯二甲酸酯类化合物成分的测定,相对标准偏差小于 7.00%,能够满足定量分析的要求.

2.4.3 本文方法与标准方法的对比结果 选择样品中苯系物和邻苯二甲酸酯类化合物均未检出的基胶样品,分别用本方法和标准方法测定加标样品中苯系物和邻苯二甲酸酯类化合物

表 1 各组分的 MRM 条件

Table 1 MRM conditions of each component

化合物	保留时间/min	离子对 1#	碰撞能量 1#/V	离子对 2#	碰撞能量 2#/V
苯	3.560	51.1/50.0	15	78.1/52.1*	15
甲苯	5.233	51.1/50.1	15	91.1/65.0*	15
乙苯	6.776	91.1/65.0	15	106.1/91.1*	10
对-二甲苯	6.909	91.1/65.0	15	105.0/91.1*	15
间-二甲苯	7.035	91.1/65.1	20	105.1/91.1*	15
邻-二甲苯	7.780	91.1/65.0	15	106.1/91.1*	10
正十四烷	10.542	57.1/41.1	5	71.0/43.2*	5
邻苯二甲酸二甲酯(DMP)	14.839	162.9/77.1	25	77.1/51.1*	25
邻苯二甲酸二乙酯(DEP)	15.147	177.1/149.0	5	148.9/65.1*	20
邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)	16.085	223.0/149.0	5	149.0/65.1*	25
邻苯二甲酸正二丁酯(DBP)	17.306	223.0/149.0	10	149.0/65.1*	25
邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)	24.747	167.2/149.0	5	149.0/65.0*	30
邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP)	34.487	91.1/65.1	15	149.0/65.0*	30
邻苯二甲酸正二辛酯(DNOP)	36.410	279.2/148.8	5	148.8/65.1*	25

注:离子对 1#为定性离子对,离子对 2#为定量离子对,加 * 离子为定量离子

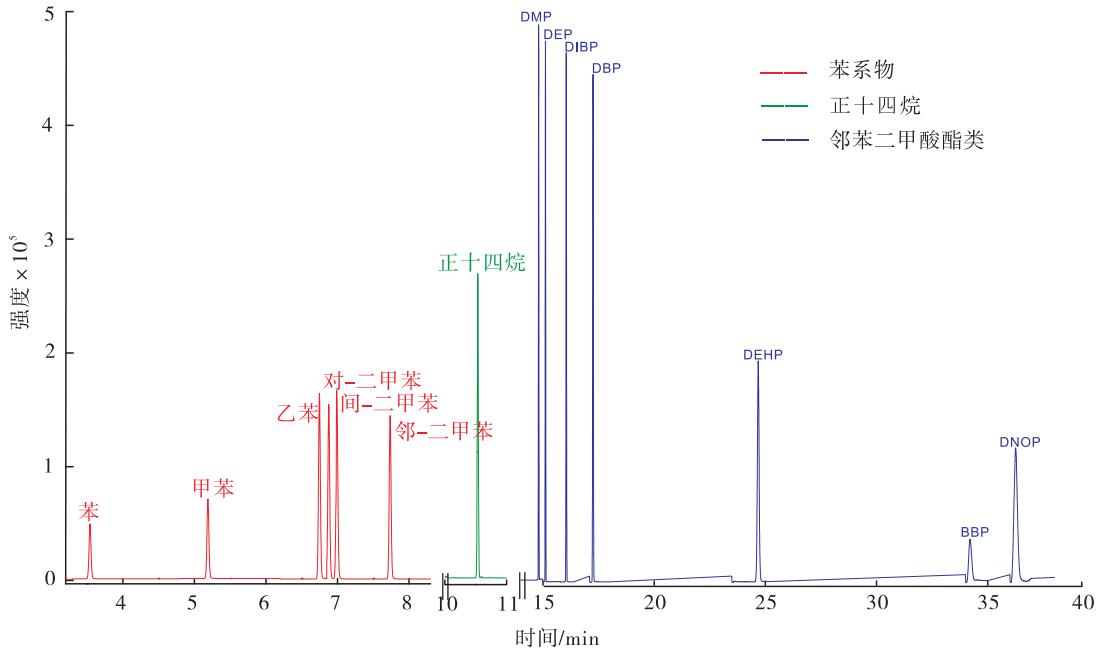


图 1　各组分的 MRM 色谱图

Fig. 1　MRM chromatogram of each component

表 2　各组分测定的线性方程、检出限和定量限

Table 2　Linear equations, detection limits and quantitative limits for determination of each component

化合物	线性方程	相关系数 R^2	检出限/(μg·mL^{-1})	定量限/(μg·mL^{-1})
苯	$y=1.588\ 24x+0.131\ 642$	0.999 8	0.001 0	0.003 0
甲苯	$y=2.712\ 08x-0.001\ 708$	0.999 7	0.001 0	0.003 0
乙苯	$y=3.158\ 25x-0.002\ 325$	0.999 4	0.001 0	0.003 0
对-二甲苯	$y=3.294\ 50x-0.001\ 923$	0.999 7	0.000 8	0.002 5
间-二甲苯	$y=3.269\ 57x-0.000\ 013$	0.999 5	0.000 8	0.002 5
邻-二甲苯	$y=2.921\ 43x-0.001\ 701$	0.999 1	0.000 8	0.002 5
邻苯二甲酸二甲酯	$y=0.725\ 56x+0.000\ 053$	0.999 6	0.003 0	0.010 0
邻苯二甲酸二乙酯	$y=5.216\ 70x+0.002\ 561$	0.999 1	0.003 0	0.010 0
邻苯二甲酸二异丁酯	$y=8.740\ 24x+0.007\ 222$	0.999 4	0.004 0	0.012 0
邻苯二甲酸正二丁酯	$y=10.620\ 1x+0.027\ 326$	0.999 6	0.004 0	0.012 0
邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	$y=5.566\ 72x+0.007\ 062$	0.998 3	0.004 0	0.012 0
邻苯二甲酸丁基苄基酯	$y=3.510\ 08x+0.016\ 16$	0.998 2	0.010 0	0.030 0
邻苯二甲酸正二辛酯	$y=9.387\ 72x-0.028\ 18$	0.998 2	0.008 0	0.023 0

含量,重复实验 5 次,并对结果进行 t 检验(见表 4). 选择显著性水平为 0.05,由表 4 可知,水基胶样品中苯系物和邻苯二甲酸酯类化合物的 t 值均小于相应的 t 检验临界值 2.776,表明使用本方法和使用行业标准法测试的结果之间不存在显著差异.

2.5　实际样品测定结果

将本方法应用于实际水基胶样品的测定,共测定水基胶样品 12 个,其中 8 号样品检测出目标物邻苯二甲酸正二丁酯,其含量为 10.57 mg/kg,MRM 色谱图见图 2,其他样品中均未有目标物检出. 说明本方法可以满足水基胶样品中目标物的测定. 与行业标准和文献报道的其他方法相比,本方法不需要更换色谱柱和内标物,可实现两类化合物同时检测,而且定量限低于行业标准. 行业标准中邻苯二甲酸正

表 3 苯系物和邻苯二甲酸酯类化合物加标回收率($n=5$)

Table 3 Recovery rates of benzene series and phthalate compouds($n=5$)

苯系物	质量浓度/(μg·mL^{-1})			RSD/%	邻苯二甲酸酯类化合物	质量浓度/(μg·mL^{-1})			RSD/%
	0.01	0.05	0.20			0.05	0.25	1.00	
苯	85.3	85.6	95.5	2.26	邻苯二甲酸二甲酯	86.5	90.5	89.4	1.24
甲苯	87.5	89.7	95.8	6.78	邻苯二甲酸二乙酯	96.3	95.7	97.8	1.39
乙苯	88.0	93.3	87.1	3.45	邻苯二甲酸二异丁酯	98.2	98.3	99.8	3.64
对-二甲苯	83.2	91.2	94.3	6.12	邻苯二甲酸正二丁酯	97.1	97.3	99.4	1.94
间-二甲苯	88.4	94.9	94.7	6.42	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	94.7	97.0	96.8	3.21
邻-二甲苯	86.0	99.7	91.5	5.18	邻苯二甲酸丁基苄基酯	94.9	93.4	95.7	2.56
					邻苯二甲酸正二辛酯	92.7	95.7	93.2	3.31

表 4 本方法与行业标准方法对比结果($n=5$)

Table 4 Comparison of this method with the industry standard method($n=5$)

化合物	加标量/(μg·mL^{-1})	本方法检出量/(μg·mL^{-1})	行业标准方法检出量/(mg·kg^{-1})	RSD/%	t 值
苯	0.01	0.008 5	0.008 7	1.64	1.804
	0.05	0.042 8	0.046 9	6.46	1.923
	0.20	0.191 0	0.189 0	0.74	0.134
甲苯	0.01	0.008 7	0.008 5	1.64	1.411
	0.05	0.044 8	0.047 6	4.28	1.004
	0.20	0.192 1	0.195 2	1.09	0.167
乙苯	0.01	0.008 8	0.009 0	1.58	0.941
	0.05	0.046 7	0.046 9	0.30	0.364
	0.20	0.174 3	0.186 0	4.71	0.615
对-二甲苯	0.01	0.083 2	0.091 0	6.33	1.794
	0.05	0.045 6	0.048 5	4.35	0.384
	0.20	0.189 0	0.194 3	1.84	0.567
间-二甲苯	0.01	0.008 8	0.008 4	3.28	1.911
	0.05	0.047 5	0.046 8	1.04	0.241
	0.20	0.18 91	0.192 2	1.11	0.363
邻-二甲苯	0.01	0.008 6	0.009 2	4.76	0.981
	0.05	0.049 8	0.048 8	1.43	1.602
	0.20	0.183 2	0.187 1	1.53	1.128
邻苯二甲酸二甲酯	0.05	0.043 2	0.044 8	2.57	1.587
	0.25	0.226 0	0.241 3	4.54	2.539
	1.00	0.894 1	0.934 2	3.09	2.634
邻苯二甲酸二乙酯	0.05	0.048 1	0.049 2	1.59	1.841
	0.25	0.239 4	0.242 1	0.88	1.428
	1.00	0.978 1	0.981 2	0.21	1.263
邻苯二甲酸二异丁酯	0.05	0.049 1	0.048 5	1.15	1.682
	0.25	0.239 4	0.244 7	1.46	2.435
	1.00	0.998 6	0.979 3	1.35	1.760
邻苯二甲酸正二丁酯	0.05	0.049 1	0.048 3	1.16	0.577
	0.25	0.245 5	0.243 2	0.58	0.855
	1.00	0.994 3	0.979 5	1.07	1.571
邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	0.05	0.047 3	0.046 7	0.90	2.525
	0.25	0.242 5	0.246 2	1.01	2.230
	1.00	0.968 3	0.994 0	1.87	1.039
邻苯二甲酸丁基苄基酯	0.05	0.047 4	0.049 0	2.34	1.016
	0.25	0.233 5	0.244 9	3.39	2.086
	1.00	0.957 3	0.967 8	0.81	1.659
邻苯二甲酸正二辛酯	0.05	0.046 3	0.048 2	2.84	1.333
	0.25	0.238 8	0.246 7	2.32	0.628
	1.00	0.931 7	0.967 0	2.60	1.346

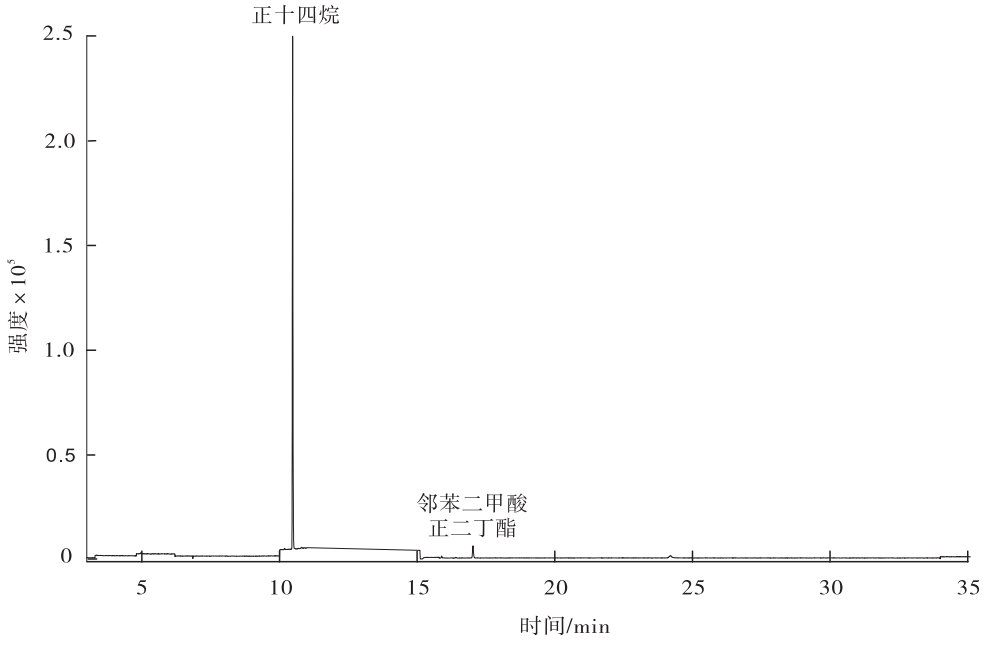


图 2　水基胶样品 MRM 色谱图

Fig. 2　MRM chromatogram of lap adhesive samples

二丁酯的定量限是 31 mg/kg,若按照行业标准方法操作,8 号样品中邻苯二甲酸正二丁酯不能定量检出,而按照本方法则可以将含量很低的目标物准确检出,因此,本方法能够应用于烟用水基胶严格的质量控制.

3　结语

本文选用极性 DB - WAX 色谱柱,以正己烷为萃取溶剂、正十四烷为内标物,建立了利用 GC-MS/MS 同时检出烟用水基胶样品中苯系物、邻苯二甲酸酯类化合物的方法. 该方法具有前处理简单、回收率高、重复性好、检测省时高效等特点,定量限低于行业标准,不但可提高检测效率,同时可避免使用同台仪器频繁更换色谱柱,影响仪器和色谱柱使用寿命的问题. 该方法完全适用于烟用水基胶中苯系物、邻苯二甲酸酯类化合物的批量快速测定和质量控制.

参考文献:

[1]　姬厚伟,张丽,赵新海,等. 超声萃取 - 气相色谱 - 质谱法测定烟用水基胶中的 5 种异噻唑啉酮杀菌剂[J]. 中国烟草学报,2016,22(3):10.

[2]　李国政,邱建华,张峻松,等. 气质联用法测定烟用搭口胶热裂解产物中的苯系物[J]. 郑州轻工业学院学报(自然科学版),2014,29(5):43.

[3]　贺春霞. 烟用水基胶中两类有害物质的分析研究与应用[D]. 湘潭:湘潭大学,2010.

[4]　柏杨. 高效液相色谱法测定烟用水基胶中的苯系物含量[J]. 科技风,2017,(17):137.

[5]　穆小丽,欧舟,翁毓婧,等. 气相色谱 - 质谱联用法同时测定烟用水基胶中苯系物和邻苯二甲酸酯类化合物[J]. 湖南师范大学自然科学学报,2016,3(39):34.

[6]　阎瑾,鲍峰伟,牛丽娜,等. 超高效液相色谱 - 串联质谱法测定烟用水基胶中邻苯二甲酸酯类化合物[J]. 分析测试学报,2015,34(2):134.

[7]　李凤苏. 苯及苯系物对作业人员健康状况的影响[J]. 职业与健康,2008,24(17):1760.

[8] 臧志鹏,吕长平,王文婷,等. GC/MS 法测定水基胶中苯及苯系物的不确定度[J]. 烟草科技,2014,47(7):45.

[9] 邵海洋,徐刚,吴明红,等. 加速溶剂萃取 - 气相色谱串联质谱法检测沉积物中痕量增塑剂[J]. 分析化学,2013,9(41):1315.

[10] 赖莺,王鸿辉,黄长春,等. 高效液相色谱法测定建筑用胶中苯系物和邻苯二甲酸酯类增塑剂[J]. 理化检验 - 化学分册,2010,46(5):514.

[11] 牛增元,房丽萍,孙健,等. 气相色谱法同时测定涂料中的苯系物和邻苯二甲酸酯类环境激素[J]. 分析测试学报,2004,23(3):106.

[12] 曹美,朱忠. 涡旋混合辅助超声提取 - 高效液相色谱法同时测定水基胶中的苯系物和邻苯二甲酸酯类增塑剂[J]. 分析测试技术与仪器,2014,20(2):109.

[13] 国家烟草专卖局. 烟用水基胶 苯、甲苯、乙苯及二甲苯的测定 气相色谱 - 质谱联用法:YC/T 334—2010[S]. 北京:中国标准出版社,2010.

[14] 黄惠贞,梁晖,刘秀彩. 顶空 - 气质联用法分析水基胶中的苯系物[J]. 安徽农业科学,2012,40(27):

[15] 杨斌,陈超英,吴达,等. 气相色谱/质谱联用法测定烟用水基型乳胶中的邻苯二甲酸酯[J]. 烟草科技,2011,(7):48.

[16] 龚淑果,吴名剑,樊华,等. 液液萃取 - 高效液相色谱法同时测定 17 种邻苯二甲酸酯类物质的残留量[J]. 理化检验 - 化学分册,2014,50(6):754.

[17] 陈晓水,侯宏卫,边照阳,等. 气相色谱 - 串联质谱(GC-MS/MS)的应用研究进展[J]. 质谱学报,2013,34(5):308.

[18] 李红,赵海波,姜薇,等. 气相色谱 - 串联质谱法同时测定烟用水基胶中 15 种邻苯二甲酸酯类化合物[J]. 理化检验 - 化学分册,2018,2(2):148.

[19] 国家烟草专卖局. 烟用水基胶 邻苯二甲酸酯的测定 气相色谱 - 质谱联用法:YC/T 333—2010[S]. 北京:中国标准出版社,2010.

轻工学报® 2019 年 5 月 第 34 卷 第 3 期
JOURNAL OF LIGHT INDUSTRY Vol. 34 No. 3 May 2019

引用格式:马吉明,陈浩洋,张嵩. 基于混沌扰动机制的天牛须搜索算法及其在图像增强中的应用[J]. 轻工学报,2019,34(3):68 – 76.
中图分类号:TP301 **文献标识码**:A
DOI:10.3969/j.issn.2096 – 1553.2019.03.008
文章编号:2096 – 1553(2019)03 – 0068 – 09

基于混沌扰动机制的天牛须搜索算法及其在图像增强中的应用

Beetle antennae search algorithm based on chaotic disturbance mechanism and its application in image enhancement

马吉明,陈浩洋,张嵩
MA Jiming,CHEN Haoyang,ZHANG Song

郑州轻工业大学 计算机与通信工程学院,河南 郑州 450001
College of Computer and Communication Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, *China*

关键词:
天牛须搜索算法;混沌扰动;图像增强;灰度值

Key words:
beetle antennae search algorithm;
chaos disturbance;
image enhancement;
gray value

摘要:针对天牛须搜索算法(BAS)收敛速度慢、精度低、全局搜索效果较差等问题,提出了一种基于混沌扰动机制的改进天牛须搜索算法(CDBAS). 该算法通过混沌机制对天牛位置进行扰动,在迭代时先进行全局搜索,找到全局适应度值大的区域,然后在该区域中再进行搜索. 对 BAS 和 CDBAS 分别用 7 个测试函数进行实验对比,结果显示 CDBAS 算法具有更好的优化性能,其收敛速度更快,求解精度更高. 将 CDBAS 算法应用于图像增强中,结果表明,CDBAS 算法的增强效果更为明显,图像更加清晰,层次信息更为丰富.

收稿日期:2018 – 12 – 03
基金项目:国家自然科学基金项目(61773018);河南省关键技术研发计划项目(162102210057)
作者简介:马吉明(1965—),男,山西省阳高县人,郑州轻工业大学教授,主要研究方向为智能信息处理、群智能算法、数据库与信息集成.

Abstract: To solve the problem of slow convergence, low precision and poor global search effect of beetle antennae search algorithm (BAS), an improved beetle antennae search algorithm (CDBAS) based on chaotic disturbance mechanism was proposed. The algorithm disturbed the position of longicorn by chaotic mechanism, searched the region with large global fitness value first in iteration, and then searched in the region. Comparation of BAS and CDBAS with 7 test functions showed that CDBAS algorithm had better optimization performance, faster convergence speed and higher accuracy. The CDBAS algorithm was applied to image enhancement. The results showed that the enhancement effect of CDBAS algorithm was more obvious, the image was clearer and the hierarchical information was more abundant.

0 引言

启发式算法在以计算机科学为主要内容的学术社会,以及许多其他实际工程领域中发挥着相当重要的作用,比如背包问题求解[1]、神经网络[2]、PID 控制策略[3]、K 均值分类[4]、多聚焦图像融合[5]的实现等. 启发式算法是相对最优化算法提出的,最优化算法可以求出一个问题中每个实例的最优解,而启发式算法是一个基于直观或经验构造的算法,在可接受的花费(指计算时间和空间)下给出待解决组合优化问题每一个实例的一个可行解,该可行解与最优解的偏离程度一般不能被预计. 由于启发式算法具有简单、灵活和局部最优等特点,在过去几十年中引起了业内学者的广泛关注. S. Mirijalili 等[6]提出了一个灰狼优化器,通过在自然界中模仿灰狼的领导和猎物,使其较强的收敛性能为快速求解出最优值做好铺垫. X. S. Yang 等[7]受到一些杜鹃种群繁殖寄生的启发,开发了一种名为杜鹃搜索的算法用于优化搜索. 乔东平等[8]研究一种蚁群优化方法,该方法受某些蚂蚁种群觅食行为与方法的启发,以探索优化问题的方案. T. Q. Wu 等[9]模仿海豚在搜寻、呼叫、接受、捕猎中,进行回声定位、信息交流、合作分工等行为,提出海豚算法. 本文研究的内容为图像增强,需要对图像进行优化. 为了解决优化问题,本文选择了 X. Y. Jiang 等[10]在 2018 年提出的启发式算法,即天牛须搜索算法(BAS),该算法模拟了天线的功能和自然界中甲虫的随机行走机制,实现了检测和搜索两个主要步骤,具有求解速度快、精度高等特点. BAS 算法不需要梯度信息和函数的具体形式,就可以实现高效寻优与求解. 相对于粒子群算法,BAS 算法只需要一个个体,即一只天牛,因此算法运算量较低.

本文拟综合混沌扰动优化策略的思想,在基本的 BAS 算法基础上,提出一种基于混沌扰动机制的天牛须搜索算法(CDBAS),采用混沌扰动机制优化天牛位置,解决 BAS 易限于局部极值、收敛速度慢的问题,并将其应用到图像处理领域,以期获得更好的图像增强效果.

1 基于混沌扰动机制的天牛须搜索算法

1.1 BAS 算法的基本原理

BAS 算法是一种受天牛觅食原理启发的智能优化算法. 天牛觅食是根据食物气味的强弱来觅食的. 天牛的触角非常长,有的甚至超过了身体的长度,大触角扩大了探索的区域. 如果左边触角收到的气味比右边大,天牛就往左边飞,否则就往右飞,直至找到食物.

描述天牛觅食的简单模型假设如下.

1)天牛左右两须位于质点两边.

2)天牛步长 $step$ 与两须之间的距离 d_0 之比 c 是个固定常数,即 $step = c \times d_0$,因此大天牛(两须固定长)走大步,小天牛走小步.

3)天牛飞到下一步后,头的朝向是随机的.

将天牛在 t 时刻的位置表示为 x^t ($t=1,2,3,\cdots$), x 位置的气味浓度表示为 $f(x)$, 此函数称为适应度函数, 其最大值对应于气味的来源点.

基本 BAS 算法的步骤如下.

步骤 1　建立搜索模型, 描述一个随机方向的天牛搜索:

$$\vec{b}=\frac{rnd(k,1)}{\| rnd(k,1) \|} \tag{1}$$

其中, $rnd(k,1)$ 为随机函数, k 为位置维数.

通过向左边或右边搜索, 来模拟天牛须触角的活动.

$$x_r=x^t+d^t\vec{b},\ x_l=x^t-d^t\vec{b} \tag{2}$$

其中, x_r 是右侧搜索区域的位置; x_l 是左侧搜索区域的位置; d 是与利用能力相对应的天线的传感长度, 该长度需要足够长, 能覆盖适当的搜索范围, 以便从开始就能从局部最小点跳出, 然后随着时间 t 的推移, 传感长度逐渐缩短.

步骤 2　为了表达检测行为, 进一步生成迭代模型, 将搜索行为与气味检测相关联.

$$x^t=x^{(t-1)}+\delta^t\vec{b}sign(f(x_r)-f(x_l)) \tag{3}$$

其中, δ 是搜索的步长, 其说明了 t 的递减函数的收敛速度, δ 的初始化应该相当于搜索区域; $sign(\cdot)$ 表示符号函数.

搜索参数 d 和 δ 的更新规则分别为

$$d^t=0.95d^{t-1}+0.01 \tag{4}$$

$$\delta^t=0.95\delta^{t-1} \tag{5}$$

如果需要, 这两个参数也可以指定为常数.

在 BAS 算法中, 由于天牛须是单个个体搜索, 不是群搜索, 所以它的全局搜索效果较差, 不能在大范围内找出理想的结果. 因此需要进行改进, 使其能够在大范围内搜索出最佳的适应度值.

1.2　混沌扰动机制

混沌是一种确定的但又不可预测的运动状态, 在有限空间中永远运动着, 不相交也不闭合, 它是自然界普遍存在的一种非线性现象, 它看似混乱, 却有着精致的内在结构, 具有随机性、遍历性、规律性等特点[11].

产生混沌序列的方法有多种, 比如, Logistic 映射、Tent 映射、Sin 映射. 由于 Tent 映射的值分布比较平坦、均匀, 所以本文选择该映射来产生混沌序列. Tent 映射的公式为

$$X_d=\begin{cases}2x_d & 0\leqslant x_d\leqslant 1/2\\ 2(1-x_d) & 1/2\leqslant x_d\leqslant 1\end{cases} \tag{6}$$

其中, X_d 是混沌序列 X 的第 d 维变量, $d=1,2,\cdots$; x_d 是一个服从均匀分布的随机数, $x_d\in[0,1]$.

混沌扰动的步骤可以描述如下.

步骤 1　应用 Tent 映射产生混沌变量.

步骤 2　将混沌变量映射回到所要解决问题的解空间:

$$newX_d=min_d+(max_d-min_d)X_d \tag{7}$$

其中, max_d 和 min_d 分别是第 d 维变量 $newX_d$ 的最大和最小值.

步骤 3　按照下式对个体进行混沌扰动:

$$newX=X+step\times(newX_d-X)/2 \tag{8}$$

其中, X 为需要进行混沌扰动的个体, $newX_d$ 为产生的混沌扰动量, $newX$ 为混沌扰动后的个体[12].

1.3　改进的天牛须搜索算法

混沌搜索是一种效果较好的搜索机制, 由于它具有遍历性, 利用混沌变量进行优化搜索会比盲目无序的随机搜索更具优越性, 所以将混沌扰动机制引入 BAS, 可以在搜索时更容易跳出局部极值[13]. CDBAS 算法开始进行迭代时, 前一部分迭代采用混沌扰动机制进行全局搜索, 后一部分迭代根据原始行为进行局部搜索, 这可以加快算法的收敛速度, 提高算法的收敛精度. CDBAS 算法的流程如图 1 所示.

初始化参数之后, 如果没有超过迭代次数, 则先生成一个天牛的随机方向, 再通过气味等相关信息更新方向, 迭代的前一部分根据混沌

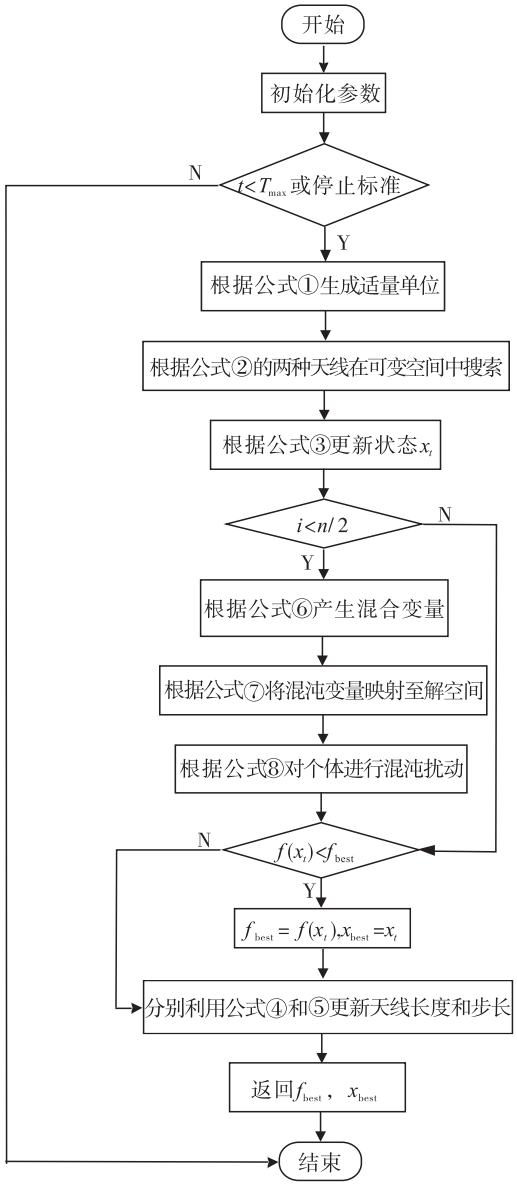


图 1 基于混沌扰动机制的 BAS 算法流程图

Fig. 1 Flow chart of BAS algorithm based on chaotic perturbation mechanism

扰动机制进行搜索,后一部分根据原始的行为搜索. 不管是前一部分迭代还是后一部分迭代,只要发现有更好的适应度值,就进行替换,直到迭代结束.

在前一部分的迭代过程中,扰动分量较大,因此进行全局搜索,在全局中找到适应度值大的区域. 在后半部分的迭代中,对前一部分选中的区域进行再搜索,这时扰动分量较小,收敛精度较高. 扰动次数随着迭代次数的增加而减少,这种“全面撒网,重点捞鱼”的行为,弥补了 BAS 算法的不足,能对收敛速度、求解精度更好地进行优化.

2 仿真实验与分析

2.1 仿真实验设计

为了验证本文提出的 CDBAS 算法的性能,选取 7 个标准测试函数进行仿真测试. 标准测试函数如表 1 所示,测试函数均是非线性函数,理论最小值均为 0. 其中,f_1 是一个典型的单模函数,主要用于测试算法的准确性;f_2 函数的成像几乎是平坦的区域,由余弦波调制形成单独的孔或峰,以使表面起伏,主要是为了寻找函数的最优解;f_3 函数的主要作用是检测在解有规律的一种情况下,算法的实用性;f_4 函数是测试算法收敛性能的经典函数;f_5 函数具有以全局最小值和径向环区域为中心的无限个局部最小点,该函数振荡强烈,并且难以获得全局最优解;f_6 是测量全局优化功能的指数函数,当 $i=1,2,\cdots$ 时,$z_i=1+\frac{x_i-1}{4}$;f_7 函数用于求解多模式最小化问题. 以上 7 个函数的搜索范围均为 $[-10,10]$.

实验环境为 Window10 系统,Matlab R2014a 软件,CPU 为 i5-3470 3.20G Hz,RAM 为 4 GB.

BAS 算法和 CDBAS 算法的参数设置为:天牛步长递减系数 $eta=0.95$,天牛须长与步长之比(须长率)$c=5$,迭代次数 $n=100$,初始化最大步长 $step=1$.

针对每一个函数,两种算法分别在搜索维度为 2,10 和 20 时独立运行 30 次,通过比较计算结果的精度和进化曲线对比算法的性能.

2.2 实验结果及分析

2.2.1 精度对比 将所得最优值、最差值、平均值和方差作为算法精度和鲁棒性的衡量指标,运行结果如表 2—表 4 所示.

表 1　测试函数

Table 1　Test function

序号	函数名	表达式
1	Sphere	$f_1(x) = \sum_{i=1}^{d} x_i^2$
2	Ackley	$f_2(x) = -20\exp\left[-0.2\sqrt{\frac{1}{d}\sum_{i=1}^{d} x_i^2}\right] - \exp\left[\frac{1}{d}\sum_{i=1}^{d}\cos(2\pi x_i)\right]$
3	Rastrigin	$f_3(x) = 10d + \sum_{i=1}^{d}[x_i^2 - 10\cos(2\pi x_i)]$
4	Zacharov	$f_4(x) = \sum_{i=1}^{d} x_i^2 + \left(\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{d} ix_i\right)^2 + \left(\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{d} ix_i\right)^4$
5	Salomon	$f_5(x) = -\cos\left(2\pi\sqrt{\sum_{i=1}^{n} x_i^2}\right) + 0.1\sqrt{\sum_{i=1}^{n} x_i^2} + 1$
6	Levy	$f_6(x) = \sin^2(\pi z_i) + \sum_{i=1}^{n-1}(z_i - 1)^2[1 + 10\sin^2(\pi z_i + 1)] + (z_i - 1)^2[1 + \sin^2(2\pi z_i)]$
7	Dixon-Price	$f_7(x) = (x_1 - 1)^2 + \sum_{i=2}^{d} i(2x_i^2 - x_{i-1})^2$

表 2　搜索维度为 2 维时 7 个函数的性能比较

Table 2　Performance comparison of seven functions when search dimension is 2

函数	算法	最优值	最差值	平均值	方差
f_1	BAS	2.439 0e - 08	4.453 9	0.215 2	0.774 3
	CDBAS	4.142 6e - 08	0.104 2	0.010 1	0.000 9
f_2	BAS	0.000 9	15.615 9	8.042 1	29.824 9
	CDBAS	0.000 3	4.886 3	0.426 6	1.324 4
f_3	BAS	8.127 6e - 04	132.049 4	48.182 2	1.291 8e + 03
	CDBAS	6.548 1e - 05	4.975 0	1.294 2	1.294 2
f_4	BAS	5.759 1e - 07	28.761 6	1.511 4	29.661 9
	CDBAS	1.005 6e - 06	0.607 7	0.028 7	0.013 1
f_5	BAS	0.165 5	1.249 3	0.693 6	0.084 6
	CDBAS	0.000 1	0.200 2	0.088 6	0.004 6
f_6	BAS	1.367 7e - 07	8.624 6	3.465 9	7.753 3
	CDBAS	2.401 9e - 07	0.232 1	0.025 1	0.003 4
f_7	BAS	3.172 1e - 11	1.705 1e - 06	1.128 2e - 07	9.570 0e - 14
	CDBAS	1.106 5e - 12	5.808 5e - 07	6.850 1e - 08	1.680 2e - 14

表 3　搜索维度为 10 维时 7 个函数的性能比较

Table 3　Performance comparison of seven functions when search dimension is 10

函数	算法	最优值	最差值	平均值	方差
f_1	BAS	60.857 7	363.076 5	198.911 6	6.331 1e + 03
	CDBAS	1.579 0	20.783 1	6.888 7	20.694 1
f_2	BAS	8.884 3	15.392 5	12.979 4	1.983 0
	CDBAS	2.176 5	5.616 7	4.137 9	0.623 7
f_3	BAS	149.148 2	510.644 8	333.479 8	7.502 2e + 03
	CDBAS	25.234 9	69.601 8	52.261 5	102.749 5
f_4	BAS	122.738 9	5.372 6e + 06	3.879 1e + 05	1.398 7e + 12
	CDBAS	3.833 2	40.099 0	12.376 3	84.919 3
f_5	BAS	1.020 2	2.492 8	1.771 1	0.103 0
	CDBAS	0.173 2	0.519 8	0.344 7	0.007 8
f_6	BAS	14.310 2	68.154 5	25.566 4	111.002 8
	CDBAS	0.765 9	5.538 5	1.905 6	1.176 1
f_7	BAS	6.379 2e + 03	2.826 4e + 05	1.014 8e + 05	3.920 2e + 09
	CDBAS	24.175 0	1.134 1e + 03	249.443 6	7.728 0e + 04

表4 搜索维度为20维时7个函数的性能比较

Table 4 Performance comparison of seven functions when search dimension is 20

函数	算法	最优值	最差值	平均值	方差
f_1	BAS	255.963 6	676.223 9	488.780 0	488.780 0
	CDBAS	6.182 5	35.214 6	17.429 9	41.455 4
f_2	BAS	12.617 0	15.592 8	14.067 8	0.561 7
	CDBAS	3.625 5	5.737 5	4.773 5	0.245 6
f_3	BAS	503.875 8	1.053 3e + 03	1.053 3e + 03	1.931 2e + 04
	CDBAS	112.567 6	185.939 0	148.718 1	267.190 3
f_4	BAS	351.389 9	3.717 7e + 09	3.641 8e + 08	7.975 9e + 17
	CDBAS	12.601 4	112.042 1	32.851 4	538.674 3
f_5	BAS	2.004 3	3.202 4	2.619 3	0.091 1
	CDBAS	0.346 5	0.721 3	0.509 0	0.010 1
f_6	BAS	41.468 1	153.980 7	83.227 6	762.500 8
	CDBAS	1.885 2	14.935 9	6.255 9	10.812 5
f_7	BAS	2.620 0e + 05	1.929 3e + 06	9.283 0e + 05	1.193 4e + 11
	CDBAS	274.240 2	6.647 6e + 03	1.848 4e + 03	2.300 4e + 06

从表2— 表4可以看出,当测试函数在2维、10维和20维时,CDBAS算法总体上比BAS算法的精度更高、鲁棒性更好. CDBAS继承了BAS的优点,又增强了全局搜索能力,极易于跳出局部极值,同时扰动量随着迭代次数的增加不断减小,利于局部搜索.

2.2.2 进化曲线对比 由于2维、10维、20维不同函数的运行结果具有相同的变化趋势,所以本文选取20维的进化曲线进行对比,进化曲线如图2所示.

从图2可以看出,在相同维数和参数条件下,对于所有的函数,CDBAS的收敛速度远远优于BAS. 这是因为BAS算法收敛到极值后,找不到一种有效机制能使算法跳出局部极值.

3 CDBAS算法在图像增强中的应用

灰度变换是图像增强的一种重要手段. 常用的灰度非线性变换有4种类型,第一种是对较暗区域进行拉伸,第二种是对较亮区域进行拉伸,第三种是拉伸中间区域压缩两端区域,第四种是拉伸两端区域压缩中间区域. J. B. Tubbs[14] 提出用归一化的非完全Beta函数 $F(u)$ 来自动拟合这4类变换曲线:

$$F(u) = B^{-1}(\alpha,\beta) \times \int_0^u t^{\alpha-1}(1-t)^{\beta-1}\mathrm{d}t$$

$$0 < \alpha,\beta < 50$$

其中,$B(\alpha,\beta) = \int_0^1 t^{\alpha-1}(1-t)^{\beta-1}\mathrm{d}t$.

不同的 α,β 值能够拟合各类变换曲线,产生不同的效果. 当 $\alpha < \beta$ 时,呈现的区域为第一种类型;当 $\alpha < \beta$ 时,呈现的区域为第二种类型;当 $\alpha = \beta$ 时,呈现的区域为第三和第四种类型. 采用Tubbs方法确定 α 和 β 值,计算量大,耗时多,效率低.

将CDBAS算法应用于图像增强的基本思想是:利用CDBAS算法在非线性变换函数的参数 α 和 β 的空间范围内,自适应地搜索每幅待处理图像对应变换函数的最佳 α,β 值,从而使目标函数取得最大值. 具体过程如下.

1)首先对输入进行归一化处理

$$g(x,y) = \frac{f(x,y) - L_{\min}}{L_{\max} - L_{\min}}$$

其中,$f(x,y)$ 为原来函数的灰度值,$g(x,y)$ 为进行归一化处理后图像的灰度值,$L_{\max}$ 和 $L_{\min}$ 分别是图像灰度值的最大值和最小值.

2)采用CDBAS算法进行多次迭代,得出非线性变换函数 $F(u)$ 的最佳参数 α,β.

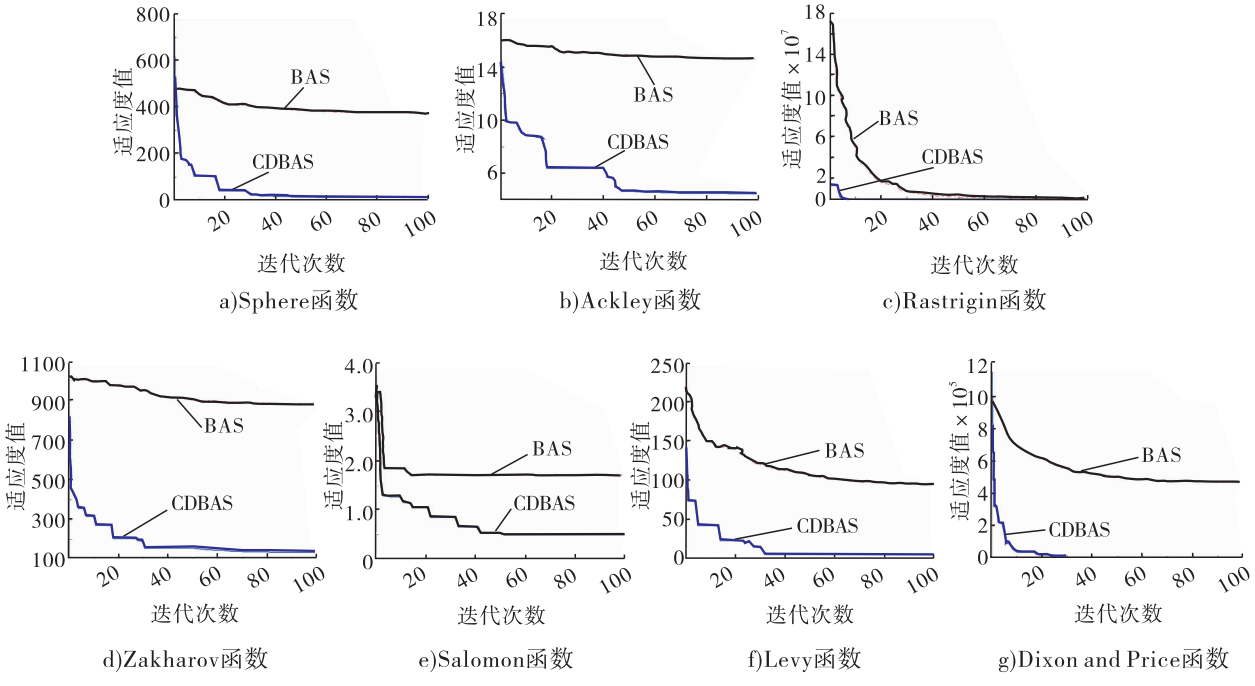


图 2　搜索维度为 20 维时不同函数的进化曲线

Fig. 2　Evolution curves of different functions with 20 search dimensions

3)找到最佳的 α,β 值后,利用式⑨进行非线性变换,对图片进行灰度处理.

$$g'(x,y)=F[g(x,y)] \qquad ⑨$$

4)用式⑩进行反归一化处理,得到增强后的图像.

$$f'(x,y)=(L_{\max}-L_{\min})g'(x,y)+L_{\min} \qquad ⑩$$

其中,$f'(x,y)$ 表示原来的图像的像素点(x,y)经过灰度变换后的灰度值.

5) 适应度函数以文献[15] 中的图像质量的评价测试函数为标准来确定:

$$fifness=\frac{1}{M\times N}\sum_{x=1}^{M}\sum_{y=1}^{N}f'^{2}(x,y)-\left[\frac{1}{M\times N}\sum_{x=1}^{M}\sum_{y=1}^{M}f'(x,y)\right]^{2}$$

其中,M,N 分别是图像的长和宽;当 *fifness* 得到的值越大时,说明图像对比度越大,图像增强的效果就越好.

为了验证 CDBAS 算法图像增强的有效性,选取标准图库中的 Lena(512 像素 ×512 像素)图像进行仿真实验. 参数设置为:天牛步长递减系数 $eta=0.95$,须长率 $c=5$,迭代次数 $n=100$,α 和 β 值的范围为[0,50],初始化最大步长 $step=1$. 最佳的 α,β 和适应度值如表5 所示,Lena 图像增强效果及其对应直方图如图 3—图 4 所示.

由图 3 和图 4 可知,输入图像的灰度值很低,使用 CDBAS 算法后,增强了图像的灰度值,并且图像的清晰度更高,亮度更亮,视觉效果得到了很好的改善,鲁棒性增强;与 BAS 算法相比,CDBAS 增强的直方图的灰度值范围更大,层次也更加丰富.

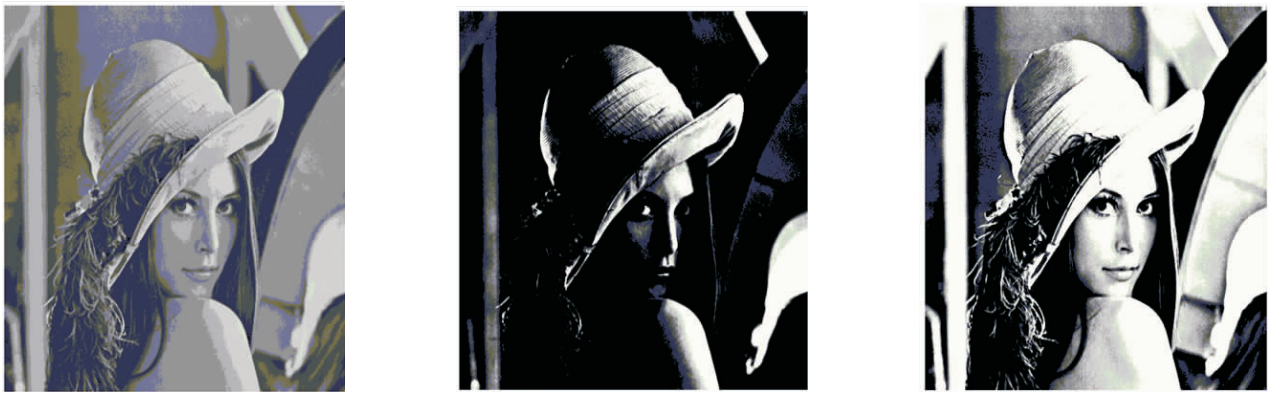
4　结语

本文提出的 CDBAS 算法,在 BAS 算法的

表 5　最佳的 α,β 和适应度值

Table 5　Optimum α, β and fitness values

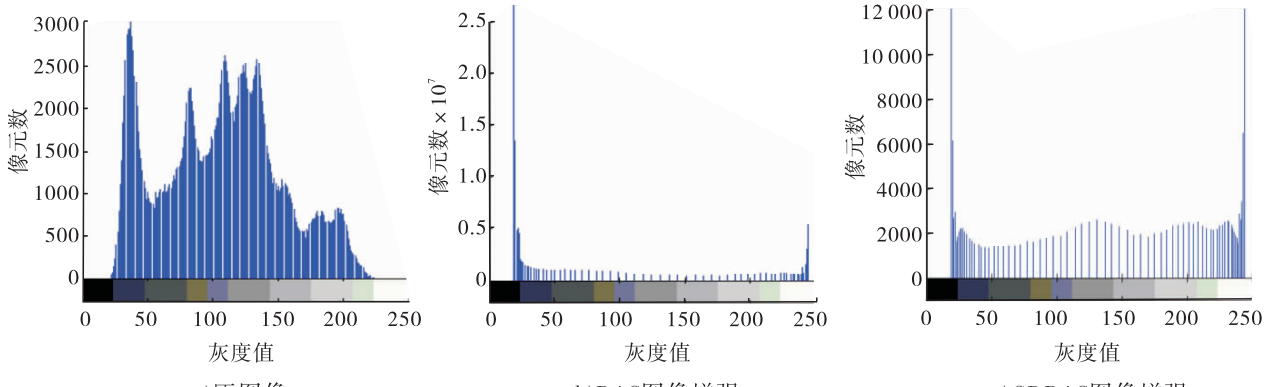
图像	α	β	适应度值
原图	1	1	2.199 7e+03
BAS 增强	41.187 2	21.985 6	4.156 2e+03
CDBAS 增强	20.125 1	29.970 4	9.174 7e+03



a)原图像 b)BAS增强 c)CDBAS增强

图 3 Lena 图像增强效果

Fig. 3 Enhancement effect of Lena image



a)原图像 b)BAS图像增强 c)CDBAS图像增强

图 4 Lena 图像增强直方图

Fig. 4 Enhancement histogram of Lena image

基础上,引入了混沌扰动机制对天牛位置进行扰动,扰动量随着迭代次数的增加不断减小. 运用7个标准测试函数分别在2维、10维、20维进行对比实验,验证了CDBAS算法相比于BAS算法的收敛速度和求解精准度更优. 将CDBAS算法应用于图像增强,增强效果比BAS算法更加明显,图像更加清晰,层次信息更为丰富. 为了扩展改进的天牛须算法的应用领域,下一步将研究该算法在多目标规划问题中的应用.

参考文献:

[1] 李佩泽,王姗姗,樊岩. 基于改进蝙蝠算法的背包问题求解[J]. 计算机应用研究,2015(11):3226.

[2] 冷昕,张树群,雷兆宜. 改进的人工蜂群算法在神经网络中的应用[J]. 计算机工程与应用,2016,52(11):7.

[3] 程准,鲁植雄,唐迪,等. 基于改进PSO算法的拖拉机驱动防滑PID控制策略[J]. 计算机应用研究,2017,34(1):83.

[4] 王晓东,张姣,薛红. 基于蝙蝠算法的K均值聚类算法[J]. 吉林大学学报(信息科学版),2016,34(6):805.

[5] 费春,张萍,李建平. 基于人工鱼群优化分块的多聚焦图像融合[J]. 强激光与粒子束,

2015,27(1):1

[6] MIRJALILI S, MIRJALILI S M, LEWIS A. Grey wolf optimizer[J]. Advances in Engineering Software, 2014, 69(3):46.

[7] YANG X S, DEB S. Cuckoo search: recent advances and applications[J]. Neural Computing and Applications, 2014, 24(1):169.

[8] 乔东平,裴杰,肖艳秋,等. 蚁群算法及其应用综述[J]. 软件导刊,2017(12):217.

[9] WU T Q, YAO M, YANG J H. Dolphin swarm algorithm[J]. Frontiers of Information Technology & Electronic Engineering, 2016, 17(8): 717.

[10] JIANG X Y, LI S. BAS: Beetle antennae search algorithm for optimization problems[J]. International Journal of Robotics and Control, 2018, 1(1):1.

[11] 李兵,蒋慰孙. 混沌优化方法及其应用[J]. 控制理论与应用,1997(4):613.

[12] 江铭炎,袁东风. 人工蜂群算法及其应用[M]. 北京:科学出版社,2014.

[13] ALATAS B. Chaotic bee colony algorithms for global numerical optimization[J]. Expert Systems with Applications, 2010, 37(8):5682.

[14] TUBBS J D. A note on parametric image enhancement[J]. Pattern Recognition, 1987, 20(6):617.

[15] GONZALE R C, WOODS R E. 数字图像处理(MATLAB 版)[M]. 2 版. 阮秋琦,译. 北京:电子工业出版社,2003.

引用格式:徐炎,曹春萍. 语义核 SVM 结合改进 EMD 跨越语义鸿沟[J]. 轻工学报,2019,34(3):77 – 83.
中图分类号:TP391.1 **文献标识码**:A
DOI:10.3969/j.issn.2096 – 1553.2019.03.009
文章编号:2096 – 1553(2019)03 – 0077 – 07

语义核 SVM 结合改进 EMD 跨越语义鸿沟

Crossing semantic gap by semantic kernel SVM combined with improved EMD

徐炎,曹春萍
XU Yan, CAO Chunping

上海理工大学 光电信息与计算机工程学院,上海 200093
School of Optical-Electrical and Computer Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, *China*

关键词:
语义鸿沟;语义核;支持向量机;改进 EMD

Key words:
semantic gap; semantic kernel; SVM; improved EMD

摘要:针对跨越语义鸿沟方法中未考虑文本间语义相关性和样本数量增加时计算量过大的问题,提出了一种语义核 SVM 结合改进 EMD 跨越语义鸿沟方法. 该方法首先考虑到文本特征间的语义关系,提取与图像共生的文本关键词,结合 HowNet 通用本体库和内部统计特征构造语义核函数,然后将语义核函数嵌入 SVM 进行关键词分类,得到最佳候选关键词,从而解决文本间语义相关性问题;再通过最佳减小矩阵对 EMD 算法进行改进,从而减小计算量. 对比实验结果表明,该方法充分利用了与图像共生的文本特征间的语义关系,标注准确率明显高于其他 3 种方法,且标注时间缩短为其他方法的 1/5 左右.

收稿日期:2018 – 12 – 16
基金项目:国家自然科学基金资助项目(61472256)
作者简介:徐炎(1993—),男,江苏省南通市人,上海理工大学硕士研究生,主要研究方向为跨媒体关联理解与深度挖掘.
通信作者:曹春萍(1968—),女,甘肃省兰州市人,上海理工大学副教授,硕士,主要研究方向为信息管理与决策支持系统.

Abstract: Aiming at the problem that the semantics relation among texts is not considered and the amount of computation is too large while samples increases in crossing semantic gap methods, a method of crossing semantic gap was proposed based on semantic kernel SVM combined with improved EMD. Firstly, to solve the semantic relation problem among texts, the method constructed the semantic kernel function based on taking semantic relations of text features into consideration, extracting text features coexisting with images and combining HowNet common ontology repository. Then the semantic kernel function was embedded into the SVM to classify keywords for obtaining best candidate words. Secondly, the algorithm improved EMD with best decreasing matrix to cut down the amount of computation. The experiment result showed that the method proposed takes full consideration of semantic relation in the texts related, the annotation accuracy rate was obviously higher than the other 3 methods and the annotation time was cut down to 1/5 of before.

0　引言

跨媒体语义研究针对的是混合在一起的语义内容相同但模态不同的信息对象[1]. 共生的文本和图像作为常见的跨媒体语义研究对象一直是业界研究的热点,相关研究主要集中在图像语义标注、语义图像检索 SIR(semantic image retrieval)等方面[2-4]. 无论是图像语义标注还是图像检索,其关键步骤都是描述图像内容及其语义,其中语义鸿沟作为主要的难点一直制约着标注和检索的准确率. A. W. M. Smeulders 等[5]将语义鸿沟定义为:在给定的情形下,用户从视觉数据中获取的信息与其对视觉数据的理解间存在的不一致. 为了消除视觉数据的多义性,以便获得准确的语义表达,研究人员利用跨媒体特征,从不同模态的数据中寻找语义相关信息,从而对视觉特征的语义进行限定. Y. Cao 等[6]提出,深度视觉语义哈希模型(DVSH)通过端到端的深度学习架构生成图像和语句的哈希码可用以跨越语义鸿沟. 该方法虽然考虑到图像与文本间的语义特征,但忽略了文本内在的语义关联,且深度学习架构对计算力要求较高. B. Wang 等[7]提出的对抗跨模检索方法 ACMR,采用基于对抗性学习的方法获得可以将图像与文本直接进行比较的共享子空间,用以跨越语义鸿沟. 该方法的缺点在于:采用三重限制获取共享子空间中的统一表征,而当样本数据量增大时计算量增长过快. V. S. Tseng 等[8]提出的 FMD 模型,通过结合 Web 页面中与带标注信息的图像内容相关的文字描述部分,实现用户特定需求的语义理解. FMD 模型分为三步:首先构建基于图像分割的视觉特征模型,识别图像中的对象并进行特征提取,通过比较不同图像间对象的相似度,得到已标注的词与对象的关系;然后构建基于决策树的文字模型,利用 C4.5 算法对由相关文本中提取的关键词进行分类,得到最合适的候选词;最后融合两种模型,根据最短视觉距离将最合适的候选词标注图像,从而跨越语义鸿沟. 在提取关键字并利用决策树分类的过程中,FMD 模型仅采用去停用词和词干化处理相关文本得到待分类关键词,忽略了文本特征间的语义关系. 此外,由于 C4.5 决策树算法存在因训练集规模小而结果不可靠的缺点,导致最终候选词不可靠[9]. 同时,通过计算不同图像中对象的相似度得到最短视觉距离的方法会因训练样本数量不足而导致准确率不高.

支持向量机 SVM(support vector machine)在解决小样本、非线性和高维度模式识别问题方面具有良好的性能,基于语义核函数的 SVM 可以结合文本特征间的语义关系对文本进行分类[10]. EMD(earth mover's distance)算法是计算跨模态数据相似度的常用方法之一,其定义为:将一个分布变换为另一个分布所需的最小

工作量,作为距离函数有一个非常好的特点是存在下界. 基于此,本文拟对 EMD 进行改进以减小计算量,并将语义核 SVM 结合改进 EMD,以解决未考虑文本特征间语义关系的问题,进而提高标注的准确率,在样本数据量增大时减小所需计算量.

1 EMD 算法及其改进

1.1 EMD 基本原理

EMD 是使用最广泛的衡量两种模态对象相似度的方法之一,当样本量较小时,其计算次数少的优势尤为明显. 设 $\boldsymbol{P}=\{p_1,p_2,\cdots,p_n\}$ 和 $\boldsymbol{Q}=\{q_1,q_2,\cdots,q_n\}$ 为 n 维直方图,其中 p_i 和 q_i 是直方柱(也称权重或概率). 矩阵 $\boldsymbol{D}=[d]$ 称为地面距离矩阵,其中 d_{ij} 是 p_i 与 q_i 之间的地面距离. 地面距离可以由任意度量距离定义,例如欧氏距离和曼哈顿距离. 当直方柱由 p_{ij} 转换为 q_{ij} 时,直方柱中发生变化的部分为 f_{ij},矩阵 $\boldsymbol{F}=[f_{ij}]$ 称为流矩阵. 这一转换过程定义为 f_{ij} 与 d_{ij} 的乘积. $\boldsymbol{P}$ 和 $\boldsymbol{Q}$ 之间的 EMD 定义为分布 $\boldsymbol{P}$ 转换为分布 $\boldsymbol{Q}$ 所需的最小工作量,即

$$EMD(\boldsymbol{P},\boldsymbol{Q})=\min\Big\{\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n}f_{ij}\cdot d_{ii}\Big\}$$

其中,$\forall i,j:f_{ij}\geqslant 0$,$\forall i:\sum_{j=1}^{n}f_{ij}=p_i$,且 $\forall j:\sum_{i=1}^{n}f_{ij}=q_i$.

1.2 EMD 算法改进

EMD 的投影下界是影响计算复杂度的主要因素. 设 $\boldsymbol{S}_j$ 为 $\boldsymbol{R}^d$ 中的单位向量,那么

$$EMD(\boldsymbol{P},\boldsymbol{Q})\geqslant EMD(proj\boldsymbol{S}_j(\boldsymbol{P}),proj\boldsymbol{S}_j(\boldsymbol{Q}))$$

其中,$proj\boldsymbol{S}_j(\boldsymbol{P})$ 为 $\boldsymbol{P}$ 在向量 $\boldsymbol{S}_j$ 上的投影(也是 $\boldsymbol{Q}$ 的相似),即

$$proj\boldsymbol{S}_j(\boldsymbol{P})=(p_1,\cdots p_n,t_1,\cdots,t_n),t_i=\boldsymbol{S}_j^t\cdot b_i$$

其中,p_i 为权重,t_i 为投影直方条. 设 $\boldsymbol{S}=(S_1,\cdots,S_{d'})$ 为 $\boldsymbol{R}^d$ 中的正交轴,那么

$$EMD(\boldsymbol{P},\boldsymbol{Q})\geqslant\frac{1}{\sqrt{d'}}\sum_{i=1}^{d'}EMD(proj\boldsymbol{S}_j(\boldsymbol{P}),proj\boldsymbol{S}_j(\boldsymbol{Q}))$$

$\boldsymbol{P}$ 和 $\boldsymbol{Q}$ 之间的 EMD 投影下界为一组正交向量的 EMD 之和除以向量数的平方根,单一投影的计算时间复杂度为 $O(n)$. 当所需计算对象数量增加时,EMD 算法计算更耗时[13]. 为了解决这一问题,结合 EMD 算法计算低维直方图比高维直方图快速这一特点,利用 $n\times n'(n'<n)$ 维矩阵变换降低矩阵维度的思路,对 EMD 算法进行如下改进.

改进的 EMD 算法的计算方法为:投射矩阵 $\boldsymbol{G}^{(0)}$ 的初始值为随机生成的正交矩阵,在第 k 次迭代训练中,先通过固定矩阵 $\boldsymbol{G}$ 得到变换矩阵 $\boldsymbol{E}$,其中

$$\boldsymbol{E}^{(k)}=\min_{E^{(k)}\in J(p^S,p^T)}\sum_{s=1}^{|V^S|}\sum_{t=1}^{|V^T|}\boldsymbol{E}_{st}^{(k)}d(\boldsymbol{G}^{(k-1)}\boldsymbol{w}_s,\boldsymbol{w}_t)$$

$$\boldsymbol{G}^{(k)}=\min_{G^{(k)}\in R^{d\times d}}\sum_{s=1}^{|V^S|}\sum_{T=1}^{|V^T|}\boldsymbol{E}_{st}^{(k)}d(\boldsymbol{G}^{(k)}\boldsymbol{w}_s,\boldsymbol{w}_t)$$

$$\text{s.t.}\ (\boldsymbol{G}^{(k)})^{\mathrm{T}}\boldsymbol{G}^{(k)}=\boldsymbol{I}$$

然后,给定变换矩阵 $\boldsymbol{E}$ 再计算得到投射矩阵 $\boldsymbol{G}$. $\boldsymbol{V}^S$ 为变换前向量空间,$\boldsymbol{V}^T$ 为变换后的向量空间,$\boldsymbol{w}_s$ 和 $\boldsymbol{w}_t$ 分别为变换前后的特征向量. 由于正交的限制,计算有一定难度. 但是如果选择平方欧几里得距离作为地面距离函数 d,则目标问题转化为奇异值分解问题:

$$\boldsymbol{G}^{(k)}=\boldsymbol{U}\boldsymbol{V}^T$$

式中的矩阵 $\boldsymbol{U}$ 和 $\boldsymbol{V}$ 可由下式计算得到:

$$\sum_{s=1}^{|V^S|}\sum_{t=1}^{|V^T|}\boldsymbol{E}_{st}^{(k)}\boldsymbol{w}_s\boldsymbol{w}_t^{\mathrm{T}}=\boldsymbol{U}\sum\boldsymbol{V}^T$$

投射矩阵 $\boldsymbol{G}$ 经过 $n\times n'$ 维矩阵变换得到最佳减小矩阵 $\boldsymbol{D}'=[d'_{i'j'}]$,最后得到降维后直方图的地面距离. 最佳减小距离矩阵 $\boldsymbol{D}'$ 可以确保 EMD 中降维后的直方图永远小于原始直方图,因此计算量大大减少.

2 基于语义核函数的 SVM

语义核函数可通过将线性不可分问题中的

数据点映射到高维空间,把问题转化为线性可分问题,然后通过计算高维空间中数据点间的距离来实现分类. 此方法的优势在于通过在原始空间中的计算即可得到高维空间中数据点间距离,且文本数据的稀疏性使得计算距离非常有效. 语义核函数的概念由 G. Siolas[11] 首次提出,实际上是利用文档维度正交地调整原始空间中的数据向量. 对于任意向量 $\boldsymbol{x},\boldsymbol{z}\in\boldsymbol{X}$,当核函数 $K(\boldsymbol{x},\boldsymbol{z})=\boldsymbol{\Phi}(\boldsymbol{x})\cdot\boldsymbol{\Phi}(\boldsymbol{z})$ 时 K 有效,其中 $\boldsymbol{X}$ 是输入向量空间,$\boldsymbol{\Phi}$ 是向量空间 $\boldsymbol{X}$ 到特征空间 F 的映射. 对于任意文档向量 $\boldsymbol{x},\boldsymbol{z}\in\boldsymbol{X}$,语义核函数 $K(\boldsymbol{x},\boldsymbol{z})=\boldsymbol{x}^{\mathrm{T}}\boldsymbol{M}\boldsymbol{z}$,其中 $\boldsymbol{M}$ 为对称矩阵,称为度量矩阵,每个矩阵代表输入空间的 X 维之间的语义相似度[12]. 语义核函数依赖于度量矩阵 $\boldsymbol{M}$ 的构造. 按知识来源,语义核函数可分为基于外部知识源和内部统计特征的语义核函数两部分. 此处的外部知识源为本体,内部统计特征为语义相似度. 因此,语义核函数的构造方法为

$$\overline{\overline{\varphi_{t_i,t_j}}}=\begin{cases}\overline{\varphi_{t_i,t_j}} & t_j \text{ 的范围是与 } t_j \text{ 最相似的}\\ & k \text{ 个特征值}\\ 0 & \text{其他}\end{cases}$$

$$\overline{\varphi_{t_i,t_j}}=k_1\times Rel_{\mathrm{HowNet}}(t_i,t_j)+k_2\times Sim_{\mathrm{syn}}(t_i,t_j)$$

其中,$\overline{\overline{\varphi_{t_i,t_j}}}$ 对应特征矩阵中的元素; k 用来控制与 t_i 相关联的词数; Rel_{HowNet} 为 t_i 和 t_j 在本体库 HowNet 中的语义相似度; Sim_{syn} 为 t_i 与 t_j 的同义词间的相似度; k_1, k_2 为平滑系数,且 $k_1+k_2=1$. 当训练文本充足时,基于统计特征的语义核函数性会更好. 反之,当训练文本数量不足或者无法依据统计特征得到语义关系时,基于本体的语义核函数性会更好. 因此,结合这一特性可得

$$\boldsymbol{N}=\boldsymbol{I}+\gamma_1\times\boldsymbol{N}_{\mathrm{stat}}+\gamma_2\times\boldsymbol{N}_{\mathrm{ontology}}$$

其中,$\boldsymbol{I}$ 为单元矩阵, $\boldsymbol{N}_{\mathrm{stat}}$ 为基于统计特征的特征词相关矩阵, $\boldsymbol{N}_{\mathrm{ontology}}$ 为基于本体的特征词相关矩阵, $\boldsymbol{N}$ 为最终与特征词相关的矩阵, γ_1, $\gamma_2\in(0,1)$. 分类过程如图 1 所示.

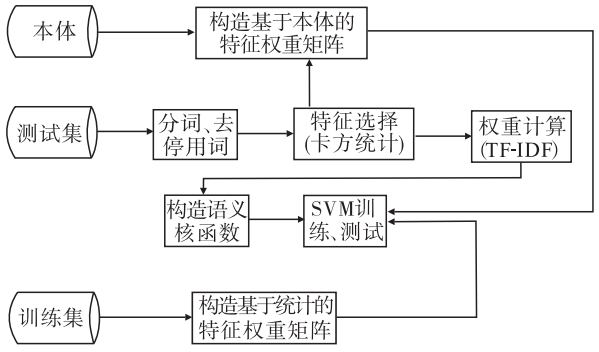


图 1　基于语义核 SVM 的中文文本分类过程

Fig. 1　The Chinese text classifying process based on semantic kernel SVM

3　语义核 SVM 结合改进的 EMD 跨越语义鸿沟方法

为解决最短视觉距离因训练样本数量不足而导致准确率不高的问题,采用改进 EMD 计算关键词和图像间的距离. 为解决待分类关键词忽略文本特征间语义关系,以及 C4.5 算法因训练集规模小而导致最终候选词不可靠的缺点,采用基于语义核函数的 SVM 对关键词进行分类.

语义核 SVM 结合改进的 EMD 跨越语义鸿沟的具体过程如下:模型输入为共生图文,首先构建基于图像分割的视觉特征模型,提取图像的颜色、纹理和形状特征,识别图像中的对象. 其次,对相关文本分词、去停用词,通过卡方统计选择语义相似度较高的候选词,由 TF-IDF 计算得到候选词的权重,构造语义核函数. 再次,结合 HowNet 通用本体库构建基于语义核函数的 SVM 对候选词分类,得到最佳候选词. 最后,由改进 EMD 计算出最佳候选词与图像中对象的距离,选择距离最短的候选词描述图像,从而跨越语义鸿沟. 该方法流程如图 2 所示.

4 图像标注实验结果与分析

为了测试本文方法的图像描述准确率,进行图像标注实验. 实验数据来源于百度搜索得到的 15 000 个网页中的图文共生数据,网页中的图片均带有一个或多个标签,共 10 个类别的主题,分别为熊猫、狗、猫、汽车、轮船、飞机、冰激凌、面条、电话和杯子. 在 15 000 张图片中取 10 000 张作为训练数据,其余 5000 张作为测试数据. 实验环境为 64 位 Windows10 操作系统,12 G 内存和 GNU Octave, version 4.4.1,图像分割程序采用 Normalized Cut[14]. 图 3 为部分实验图像分割结果. 从图 3 可以看出,图像主体部分能被很好地识别出来.

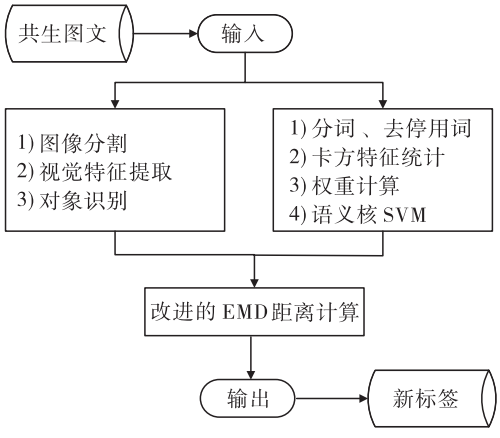


图 2 本文提出方法流程

Fig. 2 Process of the method proposed in this paper

为了验证本文方法的有效性,将本文模型 SVMemd 分别与基于文本的 SVM(SVMt)、基于视觉的 SVM(SVMv)和 FMD 模型进行对比. 在此引入精度、召回率、F 值作为评价指标,其定义如下:

$$精度 = \frac{|正确标注标签数量|}{|标注结果标签数量|}$$

$$召回率 = \frac{|正确标准标签数量|}{|实际标签数量|}$$

$$F\ 值 = \frac{2 \times 精度 \times 召回率}{精度 + 召回率}$$

测试样本数量为 500 ~ 5000 张图片时,4 种方法的 F 值对比结果见图 4. 由图 4 可以看出,当训练数目一定、测试数目增加时,准确率均呈一定下降的趋势;本文方法相比较基于传统 SVM 的标注方法,F 值提升 18.7%,比 FMD 模型提高了 8.1%.

选择实际标签数量为 1 ~ 6 个的图片为测

a)熊猫

b)汽车

图 3 部分实验图像分割结果

Fig. 3 Some image segmentation results

试数据,每种标签数量的图片均为 200 张时,4 种方法的 F 值对比结果见图 5. 由图 5 可以看出,当实际标签数量增加,即图像内容更复杂时,SVMt,SVMv 和 FMD 的 F 值迅速下降,由本文方法产生的 F 值虽然也呈下降趋势,但仍保持较高位,标注准确率明显高于其他 3 种方法.

对 10—100 张图片进行标注,4 种方法所花费的时间结果见图 6. 由图 6 可见,本文提出的方法有效减小了计算量,缩短了标注时间,标注时间缩短为其他标注方法的 1/5 左右.

5　结语

本文采用基于语义核的 SVM 结合改进 EMD 的跨越语义鸿沟方法对图像进行标注. 该方法考虑与图像共生文本间的语义特征,通过基于外部知识源和内部统计特征的语义核函数得到文本特征间的语义关系,采用基于语义核的 SVM 对相关文本的文本特征分类,得到最佳候选关键词,同时为了减少计算时间,提出减小变换矩阵改进 EMD 算法衡量文本特征与图像对象的距离,选取与图象距离最小的关键词作为标注词. 实验结果表明,本文方法有效提高了标注准确率,减小了计算量. 然而当图像内容变得复杂时,本文方法由于对象识别准确率下降,可能导致标注准确率下降,因此今后的研究方向将集中在提高图像内容识别的准确率上.

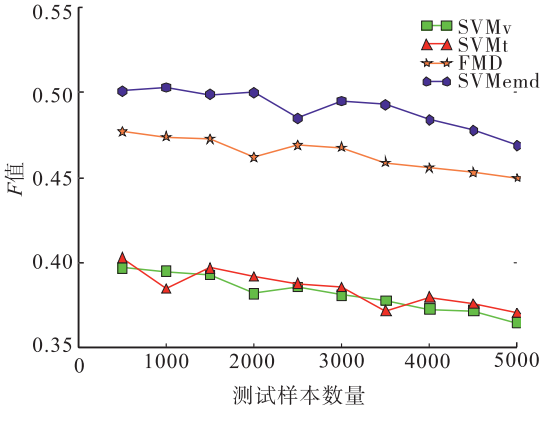


图 4　不同测试样本数量时 4 种方法的 F 值对比

Fig. 4　Comparison of F values of 4 methods for different test samples

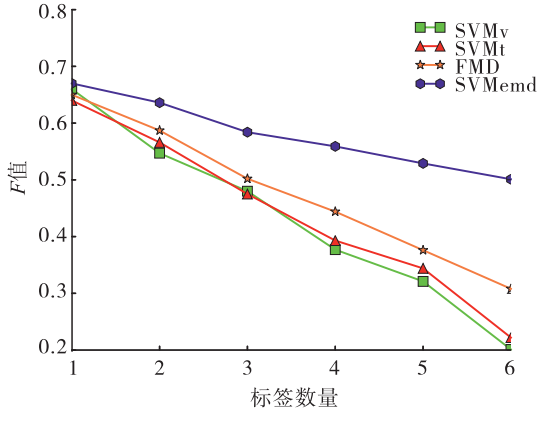


图 5　不同标签数量时 4 种方法的 F 值对比

Fig. 5　Comparison of F values of 4 methods for different amount of labels

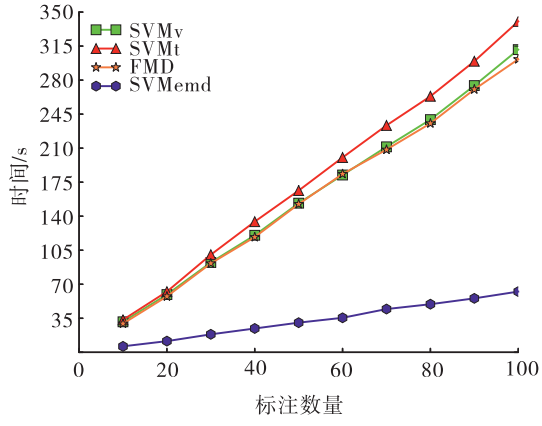


图 6　图像标注时间对比结果

Fig. 6　Comparison result of image label time

参考文献:

[1] WEI S, WEI Y, ZHANG L, et al. Heterogeneous data alignment for cross-media computing [C]// International Conference on Internet Multimedia Computing and Service. New York: ACM, 2015: 84.

[2] LU Z, PENG Y. Image annotation by semantic sparse recoding of visual content [C] // ACM International Conference on Multimedia. New York: ACM, 2012: 499.

[3] 许红涛,周向东,向宇,等. 一种自适应的 Web

图像语义自动标注方法[J]. 软件学报,2010,21(9):2183.

[4] VIKHAR P A, SHINKAR D V, MISHRA N. Improving the performance of CBIR system using relevance feedback [C] // International Conference and Workshop on Emerging Trends in Technology. New York: ACM, 2010:554.

[5] SMEULDERS A W M, WORRING M, SANTINI S, et al. Content-based image retrieval at the end of the early years [J]. IEEE Transactions on Pattern Analysis & Machine Intelligence, 2000, 22(12):1349.

[6] CAO Y, LONG M, WANG J, et al. Deep visual-semantic hashing for cross-modal retrieval [C] // Proceedings of the 22nd ACM SIGKDD International Comference. New York: ACM, 2016:1445.

[7] WANG B, YANG Y, XU X, et al. Adversarial cross-modal retrieval[C] // ACM on Multimedia Conference. New York: ACM, 2017:154.

[8] TSENG V S, SU J H, WANG B W, et al. Web image annotation by fusing visual features and textual information [C] // ACM Symposium on Applied Computing. New York: ACM, 2007: 1056.

[9] ELAIDI H, BENABBOU Z, ABBAR H. A comparative study of algorithms constructing decision trees: ID3 and C4.5 [C] // LOPAL '18 Proceedings of the International Conference on Learning and Optimization Algorithms: Theory and Applications. New York: ACM, 2018:26.

[10] MAI F, HUANG L, TAN J, et al. The research of semantic kernel in SVM for chinese text Classification[C] //2017 International Conference on inteligent Information Processing. New York: ACM, 2017:1.

[11] SIOLAS G. Support vector machines based on a semantic kernel for text categorization [C] // Proceedings of the IEEE-INNS-ENNS International Joint Conference on Neural Networks. IEEE Computer Society. Piscataway: IEEE, 2000:5205.

[12] 张玉峰,王志芳. 文本分类中的语义核函数研究[J]. 情报科学,2010(7):970.

[13] WAN X J, PENG Y X. The earth mover's distance as a semantic measure for document similarity[C] // Proceedings of the 14th ACM International Conference on Information and Knowledge Management. New York: ACM, 2005:301.

[14] SHI J, MALIK J. Normalized cuts and image segmentation[J]. IEEE Transactions on Pattern Analysis and Maching Intelligence, 2000, 22(8):888.

轻工学报® 2019 年 5 月 第 34 卷 第 3 期
JOURNAL OF LIGHT INDUSTRY Vol. 34 No. 3 May 2019

引用格式:赵婉婉,任静,刘燕南,等. 基于 AdaBoost 多核支持向量机的跌倒检测研究[J]. 轻工学报,2019,34(3):84 - 91.
中图分类号:TP391.41 **文献标识码**:A
DOI:10.3969/j.issn.2096 - 1553.2019.03.010
文章编号:2096 - 1553(2019)03 - 0084 - 08

基于 AdaBoost 多核支持向量机的跌倒检测研究

Research on fall detection based on Adaboost multiple kernel support vector machine

赵婉婉,任静,刘燕南,武东辉,余凯
ZHAO Wanwan, REN Jing, LIU Yannan, WU Donghui, YU Kai

郑州轻工业大学 建筑环境工程学院,河南 郑州 450002
School of Building Environment Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China

关键词:
AdaBoost;多核学习;
支持向量机;
跌倒检测

Key words:
AdaBoost;
multi-kernel learning;
SVM; fall detection

摘要:针对传统的跌倒检测模型实时性低、误报率高的问题,提出 AdaBoost 多核支持向量机模型(ADB-MKSVM),用于对跌倒动作进行检测识别. 该模型基于改进的 AdaBoost 模型框架,将多核支持向量机作为基分类器,并集合这些基分类器构成一个更强的最终分类器;依据人体动作数据分布和每次训练集中各样本的分类是否正确,以及上次的总体分类准确率,来确定每个样本的权值,采用权重动态分配的方法提高跌倒动作的识别率. 测试结果表明,该模型具有良好的分类性能,且传感器绑于腰部位置可有效提高跌倒动作的检测效果,其准确率为 99.33%,跌倒检出率为 63.6%,跌倒检测错误率为 1.62%.

收稿日期:2018 - 10 - 10
基金项目:河南省科技攻关计划项目(182102210622);河南省高等学校重点科研项目(19A413013)

作者简介:赵婉婉(1989—),女,河南省济源市人,郑州轻工业大学助理工程师,主要研究方向为电气工程、模式识别、智能家居.
通信作者:武东辉(1984—),男,河南省济源市人,郑州轻工业大学讲师,博士, 主要研究方向为机器学习、人体动作识别.

Abstract: Aim at the low real-time performance and high false alarm rate of the traditional fall detection model, AdaBoost multi-core support vector machine model (ADB-MKSVM) was proposed which was used to detect and identify the falling action. Based on the improved AdaBoost model framework, the model took multi-core support vector machine as the basis classifier and assembled these basis classifiers to form a stronger final classifier. According to the distribution of human movement data and whether the classification of each sample in each training set is correct or not, and the overall classification accuracy last time, the weight of each sample was determined. The dynamic weight allocation method was used to improve the recognition rate of the fall action. The test results showed that this model had good classification performance, and the method of binding the sensor on the waist position could effectively improve the detection effect of the fall action. The accuracy rate was 99.33%, the fall detection rate was 63.6%, and the false detection rate was 1.62%.

0 引言

随着社会老龄化问题逐渐凸显,老年人的生活质量和医疗水平受到社会的关注. 在现实生活中,老年人跌倒发生率较高,造成的后果也比较严重,如脑出血、骨折等,甚至死亡. 因此,尽早检测出跌倒并对跌倒者施救和进行康复治疗是非常必要的[1-2].

目前,跌倒检测作为医疗监护系统的一部分,所依据的技术手段主要分为 3 类,即基于环境信息的方法[3]、基于图像的方法[4]和基于可穿戴式传感器的方法[5]. 基于环境信息的方法采用红外传感器、压力传感器和声音传感器等,该方法所需设备简单便宜,但易受环境影响,识别率低. 基于图像的方法不用用户携带穿戴式传感器,但是受光线、噪声影响,跌倒检测效果较差;另外,该方法还涉嫌侵犯用户隐私、干扰用户生活,不便推广使用. 基于穿戴式传感器的跌倒检测方法主要采用加速度计或陀螺仪获取信号,目前其研究主要集中于 3 个方面,即穿戴式传感器的数量及定位研究[6-7]、跌倒信息的特征选择[8-9]和如何确定跌倒事件[10-11]. 尽管多传感器设备可有效提高跌倒事件的检出率,但也会相应地提高检测成本,降低用户使用舒适性,因此本文主要针对单传感器设备进行研究.

跌倒事件的确定方法通常可分为基于分类器的方法[11]和基于阈值的方法[12]. 其中,基于阈值的方法检测跌倒事件的准确率会受到传感器噪声信号和个人经验等因素的影响. 相较于阈值判别法,将传感器与分类器相结合的跌倒检测方法可以更准确地判断出跌倒状态. 目前主要采用支持向量机(SVM)[8]、隐马尔可夫模型(HMM)[11]、人工神经网络[13]等方法. W. C. Cheng 等[8]采用改进的 SVM 对人体左脚踝、右脚踝、腰部和胸部 4 个部位分别采集数据进行跌倒检测,实验结果表明该方法的腰部采集识别准确率最高,达到 98.48%,但该方法未考虑数据分布不均衡的影响. L. Tong 等[11]将单加速度传感器采集的人体上躯干的跌倒和非跌倒数据处理成合成加速度数据后训练 HMM 模型,取得了较好的检测效果,但该方法计算复杂度较高,内存消耗较大,其计算的准确率往往受内部设定条件的限制,且其样本选择种类较少,在普遍适应性上仍有局限. A. T. C. Goh[13]采用人工神经网络的方法识别人体动作,识别率达到了 94%,但是训练时间耗时较大.

基于此,本文拟基于改进的 AdaBoost 模型框架,提出 AdaBoost 多核支持向量机模型(ADB-MKSVM),以检测识别基于单加速度计的跌倒信号,并研究传感器绑定位置(腰、胸、右脚踝和左脚踝)对分类效果的影响,旨在实现采用较少的传感器节点达到较高跌倒检测率的目的.

1　ADB-MKSVM 模型的构建

本文构建的 ADB-MKSVM 是将多核支持向量机作为基分类器，通过迭代训练得到训练效果最优的分类器. 支持向量机的分类模型的最大特点是采用核函数将线性不可分问题的低维空间数据映射到高维特征空间，从而求取最优解，得到最优分类[14-15]. 但是核函数的性能表现差别很大，直接影响支持向量机的识别效果. 因此，将多个核函数进行线性凸组合[14,16-18]，以克服单一核函数选择对分类效果的影响.

1.1　研究基础

1.1.1　支持向量机　对于给定的样本数据集 $\{x_i, y_i\}_{i=1}^{N}$，$x_i \in R^d$，类别标签 $y_i \in \{+1, -1\}$，支持向量机不等式约束模型[14-15] 和等式约束模型[19-20] 分别表示为

$$\min_{w,b,\xi} \frac{1}{2}\|\boldsymbol{w}\|^2 + C\sum_{i=1}^{N}\xi_i$$

$$\text{s.t.}\quad y_i[\boldsymbol{w}\varphi(x_i) + b] \geqslant 1 - \xi_i$$

$$\xi_i \geqslant 0 \qquad i = 1,2,\cdots,N \qquad ①$$

$$\min_{w,b,\xi} \frac{1}{2}\|\boldsymbol{w}\|^2 + \frac{C}{2}\sum_{i=1}^{N}\xi_i^2$$

$$\text{s.t.}\quad y_i[\boldsymbol{w}\varphi(x_i) + b] = 1 - \xi_i$$

$$\xi_i \geqslant 0 \qquad i = 1,2,\cdots,N \qquad ②$$

其中，$\varphi(\cdot)$ 是核函数，$C > 0$ 是正则化参数，ξ_i 是松弛变量，b 为偏差，$\boldsymbol{w}$ 是分离超平面参数矢量.

对于不等式约束和等式约束的支持向量机，其决策函数均可表述为

$$f(x) = sign\left(\sum_{i\in SV}\alpha_i y_i K(x_i, x) + b\right)$$

其中，$\boldsymbol{SV}$ 为支持向量；核函数 $K(u,\boldsymbol{v}) = \varphi(u)^{\mathrm{T}} \cdot \varphi(\boldsymbol{v})$，$\varphi(\boldsymbol{v})$ 为矢量 $\boldsymbol{v}$ 的特征映射.

1.1.2　多核学习模型　核函数的选择是影响支持向量机分类效果的重要因素. 多核学习模型是基于核的一种灵活学习模型，能获得比单核模型更优的性能. 多核模型中最简单、最常用的是将多个基本核函数进行凸组合，其形式如下：

$$K(\cdot,\cdot;\beta) = \sum_{p=1}^{m}\beta_p k_p(\cdot,\cdot)$$

$$\beta_p \geqslant 0 \qquad \sum_{p=1}^{m}\beta_p = 1 \qquad ③$$

其中，$k_p(\cdot,\cdot)$ 表示预定义的 m 个基本核函数中的第 p 个，β_p 是第 p 个基本核函数对应的核组合系数.

根据 Mercer 定理，式 ③ 可以重新表述为

$$\varphi(\cdot;\beta) = [\sqrt{\beta_1}\varphi_1(\cdot), \sqrt{\beta_2}\varphi_2(\cdot), \cdots, \sqrt{\beta_m}\varphi_m(\cdot)]$$

$$K(\cdot,\cdot;\beta) = \varphi(\cdot;\beta)^{\mathrm{T}} \cdot \varphi(\cdot;\beta)$$

$$\beta_p \geqslant 0 \qquad \sum_{p=1}^{m}\beta_p = 1$$

其中，$\varphi_i(\cdot)$ 表示第 i 个基核对应的特征映射函数，$\varphi(\cdot;\beta)$ 表示多核函数形成的组合核函数对应的特征映射.

1.2　ADB-MKSVM 模型基分类器的选择

将多核学习模型应用于式 ① 和式 ②，则可分别得到稀疏的多核支持向量机(S-MKSVM)模型和多核最小二乘支持向量机(MK-LSSVM)模型，将其作为 ADB-MKSVM 模型的基分类器，具体模型分别如下：

$$\min_{\mu}\min_{\boldsymbol{w},b,\xi} \frac{1}{2}\sum_{k=1}^{M}\mu_k\|\boldsymbol{w}_k\|^2 + \frac{C}{2}\sum_{i=1}^{N}\xi_i^2$$

$$\text{s.t.}\quad y_i\left(\sum_{k=1}^{M}\mu_k\boldsymbol{w}_k^{\mathrm{T}}\varphi_k(x_i) + b\right) = 1 - \xi_i$$

$$\xi_i \geqslant 0 \qquad i = 1,2,\cdots,N$$

$$\sum_{k=1}^{M}\mu_k = 1$$

$$\mu_k \geqslant 0 \qquad k = 1,2,\cdots,M \qquad ④$$

$$\min_{\mu}\min_{\boldsymbol{w},b,\xi} \frac{1}{2}\sum_{k=1}^{M}\mu_k\|\boldsymbol{w}_k\|^2 + C\sum_{i=1}^{N}\xi_i$$

$$\text{s.t.}\quad y_i\left(\sum_{k=1}^{M}\mu_k\boldsymbol{w}_k^{\mathrm{T}}\varphi_k(x_i) + b\right) \geqslant 1 - \xi_i$$

$$\xi_i \geqslant 0 \qquad i = 1,2,\cdots,N$$

$$\sum_{k=1}^{M}\mu_k = 1$$

$$\mu_k \geqslant 0 \qquad k = 1,2,\cdots,M \qquad ⑤$$

其中,正则化参数 $C > 0$,μ_k 是第 k 个核函数对应的组合系数,ξ_i 是松弛变量,b 为偏差.

根据结构风险最小化原则,将式④转化为在原始空间求解最小值优化问题,同理,式⑤亦可被转化为原始空间最优化问题,最终模型④和⑤的决策函数可同表述为

$$f(x) = sign\Big(\sum_{k:\mu_k}\mu_k\sum_{i:\alpha_i>0}\alpha_i y_i K_k(x_i,x) + b\Big)$$

1.3 模型构建

AdaBoost 增强学习模型(ADB 模型)的核心思想是:假设基分类器是弱分类器,通过迭代设计分类器,首先通过训练数据集而训练一个基分类器并计算其错误率,随后在同一数据集上再次计算这些弱分类器,依据迭代计算分配训练样本不同的权值. 将每次迭代计算出的权值中错误分类样本的权重提升,同时将正确分类样本的权重降低,但这些权重的总和始终为 1. 本文所提出的 ADB-MKSVM 模型是基于文献[21]中的 AdaBoost 模型,将 S-MKSVM 和 MK-LSSVM 这两个多核支持向量机模型作为基分类器(弱分类器),并考虑采集到的跌倒样本数据集分布,提出 ADB-MKSVM 模型如下.

以两分类问题为例,有训练数据集 $\{(x_1,y_1),(x_2,y_2),\cdots,(x_N,y_N)\}$,其中 $y_i \in \{-1,1\}$,$i = 1,2,\cdots,N$. 在 AdaBoost 模型中,每个样本 x_i 的初始权重为 $D_0(x_i) = \dfrac{1}{N}$. 考虑到在动作分类数据集中跌倒样本是少数类,数据分布不均,数据样本初始权重重置为

$$D_0(x_i) = \frac{\#y_{\min}}{\#y_i}$$

其中,$\#y_{\min}$ 表示数据集中的少数类样本数量,$\#y_i$ 表示数据集中类别 i 所对应的样本数.

另外,在 AdaBoost 模型中,训练样本的权重没有考虑不同类样本分布情况,并且其权重是随迭代过程动态更新的,其中权重更新公式为

$$D_{t+1}(x_i) = \frac{D_t(x_i)\exp(-\alpha_t E(\Omega_t(x_i),y_i))}{Z_t}$$
$$i = 1,2,\cdots,N \qquad ⑥$$

式中,$\alpha_t = \dfrac{1}{2}\ln\Big(\dfrac{1-\varepsilon_t}{\varepsilon_t}\Big)$;$\Omega_t(x_i)$ 是分类器 Ω_t 对样本 x_i 的识别结果,其中

$$E(\Omega_t(x_i),y_i) = \begin{cases}1 & \Omega_t(x_i) = y_i\\ 0 & \Omega_t(x_i) \neq y_i\end{cases}$$

Z_t 是标准化参数. 上式满足 $\sum_{i=1}^{N} D_{t+1}(x_i) = 1$.

与 AdaBoost 模型不同,本文训练弱分类器并得到相应的训练误差

$$\xi_t^j = \xi(f_t^j) = \sum_{i=1}^{N} D_t(i)(f_t^j(x_i) \neq y_i) \qquad ⑦$$

依据训练误差,选择其中最小误差对应的分类器为第 t 次循环中的最优分类器 $f_t \arg\min_{f^j,j\in\{1,2,\cdots,M\}} \xi(f_t^j)$. ADB-MKSVM 模型构建的具体流程如图 1 所示.

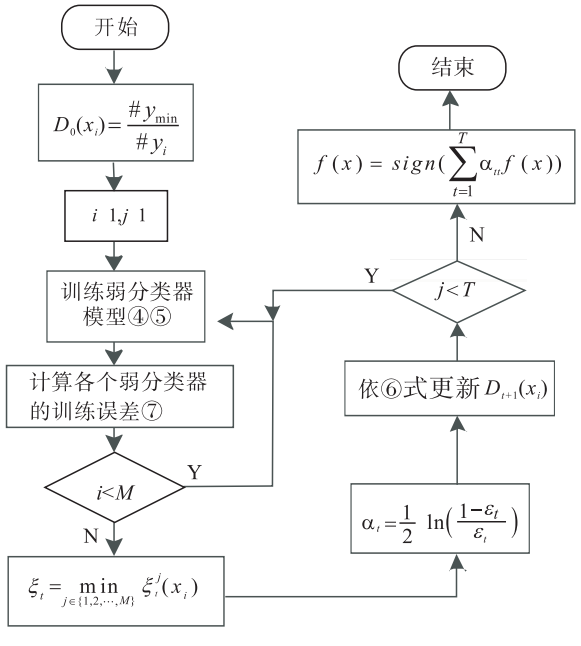


图 1 ADB-MKSVM 模型构建流程图

Fig. 1 The overview of multi-kernel SVM based on AdaBoost algorithm

2　实验验证分析

2.1　实验设备和数据采集

本文采用人体动作监督平台采集数据，平台由信号采集端和接收端组成. 实验中 6 名志愿者(4 男 2 女)参加了动作采集，采集跌倒和走路等动作组成跌倒和非跌倒动作数据集，其中，非跌倒动作数据每组每人采集 5 次，由于跌倒动作持续时间相对较短，在做好有效防护后，每人采集跌倒动作 15 次. 整个实验采用三轴加速度计采集人体腰、胸、两侧脚踝的动作数据(见图 2)，采样频率是 20 Hz. 采用滑动窗对采集到的数据提取均值、标准差、轴间相关系数、峰度特征，最后得到 12 个特征[22-23]，将这些特征归一化到[0,1][22]，选取窗口长度为 0.2 s，窗口重叠率为 50%. 最后得到 4 个部位的测试样本和训练样本数相同，由于跌倒相较于非跌倒动作持续时间较短，故样本呈现为不均衡数据集. 在训练数据集中，跌倒和非跌倒样本数分别为 360 和 3690，测试训练集中跌倒和非跌倒样本数分别为 96 和 924.

2.2　评价指标设置

为了有效地测试、评价 ADB-MKSVM 对跌倒动作的检测性能，本文采用准确率(AR)、检出率(DR)和误检率(FAR)来进行评价：

$$AR = \frac{TP + TN}{p + q}$$

$$DR = \frac{TP}{p}$$

$$FAR = \frac{FP}{q}$$

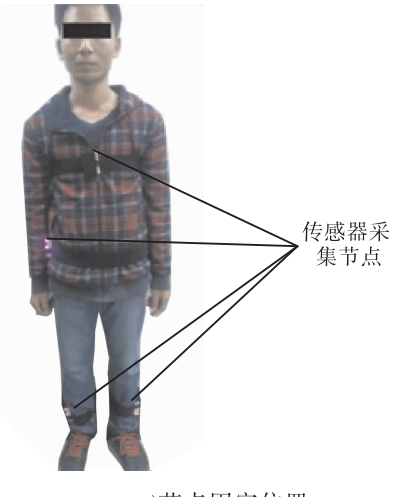
其中，p，q 分别表示采集到的跌倒和非跌倒特征样本数；TP 表示正确分类的跌倒样本数；TN 表示正确分类的非跌倒样本数；FP 表示被检测为跌倒的非跌倒样本数.

2.3　实验模型参数设置

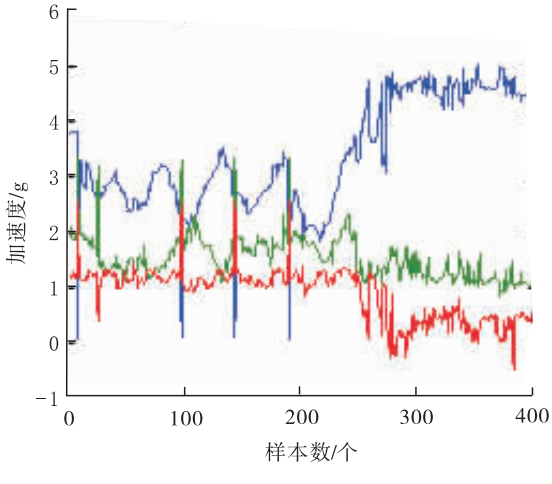
采用 5 折交叉验证方式确定模型的参数，其中 SVM，S-MKSVM 和 MK-LSSVM 模型的正则化参数 C 在 $[2^{-5},2^{-4},\cdots,2^{5}]$ 范围内确定最优参数，支持向量机采用高斯核函数，其核宽在 $[2^{-5},2^{-4},\cdots,2^{5}]$ 范围内寻优. S-MKSVM，MK-LSSVM 和 ADB-MKSVM 的核函数分别选择线性核，多项式核($K(u,v)=(u\cdot v+1)^{d}$，$d=1,2,3$)和高斯核(核宽 $\gamma=[0.5,1,2,5,10,12,15,17,20]$).

2.4　实验结果与分析

表 1 列出了传统 SVM，S-MKSVM，MK-LSSVM



a)节点固定位置



b)腰部采集的“走路–跌倒–躺”三轴加速度

图 2　采集节点绑定位置及腰部采集到的“走路－跌倒－躺”三轴加速度计数据

Fig. 2　The placements of sensor nodes and the triaxial accelerometer data of “walking-fall-lying” from waist

表 1 不同分类器对 4 个不同位置的分类结果

Table 1 The evaluation of the four classifiers using data from four different positions %

位置	指标	分类器			
		SVM	S-MKSVM	MK-LSSVM	ADB-MKSVM
胸	*AR*	97.49	98.32	97.64	98.59
	DR	56.25	63.25	65.32	73.51
	FAR	2.60	2.32	2.46	2.12
腰	*AR*	98.33	99.12	99.26	99.33
	DR	52.50	54.20	55.4	63.60
	FAR	2.30	2.01	1.92	1.62
右脚踝	*AR*	92.48	92.48	92.48	92.48
	DR	33.33	34.23	35.42	43.45
	FAR	4.30	3.40	3.60	2.80
左脚踝	*AR*	92.12	94.45	93.24	95.61
	DR	43.75	45.21	44.27	48.73
	FAR	3.20	2.84	2.57	2.20

和 ADB-MKSVM,对不同部位(腰、胸、右脚踝及左脚踝)传感器数据在准确率、跌倒检出率、误检率方面的计算结果.

从表 1 可以发现,在 4 个采集节点绑定位置中,腰部节点数据分类准确率最好,以经典 SVM 为例,其分类准确率达到 98.33%,误检率最小,为 2.30%,其次是胸部位置,其准确率和误检率分别为 97.49% 和 2.60%;胸部采集数据的跌倒检出率最好,SVM 的跌倒检出率达到了 56.25%.由表 1 还可以发现,在这 4 个分类器模型中,多核模型在分类准确率、误检率及检出率都优于传统的 SVM 模型,尤其是本文所构建模型的分类准确率最高,腰部位置分类准确率达到了 99.33%;检出率最好,其中胸部位置达到了 73.51%;误检率最小,腰部位置误检率仅有 1.62%.

选定数据分类效果更好的腰部位置,随迭代次数增加,考察 ADB-MKSVM 模型的训练误差率和测试误差率,结果如图 3 所示,腰部数据的检测准确率、检出率和误检率曲线如图 4 所示.

从图 3 可以看出,训练误差率很快趋近于

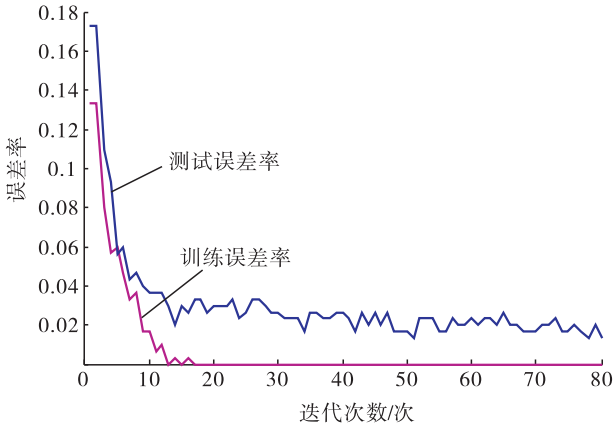


图 3 ADB-MKSVM 模型在腰部数据的训练误差率和测试误差率曲线图

Fig. 3 The training error rate and test error rate of the ADB-MKSVM method using the data from waist

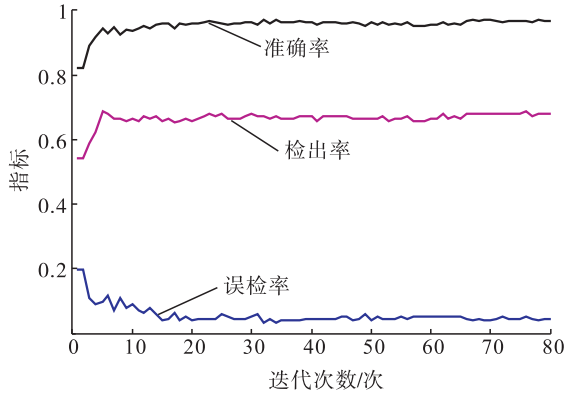


图 4 ADB-MKSVM 模型在腰部数据的准确率、检出率及误检率曲线

Fig. 4 The AR, DR and FAR of the ADB-MKSVM method using the data from waist

0,测试误差率随着迭代次数而下降,即使训练误差率变为 0 后,测试误差率依然下降,并趋向于稳定.从图 4 可以看出,随着迭代次数的增加,分类的准确率在提升,检出率也在提升,误检率在下降,并分别稳定在 0.993 3,0.636 0 和 0.016 2 附近,其他部位的采集数据也具有相同的趋势.据此可知,随着迭代次数的增加,ADB-MKSVM 模型可有效改进样本空白边界的分布.

4 结语

跌倒事件广泛发生在人们的日常生活中，对老年人的日常生活影响较大. 针对传统的跌倒检测模型实时性低、误报率高的问题，本文提出了 ADB-MKSVM 模型来检测跌倒动作. 该模型将多核支持向量机作为基分类器，对每个样本进行权重分配；采用三轴加速度计采集人体四部位动作数据以验证该模型的检测性能. 实验结果表明，ADB-MKSVM 模型的跌倒检测效果较好，传感器固定于腰部检测准确率达到 99.33%，检出率达到 63.60%，误检率仅有 1.62%，可应用于医疗服务机构，有效提高老年人的医疗、生活质量.

参考文献：

[1] MUBASHIR M, SHAO L, SEED L. A survey on fall detection: principles and approaches [J]. Neurocomputing, 2013, 100: 144.

[2] 王之琼，曲璐渲，隋雨彤，等. 基于极限学习机的跌倒检测分类识别研究[J]. 中国生物医学工程学报，2014，31(4)：418.

[3] ZIGEL Y, LITVAK D, GANNOT I. A method for automatic fall detection of elderly people using floor vibrations and sound—Proof of concept on human mimicking doll falls [J]. IEEE Transactions on Biomedical Engineering, 2009, 56 (12): 2858.

[4] FOROUGHI H, ASKI B S, POURREZA H. Intelligent video surveillance for monitoring fall detection of elderly in home environments [C]// 2008 11th Int Conf on Computer and Information Technology. Piscataway: IEEE, 2008: 219.

[5] LEE J K, ROBINOVITCH S N, PARK E J. Inertial sensing-based pre-impact detection of falls involving near-fall scenarios [J]. IEEE Transactions on Neural Systems and Rehabilitation Engineering, 2015, 23(2): 258.

[6] LAI C F, CHANG S Y, CHAO H C, et al. Detection of cognitive injured body region using multiple triaxial accelerometers for elderly falling [J]. IEEE Sensors Journal, 2011, 11(3): 763.

[7] AZIZ O, ROBINOVITCH S N. An analysis of the accuracy of wearable sensors for classifying the causes of falls in humans [J]. IEEE Transactions on neural Systems and Rehabilitation Engineering, 2011, 19(6): 670.

[8] CHENG W C, JHAN D M. Triaxial accelerometer-based fall detection method using a self-constructing cascade-AdaBoost-SVM classifier [J]. IEEE Journal of Biomedical and Health Iinformatics, 2013, 17(2): 411.

[9] SHANY T, REDMOND S J, NARAYANAN M R, et al. Sensors-based wearable systems for monitoring of human movement and falls [J]. IEEE Sensors Journal, 2012, 12(3): 658.

[10] KANGAS M, VIKMAN I, WIKLANDER J, et al. Sensitivity and specificity of fall detection in people aged 40 years and over [J]. Gait & posture, 2009, 29(4): 571.

[11] TONG L, SONG Q, GE Y, et al. HMM-based human fall detection and prediction method using tri-axial accelerometer [J]. IEEE Sensors Journal, 2013, 13(5): 1849.

[12] KANGAS M, KONTTILA A, WINBLAD I, et al. Determination of simple thresholds for accelerometry-based parameters for fall detection [C]// 2007 29th Annual International Conference of the IEEE. Engineering in Medicine and Biology Society, Piscataway: IEEE, 2007: 1367.

[13] GOH A T C. Back-propagation neural networks for modeling complex systems [J]. Artificial Intelligence in Engineering, 1995, 9(3): 143.

[14] 陈强，任雪梅. 基于多核最小二乘支持向量机

的永磁同步电机混沌建模及其实时在线预测[J]. 物理学报,2010,59(4):2310.

[15] ZHANG Y,FU P,LIU W,et al. SVM classification for imbalanced data using conformal kernel transformation[C]// 2014 International Joint Conference on Neural Networks (IJCNN). Piscataway:IEEE,2014:2894.

[16] 张凯军,梁循. 一种改进的显性多核支持向量机[J]. 自动化学报,2014,40(10):2288.

[17] 亓晓振,王庆. 一种基于稀疏编码的多核学习图像分类方法[J]. 电子学报,2012,40(4):773.

[18] 王新迎,韩敏. 多元混沌时间序列的多核极端学习机建模预测[J]. 物理学报,2015,64(7):70504.

[19] SUYKENS J A K,VANDEWALLE J. Least squares support vector machine classifiers[J]. Neural Processing Letters,1999,9(3):293.

[20] YANG X,TAN L,HE L. A robust least squares support vector machine for regression and classification with noise[J]. Neurocomputing,2014,140:41.

[21] SCHAPIRE R E. The boosting approach to machine learning:an overview[M]// Nonlinear estimation and classification. New York:Springer,2003:149.

[22] WANG Z,JIANG M,HU Y,et al. An incremental learning method based on probabilistic neural networks and adjustable fuzzy clustering for human activity recognition by using wearable sensors[J]. IEEE Transactions on Information Technology in Biomedicine,2012,16(4):691.

[23] ALTUN K,BARSHAN B,TUNGEL O. Comparative study on classifying human activities with miniature inertial and magnetic sensors[J]. Pattern Recognition,2010,43(10):3605.

轻工学报® 2019 年 5 月 第 34 卷 第 3 期
JOURNAL OF LIGHT INDUSTRY Vol. 34 No. 3 May 2019

引用格式:聂辉, 张树义, 张芯语. 高阶 Cauchy 中值定理中间点函数渐近性与可微性的再研究[J]. 轻工学报,2019,34(3):92 – 102.
中图分类号:O171 **文献标识码**:A
DOI:10.3969/j.issn.2096 – 1553.2019.03.011
文章编号:2096 – 1553(2019)03 – 0092 – 11

高阶 Cauchy 中值定理中间点函数渐近性与可微性的再研究

Again study the asymptotic behavior and the differentiability of intermediate point function for high order Cauchy mean value theorem

关键词:
比较函数; 高阶 Cauchy 中值定理; 中间点函数; 渐近性; 可微性

Key words:
comparison function; high order Cauchy mean value theorem; intermediate point function; asymptotic behavior; differentiability

聂辉, 张树义, 张芯语
NIE Hui, ZHANG Shuyi, ZHANG Xinyu

渤海大学 数理学院, 辽宁 锦州 121013
College of Mathematics and Physics, Bohai University, Jinzhou 121013, *China*

摘要:利用比较函数概念, 研究高阶 Cauchy 中值定理中间点函数的渐近性, 在一定条件下, 建立了高阶 Cauchy 中值定理中间点函数更广泛的渐近估计式; 作为推论还获得了高阶 Cauchy 中值定理中间点函数的一阶可微性. 所得结果推广和改进了有关文献中的结果, 丰富了中值定理理论.

收稿日期:2018 – 06 – 12
基金项目:渤海大学研究生创新基金项目(YJC20170036)
作者简介:聂辉(1995—), 女, 辽宁省铁岭市人, 渤海大学硕士研究生, 主要研究方向为非线性泛函分析.
通信作者:张树义(1960—), 男, 辽宁省锦州市人, 渤海大学教授, 主要研究方向为非线性泛函分析.

Abstract: By using the concept of comparison function, the asymptotic behavior of the intermediate point function of the high order Cauchy mean value theorem was studied. Under certain conditions, a broader asymptotic estimate of the intermediate point function of the high order Cauchy mean value theorem was established. The first-order differentiability of the intermediate point function of the high order Cauchy mean value theorem was obtained. The obtained results generalized and improved the results in the relevant literature, and enriched the theory of the median theorem.

1982 年 A. G. Azpeitja 等[1-2]开始关于中值定理中间点渐近性的研究. 之后,一些学者陆续对各种中值定理中间点的渐近性质展开研究[3-11]. 其中,文献[7]将文献[1]结果推广为 $\lim\limits_{x\to a^+}\dfrac{\xi-a}{x-a}=\left(\dfrac{n!\ \Gamma(\alpha+1)}{\Gamma(n+\alpha+1)}\right)^{1/\alpha}$(这里 $\alpha>0$,$\Gamma(\cdot)$为 Gamma 函数),通过对中值定理中间点渐近性的研究可以确定中间点在某区间内的渐近位置,从而为近似计算提供一种有效且比较精确的计算方法. 进一步通过定义中间点函数,再借助渐近性质,可以研究中值定理中间点函数的可微性. 因此,研究中间点函数的渐近性、可微性,有一定的理论意义. 张树义等在文献[12-13]中研究了高阶 Cauchy 中值定理中间点函数的渐近性与一阶可微性,其中文献[13]在一定条件下证明了高阶 Cauchy 中值定理中间点函数 $c(x)$ 满足

$$\lim_{x\to a}\theta(x)=\lim_{x\to a}\frac{c(x)-a}{x-a}=\frac{1}{n}\left(\frac{\Gamma(\gamma+1)\Gamma(n+\alpha+1)\sum\limits_{j=0}^{n}(-1)^jC_n^j(n-j)^{n+\gamma}}{\Gamma(n+\gamma+1)\Gamma(\alpha+1)\sum\limits_{j=0}^{n}(-1)^jC_n^j(n-j)^{n+\alpha}}\right)^{\frac{1}{\gamma-\alpha}}$$

文献[14-20]研究了其他几种中值定理中间点函数的渐近性与可微性. 其中,文献[17]使用比较函数讨论泰勒中值定理中间点函数的渐近性和一阶可微性,证明了泰勒中值定理中间点函数 $c(x)=a+(x-a)\theta(x)$ 满足更为广泛的渐近估计式 $\lim\limits_{x\to a^+}\dfrac{\varphi(a+(x-a)\theta(x))}{\varphi(x)}=\dfrac{n!}{C_n^{(\varphi)}}$.

在此基础上,本文拟将文献[12-13]中得到的高阶 Cauchy 中值定理中间点函数渐近性的相关结果扩展到比较函数的情形,利用比较函数概念建立高阶 Cauchy 中值定理中间点函数更为广泛的渐近估计式,以期推广文献[10-20]中的相关结果.

1 预备知识

高阶 Cauchy 中值定理 设 a 和 b 是实数且 $a<b$,$f,g:[a,b]\to R$. 如果函数 f,g 在 $[a,b]$ 上连续,在 (a,b) 内 n 次可微且 $g^{(n)}(x)\neq 0$,则存在 $c\in(a,b)$,使

$$\frac{\sum\limits_{j=0}^{n}(-1)^jC_n^jf[b-j(b-a)/n]}{\sum\limits_{j=0}^{n}(-1)^jC_n^jg[b-j(b-a)/n]}=\frac{f^{(n)}(c)}{g^{(n)}(c)}$$

需指出,高阶 Cauchy 中值定理中间点 c 唯一的充分条件为:$f^{(n)}(x)/g^{(n)}(x)$ 是单射. 设 I 为 R 上的一个区间,$a\in I$ 为区间 I 上的左端点,函数 $f,g:I\to R$,如果函数 f 与 g 在 I 上 n 次可微,$g^{(n)}(x)\neq 0$,则由高阶 Cauchy 中值定理可得,$\forall x\in I-\{a\}$,在开区间 (a,x) 上,存在一点 c_x,使

$$\frac{\sum_{j=0}^{n}(-1)^j C_n^j f[x-j(x-a)/n]}{\sum_{j=0}^{n}(-1)^j C_n^j g[x-j(x-a)/n]}=\frac{f^{(n)}(c_x)}{g^{(n)}(c_x)} \tag{①}$$

如果 $f^{(n)}(x)/g^{(n)}(x)$ 是单射,则点 c_x 是唯一的,进而可以定义 $c:I-\{a\}\to I-\{a\}$ 为 $c(x)=c_x$,使得

$$\frac{\sum_{j=0}^{n}(-1)^j C_n^j f[x-j(x-a)/n]}{\sum_{j=0}^{n}(-1)^j C_n^j g[x-j(x-a)/n]}=\frac{f^{(n)}(c(x))}{g^{(n)}(c(x))} \tag{②}$$

如果 $f^{(n)}(x)/g^{(n)}(x)$ 不是单射的,则使 ① 式成立的点 c_x 一般不是唯一的. 如果对 $\forall x\in I-\{a\}$,在开区间 (a,x) 上选取一个 c_x 使 ① 式成立,那么也可以定义函数 $c:I-\{a\}\to I-\{a\}$ 为 $c(x)=c_x$,使 ② 式成立.

定理 1[12]　设 I 是 R 上的一个区间,$a\in I$ 是区间 I 上的左端点,函数 $f,g:I\to R$,如果函数 f 与 g 在 I 上 n 次可微,则存在一函数 $c:I-\{a\}\to I-\{a\}$,使得 ② 式成立. 此外,如果 $f^{(n)}(x)/g^{(n)}(x)$ 是单射的,则点 $c(x)$ 是唯一的.

因为 $\forall x\in I-\{a\}$,$|c(x)-a|\leqslant|x-a|$,所以 $\lim\limits_{x\to a}c(x)=a$. 于是可定义中间点函数 $\bar{c}:I\to I$ 为 $\bar{c}(x)=\begin{cases}c(x) & x\in I-\{a\}\\ a & x=a\end{cases}$,显然 $\bar{c}(x)$ 在点 $x=a$ 连续.

定义 1[4-5]　设 $\Psi(x)$ 定义在半开区间 $(a,b](b>0)$ 上,$\varphi(x)$ 在半开区间 $(a,b]$ 上存在 $m(m\geqslant 1)$ 阶导数且满足下列条件:

i) $\lim\limits_{x\to a^+}[(x-a)^m\cdot\varphi(x)]^{(i)}=0,i=0,1,2,\cdots,m-1$;

ii) $\lim\limits_{x\to a^+}(x-a)^i\cdot\varphi^{(i)}(x)/\varphi(x)=\lambda_{\varphi_i},\lambda_{\varphi_i}$ 为常数,$i=0,1,2,\cdots,m,\lambda_{\varphi_0}=1$;

iii) $C_k^{(\varphi)def}=\sum\limits_{i=0}^{k}(k-i)!\cdot(C_k^i)^2\lambda_{\varphi_i}\neq 0,k=1,2,\cdots,m.$

如果 $\lim\limits_{x\to a^+}\Psi(x)/\varphi(x)$ 存在非零极限,则称 $\varphi(x)$ 是当 $x\to a^+$ 时关于 $\Psi(x)$ 的比较函数,并称此非零极限为比较值,简称比值.

例 1　在 $(0,b](b>0)$ 上取 $\varphi(x)=1/\sqrt{x},\Psi_1(x)=2+1/\sqrt{x},\Psi_2(x)=[\cos(\sqrt{x}+1)]/\sqrt{x}$,则容易验证 $\varphi(x)$ 是当 $x\to 0^+$ 时关于 $\Psi_1(x)$ 和 $\Psi_2(x)$ 的比较函数.

引理 1[4-5]　设 $x>0,\varphi(t)=x^\alpha,\alpha$ 为实数,$\alpha>-1,n\geqslant 1,\Gamma(\cdot)$ 为 Gamma 函数,则

$$\sum_{i=0}^{n}(n-1)!\cdot(C_n^i)^2\lambda_{\varphi_i}=\Gamma(n+\alpha+1)/\Gamma(\alpha+1)$$

其中,$\lambda_{\varphi_i}=\lim\limits_{t\to 0^+}t^i\cdot\varphi^{(i)}(t)/\varphi(t)=\begin{cases}1 & i=1\\ \alpha(\alpha-1)\cdots(\alpha-i+1) & i=1,2,\cdots,n\end{cases}$.

引理 2[11-12]　i) $\sum\limits_{j=0}^{n}(-1)^j C_n^j(n-j)^k=0(0\leqslant k<n)$;

ii) $\sum\limits_{j=0}^{n}(-1)^j C_n^j(n-j)^n=n!$;

iii) $\sum_{j=0}^{n}(-1)^j C_n^j (n-j)^{n+1} = \frac{1}{2}n(n+1)!$

由引理 2 容易证明下列引理 3 成立.

引理 3 设 I 是 R 上的一个区间,$a \in I$ 是区间 I 的左端点. $\Psi: I \to R$ 在 I 上 n 次可微且在半开区间 $(a,b] \subset I$ 上存在 n 阶导数的函数 $\varphi(x)$ 是当 $x \to a^+$ 时关于 $\Psi^{(n)}(x)$ 的比较函数,比值为 A. 再设

$$\tilde{\Psi}(x) = \begin{cases} \dfrac{\sum_{j=0}^{n}(-1)^j C_n^j \Psi[x-j(x-a)/n]}{(x-a)^n \varphi(x)} & x \in I - \{a\} \\ \dfrac{A}{C_n^{(\varphi)}}\left(\sum_{j=0}^{n}(-1)^j C_n^j \left(1-\dfrac{j}{n}\right)^n Z(n,j)\right) & x = a \end{cases}$$

则下列结论成立:

i) $\tilde{\Psi}(x)$ 在 I 上连续且 $\tilde{\Psi}(a) = \dfrac{A}{C_n^{(\varphi)}}\left(\sum_{j=0}^{n}(-1)^j C_n^j \left(1-\dfrac{j}{n}\right)^n Z(n,j)\right)$;

ii) 当 $\varphi(x) = 1$ 时,$\tilde{\Psi}(a) = \dfrac{A}{n^n}$;

iii) $\sum_{j=0}^{n}(-1)^j C_n^j \Psi[x-j(x-a)/n] = \left(\dfrac{A}{C_n^{(\varphi)}}\left(\sum_{j=0}^{n}(-1)^j C_n^j \left(1-\dfrac{j}{n}\right)^n Z(n,j)\right)+\xi\right)(x-a)^n\varphi(x)$.

其中,$Z(n,j) = \lim\limits_{x\to a^+}\dfrac{\varphi[x-j(x-a)/n]}{\varphi(x)}$,$\xi \to 0 (x \to a^+)$.

2 主要结果

定理 2 设 I 是 R 上的一个区间,$a \in I$ 是区间 I 的左端点,函数 $f,g: I \to R$ 满足下列条件:

i) 函数 f 与 g 在区间 I 上有直至 n 阶导数且 $g^{(n)}(x) \neq 0$;

ii) 在半开区间 $(a,b] \subset I$ 上存在 n 阶导数的函数 $\varphi(x)$ 和 $\Psi(x)$ 分别是当 $x \to a^+$ 时关于 $f^{(n)}(x)$ 和 $g^{(n)}(x)$ 的比较函数且比值分别为 A 和 B;

iii) $\dfrac{B}{C_n^{(\Psi)}}\left(\sum_{j=0}^{n}(-1)^j C_n^j \left(1-\dfrac{j}{n}\right)^n \Omega(n,j)\right) \neq \dfrac{A}{C_n^{(\varphi)}}\left(\sum_{j=0}^{n}(-1)^j C_n^j \left(1-\dfrac{j}{n}\right)^n \Upsilon(n,j)\right)$.

其中,$\Upsilon(n,j) = \lim\limits_{x\to a^+}\dfrac{\varphi[x-j(x-a)/n]}{\varphi(x)}$,$\Omega(n,j) = \lim\limits_{x\to a^+}\dfrac{\Psi[x-j(x-a)/n]}{\Psi(x)}$ 且 $\varphi(x) \neq \Psi(x)$,

则下列结论成立:

1° 存在实数 $\delta > 0$,使 $(a,a+\delta) \subseteq I$,且 $\forall x \in (a,a+\delta)$,有 $f^{(n)}(x)\tilde{g}(x) \neq \tilde{f}(x)g^{(n)}(x)$,其中

$$\tilde{f}(x) = \begin{cases} \dfrac{\sum_{j=0}^{n}(-1)^j C_n^j f[x-j(x-a)/n]}{(x-a)^n \varphi(x)} & x \in (a,a+\delta) \\ \dfrac{A}{C_n^{(\varphi)}}\left(\sum_{j=0}^{n}(-1)^j C_n^j \left(1-\dfrac{j}{n}\right)^n \Upsilon(n,j)\right) & x = a \end{cases}$$

$$\tilde{g}(x)=\begin{cases}\dfrac{\sum\limits_{j=0}^{n}(-1)^j C_n^j g[x-j(x-a)/n]}{(x-a)^n\Psi(x)} & x\in(a,a+\delta)\\ \dfrac{B}{C_n^{(\Psi)}}\left(\sum\limits_{j=0}^{n}(-1)^j C_n^j\left(1-\dfrac{j}{n}\right)^n\Omega(n,j)\right) & x=a\end{cases}$$

2° 若再设 $\forall x\in(a,a+\delta)$,$(f^{(n)}(x)/g^{(n)}(x))'\neq 0$,则对 $\forall x\in(a,a+\delta)$,存在唯一函数 $c:(a,a+\delta)\to(a,a+\delta)$,使

$$\frac{\sum\limits_{j=0}^{n}(-1)^j C_n^j f[x-j(x-a)/n]}{\sum\limits_{j=0}^{n}(-1)^j C_n^j g[x-j(x-a)/n]}=\frac{f^{(n)}(c(x))}{g^{(n)}(c(x))}\qquad ③$$

3° 函数 $\theta:(a,a+\delta)\to(0,1)$ 定义为

$$\theta(x)=\frac{c(x)-a}{x-a}\qquad x\in(a,a+\delta)\qquad ④$$

且有下列性质:

a) 对 $\forall x\in(a,a+\delta)$,有

$$\frac{\sum\limits_{j=0}^{n}(-1)^j C_n^j f[x-j(x-a)/n]}{\sum\limits_{j=0}^{n}(-1)^j C_n^j g[x-j(x-a)/n]}=\frac{f^{(n)}(a+(x-a)\theta(x))}{g^{(n)}(a+(x-a)\theta(x))}\qquad ⑤$$

b) 有渐近估计式

$$\lim_{x\to a^+}\frac{\varphi((x-a)\theta(x))\Psi(x)}{\Psi((x-a)\theta(x))\varphi(x)}=\frac{C_n^{(\Psi)}\left(\sum\limits_{j=0}^{n}(-1)^j C_n^j\left(1-\dfrac{j}{n}\right)^n\Upsilon(n,j)\right)}{C_n^{(\varphi)}\left(\sum\limits_{j=0}^{n}(-1)^j C_n^j\left(1-\dfrac{j}{n}\right)^n\Omega(n,j)\right)}$$

证明　1° 由定理 2 条件和引理 3 可知,有

$$\lim_{x\to a^+}(f^{(n)}(x)\tilde{g}(x)-\tilde{f}(x)g^{(n)}(x))=$$

$$\frac{A}{C_n^{(\varphi)}}\left(\sum_{j=0}^{n}(-1)^j C_n^j\left(1-\frac{j}{n}\right)^n\Upsilon(n,j)\right)-\frac{B}{C_n^{(\Psi)}}\left(\sum_{j=0}^{n}(-1)^j C_n^j\left(1-\frac{j}{n}\right)^n\Omega(n,j)\right)\neq 0$$

因此存在一实数 $\delta>0$,使 $(a,a+\delta)\subseteq I$ 且 $\forall x\in(a,a+\delta)$,有 $f^{(n)}(x)\tilde{g}(x)\neq\tilde{f}(x)g^{(n)}(x)$.

2° 因 $(f^{(n)}(x)/g^{(n)}(x))'\neq 0$,所以 $f^{(n)}(x)/g^{(n)}(x)$ 在 $(a,a+\delta)$ 上严格单调,进而 $f^{(n)}(x)/g^{(n)}(x)$ 是单射,因此存在唯一函数 $c:(a,a+\delta)\to(a,a+\delta)$,使得式 ③ 成立.

3° a) 由式 ③ 和式 ④ 即得证.

b) 由引理 3,有

$$\sum_{j=0}^{n}(-1)^j C_n^j f[x-j(x-a)/n]=$$

$$\left(\frac{A}{C_n^{(\varphi)}}\sum_{j=0}^{n}(-1)^j C_n^j\left(1-\frac{j}{n}\right)^n\Upsilon(n,j)+\xi_1\right)(x-a)^n\varphi(x)\qquad ⑥$$

$$\sum_{j=0}^{n}(-1)^j C_n^j g[x-j(x-a)/n]=$$

$$\left(\frac{B}{C_n^{(\Psi)}}\sum_{j=0}^{n}(-1)^j C_n^j\left(1-\frac{j}{n}\right)^n\Omega(n,j)+\xi_2\right)(x-a)^n\Psi(x) \tag{7}$$

其中,$\xi_1\to 0,\xi_2\to 0(x\to a^+)$. 由定理 2 中条件 ii),得

$$f^{(n)}(a+(x-a)\theta(x))=(A+\xi_3)((x-a)\theta(x))^{\alpha} \tag{8}$$

$$g^{(n)}(a+(x-a)\theta(x))=(B+\xi_4)((x-a)\theta(x))^{\beta} \tag{9}$$

其中,$\xi_3\to 0,\xi_4\to 0(x\to a^+)$. 把式 ⑥⑦⑧⑨ 代入式 ⑤,并简单运算得

$$(B+\xi_4)\Psi((x-a)\theta(x))\cdot\left(\frac{A}{C_n^{(\varphi)}}\sum_{j=0}^{n}(-1)^j C_n^j\left(1-\frac{j}{n}\right)^n\Upsilon(n,j)+\xi_1\right)\varphi(x)=$$

$$(A+\xi_3)\varphi((x-a)\theta(x))\cdot\left(\frac{B}{C_n^{(\Psi)}}\sum_{j=0}^{n}(-1)^j C_n^j\left(1-\frac{j}{n}\right)^n\Omega(n,j)+\xi_2\right)\Psi(x) \tag{10}$$

注意到,$\xi_1\to 0,\xi_2\to 0,\xi_3\to 0,\xi_4\to 0(x\to a^+)$ 和 $|(x-a)\theta(x)|\leqslant|x-a|$,由式 ⑩ 可推出

$$\lim_{x\to a^+}\frac{\varphi((x-a)\theta(x))\Psi(x)}{\Psi((x-a)\theta(x))\varphi(x)}=\frac{C_n^{(\Psi)}\left(\sum_{j=0}^{n}(-1)^j C_n^j\left(1-\frac{j}{n}\right)^n\Upsilon(n,j)\right)}{C_n^{(\varphi)}\left(\sum_{j=0}^{n}(-1)^j C_n^j\left(1-\frac{j}{n}\right)^n\Omega(n,j)\right)}$$

定理 2 证毕.

如果 $\varphi(x)=\Psi(x)$,则定理 2 不再成立.

定理 3 在定理 2 的条件下,若 $\varphi(x)=\Psi(x)$,假设在半开区间 $(a,b]\subset I$ 上存在 n 阶导数的函数 $\delta(x)$ 是当 $x\to a^+$ 时关于 $f^{(n)}(x)-(A/B)g^{(n)}(x)$ 的比较函数且比值为 D,且

$$\frac{Dg^{(n)}(a)}{C_n^{(\delta)}}\left(\sum_{j=0}^{n}(-1)^j C_n^j\left(1-\frac{j}{n}\right)^n\Delta(n,j)\right)\neq 0$$

其中 $\Delta(n,j)=\lim\limits_{x\to a^+}\dfrac{\delta[x-j(x-a)/n]}{\delta(x)}$,则有下列结论成立:

1° 存在实数 $\delta>0$,使 $(a,a+\delta)\subseteq I$,且 $\forall x\in(a,a+\delta)$,有 $\tilde{f}(x)g^{(n)}(x)\neq 0$, 其中

$$\tilde{f}(x)=\begin{cases}\dfrac{\sum\limits_{j=0}^{n}(-1)^j C_n^j f[x-j(x-a)/n]-(A/B)\sum\limits_{j=0}^{n}(-1)^j C_n^j g[x-j(x-a)/n]}{(x-a)^n\delta(x)} & x\in(a,a+\delta)\\ \dfrac{D}{C_n^{(\delta)}}\left(\sum\limits_{j=0}^{n}(-1)^j C_n^j\left(1-\dfrac{j}{n}\right)^n\Delta(n,j)\right) & x=a\end{cases}$$

2° 若再设 $\forall x\in(a,a+\delta),(f^{(n)}(x)/g^{(n)}(x))'\neq 0$, 则对 $\forall x\in(a,a+\delta)$,存在唯一函数 $c:(a,a+\delta)\to(a,a+\delta)$,使

$$\frac{\sum\limits_{j=0}^{n}(-1)^j C_n^j f[x-j(x-a)/n]}{\sum\limits_{j=0}^{n}(-1)^j C_n^j g[x-j(x-a)/n]}=\frac{f^{(n)}(c(x))}{g^{(n)}(c(x))} \tag{11}$$

3° 函数 $\theta:(a,a+\delta)\to(0,1)$ 定义为

$$\theta(x)=\frac{c(x)-a}{x-a}\qquad x\in(a,a+\delta) \tag{12}$$

且有下列性质：

a) 对 $\forall x \in (a,a+\delta)$，有

$$\frac{\sum_{j=0}^{n}(-1)^j C_n^j f[x-j(x-a)/n]}{\sum_{j=0}^{n}(-1)^j C_n^j g[x-j(x-a)/n]}=\frac{f^{(n)}(a+(x-a)\theta(x))}{g^{(n)}(a+(x-a)\theta(x))} \tag{13}$$

b) 有渐近估计式

$$\lim_{x\to a}\frac{\delta((x-a)\theta(x))\varphi(x)}{\varphi((x-a)\theta(x))\delta(x)}=\frac{C_n^{(\varphi)}\left(\sum_{j=0}^{n}(-1)^j C_n^j\left(1-\frac{j}{n}\right)^n\Delta(n,j)\right)}{C_n^{(\delta)}\left(\sum_{j=0}^{n}(-1)^j C_n^j\left(1-\frac{j}{n}\right)^n\Omega(n,j)\right)}$$

证明　1° 由定理 3 条件和引理 2，有

$$\lim_{x\to a^+}\tilde{f}(x)g^{(n)}(x)=\frac{Dg^{(n)}(a)}{C_n^{(\delta)}}\left(\sum_{j=0}^{n}(-1)^j C_n^j\left(1-\frac{j}{n}\right)^n\Delta(n,j)\right)\neq 0$$

因此存在一实数 $\delta>0$，使 $(a,a+\delta)\subseteq I$ 且 $\forall x\in(a,a+\delta)$，有 $\tilde{f}(x)g^{(n)}(x)\neq 0$.

2° 因 $(f^{(n)}(x)/g^{(n)}(x))'\neq 0$，故 $f^{(n)}(x)/g^{(n)}(x)$ 在 $(a,a+\delta)$ 上严格单调，进而 $f^{(n)}(x)/g^{(n)}(x)$ 是单射，因此存在唯一函数 $c:(a,a+\delta)\to(a,a+\delta)$，使得式 ⑪ 成立.

3° a) 由式 ⑪ 和式 ⑫ 即得证.

b) 由引理 3，有

$$\sum_{j=0}^{n}(-1)^j C_n^j f[x-j(x-a)/n]-(A/B)\sum_{j=0}^{n}(-1)^j C_n^j g[x-j(x-a)/n]=$$

$$\left(\frac{D}{C_n^{(\delta)}}\left(\sum_{j=0}^{n}(-1)^j C_n^j\left(1-\frac{j}{n}\right)^n\Delta(n,j)\right)+\xi_1\right)(x-a)^n\delta(x) \tag{14}$$

$$\sum_{j=0}^{n}(-1)^j C_n^j g[x-j(x-a)/n]=\left(\frac{B}{C_n^{(\varphi)}}\sum_{j=0}^{n}(-1)^j C_n^j\left(1-\frac{j}{n}\right)^n\Omega(n,j)+\xi_2\right)(x-a)^n\varphi(x) \tag{15}$$

其中，$\xi_1\to 0,\xi_2\to 0(x\to a^+)$. 由定理 3 的条件得

$$f^{(n)}(a+(x-a)\theta(x))=(A/B)g^{(n)}(a+(x-a)\theta(x))+(D+\xi_3)\delta((x-a)\theta(x)) \tag{16}$$

$$g^{(n)}(a+(x-a)\theta(x))=(B+\xi_4)\varphi((x-a)\theta(x)) \tag{17}$$

其中，$\xi_3\to 0,\xi_4\to 0(x\to a^+)$. 把式 ⑭⑮⑯⑰ 代入式 ⑬，得

$$(B+\xi_4)\varphi((x-a)\theta(x))(A/B)\left(\frac{B}{C_n^{(\varphi)}}\sum_{j=0}^{n}(-1)^j C_n^j\left(1-\frac{j}{n}\right)^n\Omega(n,j)+\xi_2\right)(x-a)^n\varphi(x)+$$

$$(B+\xi_4)\varphi((x-a)\theta(x))\left(\frac{D}{C_n^{(\delta)}}\left(\sum_{j=0}^{n}(-1)^j C_n^j\left(1-\frac{j}{n}\right)^n\Delta(n,j)\right)+\xi_1\right)(x-a)^n\delta(x)=$$

$$\left(\frac{B}{C_n^{(\varphi)}}\sum_{j=0}^{n}(-1)^j C_n^j\left(1-\frac{j}{n}\right)^n\Omega(n,j)+\xi_2\right)(x-a)^n\varphi(x)\cdot$$

$$[(A/B)(B+\xi_4)\varphi((x-a)\theta(x))+(D+\xi_3)\delta((x-a)\theta(x))]$$

整理得

$$(B+\xi_4)\varphi((x-a)\theta(x))\left(\frac{D}{C_n^{(\delta)}}\left(\sum_{j=0}^{n}(-1)^j C_n^j\left(1-\frac{j}{n}\right)^n\Delta(n,j)\right)+\xi_1\right)(x-a)^n\delta(x)=$$

$$\left(\frac{B}{C_n^{(\varphi)}}\sum_{j=0}^{n}(-1)^j C_n^j\left(1-\frac{j}{n}\right)^n\Omega(n,j)+\xi_2\right)(x-a)^n\varphi(x)\cdot(D+\xi_3)\delta((x-a)\theta(x))$$

进而可得

$$\frac{(B+\xi_4)\left(\frac{D}{C_n^{(\delta)}}\left(\sum_{j=0}^{n}(-1)^j C_n^j\left(1-\frac{j}{n}\right)^n\Delta(n,j)\right)+\xi_1\right)}{\left(\frac{B}{C_n^{(\varphi)}}\sum_{j=0}^{n}(-1)^j C_n^j\left(1-\frac{j}{n}\right)^n\Omega(n,j)+\xi_2\right)\cdot(D+\xi_3)}=\frac{\delta((x-a)\theta(x))\varphi(x)}{\varphi((x-a)\theta(x))\delta(x)}\tag{18}$$

注意到,$\xi_1\to 0,\xi_2\to 0,\xi_3\to 0,\xi_4\to 0(x\to a^+)$,由式 ⑱ 可推出

$$\lim_{x\to a^+}\frac{\delta((x-a)\theta(x))\varphi(x)}{\varphi((x-a)\theta(x))\delta(x)}=\frac{C_n^{(\varphi)}\left(\sum_{j=0}^{n}(-1)^j C_n^j\left(1-\frac{j}{n}\right)^n\Delta(n,j)\right)}{C_n^{(\delta)}\left(\sum_{j=0}^{n}(-1)^j C_n^j\left(1-\frac{j}{n}\right)^n\Omega(n,j)\right)}$$

定理 3 证毕.

在定理 2 中,令 $\varphi(x)=(x-a)^{\alpha},\Psi(x)=(x-a)^{\beta}$,则

$$\Upsilon(n,j)=\lim_{x\to a^+}\frac{\varphi[x-j(x-a)/n]}{\varphi(x)}=\left(1-\frac{j}{n}\right)^{\alpha}$$

$$\Omega(n,j)=\lim_{x\to a^+}\frac{\Psi[x-j(x-a)/n]}{\Psi(x)}=\left(1-\frac{j}{n}\right)^{\beta}$$

并应用引理 1 可得定理 4.

定理 4[13] 设 I 是 R 上的一个区间,$a\in I$ 是区间 I 的左端点,函数 $f,g:I\to R$ 满足下列条件:

i) 函数 f 与 g 在区间 I 上有 n 阶导数且 $g^{(n)}(x)\neq 0$;

ii) $\lim\limits_{x\to a^+}f^{(n)}(x)/(x-a)^{\alpha}=A,\lim\limits_{x\to a^+}g^{(n)}(x)/(x-a)^{\beta}=B$;

iii) $\dfrac{Bf^{(n)}(a)\Gamma(\beta+1)}{n^{n+\beta}\Gamma(n+\beta+1)}\sum\limits_{j=0}^{n}(-1)^j C_n^j(n-j)^{n+\beta}\neq\dfrac{Ag^{(n)}(a)\Gamma(\alpha+1)}{n^{n+\alpha}\Gamma(n+\alpha+1)}\sum\limits_{j=0}^{n}(-1)^j C_n^j(n-j)^{n+\alpha}$.

其中,A,B 是非零常数;α,β 是实数,$\alpha>-1,\beta>-1$ 且 $\alpha\neq\beta$. 则下列结论成立:

1° 存在实数 $\delta>0$,使 $(a,a+\delta)\subseteq I$,且 $\forall x\in(a,a+\delta)$,有 $f^{(n)}(x)\tilde{g}(x)\neq\tilde{f}(x)g^{(n)}(x)$,其中

$$\tilde{f}(x)=\begin{cases}\dfrac{\sum\limits_{j=0}^{n}(-1)^j C_n^j f[x-j(x-a)/n]}{(x-a)^{n+\alpha}} & x\in(a,a+\delta)\\ \dfrac{A\Gamma(\alpha+1)}{\Gamma(n+\alpha+1)}\sum\limits_{j=0}^{n}(-1)^j C_n^j\left(1-\dfrac{j}{n}\right)^{n+\alpha} & x=a\end{cases}$$

$$\tilde{g}(x)=\begin{cases}\dfrac{\sum\limits_{j=0}^{n}(-1)^j C_n^j g[x-j(x-a)/n]}{(x-a)^{n+\beta}} & x\in(a,a+\delta)\\ \dfrac{B\Gamma(\beta+1)}{\Gamma(n+\beta+1)}\sum\limits_{j=0}^{n}(-1)^j C_n^j\left(1-\dfrac{j}{n}\right)^{n+\beta} & x=a\end{cases}$$

2° 若再设 $\forall x\in(a,a+\delta),(f^{(n)}(x)/g^{(n)}(x))'\neq 0$,则对 $\forall x\in(a,a+\delta)$,存在唯一函数 $c:(a,a+\delta)\to(a,a+\delta)$,使

$$\frac{\sum_{j=0}^{n}(-1)^j C_n^j f[x-j(x-a)/n]}{\sum_{j=0}^{n}(-1)^j C_n^j g[x-j(x-a)/n]}=\frac{f^{(n)}(c(x))}{g^{(n)}(c(x))}$$

3° 函数 $\theta:(a,a+\delta)\to(0,1)$ 定义为

$$\theta(x)=\frac{c(x)-a}{x-a}\qquad x\in(a,a+\delta)$$

且有下列性质：

a) 对 $\forall x\in(a,a+\delta)$，有

$$\frac{\sum_{j=0}^{n}(-1)^j C_n^j f[x-j(x-a)/n]}{\sum_{j=0}^{n}(-1)^j C_n^j g[x-j(x-a)/n]}=\frac{f^{(n)}(a+(x-a)\theta(x))}{g^{(n)}(a+(x-a)\theta(x))}$$

b) 有渐近估计式

$$\lim_{x\to a^+}\theta(x)=\frac{1}{n}\left(\frac{\Gamma(\alpha+1)\Gamma(n+\beta+1)\sum_{j=0}^{n}(-1)^j C_n^j(n-j)^{n+\alpha}}{\Gamma(n+\alpha+1)\Gamma(\beta+1)\sum_{j=0}^{n}(-1)^j C_n^j(n-j)^{n+\beta}}\right)^{\frac{1}{\alpha-\beta}}$$

4° 函数 $\bar{c}:[a,a+\delta)\to[a,a+\delta)$ 定义为 $\bar{c}(x)=\begin{cases}c(x) & x\in(a,a+\delta)\\ a & x=a\end{cases}$，在 $x=a$ 可微且

$$\bar{c}^{(1)}(a)=\frac{1}{n}\left(\frac{\Gamma(\alpha+1)\Gamma(n+\beta+1)\sum_{j=0}^{n}(-1)^j C_n^j(n-j)^{n+\alpha}}{\Gamma(n+\alpha+1)\Gamma(\beta+1)\sum_{j=0}^{n}(-1)^j C_n^j(n-j)^{n+\beta}}\right)^{\frac{1}{\alpha-\beta}}$$

如果 $\alpha=\beta$，则定理 4 不再成立，但在定理 3 中令 $\delta(x)=(x-a)^\gamma$，则

$$\Delta(n,j)=\lim_{x\to a^+}\frac{\delta[x-j(x-a)/n]}{\delta(x)}=\left(1-\frac{j}{n}\right)^\gamma$$

并应用引理 1 可得定理 5.

定理 5[13]　在定理 4 的条件下，若 $\alpha=\beta$，假设

$$\lim_{x\to a^+}[f^{(n)}(x)-(A/B)g^{(n)}(x)]/(x-a)^\gamma=D$$

其中，D 是非零常数，γ 是实数 $\gamma>-1$，则下列结论成立：

1° 存在实数 $\delta>0$，使 $(a,a+\delta)\subseteq I$，且 $\forall x\in(a,a+\delta)$，有 $\tilde{f}(x)g^{(n)}(x)\neq 0$，其中

$$\tilde{f}(x)=\begin{cases}\dfrac{\sum_{j=0}^{n}(-1)^j C_n^j f[x-j(x-a)/n]-(A/B)\sum_{j=0}^{n}(-1)^j C_n^j g[x-j(x-a)/n]}{(x-a)^{n+\gamma}} & x\in(a,a+\delta)\\ \dfrac{D\Gamma(\gamma+1)}{\Gamma(n+\gamma+1)}\sum_{j=0}^{n}(-1)^j C_n^j\left(1-\dfrac{j}{n}\right)^{n+\gamma} & x=a\end{cases}$$

2° 若再设 $\forall x\in(a,a+\delta)$，$(f^{(n)}(x)/g^{(n)}(x))'\neq 0$，则对 $\forall x\in(a,a+\delta)$，存在唯一函数 $c:(a,a+\delta)\to(a,a+\delta)$，使

$$\frac{\sum_{j=0}^{n}(-1)^j C_n^j f[x-j(x-a)/n]}{\sum_{j=0}^{n}(-1)^j C_n^j g[x-j(x-a)/n]}=\frac{f^{(n)}(c(x))}{g^{(n)}(c(x))}$$

3° 函数 $\theta:(a,a+\delta)\to(0,1)$ 定义为

$$\theta(x)=\frac{c(x)-a}{x-a}\qquad x\in(a,a+\delta)$$

且有下列性质:

a) 对 $\forall x\in(a,a+\delta)$,有

$$\frac{\sum_{j=0}^{n}(-1)^j C_n^j f[x-j(x-a)/n]}{\sum_{j=0}^{n}(-1)^j C_n^j g[x-j(x-a)/n]}=\frac{f^{(n)}(a+(x-a)\theta(x))}{g^{(n)}(a+(x-a)\theta(x))}$$

b) 有渐近估计式

$$\lim_{x\to a^+}\theta(x)=\frac{1}{n}\left(\frac{\Gamma(\gamma+1)\Gamma(n+\alpha+1)\sum_{j=0}^{n}(-1)^j C_n^j(n-j)^{n+\gamma}}{\Gamma(n+\gamma+1)\Gamma(\alpha+1)\sum_{j=0}^{n}(-1)^j C_n^j(n-j)^{n+\alpha}}\right)^{\frac{1}{\gamma-\alpha}}$$

4° 函数 $\bar{c}:[a,a+\delta)\to[a,a+\delta)$ 定义为 $\bar{c}(x)=\begin{cases}c(x) & x\in(a,a+\delta)\\ a & x=a\end{cases}$,在 $x=a$ 可微且

$$\bar{c}^{(1)}(a)=\frac{1}{n}\left(\frac{\Gamma(\gamma+1)\Gamma(n+\alpha+1)\sum_{j=0}^{n}(-1)^j C_n^j(n-j)^{n+\gamma}}{\Gamma(n+\gamma+1)\Gamma(\alpha+1)\sum_{j=0}^{n}(-1)^j C_n^j(n-j)^{n+\alpha}}\right)^{\frac{1}{\gamma-\alpha}}$$

注 1 取 $n=1$,便得通常的 Cauchy 中值定理中间点函数的渐近性和一阶可微性.

3 结语

本文利用比较函数概念研究了高阶 Cauchy 中值定理中间点函数的渐近性,建立了该中值定理中间点函数更广泛的渐近估计式,据此还获得了高阶 Cauchy 中值定理中间点函数的一阶可微性. 本文结果与相关文献一起利用比较函数的概念解决了高阶 Cauchy 中值定理、广义泰勒中值定理和积分中值定理中间点函数的渐近性和一阶可微性问题,丰富了数学分析中的中值定理理论.

参考文献:

[1] AZPEITJA A G. On the Lagrange remainder of the Taylor formula[J]. Amer Math Monthly,1982,89(5): 311.

[2] JACOBSON B. On the mean value theorem for integrals[J]. Amer Math Monthly,1982,89(5): 300.

[3] DUCA D I,POP O. On the intermediate point in Cauchy's mean-value theorem[J]. Math Inequal Appl, 2006,9: 375.

[4] 张树义. 广义 Taylor 公式"中间点"一个更广泛的渐近估计式[J]. 数学的实践与认识,2004,34(11): 173.

[5] 张树义. 积分中值定理“中间点”更广泛的渐近估计式[J]. 南阳师范学院学报,2005(3):15.

[6] 万美玲,张树义. 二元函数 Taylor 公式“中间点”的渐近估计式[J]. 鲁东大学学报(自然科学版),2016,32(2):1.

[7] 张树义. 关于中值定理“中间点”渐近性的若干注记[J]. 烟台师范学院学报(自然科学版),1994,10(2):105.

[8] 张树义,赵美娜,郑晓迪. 积分中值定理中间点的渐近估计式[J]. 北华大学学报(自然科学版),2016,17(4):448.

[9] POWERS R C,RIEDEL T,SAHOO P K. Limit properties of differential mean values[J]. J Math Anal Appl,1998,227: 216.

[10] 张树义. 关于“中间点”渐近性的两个结果[J]. 辽宁师范大学学报(自然科学版),1995,18(2): 109.

[11] 李元中,冯汉桥. 关于高阶 Lagrange 中值定理“中间点”的渐近性[J]. 数学杂志,1991,11(3): 298.

[12] 张树义,丛培根,郑晓迪. 高阶 Cauchy 中值定理中间点函数的性质[J]. 北华大学学报(自然科学版),2017,18(1):19.

[13] 丛培根,张树义. 关于高阶 Cauchy 中值定理中间点函数可微性的进一步研究[J]. 南通大学学报(自然科学版),2018,17(1):90.

[14] 李丹,张树义,郑晓迪. Cauchy 中值定理“中间点函数”的一个注记[J]. 南阳师范学院学报(自然科学版),2016,15 (12): 5.

[15] 张树义,林媛,郑晓迪. 广义中值定理中间点函数的性质[J]. 北华大学学报(自然科学版),2016,17(6):714.

[16] 刘冬红,张树义,郑晓迪. 二元函数柯西中值定理“中间点”的渐近估计式[J]. 井冈山大学学报(自然科学版),2017,38(4):13.

[17] 李丹,张树义. 关于泰勒公式中间点函数的可微性[J]. 井冈山大学学报(自然科学版),2016,37(6): 11.

[18] 刘冬红,张树义,丛培根. 积分中值定理中间点函数的性质[J]. 北华大学学报(自然科学版),2017,18(4): 434.

[19] 赵美娜,张树义,郑晓迪. 广义 Taylor 中值定理“中间点函数”的性质[J]. 南通大学学报(自然科学版),2016,15(3): 80.

[20] 赵美娜,张树义,郑晓迪. 泰勒公式“中间点函数”的一个注记[J]. 鲁东大学学报(自然科学版),2016,32(4): 302.

[21] 伍建华,孙霞林,熊德之. 一类积分型中值定理的渐近性讨论[J]. 西南师范大学学报,2012,37(8): 24.

引用格式:张芯语,张树义,聂辉. 积分型轨道压缩映象的不动点定理研究[J]. 轻工学报,2019,34(3):103 – 108.
中图分类号:O177.91 **文献标识码**:A
DOI:10.3969/j.issn.2096 – 1553.2019.03.012
文章编号:2096 – 1553(2019)03 – 0103 – 06

积分型轨道压缩映象的不动点定理研究

Research on fixed point theorem for integral type orbitally contractive mappings

关键词:
Φ – φ – 型映象;Altman 型映象;积分型轨道压缩映象;不动点

Key words:
Φ-φ-type mapping; Altman type mapping; integral type orbitally contractive mapping; fixed point

张芯语,张树义,聂辉
ZHANG Xinyu, ZHANG Shuyi, NIE Hui

渤海大学 数理学院,辽宁 锦州 121013
College of Mathematics and Physics, Bohai University, Jinzhou 121013, *China*

摘要:在完备度量空间和 2 – 距离空间中研究积分型轨道压缩映象不动点的存在性,在一定条件下证明了积分型轨道压缩映象的不动点定理,从而将相关文献中的结果推广到了积 Φ – φ – 型轨道压缩映象类和积分 Altman 型轨道压缩映象类.

收稿日期:2019 – 03 – 13
基金项目:渤海大学研究生创新基金项目(YJC20170036)
作者简介:张芯语(1994—),女,辽宁省铁岭市人,渤海大学硕士研究生,主要研究方向为非线性泛函分析.
通信作者:张树义(1960—),男,辽宁省锦州市人,渤海大学教授,主要研究方向为非线性泛函分析.

Abstract: The existence of fixed point for integral type orbitally contractive mappings in complete metric spaces and 2-metric spaces was studied, the fixed point theorem for integral type orbitally contractive mappings was proved under certain conditions, which extended some known results in the related literature to integral Φ-φ-type orbital compression mapping class and integral Altman type orbital compression mapping class.

关于轨道压缩映象不动点的存在性,文献[1-4]已做过研究,其中,文献[2]在完备2-距离空间中研究了 $\Phi-\varphi$-型轨道压缩映象不动点的存在性,文献[3]在完备度量空间中研究了 Altman 型轨道压缩映象不动点的存在性. 而文献[5-13]研究了若干 Altman 型映象类不动点的存在性定理,其中,文献[7]研究了积分型 Altman 映象不动点的存在性. 基于上述工作,本文拟在完备度量空间和2-距离空间中研究积分型轨道压缩映象不动点的存在性, 建立积分型轨道压缩映象不动点的存在性定理, 从而推广和改进已有文献中的相应结果.

1　预备知识

全文用 Z^+ 表示正整数集,$R^+=[0,+\infty)$,设(X,d) 为度量空间或2-距离空间,T 是 $X\to X$ 的映射, 对 $\forall x\in X$, 称 $O(x,0,\infty)=\{T^n x\mid n\in Z^+\cup\{0\}\}$ 为 T 在 x 处的轨道. $O(x,i,\infty)=\{T^r x\mid r=i,i+1,\cdots\}$,$O(x,y;0,\infty)=O(x;0,\infty)\cup O(y;0,\infty)$,如果对 $\forall x\in X$,每一包含于 $O(x,0,\infty)$ 内的 Cauchy 列在 X 内收敛,则称空间(X,d) 是 T 轨道完备的. 设 $d:X\times X\to R^+$,$f:X\times X\times X\to R^+$,记

$$\delta(A)=\sup\{d(x,y)\mid x,y\in A\subset X\}$$

$$\delta_{a,f}(A)=\sup\{f(x,y,a)\}\mid x,y,a\in A\subset X\}$$

关于完备的2-距离空间等概念可在相关文献中查到. 设

$$\Phi_1=\{\Phi\mid\Phi:[0,+\infty)\to[0,+\infty),\lim_{\eta\to t}\sup_{0\leqslant\eta\leqslant t}\Phi(\eta)<t,\forall t>0\};$$

$$\Phi_2=\{\Phi\mid\Phi:[0,+\infty)\to[0,+\infty),\Phi(t)<t,\forall t>0\};$$

$$\Phi_3=\{\Phi\mid\Phi:[0,+\infty)\to[0,+\infty),\sum_{n=1}^{\infty}\Phi^n(t)<\infty,\forall t\geqslant 0\};$$

$$\Phi_4=\{\Phi\mid\Phi:[0,+\infty)\to[0,+\infty)\text{ 是递增函数,满足}(c_1),(c_2)\text{ 和}(c_3)\}.$$

其中

(c_1) $0<\Phi(t)<t,\forall t>0$;

(c_2) 函数 $p(t)=\dfrac{t}{t-\Phi(t)}$ 递减;

(c_3) 对 $t_1>0$, 积分 $\int_D^{t_1}p(t)\mathrm{d}t<+\infty$.

例 1　在$[0,+\infty)$上取 $\varphi_1(t)=kt,0<k<1,\varphi_2(t)=\dfrac{t}{2+t}$,则 $\varphi_1(t),\varphi_2(t)\in\Phi_1,\Phi_2$ 和 Φ_4,$\varphi_1(t)\in\Phi_3$.

注 1　易知若 $\Phi\in\Phi_3$ 或 $\Phi\in\Phi_4$,则 $\Phi\in\Phi_2$. 由文献[1-2,4]可知,若 $\Phi\in\Phi_1$,则 $\Phi\in\Phi_2$;若 $\Phi\in\Phi_4$,则 $\Phi(t)=t\Leftrightarrow t=0$.

引理 1[1-2,4]　设 $\Phi\in\Phi_1$,则

i) $\Phi \in \Phi_2$;

ii) 设 $\{a_n\}_{n\geqslant 0}, \{b_n\}_{n\geqslant 0}$ 是两个非负实数列,满足 $a_{n+1} \leqslant \Phi(a_n) + b_n, \sum_{n=0}^{\infty} b_n < \infty$,则 $\lim\limits_{n\to\infty} a_n = 0$.

2 主要结果

定理 1 设 (X,d) 是完备的 2 - 距离空间,$T: X \to X$ 连续,$f: X \times X \times X \to [0, +\infty)$ 是对称有界的连续函数. 对 $\forall x \in X, \forall a \in X, \delta_{a,d}(O_T(x;0,\infty)) < \infty, \delta_{a,f}(O_T(x;0,\infty)) < \infty$,若存在正整数 p,q,使

$$\begin{cases} \int_0^{\delta_{a,f}(O_T(T^p x, T^p y,\infty))} \Psi(\tau)\mathrm{d}\tau \leqslant \varphi\left(\int_0^{\delta_{a,f}(O_T(x,y,\infty))} \Psi(\tau)\mathrm{d}\tau\right) \\ \int_0^{\delta_{a,d}(O_T(T^p x, T^p y,\infty))} \Psi(\tau)\mathrm{d}\tau \leqslant \Phi\left(\int_0^{\delta_a(O_T(x,y;0,\infty))} \Psi(\tau)\mathrm{d}\tau\right) + \varphi\left(\int_0^{\delta_{a,f}(O_T(T^p x, T^q y,\infty))} \Psi(\tau)\mathrm{d}\tau\right) \end{cases} \quad ①$$

其中,$\Phi \in \Phi_1, \varphi \in \Phi_3, \Psi: R^+ = [0, +\infty) \to R^+$ 是勒贝格可积且 $\int_0^{\varepsilon} \Psi(t)\mathrm{d}t > 0, \varepsilon > 0$,则 T 在 X 中存在唯一不动点,而且对 $\forall x_0 \in X$,迭代序列 $\{T^n x_0\}$ 收敛于这一不动点.

证明 设 $p \geqslant q$, 对 $\forall x, a \in X, k \geqslant 0$,由式 ① 有

$$\begin{cases} \int_0^{f(T^p x, T^{p+k} x, a)} \Psi(\tau)\mathrm{d}\tau \leqslant \varphi\left(\int_0^{\delta_{a,f}(O_T(x,T^{p-q+k};0,\infty))} \Psi(\tau)\mathrm{d}\tau\right) = \\ \varphi\left(\int_0^{\delta_{a,f}(O_T(x;0,\infty)\cup O_T(T^{p-q+k};0,\infty))} \Psi(\tau)\mathrm{d}\tau\right) \leqslant \varphi\left(\int_0^{\delta_{a,f}(O_T(x;0,\infty))} \Psi(\tau)\mathrm{d}\tau\right) \\ \int_0^{d(T^p x, T^{p+k} x, a)} \Psi(\tau)\mathrm{d}\tau \leqslant \Phi\left(\int_0^{\delta_a(O_T(x,T^{p-q+k};0,\infty))} \Psi(\tau)\mathrm{d}\tau\right) + \varphi\left(\int_0^{\delta_{a,f}(O_T(T^p x, T^p y,\infty))} \Psi(\tau)\mathrm{d}\tau\right) = \\ \Phi\left(\int_0^{\delta_a(O_T(x;0,\infty)\cup O_T(T^{p-q+k};0,\infty))} \Psi(\tau)\mathrm{d}\tau\right) + \varphi\left(\int_0^{\delta_{a,f}(O_T(x;0,\infty)\cup O_T(T^{p-q+k};0,\infty))} \Psi(\tau)\mathrm{d}\tau\right) = \\ \Phi\left(\int_0^{\delta_{a,d}(O_T(x;0,\infty))} \Psi(\tau)\mathrm{d}\tau\right) + \varphi\left(\int_0^{\delta_{a,f}(O_T(x;0,\infty))} \Psi(\tau)\mathrm{d}\tau\right) \end{cases}$$

由 $k \geqslant 0$ 的任意性可知,对 $\forall x, a \in X$,有

$$\begin{cases} \int_0^{\delta_{a,f}(O_T(T^p x;0,\infty))} \Psi(\tau)\mathrm{d}\tau \leqslant \varphi\left(\int_0^{\delta_{a,f}(O_T(x;0,\infty))} \Psi(\tau)\mathrm{d}\tau\right) \\ \int_0^{\delta_{a,d}(O_T(T^p x;0,\infty))} \Psi(\tau)\mathrm{d}\tau \leqslant \Phi\left(\int_0^{\delta_{a,d}(O_T(x;0,\infty))} \Psi(\tau)\mathrm{d}\tau\right) + \varphi\left(\int_0^{\delta_{a,f}(O_T(x;0,\infty))} \Psi(\tau)\mathrm{d}\tau\right) \end{cases}$$

即 $\forall x, a \in X$,有

$$\begin{cases} \int_0^{\delta_{a,f}(O_T(x;p,\infty))} \Psi(\tau)\mathrm{d}\tau \leqslant \varphi\left(\int_0^{\delta_{a,f}(O_T(x;0,\infty))} \Psi(\tau)\mathrm{d}\tau\right) \\ \int_0^{\delta_{a,d}(O_T(x;p,\infty))} \Psi(\tau)\mathrm{d}\tau \leqslant \Phi\left(\int_0^{\delta_{a,d}(O_T(x;0,\infty))} \Psi(\tau)\mathrm{d}\tau\right) + \varphi\left(\int_0^{\delta_{a,f}(O_T(x;0,\infty))} \Psi(\tau)\mathrm{d}\tau\right) \end{cases}$$

据此,对 $\forall x_0 \in X$,可得

$$\begin{cases} \int_0^{\delta_{a,f}(O_T(T^{mp}x_0;p,\infty))} \Psi(\tau)\mathrm{d}\tau \leqslant \varphi\left(\int_0^{\delta_{a,f}(O_T(T^{mp}x_0;0,\infty))} \Psi(\tau)\mathrm{d}\tau\right) \\ \int_0^{\delta_{a,d}(O_T(T^{mp}x_0;p,\infty))} \Psi(\tau)\mathrm{d}\tau \leqslant \Phi\left(\int_0^{\delta_{a,d}(O_T(T^{mp}x_0;0,\infty))} \Psi(\tau)\mathrm{d}\tau\right) + \varphi\left(\int_0^{\delta_{a,f}(O_T(T^{mp}x_0;0,\infty))} \Psi(\tau)\mathrm{d}\tau\right) \end{cases}$$

从而

$$\int_0^{\delta_{a,d}(O_T(x_0;(m+1)p,\infty))}\Psi(\tau)\mathrm{d}\tau \leqslant \Phi\left(\int_0^{\delta_{a,d}(O_T(x_0;mp,\infty))}\Psi(\tau)\mathrm{d}\tau\right) + \varphi\left(\int_0^{\delta_{a,f}(O_T(x_0;mp,\infty))}\Psi(\tau)\mathrm{d}\tau\right) \quad ②$$

$$\int_0^{\delta_{a,f}(O_T(x;(m+1)p,\infty))}\Psi(\tau)\mathrm{d}\tau \leqslant \varphi\left(\int_0^{\delta_{a,f}(O_T(x;mp,\infty))}\Psi(\tau)\mathrm{d}\tau\right) \leqslant \varphi^{m+1}\left(\int_0^{\delta_{a,f}(O_T(x;0,\infty))}\Psi(\tau)\mathrm{d}\tau\right) \quad ③$$

将 ③ 代入 ② 得

$$\int_0^{\delta_{a,d}(O_T(x_0;(m+1)p,\infty))}\Psi(\tau)\mathrm{d}\tau \leqslant \Phi\left(\int_0^{\delta_{a,d}(O_T(x_0;mp,\infty))}\Psi(\tau)\mathrm{d}\tau\right) + \varphi^m\left(\int_0^{\delta_{a,f}(O_T(x;0,\infty))}\Psi(\tau)\mathrm{d}\tau\right) \quad ④$$

如果存在 m_0 使得 $\int_0^{\delta_{a,d}(O_T(x_0;m_0p,\infty))}\Psi(\tau)\mathrm{d}\tau = 0$，则 $T^{m_0p}x_0$ 是 T 在 X 中的不动点. 如果 $\int_0^{\delta_{a,d}(O_T(x_0;mp,\infty))}\Psi(\tau)\mathrm{d}\tau > 0$，取

$$\int_0^{\delta_{a,d}(O_T(x_0;mp,\infty))}\Psi(\tau)\mathrm{d}\tau = a_m, b_m = \varphi^m\left(\int_0^{\delta_{a,f}(O_T(x;0,\infty))}\Psi(\tau)\mathrm{d}\tau\right)$$

由式 ④ 和引理 1 可得

$$\lim_{m\to\infty}\int_0^{\delta_{a,d}(O_T(x_0;mp,\infty))}\Psi(\tau)\mathrm{d}\tau = 0, \forall a \in X$$

上式表明序列 $x_n = T^n x_0$ 是 2 − 距离空间的 Cauchy 列，依据 X 的完备性，可设 $x_n \to x_* \in X$，由 T 的连续性可知，x_* 是 T 的不动点. 设 $y_* \in X$ 也是 T 的不动点，若 $\int_0^{f(x_*,y_*,a)}\Psi(\tau)\mathrm{d}\tau > 0, \forall a \in X$，由 $\varphi \in \Phi_3$，可有

$$\int_0^{f(x_*,y_*,a)}\Psi(\tau)\mathrm{d}\tau = \int_0^{\delta_{a,f}(O_T(x_*,y_*,0,\infty))}\Psi(\tau)\mathrm{d}\tau \leqslant \varphi\left(\int_0^{\delta_{a,f}(O_T(x_*,y_*,0,\infty))}\Psi(\tau)\mathrm{d}\tau\right) =$$

$$\varphi\left(\int_0^{f(x_*,y_*,a)}\Psi(\tau)\mathrm{d}\tau\right) < \int_0^{f(x_*,y_*,a)}\Psi(\tau)\mathrm{d}\tau$$

所以 $\int_0^{f(x_*,y_*,a)}\Psi(\tau)\mathrm{d}\tau = 0$. 若 $\int_0^{d(x_*,y_*,a)}\Psi(\tau)\mathrm{d}\tau > 0, \forall a \in X$，由 $\Phi \in \Phi_1$，式 ① 有

$$\int_0^{d(x_*,y_*,a)}\Psi(\tau)\mathrm{d}\tau = \int_0^{\int_0^{\delta_{a,f}(O_T(x_*,y_*,0,\infty))}\Psi(\tau)\mathrm{d}\tau}\Psi(\tau)\mathrm{d}\tau \leqslant \Phi\left(\int_0^{\delta_{a,d}(O_T(x_*,y_*,0,\infty))}\Psi(\tau)\mathrm{d}\tau\right) +$$

$$\varphi\left(\int_0^{\delta_{a,f}(O_T(x_*,y_*,0,\infty))}\Psi(\tau)\mathrm{d}\tau\right) = \Phi\left(\int_0^{d(x_*,y_*,a)}\Psi(\tau)\mathrm{d}\tau\right) < \int_0^{d(x_*,y_*,a)}\Psi(\tau)\mathrm{d}\tau$$

所以 $\int_0^{d(x_*,y_*,a)}\Psi(\tau)\mathrm{d}\tau = 0$，从而 $x_* = y_*$，即 x_* 是 T 的唯一不动点. 证毕.

定理 2　设 (X,d) 是完备的度量空间，$T: X \to X$ 是连续映象，对 $\forall x \in X, \delta(O_T(x;0,\infty)) < \infty$，若存在正整数 p,q，使得

$$\int_0^{d(T^px,T^qy)}\Psi(\tau)\mathrm{d}\tau \leqslant \Phi\left(\int_0^{\delta(O_T(x,y;0,\infty))}\Psi(\tau)\mathrm{d}\tau\right) \quad ⑤$$

其中，$\Phi \in \Phi_4$，$\Psi: R^+ = [0, +\infty) \to R^+$ 是勒贝格可积与可和的，即 $\forall a,b \in R^+$，有 $\int_0^{a+b}\Psi(\tau)\mathrm{d}\tau \leqslant \int_0^a\Psi(\tau)\mathrm{d}\tau + \int_0^b\Psi(\tau)\mathrm{d}\tau$ 且 $\int_0^{\varepsilon}\Psi(\tau)\mathrm{d}\tau > 0, \varepsilon > 0$，则 T 在 X 中存在唯一不动点，而且对 $\forall x_0 \in X$，迭代序列 $\{T^nx_0\}$ 收敛于这一不动点.

证明 设 $p \geqslant q$. 对 $\forall x \in X, k \geqslant 0$,由式⑤有

$$\int_0^{d(T^p x, T^{p+k} x)} \Psi(\tau)\mathrm{d}\tau \leqslant \Phi\left(\int_0^{\delta(O_T(x, T^{p-q+k};0,\infty))} \Psi(\tau)\mathrm{d}\tau\right) =$$

$$\Phi\left(\int_0^{\delta(O_T(x;0,\infty)\cup O_T(T^{p-q+k}x;0,\infty))} \Psi(\tau)\mathrm{d}\tau\right) \leqslant \Phi\left(\int_0^{\delta(O_T(x;0,\infty))} \Psi(\tau)\mathrm{d}\tau\right)$$

根据上式中 $k \geqslant 0$ 的任意性,有 $\int_0^{\delta(O_T(T^p x;0,\infty))} \Psi(\tau)\mathrm{d}\tau \leqslant \Phi\left(\int_0^{\delta(O_T(x;0,\infty))} \Psi(\tau)\mathrm{d}\tau\right)$,即

$$\int_0^{\delta(O_T(x;p,\infty))} \Psi(\tau)\mathrm{d}\tau \leqslant \Phi\left(\int_0^{\delta(O_T(x;0,\infty))} \Psi(\tau)\mathrm{d}\tau\right) \qquad \forall x \in X \qquad ⑥$$

对 $\forall x_0 \in X$,由式⑥可得 $\int_0^{\delta(O_T(T^{np}x_0;p,\infty))} \Psi(\tau)\mathrm{d}\tau \leqslant \Phi\left(\int_0^{\delta(O_T(T^{np}x_0;0,\infty))} \Psi(\tau)\mathrm{d}\tau\right)$,从而

$$\int_0^{\delta(O_T(x_0;(n+1)p,\infty))} \Psi(\tau)\mathrm{d}\tau \leqslant \Phi\left(\int_0^{\delta(O_T(x_0;np,\infty))} \Psi(\tau)\mathrm{d}\tau\right) \qquad ⑦$$

如果存在 $n_0 \in Z^+$,使得 $\int_0^{\delta(O_T(x_0;n_0p,\infty))} \Psi(\tau)\mathrm{d}\tau = 0$,则 $T^{n_0p}x_0$ 是 T 在 X 中的不动点,显然 $\lim\limits_{n\to\infty} T^n x_0 = T^{n_0p}x_0$. 如果 $\forall n \in Z^+, \int_0^{\delta(O_T(x_0;np,\infty))} \Psi(\tau)\mathrm{d}\tau > 0$. 由式⑦可知,$\left\{\int_0^{\delta(O_T(x_0;np,\infty))} \Psi(\tau)\mathrm{d}\tau\right\}$是严格递减的非负实数列,从而$\left\{\int_0^{\delta(O_T(x_0;np,\infty))} \Psi(\tau)\mathrm{d}\tau\right\}$收敛. 对 $\forall m, n \in Z^+, n \leqslant m$,由式⑦有

$$\int_0^{d(x_n,x_m)} \Psi(\tau)\mathrm{d}\tau \leqslant \sum_{i=n}^{m-1} \int_0^{\delta(O_T(x_0;ip,\infty))} \Psi(\tau)\mathrm{d}\tau \leqslant$$

$$\sum_{i=n}^{m-1} \frac{\int_0^{\delta(O_T(x_0;ip,\infty))} \Psi(\tau)\mathrm{d}\tau\left(\int_0^{\delta(O_T(x_0;ip,\infty))} \Psi(\tau)\mathrm{d}\tau - \int_0^{\delta(O_T(x_0;(i+1)p,\infty))} \Psi(\tau)\mathrm{d}\tau\right)}{\int_0^{\delta(O_T(x_0;ip,\infty))} \Psi(\tau)\mathrm{d}\tau - \Phi\left(\int_0^{\delta(O_T(x_0;ip,\infty))} \Psi(\tau)\mathrm{d}\tau\right)} \leqslant \int_{\int_0^{\delta(O_T(x_0;np,\infty))}\Psi(\tau)\mathrm{d}\tau}^{\int_0^{\delta(O_T(x_0;np,\infty))}\Psi(\tau)\mathrm{d}\tau} p(t)\mathrm{d}t$$

由 $\Phi \in \Phi_4$ 易知,$\{x_n = T^n x_0\}$ 是 X 中的 Cauchy 列. 由 X 的完备性,可设 $x_n \to x_* \in X$,易证 x_* 是 T 的唯一不动点. 证毕.

3 结语

轨道压缩映象和积分型压缩映象是两类比较广泛的非线性映象,本文将两者结合,在完备度量空间和 2 - 距离空间中分别研究积分型轨道压缩映象不动点的存在性,借助相关引理建立了积分型轨道压缩映象不动点的存在性定理,最终将相关文献中的结果推广到了积 $\Phi - \varphi -$ 型轨道压缩映象类和积分 Altman 型轨道压缩映象类的情形,扩展了相关定理的适用范围.

参考文献:

[1] ZHANG S Y, WANG L, SHIN S H, et al. Common fixed point theorems for a pair of orbitally contraction mapping[J]. Fixed Point Theory and Applictions, 2003, 5: 191.

[2] 张树义,林媛. $\Phi - \varphi -$ 型压缩映象不动点的存在性[J]. 北华大学学报(自然科学版),2016,17(1):1.

[3] 丛培根,张芯语,张树义. Altman 型轨道压缩映象的不动点定理[J]. 南阳师范学院学报,2018,17(1):1.

[4] 郑晓迪,万美玲,张树义. 轨道压缩映射的几个新的不动点定理[J]. 北华大学学报(自然科学版),2014,15(4):438.

[5] ALTMAN M. An integral test for series and generalized contractions[J]. Amer MathMonthly,1975,82(8): 827.

[6] CARBONE A,SINGH S P. Fixed point theorems for Altman type mappings[J]. Indian J Pure Appl Math, 1987,18(12):1082.

[7] LI Y,GU F. Common fixed point theorem of Altman integral type mapping[J]. The Journal of Nonlinear Sciences and Applications,2009 (2): 214.

[8] 刘泽庆. 关于 Altman 型映象的公共不动点定理[J]. 辽宁师范大学学报(自然科学版),1993,16(1):1.

[9] 张树义. Altman 型映象的公共不动点定理[J]. 烟台师范学院学报(自然科学版),2000,16(2):95.

[10] 谷峰,邓波. 关于 Altman 型映象的公共不动点定理[J]. 哈尔滨师范大学学报(自然科学版),2001,17(5):44.

[11] 赵美娜,张树义,郑晓迪. Ciric-Altman 型映射的不动点定理[J]. 西华大学学报(自然科学版),2016,35(6):79.

[12] 丛培根,张芯语,张树义. 概率度量空间中一类平方型映象的公共不动点定理与泛函方程组解的存在性[J]. 轻工学报,2018,33(4): 101.

[13] 张树义,赵美娜,丛培根. 模糊度量空间中 压缩型映象不动点定理及应用[J]. 南通大学学报(自然科学版),2017,16(3): 66.

[14] 万美玲,张树义,郑晓迪. 2 - 距离空间中非唯一不动点定理[J]. 轻工学报,2017,32(4): 105.

[15] 丛培根,聂辉,张树义. 具有 n 元点组的非线性压缩映象的不动点定理[J]. 北华大学学报(自然科学版),2018,19(4): 436.