

氨基功能化有机-无机杂化介孔材料 合成及药物释放性能研究

王培远^{1,2}, 康华魁¹, 孙淑敏^{1,2}, 方少明^{1,2}

(1. 郑州轻工业学院 材料与化学工程学院, 河南 郑州 450001;
2. 郑州轻工业学院 河南省表面科学重点实验室, 河南 郑州 450001)

摘要:以1,2-二(三甲氧基硅基)乙烷(BTME)和3-氨基丙基三乙氧基硅烷(AMPTS)为前驱体,通过共缩聚的方法合成氨基修饰的乙烷桥联的有序介孔氧化硅,并对其表征;再以布洛芬为模型药物,将得到的材料用于药物的吸附与释放,研究其药物释放性能.结果表明,氨基修饰后的杂化介孔材料对布洛芬具有更强的吸附能力,从修饰前的0.35 g/g增加至0.78 g/g.与未修饰的材料EA-0相比,氨基功能材料EA-20在释放过程中具有更好的缓释效果.

关键词:周期性介孔氧化硅;氨基功能化;共缩聚;药物缓释

中图分类号:0621.3 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2013.04.001

Study on synthesis of amino functionalized organic-inorganic hybrid mesoporous materials and drug delivery property

WANG Pei-yuan^{1,2}, KANG Hua-kui¹, SUN Shu-min^{1,2}, FANG Shao-ming^{1,2}

(1. College of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;
2. He'nan Provincial Key Laboratory of Surface and Interface Science, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Amino group-functionalized mesoporous ethane-silicas were synthesized by co-condensation of 1,2-bis(trimethoxysilyl) ethane (BTME) and 3-aminopropyltriethoxysilane (AMPTS). TEM, XRD, nitrogen adsorption and desorption, FT-IR, elemental analysis and ¹³C NMR were used to characterize the obtained materials. Ibuprofen was used as a model drug to test the drug adsorption and release properties of mesoporous materials. The results showed that amino group-functionalized mesoporous ethane-silicas presented stronger adsorption capacity, which could increase up to 0.78 g/g from 0.35 g/g. Compared with EA-0, the materials EA-20 had a better sustained release effect during the release process.

Key words: PMOs; amino functionalization; co-condensation; drug delivery

收稿日期:2013-03-08

基金项目:国家自然科学基金项目(21104070);郑州轻工业学院博士基金项目(2011BSJJ011,2011BSJJ010)

作者简介:王培远(1979—),男,河南省南乐县人,郑州轻工业学院副教授,主要研究方向为介孔材料及功能复合材料合成.

通信作者:方少明(1963—),男,河南省汝南县人,郑州轻工业学院教授,主要研究方向为功能材料合成及改性.

0 引言

有序介孔氧化硅材料自 1990 年代被报道以来, 日益受到学术界的广泛关注. 其可调的介孔孔径和孔道结构、极大的比表面积及孔体积, 使得其在催化、吸附、分离、电极材料、药物缓释等领域具有广泛的应用前景^[1]. 通过表面有机功能化修饰, 可以精细调变这些材料与客体分子间的相互作用, 从而优化材料的性能, 扩展材料的应用领域^[2-4]. 1999 年由 3 个研究小组几乎同时报道的有机基团桥连的介孔杂化材料——PMOs (periodic mesoporous organosilicas) 可以说是介孔杂化材料发展中标志性的突破^[5-7]. 为了保持 PMOs 材料独特的骨架结构性质, 同时拓展它的应用, 可在合成过程中引入另外一种官能团 R'-Si(OR')₃, 对其进行修饰, 得到双基团功能化的材料. 在许多用于修饰介孔材料的有机官能团中, 氨基基团是研究最多且应用最广泛的官能团之一, 有机胺修饰的材料可以应用于碱催化、药物缓释、吸附重金属离子等领域^[8-10]. 目前已有很多关于氨丙基功能化介孔材料用于药物缓释的研究, 3-氨基丙基三乙氧基硅烷功能化的材料不仅可以对材料的表面进行改性, 还可以引入功能基团——氨基, 这将大大改善此类材料的药物缓释性能. 以往的研究多是将氨基引入到纯硅基介孔材料中, 本文是将氨基官能团引入到介孔骨架中含有乙烷桥段的介孔材料中. 本文拟以三嵌段共聚物 P123 为模板剂, 1,2-二(三甲氧基硅基)乙烷(BTME)和 3-氨基丙基三乙氧基硅烷(AMPTS)为前驱体, 通过一步共聚合的方法合成氨基基团修饰的有序介孔杂化材料, 再将所得材料作为模型药物布洛芬的载体用于药物的吸附与释放, 研究其药物缓释性能.

1 实验

1.1 仪器与试剂

仪器: TENSOR27 型傅里叶红外光谱仪, Avance III 400 型¹³C 核磁共振仪(NMR), Vario EL 型元素分析仪和 NETZSCH-499C 型热失重分析仪(TG), 德国 Bruker 公司产; JEOL 2100 型透射电子显微镜, 日本电子株式会社产; BEL SORP-mini 型比表面测试仪, 日本 BEL 公司产.

试剂: 1,2-二(三甲氧基硅基)乙烷(BTME), 北京华威锐科化工有限公司产; P123 (EO₂₀PO₇₀

EO₂₀)(Sigma-aldrich), 3-氨基丙基三乙氧基硅烷(AMPTS), 上海耀华试剂厂产; 布洛芬(Ibuprofen), 百灵威科技有限公司产.

1.2 材料的合成

1.2.1 有机胺修饰材料的合成 将 6.0 g KCl 和 1.0 g P123 溶于 35 g (1.6 mol/L) 盐酸中并在 40 °C 搅拌 2 h. 将 BTME 和 AMPTS 的混合物(共 6.5 mmol)加入到上述溶液中. 混合物在 40 °C 继续搅拌 20 h 后, 于 100 °C 下高温高压反应釜中静态陈化 24 h. 过滤得到的白色粉末用去离子水充分洗涤后, 室温干燥. 模板剂 P123 通过盐酸的乙醇溶液萃取. 1 g 样品在含有 13 g 浓盐酸的 200 mL 乙醇中回流 24 h 后, 过滤、水洗, 在室温下干燥后再于 0.1 mol/L 的 NaOH 水溶液中室温搅拌 20 h (0.1 g 样品/10 g NaOH 溶液)后, 再过滤、水洗、干燥. 所得样品命名为 EA-n, 其中 AMPTS 在硅酯中的相对含量 $n = [AMPTS / (AMPTS + BTME)] \times 100$.

1.2.2 材料对药物布洛芬的吸附与释放实验 取 0.5 g 材料置于锥形瓶中, 加入 20 mL 正己烷和 1 g 布洛芬, 密封, 在室温下磁力搅拌 24 h. 然后使用砂芯漏斗过滤, 得到的滤液反复洗涤 5 次, 再用 10 mL 正己烷洗涤 1 次, 得到的白色固体粉末放入真空干燥箱中于 50 °C 下干燥过夜, 最后把得到的材料进行称重, 计算材料的吸附量, 将吸附有药物的材料命名为 EA-n-IBU.

EA-n-IBU 的释放过程在 pH = 7.2 的磷酸盐缓冲液(PBS 溶液)中进行. 取 0.1 g EA-n-IBU 材料放入装有 200 mL PBS 缓冲液的锥形瓶中, 释放过程的温度为 37 °C; 间隔一定时间取样, 每次取 2 mL 溶液加入到离心管中离心 (10 000 r/min), 取上清液 1 mL, 用 PBS 溶液稀释 4 倍, 并向离心管中补加 1 mL pH = 7.2 的磷酸盐缓冲液, 最后测定其吸光度, 根据吸光度计算溶液中药物的浓度, 进而可以得到材料对药物的释放量.

2 结果与讨论

2.1 氮气吸附-脱附分析

图 1 为不同氨基含量样品的氮气吸附脱附等温曲线. 对于氨基含量 < 20% 的样品, 可以观察到典型的 IV 型等温线及在相对压力 $P/P_0 = 0.5 \sim 0.8$ 处的陡峭的 H1 型滞后环, 这说明样品具有较大的且均一分布的介孔孔径(见表 1). 当氨基含量为 30%

时,可以看到滞后环逐渐由 H1 过渡到 H2 型,说明孔道规整性有所下降.

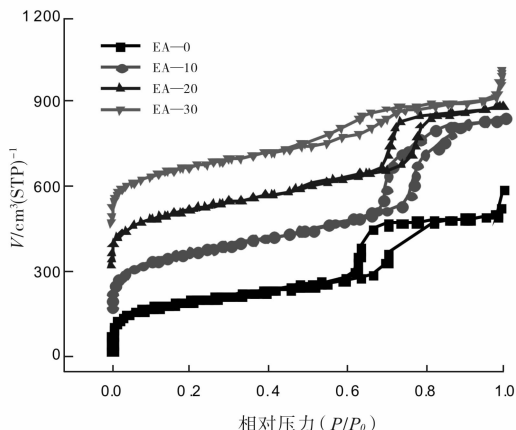


图1 介孔材料的氮气吸附-脱附等温曲线

表1 材料孔结构数据、元素分析结果和对药物布洛芬的吸附量

样品	比表面积 $/(m^2 \cdot g^{-1})$	孔容 $/(cm^3 \cdot g^{-1})$	孔径 $/(nm)$	N $/(wt\%)$	C $/(wt\%)$	H $/(wt\%)$	吸附量 $/(g \cdot g^{-1})$
EA-0	666	0.86	7.1	—	17.00	1.18	0.35
EA-10	770	1.07	9.3	1.07	20.10	1.91	0.44
EA-20	764	0.90	9.3	1.89	20.31	2.90	0.78
EA-30	785	0.77	6.2	2.80	20.82	3.35	0.46

2.2 小角度 X 射线粉末衍射 (XRD) 及透射电镜 (TEM) 测试

图2a)为不同氨基含量样品的 XRD 衍射图.从图中可以看出,材料在 $0.5^\circ \sim 2.0^\circ$ 都出现了一个较强的衍射峰,说明合成的材料具有有序的介孔结构.图2b)为样品 EA-20 的 TEM 图.从图中可以清楚地看出样品呈现规则有序的圆柱状的六方孔道,进一步证明了 XRD 和氮气吸附的结果.由 TEM (100) 方向图像估算的孔径在 9 nm 左右,与氮气吸附结果基本一致(见表1).

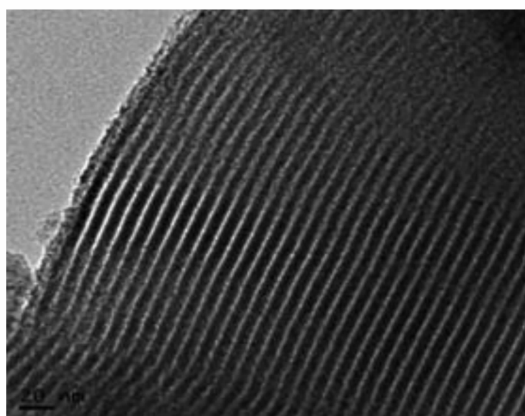
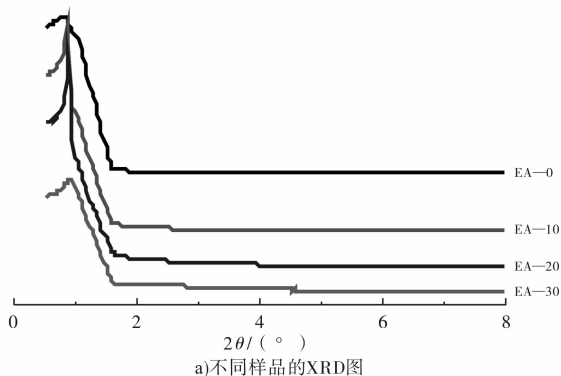
2.3 傅里叶红外 (FT-IR) 分析

图3为样品 EA-n 的红外吸收光谱图,可以看到在 $3000 \sim 2800\text{ cm}^{-1}$ 间的吸收带来源于氨丙基及亚乙基的 C—H 伸缩振动. 1414 cm^{-1} 处的吸收带可以归属为亚乙基的 C—H 弯曲振动,说明亚乙基对介孔材料的功能化. 1256 cm^{-1} 的吸收峰归属为材料中残留的模板剂 P123,这是因为采用离子交换法并不能彻底去除模板剂.

2.4 元素分析测试

为进一步说明氨基基团的表面改性,通过元素

分析对样品进行了表征,相关分析测试数据见表1.从结果来看,没有氨基官能团修饰的样品 EA-0 中只含有 C, H 这2种元素,这是介孔材料骨架中桥连的亚乙基 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), C, H 这2种元素的含量分别为 17% 和 1.18%. 随着 3-氨基丙基三乙氧基硅烷 (AMPTS) 含量的增加,可以看到 N 元素的出现,并且 C, N, H 这3种元素的含量依次增加.这说明我们成功地合成出了有机胺修饰的亚乙基桥连的双功能杂化介孔材料.



b)EA-20的TEM图

图2 不同氨基含量样品的 XRD 及 EA-20 的 TEM 图

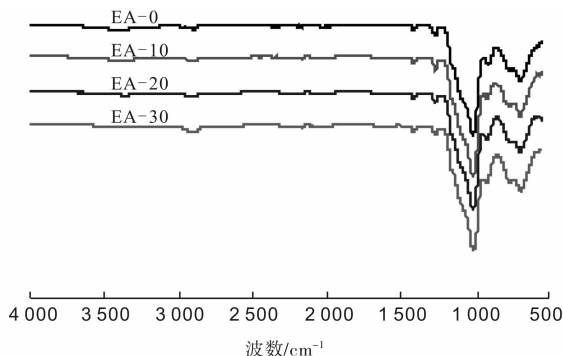


图3 材料 EA-n 的红外光谱图

2.5 固体核磁(^{13}C NMR)分析

图4中所示为EA—20的 ^{13}C NMR核磁谱图.从图中可以看到在化学位移为 5.26×10^{-6} m出现的C信号,这归属于 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 的C信号,并且在 10.58×10^{-6} m, 25.02×10^{-6} m和 43.4×10^{-6} m处存在的C信号分别归属于 $\text{Si}-^1\text{CH}_2-^2\text{CH}_2-^3\text{C}-\text{NH}_2$ 中 ^1C , ^2C 和 ^3C 的信号,因此可以判定成功引入了 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 以及 $-\text{NH}_2$,合成出双功能化的介孔材料.在图3和图4处出现的C信号是因为材料孔道中存在吸附的乙醇分子.

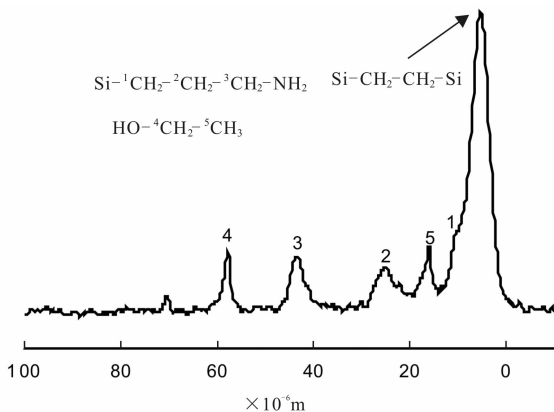


图4 EA—20的固体核磁分析(^{13}C NMR)图

2.6 热重(TG)分析

采用TG来评价样品的热稳定性.图5中显示的是EA— n 系列及吸附过布洛芬后的材料EA— n —IBU的TG曲线.材料EA— n 在空气气氛下,从25~900 $^{\circ}\text{C}$ 样品表现出4段失重区域:100 $^{\circ}\text{C}$ 以下失重主要为孔道中吸附的水和乙醇等低沸点挥发物的脱附;260~350 $^{\circ}\text{C}$ 的失重主要归属为氨丙基以及微量残余的模板剂P123的降解;320~550 $^{\circ}\text{C}$ 的失重可以归属为氨丙基的进一步降解及骨架中亚乙基的降解;550 $^{\circ}\text{C}$ 以上的失重则主要归属为骨架中亚乙基的分解.图5中EA— n —IBU的TG曲线,在25~900 $^{\circ}\text{C}$ 也同样表现出4段失重区域:100 $^{\circ}\text{C}$ 以下失重主要为孔道中吸附的水、乙醇等低沸点挥发物的脱附;从200 $^{\circ}\text{C}$ 吸附的药物分子开始分解;260~550 $^{\circ}\text{C}$ 之间的失重主要有药物分子、残余模板剂、接枝的氨丙基及部分骨架中亚乙基的降解;550 $^{\circ}\text{C}$ 以上则主要归属为结构中中亚乙基的降解.另外还可以从图中发现,与材料EA— n 系列相比,单位质量的EA— n —IBU多失去的质量分别为21%(EA—0), 28%(EA—10), 35%(EA—20)和27%(EA—30),这些比例与表1中所显示的材料对药物分子吸附量

基本吻合.

2.7 材料对药品布洛芬的吸附

EA— n 系列材料对药物布洛芬的吸附量见表1.从结果来看,氨基修饰过后的材料的药物吸附量明显增加,从原来的0.35 g/g增加至0.78 g/g.没有氨基官能团修饰的EA—0表面具有大量的硅羟基,吸附主要是依靠硅羟基与布洛芬之间的相互作用.氨基修饰后的材料表面的硅羟基减少,但是增加了大量的氨基,由于氨基与药物之间的相互作用要强于硅羟基,这就导致氨基功能化的材料可以吸附更多的布洛芬药物.另外,氨基修饰的介孔材料中,吸附量最大的是EA—20,这是因为材料的孔道结构参数对其吸附量也有很大的影响,其中EA—20的孔径和孔容都比较大,所以吸附量也最多.

2.8 药物释放结果

图6所示为样品EA—0—IBU和EA—20—IBU在pH=7.2的磷酸盐缓冲液中药物释放总量随时间的变化曲线.可以看出,没有氨基修饰的EA—0在<3 h的时间里,药物释放总量已经达到91%左右,随着时间的延长,其释放总量基本固定在95%,说明大部分的布洛芬是在最初的一段时间释放到缓冲液之中,释放速率特别快.与之相比,氨基修饰的杂化介孔材料EA—20中药物的释放速率比较慢,加入到缓冲液后3 h释放总量才达到37.6%,并且随着释放过程的缓慢进行,最终的释放量达到84%.可见,氨基修饰的亚乙基桥连的杂化介孔材料对药物布洛芬起到了缓慢释放的作用,这主要是因为材料中氨基的存在使得药物与材料的作用更强,从而导致其释放变慢.

3 结论

利用一步共聚合的方法得到不同含量的氨基官能团修饰的有序介孔杂化材料EA— n .TEM、小角度XRD和 N_2 吸附脱附等测试结果表明合成材料为典型介孔材料.FTIR、元素分析和固体 ^{13}C NMR等测试结果表明氨基成功嵌入材料中.将得到的材料作为模型药物布洛芬的载体用于药物的吸附与释放,研究其药物释放性能.实验结果表明,氨基修饰的杂化介孔材料对药物的吸附量明显增加,从原来的0.35 g/g增加至0.78 g/g,这是由于表面修饰的氨基官能团与药物布洛芬之间更强的相互作用所造成的,同时也导致药物从材料EA—20中释放变慢,具有更好的缓释效果.

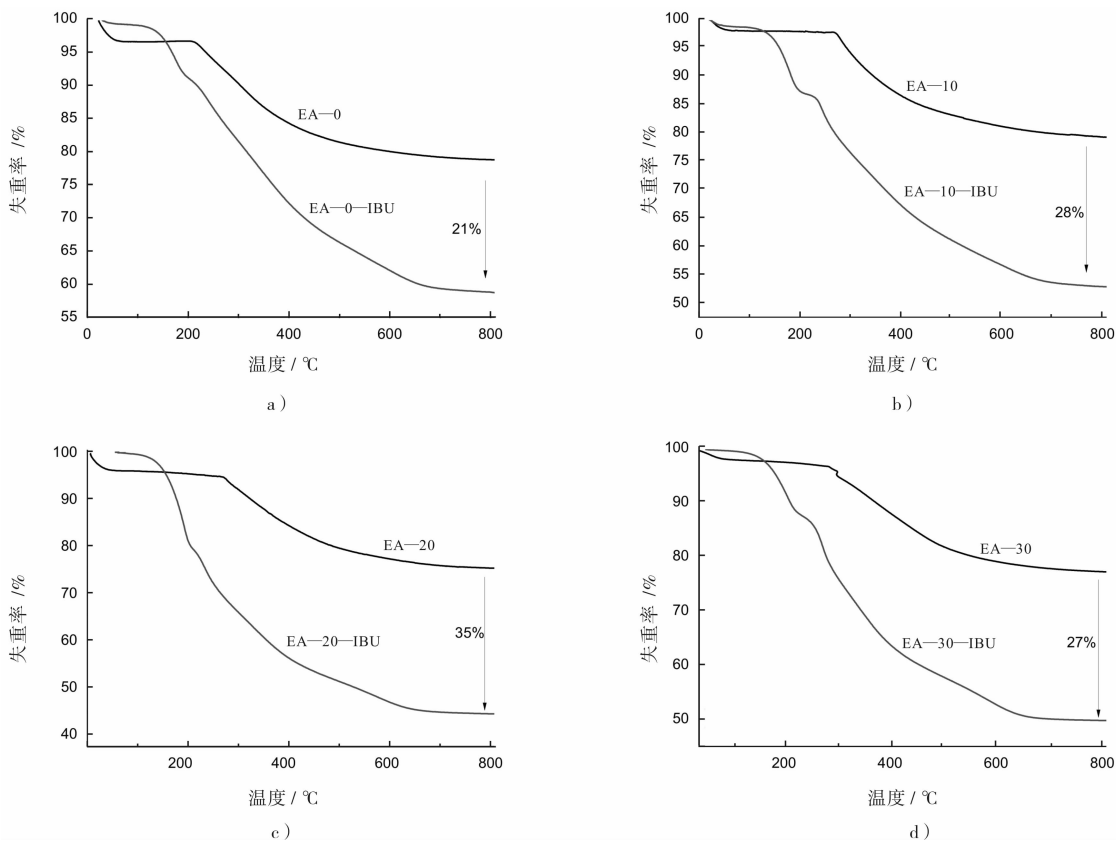


图5 样品的TG曲线

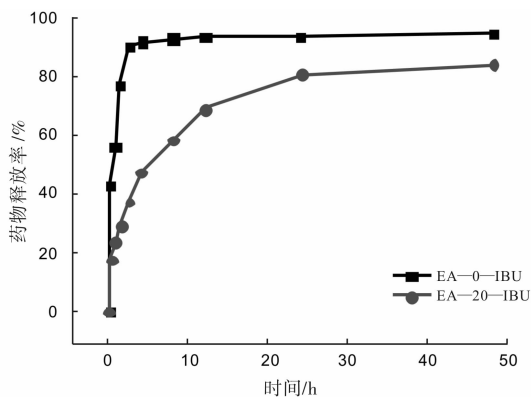


图6 不同材料的布洛芬控制释放曲线

参考文献:

[1] Tanev P T, Pinnavaia T J. A neutral templating route to mesoporous molecular sieves[J]. Science,1995,267:865.
 [2] Zeng W, Qian X F, Zhang Y B, et al. Organic modified mesoporous MCM - 41 through solvothermal process as drug delivery system [J]. Mater Res Bull, 2005, 40 (5) :766.
 [3] Song S W, Hidajat K, Kawi S. Functionalized SBA - 15 materials as carriers for controlled drug delivery: influence of surface properties on matrix-drug interactions [J]. Langmuir,2008,21 (21) :9568.

[4] Kickelbick G. Hybrid inorganic-organic mesoporous materials[J]. Angew Chem Int Ed,2004,43 (24) :3102.
 [5] Asefa T, MacLachlan M J, Coombs N, et al. Periodic mesoporous organosilicas with organic groups inside the channel walls[J]. Nature,1999,402:867.
 [6] Melde B J, Holland T B, Blanford C F, et al. Mesoporous sieves with unified hybrid inorganic/organic frameworks [J]. Chem Mater,1999,11 (11) :3302.
 [7] Inagaki S, Guan S, Fukushima Y, et al. Novel mesoporous materials with a uniform distribution of organic groups and inorganic oxide in their frameworks [J]. J Am Chem Soc,1999,121:9611.
 [8] Yokoi T, Kubota Y, Tatsumi T. Amino-functionalized mesoporous silica as base catalyst and adsorbent [J]. Applied Catalysis A:General,2012(421 - 422) :14.
 [9] Hao S Y, Zhong Y J, Pepe F, et al. Adsorption of Pb^{2+} and Cu^{2+} on anionic surfactant-templated amino-functionalized mesoporous silicas [J]. Chemical Engineering Journal,2012(189 - 190) :160.
 [10] Kao H M, Liao C H, Palani A, et al. One-pot synthesis of ordered and stable cubic mesoporous silica SBA - 1 functionalized with amino functional groups [J]. Microporous and Mesoporous Materials,2008,113(1 - 3) :213.

双阳离子型离子液体的研究进展

王军, 武金超, 杨许召, 王满满, 苗进辉

(郑州轻工业学院 河南省表界面科学重点实验室, 河南 郑州 450001)

摘要:对双阳离子型离子液体的合成路线及其密度、熔点/玻璃化温度、热稳定性、表面张力和黏度等物理化学性质与结构之间的关系进行了综述.目前双阳离子型离子液体的研究主要集中在各种新型离子液体合成和物化性能研究,而其体系的热力学性质及量化计算和分子模拟等方面的研究还比较缺乏.今后应着力于确定双阳离子型离子液体结构与性能间的构效关系以及建立相应的模型.

关键词:双阳离子型离子液体;合成;物理化学性质

中图分类号:TQ413 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2013.04.002

Research progress of dicationic ionic liquids

WANG Jun, WU Jin-chao, YANG Xu-zhao, WANG Man-man, MIAO Jin-hui

(He'nan Provincial Key Laboratory of Surface and Interface Science,
Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China)

Abstract:The synthesis methods of dicationic ionic liquids and the relationship between their structures and physicochemical properties including density, melting point/glass transition temperature, thermostability, surface tension and viscosity were reviewed. Nowadays, the dicationic ionic liquids research are focused on synthesis of new species and physicochemical properties. The investigation on dicationic ionic liquids is quite self-evident in the scarcity of the thermodynamic properties, the quantitative calculation and molecular simulation. In the future, the attention for dicationic ionic liquids will be determining the structure-activity relationship and the corresponding model building.

Key words: dicationic ionic liquids; synthesis; physicochemical properties

0 引言

环境友好与绿色化是国际化学研究的前沿,也是化学与化工企业在21世纪能够可持续发展的决定因素^[1-4].世界各国的化学界和企业界正在重新考虑、改造和设计现有的“三废”高和环境污染严重的传统有机溶剂,而离子液体作为“清洁”的溶剂和新催化体系正受到业界的普通关注和接受.同传统

的分子溶剂相比,它们具有更好的热稳定性和化学稳定性、更宽的液程、更低的蒸汽压,适于在较高温度下工作^[5-10],对多种有机无机材料具有良好的溶解度^[11-12];更独特的是依据组成离子液体的阳离子和阴离子种类不同,室温离子液体的物理化学性质有很大的差别,理论上可以根据要求进行离子液体设计^[13].

传统的单阳离子型离子液体的热稳定性较低,

收稿日期:2013-04-03

基金项目:国家自然科学基金项目(21176228)

作者简介:王军(1961—),男,陕西省凤翔县人,郑州轻工业学院教授,主要研究方向为表面活性剂及离子液体的合成及应用.

在应用方面受到一定的限制,开发热稳定性较好的双阳离子型离子液体成为了一个热点.本文拟就双阳离子型离子液体的分类、合成及其物化性能进行评述.

1 双阳离子型离子液体的合成

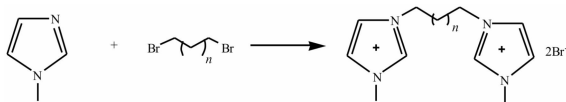
双阳离子型离子液体(DILS)可分为对称和非对称双阳离子型离子液体2大类.对称双阳离子型离子液体是指2个阳离子和2个阴离子完全相同、阳离子通过一个连接基连接的离子液体.非对称双阳离子型离子液体一般包括2种:一种是2个阳离子不同而阴离子相同的双阳离子液体,另一种是2个阳离子和2个阴离子都不同的一类离子液体.

在双阳离子型离子液体分子中,中间连接基不仅可以是一个直链烷基,也可以是一个含苯环的基团^[14]或者一个醚类的有机基团^[15]等.从理论上讲,改变不同的阳离子/阳离子、阳离子/阴离子、阴离子/阴离子组合可以设计合成的双阳离子型离子液体不计其数,但当前研究种类仍为数不多.

1.1 对称双阳离子型离子液体的合成

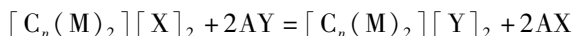
对称双阳离子型离子液体的合成相对比较简单,一般通过2步反应即可完成.

1.1.1 季铵化反应 以短链醇,如甲醇、乙醇或异丙醇作为反应溶剂,将摩尔比为2:1的阳离子母体和季铵化试剂反应制得目标离子液体的卤盐^[16-17].如在乙醇中由N-甲基咪唑和二溴代烷制备 $[C_n(\text{Mim})_2][\text{Br}]_2$ 的反应方程式如下^[18-19]:



反应所用的阳离子母体除了N-烷基咪唑外,还有其他的胺,例如嘧啶、异喹啉、吗啉、2-甲基吡咯啉、三烷基胺、苯并三唑、磷、四唑、胍等,季铵化试剂一般选用二卤代烷.季铵化反应一般在醇类等极性有机溶剂中进行,反应温度取决于溶剂和卤代烷的沸点.一般阳离子母体稍微过量,季铵化反应基本可定量完成,反应结束后蒸出过量的卤代烷和有机溶剂得到鎊盐.

1.1.2 复分解反应 为了使含卤素离子的离子液体转化为所需阴离子的离子液体,将上述合成的鎊盐在适当溶剂中与所需的阴离子盐或酸进行复分解反应得到目标离子液体.反应方程式如下:



式中:X为Cl, Br, I; Y为所需的阴离子; M为阳离子; A为金属离子.

复分解反应的关键在于阴离子盐或酸以及溶剂的选择,目的是使复分解反应的平衡尽可能向右移动.如为了制备阴离子为 $[\text{BF}_4]^-$ 的离子液体,可以用 AgBF_4 或 NH_4BF_4 为反应试剂,以甲醇或丙酮为溶剂,由于反应生成的卤化银或卤化铵不溶于有机溶剂,能使复分解反应完成.对阴离子为 $[\text{PF}_6]^-$ 的离子液体,可以直接用 HPF_6 进行反应.对一些疏水性离子液体也可以用水作为溶剂,如阴离子为 $[\text{NTf}_2]^-$, $[\text{PF}_6]^-$ 等时.

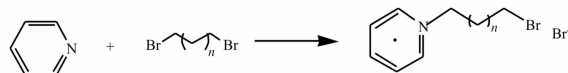
1.2 非对称双阳离子型离子液体的合成

非对称双阳离子型离子液体的合成包括中间体的合成、含卤素离子的离子液体合成及所需阴离子类型离子液体的置换等步骤.

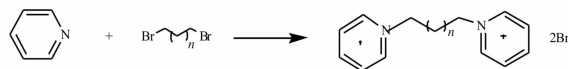
1.2.1 具有相同阴离子的非对称双阳离子型离子液体的合成

1) 含卤素离子的中间体合成

通过控制反应条件,先用阳离子母体和季铵化试剂反应合成单取代的卤盐中间体,以中间体 $[\text{PyC}_n-\text{Br}][\text{Br}]_2$ 为例^[13,20-22],合成路线如下:



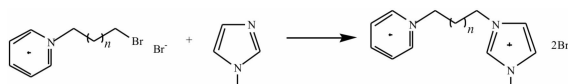
在本步反应中,容易发生以下副反应:



副产品为双取代的对称双阳离子型离子液体,它与目标产品的溶解性类似,很难采取常规的分离提纯方法将其除去,因此需要通过控制反应的工艺条件得到所需纯度的中间体.工艺条件控制包括:温度的选择不宜过高,加大吡啶和二溴代烷物质的量比,选择滴加的加料方式等.

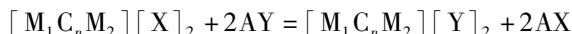
2) 含卤素离子的离子液体合成

将上述合成的中间体和另一种不同的阳离子母体反应得到含卤素离子的非对称双阳离子型离子液体^[13,20-22].



3) 阴离子置换

具有相同阴离子的非对称双阳离子型离子液体和对称双阳离子型离子液体阴离子置换过程完全相同,反应方程式如下:



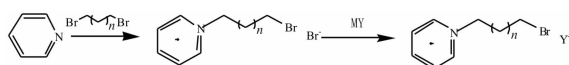
1.2.2 具有不同阴离子的非对称双阳离子型离子液体的合成

1) 含卤素离子的中间体合成

用阳离子母体和季铵化反应合成单取代的卤盐中间体,过程和工艺控制重点如上所述.

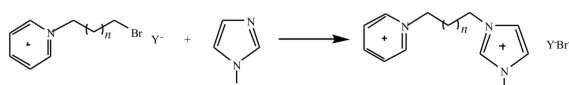
2) 非卤素离子的中间体合成

利用复分解反应,用含有期望阴离子的盐与上述含卤素离子的中间体反应,得到非卤素离子的中间体.例如,中间体 $[PyC_n-Br][Y]$ 的合成路线如下^[13,21]:



3) 不同阴离子的非对称双阳离子型离子液体的合成

用上述反应得到的非卤素离子的中间体与另外一种阳离子母体进行反应制备目标离子液体.目标离子液体 $[PyC_nMim][BrY]$ 的合成路线如下^[13,21]:



2 双阳离子型离子液体的物化性能

双阳离子型离子液体在密度 ρ ,熔点 T_m /玻璃化

温度 T_g ,热分解温度 T_d ,表面张力 γ 和切变黏度 H 等都有不同于传统的单阳离子型离子液体的物化性能^[15,23-25],部分离子液体的物化性能数据见表1.

2.1 密度

由表1可见,离子液体的密度都较大,是水密度的1.0~1.6倍.双阳离子型离子液体比与其阴离子相同、且具有相对应的碳链长度的单阳离子型离子液体(例如, C_6 对应的是双阳离子型离子液体, C_3 对应的是单阳离子型离子液体,以两者对比)的密度都要偏大.双阳离子型离子液体的密度主要由阴离子决定,在相同阳离子时,密度的大小受阴离子的影响如下: $Br^- > BF_4^- > TfO^- > PF_6^- > NTF_2^-$.然而阳离子对离子液体的密度也有一定影响,随着2个阳离子连接基碳链长度的增加,双阳离子型离子液体的密度呈逐渐减小的趋势.

从表1中还可以看出,对称双阳离子型离子液体的密度一般大于同类的非对称双阳离子型离子液体.如 $[C_5(Mim)_2][NTf_2]_2$ 的密度为 $1.57 g \cdot cm^{-3}$,而 $[N_{111}C_5Mim][NTf_2]_2$ 的密度为 $1.54 g \cdot cm^{-3}$,这是由于前者的对称结构更有益于分子的紧密堆积所致.

2.2 熔点

离子液体熔点一般是由阴离子和阳离子之间的晶格能所决定,微观上有3方面:1)分子间作用力,分子间作用力越大,熔点越高;2)化合物分子

表1 部分离子液体的物性数据

离子液体	$\rho/(g \cdot cm^{-3})$	T_g/K	T_m/K	T_d/K	$\gamma/(mN \cdot m^{-1})$	$H/(cP)$
$[C_4(Mim)_2][NTf_2]_2$	—	—	332.50	706.40	—	—
$[C_5(Mim)_2][NTf_2]_2$	1.57	—	212.15	638.35	25.1	—
$[C_6(Mim)_2][NTf_2]_2$	1.55	209.9	—	700.10	41.1	738.9
$[C_8(Mim)_2][NTf_2]_2$	1.50	212.0	—	694.30	40.3	662.9
$[C_{10}(Mim)_2][NTf_2]_2$	1.46	215.8	—	689.40	39.4	720.6
$[C_3Mim][NTf_2]_2$	1.48	185.8	—	672.00	35.9	42.8
$[C_4Mim][NTf_2]_2$	1.44	188.1	269.20	676.20	34.9	49.4
$[C_5Mim][NTf_2]_2$	1.40	189.6	267.10	670.40	34.0	59.1
$[N_{111}C_5Mim][NTf_2]_2$	1.54	—	221.65	574.65	—	35.7
$[N_{111}C_5(2-MMim)][NTf_2]_2$	1.53	—	315.15	571.05	—	—
$[N_{111}C_5Mim][NTf_2]_2$	1.54	—	218.95	406.05	—	39.8
$[N_{111}C_5Pim][NTf_2]_2$	1.47	—	220.15	662.15	—	52.7
$[N_{111}C_5N_{111}][NTf_2]_2$	1.33	—	360.15	636.85	—	—
$[N_{111}C_5P_{333}][NTf_2]_2$	1.02	—	306.15	450.15	37.3	—
$[N_{111}C_5Mim][Br]_2$	1.63	—	326.15	363.65	—	—
$[N_{111}C_5Mim][PF_6]_2$	1.37	—	388.15	585.55	—	—
$[(N_{111})C_5(Mim)][BF_4]_2$	1.57	—	359.15	600.05	—	—
$[(N_{111})C_5(Mim)][TfO]_2$	1.50	—	—	589.05	—	—

结构的对称性,分子对称性越好,熔点也就越高;3)构象的自由度,分子的构象越稳定,熔点越高.根据其微观机理及以上对离子液体熔点的分析,可以推测出双阳离子型离子液体熔点有以下影响因素:1)阳离子连接基的碳链长度.随着碳链长度的增加,熔点逐渐升高,当碳链超出一定的长度时,它们的熔点又开始下降,呈倒“钟型”.2)阳离子的类型.阴离子相同时,阳离子对熔点的影响为三甲胺>三丁基膦>2,3-二甲基咪唑>吡啶>3-甲基咪唑.3)阳离子上取代基的位置.[$N_{111}C_5Mim$][NTf_2]₂的熔点为221.65 K,然而当其咪唑环的2位上有一个甲基取代基时,其熔点变为315.15 K,可见取代基的位置对离子液体的熔点影响很大.4)阴离子的类型.从表1可以看出,阴离子的影响大小按以下排列, $TfO^- > Br^- > PF_6^- > BF_4^- > NTf_2^-$.双阳离子型离子液体的玻璃化温度和熔点都较单阳离子型离子液体高,即双阳离子型离子液体在低温范围的熔程较窄,这也是限制其应用的一个主要因素.

2.3 热稳定性

当阴离子为无机阴离子时,阴离子自身的热稳定性较好.因此,双阳离子型离子液体的热分解温度主要由阳离子决定.从表1中 T_d 可知,双阳离子型离子液体的热分解温度能达到500 K到800 K,较其相对应的单阳离子型离子液体高出20 K以上.J. L. Anderson等^[6]研究了39种双阳离子型离子液体的结构和热稳定性的关系,其中传统单阳离子型离子液体[C_4Mim][NTf_2]₂的热稳定温度为458.15 K,而用相同的阳离子合成的双阳离子型离子液体的热稳定温度达到了673.15 K.也就是说,在高温范围内,双阳离子型离子液体具有更宽的液程,这是其在高温领域应用的一个突出优势.T. Payagala等^[26]根据双阳离子型离子液体稳定性高的特性,将双阳离子型离子液体用作高选择性、高热稳定性的色谱固定相,达到了良好的分离选择效果.

2.4 表面张力和黏度

表1所示为298.15 K下离子液体的表面张力和切变黏度.从表中可以看出,当阴离子相同时,无论是单阳离子型离子液体或者双阳离子型离子液体的表面张力都随着烷基链的增长而下降.刘青山等^[27]测定了单阳离子型离子液体[C_nPy][NTf_2]在温度298.15 K的表面张力值,其烷基链碳数 $n=2, 4$ 和5时,表面张力的值依次减小.H. Shirota等^[23]报道了双阳离子型离子液体的表面张力和离子液

体烷基链的关系,其表面张力也是随着烷基链的增长而下降.H. Jin等^[28]报道了熔盐(包括离子液体)的摩尔体积和表面张力的经验关系式.

在黏度方面,当阴离子相同,具有相对应的碳链长度的双阳离子型离子液体的黏度是单阳离子型离子液体的13~80倍.咪唑基团之间具有强烈的离子间相互作用,致使其黏度增大.双阳离子型离子液体的黏度随连接基碳链长度的增长呈线性增长,这和之前报道的单阳离子型离子液体的变化规律相符^[29-31].一般升高温度可以降低双阳离子型离子液体的黏度.双阳离子型离子液体的黏度较大也是其用作气-液色谱固定相的一个优势,较大的黏度使其更容易在担体上附着^[32-33].

3 结语

双阳离子型离子液体由于结构的可设计性,可以通过改变阳离子母体、阴离子种类和连接基来设计合成出所需要物化性能的离子液体,为离子液体的实际应用提供了可能性.同时,双阳离子型离子液体具有良好的热稳定性,有利于离子液体作为高温合成反应介质、萃取介质、分离介质等^[34-36],比传统离子液体具有明显的优越性.目前,人们对双阳离子型离子液体的认识还十分有限,对双阳离子型离子液体的研究主要集中在各种新型离子液体合成和物化性能研究,缺乏体系的热力学性质及量化计算和分子模拟的研究.确定双阳离子型离子液体结构与性能间的构效关系,建立相应模型,可以更加有效地指导特定性能离子液体的设计合成和应用并为非对称双阳离子型离子液体的开发、应用和绿色化工过程奠定实验和理论基础.

参考文献:

- [1] Rogers R D, Seddon K R. Ionic liquids-solvents of the future[J]. Science, 2003, 302(5646): 792.
- [2] Rogers R D, Materials science; Reflections on ionic liquids[J]. Nature, 2007, 447(7147): 917.
- [3] Armstrong D, Huang J. High stability polyionic liquid salts [P]. US:2008095069, 2008-08-07.
- [4] 何鸣元,戴立益.离子液体与绿色化学[J].化学教学, 2002(6): 1.
- [5] Han X, Armstrong D W. Using geminal dicationic ionic liquids as solvents for high-temperature organic reactions [J]. Organic Lett, 2005, 7(19): 4205.
- [6] Anderson J L, Ding R, Ellern A, et al. Structure and prop-

- erties of high stability geminal dicationic ionic liquids [J]. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(2):593.
- [7] 孙南. 离子液体及其功能化设计[J]. *山东化工*, 2008, 37(2):26.
- [8] 赵三虎, 康丽娜, 岳长亮, 等. 一种含羟基的双核离子液体的合成[J]. *化学试剂*, 2010, 32(9):851.
- [9] Renee J, Soukup-Hein Jeffrey W. Evaluating the use of tricationic reagents for the detection of doubly charged anions in the positive mode by ESI-MS[J]. *Anal Chem*, 2008, 80(7):2612.
- [10] Pitawala J, Matic A, Martinelli A, et al. Thermal properties and ionic conductivity of imidazolium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide dicationic ionic liquids [J]. *J Phys Chem B*, 2009, 113(31):10607.
- [11] Li X, Bruce D W, Jean'ne M S. Dicationic imidazolium-based ionic liquids and ionic liquid crystals with variously positioned fluoro substituents[J]. *J Mater Chem*, 2009, 19(43):8232.
- [12] Wang J, Wu S D, Yang X Z. Solubility of 1,1'-(butane-1,4-diyl)-bis(3-methylpyridinium) dihexafluorophosphate in different solvents from (288.15 ~ 333.15) K [J]. *J Chem Eng Data*, 2010, 55(9):3942.
- [13] Chang J C, Ho W Y, Sun I W, et al. Synthesis and characterization of dicationic ionic liquids that contain both hydrophilic and hydrophobic anions [J]. *Tetrahedron Lett*, 2010, 66(32):6150.
- [14] Ganesan K, Alias Y. Synthesis and characterization of novel dimeric ionic liquids by conventional approaches[J]. *Int J Mol Sci*, 2008, 9(7):1207.
- [15] Kärnä M, Lahtinen A M. Physicochemical properties of new dicationic ether-functionalized low melting point ammonium salts[J]. *Aust J Chem*, 2010, 63(7):1122.
- [16] Liu Q, Rantwijk F Van, Sheldon R A. Synthesis and application of dicationic ionic liquids[J]. *J Chem Technol Biotechnol*, 2006, 81(3):401.
- [17] McEwen A B. Cyclic delocalized cations connected by spacer groups [P]. US:6531241, 2003-04-11.
- [18] 王军, 张真真, 杨许召, 等. 双阳离子型离子液体的合成与性能[J]. *化学试剂*, 2009, 31(9):719.
- [19] 梁金花, 徐玥, 任晓乾, 等. Brønsted 酸性功能化双核离子液体制备及催化合成醋酸丁酯研究[J]. *高校化学工程学报*, 2011, 25(3):519.
- [20] Zhang Z X, Zhou H Y, Li Y, et al. Asymmetrical dicationic ionic liquids based on both imidazolium and aliphatic ammonium as potential electrolyte additives applied to lithium secondary batteries [J]. *Electrochim Acta*, 2008, 53(14):4833.
- [21] Chang J C, Ho W Y, Sun I W, et al. Synthesis and properties of new tetrachlorocobaltate (II) and tetrachloromanganate (II) anion salts with dicationic counterions [J]. *Polyhedron*, 2011, 30(3):497.
- [22] Yu G Q, Yan S Q, Zhou F, et al. Synthesis of dicationic symmetrical and asymmetrical ionic liquids and their tribological properties as ultrathin films [J]. *Tribology Lett*, 2007, 25(3):197.
- [23] Shirota H, Mandai T, Fukazawa H, et al. Comparison between dicationic and monocationic ionic liquids; Liquid density, thermal properties, surface tension, and shear viscosity [J]. *J Chem Eng Data*, 2011, 56(5):2453.
- [24] Tariq M, Forte P A S, Gomes M F C. Densities and refractive indices of imidazolium-and phosphonium-based ionic liquids: Effect of temperature, alkyl chain length, and anion [J]. *J Chem Thermodynamic*, 2009, 41(6):790.
- [25] Payagala T, Huang J M, Breitbach Z S, et al. Unsymmetrical dicationic ionic liquids; Manipulation of physicochemical properties using specific structural architectures [J]. *Chem Mater*, 2007, 19(24):5848.
- [26] Payagala T, Zhang Y, Wanigasekara E, et al. Trigonal tricationic ionic liquids; a generation of gas chromatographic stationary phases [J]. *Anal Chem*, 2008, 81(1):160.
- [27] 刘青山, 颜佩芳, 杨森, 等. 离子液体 [C_nPy] [NTf₂] (n = 2, 4, 5) 的动力黏度和电导率 [J]. *物理化学学报*, 2011, 27(12):2764.
- [28] Jin H, O' Hare B, Dong J, et al. Physical properties of ionic liquids consisting of the 1-butyl-3-methylimidazolium cation with various anions and the bis (trifluoromethylsulfonyl) imide anion with various cations [J]. *J Phys Chem B*, 2008, 112:81.
- [29] Liu Q S, Yang M, Yan P F, et al. Density and surface tension of ionic liquids [C_npy] [NTf₂] (n = 2, 4, 5) [J]. *J Chem Eng Data*, 2010, 55:4928.
- [30] Tokuda H, Tsuzuki S, Susan M A B H, et al. A molecular dynamics investigation of the structural and dynamic properties of the ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethane sulfonyl) imide [J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110:19593.
- [31] 肖峰, 王冠楠, 吴有庭, 等. 低熔点低黏度的季铵盐类离子液体的合成与表征 [J]. *南京大学学报: 自然科学版*, 2010, 46(2):184.
- [32] Zhi H Z, Lü C X, Zhang Q, et al. A new PEG-1000-based dicationic ionic liquid exhibiting temperature-dependent phase behavior with toluene and its application in one-pot synthesis of benzopyrans [J]. *Chem Commun*, 2009, 8(20):2878.

肌肤保湿霜配方设计

刘迪¹, 尹志刚² 谢付凤¹, 李刚森², 张毅¹, 张应军²,
黄劲松¹, 张春霞², 李涛¹, 程双印¹, 张太军¹

(1. 广东名臣有限公司, 广东 汕头 515834;
2. 郑州轻工业学院 材料与化工学院, 河南 郑州 450001)

摘要:模仿肌肤自身的天然保湿系统,依据天然保湿因子、水和脂质进行润肤成分设计,研制了一款肌肤保湿霜.通过使用保湿霜8 h内肌肤水合度来测试其保湿效果,结果表明,产品具有较好的持续保湿能力,试用者整体满意率达90%以上.

关键词:保湿霜;肌肤水合度;功效评价

中图分类号:TQ658.2;TS974.13 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2013.04.003

Formulation design of skin moisturizing cream

LIU Di¹, YIN Zhi-gang², XIE Fu-feng¹, LI Gang-sen², ZHANG Yi¹, ZHANG Ying-jun²,
HUANG Jin-song¹, ZHANG Chun-xia², LI Tao¹, CHENG Shuang-yin¹, ZHANG Tai-jun¹

(1. Guangdongmingchen Co., Ltd., Shantou 515834, China;
2. College of Materials and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: According to natural moisturizing factor, water and lipid viz., a skin moisturizing cream was developed by imitating the skin's natural moisturizing system itself. And the obtained skin moisturizing cream was used to test its moisturizing effect by measuring skin hydration degree when rubbed on skin for 8 h. The results showed that the obtained product had good sustained moisturizing ability, and its overall satisfaction rate was above 90%.

Key words: moisturizing cream; skin hydration degree; efficacy evaluation

0 引言

众所周知,健康肌肤光亮、滋润、富有弹性,这与其保湿系统有着密切关系,而大部分干燥肌肤是角质层屏障功能紊乱所致.研究发现,当肌肤角质层含水量<10%时,角质层就会变脆,从而容易开裂,导致皮肤屏障功能破坏,容易出现过敏等变态反应^[1],最终诱发疾病.当肌肤长时间处于干燥缺

水状态时,极易导致肌肤敏感、异位性皮炎、干燥性湿疹、鱼鳞病、玫瑰痤疮^[2-3]等一系列肌肤病的发生.最常见的肌肤干裂常常发生在寒冷干燥的北方,因为寒冷天气常常引起大气露点下降,此时,水分子极易从肌肤表面蒸发,为了与干燥的外部环境建立平衡,肌肤就开始“收紧”,甚至发生干裂,这就是为什么寒冷干燥的地方肌肤更容易开裂的原因.因此,皮肤角质层中水分含量是维持皮肤柔软和弹

收稿日期:2013-04-10

作者简介:刘迪(1979—),男,河南省鲁山县人,广东名臣有限公司工程师,主要研究方向为化妆品设计.

通信作者:尹志刚(1965—),男,河南省禹州市人,郑州轻工业学院教授,主要研究方向为功能中间体开发、化妆品配方设计与功效评价.

性的重要因素^[4]. 日常生活中,为了保护肌肤不发生干裂,常常在肌肤上涂擦具有保湿作用的油脂、多元醇或其他保湿类化合物(例如凡士林和甘油等)使肌肤保持正常的含水量,以抵抗由于内外因素变化所造成的肌肤干燥甚至干裂.

根据百度数据中心的分析数据来看,2011年,干燥在所有肌肤问题方面的搜索排行位列第二,关注度达到18.49%,肌肤暗沉排名第三,达到了17.22%,而肌肤暗沉的最主要原因也是由于肌肤干燥,因此,干燥造成的肌肤问题实际上已经上升为肌肤问题之首.由此可见,保湿对于维持肌肤美观、增强肌肤弹性、维持肌肤正常代谢、减少生成皱纹和色斑是何等重要.正如化妆品界所说的“水到自然白”,由消费者的关注程度可见,保湿仍然是消费者关注的重点,对于护肤产品开发人员来说,如何提高产品保湿能力,应成为所有开发工作的立足点和重心.然而在开发保湿产品时,仅仅在护肤品中添加多元醇或简单的油脂等很难达到修复受损肌肤或治疗某些肌肤疾病的目的,必须根据肌肤深层的结构精心设计保湿化妆品,从而有效保护肌肤抵抗外界干燥、寒冷造成的皴裂的物质,维持肌肤正常健康.真正设计开发一种肌肤保湿化妆品并非易事,笔者根据肌肤营养和保湿原理,精心设计一款保湿霜,对其保湿效果进行验证,以期为该款保湿化妆品上市提供实验基础.

1 实验

1.1 主要试剂与仪器

C_{12-20} 酸 PEG-8 酯(O/W 乳化剂),意大利 RE-SPLANTA 公司产;聚甲基丙烯酸甘油酯(保湿剂),苏州元素集公司产;麦芽寡糖基糖苷(保湿剂),日本味之素公司产;聚丙烯酸钠(增稠剂),意大利 3V 公司产;透明质酸,山东福瑞达生物科技有限公司产.

FLUKO FM200 均质机,上海弗鲁克流体机械制造有限公司产;SARTORIUS BSA2202S 天平,赛多利斯科学仪器(北京)有限公司产;IKA RW20 搅拌器,广州仪科实验室技术有限公司产;CM825 肌肤水分测试仪,德国 CK 公司产;DT321—S 温湿度记录仪,深圳华盛昌机械实业有限公司产.

1.2 保湿霜制备

众所周知,肌肤保湿就是要让肌肤尽可能以天然状态进行代谢,从而达到青春靓丽的目的,因此

应该模仿肌肤自身的天然保湿系统,即根据天然保湿因子,水和脂质进行润肤成分设计.一般来说要在保湿霜中添加一些能够从环境中吸收水分的吸湿成分,对肌肤的角质层进行补水,从而达到软化肌肤的效果.常采用含有羟基的化合物(如甘油、乙二醇、多聚甘油等)来达到这一目的,其中甘油对环境湿度要求 >60%,当环境湿度 <30%,在添加量较多时甘油反而会从真皮中吸水,引起肌肤老化、失去弹性甚至脱皮.为此,需要添加一些吸湿能力适中,具有一定封堵性的高分子类亲水成分(如透明质酸^[5]、高分子多糖类以及蛋白类等),这类原料的保湿能力受环境湿度影响较小,少量添加即可能达到较好效果.为使肌肤达到光亮和富于弹性,还需要在上述保湿成分基础上添加一些油脂质成分(如凡士林、矿油、二甲基硅氧烷、聚二甲基硅氧烷、可可脂、羊毛脂、十六-十八醇、山嵛醇、蜂蜡、硬脂酸酯、胆固醇、卵磷脂等),在肌肤表面形成一层薄膜,起到封闭作用,减少透皮失水值,也称经皮水分散失 TEWL(trans epidermal water loss)^[6].最后,还需要添加一些稳定保湿成分的乳化剂、增稠剂、防腐剂以及一些功能性原料.依据上述设计理念,设计如表 1 所示的保湿霜配方.

表 1 根据设计理念设计的保湿霜配方

组分		原料名称	添加量 /wt%	用途
相别	编号			
油相	1	矿油	6.00	润肤
	2	聚二甲基硅氧烷	5.00	润肤
	3	C_{12-20} 酸 PEG-8 酯	5.00	乳化
	4	牛油果树果脂	3.00	润肤
	5	异壬酸异壬酯	3.00	润肤
	6	矿脂(凡士林)	2.00	润肤
	7	十六-十八醇	1.20	润肤
	8	单甘酯	1.00	乳化
	9	羊毛脂	0.50	润肤
	10	卵磷脂	0.20	润肤
水相	11	甘油聚甲基丙烯酸酯	8.00	保湿
	12	丁二醇	6.00	保湿
	13	麦芽寡糖基糖苷	5.00	保湿
	14	甘油	4.00	保湿
	15	聚丙烯酸钠	0.30	增稠
	16	透明质酸	0.05	保湿
添加相	17	香精	适量	
	18	防腐剂	适量	
		水	至 100.00	溶剂

按照表1配方,将透明质酸和聚丙烯酸钠分散到丁二醇中,然后与水相中的其他原料一起加入到水中,加热至80~85℃,搅拌混合均匀,备用;同时按照表1配方将油相原料加热至80~85℃,混合均匀后,加入到前述水相混合物中,3 000 r·min⁻¹下搅拌2 min,然后降温至45℃,加入适量香精与防腐剂,继续搅拌30 min即得到保湿霜。

1.3 保湿霜保湿测试

称取保湿霜样品0.10 g,以0.04 g·cm⁻²涂敷密度将其均匀涂敷在前臂区侧;分别在0 h,0.25 h,0.5 h,0.75 h,1.00 h,1.25 h,1.50 h,1.75 h,2 h,3 h,4 h,5 h,6 h,7 h,8 h时测量角质层水分含量(以肌肤水合度表示,测定5次,取其平均值作为测试结果)。测试对象为公司22—27岁职员和在校大学生(总人数40人,其中女性28人,男性12人),要求被测试者无肌肤疾病和肌肤过敏史。选取测试对象前臂屈侧区3~5 cm²为测试区,测试条件为温度(22±2)℃、相对湿度RH=(50±5)%。为了消除个体差异,试验前首先对测试者肌肤水合度(空白)值进行测试,然后根据测试结果将40名受试人群分为3组:特干肌肤9人、干性肌肤19人和正常肌肤12人,受试者皮肤分类见表2。根据表2,试验前将3组受试者分别在上述环境中露出受检部位,安静15 min。通过一次性涂敷试验,取每组测试结果的平均值来解析所设计保湿霜的保湿效果。

表2 受试者皮肤分类

肌肤类型	女性	男性	肌肤水合度(空白组)
特干皮肤	7	2	≤20
干燥皮肤	13	6	20~40
正常皮肤	8	4	≥40

2 结果与讨论

2.1 保湿效果评价结果 由于保湿效果已经是护肤化妆品的一项基本而且重要的功能指标,因此国内外针对化妆品保湿功效开展了诸多研究^[7-8],研究手段包括微波、热力学、机械、光谱学和扫描电镜等。但是令人遗憾的是,迄今为止,还没有一个统一标准来评价护肤品的保湿功效。目前,化妆品界比较接受的护肤品保湿功效评价办法是测试肌肤水合度^[9-10],其主要原理是通过测试肌肤电容来反映肌肤含水量,即使用肌肤水分仪对使用护肤化妆品前后皮肤角质层的水合度和透皮失水值进行测试。肌肤的TEWL值是评价角质层阻碍失水的重要标准,该值越低,说明肌肤阻碍失水功能越好,反之肌

肤阻碍失水功能则越差。一般来说,常用肌肤角质层水合度变化率来表示肌肤阻碍透皮失水功能。

肌肤水合度变化率 =

$$\frac{\text{肌肤水合度(测试值)} - \text{肌肤水合度(空白值)}}{\text{肌肤水合度(空白值)}} \times 100\%$$

为准确评价笔者所设计保湿霜的保湿效果,通过检测使用保湿霜8 h内肌肤水合度的变化来评价保湿性能,涂敷保湿霜前后,被测部位角质层的肌肤水合度变化率的测试结果如图1所示。由图可见,不同测试者在8 h内其肌肤水合度都有不同程度的提高,尤其是涂敷后0~2 h内,保湿效果明显;随着时间的延长,保湿效果渐趋平稳,但均高于使用前肌肤本身保湿效果。相比之下,该保湿霜对正常皮肤与干性皮肤保湿效果更为稳定,在涂敷后8 h仍然具有明显的保湿效果,而对特干性皮肤,涂敷6 h之后保湿效果明显下降,但仍然起到一定的保湿作用。由此可见,该保湿霜达到预先设计效果,几乎适合于所有肌肤类型的消费者,尤其是一般性干燥肌肤与正常肌肤。

2.2 保湿效果稳定性评价 为了考查保湿霜本身及其保湿效果的稳定性,将保湿霜分别在(45±3)℃,(25±3)℃,(-15±3)℃以及(45±3)℃~(-15±3)℃交替变化温度(每4 h变化一次)下放置72 h,然后于(25±3)℃放置60 d(分别标记为“C—1”、“C—2”、“C—3”与“C—4”),膏体自身的稳定性均未发现异常,说明所设计的保湿霜十分稳定。将按照上述4种方式处理过的保湿霜,分别对5名干性肌肤与正常肌肤的女性受试者进行保湿效果评价,结果分别见图2、图3。由图可见,对保湿霜的极端处理几乎不影响其保湿效果,说明其在膏体与保湿效果稳定性方面均不存在问题,实用价值较高。

2.3 综合评价

由于化妆品的使用效果是以消费者的直接感官评价为主,仪器测得的数据只能证明配方的设计思路以及设计方向是否正确,所以,在仪器测试的基础上还进行了消费者的实际使用调研,调研人群为10名年龄20—25岁在校女大学生、10名25—35岁女职员和10名年龄36—45岁中年妇女。调研人群的综合评价结果见表3。样品基本能让消费者满意,整体感觉满意率达90%以上,满足市场需求。

3 结语

本文模仿肌肤自身的天然保湿系统设计出一

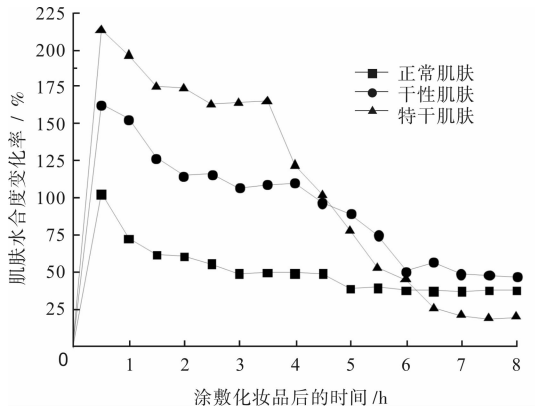


图1 肌肤水合度变化率与保湿霜涂敷后时间的关系

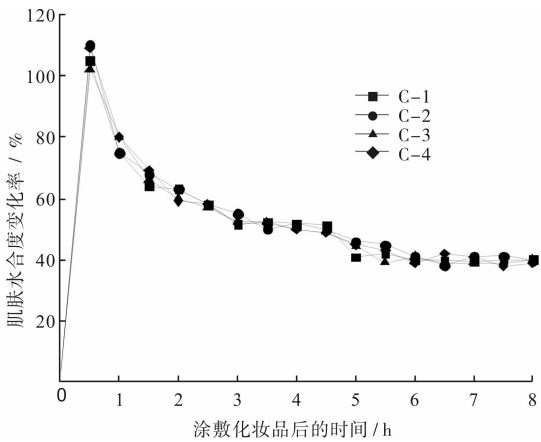


图2 极端处理后的保湿霜对正常肌肤保湿效果

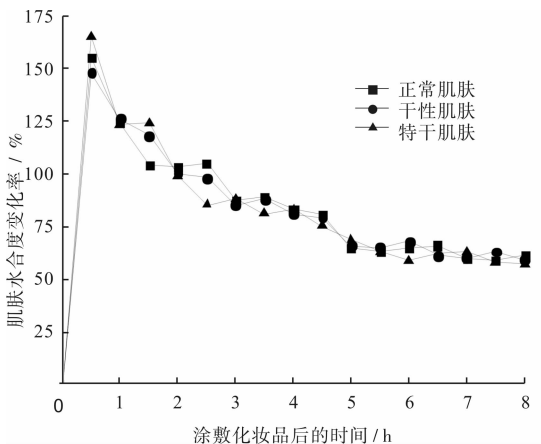


图3 极端处理后的保湿霜对干燥肌肤保湿效果

表3 根据设计理念设计的保湿霜的综合评价结果

评价结果	膏体外观	铺展情况	清爽感	膏体油度	用后滋润感	整体评价
极好	21	13	20	12	12	15
好	6	15	7	15	17	13
一般	3	2	2	2	1	2
差	0	0	1	1	0	0

款肌肤保湿霜. 保湿效果评价结果显示, 通过不同保湿剂和油脂的搭配协同, 可以使保湿霜的保湿效果显著提高, 并且在较长的时间内具有持续保湿能力, 产品试用整体满意率达 90% 以上.

参考文献:

[1] Elias P M, Hatano Y, Williams M L. Basis for the barrier abnormality in atopic dermatitis: Outside-inside-outside pathogenic mechanisms [J]. J Allergy Clin Immunol, 2008, 121(6): 133.

[2] 何黎, 刘流. 皮肤的保健与美容[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2007: 178 - 199.

[3] Hudson T J. Skin barrier function and dieresis risk [J]. Nat Genet, 2006, 38(4): 399.

[4] 刘玮, 张怀亮. 肌肤科学与化妆品功效评价[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 282 - 290.

[5] 杨素珍. 透明质酸在美容化妆品方面的应用[J]. 食品与药品, 2010, 12(7): 275.

[6] 朱荣光, 陈龙健, 练国平, 等. 经皮水分散失与角质层水分分布的数值模拟[J]. 现代生物医学进展, 2009, 9(12): 2260.

[7] 王昌涛, 王双, 潘妍, 等. 化妆品保湿功效评价研究[J]. 日用化学品科学, 2010, 33(10): 32.

[8] Bazin R, Fanchon C. Equivalence of face and volar forearm for the testing of moisturizing and firming effect of cosmetics in hydration and biomechanical studies [J]. Int J Cosme Sci, 2006, 28: 453.

[9] 赵华. 保湿化妆品功效评价[J]. 中国化妆品, 2006(11): 87.

[10] 温竹, 黄正梅, 高艳玲. 化妆品保湿功效评价[J]. 日用化妆品科学, 2009, 32(12): 26.

响应面法优化烟叶中蔗糖酯的 超声波萃取工艺

陈风华¹, 李山², 贾春晓¹, 王瑞玲¹, 王莹莹¹, 毛多斌²

(1. 郑州轻工业学院 材料与化学工程学院, 河南 郑州 450001;

2. 郑州轻工业学院 烟草科学与工程学院, 河南 郑州 450001)

摘要:对烟叶中蔗糖酯(SE)的超声波萃取工艺进行了研究.以气相色谱-质谱(GC-MS)法作为分析手段,采用响应面法考察了萃取溶剂、温度、时间和料液比等因素对萃取SE的影响.结果表明,烟叶中SE的最佳萃取条件为:以乙腈为萃取溶剂,料液比为1:29,萃取温度为43℃,时间16 min.在此条件下,烟叶中SE总萃取量的验证值为5.039,理论预测值为5.067;SE的平均回收率为99.87%,与单因素最佳条件下的平均回收率(92.13%)相比提高了7.74%.对10种烟叶样品测定的结果表明,烟叶中SE的种类和含量因产地、品种、等级的不同而有所不同.

关键词:烟叶;蔗糖酯;超声波萃取法;气相色谱-质谱联用;响应面法

中图分类号:TS424;TQ651.2 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2013.04.004

Optimization on ultrasonic-assisted extraction technology of sucrose esters from tobacco by response surface methodology

CHEN Feng-hua¹, LI Shan², JIA Chun-xiao¹, WANG Rui-ling¹, WANG Ying-ying², MAO Duo-bin²

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

2. College of Tobacco Science and Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The ultrasonic-assisted extraction technology of sucrose esters (SE) from tobacco was studied. The qualitative and quantitative analysis was performed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) method, and the effect of various factors including extraction solvent, temperature, time and solid liquid ratio on the total extract yield of SE was investigated by response surface methodology (RSM). The results showed that the optimal extraction conditions were as follows: the extraction solvent acetonitrile, the solid liquid ratio 1:29, the temperature 43℃ and the extraction time 16 min. Under the optimized conditions, the total extract yield of SE was 5.039 (actual) or 5.067 (theoretical), the average recovery was 99.87%, 7.74% more than that obtained under the optimized conditions of single factor tests. The determination results of 10 kinds of tobacco leaf showed that the kinds and content of SE in tobacco leaves were different with different origin, variety and level.

Key words: tobacco; sucrose ester; ultrasonic extraction; GC-MS; response surface methodology

收稿日期:2013-06-01

基金项目:中国烟草总公司卷烟增香保润重大科技专项(110201101025(BR-07))

作者简介:陈风华(1982—),女,河南省漯河市人,郑州轻工业学院讲师,博士,主要研究方向为应用化学.

通信作者:贾春晓(1965—),女,河南省社旗县人,郑州轻工业学院教授,主要研究方向为天然产物提取、应用化学.

0 引言

蔗糖酯 SE(sucrose esters)是烟叶中一种重要的潜香物质或香味前体物质,其中含量较高的是蔗糖四酯 STE(sucrose tetra-ester)^[1]. 常温条件下 SE 没有气味,但在卷烟高温燃吸时发生裂解,可以释放出异丁酸、异戊酸、3-甲基丁(或戊)酸等成分,而这些有机酸对烟叶的香味有重要影响,可赋予卷烟烟气特有的香气特征^[2-4],当卷烟中加入适量的 SE 时,可明显提高其香气质量^[5]. 此外,许多研究表明,某些 SE 还参与植物病虫害防治和植物生长调节等,发挥着重要的生物学作用^[6-8]. 因此,对烟叶中 SE 的种类及含量进行研究具有重要意义.

目前,烟叶中 SE 的常用萃取方法是溶剂(或超声波辅助溶剂)萃取法^[1,9-11]和超临界 CO₂ 流体萃取法^[12-13]. 与有机溶剂相比,超临界 CO₂ 流体萃取法对 SE 的萃取率及选择性均较高,但成本也相对较高,且国产超临界 CO₂ 萃取设备尚达不到文献[12]中的最高压力. 因此,如何优化溶剂萃取条件、提高其萃取效率,仍是分离纯化烟叶中 SE 的关键. 超声波辅助溶剂萃取法具有快速、价廉、安全、高效等特点,已在烟草化学成分分离中得到广泛应用^[13]. 而响应面法用于烟叶中 SE 的萃取条件研究目前尚未见文献报道.

本文拟采用超声波萃取法萃取烟叶中的 SE,并对萃取工艺进行研究. 以 SE 的萃取量为指标,考察萃取过程中萃取溶剂、温度、时间和料液比等因素对萃取 SE 的影响.

1 实验

1.1 材料和仪器

1.1.1 材料与试剂 棕榈酸甲酯(纯度为 99%)、N,O-双-三甲基三氟乙酰胺(BSTFA)-三甲基氯硅烷(TMCS)(99:1,V/V),美国 Acros Organics 公司产;蔗糖八乙酸酯(纯度 >98%),美国 Aldrich 公司产;二甲基甲酰胺 DMF、乙腈(色谱纯),天津四友精细化工有限公司产;二氯甲烷、三氯甲烷、乙酸乙酯、甲醇、正己烷、无水硫酸钠和氯化钾均为分析纯试剂. 实验用香料烟及烤烟样品均由上海烟草(集团)公司技术中心北京工作站提供,45℃烘干 2 h 后粉碎,过 40 目筛.

1.1.2 仪器 GC 6890—MS 5973 N 型气相色谱—质谱联用仪,美国 Agilent 公司产,配 G1701DA MSD 化学工作站, NIST 02 谱库和自动进样器; RE—52

旋转蒸发仪,上海亚荣生化仪器厂产; AB265—S 型电子天平(感量 0.000 01 g),瑞士 Mettler 公司产; SB—3200DT 型超声萃取装置,宁波新芝生物技术有限公司产.

1.2 实验方法

1.2.1 SE 的萃取及衍生 称取 2 g 粉碎后的烟末,放入 150 mL 锥形瓶中并加入 58 mL 乙腈,超声萃取 16 min(温度 43℃),然后过滤,并用乙腈洗涤滤渣 3 次,每次 20 mL,合并萃取液和洗涤液;在 40℃下用旋转蒸发仪蒸发至干,然后加入 60 mL 甲醇—水(V:V = 80:20)溶解,用正己烷洗涤 3 次,每次 20 mL,然后再用 70 mL 的 CHCl₃:H₂O:饱和 KCl = 4:2:1 溶液萃取,收集三氯甲烷相. 将三氯甲烷相用水洗涤 3 次,每次 10 mL,然后加入 15 g 无水硫酸钠,干燥过夜,滤出干燥剂后滤液蒸发至干,用三氯甲烷定容至 5 mL. 从中取出 1.0 mL 于衍生瓶中进行衍生化反应. 衍生化的反应条件如下^[10]:在 1.0 mL 萃取液中加入浓度为 123.6 μg/mL 的棕榈酸甲酯(内标)溶液 0.3 mL 和 BSTFA-TMCS:DMF(1:1,V/V)溶液 0.2 mL,密封,在 75℃的水浴中保温 1 h 即可用于 GC-MS 分析.

1.2.2 GC-MS 分析条件 色谱条件:HP-5MS 毛细管色谱柱(30 m × 250 μm × 0.25 μm);升温程序为:初温 120℃,保持 3 min,以 15℃/min 升至 280℃,再以 2℃/min 升至 300℃,保持 5 min 后结束. 进样口温度为 280℃;载气为高纯氦气(99.999%);流速为 1.0 mL/min;进样量为 0.5 μL,不分流进样.

质谱条件:采用电子轰击源,电子能量为 70 eV;四极杆温度为 150℃;传输线温度为 280℃,电子倍增器电压为 1.22 kV;采用全扫描工作方式,扫描范围为 30 ~ 500 u.

2 结果与讨论

2.1 SE 的定性分析

混合香料烟样品按 1.2.1 节实验方法处理,得到 SE 的硅醚衍生产物,再按 1.2.2 节中的 GC-MS 分析条件对 SE 进行定性分析. 由于质谱数据库中没有相应的 SE 衍生物的标准质谱图,因此,通过人工解析质谱图并对照文献[1]和[10]中报道的数据进行定性分析,确认了 5 组蔗糖四酯,分别用 SE I—SE V 表示,分子量依次为 622,636,650,664 和 678.

该类蔗糖四酯的结构特点是蔗糖的葡萄糖结构单元上有 4 个酰基化基团取代,其中 6 位碳原子

的羟基是乙酯化的,而果糖结构单元上的羟基都是游离的. SE I—SE V 中 3,4,5 位碳原子上的酰基 (R_1, R_2 和 R_3) 总碳数依次相差 1, 其结构通式如图 1 所示.

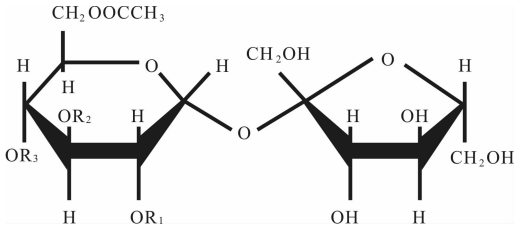


图 1 蔗糖四酯的结构通式

2.2 萃取条件的单因素实验

SE 的萃取量与其峰面积成正比, 所以用 SE 的峰面积与内标(棕榈酸甲酯)峰面积的比值即相对峰面积代表其萃取量, 以烟叶中 5 组 SE 的总萃取量为指标分别考察萃取溶剂、料液比(烟叶样品质量与萃取溶剂体积之比, $g \cdot mL^{-1}$)、萃取温度和时间的的影响.

由于 SE 的极性较大, 故分别用二氯甲烷、三氯甲烷、甲醇、乙腈和乙酸乙酯为萃取溶剂, 固定料液比为 1:30, 常温下超声萃取 20 min. 结果表明, 乙腈对 SE 的萃取量最大. 考查料液比时, 用乙腈作溶剂, 料液比分别为 1:10, 1:20, 1:30, 1:50, 1:70 和 1:90, 常温下超声萃取 20 min, 结果表明, 料液比为 1:30 时萃取量最大. 然后固定料液比为 1:30, 改变温度(20 °C, 30 °C, 40 °C, 50 °C 和 60 °C)在萃取时间为 10 min, 15 min, 20 min, 25 min 和 30 min 时分别进行萃取(即每个温度点按不同萃取时间进行 5 次实验). 结果表明, 恒温 40 °C, 萃取时间为 15 min 时萃取量最大. 因此, 单因素实验确定的最佳萃取条件为: 乙腈为溶剂, 料液比为 1:30, 萃取时间为 15 min, 温度为 40 °C. 同时, 单因素实验结果还表明萃取溶剂、时间、温度和料液比是影响 SE 萃取量的主要因素.

2.3 响应面法优化超声波萃取工艺

根据单因素实验结果, 以烟叶中 5 组 SE 的总萃取量为响应值(R), 以萃取温度(X_1)、萃取时间(X_2)和料液比(X_3)为自变量设计响应面分析试验. 按方程 $x_i = (X_i - X_0) / \Delta x$ 对自变量进行编码, 其中 x_i 为自变量的编码值, X_i 为自变量的真实值, X_0 为实验中心点处自变量的真实值, Δx 为自变量的变化步长. 因素和水平的取值见表 1.

根据 Box-Behnken 的中心组合设计原理, 对 3

个主要影响因素进行 3 因素 3 水平共 17 个试验点的响应面分析试验, 方案及结果见表 2.

表 1 试验因素、水平及编码

因素	编码	水平		
		-1	0	1
温度 $X_1 / ^\circ C$	x_1	30	40	50
时间 X_2 / min	x_2	10	15	20
料液比 $X_3 / (g \cdot mL^{-1})$	x_3	20	30	40

注: $x_1 = (X_1 - 40) / 10$; $x_2 = (X_2 - 15) / 5$; $x_3 = (X_3 - 30) / 10$.

表 2 响应面法设计及试验结果

实验号	编码变量			响应值
	x_1	x_2	x_3	
1	-1	-1	0	4.35
2	-1	1	0	4.77
3	1	-1	0	4.79
4	1	1	0	4.82
5	0	-1	-1	4.59
6	0	-1	1	4.69
7	0	1	-1	4.89
8	0	1	1	4.55
9	-1	0	-1	4.49
10	1	0	-1	4.85
11	-1	0	1	4.64
12	1	0	1	4.59
13	0	0	0	5.00
14	0	0	0	4.98
15	0	0	0	5.02
16	0	0	0	5.18
17	0	0	0	5.03

采用 Design-Expert 软件, 对响应值(R)的试验数据(表 2)进行多元回归分析和最小二乘法拟合, 获得 R 对编码自变量的二次多项回归模型方程:

$$R = 5.04 + 0.1x_1 + 0.076x_2 - 0.044x_3 - 0.098x_1x_2 - 0.1x_1x_3 - 0.11x_2x_3 - 0.2x_1^2 - 0.16x_2^2 - 0.2x_3^2$$

对该模型进行回归方差分析和显著性检验, 结果如表 3 所示. 可见, 该模型 $F = 14.22, P < 0.01$, 表明模型极显著. 失拟项 $F = 0.88$, 相应的概率 $P > 0.1$, 失拟不显著, 说明回归方程无失拟因素存在, 回归方程与实测值能很好的拟合. 其中得到的复相关系数 $r^2 = 0.9481$, 说明该模型与实际试验拟合较好, 自变量与 R 之间线性关系显著; 调整决定系数 $r_{adj}^2 = 0.8815$, 说明 R 的变化有 88.15% 来源于所选变量(萃取温度、萃取时间和料液比). 因此, 该回归方程对试验拟合较好, 误差小, 可以较好地描述各因素与 R 之间的真实关系.

由回归方程做出 R 对各因素的响应面立体图与等高线图,结果如图 2 所示.从图 2 可直观地看出各因素对 R 的影响,图中曲线比较陡峭,则表明该因素对 R 的影响较大.响应面开口向下均为山丘形,随着每个因素的增大, R 增大,当 R 增大到极值后逐渐减小,说明该模型有稳定点,且稳定点是最大值.各因素之间都有一定的交互作用,其中萃取温度与时间的交互作用最为明显.同时温度(x_1)是影响 R 的最显著因素,表现为等高曲线陡峭,回归分析结果(表 3)也印证了图中的预测值.

回归方程的各项方差分析结果表明一次项和二次项都有显著性因素,因此各试验因子对 R 的影响不是简单的线性关系.所以,可以利用该回归方程确定最佳提取工艺条件.通过最优化分析,以 R 为评价指标,计算得出最佳萃取条件为萃取温度 $42.5\text{ }^\circ\text{C}$,萃取时间 16.2 min ,料液比 $1:28.5$.在此条件下, R 的理论值为 5.067 .考虑到实际操作的限制性,将该优化后的萃取条件修正为超声温度 $43\text{ }^\circ\text{C}$,超声时间 16 min ,料液比 $1:29$.

2.4 模型验证

为检验此方法的可靠性,采用上述修正后的最优条件进行萃取试验.取混合香料烟样品 2 g ,加入乙腈 58 mL ,在超声萃取装置中,设定温度为 $43\text{ }^\circ\text{C}$,萃取 16 min ,重复测定 6 次,计算总萃取量和相对标准偏差(RSD).由于没有商品化 SE 标准品,而蔗糖八乙酸酯与烟草中的 SE 性质相似,则以蔗糖八乙酸酯为标准品,在烟叶样品中加入一定量蔗糖八乙酸酯,使加入浓度约为 $12\text{ }\mu\text{g/mL}$,据加入量和回收量计算回收率^[10],并对 10 种烟叶样品中的 SE 含量进行测定.结果表明,在最佳萃取条件下,SE 总萃取量为 5.039 ,与理论预测值 5.067 接近,SE 的平均回收率为 99.87% ,与单因素最佳条件测得的平均回收率相比提高了 7.74% ; $RSD < 2.9\%$,与文献[10]方法相比, $RSD (< 4.58\% \text{ [10]})$ 有所降低,而回收率($86.21\% \text{ [10]}$)明显提高,表明 RSM 法优化得到的萃取条件参数准确可靠,具有实用价值.用内标标准曲线法测得的烟叶样品(第 1 种样品为香料烟样品,其余均为烤烟样品)中 SE 的含量结果见表 4.

表 3 模型回归方程方差分析结果

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	概率 P	显著性
模型	0.770	9	0.085	14.22	0.001 0	极显著
x_1	0.080	1	0.080	13.35	0.008 1	极显著
x_2	0.047	1	0.047	7.76	0.027 1	显著
x_3	0.015	1	0.015	2.55	0.154 0	不显著
x_1x_2	0.038	1	0.038	6.34	0.039 9	显著
x_1x_3	0.042	1	0.042	7.01	0.033 0	显著
x_2x_3	0.048	1	0.048	8.08	0.025 0	显著
x_1^2	0.170	1	0.17	27.68	0.001 2	极显著
x_2^2	0.110	1	0.11	18.21	0.003 7	极显著
x_3^2	0.170	1	0.17	28.38	0.001 1	极显著
残差	0.042	7	5.994E-003			不显著
失拟项	0.017	3	5.558E-003	0.88	0.523 0	
净误差	0.025	4	6.320E-003			
总离差	0.810	16				

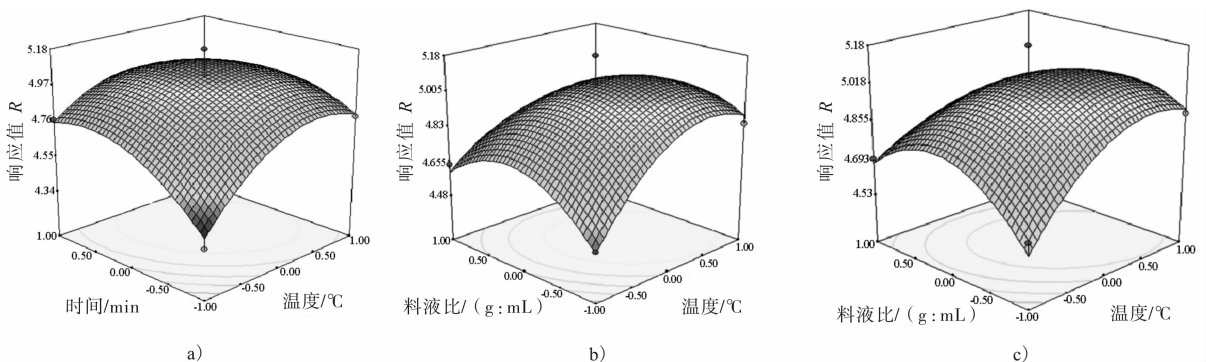


图 2 响应面立体图与等高线图

表4 2012年10种烟叶中SE的含量

样品	SE I	SE II	SE III	SE IV	SE V
混合香料烟	63.14	190.21	572.52	889.78	741.46
津巴布韦 L ₂₀ A	19.13	62.32	—	1.61	—
赞比亚 L ₁ LA	6.23	20.26	—	1.32	—
玉溪 1YC ₂ F	31.16	117.98	—	8.16	—
楚雄 KC ₂ F	40.02	141.88	—	9.66	—
大理南涧红大 HCOA ₂ /S	23.38	110.82	—	5.23	—
师宗 K326 CF—3	17.98	70.41	—	6.68	—
红河 CF—3	30.11	131.12	—	7.63	—
文山 C3F	36.23	151.11	—	8.45	—
湖南郴州 CF—3—2	28.03	118.98	—	6.86	—

注:“—”表示未检出。

3 结论

本文以气相色谱-质谱(GC-MS)法作为分析手段,采用响应面法考察了萃取溶剂、温度、时间和料液比等因素对萃取SE的影响,得出如下结论。

1)采用响应面分析法对烟叶中蔗糖酯的超声波萃取工艺进行了研究,得到的最佳萃取条件为:以乙腈为萃取溶剂,料液比为1:29,萃取温度为43℃,时间16 min。

2)本方法的平均回收率为99.87%,RSD < 2.9%,表明本文方法具有较高的准确度和精密度。

3)对10种烟叶样品测定的结果表明,烟叶中SE的种类和含量因产地、品种、等级的不同而有所不同:香料烟中SE种类多(鉴定出5组)且含量较高;烤烟中鉴定出3组SE,其含量明显低于香料烟。

参考文献:

- [1] Severson R F, Arrendale R F, Chortyk O T, et al. Isolation and characterization of the sucrose esters of the cuticular waxes of green tobacco leaf[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1985, 33(5):870.
- [2] Schlotzbauer W S, Severson R F, Martin R M. The contribution of sucrose esters to tobacco smoke composition[J]. Beitr Tabakfor Int, 1986, 13(5):229.
- [3] 曾世通,李鹏,胡军.低级脂肪酸多元醇混合酯的合成及其在烟草中的加香评价[J].烟草科技, 2009(3):33.
- [4] 孔光辉,王伟,崔国民.烤烟烟叶腺毛及其分泌物研究进展[J].烟草农业科学, 2006, 2(3):235.
- [5] Severson R F, Johnson A W, Jackson D M, et al. Cuticular constituents of tobacco: Factors affecting their production

and their role in insect and disease resistance and smoke quality[J]. Recent Advances in Tobacco Science, 1985(11):105.

- [6] Toshiake M, Koushi, Akira K. Germination and growth inhibition of surface lipids from nicotine species and identification of sucrose esters[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1988, 52(8):1889.
- [7] Daniel H J. Biological activity of acyl glucose esters from *Datura wrightii* glandular trichomes against three native insect herbivores[J]. Chemical Ecology, 2005(31):1475.
- [8] Breda S, Marija S, Irena V. Analysis of sucrose esters-insecticides from the surface of tobacco plant leaves[J]. Journal of Chromatography A, 2006, 1127:273.
- [9] Noel W, Einolf, Geoffrey C W. Estimation of sucrose esters in tobacco by direct chemical ionization mass spectrometry[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1984(32):785.
- [10] 蔡莉莉,谢复炜,谢剑平.香料烟中蔗糖酯的气相色谱/质谱分析[J].烟草科技, 2009(3):40.
- [11] Li D, Xie F, Zhao M, et al. Rapid quantification of sucrose esters in oriental tobacco by liquid chromatography-ion trap mass spectrometry[J]. Journal of Separation Science, 2007(30):35.
- [12] Mashraf K, Taylor L T, Nazem N, et al. Isolation of tetraacyl sucrose esters from Turkish tobacco using supercritical fluid CO₂ and comparison with conventional solvent extraction[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2005(53):1866.
- [13] 郭青,林文强,牟定荣,等.超声波萃取技术在烟草成分分离中的应用研究综述[J].郑州轻工业学院学报:自然科学版, 2011, 26(5):96.

用大孔树脂层析法和水提法 分离金银花中的致香组分

孙胜南, 卢真保, 黄艳, 周仲良, 王学娟

(华芳烟用香料有限公司, 广东 广州 510530)

摘要:结合水提法和大孔树脂层析法对金银花进行提取分离,通过单因素试验,确定了最佳水提工艺,即料液比1:9,提取温度90℃,提取次数2次;并采用气相色谱/质谱仪联用对此金银致香组分进行分析,共鉴定出38种成分,主要含有芳樟醇、棕榈酸甲酯、棕榈酸乙酯、十八酸乙酯、8,11-十八碳二烯酸甲酯、亚油酸乙酯、亚麻酸甲酯、亚麻酸乙酯、棕榈酸、油酸、亚油酸、(Z,Z,Z)-9,12,15-十八碳三烯-1-醇等.将此致香组分0.05%添加于卷烟中,具有丰富烟香、增加清香香韵、掩盖卷烟杂气、柔和烟气等作用.

关键词:金银花水提液;大孔树脂层析法;致香组分;卷烟

中图分类号:TS264.3 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2013.04.005

Study on separation of aromatic components from honeysuckle by macroporous resin column chromatography and water extraction method

SUN Sheng-nan, LU Zhen-bao, HUANG Yan, ZHOU Zhong-liang, WANG Xue-juan
(Huafang Tobacco Flavors Co., Ltd., Guangzhou 510530, China)

Abstract: The aromatic components of honeysuckle was prepared by using water extraction method and macroporous resin column chromatography, and the optimal conditions of water extraction process were obtained by single factor experiment: ratio of solid to liquid 1:9, extraction temperature 90℃, extraction 2 times. There were 38 components were identified by GC/MS, the main components were linalool, methyl hexadecanoate, hexadecanoic acid ethyl ester, octadecanoic acid ethyl ester, 8, 11-octadecadienoic acid methyl ester, linoleic acid ethyl ester, methyl linolenate, linolenic acid ethyl ester, hexadecanoic acid, oleic acid, (Z,Z)-9, 12-octadecadienoic acid, (Z,Z,Z)-9, 12, 15-octadecatrien-1-ol, etc. The 0.05% aromatic components was added into cigarettes as a flavor. The results showed that it could enrich the smokey, enhance the notes of fresh aroma, reduce offensive odor and make the cigarette smoke soft.

Key words: water extracts of honeysuckle; macroporous resin column chromatography; aromatic components; cigarette

收稿日期:2013-05-25

作者简介:孙胜南(1983—),男,河南省南召县人,华芳烟用香料有限公司助理工程师,主要研究方向为天然香料的制备与应用.

0 引言

金银花为忍冬科植物忍冬 (*Lonicera japonica* Thunb) 的干燥花蕾或带初开的花,具有清热解毒、疏散风热等疗效^[1],除主要应用在医药行业外,还广泛应用在保健食品、香料、化妆品等行业^[2]。目前,对金银花的研究主要集中在挥发性成分的提取及总黄酮化学物质的萃取方面。文献[3-4]使用CO₂超临界萃取方法进行金银花挥发油的提取;文献[5-7]采用同时蒸馏萃取技术从金银花中得到挥发性提取物;吕大树等^[8]以正己烷作为提取剂,使用闪式提取法制备金银花挥发油,并对工艺优化进行了研究;许永等^[9]使用加速溶剂萃取法和索氏提取法提取金银花醇膏,并对其中的黄酮含量进行了对比分析。这些研究以金银花中挥发性成分及醇溶性成分为研究目标,但未对金银花中的水溶性成分及其在卷烟中的应用进行研究。本文拟从金银花的水溶性初提物中分离制备适于卷烟加香的致香组分,以期为金银花的深入开发研究和更好地应用于卷烟制备提供一定的参考和思路。

1 实验

1.1 材料、试剂与仪器

材料:金银花(干品,产地河南),购于广州市清平药材市场;未加香加料烟丝叶组,广东中烟提供。

试剂:去离子水,华芳烟用香料有限公司制;乙醇(食用级),广西贵港丹化酒精有限公司产。

仪器:中药粉碎机,温岭市曙光机械厂产;5L圆底烧瓶、蛇形冷凝管,蜀牛公司产;水浴锅、R502B型旋转蒸发器、SHB-3型循环水真空泵,上海申生科技有限公司产;LXJ-II B型离心机,上海安亭科学仪器厂产;玻璃层析柱(直径6 cm,高100 cm);气质联用仪,安捷伦 6890—5973。

1.2 金银花水提液中致香组分制备工艺

取金银花 400 g,经中药粉碎机粉碎后置于 5 L 圆底烧瓶中,按照一定的料液比、提取温度和提取次数在热水浴锅中回流浸提数次,合并提取液。将水提液进行离心,离心后的上清液收集合并,得到金银花供试液,将供试液平均分开,其中一半直接减压浓缩,得到金银花水提物;另一半供试液进行大孔树脂柱吸附并洗脱,将洗脱液减压浓缩,得到金银花水提液中的致香组分,在浓缩的过程中调整金银花致香组分与金银花水提物的相对密度使之相同,误差范围为 0.005 ~ 0.007。

1.3 金银花提取工艺优化试验

在传统水提法对金银花提取的过程中,确定了料液比、提取温度、提取次数 3 个影响因素,在固定其他工艺参数的情况下,进行对比试验,以分析研究不同的提取工艺参数对最终得到的金银花水提液中致香组分得率的影响,进而确定最佳提取工艺。

1.4 金银花供试液大孔树脂层析条件

经过对不同大孔树脂吸附材料的初步对比试验研究,确定大孔树脂层析的工艺条件为:使用 HPD—600 大孔树脂作为固定相,湿法装柱,在吸附之前,使用 95% 的乙醇浸泡树脂 48 h,后用大量的去离子水洗尽乙醇;在金银花供试液的吸附过程中,控制吸附流速为 25 ~ 30 mL/min,待吸附结束之后,用 2 L 的去离子水继续上柱,清洗柱体;以 2.5 L 95% 的乙醇作为洗脱剂,洗脱流速控制在 20 mL/min 左右。

1.5 GS-MS 测定条件

安捷伦 6890—5973 气质联用仪,INNOWAX 石英毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)。

色谱条件:载气 N₂;进样口温度 240 °C;程序升温,起始温度 60 °C,以 2 °C/min 升至 240 °C,保持 20 min;分流进样,分流比 1:1;流速 1.0 mL/min;进样量 1 μL。

质谱条件:EI 离子源 70 eV;离子源温度 200 °C;倍增电压 0.7 kV;扫描范围 40 ~ 400 aum;利用 NIST05 和 Wiley275 双库检索。

1.6 金银花水提液中致香组分和金银花水提物的卷烟加香对比应用

将金银花水提物和金银花水提液中致香组分以 70% 乙醇稀释,分别喷加于未加香加料的烟丝叶组上,将 2 组烟丝叶组分别卷制成烟支,并在相对湿度(60 ± 2)%、温度(22 ± 1)°C 的环境下平衡 48 h,然后请 10 人评吸小组进行感官评价。

2 结果与讨论

2.1 金银花水提工艺参数的确定

经过对金银花水提工艺中 3 个因素进行单因素实验,并分析讨论各因素对金银花水提液中致香组分得率的影响,最终确立了最优的水提取工艺条件。

料液比对金银花水提液中致香组分得率的影响如图 1 所示。由图 1 可以看出,随着料液比的增加,金银花水提液中致香组分的最终得率也在增加。料液比 > 9 倍体积比之后,得率趋于平缓,故选择金银花提取的适宜料液比为 9 倍体积比,此时致香组分的最终得率为 13.29%。

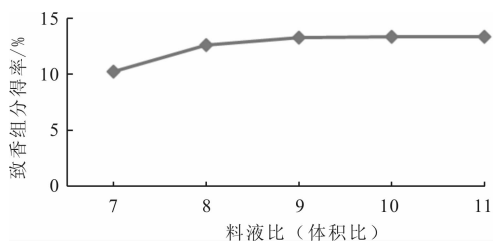


图1 料液比对金银花水提液中致香组分得率的影响

提取温度对金银花水提液中致香组分得率的影响如图2所示.由图2可以看出,随着提取温度的增加,金银花水提液中致香组分的最终得率也在增加.在提取温度 $>90^{\circ}\text{C}$ 以后,得率趋于平缓,故选择金银花提取的适宜温度为 90°C ,此时致香组分的最终得率为13.34%.

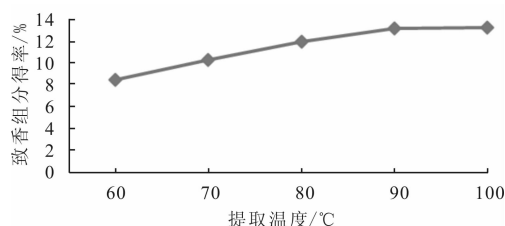


图2 提取温度对金银花水提液中致香组分得率的影响

提取次数对金银花水提液中致香组分得率的影响如图3所示.由图3可以看出,随着提取次数的增加,金银花水提液中致香组分的最终得率也在增加.在2次提取次数以后,得率虽然还有上升趋势,但趋势较缓,而且从降低能耗及成本的角度考虑,应选择金银花提取次数2次,此时致香组分的最终得率为13.14%.通过对提取料液比、提取温度、提取次数对金银花水提液中致香组分得率的影响的研究,可以得出最佳的提取工艺条件:金银花与水的投料体积比为1:9,提取温度为 90°C ,提取次数为2次,在此条件下得到的金银花水提液中致香组分的最终得率达到13.53%.

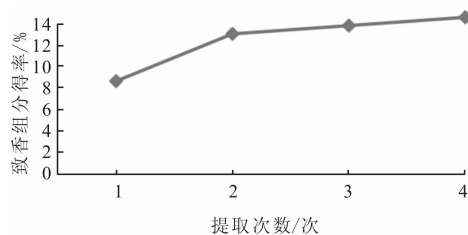


图3 提取次数对金银花水提液中致香组分得率的影响

2.2 金银花水提液中致香组分的化学成分分析

按照前述分析方法进行金银花水提液中致香组分的GC/MS分析,最终鉴定出38种化学成分(见表1).

表1 金银花水提液中致香组分化学成分分析结果

序号	保留时间/min	化学成分	相对含量/%	相似度/%
1	6.402 5	2-甲基丁酸	0.029 5	98
2	6.595 4	糠醛	0.059 5	97
3	21.481 8	1-己醇	0.040 2	94
4	21.557 9	芳樟醇氧化物	0.016 4	91
5	25.988 8	芳樟醇	5.533 4	98
6	35.236 3	月桂酸乙酯	0.021 3	93
7	36.215 9	苯甲醇	0.075 8	92
8	37.834 9	苯乙醇	0.044	93
9	43.128 6	肉豆蔻酸甲酯	0.033 2	91
10	45.087 8	肉豆蔻酸乙酯	0.135 3	92
11	52.563 9	棕榈酸甲酯	1.272 6	93
12	53.112 1	2-十七烷酮	0.060 5	90
13	54.452 0	棕榈酸乙酯	5.430 2	91
14	54.898 6	2-乙基环己酮	0.055 4	90
15	55.771 6	3-羟基丁酸乙酯	0.023 7	93
16	56.705 5	二十烷	0.047 8	89
17	58.644 3	正十七烷酸乙酯	0.078 8	91
18	61.293 7	硬脂酸甲酯	0.179 2	96
19	61.638 8	苯甲酸	0.066 3	98
20	61.933 2	油酸甲酯	0.251 7	95
21	62.897 6	十八酸乙酯	1.075 5	91
22	63.460 9	十八烯酸乙酯	0.667 3	93
23	63.821 3	8,11-十八碳二烯酸甲酯	1.713 7	94
24	64.359 3	月桂酸	0.157 2	96
25	65.333 8	亚油酸乙酯	3.342 8	97
26	66.384 4	亚麻酸甲酯	1.18	95
27	66.947 8	苯乙酸	0.154 3	93
28	67.876 6	亚麻酸乙酯	3.82	90
29	68.983 1	植醇	0.826 7	99
30	69.444 9	二十酸甲酯	0.110 6	91
31	72.119 7	肉豆蔻酸	0.545 4	93
32	75.804 5	正十五酸	0.203	94
33	77.093 6	肉桂酸	0.279	96
34	79.687 2	棕榈酸	20.224 6	97
35	86.574 6	硬脂酸	3.577 6	92
36	87.427 3	油酸	3.004 6	93
37	89.244 3	亚油酸(Z,Z)-9,12-Octadecadienoic acid	13.558 5	94
38	91.406 5	(Z,Z,Z)-9,12,15-十八碳三烯-1-醇	14.287	98

对金银花水提液中致香组分进行分析共检索得到 38 种成分,占总峰面积的 82.182 6%。主要化学成分有芳樟醇(5.533 4%)、棕榈酸甲酯(1.272 6%)、棕榈酸乙酯(5.430 2%)、十八酸乙酯(1.075 5%)、8,11-十八碳二烯酸甲酯(1.713 7%)、亚油酸乙酯(3.342 8%)、亚麻酸甲酯(1.18%)、亚麻酸乙酯(3.82%)、棕榈酸(20.224 6%)、硬脂酸(3.577 6%)、油酸(14.287%)、亚油酸(13.558 5%)、(Z,Z,Z)-9,12,15-十八碳三烯-1-醇(3.004 6%)。

2.3 金银花水提液中致香组分和金银花水提物的卷烟感官评价

将金银花水提液中致香组分和金银花水提物用 70% 乙醇溶解,按照不同的用量喷洒到空白烟丝叶组中,卷成烟支,进行评吸,结果见表 2。

表 2 金银花水提液中致香组分和金银花水提物应用于卷烟的评吸效果

用量%	评吸结果	
	金银花水提物	金银花水提液中致香组分
0	香气质中,香气浓度中等,杂气稍有,刺激性稍有,余味尚舒适	
0.02	烟气浓郁,香气量微有提升,杂气稍有,刺激微有,余味尚舒适	烟气柔和,香气量有所增加,烟香提升,刺激微有,杂气微有,余味较舒适
0.05	烟气稍显粗犷,清香、药草香韵明显,协调性稍有降低,余味较舒适	烟气细腻,香气质提高,香气丰富,清甜香韵明显,刺激、杂气较少,余味舒适
0.08	烟气稍显粗糙,香气量高,协调性较差,烟香被压抑,余味尚舒适	烟气饱满,香气量较高,烟气微粗,刺激微有,杂气较少,余味较舒适

由表 2 可知,在进行卷烟感官评价其应用效果的过程中,金银花水提液中致香物相比金银花水提物在卷烟中效果更好,有效地规避了金银花水提物易带来的烟气粗糙和掩盖烟香的缺点,具有协调烟香、明显提升卷烟香气质和改善吃味等功效;金银花水提液中致香组分在卷烟中的添加量为 0.05% 时对卷烟的品质提升较为明显,可起到丰富烟香、赋予卷烟清甜香韵、细腻烟气和改善吃味等作用。

3 结论

本文利用水提法和大孔树脂层析法对金银花中的致香成分进行分离提取,通过单因素试验,确定了最佳水提工艺,即料液比 1:9,提取温度 90 ℃,提取次数 2 次;并使用气相色谱质谱联用仪对制备得到的金银花水提液中致香组分进行了定性、定量分析,将金银花水提液中致香组分 0.05% 应用于未加香加料烟丝叶组中,得到了良好的应用效果。此项研究不仅开发出一种效果良好、天然无害的烟用添加剂,更为天然烟用香料的制备创新出一种易于产业化、成本较低和安全的工艺路线,为更好地开发利用金银花和其他类似的天然植物提供了一定的技术参考,进一步提升了天然植物在卷烟应用中的价值和使用范围。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国药典委员会. 中华人民共和国药典[M]. 一部. 北京:化学工业出版社,2010:205-206.
- [2] 焦守国. 金银花研究现状及综合利用[J]. 齐鲁药事, 2009,28(8):487.
- [3] 万强,许志杰,杨靖. 超临界 CO₂ 流体萃取金银花的工艺研究[J]. 香料香精化妆品,2011(5):19.
- [4] 舒云波,张建荣,马晓伟,等. 超临界提取金银花挥发油及在卷烟中的应用[J]. 安徽农学通讯,2008,14(22):76.
- [5] 林凯. 福建金银花挥发油成分分析[J]. 江西农业学报,2009,21(5):102.
- [6] 许永,向能军,孙川,等. 金银花浸膏挥发性成分分析及在卷烟中的应用[J]. 广州化工,2007,35(4):53.
- [7] 景延秋,全琳,罗辉,等. 金银花中挥发性及半挥发性成分的测定及其在烟草中的应用展望[J]. 江西农业学报,2010,22(12):120.
- [8] 吕大树,孟祥东,张学杰. 金银花挥发油闪式提取工艺优化及在卷烟中的应用研究[J]. 中国农学通报,2011,27(5):483.
- [9] 许永,向能军,桂永发,等. 金银花总黄酮的萃取对比研究及其在卷烟中的应用[J]. 烟草化学,2008(3):39.

天然烟用香料提取技术研究进展

刘绍华¹, 毛多斌², 李志华¹, 杨靖², 陈义昌¹,
罗会贤², 田兆福¹, 李小兰¹

(1. 广西中烟工业有限责任公司 技术中心, 广西 南宁 530001;
2. 郑州轻工业学院 食品与生物工程学院, 河南 郑州 450001)

摘要:综述了近年来水蒸气蒸馏、分子蒸馏、同时蒸馏萃取、旋转锥体柱蒸馏、连续液液萃取、连续动态逆流、固(液)相微萃取、单液滴微萃取、超临界流体萃取、微波萃取、超高压提取、搅拌棒吸附萃取等提取技术在国内外天然烟用香料提取方面的应用与进展,同时比较了这些提取技术的特点.指出安全、节能、低害、高效、广适是提取技术未来发展的方向.

关键词:烟用香料;提取技术;分子蒸馏;同时蒸馏萃取;旋转锥体柱蒸馏

中图分类号:TS572 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2013.04.006

Research progress of extraction technology of natural tobacco flavorant

LIU Shao-hua¹, MAO Duo-bin², LI Zhi-hua¹, YANG Jing², CHEN Yi-chang¹,
LUO Hui-xian², TIAN Zhao-fu¹, LI Xiao-lan¹

(1. Technology Center, China Tobacco Guangxi Industrial Co., Ltd., Nanning 530001, China;

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

Abstract: Different kinds of extraction techniques: steam distillation, molecular distillation, simultaneous distillation and solvent extraction, spinning cone column distillation, continuous liquid-liquid extraction, continuous dynamic countercurrent extraction, solid-phase micro extraction, liquid-phase micro extraction, single-drop micro extraction, supercritical fluid extraction, microwave extraction, ultrahigh-pressure extraction, stir bar sorptive extraction, etc. were reviewed, and their advantages and disadvantages of natural tobacco flavors both in domestic and abroad in recent years were described. And the future research was prospected that the extraction with safety, energy-saving, low damage, high efficiency, wide adaptability will be the direction.

Key words: tobacco flavorant; extraction technology; molecular distillation; simultaneous distillation and solvent extraction; spinning cone column distillation

0 引言

向烟草中施加香料的历史,最早可追溯到1492

年哥伦布发现美洲新大陆时:印第安人向烟草中添加柑桔皮油,用以增强烟香味.历史悠久的烟用香料物质有甘草水及抽提物、朗姆酒、玫瑰油及玫瑰

收稿日期:2013-03-29

作者简介:刘绍华(1962—),男,广西省桂林市人,广西中烟有限责任公司高级工程师,博士,主要研究方向为烟草化学.

通信作者:毛多斌(1962—),男,河南省南阳市人,郑州轻工业学院教授,博士,主要研究方向为烟草化学与香精香料.

水、香草浸膏、肉豆蔻、甘油、枫槭糖浆、橙皮油、法国白兰地、香菖提取物、茴香油、缬草抽提物、安息香酐、秘鲁香酐、妥卢香酐、桂皮油等。烟用香料是卷烟生产中不可缺少的原料,了解近年来其提取技术的发展,对开发提取效率高、目标产物明确、对环境影响小的天然烟用香料的提取技术有重大意义。

1 传统提取方法

1.1 水蒸气蒸馏法

水蒸气蒸馏法是最早的提取方法之一,按蒸馏方式分为水上蒸馏、水中蒸馏、直接蒸汽蒸馏和水扩散蒸汽蒸馏。B. Qiu 等^[1]用水蒸气蒸馏法从拟心叶党参的鲜根和干根中提取到挥发油。胡文杰等^[2]用水蒸气蒸馏法提取了樟树叶精油。该方法所用设备简单、操作简便、成本低、环保,但所需样品量较大且耗时较长,适用于具有挥发性、在水中稳定且难溶于水的香料的浸提。

1.2 溶剂萃取法

萃取法也是一种应用较为广泛的香料提取方法,分为浸提法(固液萃取法)和萃取法(液液萃取法)。陈汝盼等^[3]用浸提-沉淀法提取了茶叶脚料中的茶多酚;N. M. Kim 等^[4]采用浸提法对桂皮进行了研究并结合 GC-MS 进行了分析。该法操作简便易行,但耗用溶剂量大、步骤繁琐,且易引入新的杂质和导致被测物的损失、污染空气,效率较低,易乳化且重现性差。

回流法是另一种传统的溶媒萃取方法,S. J. Park 等^[5]用醇回流法提取,得到龙眼的醇提取物。郝彩琴等^[6]用醇回流法提取,从秦艽中获得了龙胆苦苷。该法操作较简便,但能耗大、耗时、耗用溶剂量大。

索氏提取法 SE(soxhlet extraction)也是一种传统的萃取方法。常城等^[7]采取 SE 技术提取,从裙带菜中得到裙带菜提取物。买买提江·依米提等^[8]采用 SE 法提取,从新疆小白杏的杏仁中得到杏仁油。该法耗时长、溶剂用量大、不易控制,提取的效率不高,但提取率尚可。

连续动态逆流提取方法也是一种提取分离天然产物的方法。王英^[9]采用连续动态逆流提取方法从灵芝和竹叶中得到了灵芝多糖和竹叶黄酮。宋伟等^[10]采用连续逆流提取法从丹参中得到了丹酚酸 A 等酚酸类物质。连续动态逆流提取法对植物有效成分的提取具有提取率高、溶剂用量少等优点,但

存在提取时间仍较长、设备体积较大及一次性投资大等缺陷,阻碍了动态逆流在实际中的应用和推广。

同时蒸馏萃取技术 SDE(simultaneous distillation and solvent extraction)也能有效提取天然烟用香料的有效成分。刘百战^[11]采用 SDE 技术提取了芥末膏制品的挥发性成分,并注意到 SDE 法不能分离出如丙二醇等水溶性成分。李红霞等^[12]采用改进的 SDE 法(水蒸气蒸馏同时用乙酸乙酯萃取)分离了凉山杜娟叶中的挥发油成分。黄世杰等^[13]采用 SDE 技术提取了多种香精。王花俊等^[14]采用 SDE 法提取枸杞酒的香味成分。同时蒸馏萃取技术具有良好的重复性和较高的萃取量,适合于天然香料的提取以及微量成分的定性和定量分析。

1.3 压榨法

压榨法是另一种传统的提取方法,集中应用在柑橘类精油的制取上,包括冷榨法和冷磨法。苏晓云^[15]指出,用该法制得的柑橘类精油出油色泽淡黄,虽出油率仅为 1.3% 左右,但其香气较接近于天然果香,适合于工业大规模的连续化生产。史云东等^[16]用压榨法提取,从普洱茶籽中制得了普洱茶籽油。该法提取率不高,但由于其提取过程没有加热,故香料不易氧化变质。

2 新兴技术

2.1 连续液液萃取

天然香料的提取还有许多近年来新兴的方法,而连续液液萃取 LLE(liquid-liquid extraction)就是其中的一种。朱晓兰等^[17]利用 LLE 技术从啤酒花中提取并分离出啤酒花酐的香味成分。黄世杰等^[18]同样利用 LLE 技术从烟用香精样品中提取成分。该法能够简化液液萃取步骤,从而高效、省时、节约溶剂,有效避免乳化现象,并能取得较好的回收率和重现性。

2.2 固相微萃取

固相微萃取技术 SPME(solid-phase micro extraction)自 1989 年提出以来,得到了广泛的研究和应用,该技术具有富集效率高、操作简单、无污染、选择性好等优点^[19-23],已经用于浸膏的分析。刘百战^[11]采用 SPME 技术分离得到了芥末膏制品的挥发性成分,并用 GC-MS 进行了分析,该方法用聚二甲基硅氧烷(PDMS)纤维头对极性较强的成分的取样效果不理想,而用聚乙二醇二乙烯苯纤维头顶空取样的萃取效果最好。王道平等^[24]采用 SPME 提取

茶叶的香气成分并进行了鉴定和定量分析. 该法快速、高效、污染小、成本低, 易于推广应用.

2.3 液相微萃取

液相微萃取技术 LPME (liquid-phase micro extraction) 是将微量的有机萃取液插入样品或悬于样品之上, 在溶剂用量上可以看做是液液萃取的微型化, 萃取与进样都只需一个极简单的装置——微量进样器. 廖堃等^[25]采用顶空—液相微萃取 (HS-LPME) 技术提取了 XJ1 香精. 黄妙玲等^[26]用 HS-LPME 提取法得到了金盏花中的挥发性成分. 该法萃取与浓缩一步完成, 灵敏度高、耗材少、简单快速、污染少、便宜且能达到与 SPME 相同的萃取效果.

2.4 单液滴微萃取

单液滴微萃取技术 SDME (single-drop micro extraction) 也是一种提取香料方法. 姜海珍等^[27]采用顶空—单液滴微萃取 (HS-SDME) 提取了模拟液体食品香精, 并用 GC-MS 鉴定出 2-乙酰基呋喃等物质. A. R. Fakhari 等^[28]采用 HS-HDME 提取法, 从狭叶薰衣草中得到了薰衣草的香精油. 该方法的优点是不使用溶剂、样品用量小、操作简便快捷、成本低.

2.5 分子蒸馏

分子蒸馏技术 MD (molecular distillation)^[29-30]是近年迅速发展的新型液液分离技术. 因该法特别适用于高沸点、热敏性以及易氧化物料的分离纯化, 尤其是香味、有效成分的活性等对温度极为敏感的天然产物的分离, 同时具有高真空、分离温度低等优点, 已广泛应用于食品、医药、日化、香料等领域, 特别是天然物质分离与提取. 常进文等^[31]采用分子蒸馏技术对苦水玫瑰浸膏的粗提取物进行精制, 获得了苦水玫瑰的挥发油. 高英等^[32]运用分子蒸馏技术于香附油有效成分的富集. 但是分子蒸馏的设备结构复杂、技术要求高、一次性投入较大.

2.6 超声萃取

超声萃取 UE (ultrasonic extraction) 也叫超声波提取, 也是一种提取香精香料的有效方法. 杨月云等^[33]利用超声萃取八角茴香得到八角茴香油. 刘职瑞等^[34]用乙醚对牡丹皮进行超声萃取, 得到了牡丹皮挥发油. 该技术是近年来应用到天然产物有效成分提取、分离的一种新的手段, 可简化操作、缩短提取时间、增加提出物的得率, 能量消耗较小.

2.7 超临界流体萃取

超临界流体萃取技术 SFE (supercritical fluid ex-

traction) 在生物制药、食品加工、天然成分提取、香精香料的纯化分离、精细化工等方面都获得了成功. 超临界 CO₂ 流体萃取过程可在常温下进行, 并且 CO₂ 无毒、无残留, 特别适合于性状不稳定的天然产物的提取和分离. 李晓等^[35]采用超临界 CO₂ 流体萃取技术提取, 得到了橙黄色澄清液体状的辛夷的挥发油. 舒俊生等^[36]采用 SFE 法从款冬花中提取得到其精油. 该方法得到的产品香气较好, 但设备及工艺技术要求较高, 投资较大.

2.8 微波萃取

微波辅助提取法 MAE (microwave assisted extraction) 也是一种高效的提取方法. 微波具有用量少、穿透力强、选择性高、加热效率高等特点, 微波辅助萃取技术已被应用于多种植物成分的萃取. 张成江等^[37]采用微波辅助水蒸气蒸馏法提取枸杞子挥发油. 卢圣楼等^[38]运用 MAE 提取, 从神秘果种子中得到齐墩果酸. 微波辅助萃取与常规索氏萃取法相比较, 微波加热的热效率高, 温度升高快速而均匀, 能够使药材中的有效成分得以充分释出, 缩短萃取时间, 较大程度地提高萃取效率. 石若夫等^[39]采用微波辐照诱导萃取法得到了香叶天竺葵的挥发油. 用该法得到的产品品质好、色泽浅, 而且高选择性、高效并不会破坏天然热敏物质的结构, 其不足之处是只能获得产物的部分的主要组分.

2.9 超高压提取

超高压提取 UHPE (ultrahigh-pressure extraction) 也称超冷等静压提取. 王花俊等^[40]采用 UHPE 对香荚兰豆进行提取处理, 得到香兰素; 宁志刚等^[41]采取 UHPE 技术与传统技术分别提取乌头原碱, 发现超高压耗时分别为热回流的 1/72、煎煮法的 1/14, 而提取率分别为热回流的 5 倍、煎煮法的 7 倍. 由此可见, 超高压法具有耗时短、效率高的优点, 但超高压萃取不能连续进行、设备投入大、机理研究不够充分等缺点, 限制了它在天然香料萃取中的应用.

2.10 搅拌棒吸附萃取

1999 年, E. Baltussen 等^[42]提出搅拌棒吸附萃取技术 SBSE (stir bar sorptive extraction), 该技术是一种较新的样品预处理技术. SBSE 的原理与 SPME 相同, 其不同之处在于 SPME 的聚合物涂层纤维由涂有 25 μ L PDMS 涂层的 10 mm 长的搅拌棒代替, 而后者对水样中的溶质有很好的萃取富集能力. 因

SBSE 比 SPME 小得多,从而可获得更高的萃取回收率. 该法重现性好、灵敏度高、不使用有机溶剂. 目前,国外在环境、生物和食品^[43-46]等领域都已普遍地运用了 SBSE 技术,为挥发性和半挥发性溶质的测定提供了简单而灵敏的分析工具. 国内 SBSE 的应用还不够广泛^[47].

2.11 旋转锥体柱蒸馏

旋转锥体柱蒸馏方法 SCCD (spinning cone column distillation) 是天然香料提取中使用较为前沿的技术,特别适用于汽提和保存果味香味物质,以及富集水溶性物质. Y. Y. Belisario-Sanchez 等^[48]采用 SCCD 提取分离技术,从红葡萄酒、白葡萄酒和玫瑰红葡萄酒中脱去了其中所有的醇成分,得到了脱醇葡萄酒. 该提取技术的主要优点是可以灵活控制萃取的香味物质的组成及特性,能够处理浆料或高黏性的果浆,蒸馏时间短,温度可以调节,压力降可以忽略,方便清洗,提取出的挥发性物质最完整,回收量最多,物质损失最少,萃取可溶性物质耗时最短,且含量最大;但在国内,SCCD 的应用几乎仍然是空白.

3 展望

今后,天然烟用香料的提取和制备技术的研究还是需要向更安全、更低害的方向发展,诸如成品中的有害物质残留量更少,将有害物质转变为无害物质,重金属残留量降低,提取过程对环境友好等. 另外,一些新型材料的研究开发也是不可或缺的,如用于 SPME 的取样头,SBSE 的涂膜等. 由于到目前为止的提取手段都有其适用范围,并且能耗大都较大,从而造成资源浪费,因此,开发更加高效、节能并且适用范围广的提取天然香料的技术将是今后所追求的方向.

参考文献:

- [1] Qiu B, Lv Q, Cheng Y, et al. GC-MS analysis and antimicrobial activity of essential oils from the fresh and dried roots of *codonopsis cordifolioides*[J]. *Nat Prod Res Dev*, 2010(22):445.
- [2] 胡文杰,高捍东,江香梅. 响应面法优化樟树叶精油水蒸气蒸馏提取工艺[J]. *江西农业大学学报*, 2013, 35(1):144-151.
- [3] 陈汝盼,李大刚. 浸提-沉淀法提取茶叶脚料中的茶多酚[J]. *黎明职业大学学报*, 2012(4):51.
- [4] Kim N M, Ko S R, Choi K J, et al. Effect of some factors on extraction of effectual components in cinnamon extracts [J]. *J Korean Agric Chem Soc*, 1993, 36(1):17.
- [5] Park S J, Park D H, Kim D H, et al. The memory-enhancing effects of *Euphoria longan* fruit extract in mice [J]. *Journal of Ethnopharmacology*, 2010, 128(1):160.
- [6] 郝彩琴,郭鸿雁,冷晓红,等. 正交优选动态回流法提取秦艽中龙胆苦苷工艺[J]. *西北林学院学报*, 2013, 28(1):123.
- [7] 常城,胡有持,赵明月,等. 裙带菜提取物的 GC/MS 分析及其在卷烟中的应用[J]. *烟草科技*, 2011(2):39.
- [8] 买买提江·依米提,艾合买提·沙塔尔,张大海,等. 微波提取法与索氏提取法提取杏仁油的比较研究[J]. *新疆农业科学*, 2010, 47(4):731.
- [9] 王英. 强化连续动态逆流的研究[D]. 无锡:江南大学, 2009.
- [10] 宋伟,赵桓. 丹参动态连续逆流提取工艺初步探索[J]. *科学与财富*, 2011(3):217.
- [11] 刘百战. 固相微萃取和同时蒸馏萃取与气相色谱/质谱法分析芥末膏制品的风味物质[J]. *分析化学*, 2000, 28(12):1489.
- [12] 李红霞,董晓楠,丁明玉. 四川凉山杜鹃挥发油成分的同时蒸馏萃取与 GC/MS 分析[J]. *药物分析杂志*, 2000, 20(2):78.
- [13] 黄世杰,陈志燕,蒋宏霖,等. 主成分分析法在烟用香精质量控制中的应用[J]. *烟草科技*, 2009(8):31.
- [14] 王花俊,刘利峰,张峻松. 利用气相色谱-质谱法测定枸杞酒中的香味成分[J]. *河南农业科学*, 2011, 40(8):210.
- [15] 苏晓云. 压榨法在精油提取中的应用[J]. *价值工程*, 2010(1):51.
- [16] 史云东,贾琳,李祥,等. 压榨法与热浸提法提取普洱茶叶油的对比研究[J]. *粮油食品科技*, 2011, 19(4):17.
- [17] 朱晓兰,刘百战,时亮,等. 啤酒花甾挥发性香味成分的 GC/MS 分析[J]. *分析测试学报*, 2000, 19(1):59.
- [18] 黄世杰,王维刚,蒋宏霖,等. GC/MS 结合程度相似度用于烟用香精质量评价[J]. *安徽农业科学*, 2009, 37(19):8824.
- [19] Zhang Z Y, Pawliszyn J. Headspace solid phase microextraction [J]. *Anal Chem*, 1993, 65:1843.
- [20] Zhang Z Y, Pawliszyn J. Quantitative extraction using an internally cooled solid phase microextraction device [J]. *Anal Chem*, 1995, 67(1):34.
- [21] Eisert R, Levsen K. Solid phase microextraction coupled to gas chromatography: a new method for the analysis of organics in water [J]. *J Chromatogr A*, 1996, 733:143.

- [22] Louch D, Motlagh S, Pawliszyn J. Dynamics of organic compound extraction from water using liquid-coated fused silica fibers[J]. *Anal Chem*, 1992, 64(10):1187.
- [23] 曲国福, 陆舍铭, 詹家芬, 等. 固相微萃取-气相色谱-质谱法建立烟用香精指纹图谱[J]. *分析实验室*, 2008, 27(5):91.
- [24] 王道平, 甘秀海, 梁志远, 等. 固相微萃取与同时蒸馏萃取法提取茶叶香气成分[J]. *西南农业学报*, 2013, 26(1):131.
- [25] 廖莹, 张翼, 肖竞. 顶空-液相微萃取在烟用香精分析中的应用[J]. *烟草科技*, 2007(6):39.
- [26] 黄妙玲, 杨得坡, 梁祈, 等. 顶空液相微萃取法与水蒸汽蒸馏法提取金盏花挥发性成分的比较研究[J]. *中山大学学报:自然科学版*, 2010, 49(1):145.
- [27] 姜海珍, 陈海涛, 孙保国, 等. 液体食品香精挥发性成分顶空-单液滴冷凝分析方法的建立[J]. *食品科学*, 2007, 28(9):478.
- [28] Fakhari A R, Salehi P, Heydari R, et al. Hydrodistillation-headspace solvent microextraction, a new method for analysis of the essential oil components of *Lavandula angustifolia* Mill[J]. *J Chromatogr A*, 2005, 1098(1/2):14.
- [29] 邢红丽. 分子蒸馏技术的应用与发展[J]. *武汉工业学院学报*, 2005, 24(1):65.
- [30] 刘华, 葛发欢. 分子蒸馏新技术在天然产物分离和其它领域中的应用[J]. *中药材*, 1999, 22(3):152.
- [31] 常进文, 曹珊, 阳辉文, 等. 用亚临界四号溶剂和分子蒸馏技术提取苦水玫瑰挥发油[J]. *香精香料化妆品*, 2013(1):11.
- [32] 高英, 李卫民, 冯毅凡, 等. 分子蒸馏技术在富集香附油有效成分中的应用[J]. *中国民族医药杂志*, 2005, 11(6):41.
- [33] 杨月云, 王小光. 超声辅助萃取八角茴香油的工艺研究[J]. *中国调味品*, 2012, 37(9):55.
- [34] 刘取瑞, 刘文庸, 吴豪, 等. 水蒸汽蒸馏与乙醚超声萃取牡丹皮挥发油的比较研究[J]. *药学实践杂志*, 2010, 28(4):265.
- [35] 李晓, 姚光明, 邬亚萍, 等. 辛夷挥发油化学组分的GC/MS分析及在卷烟加香中的应用[J]. *烟草科技*, 2002(4):6.
- [36] 舒俊生, 黄兰, 牛勇, 等. 同时蒸馏萃取法和超临界萃取法制备款冬花精油成分的研究[J]. *现代食品科技*, 2013, 29(3):591.
- [37] 张成江, 娄方明, 谢增琨. 不同方法提取的枸杞子挥发油化学成分的研究[J]. *遵义医学院学报*, 2011, 34(2):117.
- [38] 卢圣楼, 刘红, 江虹, 等. 微波辅助提取-HPLC法测定神秘果种子中齐墩果酸[J]. *湖北农业科学*, 2012, 51(4):816.
- [39] 石若夫, 王关林. 微波辐射诱导萃取香叶天竺葵挥发油[J]. *大连理工大学学报*, 2001, 41(5):542.
- [40] 王花俊, 刘利锋, 张俊松. 超高压处理对香荚兰豆中香兰素提取率的影响[J]. *中国调味品*, 2011, 36(9):113.
- [41] 宁志刚, 崔彦丹, 刘春梅, 等. 超高压提取技术应用于乌头注射液生产[J]. *吉林中医药*, 2006, 26(11):68.
- [42] Baltussen E, Sandra P, David F, et al. Stir bar sorptive extraction (SBSE), a novel extraction technique for aqueous samples: theory and principles[J]. *J Microcolumn Sep*, 1999(11):737.
- [43] Kolahgar B, Hoffmann A, Helden A C. Application of stir bar sorptive extraction to the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous samples[J]. *J Chromatogr A*, 2002, 963(1/2):225.
- [44] Xu Z, Hu Y, Hu Y, et al. Investigation of ractopamine molecularly imprinted stir bar sorptive extraction and its application for trace analysis of β_2 -agonists in complex samples[J]. *J Chromatography A*, 2010, 1217:3612.
- [45] Popp P, Baucera C, Wennrich L. Determination of chlorophenols in soils using accelerated solvent extraction combined with solid phase micro extraction[J]. *Anal Chem*, 2001, 426:1.
- [46] Lowry S, Jager D, Gracia A, et al. Stir bar sorptive extraction-gas chromatography-mass spectrometry analysis of tetramethylene disulfotetramine in food: Method development and comparison to solid-phase micro extraction[J]. *Anal Chim Acta*, 2009, 635:162.
- [47] Xu Y, Liu W, Zhao J, et al. Using stir bar sorptive extraction-gas chromatography[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2005, 33(10):1401.
- [48] Belisario-Sanchez Y Y, Taboada-Rodriguez A, Marin-Iniesta F, et al. Dealcoholized wines by spinning cone column distillation: Phenolic compounds and antioxidant activity measured by the 1, 1-diphenyl-2-picrylhydrazyl method[J]. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 2009, 57:6770.

环境因素对卷烟主流烟气 CO 释放量的影响

林琳^{1,2}, 曲亚玲², 朱海军², 张薇², 沈凤兰², 张峻松¹

(1. 郑州轻工业学院 食品与生物工程学院, 河南 郑州 450001;

2. 北京烟草质量监督检测站, 北京 100029)

摘要:运用 SPSS V18.0 软件,对影响主流烟气 CO 含量的测试大气温度、测试大气湿度、测试大气压力和气流速度进行数理统计,并将结果应用于 CO 测量的不确定度评价.结果表明:测试大气温度、测试大气湿度、测试大气压力和气流速度都与主流烟气 CO 含量存在一定相关性;通径分析表明,环境温度对 CO 量的总作用系数 r_t 为 0.040 014;环境湿度对 CO 量的总作用系数 r_h 为 -0.012 01;环境风速对 CO 量的总作用系数 r_f 为 -0.022 54;环境大气压力对 CO 量的总作用系数 r_p 为 0.318 896.忽略各不确定度分量之间的相关性,实验室卷烟主流烟气中 CO 测量不确定度为 ± 0.40 mg.

关键词:环境因素;主流烟气中 CO 释放量;数理统计;不确定度评定

中图分类号:TS411 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2013.04.007

Influence of environmental conditions on CO release quantity of cigarette mainstream smoke

LIN Lin^{1,2}, QU Ya-ling², ZHU Hai-jun², ZHANG Wei², SHEN Feng-lan², ZHANG Jun-song¹

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

2. Beijing Tobacco Quality Control Test Center, Beijing 100029, China)

Abstract: The effects of temperature, relative humidity, air pressure and air flow of environmental conditions on CO release quantity of cigarette mainstream smoke were studied with mathematics statistics by SPSS V18.0, therefore uncertainties of CO test were evaluated based on the effects. The results showed as follows: temperature, relative humidity, air flow and air pressure of environmental conditions were correlated with CO release quantity of cigarette mainstream smoke; The coefficient factors of direct and indirect effects of temperature, relative humidity, air flow and air pressure of environmental conditions on CO of cigarette mainstream smoke were $r_t = 0.040 014$, $r_h = -0.012 01$, $r_f = -0.022 54$, $r_p = 0.318 896$, respectively; Without the coefficients of uncertainties, the combined standard uncertainty was ± 0.40 mg.

Key words: environmental conditions; CO release quantity of cigarette mainstream smoke; mathematics statistics; uncertainty evaluation

收稿日期:2013-03-19

作者简介:林琳(1981—),女,北京市人,郑州轻工业学院硕士研究生,主要研究方向为烟草化学.

通信作者:张峻松(1971—),男,河南省项城市人,郑州轻工业学院教授,博士,主要研究方向为烟草化学与分析及香精香料.

0 引言

卷烟烟气中存在着一些有害成分,卷烟主流烟气中的 CO 是在卷烟抽吸过程中产生的,主要存在于卷烟烟气气相物质中. CO 是卷烟烟气的主要产物,是许多烟草组分通过热分解和燃烧而形成的. 烟烟气相中的 CO 随着烟气进入人的气管和肺部,一经吸入即与血红蛋白结合,它与血红蛋白的亲合力比 O₂ 大 2 000 倍以上. 由于人在抽烟时吸入了 CO,减少了血红细胞所携带的氧的总量,导致组织缺氧,增加了血管疾病的发生^[1].

我国已加入《国际烟草控制框架公约》,对 CO 实行类似焦油标注限量管理. 因此,烟草质量检测机构检测数据的有效性将直接影响对卷烟产品合格与否的判定. YC/T 30—1996 规定了对卷烟主流烟气中 CO 的测试方法,而测量环境的变化、测量仪器的波动等都会导致检测数据的波动,故如何保证检测数据的有效性,越来越引起人们的关注. 任何形态的单质碳或含碳的可燃物质在空气中燃烧都可以生成 CO₂ 或 CO,一定的燃烧条件、氧气的量将影响到 CO 的生成^[2]. 在卷烟主流烟气中 CO 含量检测过程中涉及的主要环境因素为测试大气温度、测试大气湿度、测试大气压力和气流速度.

用测量不确定度这个统一的准则对测量结果、质量进行评定和表示,在许多计量和检测领域得到广泛认可^[3]. 测量不确定度是表征合理地赋予被测量之值的分散性与测量结果相联系的参数,是定量说明测量质量的一个参数. 测量不确定度评定管理有利于测量程序和测量方法的设计改进,通过测量不确定度的数据统计分析及内部纵向、外部横向的比较,得出实验室检测能力的实际水平,为实验室测量质量的持续改进提供了依据和方向.

本文拟利用数理统计方法系统分析环境因素对卷烟主流烟气中 CO 测量不确定度的影响,有效评价因测量环境的变化、测量仪器的波动等因素导

致检测数据的不确定性,从而提供判断结果可靠性的依据.

1 实验

1.1 样品及测试方法

按照 GB/T 16447—2004《烟草和烟草制品调节和测试的大气环境》^[4]和 YC/T 30—1996《卷烟烟气气相中一氧化碳的测定·非散射红外法》^[5]测定上海烟草集团(公司)北京卷烟厂所提供的金装 8 mg“中南海卷烟”.

1.2 仪器

SM450 型直线型吸烟机、皂膜流量计,英国斯茹林公司产; Thermo Air2 吸烟机风速仪,瑞士 Schiltknecht 公司产; DYM3 型空盒气压表,长春气象仪器厂产; XWSS—03D 型温湿度仪,武汉市仪器仪表研究所产; Challenger3000BF040A/CSF—083L 型恒温恒湿机组,美国力博特公司产; 1M1000RH 型恒温恒湿箱,澳大利亚 Clayson 公司产.

2 结果与讨论

2.1 环境因素对卷烟主流烟气中 CO 影响的数理分析

利用 SPSS 软件对 2009 年度亚洲烟气分析合作试验的数据进行数理分析,分别对测试大气温度、测试大气湿度、测试大气压力和气流速度 4 个主要环境因素与主流烟气 CO 含量进行相关性、多元线性回归和通径分析^[6-7],结果见表 1—表 3.

表 1 环境因素与主流烟气 CO 含量相关性分析

	CO 含量	风速	温度	湿度	大气压
CO 含量	1.000	-0.056	0.039	0.037	0.306
风速	-0.056	1.000	0.482	-0.443	-0.059
温度	0.039	0.482	1.000	-0.625	0.196
湿度	0.037	-0.443	-0.625	1.000	-0.088
大气压	0.306	-0.059	0.196	-0.088	1.000

表 2 环境因素与主流烟气 CO 含量多元线性回归分析系数

	非标准化系数		标准系数 <i>Beta</i>	<i>t</i>	Sig.	<i>B</i> 的 95.0% 置信区间	
	<i>B</i>	标准误差				下限	上限
(常量)	-2.579	6.216		-0.415	0.680	-15.070	9.912
风速	-0.001	0.006	-0.023	-0.141	0.889	-0.012	0.010
温度	0.027	0.132	0.038	0.206	0.838	-0.238	0.293
湿度	0.023	0.054	0.077	0.436	0.665	-0.085	0.132
大气压	0.076	0.035	0.304	2.162	0.036	0.005	0.147

从表 1 可知,各因素间存在一定的相关性,且与主流烟气 CO 含量也有一定相关性. 尽管相关性不显著,但鉴于不确定度评价的严谨性和数值较小,弱相关也应考虑.

表 2 是用方差分析对每个因变量做偏回归分析,得到回归系数及显著性检验的计算结果. 建立的回归方程为

$$y = -0.023x_1 + 0.038x_2 + 0.077x_3 + 0.304x_4$$

其中, y 表示 CO 含量, x_1 表示风速值, x_2 表示温度值, x_3 表示湿度值, x_4 表示大气压力值.

由于环境因素之间存在相关关系,将环境因素

直接影响卷烟主流烟气中 CO 测量不确定度的称作直接作用,将环境因素通过影响其他因素从而对卷烟主流烟气中 CO 测量不确定度的称作间接作用. 表 3 是在相关分析和回归分析的基础上用通径系数分析方法将环境因素对卷烟主流烟气中 CO 测量不确定度的作用,分解为直接作用和间接作用以及各自的作用系数.

2.2 CO 测量不确定度的评定

运用卷烟主流烟气中烟碱、焦油和 CO 测量不确定度评定指南的方法,进行实验室 CO 测量不确定度的评定,其流程图如图 1 所示^[8].

表 3 环境因素与主流烟气 CO 含量通径分析系数

	直接作用	间接作用	总作用	风速	温度	湿度	大气压
风速	-0.023	0.000 46	-0.022 54		0.482	-0.443	-0.059
温度	0.038	0.002 014	0.040 014	0.482		-0.625	0.196
湿度	0.077	-0.089 01	-0.012 01	-0.443	-0.625		-0.088
大气压	0.304	0.014 896	0.318 896	-0.059	0.196	-0.088	

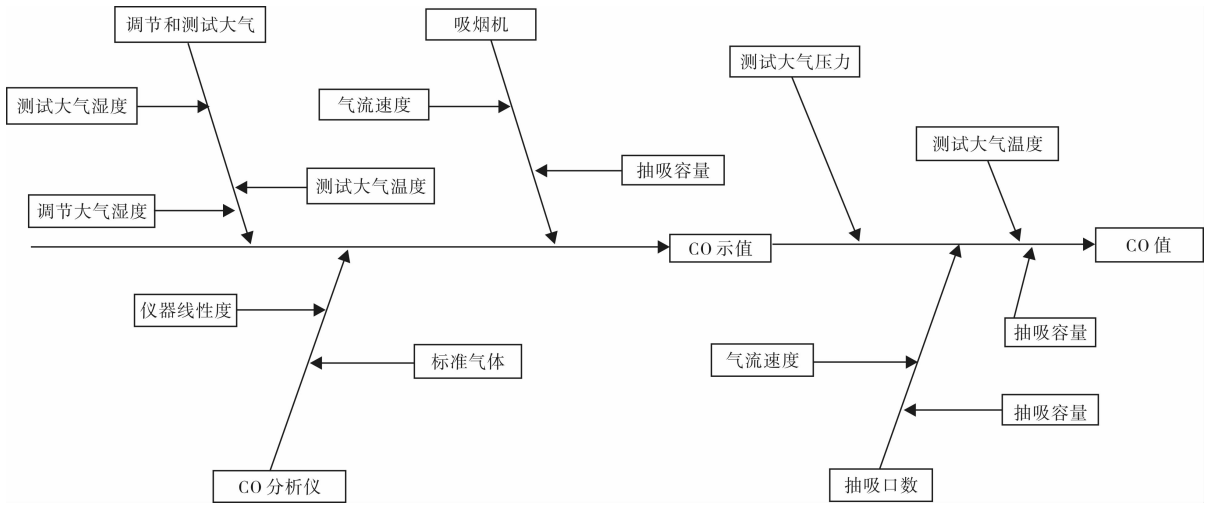


图 1 CO 测量不确定度来源

采用 10 次重复测量 CO 的平均值作为测量结果的最佳估计值,则有

$$u_1(CO) = 0.065 6 \text{ mg}$$

2.2.1 CO 示值 C 的不确定度 标准要求范围内调节大气、测试大气及吸烟机工作参数的波动所引入的不确定度 $u_1(C)$.

1) 调节大气湿度. 当相对湿度从 70% 变化到 50% 所产生的 CO 变化量为 0.08 mg. 相对湿度的允差为 $\pm 3\%$, 所以由相对湿度的变化引入的最大允许误差 $a = 0.012 \text{ mg}$. 由于相对湿度变化引入的不确定度概率分布为均匀分布,则

$$u_{1-1}(C) = \delta_{c_{CH}} = 0.006 9 \text{ mg}$$

2) 测试大气温度. 测试大气温度从 20 °C 变化到 24 °C 所产生的 CO 示值变化量为 0.03 mg. 测试大气温度的允差为 $\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, 所以由测试大气温度的变化引入的最大允许误差 $a = 0.015 \text{ mg}$. 由于温度引入的不确定度概率分布为 U 型分布,则

$$u_{1-2}(C)' = \delta_{c_{TT}} = 0.010 6 \text{ mg}$$

但是,通过数理分析发现,环境温度对卷烟燃烧生成的烟气 CO 有一定的影响,直接作用系数为 0.038,间接作用系数为 0.002 014,总作用系数 r_1 为 0.040 014. 所以综合考虑,测试大气温度引入的不确定度应为

$$u_{1-2}(C) = u_{1-2}(C)' \times (1 - r_1) = 0.010 2 \text{ mg}$$

3) 测试大气湿度. 相对湿度从 70% 变化到 50% 所产生的 CO 变化量为 0.18 mg, 测试大气湿度的允差为 $\pm 5\%$, 所以由相对湿度的变化引入的最大允许误差 $a = 0.045 \text{ mg}$. 由于相对湿度变化引入的不确定度概率分布为均匀分布, 则

$$u_{1-3}(C)' = \delta_{CTH} = 0.026 0 \text{ mg}$$

但是, 通过数理分析发现, 环境湿度对卷烟燃吸生成的烟气 CO 有一定的影响, 直接作用系数为 0.077, 间接作用系数为 $-0.089 01$, 总作用系数 r_h 为 $-0.012 01$. 所以综合考虑, 测试大气湿度引入的不确定度应为

$$u_{1-3}(C) = u_{1-3}(C)' \times (1 - r_h) = 0.026 3 \text{ mg}$$

4) 抽吸容量. 吸烟机抽吸容量从 33 mL 变化到 37 mL 所产生的 CO 变化量为 0.23 mg. 抽吸容量的允差为 $\pm 0.30 \text{ mL}$, 所以由抽吸容量变化引入的 CO 最大允差为 0.017 2 mg. 由于抽吸容量引入的不确定度概率分布为均匀分布, 则

$$u_{1-4}(C) = \delta_{CPV} = 0.009 9 \text{ mg}$$

5) 气流速度. 气流速度从 161 mm/s 变化到 266 mm/s 所产生的 CO 变化量为 0.09 mg. 气流速度的允差为 $\pm 50 \text{ mm/s}$, 所以由气流速度变化引入的 CO 最大允差为 0.045 mg. 由于气流速度引入的不确定度概率分布为均匀分布, 则

$$u_{1-5}(C)' = \delta_{CAF} = 0.026 0 \text{ mg}$$

但是, 通过数理分析发现, 环境风速对卷烟燃吸生成的烟气 CO 有一定的影响, 直接作用系数为 -0.023 , 间接作用系数为 0.000 46, 总作用系数 r_f 为 $-0.022 54$. 所以综合考虑, 测试气流速度引入的不确定度应为

$$u_{1-5}(C) = u_{1-5}(C)' \times (1 - r_f) = 0.026 6 \text{ mg}$$

6) $u_1(C)$ 的合成. 由于 $u_1(C)$ 的各个分量之间无相关性, 因而得出

$$u_1(C) = \sqrt{u_{1-1}^2 + u_{1-2}^2 + u_{1-3}^2 + u_{1-4}^2 + u_{1-5}^2} = 0.040 6 \text{ mg}$$

7) 标准气体引入的不确定度. CO 气体标准物质的定值相对扩展不确定度为 2%, 包含因子 $k = 2$. 按浓度 3.986% 计算, 则标准气体引入的标准不确定度为

$$u_2(C) = 3.986\% \times 0.01 \text{ mg} = 0.000 4 \text{ mg}$$

8) 仪器线性度引入的不确定度 $u_3(C) = u(\delta_{CL})$

$$u_3(C) = \frac{0.01 \times X}{\sqrt{3}} = 0.005 77X =$$

$$0.005 77 \times 3.35 \text{ mg} = 0.019 3 \text{ mg}$$

9) CO 示值不确定度的合成. 按 $u(C)$ 的各分量相互之间不相关考虑, 则得到

$$u(C) = \bar{c} \times u_r(C) = \bar{c} \times \sqrt{\frac{u_1(C)^2}{\bar{c}^2} + u_{2r}(C)^2 + \frac{u_3(C)^2}{\bar{c}^2}} = 0.056 1 \text{ mg}$$

2.2.2 抽吸口数 N 的不确定度 1) 抽吸容量. 吸烟机抽吸容量从 33 mL 变化到 37 mL 所产生的 CO 变化量为 0.24 mg. 抽吸容量的允差为 $\pm 0.30 \text{ mL}$, 所以由抽吸容量变化引入的最大允许误差为 0.018 mg. 由于抽吸容量引入的不确定度概率分布为均匀分布, 则

$$u_{1-1}(N) = \delta_{NPV} = 0.010 4 \text{ mg}$$

2) 气流速度. 气流速度从 161 mm/s 变化到 266 mm/s 所产生的抽吸口数变化量为 0.32 mg. 气流速度的允差为 $\pm 50 \text{ mm/s}$, 所以由气流速度变化引入的最大允差为 0.15 mg. 由于气流速度引入的不确定度概率分布为均匀分布, 则

$$u_{1-2}(N) = \delta_{NAF} = 0.086 6 \text{ mg}$$

3) $u(N)$ 的合成. 由于 $u(N)$ 的各个分量之间无相关性, 因而得出

$$u(N) = \sqrt{u_{1-1}^2 + u_{1-2}^2} = 0.087 2 \text{ mg}$$

2.2.3 抽吸容量引入的不确定度 按标准要求, 抽吸容量的允差为 $\pm 0.30 \text{ mL}$, 考虑为矩形分布, 则

$$u_3(CO) = 0.173 2 \text{ mg}$$

2.2.4 大气压力 p 引入的不确定度 通过计量检定, 给出大气压力计的最大允差 0.01 kPa. 按照大气压力为 101 kPa 和矩形分布估计, 则

$$u_4(CO)' = 0.005 8 \text{ mg}$$

但是, 通过数理分析发现, 环境大气压力对卷烟燃吸生成的烟气 CO 有一定的影响, 直接作用系数为 0.304, 间接作用系数为 0.014 896, 总作用系数 r_p 为 0.318 896. 所以综合考虑, 测试气流速度引入的不确定度应为:

$$u_4(CO) = u_4(CO)' \times (1 - r_p) = 0.004 0 \text{ mg}$$

2.2.5 温度示值 T 引入的不确定度 计量检定给出温度显示仪最大允差为 0.1 $^{\circ}\text{C}$, 按测试温度 22 $^{\circ}\text{C}$ 和矩形分布估计, 则

$$u_5(CO) = 0.057 7 \text{ mg}$$

2.2.6 合成标准不确定度 若忽略各不确定度分量之间的相关性, 则

$$u_c(CO) = CO \times$$

$$\sqrt{u_r^2(CO) + u_r^2(N) + u_{3r}^2(CO) + u_{4r}^2(CO) + u_{5r}^2(CO)}$$

$$= 0.20 \text{ mg}$$

2.2.7 扩展不确定度 取包含因子 $k=2$, 则扩展不确定度为

$$U = ku_c = 0.40 \text{ mg}$$

由于用于不确定度评定的卷烟为同一批次, 其CO量可由重复性测定的平均值为 8.26 mg , 所以本次CO量测定结果为 $8.26 \pm 0.40 \text{ mg}$, 实验室环节影响CO量测定结果的变化范围为 $\pm 4.84\%$ 。

3 结论

运用SPSS V18.0软件, 对2009年度亚洲烟气分析合作试验的数据进行相关性分析, 得出各指标间的相关系数, 进一步对测试大气温度、测试大气湿度、测试大气压力和气流速度4个主要环境因素与主流烟气CO含量进行相关分析和回归分析, 在此基础上进行了这4个主要环境因素与主流烟气CO含量的通径分析, 应用数理分析结果, 对实验室卷烟主流烟气中CO测量不确定度进行了评价。结果表明: 1) 测试大气温度、测试大气湿度、测试大气压力和气流速度4个主要环境因素与主流烟气CO含量存在一定相关性。2) 通径分析表明, 测试大气温度、测试大气湿度、测试大气压力和气流速度4个主要环境因素对主流烟气CO含量存在直接作用和间接作用, 其中, 环境温度对CO量的直接作用系数为0.038, 间接作用系数为0.002 014, 总作用系数 r_t 为0.040 014; 环境湿度对CO量的直接作用系数为0.077, 间接作用系数为-0.089 01, 总作用系数 r_h

为-0.012 01; 环境风速对CO量的直接作用系数为-0.023, 间接作用系数为0.000 46, 总作用系数 r_f 为-0.022 54; 环境大气压力对CO量的直接作用系数为0.304, 间接作用系数为0.014 896, 总作用系数 r_p 为0.318 896。3) 忽略各不确定度分量之间的相关性, 实验室卷烟主流烟气中CO测量不确定度为 $\pm 0.40 \text{ mg}$ 。

参考文献:

- [1] 聂一平. 影响卷烟中一氧化碳量的几种因素[J]. 烟草科技, 1999(2): 26.
- [2] Rostami A A, Hajaligol M R, Li P, et al. Formation and reduction of carbon monoxide in a burning cigarette[J]. Beiträgezur Tabakforschung International/Contributions to Tobacco Research, 2003(7): 439.
- [3] 杨琴, 彭忠, 郑利锋. 卷烟主流烟气中一氧化碳测量不确定度的评定[J]. 现代测量与实验室管理, 2004(6): 37.
- [4] GB/T 16447—2004, 烟草和烟草制品调节和测试的大气环境[S].
- [5] GB/T 23356—2009, 卷烟·烟气气相中一氧化碳的测定·非散射红外法[S].
- [6] 张琪, 丛鹏, 彭励. 通径分析在Excel和SPSS中的实现[J]. 农业网络信息, 2007(3): 109.
- [7] 刘丁伟, 胡建军, 熊燕, 等. 总粒相物与烟支重量、吸阻和抽吸口数的相关分析、通径分析[J]. 烟草科技, 2005(8): 3.
- [8] JJF(烟草)1—2007, 卷烟主流烟气中烟碱、焦油和一氧化碳测量不确定度评定指南[S].

不同型号吸烟机对卷烟主流烟气释放量的影响

程华, 王乐军, 李孟华, 齐伟, 徐玉琼

(湖北中烟工业有限责任公司, 湖北 武汉 430051)

摘要:为了比较不同型号吸烟机对卷烟主流烟气释放量检测结果的差异,分别使用 RM200A 和 RM20H 转盘式吸烟机在同一实验条件下对 4 个样品进行检测,并对卷烟主流烟气释放量(总粒相物、水分、焦油、烟气烟碱、烟气一氧化碳)及抽吸口数进行差异性分析.结果表明:RM200A 所测样品结果的相对标准偏差小于 RM20H 所测结果;RM200A 测定卷烟样品的 CO 低于 RM20H 所测结果,两者有显著性差异;盒标值 7 mg 以上样品, RM200A 所测水份低、烟碱高.

关键词:吸烟机;总粒相物;水分;焦油;烟碱;一氧化碳

中图分类号:TS411 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2013.04.008

Effects of different types of smoking machine on mainstream cigarette smoke release

CHENG Hua, WANG Le-jun, LI Meng-hua, QI Wei, XU Yu-qiong

(Hubei China Tobacco Industry Co., Ltd., Wuhan 430051, China)

Abstract: The effects of different types of smoking machine on releasing amount of mainstream smoke were investigated. Under the same condition, 4 samples were tested by using RM200A and RM20H smoking machine, respectively. After difference analysis on releasing amounts of TPM, moisture, tar, nicotine and CO in mainstream smoke and puff number, the results showed that the repeatability of results got from RM200A on releasing amounts of mainstream smoke was better than RM20H. For the same sample, the CO testing result from RM20H was greater than that from RM200A, both have significant differences. The nicotine content testing results from RM200A were greater than that from RM20H, and moisture content was just the opposite above the 7 mg samples.

Key words: smoking machine; TPM; water; tar; nicotine; CO

0 引言

卷烟在燃烧时,烟支内部几千种成分在高温条件下发生裂解、聚合、缩合及氧化还原等一系列的反应.主流烟气是指烟支被抽吸时,从燃烧锥底部周围进入、烟支燃烧形成气溶胶,从烟支尾端冒出

的烟气流.吸烟机在烟气分析过程中的主要作用是在国家标准规定的条件下对卷烟样品进行模拟人工抽吸,并捕集烟气的主要待测成分^[1].卷烟主流烟气是衡量卷烟品质的一个重要理化指标^[2].

目前,国内烟草行业使用的吸烟机有很多种,由于多种因素的影响,不同型号吸烟机之间的烟气流

收稿日期:2013-02-25

作者简介:程华(1978—),男,湖北省应城市人,湖北中烟工业有限责任公司工程师,博士,主要研究方向为烟草化学与卷烟产品.

通信作者:李孟华(1984—),女,河南省周口市人,湖北中烟工业有限责任公司工程师,主要研究方向为烟草化学.

分析结果存在一定的差异^[3]. RM200A 和 RM20H 为行业内普及率较高的吸烟机,广泛地应用于卷烟主流烟气成分分析. 两者同为全自动转盘式吸烟机,但设计目的和功能略有差异. 因此,本文拟对 RM200A 和 RM20H 转盘式吸烟机烟气检测结果的差异进行比较分析,以指导日常检测和科研工作.

1 实验

1.1 仪器

RM200A 全自动转盘式吸烟机, RM20H 全自动转盘式吸烟机,均为德国 Borgwaldt 公司产; Agilent 6890N 气相色谱仪,美国 Agilent 公司产.

1.2 试剂和样品

异丙醇和无水乙醇(纯度均为 99%),国药集团化学试剂有限公司产;十七碳烷(纯度 99%),美国 SIGMA-ALDRICH 产.

卷烟样品:A, B, C, D 共 4 个样品,武汉卷烟厂生产,盒标值见表 1.

表 1 样品盒标值 mg

	焦油	烟碱	CO
A	3	0.3	3
B	7	0.7	7
C	10	1.0	10
D	11	1.1	11

1.3 样品的处理与分析

从每盒卷烟样品中任意取出 9 支卷烟,剔除有明显缺陷的烟支,共取 180 支卷烟作为待测试样品. 按照 GB/T 16447—2004《烟草和烟草制品·调节和测试的大气环境》规定的条件调节样品^[4],在 GB/T 16450—2004《常规分析用吸烟机·定义和标准条件》规定的条件下抽吸卷烟^[5],每个样品的抽吸数量为 120 支. 采用 GB/T 19609—2004《卷烟·用常规分析用吸烟机测定总粒相物和焦油》^[6]、GB/T 23356—2009《卷烟·烟气气相中一氧化碳的测定·非散射红外法》^[7]、GB/T 23355—2009《卷烟·总粒相物中烟碱的测定·气相色谱法》^[8]和 GB/T 23203.1—2008《卷烟 总粒物中水分的测定·第 1 部分气相色谱法》^[9]规定的方法分别测定卷烟样品的总粒相物、焦油、CO、烟碱和水分.

2 结果与讨论

2.1 卷烟主流烟气释放量的测定结果

A, B, C, D 这 4 个卷烟样品在环境温湿度、大气

压力、风速都相同的条件下,分别用 RM200A 和 RM20H 抽吸 6 组,每组 20 支卷烟,测定主流烟气释放量. RM200A, RM20H 这 2 种吸烟机测定的总粒相物、水分、烟碱量、焦油量、CO、抽吸口数结果的平均值之差见表 2.

表 2 RM200A 与 RM20H 测定结果平均值之差 (RM200A - RM20H) mg/支

样品	总粒相物	水分	烟碱量	焦油量	CO	抽吸口数 / (口·支 ⁻¹)
A	-0.27	-0.12	0.01	-0.16	-0.77	-0.28
B	-0.19	-0.28	0.06	0.03	-0.69	-0.24
C	-0.04	-0.53	0.10	0.39	-1.00	-0.14
D	-0.44	-0.61	0.09	0.08	-1.10	-0.12

从表 2 可以看出:A, B, C, D 这 4 个卷烟样品的总粒相物、水分、CO、抽吸口数都是 RM200A 低于 RM20H; 4 个卷烟样品的烟碱量都是 RM200A 高于 RM20H; B, C, D 3 个样品的焦油含量都是 RM200A 高于 RM20H, 而 A 样品则是 RM20H 高于 RM200A, 这是由于焦油量与总粒相物、水分的含量有关.

经 t 检验, RM200A 与 RM20H 测定总粒相物、焦油、抽吸口数的结果没有显著性差异,检测 CO 全部样品均有显著性差异,而检测水分和烟碱 B, C, D 这 3 个样品出现显著性差异(见图 1). 对于盒标值 3 mg 样品, RM200A 与 RM20H 测得的水分和烟碱量无差异; 盒标值 7 mg 以上样品, RM200A 所测水分低、烟碱高. 这可能是由 2 种吸烟机的结构不同所引起. 对于漏气检查、捕集器的称量, RM200A 是自动完成,而 RM20H 则须人工完成,因而测得结果受分析天平、测试环境温湿度和人为因素影响比 RM200A 大,另 2 种机型的 CO 分析仪型号不同,因此对水分和 CO 的检测结果影响较大.

2.2 测定结果的相对标准偏差比较

由于系统误差和随机误差对水分的影响较大,因此,从表 3 可以看出,除水分外,其他指标的相对标准偏差均在 5% 以内. RM200A 所测样品结果的相对标准偏差均小于 RM20H 所测结果的相对标准偏差.

3 结论

RM20H 全自动转盘式吸烟机是基于 RM200A 的改进型吸烟机,除了可通过普通的玻璃纤维滤片对主流烟气进行过滤收集外,还可通过静电和撞击方式对一些特殊成分进行捕集, RM20H 型偏重于

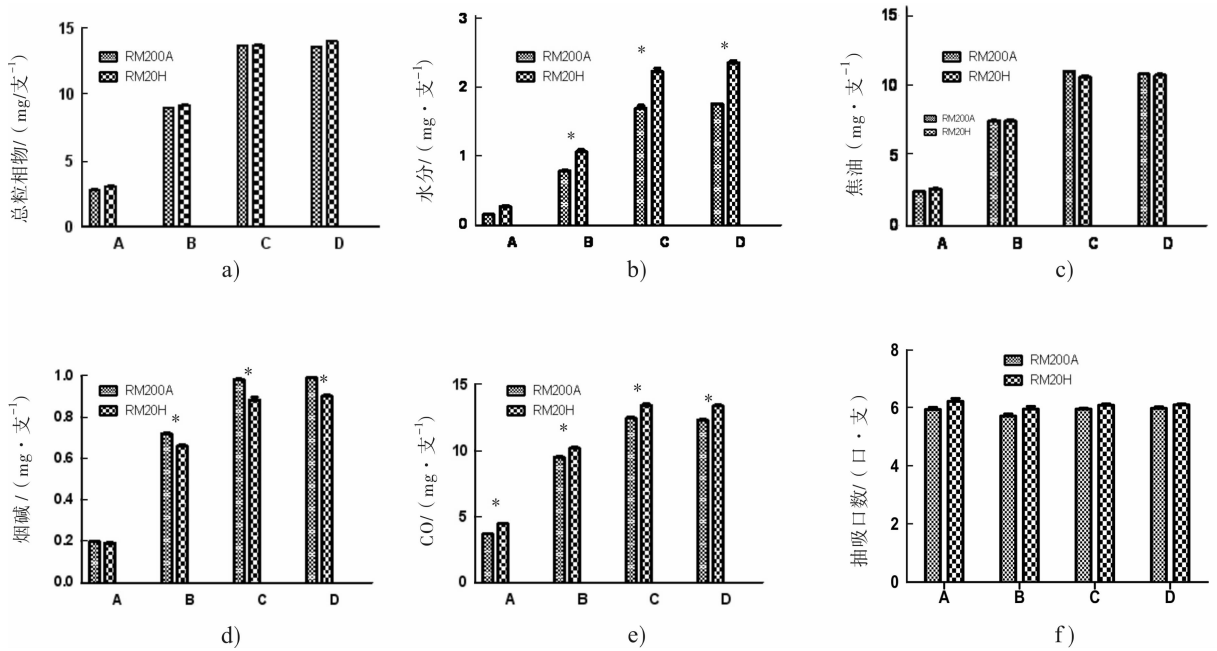
图1 4种样品的检测结果比较 (* $p < 0.05$)

表3 相对标准偏差

样品	总粒相物		水分		烟碱量		焦油量		CO		抽吸口数	
	RM200A	RM20H	RM200A	RM20H	RM200A	RM20H	RM200A	RM20H	RM200A	RM20H	RM200A	RM20H
A	1.24	3.40	6.48	15.35	4.15	4.71	0.88	3.72	1.34	4.13	3.03	4.26
B	0.77	2.26	3.99	6.88	1.91	1.92	0.90	2.60	1.98	2.26	3.23	3.61
C	0.77	1.55	5.34	5.11	0.91	3.48	0.53	1.72	2.58	1.58	1.35	2.12
D	0.26	1.13	1.12	2.41	0.76	2.33	0.24	1.39	2.27	1.39	1.99	1.20
平均值	0.76	2.09	4.23	7.44	1.93	3.11	0.64	2.36	2.04	2.34	2.40	2.78

科研,因其功能更加强大。

比较 RM200A 与 RM20H 这 2 种型号吸烟机的检测结果可以得出: 1) 在环境温湿度、大气压力、风速都相同的条件下, RM200A 与 RM20H 这 2 种型号吸烟机在测定总粒相物、焦油、抽吸口数方面无显著性差异, 在测定水分、烟碱、CO 方面则有显著性差异。2) RM200A 所测 4 个样品的 CO 都低于 RM20H 所测结果; 盒标值 7 mg 以上样品, RM200A 所测水分低、烟碱高。3) RM200A 所测样品结果的相对标准偏差小于 RM20H 所测结果。

参考文献:

- [1] 刘秀彩, 许寒春, 郑捷琼, 等. 吸烟机型对主流烟气释放量的影响[J]. 福建分析测试, 2009, 18(4): 70.
- [2] 程传玲, 王建民, 梁爱刚. 吸烟条件对卷烟主流烟气成

分的影响[J]. 郑州轻工业学院学报: 自然科学版, 2008, 23(4): 34.

- [3] 宋旭艳, 黄龙, 陈一. 不同型号吸烟机性能对比[J]. 烟草科技, 2002(12): 13.
- [4] GB/T 16447—2004, 烟草和烟草制品·调节和测试的大气环境[S].
- [5] GB/T 16450—2004, 常规分析用吸烟机·定义和标准条件[S].
- [6] GB/T 19609—2004, 卷烟·用常规分析用吸烟机测定总粒相物和焦油[S].
- [7] GB/T 23356—2009, 卷烟·烟气气相中一氧化碳的测定·非散射红外法[S].
- [8] GB/T 23355—2009, 卷烟·总粒相物中烟碱的测定·气相色谱法[S].
- [9] GB/T 23203.1—2008, 卷烟·总粒相物中水分的测定·第 1 部分气相色谱法[S].

PROTOS MAX70 接装机烟支输出装置的改进

伍政文, 刘志勇, 张华, 李春秀

(湖南中烟工业有限责任公司 常德卷烟厂, 湖南 常德 415000)

摘要:为解决 PROTOS MAX70 接装机的夹带烟支输出装置在生产过程中易造成烟支挤压变形等质量问题,依据德国 HAUNI 公司 PROTOS 2—2 超高速卷接机组的烟支堆码技术,对 MAX70 接装机烟支输出装置进行了改进,取消了装置中的烟支输出皮带,在输出鼓轮后设计了柔性堆栈鼓轮,使烟支堆码分组输出.应用结果表明,改进后烟支输出装置故障维修次数占接装机总维修次数的比例由 80.90% 降低至 10.00%,质量缺陷率由 0.27% 下降到 0.11%.

关键词:PROTOS 70 卷接机组;MAX70 接装机;烟支堆码;柔性输出;堆栈鼓轮

中图分类号:TS43 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2013.04.009

The improvement of cigarette output system in PROTOS MAX70

WU Zheng-wen, LIU Zhi-yong, ZHANG Hua, LI Chun-xiu

(Changde Cigarette Factory, China Tobacco Hu'nan Industrial Co., Ltd., Changde 415000, China)

Abstract: In order to solve the quality problems such as distortion of the cigarettes, which was brought by the output device of cigarettes in PROTOS MAX70 in the process of production, according to the advanced technology of cigarette stacker applied in PROTOS 2 - 2 super high-speed cigarette maker produced by German Company HAUNI, the cigarettes output system of MAX70 was improved by canceling the cigarettes output belts of MAX70 and designing a flexible stack drum behind the output drum and grouping output of cigarette stacker. And the results showed that after the system had been improved, the total percentage of the troubles of cigarette output device and quality defects of cigarettes was lowered from 80.9% to 10% and 0.27% to 0.11% respectively.

Key words: PROTOS 70; MAX70; cigarette stacker; flexible output; stack drum

0 引言

PROTOS70 卷接机组 MAX70 接装机采用夹带烟支输出装置,在生产过程中,已发现该装置的 2 组同步带上下夹住烟支输送技术与工艺存在一些问题:^[1] 容易造成烟支挤压变形,影响烟支圆度,产生皱纹烟支,输送带上的毛刺也容易将烟支刺破,从

而产生漏气等质量缺陷;其 4 根窄齿形带故障率较高,轴、轴承、皮带轮、皮带等零部件易磨损、更换频繁;单列烟支在高速输送过程中烟支端部落丝较多^[2].王广胜等^[3]对 PASSIM 卷接机组的烟支堆码装置进行了改进,在输出鼓轮处取消控制皮带,增加柔性搭链,烟支堆码后直接输出,应用效果良好,但对 PROTOS MAX70 接装机烟支堆码装置尚无类

收稿日期:2013-01-02

作者简介:伍政文(1973—),男,湖南省常德市人,湖南中烟工业有限公司常德卷烟厂工程师,主要研究方向为卷烟工艺技术.

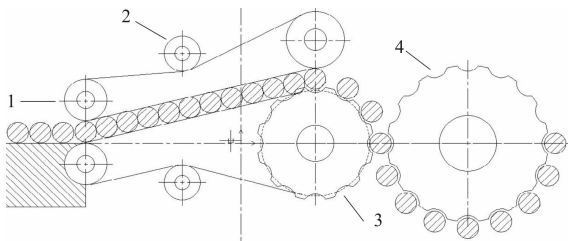
似改进. 为此, 本文将依据德国 HAUNI 公司 PRO-TOS 2—2 超高速卷接机组先进的烟支堆码技术, 对 MAX70 接装机烟支输出装置进行改进: 取消 MAX70 烟支输出装置的烟支输出皮带, 在输出鼓轮后设计柔性堆栈鼓轮, 烟支堆码分组输出. 应用表明, 改进后优化了烟支柔性化输出技术, 降低了烟支输出装置故障率, 减少了对烟支外观质量影响.

1 存在问题

MAX70 接装机的夹带烟支输出装置主要由齿形带、齿形带轮、齿形带压轮、出烟轮和剔除轮等组成, 其示意图见图 1. 对编号为 17# 的 PROTOS70 机台 MAX70 接装机 3 个月的维修记录进行统计的结果见表 1, 可见, 烟支输出装置故障维修次数约占该机台总维修次数的 80.90%.

表 1 改进前 3 个月内 17# 机台 PT70MAX 维修记录统计表

序号	维修内容	频数	累计频数	占比/%
A	出烟装置	34	34	80.90
B	烟支传递鼓轮	4	38	9.52
C	水松纸切割装置	1	39	2.38
D	滤嘴供给装置	1	40	2.38
E	其他	2	42	4.76



1. 齿形带轮 2. 齿形带压轮 3. 出烟轮 4. 剔除轮
图 1 MAX70 接装机烟支输出装置示意图

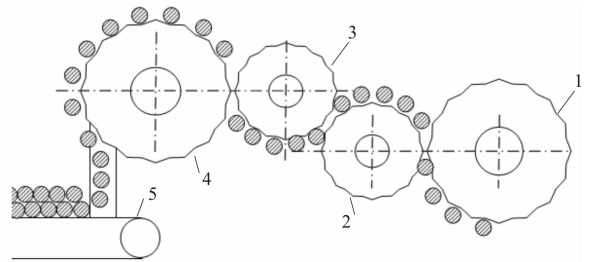
2 改进方法

为解决以上问题, 依据德国 HAUNI 公司 PRO-TOS 2—2 超高速卷接机组的烟支堆码技术, 对 MAX70 接装机烟支输出装置进行改进: 取消了 MAX70 烟支输出装置的烟支输出皮带, 在输出鼓轮后设计了柔性堆栈鼓轮, 烟支堆码后分组输出.

2.1 柔性堆栈鼓轮

烟支堆码输出是指单排烟支传送至输出鼓轮后, 再传递给堆栈鼓轮, 由堆栈鼓轮一组一组地将烟支输送到堆码输出皮带上, 形成堆码烟输出, 堆

栈结构示意图见图 2. 堆栈鼓轮有八字形吸气孔, 并配有八字形负压吸风室, 配气座固定于第二、三相位, 鼓轮绕配气座做圆周运动^[4]. 每组 5 对八字形吸气孔在第二相位进入吸风室形成负压, 在第 4 相位离开吸风室时, 内、负压同时关闭. 每组 5 支烟的负压同时关闭, 可以使 5 支烟同时落到出烟口输送皮带上. 同时增大皮带接收面积, 以避免高速时烟支堵塞, 减少烟支碰撞. 输出鼓轮接受烟支后, 将其传递给传递鼓轮, 堆栈鼓轮从传递鼓轮接收烟支并在堆栈结构中实现堆栈, 由堆栈输出皮带送入装盘机皮带通道. 在不改变 MAX70 接装机与 S90 安装位置的基础上, 以原设备的低位结构输出鼓轮为基准, 增加 1 个传递鼓轮, 而后进入烟支堆码输出结构.



1. 剔除鼓轮 2. 输出鼓轮 3. 传递鼓轮
4. 堆栈鼓轮 5. 堆码输出皮带

图 2 堆栈结构示意图

2.2 堆栈鼓轮直径和负压凹槽深度的确定

堆栈鼓轮为圆柱形滚筒, 圆周上均匀分布有数条半圆的凹槽, 烟支被负压吸附在凹槽中. 堆栈鼓轮和传递鼓轮分别有相应齿轮传动, 旋转方向相反. 因此, 设堆栈鼓轮的槽数为 C_1 , 传递鼓轮的槽数为 C_2 , 相应传动齿轮分别为 Z_1, Z_2 . 生产中传递鼓轮连续向堆栈鼓轮传递烟支, 2 个鼓轮的线速度应一致, 齿轮的传动比等于鼓轮的凹槽数比, 传动比 $I = Z_1/Z_2 = C_1/C_2$ ^[5]. MAX 70 接装机的额定速度为 7 000 支/min, 即输出鼓轮的槽数已知, 根据输出鼓轮的凹槽数即可得出鼓轮直径为 68 mm, 进而确定堆栈鼓轮为 30 槽, 负压凹槽深度为 1.2 mm.

2.3 堆栈结构

原 PROTOS MAX 70 烟支输出装置的堆栈结构有一定的空间 (约 550 mm), 因此只需拆除现有的出烟装置, 用于安装和驱动堆栈结构. 并对原机的输出部分墙板及传动部分进行改造, 增加独立驱动电机, 用于驱动堆栈输出皮带, 并调整与设备相关

的电路、气路等布置。

2.4 电气控制

堆码输出皮带由独立的变频电机驱动,采用变频控制器控制。根据设备速度的频率信号,通过一频压转换器转换成与设备速度相匹配的动态模拟电压值,该模拟电压值作为变频器的速度参考电压输入,使堆码输出皮带速度与设备运行速度一致。堆码输出皮带在与 S90 连接输送烟支时,由电位器提供信号,控制 S90 提升输送带速度。

3 改进效果

17#PROTOS70 卷接机组 MAX70 接装机采用烟支堆码柔性输出装置后,维修记录统计结果见表 2。可见,烟支输出装置 3 个月内仅维修过 1 次,装置运行平稳、无堵塞现象,烟支输出装置故障维修所占比例由 80.90%降低为 10.00%,有效降低了烟支输

出装置故障率和设备维护费用。在正常生产情况下,对改进前后 MAX70 接装机烟支输出装置前的剔除站进行了 10 次随机抽样,每次取样 1 000 支烟,对烟支外观项中的刺破、皱纹、断残支、挤压变形等质量缺陷进行了检验统计,结果见表 3。可见,烟支刺破、皱纹、断残支、挤压变形等质量缺陷比率由 0.27%降低为 0.11%,明显改善了烟支外观质量。

表 2 改进后 3 个月内 17#机台 PT70MAX 维修记录统计表

序号	维修内容	频数	累计频数	占比/%
A	烟支传递鼓轮	5	5	50.00
B	滤嘴供给装置	2	7	20.00
C	出烟装置	1	8	10.00
D	水松纸切割装置	1	9	10.00
E	其他	1	10	10.00

表 3 MAX70 接装机烟支输出装置改进前后产生的主要烟支质量缺陷统计

序号	抽取量	改进前						改进后					
		刺破	皱纹	挤压变形	断残支	缺陷数	缺陷比%	刺破	皱纹	挤压变形	断残支	缺陷数	缺陷比%
1	1 000	0	3	1	0	4	0.4	1	1	0	0	2	0.2
2	1 000	0	2	0	0	2	0.2	0	1	0	0	1	0.1
3	1 000	1	2	0	0	3	0.3	0	0	0	0	0	0.0
4	1 000	0	4	0	0	4	0.4	0	1	0	0	1	0.1
5	1 000	0	2	0	0	2	0.2	0	0	0	0	0	0.0
6	1 000	0	1	0	0	1	0.1	0	2	0	0	2	0.2
7	1 000	1	2	0	0	3	0.3	0	1	0	0	1	0.1
8	1 000	1	1	1	0	3	0.3	0	2	0	0	2	0.2
9	1 000	0	3	0	0	3	0.3	1	0	0	0	1	0.1
10	1 000	0	2	0	0	2	0.2	0	1	0	0	1	0.1
合计	10 000	3	22	2	0	27	0.27	2	9	0	0	11	0.11

参考文献:

[1] 朱喜庆. MAX70 接装机传动系统的改造分析[J]. 现代机械,2007(4):21.
 [2] 冯茜. 卷烟端部落丝国际标准的形成与发展[J]. 烟草科技,1995(6):5.

[3] 王广胜,涂成金,石国强. PASSIM 卷接机组烟支堆码装置的改造[J]. 烟草科技,2006(11):23.
 [4] 德国 HAUNI 公司. PROTOS 2—2 卷接机组使用手册[G]. 2007.
 [5] 刘国平. AF12 滤嘴接装机滤棒分切形式转换的设计研究[J]. 烟草科技,2010(8):22.

油炸和真空渗透对冻藏风味小龙虾品质的影响

张刘蕾¹, 姜启兴¹, 许艳顺¹, 邹公明², 夏文水¹

(1. 江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214112;

2. 江苏盱眙龙虾股份有限公司, 江苏 常州 213017)

摘要:以油炸失重率、渗透增重率、感官评分及质构参数为指标,研究了油炸和真空渗透2个关键工艺对冻藏风味小龙虾品质的影响.结果表明,油炸温度160℃,油炸时间4 min为最佳油炸条件.通过比较常压渗透和真空渗透增重率的变化得出:真空渗透能够有效提高渗透效率;感官评分及质构参数的结果表明,产品最佳的真空渗透时间为10 h.

关键词:小龙虾;油炸;真空渗透;质构

中图分类号:TS205.7 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2013.04.010

Effects of frying and vacuum osmotic treatment on the quality of frozen flavor crayfish

ZHANG Liu-lei¹, JIANG Qi-xing¹, XU Yan-shun¹, ZOU Gong-ming², XIA Wen-shui¹

(1. School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214112, China;

2. Jiangsu Xuyi Crayfish Incorporated Company, Changzhou 213017, China)

Abstract: Effects of two key technologies—frying and vacuum osmotic treatment on the quality of frozen flavor crayfish were studied with the determination of weight loss in frying, weight gain rate during permeating, sensory scores and the texture indexes of products. The results showed that the proper processing condition was frying for 4 min at the temperature of 160 °C. With the comparison of the changes of weight gain rate of two pressure conditions of atmosphere pressure and vacuum pressure adapted in the osmotic process, it was found that vacuum treatment could effectively improve the efficiency of osmotic process. The results of sensory scores and texture of products indicated that 10 h would be the best for the quality of frozen flavor crayfish.

Key words: crayfish; frying; vacuum osmotic treatment; texture

0 引言

淡水小龙虾是生长在我国长江流域的一种优质水产品,由于其具有丰富的营养价值和独特的风味,因而成为地方出口创汇的重要经济水产品^[1].

近年来,各地小龙虾养殖规模和产业规模都在逐步扩大.与养殖业相比,国内小龙虾深加工进程较为缓慢^[2],加工业的薄弱制约着小龙虾产业的发展.目前小龙虾的加工多以冻煮虾和冻虾仁为主,产品种类少、加工量小,且大部分出口到国外市场,国内

收稿日期:2013-04-01

基金项目:江苏产学研项目(BC2012441)

作者简介:张刘蕾(1988—),女,江苏省如皋市人,江南大学硕士研究生,主要研究方向为食品加工与保藏.

通信作者:夏文水(1958—),男,江苏省高淳县人,江南大学教授,博士研究生导师,主要研究方向为食品加工与保藏.

市场占有率低。近年来我国小龙虾的外销受到技术壁垒限制,出口量和出口额显著下降^[2],因此开拓国内市场、开发适合国内消费需求的产品是小龙虾产业发展的关键。

采用油炸提高风味,并利用真空渗透技术代替传统煮制方法,保持了虾仁良好的质构,工艺流程简单,适用于规模化生产。油炸可以使物料脱水,而且能形成独特的风味,是风味水产品加工中常用的工艺^[3];真空渗透是一种有效的增加渗透扩散速率的方法^[4],在果蔬糖渍脱水^[5-7]、水产品及肉类腌制脱水^[8-10]中已有相关的应用。本文将小龙虾油炸失水后直接用预冷汤汁冷却,再通过真空浸渍的方法加快风味和滋味物质的渗透,以期得到具有良好的风味及质构的小龙虾产品。

1 实验

1.1 材料与设备

实验材料:鲜活小龙虾(每只25~30 g)、十三香调味料、干辣椒、花椒、食用油、食盐、绵白糖、味精、鸡精等;塑料包装盒和包装袋均由盱眙龙虾集团提供。

主要设备:EL-3002型分析天平,瑞典梅特勒-托利多仪器有限公司产;TA-XT2质构仪,Stable Micro System公司产;DZG-6020型真空箱,上海森信实验仪器厂产;EF-6L-2型油炸锅,广州市鸿邦西厨设备制造有限公司产。

1.2 方法

1.2.1 加工工艺流程 原料拣选、清洗→油炸→预冷汤汁冷却→4℃渗透→真空包装→冷冻→冻藏

1.2.2 不同油炸温度对产品品质的影响 取小龙虾4份,分别于120℃,140℃,160℃,180℃下油炸3 min,自然冷却后测定小龙虾油炸失水率和虾仁水分含量。取油炸冷却后的虾置于4℃条件下浸渍24 h,然后加热煮沸3 min,测定渗透增重率和虾仁水分含量,并进行感官评定。

1.2.3 不同油炸时间对产品品质的影响 取小龙虾4份于160℃下油炸,时间分别为2 min,3 min,4 min,5 min,油炸后立即冷却,置于4℃条件下浸渍24 h,然后加热煮沸3 min,测定渗透增重率并进行感官评定。

1.2.4 不同渗透方法对小龙虾渗透增重率的影响

常压渗透:将冷却后加好调味汤汁的小龙虾置于4℃条件下浸渍2~24 h。真空渗透:将冷却后加好调味汤汁的小龙虾置于真空箱中,抽真空至真空度0.09 MPa以上,保持真空5 min后,再恢复常压,保持5 min,以上2步共循环3次。待3次循环结束之后,恢复常压,将小龙虾连同包装盒置于4℃条件下浸渍2~24 h。

1.2.5 真空渗透过程中产品品质的变化 分别对真空渗透时间为2 h,4 h,6 h,10 h,16 h,24 h制得的产品进行感官评价,并测定其虾仁的质构。

1.3 理化测定

1.3.1 水分含量测定 测定参照GB 5009.3—2010中直接干燥方法测定。

1.3.2 油炸失重率测定 油炸之前和之后小龙虾的质量分别记为 m_1 和 m_2 ,油炸失重率记为

$$\text{油炸失重率} = (m_1 - m_2) / m_1 \times 100\%$$

1.3.3 渗透增重率测定 用预冷汤汁冷却后小龙虾的质量记为 m_3 ,于4℃浸渍渗透后的质量记为 m_4 ,渗透增重率记为

$$\text{渗透增重率} = (m_4 - m_3) / m_3 \times 100\%$$

1.3.4 质构测定 剥出小龙虾仁,切成长约0.8 cm的方块,作为待测样品。测试使用TA-XT2质构仪,P/0.5探头。测试条件:TPA全质构模式,测前速度2 mm/s,测试速度1 mm/s,测后速度5 mm/s,下压距离为50%。

1.3.5 感官评定 感官评定由经过专业培训的15个专业感官评定员组成,采用文献[11]的方法,感官评定具体评分标准见表1。

表1 冻藏风味小龙虾产品感官评分规则

评分项目	分值/分		
	8—9	5—7	3—4
风味	十三香风味浓郁,有虾鲜味,无腥味,无异味	有较浓郁的十三香风味,略有虾鲜味,或略有异味	十三香风味淡,虾鲜味淡,有异味
滋味	咸淡适中,有丰富的滋味	咸味稍重或稍淡,滋味较丰富	咸味很重或很淡,没有丰富滋味
口感	虾仁肉质紧密,硬度适中,有弹性	虾仁肉质较紧密,稍有弹性	虾仁肉质软烂,无弹性,或者粗糙、过硬
整体可接受性	色香味俱佳,口感好	色香味较好,口感较好	色香味较差,口感一般

1.4 数据处理

采用 SPSS 软件对实验中数据进行 ANOVA 差异显著性分析,显著性水平($P < 0.05$)由 Duncan 多项比较检测确定。

2 结果与讨论

2.1 油炸条件对冻藏风味小龙虾品质的影响

2.1.1 不同油炸温度对产品品质的影响 图 1 所示为油炸温度对小龙虾油炸失重率和渗透增重率的影响。油炸过程中,油炸脱水的速率与油炸温度呈正相关性。温度越高,油炸脱水的速率越高。但油炸时植物油中含有的不饱和脂肪酸极易氧化,使油的酸价增大,色泽变暗发黑,从而导致油炸后产品的颜色加深,味道变苦。因此选择小龙虾的油炸温度不超过 180 ℃。

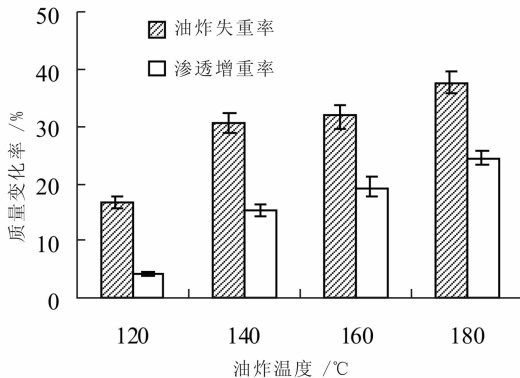


图 1 油炸温度对小龙虾油炸失重率和渗透增重率的影响

在油炸时间 3 min 的条件下,油炸温度越高,小龙虾油炸失重率越高,其相应的渗透增重率也越高。油炸温度为 120 ℃ 时,油炸失重率较低,后期渗透增重仅有不到 5%,说明吸收的汤汁很少。温度高于 140 ℃ 后,油炸失重率呈现较稳定的增长趋势,相应渗透增重率也逐渐增加。郭力^[3]也通过实验证实油炸温度较低时,小龙虾失重率小;孙洋^[12]在研究中发现高温油炸使得鱼片品质劣化。因此油温过低或者过高都不适合于小龙虾的油炸,合适的油炸温度还需从其他方面加以考虑,如产品质构和感官特性。

图 2 所示为油炸温度对油炸后小龙虾及产品中小虾仁水分含量的影响。由图 2 可见,整个油炸失水和渗透增重的过程中,虾仁水分含量变化不大,120 ℃ 油炸时虾仁的水分含量仅增加不到 1%,油炸温度为 180 ℃ 时增加约为 4%。随着油炸温度升高,虾仁

失水加剧,虾仁水分含量逐渐降低;但经过渗透增重后,虾仁的水分含量几乎相等,约为 77%。渗透过程中水分含量增加表明虾仁吸收了调味汤汁,水分含量增加越多,说明吸收汤汁越多,相应虾仁的风味和滋味越好。

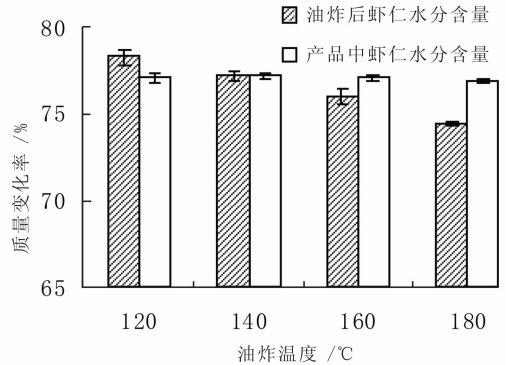


图 2 油炸温度对油炸后小龙虾及产品中小虾仁水分含量的影响

表 2 为油炸温度对产品中小虾仁质构的影响。从表 2 可以看出,油炸对虾仁弹性的影响较小,但对其硬度和咀嚼性有一定程度的影响。当油炸温度高于 140 ℃ 之后,虾仁的硬度增加较为显著;温度高于 160 ℃ 后,虾仁的咀嚼性显著增加。这主要是因为虾仁在 120 ℃ 油炸时失水较少,虾仁硬度低,咀嚼性较差;随着油炸温度的升高,虾仁水分含量略有下降,虾仁的质构出现较明显的变化。

表 3 为油炸温度对产品感官品质的影响。从表 3 可以看出,油炸温度对产品风味、滋味和口感均有较大影响,温度为 160 ℃,180 ℃ 时得到的产品感官评分较高,且没有显著差异,但与 120 ℃ 和 140 ℃ 时油炸得到的产品得分差异较大。

表 2 油炸温度对产品中小虾仁质构的影响

油炸温度/℃	弹性	硬度/g	咀嚼性/g
120	0.76 ± 0.04 ^a	128.0 ± 12.1 ^a	84.5 ± 5.0 ^a
140	0.75 ± 0.07 ^a	161.0 ± 2.2 ^b	83.5 ± 3.2 ^a
160	0.80 ± 0.04 ^a	166.1 ± 9.4 ^b	99.4 ± 3.4 ^b
180	0.85 ± 0.04 ^a	153.2 ± 7.0 ^b	92.9 ± 7.8 ^{ab}

注:表中同列不同字母表示差异显著($P < 0.05$)。以下表格标注相同。

结合渗透增重率的变化来看,渗透增重率越高,产品的感官评分越高。当油炸温度为 160 ℃ 和 180 ℃ 时,相应的渗透增重率分别为 19.4% 和 24.4%,此时产品具有较高的感官评分。这也表明在本实验条件下,渗透增重率应 $> 20%$,以期产品有较

好的感官品质。

表3 油炸温度对产品感官品质的影响

油炸温度/℃	风味	滋味	口感	整体可接受性
120	3.8±0.2 ^a	4.2±0.2 ^a	5.5±0.2 ^a	4.4±0.0 ^a
140	5.2±0.2 ^b	5.3±0.2 ^b	6.7±0.2 ^b	5.7±0.1 ^b
160	7.2±0.2 ^c	7.1±0.3 ^c	7.2±0.3 ^c	7.2±0.3 ^c
180	7.3±0.1 ^c	7.7±0.2 ^c	7.5±0.1 ^d	7.5±0.2 ^c

虾壳经过油炸之后会变得酥脆,温度过高即180℃的时候常出现掉肢、掉钳的情况,外观不完整的龙虾不能加工成产品,所以180℃以上油炸会严重影响加工得率。综上所述,对于本研究中的小龙虾而言,油炸温度为160℃为最佳油炸条件。

2.1.2 不同油炸时间对产品品质的影响 图3所示为油炸时间对小龙虾油炸失重率和渗透增重率的影响。由图3可见,随着油炸时间的延长,产品的油炸失重率逐渐增加,160℃下油炸4 min和5 min后小龙虾失重率几乎相等,说明在此实验条件下,油炸4 min使得小龙虾几乎完全失水,其失重率接近40%;且油炸4 min的小龙虾渗透增重率最高,说明160℃下油炸4 min后,其分子结构可能被破坏,细胞的持水力下降,所以在渗透过程中不能有效地吸收水分。

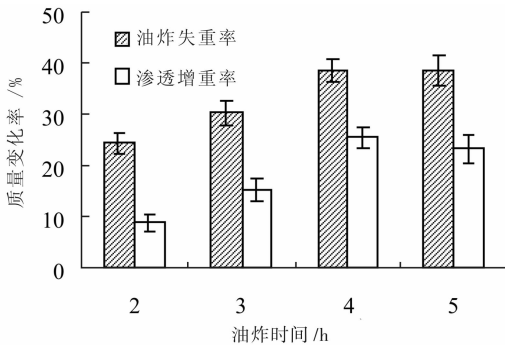


图3 油炸时间对小龙虾油炸失重率和渗透增重率的影响

表4所示为油炸时间对产品感官品质的影响。由表4可见,油炸时间对产品的感官品质影响较明显:随着油炸时间的增加,产品的感官得分逐渐增加,尤其是油炸时间为4 min以上时,产品的风味及滋味有显著提高;相对而言,油炸时间对虾仁的口感影响不大。结合产品渗透增重率的变化,可以得出在本实验条件下,油炸时间为4 min最合适。

2.2 渗透条件对冻藏风味小龙虾品质的影响

小龙虾经过油炸并用预冷至4℃的汤汁冷却之

后进行渗透。整个渗透过程是物质迁移的过程,包括水分及盐、糖等其他可溶性物质的迁移,并且伴随着风味物质的吸收。根据小龙虾冷冻产品加工卫生要求^[13],渗透温度选择为4℃,低温可以抑制微生物的生长,从而减少微生物污染。

表4 油炸时间对产品感官性质的影响

油炸时间/min	风味	滋味	口感	整体可接受性
2	5.0±0.4 ^a	4.7±0.2 ^a	6.3±0.3 ^a	5.3±0.1 ^a
3	5.2±0.3 ^b	5.3±0.1 ^b	6.7±0.3 ^{ab}	6.2±0.1 ^b
4	6.5±0.2 ^c	6.9±0.2 ^c	6.8±0.2 ^b	6.9±0.2 ^c
5	7.2±0.3 ^c	7.1±0.1 ^c	7.0±0.2 ^b	7.1±0.2 ^c

2.2.1 不同渗透方法对油炸后小龙虾增重的影响

在高真空度条件下进行渗透,可以提高渗透速度。由于原料小龙虾的细胞间隙存在有大量空气,这些气体阻碍了细胞与渗透液的充分接触。进行循环的抽真空处理时,随着气压的迅速降低,小龙虾组织结构中的空气大量逸出,渗透调味液迅速填补了这些间隙^[14],抽真空处理使得小龙虾快速增重了2.3%。

图4所示为常压渗透和真空渗透过程中小龙虾增重率的变化。由图4可见,2种渗透条件下小龙虾在前期渗透过程中增重速率均较快。渗透开始2 h后真空渗透和常压渗透的增重率分别为9.2%和6.3%,6 h分别达到19.8%和15.0%,24 h分别增加到26.6%和23.3%,说明2种渗透方法中前6 h均已经完成整个渗透过程中一半以上的物质迁移,在渗透16 h到24 h的8 h内,渗透增重率仅增加不到2%,表明渗透速率趋于缓慢,渗透效果明显下降。渗透后期时间长且效率不高,因此在达到相同渗透效果的前提下应尽量缩短渗透时间,以降低生产时间成本。

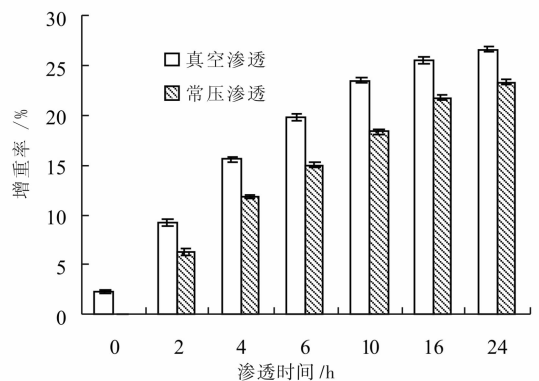


图4 常压渗透和真空渗透过程中小龙虾增重率的变化

从整体趋势看,真空渗透和常压渗透的增重率之差先增加后减小,其中渗透时间为6~10 h时,真空渗透的优势更明显:真空渗透10 h和常压渗透16 h后的小龙虾增重率几乎相等,为23%左右.根据之前的数据分析,当渗透率>20%时,产品的感官评分会有显著增加.

2.2.2 真空渗透过程中产品品质的变化 表5和表6分别为真空渗透过程中小龙虾仁质构、感官得分的变化.

表5 真空渗透过程中小龙虾仁质构的变化

真空渗透时间/h	弹性	硬度/g	咀嚼性/g
0	0.75 ± 0.05 ^{ab}	183.9 ± 4.2 ^b	97.6 ± 4.2 ^c
2	0.72 ± 0.02 ^a	176.4 ± 8.9 ^{ab}	100.95 ± 8.4 ^c
4	0.70 ± 0.03 ^a	174.2 ± 10.3 ^{ab}	86.4 ± 9.5 ^{ab}
6	0.77 ± 0.05 ^{ab}	166.0 ± 4.5 ^a	86.4 ± 4.5 ^{ab}
10	0.82 ± 0.01 ^b	186.0 ± 8.6 ^b	98.8 ± 2.6 ^c
16	0.78 ± 0.04 ^{ab}	191.6 ± 10.4 ^b	96.8 ± 5.3 ^{bc}
24	0.75 ± 0.07 ^{ab}	160.0 ± 5.0 ^a	78.6 ± 3.6 ^a

表6 真空渗透过程中小龙虾感官得分的变化

真空渗透时间/h	风味	滋味	口感	整体可接受性
0	3.9 ± 0.2 ^a	4.8 ± 0.1 ^a	5.8 ± 0.1 ^a	5.1 ± 0.1 ^a
2	4.8 ± 0.2 ^b	7.0 ± 0.0 ^b	6.9 ± 0.3 ^b	6.4 ± 0.1 ^b
4	6.5 ± 0.1 ^c	7.6 ± 0.4 ^c	7.8 ± 0.3 ^{bc}	6.7 ± 0.2 ^b
6	6.7 ± 0.2 ^d	7.7 ± 0.2 ^c	7.6 ± 0.1 ^{bc}	7.1 ± 0.2 ^c
10	8.1 ± 0.3	8.0 ± 0.2 ^c	8.1 ± 0.2 ^c	8.2 ± 0.1 ^d
16	8.1 ± 0.1	7.9 ± 0.2 ^c	7.6 ± 0.4 ^{bc}	7.8 ± 0.2 ^d
24	8.3 ± 0.1	8.0 ± 0.3 ^c	7.4 ± 0.3 ^c	7.8 ± 0.3 ^d

从表5可见,整个渗透过程中,虾仁的弹性及硬度变化不大,咀嚼性有所下降,总体上虾仁质构保持较好,品质基本没有劣化.随着渗透时间的延长,产品的整体可接受性出现先逐渐增加后略有下降的情况,其中风味及滋味的感官得分逐渐增加.风味的提高最明显,主要是因为渗透时间越久,汤汁中的香辛料风味物质挥发越多,扩散到产品中的风味物质也较多;同样,滋味的得分也逐渐增加,渗透前2 h滋味变化较显著,后期渗透中增加较缓慢,这是因为呈滋味的物质主要是盐、糖和味精等可溶成分,所以渗透速度快;而口感及咀嚼性下降的原因可能是渗透之前的油炸过程中虾仁失水较少,初期渗透中由于盐分的吸收,使虾仁脱水,而时间过长又会使得脱水后的虾仁重新吸水,所以导致咀嚼性下降,口感稍有变化.

从渗透过程中小龙虾的增重情况来看,真空渗

透10 h小龙虾渗透增重率达到23.4%,产品也具有较好的风味、滋味及整体可接受性;渗透时间>10 h,渗透效率下降明显,而且长时间的渗透会导致虾仁质构变化,所以渗透时间为10 h左右最合适.

3 结论

对冻藏风味小龙虾油炸和真空渗透2步关键工艺的研究结果表明:油炸温度和油炸时间对小龙虾产品的风味和滋味等品质影响较大,油炸温度160℃,油炸时间4 min为产品加工最合适的油炸工艺;真空渗透比常压渗透效率高,更适用于汤汁在小龙虾中的渗透,最佳渗透时间为10 h.经过此工艺加工得到的小龙虾产品感官评分最高,产品有很好的风味、滋味,并且虾仁的质构保持较好.

参考文献:

- [1] 戈兴杰. 盱眙龙虾产业化研究[D]. 上海:上海水产大学,2007.
- [2] 沈毅. 江苏省小龙虾产业发展报告[J]. 中国水产, 2010(6):14.
- [3] 郭力. 小龙虾即食产品的研制[D]. 无锡:江南大学,2010.
- [4] Bugueno G, Escriche I, Martinez-Navarrete N, et al. Influence of storage conditions on some physical and chemical properties of smoked salmon (*Salmo salar*) processed by vacuum impregnation techniques [J]. Food Chemistry, 2003(81):85.
- [5] 董全, Michele M, 陈宗道. 真空、脉冲真空和常压下蓝莓渗透脱水的研究[J]. 食品科学, 2007(9):92.
- [6] 刘卫华, 傅锋, 田益玲, 等. 常压、真空和脉冲真空渗透脱水加工芒果脯[J]. 食品研究与开发, 2010(3):108.
- [7] 程璐. 渗透脱水在果蔬加工中的研究进展[J]. 畜牧与饲料科学, 2010, 31(8):94.
- [8] 王少伟. 酒糟鱼加工工艺研究[D]. 无锡:江南大学, 2011.
- [9] 罗扬, 刘成国, 陈瑶, 等. 真空研制技术及其在食品加工中的应用研究[J]. 肉类研究, 2010(6):31.
- [10] 叶青, 涂宗财, 刘成梅, 等. 酒糟鱼工业化生产技术[J]. 食品与机械, 2001(3):25.
- [11] 岑剑伟, 王剑河, 李来好, 等. 不同养殖模式的凡纳滨对虾品质的比较[J]. 水产科学, 2008, 32(1):39.
- [12] 孙洋. 半干鲢鱼片加工工艺研究[D]. 无锡:江南大学, 2011.
- [13] 许一平, 胡正文, 王正建. 出口淡水小龙虾产品加工工艺及质量控制[J]. 水产科技情报, 2009, 36(4):198.
- [14] Rastogi N K, Raghavarao K S M S, Niranjana K, et al. Recent developments in osmotic dehydration; methods to enhance mass transfer [J]. Trends in Food Science and Technology, 2002(13):48.

香菇脆片真空油炸-热风联合干燥工艺研究

任爱清, 李伟荣, 陈国宝

(丽水市农业科学研究院, 浙江 丽水 323000)

摘要:传统真空油炸果蔬脆片含油率偏高,品质有待改善.对真空油炸香菇脆片加工的干燥工艺进行了研究,以热风风速、分阶段干燥的水分转换点、热风干燥阶段温度和真空油炸温度为影响因素,进行了正交优化试验.以含油率结合产品感官为评价指标,得出香菇脆片真空油炸-热风联合干燥最佳工艺条件为:风速1.0 m/s、水分转换点35%、热风温度65℃、真空油炸温度90℃.该工艺加工的香菇比传统真空油炸香菇脆片含油率降低1.78%,产品感官品质也有所提高.

关键词:香菇脆片;联合干燥;真空油炸

中图分类号:TS254 文献标志码:A DOI:10.3969/j.issn.2095-476X.2013.04.011

Study on the vacuum-fried and hot air combined drying of mushroom chip

REN Ai-qing, LI Wei-rong, CHEN Guo-bao

(Lishui Academy of Agricultural Sciences, Lishui 323000, China)

Abstract: The traditional vacuum fried fruit and vegetable chips have high oil content and the quality needs to be improved. The process of vacuum fried mushroom chips was studied. Hot air speed, moisture conversion point, hot air drying temperature and vacuum frying temperature were used as factors, orthogonal experiment was made. With oil content and sensory index as indicator, the optimum parameters of the vacuum-fried and hot air combined drying of mushroom chip were obtained as follows: hot air speed 1.0 m/s, moisture conversion point 35%, hot air drying temperature 65℃, vacuum frying temperature 90℃. The oil content of combined drying mushroom chips was 1.78% less than traditional vacuum fried, and the product sensory quality had been improved.

Key words: mushrooms chip; combined drying; vacuum-fried

0 引言

香菇原产于中国,是世界第二大菇,由于它营养丰富、香气沁脾、滋味鲜美,素有“菇中之王”,“蔬

菜之魁”的美称.目前香菇加工仍然以脱水香菇、盐渍香菇等初加工为主^[1].近年来随着人民生活水平的提高以及工作节奏的加快,加大香菇即食方便食品的开发力度、推出更多的即食方便食品,以满足

收稿日期:2013-03-22

基金项目:浙江省重大科技专项(2010C12012-1)

作者简介:任爱清(1984—),男,湖北省赤壁市人,丽水市农业科学研究院助理研究员,主要研究方向为农产品加工与贮藏工程.

通信作者:李伟荣(1977—),女,浙江省缙云市人,丽水市农业科学研究院高级工程师,主要研究方向为农产品加工与保鲜.

不同层次消费者的需求,是市场的迫切需求。

真空油炸生产果蔬脆片是一项1970年代初兴起的果蔬加工技术^[2-3]。关于果蔬脆片加工的研究较多,有真空油炸蜜桃、土豆、毛豆、苹果、甘薯等产品的研究报告^[4-5],其中有部分研究成果利用速冻、分阶段联合干燥降低产品的含油率^[6]。但是,关于香菇真空油炸方面的研究还鲜见报道。本文拟借鉴分阶段联合干燥原理,将果蔬脆片干燥工艺中的单一真空油炸脱水改为真空油炸-热风联合脱水,以期降低香菇脆片产品含油率,提高产品品质。

1 实验

1.1 材料与设备

香菇,购买于浙江省丽水市府前菜场;棕榈油,益海嘉里海皇牌棕榈油(24度棕榈油);真空油炸设备(VF21型),烟台海瑞食品设备有限公司产。

1.2 工艺流程

新鲜香菇→预处理→真空油炸→热风干燥→包装→成品

预处理过程:

新鲜香菇→挑选、去脚→切片(7 mm)→清洗→漂烫(漂烫液为0.1%氯化钙+30%质量分数的填充剂(麦芽糖:糊精=1:2),漂烫温度95℃,漂烫时间6 min)→冷却。

1.3 实验方法

1.3.1 单因素试验 选择水分转换点30%、热风温度60℃、真空油炸温度85℃,风速分别为:0.5 m/s,1.0 m/s,1.5 m/s;选择风速1.0 m/s、热风温度60℃、真空油炸温度85℃,水分转换点分别为:20%,30%,40%;选择风速1.0 m/s、水分转换点30%、真空油炸温度85℃,热风温度分别为:50℃,60℃,70℃;选择风速1.0 m/s、水分转换点30%、热风温度60℃,真空油炸温度分别为:75℃,85℃,95℃。

1.3.2 正交试验 采用 $L_9(3^4)$ 正交表进行试验,以含油率为考查指标,因素水平见表1。

表1 正交试验因素水平表

水平	A(热风风速)/(m·s ⁻¹)	B(水分转换点)/%	C(热风温度)/℃	D(油炸温度)/℃
1	0.5	25	55	80
2	1.0	30	60	85
3	1.5	35	65	90

1.3.3 实验指标测定 含水率测定:按照GB 5009.3进行测定。真空油炸后,香菇脆片用研钵磨

碎。称取3 g左右研碎的香菇脆片,在烘箱中,102±3℃的条件下烘至恒重。重复3次试验取平均值。

脂肪含量测定:按照GB 5009.6进行测定。香菇脆片用研钵磨碎,利用酸水解法测定香菇脆片中的脂肪含量。重复3次试验取平均值。

2 结果与分析

2.1 单因素实验分析

风速和热风温度单因素试验结果分析主要以产品感官品质为指标,虽然后期的热风干燥减少了产品的油炸时间,降低了油率、含水率,但感官品质可能有所下降。风速和热风温度对产品感官品质的影响分别见表2和表3。从表中可以看出,风速1.0 m/s、热风温度60℃产品感官品质较好。因为后期干燥速度过快、过慢都会对产品的形状产生影响,需要选择合适的风速和温度;温度超过60℃可能产生褐变现象。

表2 风速单因素分析表

风速/(m·s ⁻¹)	色泽	香气	外形	酥脆度
0.5	切面褐变	有香菇脆片特有香气	少许变形	不够酥脆
1.0	切面少许褐变	有香菇脆片特有香气	形状保持较好	口感酥脆
1.5	切面褐变	有香菇脆片特有香气	少许变形	口感酥脆

表3 热风单因素分析表

热风温度/℃	色泽	香气	外形	酥脆度
50	切面基本无褐变	有香菇脆片特有香气	变形严重	口感基本酥脆
60	切面少许褐变	有香菇脆片特有香气	形状保持较好	口感酥脆
70	切面褐变较严重	有香菇脆片特有香气	少许变形	口感酥脆

水分转换点和真空油炸温度单因素试验结果分析主要以产品含油率为指标,因为采用分阶段干燥目的就是降低含油率,保持产品的感官品质。图1和图2分别给出水分转换点和真空油炸温度对产品含油率的影响。从图1可以看出,含油率随着水分转换点的降低而升高,因为水分转换点越低物料油炸的时间越长,所以含油率越高;从图2看出,产品含油率随真空油炸温度降低而升高,因为油炸温度越低达到所需含水率的时间越长,含油率也就升高。但是结合感官品质分析,并非是水分转换点越高、油炸温度越高越好,因为水分转换点越高产品酥脆度等感官品质越差,而过高的油炸温度会导致产品变形和褐变。

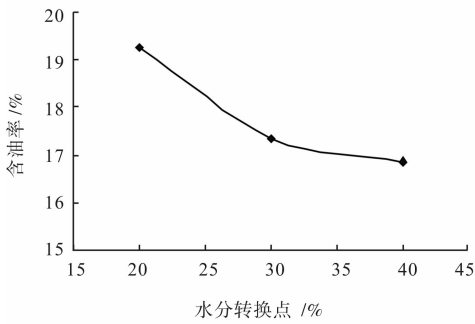


图1 水分转换点单因素试验

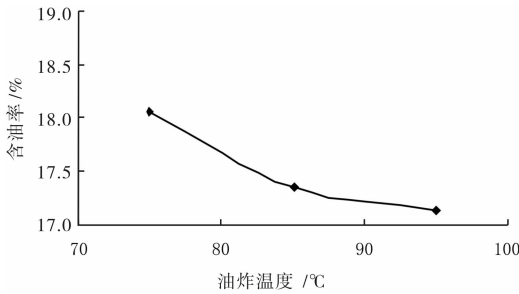


图2 真空油炸温度单因素试验

综合上述分析,选择风速 1.0 m/s、热风温度 60 °C、水分转换点 30%、真空油炸温度 85 °C 进行正交试验。

2.2 正交优化分析

正交试验结果见表4。从表中可以看出,影响香菇脆片真空油炸-热风联合干燥工艺因素的主次顺序为 BDCA,即水分转换点 > 真空油炸温度 > 热风温度 > 热风风速。联合干燥最佳工艺条件为 A₂B₃C₃D₃,即风速1.0 m/s、水分转换点 35%、热风温度 65 °C、真空油炸温度 90 °C。

2.3 联合脱水与单一真空油炸产品比较

通过上述正交优化试验,获得了香菇脆片真空油炸-热风联合干燥最佳工艺参数,对该条件下生产出的香菇脆片进行了品质分析,并与单一真空油炸(85 °C)产品进行了比较,结果见表5。从表5可以看出,联合脱水加工的香菇脆片较单一真空油炸产品含油率低 1.78%,色泽和外形也较好。

采用联合干燥降低香菇脆片含油率、提高产品品质的主要原因有2个:首先,该工艺缩短了真空油炸时间,降低了含油率,减少褐变;其次,预处理工序中采用了填充和硬化处理,能够减少组织塌陷,保持产品酥脆口感。

表4 正交试验结果分析表

处理	A/(m·s ⁻¹)	B/%	C/°C	D/°C	含油率/%
1	1	1	1	1	17.85
2	1	2	2	2	19.20
3	1	3	3	3	15.35
4	2	1	2	3	16.25
5	2	2	3	1	17.35
6	2	3	1	2	18.26
7	3	1	3	2	18.64
8	3	2	1	3	19.54
9	3	3	2	1	16.55
K ₁	17.467	17.580	18.550	17.250	
K ₂	17.287	18.697	17.333	18.700	
K ₃	18.243	16.720	17.113	17.047	
R	0.956	1.977	1.437	1.653	

表5 不同工艺制备的产品对比分析表

工艺	含油率/%	色泽	香气	外形	酥脆度
联合脱水	14.65	切面呈现新鲜香菇原色	有香菇特有香气	基本保持新鲜切片后的形状	口感酥脆
真空油炸	16.43	切面呈现金黄色	有香菇特有香气	少许变形	口感酥脆

3 结论

本文对真空油炸香菇脆片加工过程中的干燥工艺进行了系统研究,得出香菇脆片真空油炸-热风联合干燥最佳工艺条件为:风速 1.0 m/s、水分转换点 35%、热风温度 65 °C、真空油炸温度 90 °C。该工艺加工的香菇比传统真空油炸香菇脆片含油率降低 1.78%,产品感官品质也有提高。

参考文献:

- [1] 苏扬,郭晓强,邹晓勇,等.即食香菇方便食品生产工艺研究[J].食品科学,2008,29(11):203.
- [2] 范友丙,张懿,周祥,等.富硒海芦笋的真空油炸工艺研究[J].食品科学,2009,30(12):82.
- [3] 李伟荣,任爱清,陈国宝.果蔬真空炸脱水技术研究及展望[J].保鲜与加工,2010,10(4):5.
- [4] 李伟荣,任爱清,陈国宝.响应面法优化真空油炸-热风联合干燥桃脆片工艺[J].食品科学,2011,32(4):117.
- [5] 范柳萍,张懿,邵爱芳.胡萝卜脆片真空油炸脱水工艺的优化[J].无锡轻工大学学报,2004,23(1):40.
- [6] 宋贤聚,张懿,范柳萍.真空微波-真空油炸-真空微波三阶段联合脱水工艺生产低含油率马铃薯脆片[J].食品科学,2009,30(8):297.

丙酸发酵中氮源类型与组成的优化研究

孙浩, 刘寅, 毛多斌, 杨雪鹏, 魏东芝

(郑州轻工业学院 食品与生物工程学院, 河南 郑州 450001)

摘要:研究不同氮源类型与组成对丙酸发酵的影响,结果表明:有机氮源优于无机氮源,混合有机氮源优于单一氮源.通过单因素试验和正交试验确定了最优氮源条件为:以酵母提取物与胰酶大豆肉汤为混合氮源,混合比例为2:1,氮源浓度为22 g/L.氮源经优化后能有效提高丙酸产量,发酵192 h后丙酸产量达22.89 g/L,与未优化氮源时的发酵结果相比提高26.46%.

关键词:氮源;丙酸;发酵;优化

中图分类号:TS201.3;TS202 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2013.04.012

The optimization of nitrogen source types and compositions on the propionic acid fermentation

SUN Hao, LIU Yin, MAO Duo-bin, YANG Xue-peng, WEI Dong-zhi

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

Abstract: The effects of nitrogen source types and compositions on the propionic acid fermentation were examined. The results showed that organic nitrogen was better than inorganic nitrogen, the mixed organic nitrogen were better than single ones. The optimum nitrogen source conditions by single-factor experiment and orthogonal experiment were determined: yeast extract and tryptic soy broth as mixed nitrogen source, mixed ratio 2:1, the concentration of nitrogen source 22 g/L. Under the optimal conditions, the yield of propionic acid was 22.89 g/L after 192 h of fermentation, which increased 26.46% compared with that before the optimization.

Key words: nitrogen source; propionic acid; fermentation; optimization

0 引言

近年来,丙酸作为一种重要的精细化工产品及其化工原料,特别是在其在食品中的应用,使得其生产研究成为热点^[1].微生物发酵法生产丙酸的研究已较为深入,培养基中各种营养成分,如不同碳源(葡萄糖、甘油、乳酸)及浓度、微量元素等^[2-3],对于丙酸发酵的影响屡见报道.但是,对于氮源的类型及

其浓度对丙酸发酵的影响未见进行深入探讨的报道.

氮元素在微生物细胞的干物质含量中仅次于碳和氧,是构成菌体成分的重要元素.氮源是微生物生长所必需的重要营养物质,可分为无机氮源与有机氮源^[4-5].对丙酸发酵而言,氮源的作用十分重要,这是因为丙酸杆菌作为丙酸发酵过程的生产菌种,其对营养要求十分苛刻,需要提供多种维生素

收稿日期:2013-05-02

基金项目:国家科技重大专项(2012ZX09304009);河南省国际科技合作计划项目(134300510012);郑州轻工业学院博士科研基金(2010BSJJ019)

作者简介:孙浩(1981—),男,河南省濮阳市人,郑州轻工业学院助教,博士,主要研究方向为生物工程.

及丰富氮源才能满足菌体生长及丙酸生产的需要^[6].因此,有必要对丙酸发酵过程中所需氮源的类型、组成及浓度等进行研究.本文拟通过比较不同氮源的类型、组成及浓度对丙酸发酵的影响,进而对氮源进行优化,以期获得较高的丙酸产量,为工业化生产提供参考.

1 实验

1.1 材料与仪器设备

产酸丙酸杆菌(*Propionibacterium acidipropionici* CGMCC1.2225)购自中国普通微生物菌种保藏管理中心;酵母提取物 YE(yeast extract)和胰化蛋白胨购于英国 OXOID 公司;胰酶大豆肉汤 TSB(tryptic soy broth)购于美国 BD 公司;无水磷酸氢二钾、无水磷酸二氢钾、甘油和葡萄糖,分析纯,天津致远化学试剂有限公司产.

Bugbox 厌氧工作站,英国 Ruskin 公司产;Varian 450—GC 气相色谱仪,美国 Varian 公司产;Biostat B plus5 L 全自动玻璃发酵罐,德国贝朗公司产;TOC Multi N/C 3100 总碳总氮分析仪,德国耶拿公司产.

1.2 培养基

1.2.1 种子培养基 酵母提取物 15.0 g/L,无水磷酸氢二钾 2.5 g/L,无水磷酸二氢钾 1.5 g/L. pH = 7.0,121 °C 灭菌 15 min.

1.2.2 发酵培养基 酵母提取物 15.0 g/L,无水磷酸氢二钾 2.5 g/L,无水磷酸二氢钾 1.5 g/L,混合碳源 40 g/L(甘油与葡萄糖的摩尔比为 4:1),pH = 6.5,115 °C 灭菌 30 min.

1.3 实验方法

1.3.1 种子培养方法^[7] 将装有 100 mL 种子培养基的 250 mL 定制摇瓶抽真空后充入约 150 mL 纯氮气,丁基橡胶塞密封后 121 °C 灭菌 15 min,从 4 °C 保藏的液体种子中吸取种子液,以 5% 的接种量接种至 250 mL 厌氧摇瓶中,30 °C,150 r/min 培养 48 h.

1.3.2 发酵过程控制及培养条件 使用贝朗 5 L 全自动玻璃发酵罐,装有 2 L 发酵培养基,灭菌结束后一边降温,一边通入氮气(每 min 通入 0.5 L 氮气,持续通入 30 min,以保证厌氧环境)^[8].温度保持在 30 °C,搅拌转速设定为 150 r/min,通过自动流加 2 mol/L NaOH 溶液控制 pH = 6.5.

1.3.3 正交试验 在单因素试验的基础上,选取对丙酸产量具有较大影响的 2 个因素:混合氮源比例

(A)、氮源浓度(B),并结合发酵时间(C),采用正交表 $L_9(3^4)$ 进行正交试验,因素水平见表 1.

表 1 正交试验因素水平表

水平	因素		
	A/质量比	B/(g·L ⁻¹)	C/h
1	1:2	18	168
2	1:1	20	192
3	2:1	22	216

1.3.4 丙酸测定方法 采用气相色谱法对发酵液中的丙酸进行定量测量^[1].升温程序:1)80 °C 保持 1 min;2)以 25 °C/min 升至 120 °C,0 min;3)以 30 °C/min 升至 135 °C,0 min;4)以 15 °C/min 升至 180 °C,保持 1 min;汽化室温度 240 °C;检测器温度 240 °C.

1.3.5 细胞干重测定方法 取发酵液 2 mL,10 000 r/min 离心 1 min,去离子水洗涤 3 次,105 °C 烘至恒重后称量,通过计算后得出细胞干重 DCW(dry cell weight).

2 结果与分析

2.1 不同有机氮源对丙酸发酵的影响

通过总碳总氮分析仪测得所使用的酵母提取物、胰化蛋白胨、胰酶大豆肉汤和牛肉膏的含氮量分别为 12.5%,12.7%,11.0%,11.8%.在实验中,以初始的有机氮源添加量(15 g/L 酵母提取物)为参照,通过计算保证总氮摩尔数相同,考察上述 4 种有机氮源对发酵的影响,结果见图 1.

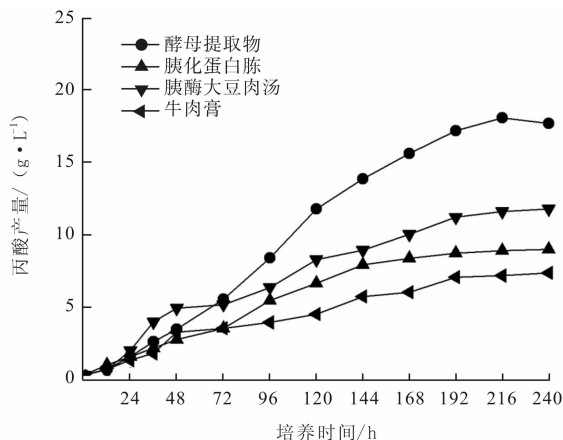


图 1 不同有机氮源对丙酸发酵的影响

由图 1 可知,单纯使用酵母提取物作为氮源时,丙酸产量最高,发酵 240 h 后可达 18.11 g/L;使用胰酶大豆肉汤作为氮源,效果次之,丙酸产量

为 11.76 g/L.

2.2 无机氮源对丙酸发酵的影响

经总碳总氮分析仪测得所使用的酵母提取物的含氮量约为 12.5%. 在实验中,以初始的有机氮源添加量(15 g/L 酵母提取物)为参照,通过计算保证总氮摩尔数相同,考察 2 种无机氮源(氯化铵和硝酸钠)对发酵的影响,结果见图 2.

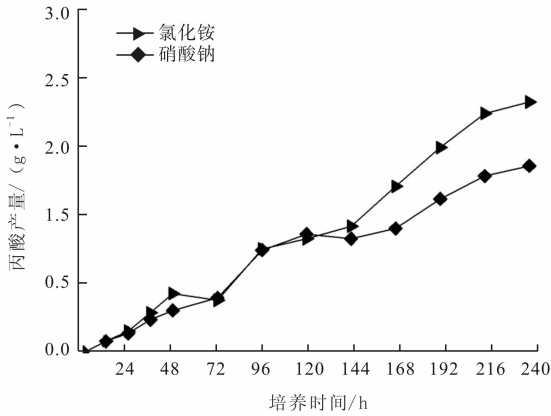


图 2 铵盐与硝酸盐对丙酸发酵的影响

从图 2 中结果并结合发酵情况可以得出以下结论:无机氮源并不适合丙酸发酵,使用无机氮源时丙酸产量极低,发酵 240 h 后分别只有 2.18 g/L(氯化铵)和 1.64 g/L(硝酸钠);但铵盐比硝酸盐略好.

2.3 无机氮源与有机氮源对丙酸发酵影响的比较

分别采用 4 种有机氮源和 2 种无机氮源,对产酸丙酸杆菌生长情况(以细胞干重表示)和产丙酸能力进行比较,试验结果见图 3. 由图 3 可知,可以看出,最优有机氮源为酵母提取物. 此外,无论是对于菌体生长,还是对于丙酸产量而言,有机氮源均优于无机氮源.

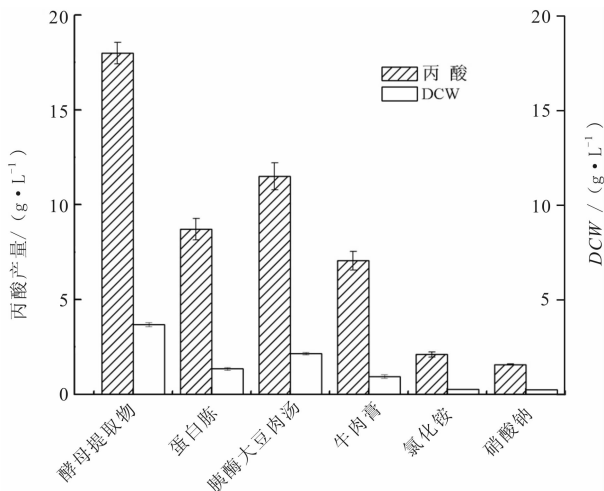


图 3 无机氮源与有机氮源对丙酸发酵的影响

2.4 不同比例混合有机氮源对丙酸发酵产量的影响

将有机氮源中最适合丙酸发酵的 2 种有机氮源(酵母提取物(YE)与胰酶大豆肉汤(TSB))进行复配,比例分别为 2:1,1:1,1:2,试验结果见图 4,并与单一有机氮源的丙酸发酵效果进行比较.

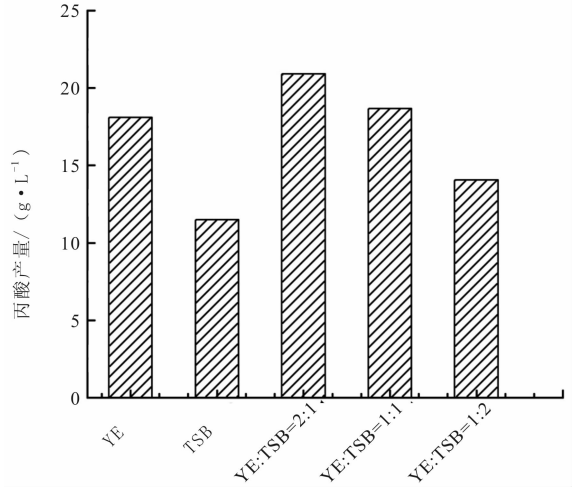


图 4 不同比例混合有机氮源对丙酸发酵的影响

由图 4 可知,混合有机氮源优于单一有机氮源,当 YE:TSB = 2:1 时,丙酸产量最高,发酵 216 h 后为 20.91 g/L.

2.5 氮源浓度对丙酸发酵的影响

选取浓度为 7.5 g/L,10 g/L,12.5 g/L,15 g/L,17.5 g/L,20 g/L,25 g/L,30 g/L,40 g/L 的混合氮源(YE:TSB = 2:1)进行发酵试验,发酵 216 h 后测定丙酸含量,结果见图 5. 由图 5 可知,氮源浓度过高或过低都会影响到菌体的生长和某些次级代谢产

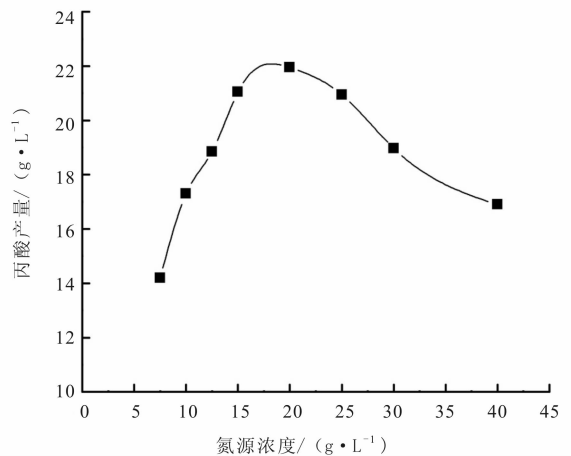


图 5 混合氮源浓度对丙酸发酵的影响

物的生成,当浓度过低时($< 15 \text{ g/L}$),很可能是由于营养物质不充分而未能给菌体提供有利的产酸条件,而过高($> 25 \text{ g/L}$)时则会减少丙酸的合成. 试验结果表明,当氮源浓度为 20 g/L 时丙酸产量最高,为 21.95 g/L .

2.6 正交试验结果

正交试验结果见表2,由表2可知,决定丙酸产量的影响因子顺序为:混合氮源比例(A) > 发酵时间(C) > 氮源浓度(B);丙酸发酵条件的最优因子组合为 $A_3B_3C_2$,即混合氮源比例(YE:TSB)为2:1,氮源浓度为 22 g/L ,发酵时间为192 h.

表2 正交试验结果

实验号	A	B	C	空列	丙酸产量 /($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
1	1	1	1	1	13.06
2	1	2	2	2	16.68
3	1	3	3	3	17.90
4	2	1	2	3	18.98
5	2	2	3	1	18.26
6	2	3	1	2	17.35
7	3	1	3	2	21.62
8	3	2	1	3	19.13
9	3	3	2	1	22.56
K_1	15.88	17.89	16.51		
K_2	18.20	18.02	19.41		
K_3	21.10	19.27	19.26		
R	5.22	1.38	2.89		

为进一步考查发酵条件的可靠性,进行3次重复性试验,在最优发酵条件下丙酸的平均产量可达 22.89 g/L ,比未优化前的结果提高26.46%.

3 结论

为提高丙酸发酵产量,以产酸丙酸杆菌为菌种,对丙酸发酵所需氮源进行优化. 通过单因素试验筛选出最佳氮源为混合有机氮源,且以酵母提取

物与胰酶大豆肉汤混合结果最优,最佳混合比例为2:1. 选取混合氮源比例、氮源浓度和发酵时间3个因素,确定最佳发酵工艺条件组合为:混合氮源比例 YE:TSB = 2:1,氮源浓度 22 g/L ,发酵时间192 h. 优化后的发酵条件能充分满足产酸丙酸杆菌的生长和代谢需要,并能有效提高丙酸产量,丙酸产量达 22.89 g/L ,比未优化前的结果提高26.46%.

参考文献:

- [1] Liu Y, Zhang Y G, Zhang R B, et al. Glycerol/glucose co-fermentation: one more proficient process to produce propionic acid by *Propionibacterium acidipropionici* [J]. Current Microbiology, 2011, 62: 153.
- [2] Balamurugan K, Dasu V V, Panda T. Propionic acid production by whole cells of *Propionibacterium freudenreichii* [J]. Bioprocess Eng, 1999, 20: 109.
- [3] Coral J, Karp S G, Portode Souza Vandenberghe L, et al. Batch fermentation model of propionic acid production by *propionibacterium acidipropionici* in different carbon sources [J]. Applied Biochemistry and Biotechnology, 2008, 151(2): 333.
- [4] 李军, 武满满, 胡佳俊, 等. 非光合固碳微生物菌群最佳组合氮源的正交实验分析[J]. 工业微生物, 2012, 42(5): 14.
- [5] 冯志彬, 王东阳, 徐庆阳, 等. 氮源对L-苏氨酸发酵的影响[J]. 中国生物工程杂志, 2006, 26(11): 54.
- [6] Rogers P, Chen J S, Zidwick M J. The Prokaryotes: Volume 1: Organic Acid and Solvent Production [M]. New York: Springer, 2006: 611 - 615.
- [7] 刘寅, 张永光, 张汝兵, 等. 响应面法优化产酸丙酸杆菌丙酸发酵条件的研究[J]. 食品工业科技, 2010, 31(5): 168.
- [8] Suwannakham S, Yang S T. Enhanced propionic acid fermentation by *Propionibacterium acidipropionici* mutant obtained by adaptation in a fibrous-bed bioreactor [J]. Biotechnol Bioeng, 2005, 91: 326.

郑州市环境中重金属 Pb, Cd 的污染分析

孟君¹, 苏彩娜²

- (1. 郑州轻工业学院 食品与生物工程学院, 河南 郑州 450001;
2. 信阳职业技术学院 应用化学与环境工程学院, 河南 信阳 464000)

摘要:采集郑州市区和市郊环境中的土壤和树叶样品,用石墨炉原子吸收法测定其中重金属 Pb 和 Cd 的含量.结果表明,被分析样品中,印染厂下游河底土壤样品中、文化路和农业路附近的树叶样品中的 Pb 和 Cd 含量均较高;清洗过的树叶样品中 Pb 和 Cd 含量小于相应的未清洗样品.这表明郑州市区环境受到了不同程度的重金属 Pb 和 Cd 的污染.

关键词:重金属铅;重金属镉;微波消解;石墨炉原子吸收光谱法;污染

中图分类号:S131.3;TS201.6 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2013.04.013

Analysis of heavy metal Pb, Cd pollution in the environment of Zhengzhou city

MENG Jun¹, SU Cai-na²

- (1. College of Food and Bioengineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;
2. School of Applied Chemistry and Environmental Engineering, Xinyang Vocational and Technical College, Xinyang 464000, China)

Abstract: The samples of soil, leaves were selected as the research objects. The content of Pb and Cd in the different samples was determined by graphite furnace atomic absorption spectrometry. The results showed that the Pb and Cd content in dyeing mill downstream bed soil samples and the leaves of near Wenhua and Agricultural roads was higher. The content of heavy metal Pb and Cd in washed leaves samples was less than the corresponding original sample. This indicated that Zhengzhou city environment has been polluted by different levels of heavy metals Pb and Cd.

Key words: heavy metal Pb; heavy metal Cd; microwave digestion; graphite furnace atomic absorption spectrometry; pollution

0 引言

重金属污染是指由重金属或其化合物所造成的污染,其危害程度取决于重金属在环境、食品和生物体中存在的浓度和化学形态.重金属污染与其他有机化合物的污染不同,不少有机化合物可以通过自然界本身进行或完成物理、化学或生物净化,使有害性降低或解除.而重金属具有富集性,很难

在环境中降解,其污染的严重性和不可逆性直接威胁人类的生存.例如,日本发生的水俣病(汞污染)和骨痛病(镉污染)等公害病,都是由重金属污染引起的^[1].重金属在大气、水体、土壤和生物体中广泛分布^[2],其所造成的污染主要来源于工业污染,其次是交通污染和生活垃圾污染.随着工业化、城镇化和农业化的发展,我国面临的重金属污染问题日益突出.环境中重金属的污染直接关系到农产品的

收稿日期:2013-03-18

基金项目:河南省教育厅重点项目(12A550010);郑州轻工业学院校基金项目(2011XJJ015)

作者简介:孟君(1971—),女,河南省永城县人,郑州轻工业学院副教授,主要研究方向为光谱与食品分析.

产量和安全,进而影响人类的健康和发展.定期检测环境中重金属的含量、监测其动态变化,已成为环境监测中一项长期且至关重要的基础工作^[3-5].铅和镉是对人体危害极大的重金属,Pb的主要毒性效应是带来或加剧贫血症、神经机能失调和肾损伤,即人体内如果含量超标,容易引起贫血和损害神经系统^[6].Cd主要累积在肝、肾、胰腺、甲状腺和骨骼中,造成贫血、高血压、神经痛、骨质疏松、肾炎和内分泌失调等病症^[7].为了解目前郑州市区域的生态环境质量状况,本文选取郑州市区和市郊不同地点的环境样品并对其中的重金属Pb,Cd含量进行测定,以期研究郑州市环境中重金属污染来源、预防及治理提供科学依据.

1 实验

1.1 试剂和设备

1.1.1 试剂 HNO₃ (优级纯)、HCl (优级纯)、H₂O₂ (30%,分析纯),烟台市双双化工有限公司产;铅、镉标准贮备液(国家标准溶液,浓度均为1 000 μg/mL),国家钢铁材料测试中心和钢铁研究总院提供;实验用水为去离子水.

1.1.2 主要仪器及工作条件 DHG—9145型电热恒温鼓风干燥箱,上海一恒科技有限公司产;CP214型电子天平,上海奥豪斯仪器有限公司产;Speed-wave MWS—3型微波消解仪,德国 Berghof 公司产;SB—120DT型超声波清洗器,宁波新芝生物科技股份有限公司产;Pb,Cd空心阴极灯,AA240Z型石墨炉原子吸收分光光度计,美国瓦里安公司产.石墨炉原子吸收测定重金属Pb,Cd的工作条件见表1.实验所用的玻璃仪器均用1:5的硝酸浸泡过夜,并用去离子水清洗干净.

表1 石墨炉原子吸收测定的工作条件

工作参数	Pb 测定参数设定值	Cd 测定参数设定值
波长/nm	283.3	228.8
狭缝/nm	0.5	0.5
灯电流/mA	11.0	2.0
氩气流量/(L·min ⁻¹)	0.3	0.3
样品体积/μL	10	10
干燥	120℃,15 s	120℃,15 s
灰化	400℃,8 s	250℃,8 s
原子化	2 100℃,4.9 s	1 800℃,4.8 s

1.2 样品采集及预处理

土壤和树叶样品的采样地点见表2.划线采集土壤,采集到的样品经风干,除去小石块、树根须等杂物后,于105℃下干燥8 h至恒重,用研钵研磨后

过100目筛,装袋,低温保存,备用.

采集的树叶样品分为清洗与未清洗2组,研磨,过100目筛,备用.

表2 实验材料的采集地点

样品	采集地点
1	郑州轻院科学校区附近印染厂下游河上土
2	郑州轻院科学校区附近印染厂下游河底土
3	郑州轻院科学校区东门附近农田土
4	文化路农业路附近梧桐树叶(未清洗)
5	文化路农业路附近梧桐树叶(已清洗)
6	市郊科学大道梧桐树叶(未清洗)
7	市郊科学大道梧桐树叶(已清洗)

1.3 样品的微波消解

土壤样品:准确称取0.2 g预处理后的土壤样品3份,分别置于聚四氟乙烯消解罐中,加入2 mL HNO₃和7 mL HCl,待反应平稳后放入微波消解仪(提前预热15 min左右)中,按照表3所示的消解程序进行消解处理.

树叶样品:准确称取0.2 g预处理后的树叶样品4份,分别置于聚四氟乙烯消解罐中,加入7 mL HNO₃,反应一段时间后,再加入2 mL H₂O₂,继续反应一段时间,待白烟散去后放入微波消解仪(提前预热15 min左右)中,按照表4所示的消解程序进行消解处理.

上述各样品消解完成后,取出消解罐至冷却,将消解产物转入烧杯中,同时用去离子水冲洗罐内壁和罐盖2—3次,冲洗液一并转入烧杯中.得到的溶液经过滤后,转移至50 mL容量瓶中,用去离子水定容至刻度.同时转移空白对照溶液,备用、待测.

表3 土壤微波消解的程序选择

步骤	温度/℃	升温时间/min	保温时间/min	压力/MPa	占总功率P的百分比/%
1	160	3	5	0.5	25
2	190	3	20	1.1	35
3	100	1	10	1.1	40
4	100	1	1	0.1	10

表4 树叶样品微波消解程序选择

步骤	温度/℃	升温时间/min	保温时间/min	压力/MPa	占总功率P的百分比/%
1	150	3	15	0.5	25
2	170	3	15	1.1	35
3	200	3	10	1.1	40
4	100	1	10	0.1	10

注:表3和表4中仪器的总功率P=1 845 W.

2 结果与讨论

2.1 样品中重金属 Pb, Cd 的总量分析

各样品消解产物溶液中的重金属元素 Pb, Cd 的浓度、含量与精密度(RSD)见表5。

表5 样品中 Pb, Cd 的含量

样品	Pb 的浓度 /($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	Pb 实际含量 /($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	RSD /%	Cd 的浓度 /($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	Cd 的实际含量 /($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	RSD /%
1	20.10	3.979	8.7	1.595	0.315 7	0.7
2	22.20	4.393	6.4	3.273	0.647 6	0.7
3	1.76	0.352	5.8	0.497	0.099 4	0.6
4	43.87	10.310	4.6	9.261	2.177 0	0.3
5	28.38	6.872	6.3	2.991	0.724 2	0.0
6	26.94	6.303	8.0	3.803	0.889 8	0.8
7	19.99	4.680	4.6	2.694	0.636 0	0.4

从表5数据可以看出:文化路与农业路附近树叶样品中 Pb, Cd 的含量都比较高,其中 Pb 在所有样品中的含量最高;印染厂下游河底土壤样品中的 Pb 也较高。比较不同环境下土壤样品中 Pb, Cd 的含量可以看出:Pb 在河底土样中的含量较河上土样高1倍多, Cd 含量河底较河上高2倍多。比较不同环境下树叶样品中两者含量可以看出:市区环境下生长的树叶中 Pb, Cd 含量远高于离市区中心较远环境下的同种样品;同时比较清洗与未清洗树叶中2种元素的含量,发现未清洗树叶样品中的 Pb 含量是清洗样品中含量的1.5倍多, Cd 含量则为1.3~3倍。由此可见,郑州市区环境已受到不同程度的 Pb, Cd 的污染,而城市废气和污水排放是环境中 Pb, Cd 污染的主要来源。

2.2 精密度和准确度

为了考察结果的可靠性,以测定元素 Pb 为例,对样液的 Pb 进行加标回收试验。运用公式

$$R = [(C_2 - C_1) / C_s] \times 100\%$$

其中, R 表示回收率,被测成分原始质量浓度为 C_1 , 加标后被测成分质量浓度为 C_2 , 加入的标准溶液质量浓度为 C_s 。

分别取 5 mL 的样品,加入不同体积的标准 Pb 溶液(浓度分别为 1 mg/L, 100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 和 30 $\mu\text{g}/\text{L}$); 依据公式:加入量 = 标液浓度 \times 加标体积 / (标液体积 + 加标体积) 计算加入标准溶液的加标浓度量,在表1所示条件下对 Pb 进行加标回收试验,加标量及加标结果见表6。

由表6可以看出:Pb 总量的回收率在 96.52% ~ 103.7% 之间,其精密度均在 4.7% ~ 5.9% 之间,结

果较为满意。

表6 土壤中重金属 Pb 总含量的加标回收试验结果

样品 序号	Pb 溶液浓度 /($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	加入标准 溶液量/mL	测定总量 /($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收 率/%	精密 度/%
1	22.2	2(100 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	50.51	99.09	4.9
2	20.1	2(100 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	47.84	97.09	4.8
3	1.76	0.3(30 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	3.52	103.7	4.9
4	28.38	2(100 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	56.72	99.19	5.5
5	43.87	0.2(1 000 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	80.99	96.52	5.8
6	19.99	2(100 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	48.46	99.65	4.7
7	26.94	2(100 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	55.97	101.6	5.9

3 结论

本文采用石墨炉原子吸收光谱法对郑州市区和市郊7种环境样品中重金属 Pb, Cd 的总量进行测定。结果表明:在印染厂下游河底土壤样品和文化路农业路附近的树叶样品中 Pb, Cd 的总含量均较高。印染厂下游河底土壤 Pb, Cd 的含量较上游土壤中的含量高;清洗过的样品中 Pb, Cd 重金属的含量小于未清洗的样品。通过土壤中 Pb, Cd 含量可知,工业污染使两者含量相对增加。综合分析,随着城市和工业迅速发展,工业废水及汽车尾气的排放是造成城市重金属 Pb, Cd 含量增加的一个重要原因。另外农药及含镉肥的长期大量使用、交通密度的加大,都会造成环境中的 Pb, Cd 污染问题,应引起高度重视。

参考文献:

- [1] 张建梅,韩志萍,王亚军. 重金属废水的治理和回收综述[J]. 湖州师范学院学报, 2002, 24(3): 48.
- [2] 王志楼,谢学辉,柳建设,等. 德兴铜矿尾矿库污染区土壤酶活性研究[C]//第五届全国环境化学大会会议论文集,大连:大连理工大学出版社, 2009: 700.
- [3] 李建国. 德清县水田土壤肥力质量的调查[J]. 浙江农业科学, 2005(3): 209.
- [4] 赵丽芳,黄鹏武,孔亮,等. 乐清市标准农田重金属含量的分析[J]. 浙江农业科学, 2005(5): 397.
- [5] 罗湖旭,陆宏,赵先军,等. 慈溪市土壤环境质量与无公害农产品生产对策[J]. 浙江农业科学, 2006(2): 174.
- [6] 周生贤,葛方度. 环境保护[M]. 北京:中国环境科学出版社, 2011: 16.
- [7] 蓝晓玉,符传武,黄铭. 原子荧光法测定食用植物油中镉的含量[J]. 现代食品科技, 2011, 27(9): 1154.

基于改进零序导纳的故障选线新方法

魏云冰, 王长江, 张栋

(郑州轻工业学院 电气信息工程学院, 河南 郑州 450002)

摘要:根据故障线路的零序导纳在高次谐波条件下明显区别于非故障线路的零序导纳这一特点,结合小波包的分频特性及小故障角接地时零序电流的特性,提出一种基于改进零序导纳的小电流接地选线新方法.该方法充分利用故障线路的暂态信息,并在选线算法构造中综合利用故障零序电流小波包重构系数的幅值与零序导纳极性的信息,以提高选线灵敏度.利用PSCAD进行仿真,结果表明,该方法不受补偿度、故障地点、过渡电阻和故障角度的影响,能够有效、可靠地选出故障线路.

关键词:故障选线;零序导纳;特征频带;故障测度值;小波包分解

中图分类号:TM711 文献标志码:A DOI:10.3969/j.issn.2095-476X.2013.04.014

The new method of fault line selection based on the improved zero sequence admittance

WEI Yun-bing, WANG Chang-jiang, ZHANG Dong

(College of Electric Information Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: According to the feature that the zero sequence of fault line significantly different from the non-zero sequence fault line in the high-order harmonic admittance conditions, combined with the characteristics of wavelet packet division and small angle to ground zero sequence fault current characteristics, a new method was proposed basing on an improved zero sequence admittance. This method makes full use of the transient fault line information and comprehensive utilization of zero sequence admittance wavelet packet reconstruct coefficient amplitude and polarity information to improve the selection and line sensitivity. Through PSCAD simulation and results showed that this method was not affected by the degree of compensation, fault location, the value of the transition resistance and the failure angle and it was able to elect fault line effectively and reliably.

Key words: fault line selection; zero sequence admittance; feature band; fault measure value; wavelet packet decomposition

0 引言

小电流接地系统,特别是谐振接地系统,故障信号较小,不容易辨别,给继电保护和故障选线带

来了很大的困难^[1-4].到目前为止,已有多种接地选线装置运行于中压电网中,并取得了珍贵的运行经验.在这些装置所依据的设计原理中,零序电流法在电网的电容电流较小,又存在长线路的情况,不

能满足选线要求^[5]; 增益阻抗理论选线方法中, 选用5次谐波进行分析, 由于5次谐波受电网运行状态影响, 在电能质量好的情况下5次谐波含量较低, 很难满足选线灵敏度的要求; 多频带方法中, 当故障角较小时, 高频谐波含量较小^[6], 这时选线有可能出错. 鉴于此, 本文拟在分析故障暂态信号特征的基础上, 提出基于改进零序导纳的小电流接地选线新方法, 并经PSCAD仿真验证其可行性.

1 故障时零序导纳特征

为了分析方便, 本文忽略各条线路中的电阻和电抗对零序电压的影响, 电网单相接地电路图如图1所示. 其中, R_d 为单相接地电弧电阻/ Ω ; L 为消弧线圈等效电感/s; U_{d0} 为零序电压/V; C_iA, C_iB, C_iC 为非故障线路三相对地电容/s; C_jA, C_jB, C_jC 为故障线路 j 三相对地电容/s^[7].

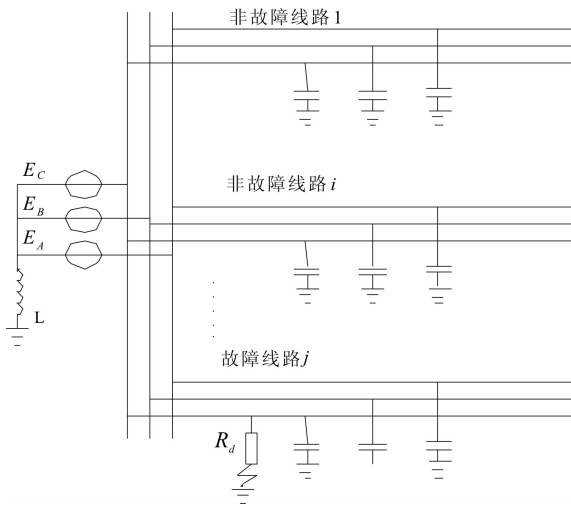


图1 电网单相接地电路图

当系统发生单相接地故障时, 非故障线路的零序导纳都可以表示成

$$\dot{Y}_{d0} = \dot{I}_{d0} / \dot{U}_{d0} = jn\omega C_i$$

式中, \dot{Y}_{d0} 为故障情况下测得的第 i 条非故障线路的零序导纳/S, \dot{I}_{d0} 为故障情况下第 i 条非故障线路的零序电流/A, \dot{U}_{d0} 为对应的零序电压/V, C_i 为第 i 条线路自身的对地电容/S, n 为谐波次数.

对于故障线路, 设第 j 条线路故障, 则故障线路的零序导纳为

$$\dot{Y}_{d0} = \frac{\dot{I}_{d0}}{\dot{U}_{d0}} = -\frac{1}{j3n\omega L} - jn\omega(C_\Sigma - C_j)$$

式中, L 为消弧线圈电感值/S.

2 特征频带的选取

消弧线圈整定原则为: 流过消弧线圈的基波感性电流补偿所有对地基波电容电流. 当中性点经消弧线圈接地系统发生单相金属性接地时有

$$\frac{U_{d0}}{j3\omega L} + j3\omega C_\Sigma U_{d0} = 0 \quad (1)$$

由式①得

$$\omega L = \frac{1}{3\omega C_\Sigma} \quad (2)$$

将式②代入式①得

$$\dot{Y}_{d0} = \frac{j}{n}\omega C_\Sigma - jn\omega(C_\Sigma - C_j) \quad (3)$$

在实际工程应用中, $C_j \leq 89\% C_\Sigma$, 并且消弧线圈补偿通常采用过补偿, 补偿度一般为 5% ~ 10%^[8]. 由式③可知, 当 $n \geq 2$ 时 \dot{Y}_{d0} 恒为负值. 在实际系统中, 线路的电阻是不能忽略的, 为了消除线路电阻对零序导纳的影响, 本文根据上文分析和文献[9]中提出的选择频带 ($f_{hi, \max} \sim f'_{sFBH}$) (f'_{sFBH} 为首次串联谐振频率较大线路的频率, $f_{hi, \max}$ 为系统中等效电容最大的线路发生故障时线路的并联谐振频率, 在此频带内各线路电阻给线路带来的影响可以忽略) 定义特征频带的下限为

$$f_{\min} = \max(100, f_{hi, \max})$$

上限为

$$f_{\max} = f'_{sFBH}$$

在该特征频带范围内, 各条线路均显容性, 非故障线路和故障线路测得的零序导纳分别为正值和负值, 因此可以以此作为选线依据.

3 选线算法

由前述内容可知, 零序导纳需要在特征频带内计算, 该特征频带为高频带. 文献[6]利用5次谐波信号计算零序导纳, 由于5次谐波容易受电网运行状态的影响, 尤其是在电能质量较好的条件下5次谐波含量很低, 选线的灵敏度和准确性将受到影响. 文献[10]提出, 在小故障角接地故障时, 高频谐波分量很小而直流分量显著增加, 上述选线精度有所降低, 甚至会出现漏选情况. 因此, 可以利用衰减直流分量间的幅值比较作为高频分量不足时的辅助选线判据.

第1步: 给母线及各条线路设置一个故障测度值 $X(K)$, 并初始化 $X(K) = 0$, ($K = 0, 1, \dots, N$; $K = 0$ 表示母线).

第2步:将故障后各条线路1/4个周波的零序电流和零序电压用db8小波包进行5层分解,并对衰减直流分量的低频带和SFB范围内的组合频带进行重构,设低频带重构后小波系数为 $C_K(i)$ (线路编号 $K=0,1,\dots,N,i$ 表示第 i 个采样点)。

第3步:对衰减直流分量的单支重构小波包系数逐点进行如下算法处理:找出幅值最大的3条线路并从小到大排序,依次记为 m,n,r ,对应的重构小波系数分别记为 $C_m(i),C_n(i),C_r(i)$,并将其中幅值小于阈值(取0.1)的重构小波包系数置零.若 $C_m(i) \geq C_n(i) + C_r(i)$,则进行 $X(m) = X(m) + 1$ 的运算;否则进行 $X(0) = X(0) + 1$ 的运算。

第4步:得到特征频带范围内组合频带的重构系数后,设计算得到组合频带内的各条线路的零序导纳为 $\dot{Y}_K(i)$,并将其中幅值绝对值小于最小线路零序导纳的值置零.若各条线路的 $\dot{Y}_K(i)$ 同号且幅值的绝对值均小于最小线路零序导纳,则对 $X(0)$ 进行 $X(0) = X(0) + 1$ 的运算;否则,若 $Y_K(i) < 0$,则对 $X(K)$ 进行 $X(K) = X(K) + 1$ 的运算;若 $Y_K(i) > 0$,则 $X(K)$ 不作运算。

以上步骤进行完后对故障测度值进行归一化处理 $X_K = X_K / (2n)$ (n 为采用点数),经过以上处理后,得到的故障测度值最大的线路即为故障线路。

4 实验仿真与结果分析

本文用PSCAD模拟了一个110 kV/10 kV的具有3条馈线的变电站系统,如图2所示.其中,该系统按补偿度为7%的过补偿方式,消弧线圈等效电感参数为 $L=245.5$ mH.根据上文给出的仿真参数和特征频带的确定方法,计算得特征频带的下限为100 Hz,上限为748.5 Hz.由特征频带的范围,选择落在特征频带内的小波包组合频带(本文采用db8小波包进行5层分解,采样频率为3 200 Hz,组合频带为2,3, \dots ,15频带)分量进行重构;对衰减直流分量对应的小波包频带(1频带)分量进行重构.根据第3节给出的选线原理和算法就可以正确地选出

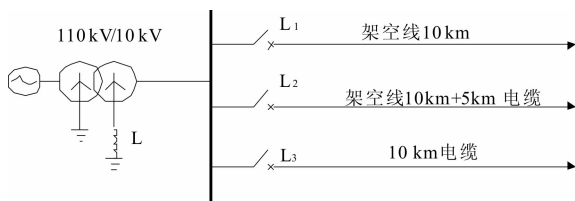


图2 具有3条馈线的110 kV/10 kV供电系统

故障线路。

当中性点直接接地系统的线路 L_1 在距离母线10 km处发生单相金属性接地故障(故障角 $\theta = 90^\circ$)时,各条线路的零序导纳波形图如图3所示。

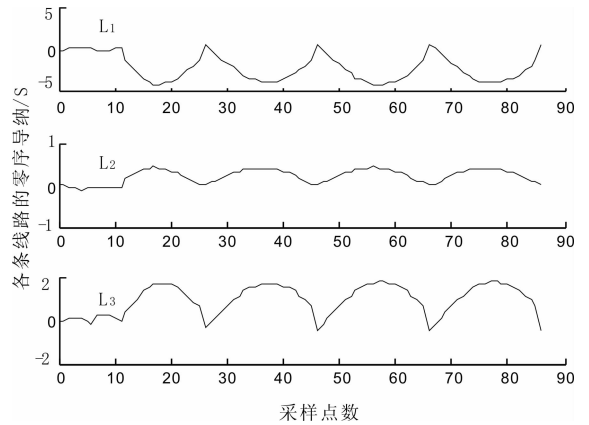


图3 故障时系统各线路零序导纳波形图

从图3可以看出,故障线路 L_1 的零序导纳比各非故障线路的零序导纳要大,且极性相反.此时单靠判断线路零序导纳得到各条线路的故障测度值见表1,从中可以看到,当故障初始角大于 30° 时是可以正确选线的,但当故障初始角为 0° 时,单靠判断零序导纳选线出现错误,这是由于此时零序电流和零序电压中暂态量很小,上述方法得到的零序导纳存在较大误差,不能真实反映线路零序导纳.而此时故障线路中零序电流中的衰减直流分量含量较大,若线路 L_1 在初始角为 0° 时发生故障,各线路的衰减直流分量如图4所示。

表1 L_1 故障时各线路的故障测度值及判断结果

故障初相角/ $(^\circ)$	故障测度值			判定故障线路	判定结果
	L_1	L_2	L_3		
0	0.314	0.337	0.347	L_3	错误
30	0.832	0.125	0.041	L_1	正确
60	0.923	0.034	0.042	L_1	正确
90	0.985	0.002	0.005	L_1	正确

由图4可知,故障线路 L_1 的衰减直流分量重构小波系数的幅值很大,比非故障线路特征明显得多.将比较衰减直流分量法与零序导纳法进行结合,在初始角度为 0° 时线路 L_1 发生故障,此时得到的故障测度值见表2。

由表2可以看出,本文提出的方法对于系统小故障角接地时也能有效地选出故障线路,具有很高的灵敏度和可信度。

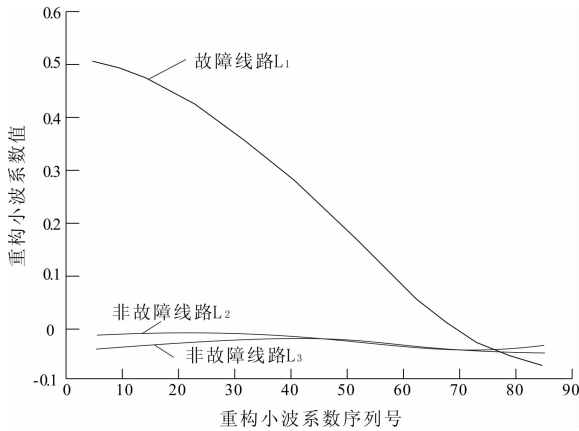


图 4 线路 L₁ 发生接地故障时波形图

表 2 综合算法下各线路的故障测度值及判断结果

故障初 相角/(°)	故障测度值			判定故 障线路	判定 结果
	L ₁	L ₂	L ₃		
0	0.914	0.037	0.044	L ₁	正确
30	0.932	0.103	0.021	L ₁	正确
60	0.953	0.020	0.032	L ₁	正确
90	0.985	0.001	0.002	L ₁	正确

5 结论

本文根据故障线路的零序导纳在高次谐波条件下明显区别于非故障线路的零序导纳这一特点,并结合小波包的分频特性及小故障角接地时零序电流的特性,提出一种基于改进零序导纳的小电流接地选线新方法.理论分析及实验结果表明,该方法充分利用了故障线路的暂态信息,比传统的基于某一个或几个频率分量的选线方法具有更高的灵敏度;同时,在选线算法的构造方面,综合利用了故

障零序电流小波包重构系数的幅值与零序导纳极性的信息,进一步提高了选线灵敏度.此外,该方法能克服电磁干扰进行选线,具有较强的抗干扰能力,另外该方法不受补偿度、过度电阻、故障地点和故障角度的影响,计算简单,可靠.

参考文献:

[1] 马珂,张保会.中性点非直接接地系统故障选线原理的发展与展望[J].继电器,2003,31(5):65.

[2] 薛永端,冯祖仁,徐丙垠,等.基于暂态零序电流比较的小电流接地选线研究[J].电力系统自动化,2003,27(9):48.

[3] 张艳霞,王清亮.应用故障暂态特性实现配电网故障选线的新方法[J].电力系统自动化,2009,33(16):76.

[4] 程路,陈乔夫.小电流接地系统单相接地选线技术综述[J].电网技术,2009,33(18):219.

[5] 邢亚辉,王海军,吕艳萍.基于线路零序频率特性的小电流接地系统故障选线[J].电力自动化设备,2006,26(4):59.

[6] 唐秩,陈奎,陈庆,等.导纳互差之绝对值和的极大值法小电流接地选线研究[J].中国电机工程学报,2005,25(6):49.

[7] 朱珂,徐文远.基于增益阻抗理论的故障选线方法[J].电力自动化设备,2007,27(11):19.

[8] 薛永端,徐丙垠,冯祖仁,等.小电流接地故障暂态方向保护原理研究[J].中国电机工程学报,2003,23(7):51.

[9] 戴剑锋,张艳霞.基于多频带分析的自适应配电网故障选线研究[J].中国电机工程学报,2003,23(5):44.

[10] 张海申,何正友,张钧.谐振接地系统单相接地故障频谱特征分析[J].电力系统自动化,2012,36(6):79.

(上接第 10 页)

[33] Anderson J L, Armstrong D W. Immobilized ionic liquids as high-selectivity/high-temperature/high-stability gas chromatography stationary phases[J]. Anal Chem, 2005, 77(19):6453.

[34] Sheldrake G N, Schleck D. Dicationic molten salts (ionic liquids) as reusable media for the controlled pyrolysis of cellulose to anhydrosugars [J]. Green Chem, 2007, 9

(10):1044.

[35] Liang J H, Ren X Q, Wang J T, et al. Preparation of biodiesel by transesterification from cottonseed oil using the basic dication ionic liquids as catalysts [J]. J Fuel Chem Techn, 2010, 38(3):275.

[36] 赵振贵,李华,赵蕾.新型双核阳离子离子液体催化合成庚二酸二乙酯[J].精细石油化工,2011,28(2):72.

一种基于 OWA 算子的区间值模糊推理方法

吴青娥, 史振杰, 袁健, 韩振宇

(郑州轻工业学院 电气信息工程学院, 河南 郑州 450002)

摘要:提出了一种基于区间值模糊集近差的双阈值多重多维模糊推理方法. 通过基于组合数的 OWA 算子赋权方法计算出区间值模糊规则前件的各个权值, 并且在计算区间值模糊集近差的时候, 考虑区间值的上限和下限对计算近差的影响程度不同, 以及论域中各因素或属性对于结论的重要性不相同的情况, 从而过滤掉一些不必要的规则. 算例分析表明, 该方法更接近实际推理, 结果便于应用.

关键词:区间值模糊推理; 近差计算方法; OWA 算子

中图分类号:TP273 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2013.04.015

An interval-valued fuzzy inference method based on OWA operator

WU Qing-e, SHI Zhen-jie, YUAN Jian, HAN Zhen-yu

(College of Electric Information Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: A dual threshold multiple multi-dimensional interval-valued fuzzy inference method based on similarity measure of interval-valued fuzzy sets was put forward. An OWA operator weighting method based on combinatorial number is used to calculate the weight of each interval-valued fuzzy rule antecedent, and in the calculation of similarity measure of interval-valued fuzzy sets, consider the effect of the upper and lower range of interval-values are different for calculating the similarity measure, and the importance of each factor or attribute for the conclusion is different, so as to filter out some unnecessary rules. Example analysis showed that this method is closer to the actual inference, the results are convenient for application.

Key words: interval-valued fuzzy inference; similarity measure calculation method; OWA operator

0 引言

模糊推理在控制系统和人工智能等领域已经得到了广泛的应用. 用闭区间和模糊集来表示不确定的数据有相似的功效, 因此在 1980 年代初波兰学派提出了区间分析学, 作为与模糊集方法并用的工具^[1-2]. 由于区间分析与模糊集方法结合使用有更好的效果, 因此区间值模糊集(简称 IVFS)的概念提出后被用于模糊推理.

在实际应用中, 特别是在决策、评价等过程中, 动态事物很难把握其本质, 一个对象的单值隶属度往往不容易确定, 而区间值隶属度相对而言较易确定, 并且区间值模糊推理方法可以减少推理过程中的信息丢失. 文献[3]在区间值模糊关系的基础上研究了简单区间值模糊推理和多重区间值模糊推理这 2 种推理形式, 但没有考虑推理中带有确定性因子或者权值等参数的情况. 在推理过程中, 由于不同的因素对结果的影响程度是不一样的, 那么主

收稿日期:2013-05-30

基金项目:河南省教育厅科学技术研究重点项目(12A520049);郑州市科技攻关计划项目(N2013G0796)

作者简介:吴青娥(1971—),女,河南省长垣县人,郑州轻工业学院副教授,博士,主要研究方向为模糊控制和粗糙集理论与应用、模式识别及信息融合技术.

要因素分配的权重大一些,次要因素分配的权重小一些,这是一种符合人的思维习惯的想法. R. R. Yager^[4] 给出的 OWA 算子 (ordered weighted averaging operator) 理论很好地体现了这一想法. 本文拟基于 OWA 算子, 研究区间值模糊推理方法.

1 区间值模糊集的近差定义及计算方法

2 个区间值模糊集在某种特性方面进行比较时, 需要用一些数量指标表示比较结果, 常用的指标有区间值模糊集的距离和近差^[5], 前者表示 2 个模糊集差别的程度, 后者则表示 2 个模糊集相似的程度.

定义 1 取 $A(A \in IF(X))$ (其中 $IvF(U)$ 表示论域 U 上所有区间值模糊集合) 的隶属度函数 $A(x) = [A^-(x), A^+(x)]$, 假设有映射 $N: IF(X) \times IF(X) \rightarrow I, A, B \in IF(X)$, 若满足下列条件, 则称 $N(A, B)$ 是 A 和 B 的近差:

- 1) $N(A, A) = 1$;
- 2) $N(X, \emptyset) = 0, X = (1, 1), \emptyset = (0, 0)$;
- 3) $N(A, B) = N(B, A)$;
- 4) $A \subseteq B \subseteq C \Rightarrow N(A, C) \leq N(B, C) \wedge N(A, B)$.

考虑到区间值的上限和下限对计算近差的影响程度不尽相同, 而且论域中各因素或属性对于结论的重要性也不一样, 可以根据实际情况赋予它们不同的权重, 得到如下近差计算公式.

定理 1 如果 $A, B \in IF(X)$, 当 $X = \{x_1, x_2, \dots, x_n\}$ 是有限集时, $p \in N^*$, 取 $\lambda_i, \mu_i \in [0, 1]$ 且 $\lambda_i + \mu_i = 1, \omega = (\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n)$ 是与论域 X 相关的加权向量, 其中 $\omega_i \in [0, 1], \sum_{i=1}^n \omega_i = 1, i = 1, 2, \dots, n$, 定义

$$N(A, B) = 1 - \left\{ \sum_{i=1}^n \omega_i (\lambda_i | A^-(x_i) - B^-(x_i) |^p + \mu_i | A^+(x_i) - B^+(x_i) |^p) \right\}^{\frac{1}{p}}$$

则 $N(A, B)$ 就是区间值模糊集 A 和 B 的近差.

证明

- 1) $N(A, A) = 1 - \left\{ \sum_{i=1}^n \omega_i (\lambda_i | A^-(x_i) - A^-(x_i) |^p + \mu_i | A^+(x_i) - A^+(x_i) |^p) \right\}^{\frac{1}{p}} = 1$
- 2) 若 $A(x_i) = [1, 1]$, 则 $A^C(x_i) = [0, 0], i =$

$1, 2, \dots, n$, 于是有

$$N(A, A^C) = 1 - \left\{ \sum_{i=1}^n \omega_i (\lambda_i | 1 - 0 |^p + \mu_i | 1 - 0 |^p) \right\}^{\frac{1}{p}} = 1 - 1 = 0$$

同理可得: 若 $A(x_i) = [0, 0]$, 则 $A^C(x_i) = [1, 1], i = 1, 2, \dots, n$, 则 $N(A, A^C) = 0$;

3) $N(A, B) = N(B, A)$ 显然成立.

4) 因为 $A \subseteq B \subseteq C$, 所以

$$\begin{aligned} A^-(x_i) &\leq B^-(x_i) \leq C^-(x_i) \\ A^+(x_i) &\leq B^+(x_i) \leq C^+(x_i) \\ i &= 1, 2, \dots, n \end{aligned}$$

则

$$\begin{aligned} |A^-(x_i) - C^-(x_i)| &\geq |A^-(x_i) - B^-(x_i)| \\ |A^+(x_i) - C^+(x_i)| &\geq |A^+(x_i) - B^+(x_i)| \end{aligned}$$

那么

$$\begin{aligned} \lambda_i |A^-(x_i) - C^-(x_i)|^p &\geq \lambda_i |A^-(x_i) - B^-(x_i)|^p \\ \mu_i |A^+(x_i) - C^+(x_i)|^p &\geq \mu_i |A^+(x_i) - B^+(x_i)|^p \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^n \omega_i (\lambda_i |A^-(x_i) - C^-(x_i)|^p + \mu_i |A^+(x_i) - C^+(x_i)|^p) &\geq \sum_{i=1}^n \omega_i (\lambda_i |A^-(x_i) - B^-(x_i)|^p + \mu_i |A^+(x_i) - B^+(x_i)|^p) \end{aligned}$$

所以

$$\begin{aligned} N(A, C) &= 1 - \left\{ \sum_{i=1}^n \omega_i (\lambda_i |A^-(x_i) - C^-(x_i)|^p + \mu_i |A^+(x_i) - C^+(x_i)|^p) \right\}^{\frac{1}{p}} \leq \\ &1 - \left\{ \sum_{i=1}^n \omega_i (\lambda_i |A^-(x_i) - B^-(x_i)|^p + \mu_i |A^+(x_i) - B^+(x_i)|^p) \right\}^{\frac{1}{p}} = N(A, B) \end{aligned}$$

同理可得 $N(A, C) \leq N(B, C)$.

因为 $N(A, B)$ 是区间值模糊集 A 和 B 的近差, 所以取 $p = 1$ 或 2 时, 由上述定理可得到如下推论.

推论 1 如果 $A, B \in IF(X)$, 当 $X = \{x_1, x_2, \dots, x_n\}$ 是有限集时, $\lambda_i, \mu_i \in [0, 1]$ 且 $\lambda_i + \mu_i = 1, \omega = (\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n)$ 是与论域 X 相关的加权向量, 其中 $\omega_i \in [0, 1], \sum_{i=1}^n \omega_i = 1, i = 1, 2, \dots, n$, 定义

$$N_1(A, B) = 1 - \sum_{i=1}^n \omega_i (\lambda_i |A^-(x_i) - B^-(x_i)| + \mu_i |A^+(x_i) - B^+(x_i)|) \quad \text{①}$$

则 $N_1(A, B)$ 就是区间值模糊集 A 和 B 的近差.

推论 2 如果 $A, B \in IF(X)$, 当 $X = \{x_1, x_2, \dots, x_n\}$ 是有限集时, $\lambda_i, \mu_i \in [0, 1]$ 且 $\lambda_i + \mu_i = 1, \omega =$

$(\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n)$ 是与论域 X 相关的加权向量,其中

$$\omega_i \in [0, 1], \sum_{i=1}^n \omega_i = 1, i = 1, 2, \dots, n, \text{定义}$$

$$N_2(A, B) = 1 - \left\{ \sum_{i=1}^n \omega_i (\lambda_i | A^-(x_i) - B^-(x_i)|^2 + \mu_i | A^+(x_i) - B^+(x_i)|^2) \right\}^{\frac{1}{2}}$$

则 $N_2(A, B)$ 就是区间值模糊集 A 和 B 的近差.

2 OWA 算子及其赋权方法

定义 2^[6] 设 $F: R^n \rightarrow R$, 若

$$F(a_1, a_2, \dots, a_n) = \sum_{j=1}^n \omega_j b_j,$$

其中, $\omega = (\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n)$ 是与函数 F 相关联的 n 维加权向量, $\omega_j \in [0, 1], j \in \{1, 2, \dots, n\}, \sum_{j=1}^n \omega_j = 1$ 且 b_j 是一组数据 (a_1, a_2, \dots, a_n) 中第 j 大的元素, R 是实数集, 则称函数 F 是 n 维有序加权平均算子(OWA 算子).

OWA 算子明显的特点^[7] 就是先按照由大到小的顺序对给出的决策数据 (a_1, a_2, \dots, a_n) 重新排序, 得到新的数据 (b_1, b_2, \dots, b_n) , 并用给出的加权向量对新的数据进行集结. 权值 ω_j 与元素 a_j 没有任何关系, 它只与集结过程中第 j 个位置有关.

在决策或者推理过程中, 一些专家可能会根据自己的喜好对研究对象作出不客观的评价. 所以, 在试验数据的集结过程中, 要尽量减少这种感情因素造成的不公平现象, 使评价结果尽量公平公正. 从这个角度出发, 给出的权重相对来说较为合理, 因为无论是专家由于喜好而给出的高分, 还是由于憎恶而给出的低分, 都被安排在权重较小的位置, 能够较好地削弱感情因素带来的不利影响. 基于这种考虑, 本文给出一种基于组合数的 OWA 算子赋权方法^[8].

定义 3 有序加权向量 $\omega = (\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n)$ 可由下列公式确定:

$$\omega_j = \frac{C_{n-1}^{j-1}}{\sum_{k=0}^{n-1} C_{n-1}^k} \quad j = 1, 2, \dots, n$$

显然, $\sum_{j=1}^n \omega_j = 1$ 成立.

由组合数的性质可知 $\sum_{k=0}^{n-1} C_{n-1}^k = 2^{n-1}$, 则

$$\omega_j = \frac{C_{n-1}^{j-1}}{2^{n-1}} \quad j = 1, 2, \dots, n$$

3 基于区间值模糊集近差的双阈值多重多维模糊推理

3.1 推理方法

以多重多维推理为例, 给出一种基于加权近差的区间值模糊推理方法, 为了使讨论更贴近实际和更具一般性, 设定如下 3 个条件成立.

1) 给第 i 规则配备 1 个适当的阈值 $\tau_i \in [0, 1], i = 1, 2, \dots, n$, 用来判断此条规则是否能用, 如果能用, 则激活此规则; 否则不激活.

2) 给第 i 规则的前件配备 1 个适当的阈值向量 $\gamma_i = (\gamma_{i1}, \gamma_{i2}, \dots, \gamma_{im})$, 其中 γ_{ij} 是配备给第 i 条规则的前件 A_{ij} 的阈值, $\gamma_{ij} \in [0, 1], i = 1, 2, \dots, n, j = 1, 2, \dots, m$, 当给定的事实 A_j^* 与 A_{ij} 的近差 $N(A_j^*, A_{ij}) \geq \gamma_{ij}$ 时, 按照此近差值做进一步计算: 如果 $N(A_j^*, A_{ij}) < \gamma_{ij}$, 则取 $N(A_j^*, A_{ij}) = 0$, 然后再做进一步计算. 这种方法有一定的实际意义, 因为当 A_j^* 和 A_{ij} 的近差 $N(A_j^*, A_{ij})$ 过小的时候, 笔者认为, 此时此事实对结果没有影响.

3) 根据实际情况, 各个前件对结果的影响不尽相同, 给第 i 条规则的前件赋予权重 $\omega_i = (\omega_{i1}, \omega_{i2}, \dots, \omega_{im}), \omega_{ij} \in [0, 1], i = 1, 2, \dots, n, j = 1, 2, \dots, m$, 且 $\sum_{j=1}^m \omega_{ij} = 1$. ω_{ij} 表示第 i 规则的前件 A_{ij} 对给定的规则后件 B_i 的影响程度.

引入阈值之后, 区间值模糊推理的一般形式为:

$$\text{已知 } R_1: A_{11} \text{ 且 } A_{12} \text{ 且 } \dots \text{ 且 } A_{1m} \rightarrow B_1, \gamma_1, \tau_1$$

$$R_2: A_{21} \text{ 且 } A_{22} \text{ 且 } \dots \text{ 且 } A_{2m} \rightarrow B_2, \gamma_2, \tau_2$$

...

$$R_n: A_{n1} \text{ 且 } A_{n2} \text{ 且 } \dots \text{ 且 } A_{nm} \rightarrow B_n, \gamma_n, \tau_n$$

且给定事实 $A_1^* \text{ 且 } A_2^* \text{ 且 } \dots \text{ 且 } A_m^*$, 求 B^* .

其中, A_{i1} 是论域 $X_1 = \{x_{11}, x_{12}, \dots, x_{1m_1}\}$ 之上的区间值模糊集, A_{i2} 是论域 $X_2 = \{x_{21}, x_{22}, \dots, x_{2m_2}\}$ 之上的区间值模糊集, A_{ij} 是论域 $X_j = \{x_{j1}, x_{j2}, \dots, x_{jm_j}\}$ 之上的区间值模糊集, B_i 是论域 $Y = \{y_1, y_2, \dots, y_i\}$ 上的区间值模糊集.

$$A_{i1} = \{[A_{i1}^-(x_{11}), A_{i1}^+(x_{11})], [A_{i1}^-(x_{12}), A_{i1}^+(x_{12})], \dots, [A_{i1}^-(x_{1m_1}), A_{i1}^+(x_{1m_1})]\}$$

$$A_{ij} = \{[A_{ij}^-(x_{j1}), A_{ij}^+(x_{j1})], [A_{ij}^-(x_{j2}), A_{ij}^+(x_{j2})], \dots, [A_{ij}^-(x_{jm_j}), A_{ij}^+(x_{jm_j})]\}$$

$$B_i = \{[B_i^-(y_1), B_i^+(y_1)], [B_i^-(y_2), B_i^+(y_2)], \dots, [B_i^-(y_i), B_i^+(y_i)]\}$$

那么,新的基于近差的区间值模糊推理算法如下.

步骤 1 先计算每条规则的各个前件和给定事实对应的前件的近差

$$\alpha_{ij} = N(A_j^*, A_{ij}) \quad i = 1, 2, \dots, n, j = 1, 2, \dots, m$$

其中, α_{ij} 可采用上述近差计算公式进行计算.

首先,用所得近差 α_{ij} 与所给的对应阈值 γ_{ij} 作比较,若 $\alpha_{ij} \geq \gamma_{ij}$,则记 $\alpha_{ij}^* = \alpha_{ij}$;若 $\alpha_{ij} < \gamma_{ij}$,则记 $\alpha_{ij}^* = 0$. 然后记比较后的近差向量为 $\alpha_i^* = (\alpha_{i1}^*, \alpha_{i2}^*, \dots, \alpha_{im}^*)$.

再令 $w_i = (w_{i1}, w_{i2}, \dots, w_{im})$, $i = 1, 2, \dots, n$ 是基于组合数的 OWA 算子,并计算第 i 条规则的综合近差

$$\pi_i = \sum_{j=1}^m w_{ij} \cdot \varepsilon_{ij} \quad i = 1, 2, \dots, n$$

其中 $(\varepsilon_{i1}, \varepsilon_{i2}, \dots, \varepsilon_{im})$ 是 $\alpha_i^* = (\alpha_{i1}^*, \alpha_{i2}^*, \dots, \alpha_{im}^*)$ 的分向量按照从大到小排序后得到的向量分量.

依据所给定的阈值 τ_i ,有如下结论:若 $\pi_i \geq \tau_i$,则激活此规则;若 $\pi_i < \tau_i$,则此规则不被激活.

步骤 2 当只有第 i 条规则被激活时,按照如下计算方法计算输出结论

$$B^* = \pi_i \cdot B_i = \{[\pi_i B_i^-(y_1), \pi_i B_i^+(y_1)], [\pi_i B_i^-(y_2), \pi_i B_i^+(y_2)], \dots, [\pi_i B_i^-(y_q), \pi_i B_i^+(y_q)]\}$$

当有 $p(p > 1)$ 条规则都被激活时,考虑这些被激活规则推出的结论加上适当权重,得出最终结论. 假设权重中涉及到参数 β ,利用综合近差 π_i 来确定权重向量,定义 $\beta = \max_{\text{第 } i \text{ 条规则被激活}} (\pi_i)$. 记 s 为被激活规则中综合近差取值为最大的规则的个数.

令 $I = \{i | \text{第 } i \text{ 条规则被激活, 且 } \pi_i = \beta, 1 \leq i \leq n\}$,给 B_i 赋予权重 $\frac{1+\beta}{2s}$,则综合近差取值为最大的规则的结论记为 $B_1^* = \bigcup_{i \in I} \frac{1+\beta}{2s} B_i$; 其余的被激活规则所推出的结论赋予权重 $\frac{1-\beta}{2(p-s)}$,则剩余规则的结论记为 $B_2^* = \bigcup_{i \notin I} \frac{1-\beta}{2(p-s)} B_i$.

步骤 3 把步骤 2 所得结论取并,得到实际输出 $B^* = B_1^* \cup B_2^*$.

3.2 算例分析

例 假设某区间值模糊推理系统的知识集中包含如下多重多维区间值模糊产生式规则:

$$\begin{aligned} &\text{已知 } R_1: A_{11} \text{ 且 } A_{12} \text{ 且 } A_{13} \rightarrow B_1, \gamma_1, \tau_1 \\ &R_2: A_{21} \text{ 且 } A_{22} \text{ 且 } A_{23} \rightarrow B_2, \gamma_2, \tau_2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &R_3: A_{31} \text{ 且 } A_{32} \text{ 且 } A_{33} \rightarrow B_3, \gamma_3, \tau_3 \\ &\text{且给定事实 } A_1^* \text{ 且 } A_2^* \text{ 且 } A_3^*, \text{求 } B^*. \text{ 其中} \\ &A_{11} = \{[0.1, 0.2], [0.1, 0.3]\} \\ &A_{12} = \{[0.1, 0.3], [0.4, 0.5], [0.7, 0.8]\} \\ &A_{13} = \{[0.2, 0.3], [0.1, 0.3], [0.4, 0.6], [0.8, 0.9]\} \\ &A_{21} = \{[0.4, 0.6], [0.6, 0.7]\} \\ &A_{22} = \{[0.2, 0.4], [0.7, 0.9], [0.4, 0.5]\} \\ &A_{23} = \{[0.4, 0.6], [0.5, 0.6], [0.7, 0.8], [0.3, 0.5]\} \\ &A_{31} = \{[0.7, 0.9], [0.8, 0.9]\} \\ &A_{32} = \{[0.6, 0.8], [0.1, 0.3], [0.5, 0.7]\} \\ &A_{33} = \{[0.7, 0.8], [0.6, 0.8], [0.2, 0.4], [0.5, 0.7]\} \\ &B_1 = \{[0.2, 0.4], [0.5, 0.6]\} \\ &B_2 = \{[0.5, 0.7], [0.1, 0.3]\} \\ &B_3 = \{[0.6, 0.8], [0.9, 0.95]\} \end{aligned}$$

给定的事实为 $A_1^* = \{[0.6, 0.8], [0.4, 0.6]\}$, $A_2^* = \{[0.1, 0.3], [0.4, 0.6], [0.6, 0.8]\}$, $A_3^* = \{[0.5, 0.7], [0.4, 0.5], [0.3, 0.5], [0.4, 0.6]\}$ 为简便起见,笔者取 $\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma_3 = (0.6, 0.6, 0.6)$, $\tau_1 = 0.65$, $\tau_2 = 0.65$, $\tau_3 = 0.70$.

下面将按照前面提到的步骤进行推理,并得到系统的推理结果.

首先利用上述推论 1 所给近差计算公式 ① 计算出给定事实 A_j^* 与第 i 规则的近差 α_{ij} . 其中 $\lambda_i = 0.4$, $\mu_i = 0.6$, ω_i 的值由基于组合数的 OWA 算子确定. 经计算得出, $\alpha_1 = (0.57, 0.965, 0.74)$, $\alpha_2 = (0.83, 0.77, 0.78)$, $\alpha_3 = (0.78, 0.675, 0.865)$, 经与 $\gamma_j(0.6, 0.6, 0.6)$ 比较可得 $\alpha_1^* = (0, 0.965, 0.74)$, $\alpha_2^* = (0.83, 0.77, 0.78)$, $\alpha_3^* = (0.78, 0.675, 0.865)$.

然后令第 i 条规则前件对结论的影响程度权向量 $\omega_i = (\omega_{i1}, \omega_{i2}, \dots, \omega_{im})$, $i = 1, 2, \dots, n$ 取值是由基于组合数的 OWA 算子得到的. 则给定事实 A^* 与第 i 条规则的综合近差 π_i 分别为 $\pi_1 = 0.61125$, $\pi_2 = 0.79$, $\pi_3 = 0.775$. 依据所给定的阈值 τ_i ,可得 $\pi_1 < \tau_1$,则第 1 条规则不被激活; $\pi_2 > \tau_2$,则第 2 条规则激活; $\pi_3 > \tau_3$,则第 3 条规则激活.

由于不止 1 条规则被激活,笔者按照步骤 2 所给的方法计算最终结果. 由已知得

$$\begin{aligned} &\beta = \max_{\text{第 } i \text{ 条规则被激活}} (\pi_i) = \pi_2 = 0.79 \\ &B_1^* = \bigcup_{i \in I} \frac{1+\beta}{2s} B_i = \frac{1+0.79}{2} B_2 = 0.895 B_2 = \end{aligned}$$

$$\{[0.4475, 0.6265], [0.0895, 0.2685]\}$$

$$B_2^* = \bigcup_{i \notin I} \frac{1-\beta}{2(p-s)} B_i = \frac{1-0.79}{2} B_2 = 0.105 B_3 =$$

$$\{[0.063, 0.084], [0.0945, 0.09975]\}$$

那么,最终实际输出结果

$$B^* = B_1^* \cup B_2^* =$$

$$\{[0.4475, 0.6265], [0.0945, 0.2685]\}$$

如果在上述算例中取消阈值 $\gamma_i, i = 1, 2, 3$, 其他不变, 则 $\pi_1 = 0.75375 > \tau_1$, 第1条规则被激活, 则3条规则都被激活, 那么

$$B_1^* = \bigcup_{i \in I} \frac{1+\beta}{2s} B_i = \frac{1+0.79}{2} B_2 = 0.895 B_2 =$$

$$\{[0.4475, 0.6265], [0.0895, 0.2685]\}$$

$$B_2^* = \bigcup_{i \notin I} \frac{1-\beta}{2(p-s)} B_i = \frac{1-0.79}{4} B_1 \cup \frac{1-0.79}{4} B_2 =$$

$$\{[0.0315, 0.042], [0.04725, 0.049875]\}$$

此时,最终实际输出结果

$$B^* = B_1^* \cup B_2^* =$$

$$\{[0.4475, 0.6265], [0.0845, 0.2685]\}$$

比较上述2个最终输出结果可以看出, 2个结果是有区别的. 笔者设定的阈值 $\gamma_i (i = 1, 2, 3)$ 是有效的, 可以过滤掉一些不必要的规则, 并影响最终输出结果.

4 结论

本文给出了一种基于OWA算子的区间值模糊推理方法, 通过基于组合数的OWA算子赋权方法计算出区间值模糊规则前件的各个权值, 并且在计算区间值模糊集近差的时候, 考虑区间值的上限和下限对计算近差的影响程度不同, 以及论域中各因

素或属性对于结论的重要性不尽相同的情况, 得到一种新的区间值模糊集近差的计算方法. 针对多重多维模糊推理, 提出了一种双阈值模糊推理方法. 该方法通过给每个规则前件赋予一个适当的阈值向量, 过滤掉一些次要因素的影响, 从而过滤掉一些不必要的规则, 并影响最终输出结果. 因此, 在此基础上所给出的推理算法更接近实际推理, 结果便于应用.

参考文献:

- [1] Turksen I B, Yao D D. Representation of connectives in fuzzy reasoning: The view through normal forms[J]. IEEE Trans Systems, Man and Cybernetics, 1984(14):146.
- [2] Turksen I B, Zhong Z. An approximate analogical reasoning schema based on similarity measures and interval-valued fuzzy sets [J]. Fuzzy Sets and Systems, 1990, 34:323.
- [3] 曾文艺, 赵宜宾. 基于区间数度量的区间值模糊集合的归一化距离、相似度、模糊度和包含度的关系研究[J]. 模糊系统与数学, 2012, 26(2):81.
- [4] Yager R R. Families of OWA operators [J]. Fuzzy Sets and Systems, 1993, 59:125.
- [5] 曾文艺, 赵宜宾. 基于区间数度量的区间值模糊集合的贴进度和模糊度的关系 [J]. 模糊系统与数学, 2012, 26(1):25.
- [6] 孙晓玲, 王宁. 基于OWA算子的区间值加权模糊推理 [J]. 计算机工程与应用, 2012, 48(10):156.
- [7] 柳毅, 高晓光, 卢广山, 等. 基于OWA算子的加权属性信息融合 [J]. 仪器仪表学报, 2006, 27(3):322.
- [8] 王煜, 徐泽水. OWA算子赋权新方法 [J]. 数学的实践与认识, 2008, 38(3):51.

棉花叶部害螨病斑形态特征提取

王云鹏, 刁智华, 宋寅卯, 王欢

(郑州轻工业学院 电气信息工程学院, 河南 郑州 450002)

摘要:针对当前农作物病害诊断存在的效率较低、难以保证精确度等问题,提出运用计算机图像处理技术进行棉花害螨病斑特征提取的方法.该方法以棉花害螨病叶为研究对象,利用中值滤波法对噪声的干扰进行有效的去除;结合运用超绿特征2G-R-B分割算法和面积阈值法将害螨病斑区域从病叶图像中有效分离出来;最后依据分割好的病斑样本图像,运用二值图像区域标记法准确提取出病斑的8个形状特征值.对提取的数据进行分析,得出病斑的圆形度、伸长度紧凑度和内切圆半径等4个相对值特征能有效地体现病斑的形状特征,可以作为识别病害症状的依据.试验结果表明,该方法准确有效.

关键词:图像处理技术;棉花叶部害螨病斑;中值滤波;形态特征提取

中图分类号:TP391.41;TS102.2⁺11 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2013.04.016

Shape feature extraction of leaf lesion for cotton mite disease

WANG Yun-peng, DIAO Zhi-hua, SONG Yin-mao, WANG Huan

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

Abstract: In view of the inefficiency and difficulty to guarantee the accuracy of the current crop disease diagnosis, the feature extraction method was put forwarded using computer image processing technology of cotton mite disease spot. The method used the infected leave of cotton red mites as the research object and used median filtering method to effectively remove the interference of noise; then the mite lesion area was effectively separated from the diseased leaves image by combining the algorithm of excess green feature 2G-R-B and the area threshold method. At last, the eight shapes of values which related to the lesion area were extracted through the use of the binary image area notation according to the split lesion samples. Based on the analysis of the data obtained from spot, 4 relative value features such as roundness, elongation of compactness and inscribed circle radius can effectively reflect the shape features of lesion which can be used as one of the basis for identification of disease symptoms. The experiment results showed that the area of cotton red mite lesion could be effectively divided and the shape features of the mite lesion were accurately extracted, which could lay the foundation for the disease identification and diagnosis.

Key words: image processing technology; leaf lesion for cotton mite disease; median filter; shape feature extraction

收稿日期:2013-01-10

基金项目:河南省教育厅项目(12B210027);国家农业智能装备工程技术研究中心开放基金项目(KFZN2012W12-012)

作者简介:王云鹏(1988—),男,河南省安阳县人,郑州轻工业学院硕士研究生,主要研究方向为图像处理、模式识别.

0 引言

在农作物生长过程中,病虫害是最大的威胁.作物遭受病害时不仅会影响到繁殖和产量,还会缩短其生命周期.棉花红蜘蛛(红螨)是棉花生产中的主要危害之一,受害严重时会出现叶片焦枯,最后脱落,严重影响棉花的产量和纤维素品质.因此,对红螨病害的有效防治是确保棉花生产安全、提高棉花产量和质量的根本保证,而防治的关键是及时、准确地识别病害.

目前,作物病虫害诊断方面的研究工作主要靠人工完成,但效率较低而且受个人素质差异的影响,难以保证测量的精确度,也无法提供快速准确的数据统计和分析管理,导致不能准确掌握病情的分布情况而错过病害的最佳防治期.通过计算机图像处理技术对害螨病斑特征进行提取和分析,可以比较客观地评判棉花的受害程度,从而为红螨病害的治理提供理论依据.近年来,国内学者已开展了计算机图像处理技术在作物病害诊断方面的研究^[1-5].崔艳丽等^[6]运用计算机图像处理技术对生产中常见的2种黄瓜病害做了研究,通过比较色调的分布情况来区分正常叶片和病害叶片,效果显著.赵玉霞等^[7]应用阈值法进行图像分割,运用区域标记法和Freeman链码法计算病斑形状特征,根据二叉检索法推断玉米叶部常见的5种病害.毛文华等^[8]在HIS颜色空间中利用H和S分量直方图获取阈值识别病变区域,更清晰地反映不同病害症状的颜色变化,能够明显地区分不同的病变情况.目前,相关学者针对作物病害特征主要从颜色和纹理两个方面进行了大量提取研究,但是作物病斑在不同的病发阶段呈现在叶部的颜色特征会有所不同,病斑的纹理特征又容易受到叶部样本图像清晰条件的制约,而病斑形态特征比颜色特征更稳定,比纹理特征提取效果更好,且具有旋转不变性等特点.另外,作物叶部病斑的形状及其特征能够直接反应作物所受病害的种类及其危害程度,因此对叶片部位病斑形状特征的准确提取是判别植物病种的关键.本文拟将计算机图像处理技术和先进的理论算法相结合,针对棉花红螨病害,提出简便、易操作的病斑形状特征提取方法.

1 材料与方法

本研究以新疆建设兵团第七师棉花种植过程

中遭受的红螨病害为研究对象,采集棉花红螨病叶图像时,挑选棉花生长一致、侵染红螨病害的叶片为采集目标.采用Nikon D90数码相机拍摄棉花叶部图像,并存储在计算机中供后续分析和处理使用.为避免光线对棉花病叶色度值的影响,选择晴朗无云天气进行拍照,用三角架固定相机,保持镜头与叶片垂直距离为100 cm,调整焦距使叶片清晰并充满视场,固定焦距.采用一台配置为Pentium(R) 2.93 GHz CPU,512 M内存,80 G硬盘17寸显示器的方正电脑作为软件工作平台,以满足图像处理过程中大运算量、大数据量和大储存量的要求.软件采用功能强大的可视化Microsoft Visual C++ 6.0开发工具实现数据的处理.

病斑形状特征的提取必须以病斑的区域分割为基础,病斑区域分割的好坏直接影响着形状特征提取的效果.本文综合利用超绿特征法和面积阈值法对害螨病斑区域进行分割,基于MFC类库建立图像处理系统,编程获取上述分离好的病斑区域的形状特征值.

2 棉花红螨病斑图像分割

病斑图像分割是作物病害图像特征提取和模式识别的前提,分割的结果直接影响和决定后续所有处理的效果^[9].在自然环境下对病害彩色图像进行拍摄时,系统难免受到外界干扰,使样本图像存在一些噪声,导致病害部分轮廓不够清晰,这会一定程度地影响图像分割的结果.因此,在对病斑图像分割之前需要对样本图像进行噪声去除的处理.本文运用中值滤波法^[10]进行去噪处理,既能有效去除噪声又能保护图像边缘,使图像更加清晰,特征更加明显,有利于获取病斑的分割效果图.

棉花正常叶片、绿色杂草都属于绿色植物类,当棉花遭受红螨病害时主要侵染其叶片,其叶面会出现不同程度的红砂斑,使棉花叶部绿色部分明显减少.因此,利用这一颜色特性,可以对棉花病害图像进行分割处理.

目前,比较常用的分离绿色植物类与非绿色植物类的图像处理技术主要原理是利用颜色特征因子的不同组合,如 $2G - R - B$, $2R - G - B$, $1.4R - G - B$, $G/(R + B)$ 等.通过对红螨病害叶部图像研究发现,红螨病斑区域在RGB颜色模型下的同一个像素点,其R维颜色空间像素值总是大于G维颜

色空间和 B 维颜色空间的像素值,因此,首先采用传统超红($1.4R - G - B$)分割算法对病害图像进行处理.

图 1 为传统超红算法($1.4R - G - B$)分割后的效果图.从图 1 可以看出,利用传统的超红分割算法只能将少数类病斑区域中的病斑和茎秆部分分割出来,仍有大量病斑区域没有分割出来,其分割效果不佳.

本研究依据病害图像特点,采用超绿特征 $2G - R - B$ 分割算法再次对其进行处理,分割效果如图 2 所示.

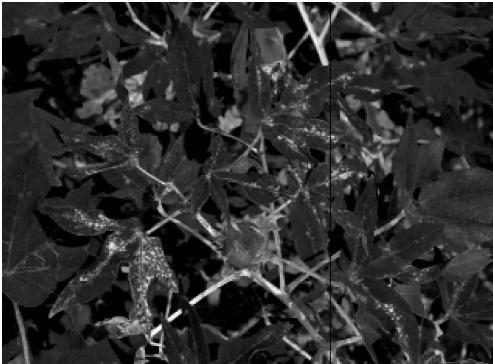


图 1 传统超红算法分割后效果图

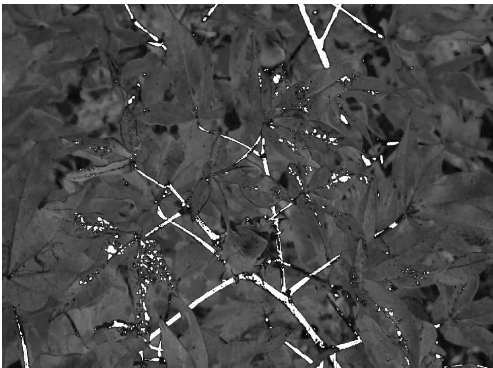


图 2 超绿算法分割后效果图

从图 2 可以看出,经过超绿算法分割后,可以将呈现红色的类病斑区域完整清晰地分割出来,包括害螨病斑以及茎秆部分.实验结果表明,采用超绿特征分割算法能够较好地将病斑、茎秆等非绿色植物类从绿色植物类中分离出来,相对与传统超红算法,其分割效果更佳.但是由于棉花茎秆部位与病害部分呈现出的颜色特征很相似,都为红色,因而图像中棉花茎秆部分也被分割保留下来.这说明通过超绿特征分割算法不能直接将害螨病斑有效分

割出来,还需要对其进行进一步的分割处理.

在对棉花茎秆部分进行去除之前,首先运用单阈值法将得到的灰度图像转化为二值图像^[11].图 3 为病害灰度图像所对应的灰度直方图.由图 3 可知,该灰度图像大致上被分为灰度值小于 120 和等于 255 的 2 个区域,通过对比、分析后,选取阈值为 200 对灰度图像进行处理,得到图 4 所示效果图.由图 4 可以发现,分割出来的茎秆部位连通区域面积明显大于害螨病斑连通区域面积.因此,为了有效地去除茎秆部分,本试验选用面积阈值法对得到的二值图像进行分割处理.分别选取面积阈值 40, 35, 30, 25 对二值图像进行分割处理,对得到的结果对比发现,当面积阈值为 30 时,分割效果最好,不但能有效地将棉花茎秆部位去除,同时完好地保留了害螨病斑^[12].分割效果如图 5 所示.

综上所述,经超绿特征法与面积阈值法综合分割后的图像能将害螨病斑有效地分割出来,基本上满足了后续棉花害螨病斑特征提取与分类识别的要求.

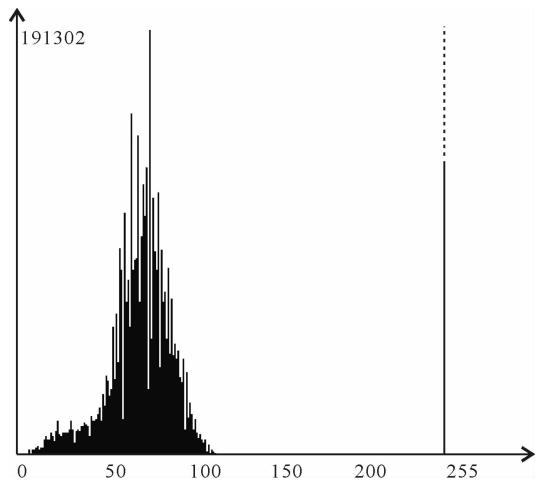


图 3 灰度直方图

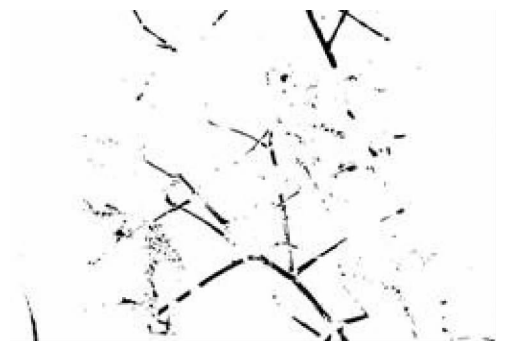


图 4 单阈值法处理后二值图像



图5 面积阈值法分割后效果图

3 病斑形状特征提取

3.1 病斑样本的筛选

由图5可以发现分割出来的病斑个数较多,而且有的病斑特征不明显,若病斑样本选取不当,提取出的特征值将不能有效地反映出病斑特征,进而影响病斑识别的准确率.本文根据病斑的复杂度以及面积特征对病斑样本进行筛选,如图6所示.



图6 病斑样本

图6为从分割好的红螨病害叶部二值图像中筛选出的10个面积大小居中,具有一定代表性的病斑样本,对其形态特征的提取与分析,将有助于下一步病害的识别.

3.2 病斑形态特征的提取

针对上述病斑样本,首先利用二值图像标记法对得到的病斑进行标记,再运用轮廓跟踪技术得到病斑的轮廓,通过计算病斑区域像素数目可以得到病斑图像的周长、面积特征参数.然而不同的作物病害反应在叶片的病斑形状存在较大差异,即使是同一种病害的病斑,其大小比例也可能有所不同,而且采集样本图像时,拍摄焦距会对病斑形状特征产生一定的影响.因此,依据一般的形状参数值(周长、面积、纵轴长、横轴长等)不能对病害进行有效识别,还必须结合使用一些相对形状特征值.根据研究目标的不同,可以使用不同的相对形状特征值,达到提取有效的目标形状特征的目地.相对值

特征参数没有统一的定义,只要能充分反映出病害形态特征,且能快速、简单提取的参数都可以作为病害的形状相对特征参数.因此,本试验提取出病斑圆形度、伸长度、矩形度和离心率等相对值形状特征参数^[13],定义如下:

病斑区域的周长 $L = S - SUM(in)$,即病斑边界点的像素个数,式中 S 为病斑的面积, $SUM(in)$ 表示其4邻域的像素值全为目标点的像素点总数.

病斑的面积 $S = \sum_{x=1}^M \sum_{y=1}^N f(x,y)$, S 为 $f(x,y)$ 图像中病斑区域内的像素点总数(其中图像的大小为 $M \times N$).

病斑的圆形度 $C = 4\pi S/L^2$,表示病斑区域接近圆形的程度, C 值的范围为 $0 \sim 1$.在相同面积的条件下,病斑区域的边界光滑且为圆形,则周长最短,圆形度为1,病斑外形越偏离圆形,则 C 值越小.

病斑的伸长度 $E = \min(H,W)/\max(H,W)$.

病斑区域的紧凑度 $C_n = 1 - 4\pi S/L^2$,是对病斑区域边界复杂性的描述,若边界区域边缘较粗糙,则 C_n 值就相应较大,表明区域紧凑度低,即紧凑度在一定程度上反映了病斑区域边缘的粗糙度.

离散指数 $P = L^2/S$,描述了病斑区域单位面积的周长.

病斑的离心率 $EC = p/q$,这个参数在一定程度上体现了病斑区域的紧凑性,其中 p 和 q 为惯量椭圆的2个半主轴长,基于惯量定义的离心率具有较强的抗干扰能力.

病斑内切圆半径 $r = 2S/L$.

上述8个形态学特征值在摄像头固定的情况下,都具有尺度、旋转和位移不变性,可以用来较好地描述害螨病斑的形态特点,这些特征值对后期棉花红螨病害的诊断、识别非常重要.针对图6中的病斑样本图像所提取出的8个形态学特征值见表1,除周长和面积外,其余6个参数均为相对值,无量纲.

对表中数据进行统计分析,可以得到红螨病斑的周长分布在 $108 \sim 353$ 之间,相应的面积大小范围为 $434 \sim 891$.病斑周长与面积值的大小反映了棉花遭受红螨病害的危害程度,但不能有效地体现病斑的形态特征.在提取病斑的相对形状特征值中,得出病斑的圆形度分布在 $0.3 \sim 0.5$ 之间,伸长度的值分布在 $0.6 \sim 0.9$ 区间内,紧凑度取值范围为 $0.5 \sim$

表1 病斑的形状特征参数值

周长 /个	面积 /个	圆形 度	伸长 度	离心 率	紧凑 度	离散 指数	内切圆 半径
124	618	0.50	0.90	1.3	0.50	24.88	9.97
189	687	0.34	0.90	1.7	0.66	51.99	7.27
138	634	0.40	0.60	2.9	0.60	30.03	9.19
210	756	0.22	0.86	2.0	0.78	58.33	7.20
217	891	0.24	0.68	2.0	0.76	52.85	8.21
291	1145	0.17	0.80	1.6	0.83	73.95	7.87
108	434	0.50	0.90	1.5	0.50	26.88	8.04
146	658	0.39	0.66	5.0	0.61	32.40	9.01
116	478	0.40	0.90	1.3	0.60	28.15	8.24
177	767	0.31	0.70	2.0	0.69	40.85	8.67

0.83 之间,病斑内切圆半径大小在 7.2 ~ 9.97 区间内,上述 4 个特征值能够有效地反映出红螨病斑形态特征. 而提取的红螨病斑离心率值的区域为 1.3 ~ 2.9,病斑的离散指数取值范围也较大,不能有效地描述病斑的形态特征. 综上所述,可以提取病斑的周长与面积,结合圆形度、伸长度、紧凑度和病斑内切圆半径 4 个参数作为区分正常叶片与病害叶片的形状特征参数.

4 结论

本文以棉花红螨病害为研究对象,在棉田复杂背景下采集棉花叶部病害图像作为样本,根据病害图像特点运用计算机图像处理技术对棉田红螨病斑形态特征进行研究,得出如下结论:

1) 利用中值滤波方法自适应调整滤波窗口去除噪声,方法简单、运算速度快,可以得到更为清晰的图像,为害螨图像病斑区域的有效分割提取做准备.

2) 利用超绿特征 2G - R - B 算法能有效地将棉花害螨图像中的类病斑(具有相同红色的害螨病斑和茎秆)分割出来. 运用面积阈值法对类病斑再次进行分割,既能将茎秆部分很好地消除掉,又能较完整地留下害螨病斑部分. 分割效果较好,可满足后续形状特征提取的要求.

3) 综合利用二值图像标记法和轮廓跟踪技术对害螨病斑样本进行处理后,得到害螨病斑的几何特征参数分布情况. 对提取的数据进行分析,得出病斑的圆形度、伸长度、紧凑度和内切圆半径这 4 个

相对值特征能有效地体现病斑的形状特征,可以作为识别病害症状的依据,但仅使用这些参数不能有效地对病害进行诊断,还需要提取更多的特征参数. 由于棉花红螨病害症状反映在叶片颜色和纹理方面上的变化也较大,下一步的工作是对棉花病叶在颜色和纹理方面体现出来的特征进行提取研究.

参考文献:

- [1] 陈佳娟,纪寿文,李娟,等. 采用计算机视觉进行棉花虫害程度的自动测定[J]. 农业工程学报,2001,17(2):157.
- [2] 于新文,沈佐锐. 几种图像分割算法在棉铃虫图像处理中的应用[J]. 中国农业大学学报,2001,6(5):69.
- [3] 纪寿文,王荣本,陈佳娟,等. 应用计算机图像处理技术识别玉米苗期田间杂草的研究[J]. 农业工程学报,2001,17(2):154.
- [4] 王泽兵,杨朝晖. 彩色图像分割技术研究[J]. 电视技术,2005(4):20.
- [5] 方如明,蔡健荣,许俐. 计算机图像处理技术及其在农业工程中的应用[M]. 北京:清华大学出版社,1999.
- [6] 崔艳丽,程鹏飞,董晓志,等. 温室植物病害的图像处理及特征提取方法的研究——基于色度的特征值提取研究[J]. 农业工程学报,2005,21(S):32.
- [7] 赵玉霞,王克如,李少昆,等. 基于图像识别的玉米叶部病害诊断研究[J]. 中国农业科学,2007,40(4):698.
- [8] 毛文华,郑永军,苑严伟,等. 基于色度和形态特征的蝗虫信息提取技术[J]. 农业工程学报,2008,25(9):104.
- [9] 赵进辉,罗锡文,周志艳. 基于颜色与形状特征的甘蔗病害图像分割方法[J]. 农业机械学报,2008,39(3):100.
- [10] 李银华,路新惠. 改进型自适应中值滤波算法在图像处理中的应用[J]. 郑州轻工业学院学报:自然科学版,2009,24(1):83.
- [11] 关辉,张长利,张春媛. 基于图像处理的黄瓜叶片病斑分级方法的研究[J]. 农机化研究,2010,3(3):94.
- [12] George E M, Joao C N. Verification of color vegetation indices for automated crop imaging applications[J]. Computer and Electronics in Agriculture,2008,63(2):282.
- [13] 王晓峰,黄德双,杜吉祥. 叶片图像特征提取与识别技术的研究[J]. 计算机工程与应用,2006(3):190.

沥青水泥砂浆车液压三点调平系统研究

黄莉, 杨建红, 张认成

(华侨大学 机电及自动化学院, 福建 厦门 361021)

摘要:为了提高车载沥青水泥砂浆车搅拌平台的调平精度、减少调平时间,研制开发了基于PLC的液压三点自动调平系统.该系统基于搅拌平台倾斜角度与支腿伸长量之间的定量关系,将调平问题转化为各支撑点与最高支撑点之间的几何高度差的预测控制,从而实现三腿齐动的控制.实验结果表明,该系统调平精度达到 $\pm 0.3^\circ$,调平时间小于6 s,实现了砂浆车的快速自动调平.

关键词:沥青水泥砂浆车;液压三点调平;PLC

中图分类号:TH137;TP272 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2013.04.017

Research of hydraulic leveling system of three points for asphalt cement mortar vehicle

HUANG Li, YANG Jian-hong, ZHANG Ren-cheng

(College of Mechanical Engineering and Automation, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

Abstract: In order to improve the leveling precision and reduce the leveling time of the vehicle asphalt cement mortar mixing platform, the automatic leveling system was developed based on PLC. The leveling problem of the system turns into predictive controlling to the geometric height difference between the each point and the highest point based on the mathematical relationship between the slant angles and the leg elongations to realize the control of three legs moving together. The results showed that the leveling accuracy of the system reaches $\pm 0.3^\circ$ and the leveling time is less than 6 s, realized the mortar vehicle mixing platform fast automatic leveling.

Key words: asphalt cement mortar vehicle; hydraulic leveling of three points; PLC

0 引言

目前,我国铁路主要采用板式无碴轨道铺设.与有碴轨道相比,无碴轨道具有刚度均匀、稳定性高、耐久性好、维护工作量少等突出优点,故随着我国高速铁路建设事业蓬勃发展,无碴轨道得到了越来越广泛的应用.而沥青水泥砂浆车作为板式无碴轨道系统中的关键组成部分,其搅拌台工作时必须保持水平状态,以保证砂浆车性能的稳定,以及电

子计量、搅拌和传送等各系统的正常工作.

使搅拌平台保持水平的核心技术是液压调平技术^[1].车载调平系统中,三点调平系统在军事上有很多应用,如车载雷达、导弹发射平台等^[2-3].但民用工程商的应用技术相对落后,很多还是基于两点调平,且自动化水平较低,不适合复杂的路况,且容易出现角度耦合现象.本文拟以PLC为控制核心,设计基于轮胎的弹性支撑实时调平的沥青水泥砂浆车液压三点调平系统,以期减少施工的辅助时

收稿日期:2013-04-20

基金项目:福建省自然科学基金项目(010J01294);国家自然科学基金培育计划项目(JB-ZR1102)

作者简介:黄莉(1987—),女,福建省厦门市人,华侨大学硕士研究生,主要研究方向为测试计量技术与仪器、智能控制.

间,提高需要频繁移动位置时的效率,实现沥青水泥砂浆车搅拌平台快速自动调平。

1 沥青水泥砂浆车液压自动调平原理

液压三点调平系统主要由沥青水泥砂浆车搅拌平台、4个调平支腿、倾斜角度传感器和控制器组成,其原理如图1所示。

实验给定的调平精度为 $\pm 0.3^\circ$,采样周期为0.2 s。控制器经过A/D模块采集反应调平平台横向(X轴)和纵向(Y轴)倾斜情况的倾斜角度传感器信号,并通过模拟数字转换后传送到PLC中与给定精度进行比较。当差值超出允许范围,PLC将采用保持最高点不动,其他3条腿齐动升高的调平方法,即由X轴倾角 α 和Y轴倾角 β 的正负分析最高点,根据公式计算出其他各支点应该伸高的长度和电液比例阀的开度,通过数字模拟量转换输出模块,控制各支腿电液比例阀动作,驱动各支腿液压缸分别运动,从而带动平台水平倾斜角度向 α, β 减小的方向改变,再由A/D模块反馈到PLC输入端和给定精度进行比较,循环检测倾角控制输出,形成闭环控制,直到 α, β 达到精度要求。

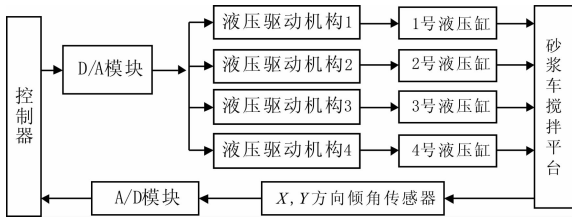


图1 调平控制系统原理图

2 沥青水泥砂浆车搅拌平台倾斜角度与支腿伸缩量关系分析

假设调平支腿在上下运动过程中无压缩变形、倾斜和弯曲,且4个调平支腿均受力,即无“虚”腿情况,此时沥青水泥砂浆车调平系统就可认为是纯刚性的系统。当已知初始状态和倾斜角度时,平台的最终状态和支腿变化量之间的关系是可以确定的。这样系统就简化成一个关于初始状态和最终状态的纯几何关系模型,对应于平台的每个位置状态,4个支腿都有唯一的一组长度与之对应。在平台上定义一个直角坐标系来衡量平台的倾斜状态,如图2所示,以O点(4号液压缸的支撑点)为坐标原点,以4,3支撑点的连线为X轴,4,1支撑点的连线

为Y轴建立直角坐标系,根据倾斜角度传感器的信号确定平台沿2个指定的正交方向(X轴和Y轴)的倾斜角度。平面 OX_0Y_0 为水平的砂浆车平台平面,平面 OXY 为倾斜的砂浆车平台平面。根据砂浆车平台坐标变换前后的几何关系,可以得到平台处于某一状态时各个支腿长度的向量^[4]为

$$\vec{L}_i(t) = Q(t)\vec{a}_i + \vec{R}_0 - \vec{b}_i \quad (1)$$

其中,坐标关系变换矩阵

$$Q(t) = ROT(Y, \beta) * BOR(X, \alpha) = \begin{bmatrix} \cos\alpha & 0 & -\sin\alpha \\ -\sin\beta\sin\alpha & \cos\beta & -\sin\beta\cos\alpha \\ \cos\beta\sin\alpha & \sin\beta & \cos\beta\cos\alpha \end{bmatrix} \quad (2)$$

其中, \vec{a}_i 为砂浆车平台倾斜时平台中心到第*i*支腿的向量; \vec{b}_i 为砂浆车平台水平时平台中心到第*i*支腿的向量; \vec{R}_0 为砂浆车平台水平和倾斜时的中心点之间的向量。

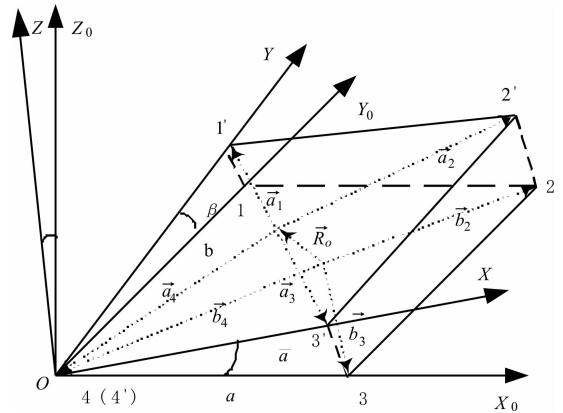


图2 平台的倾斜示意图

设沥青水泥砂浆车搅拌平台长为 a ,宽为 b ,砂浆车平台水平时其4个支撑点的坐标依次为 $(0, b, 0), (a, b, 0), (a, 0, 0), (0, 0, 0)$,中心点坐标为 $(\frac{a}{2}, \frac{b}{2}, 0)$;砂浆车平台倾斜时其4个支撑点坐标依次分别为

$$P_1 = (0, b\cos\beta, b\sin\beta)$$

$$P_2 = (a\cos\alpha, -a\sin\alpha\sin\beta + b\cos\beta, a\cos\beta\sin\alpha + b\sin\beta)$$

$$P_3 = (a\cos\alpha, -a\sin\alpha\sin\beta, a\sin\alpha\cos\beta)$$

$$P_4 = (0, 0, 0)$$

中心点坐标为

$$P_c = \left(\frac{1}{2}a\cos\alpha, -\frac{1}{2}a\sin\alpha\sin\beta + \frac{1}{2}b\cos\beta, \frac{1}{2}a\sin\alpha\cos\beta + \frac{1}{2}b\sin\beta \right)$$

因此可得到各个支腿的向量值为

$$\vec{a}_1 = (0, b, 0) - \left(\frac{a}{2}, \frac{b}{2}, 0 \right) = \left(-\frac{a}{2}, \frac{b}{2}, 0 \right)$$

$$\vec{a}_2 = (a, b, 0) - \left(\frac{a}{2}, \frac{b}{2}, 0 \right) = \left(\frac{a}{2}, \frac{b}{2}, 0 \right)$$

$$\vec{a}_3 = (a, 0, 0) - \left(\frac{a}{2}, \frac{b}{2}, 0 \right) = \left(\frac{a}{2}, -\frac{b}{2}, 0 \right)$$

$$\vec{a}_4 = (0, 0, 0) - \left(\frac{a}{2}, \frac{b}{2}, 0 \right) = \left(-\frac{a}{2}, -\frac{b}{2}, 0 \right)$$

$$\vec{b}_1 = P_1 - P_c = \left(-\frac{1}{2}a\cos\alpha, \frac{1}{2}a\sin\alpha\sin\beta + \frac{1}{2}b\cos\beta, -\frac{1}{2}a\sin\alpha\cos\beta + \frac{1}{2}b\sin\beta \right)$$

$$\vec{b}_2 = P_2 - P_c = \left(\frac{1}{2}a\cos\alpha, -\frac{1}{2}a\sin\alpha\sin\beta + \frac{1}{2}b\cos\beta, \frac{1}{2}a\sin\alpha\cos\beta + \frac{1}{2}b\sin\beta \right)$$

$$\vec{b}_3 = P_3 - P_c = \left(\frac{1}{2}a\cos\alpha, -\frac{1}{2}a\sin\alpha\sin\beta - \frac{1}{2}b\cos\beta, \frac{1}{2}a\sin\alpha\cos\beta - \frac{1}{2}b\sin\beta \right)$$

$$\vec{b}_4 = P_4 - P_c = \left(-\frac{1}{2}a\cos\alpha, \frac{1}{2}a\sin\alpha\sin\beta - \frac{1}{2}b\cos\beta, -\frac{1}{2}a\sin\alpha\cos\beta - \frac{1}{2}b\sin\beta \right)$$

$$\vec{R}_0 = P_c - \left(\frac{a}{2}, \frac{b}{2}, 0 \right) = \left[\frac{1}{2}a(\cos\alpha - 1), \right.$$

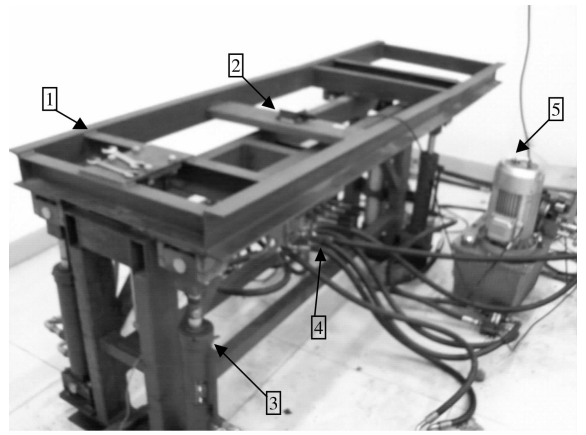
$$\left. -\frac{1}{2}a\sin\alpha\sin\beta + \frac{1}{2}b(\cos\beta - 1), \frac{1}{2}a\sin\alpha\cos\beta + \frac{1}{2}b\sin\beta \right]$$

将得到的 $\vec{a}_i, \vec{b}_i, \vec{R}_0$ 代入式①就能得到砂浆车平台倾斜角度与调平支腿伸长量的变化关系. 根据存在的倾斜角度, 每个支腿的伸长量就确定了, 可作为调平软件的设计依据.

3 液压三点调平系统试验研究

3.1 总体方案

3.1.1 平台搭建 利用选择的各个部件, 根据相似性理论^[5], 按照 1:5 的比例搭建砂浆车调平试验平台, 平台长 $a = 7\ 600\ \text{mm}$, 宽 $b = 2\ 300\ \text{mm}$, 由 4 个液压支腿、倾斜角度传感器、电液比例阀和液压泵组成, 如图 3 所示. 其中倾斜角度传感器选用 AT201—SIA—EGOT—8 双轴倾斜角度传感器, 其量程为 $\pm 8^\circ$, 分辨率为 $\pm 0.02^\circ$, 可输出 4 ~ 20 mA 的电流. 此平台能够反应实际平台的工作性能, 在支腿有同样的位移时, 试验平台的角度变化更灵敏, 在试验平台上能够实现的调平精度, 在实际砂浆车平台上



1.调平平台 2.角度传感器 3.液压支腿
4.电液比例阀 5.液压泵

图 3 试验平台

更容易实现.

3.1.2 PLC 程序设计 三腿调平是指最高点的支腿不动, 其他 3 个支腿一起向最高点方向伸缩, 最终达到搅拌平台为水平状态的调平方式. 故调平问题就转化为各支撑点与最高支撑点之间的几何高度差的预测控制问题^[6-7]. PLC 程序设计流程图如图 4 所示. 步骤如下:

1) 试验开始前, 为了防止砂浆车搅拌台卡死, 由 PLC 发出指令驱动 4 条支腿上升一定的距离, 使平台脱离支撑面, 变成完全由液压支腿支撑的刚性支撑状态.

2) 支撑阶段, 通过电液比例阀手动给平台一个初始倾斜角, X 轴方向为 α , Y 轴方向为 β . 根据这 2 个倾斜角度即可确定一个最高支撑点 A .

3) 调平阶段, 通过倾角传感器读取 α 和 β 值, 判断是否满足 $|\alpha| \leq 0.5^\circ, |\beta| \leq 0.5^\circ$, 若 α 或 β 不在调平范围内, 则输出警报; 若都在调平范围内, 继续判断是否满足水平精度要求 $|\alpha| \leq 0.3^\circ, |\beta| \leq 0.3^\circ$: 若均满足要求, 则系统认为试验平台处于水平状态, 不进行调平; 若 α 或 β 不满足要求, 则开始进行三点自动调平, 直至满足要求为止. 为了保证在支腿调平过程中, 避免出现液压缸升降超过行程的情况, 在液压缸两端设置限位器, 当液压缸的行程到达限位器, 自动调平停止. 此外, 为能够在出现突发情况下停止所有的调平工作, 设计时加入了紧急情况处理程序.

4) 收腿阶段, 当砂浆车结束工作或者需要转移工作地点时, 需要收回支腿, 故在程序设计中增加了自动收腿过程.

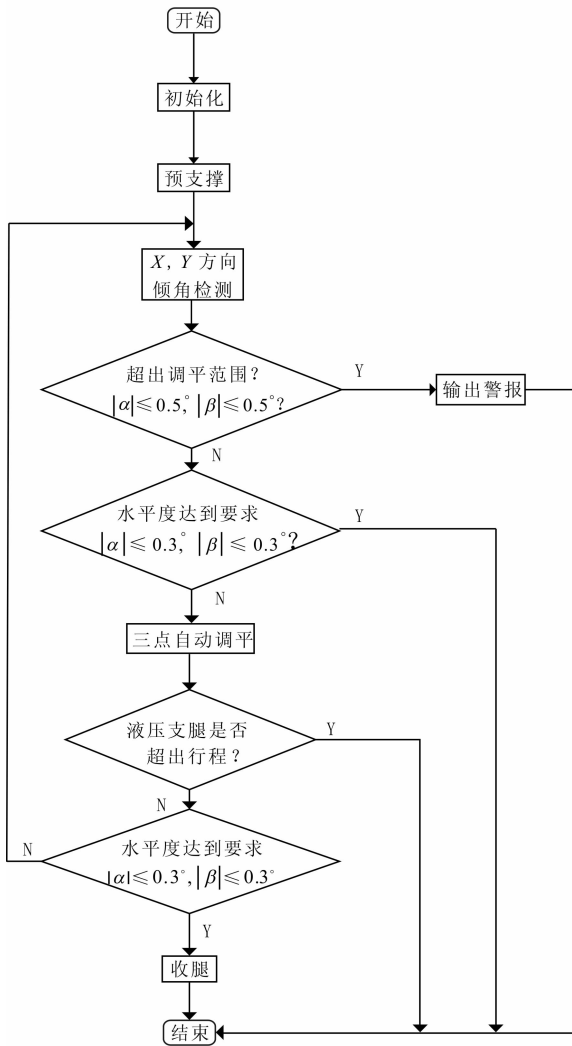


图 4 PLC 程序设计流程图

3.2 液压三点调平系统试验结果分析

通过应用软件 GX Developer 编写和仿真调平系统的 PLC 程序进行试验。在进行试验前,为了模仿平台实际存在的倾斜角度,通过手动让平台分别在 X 轴方向倾斜、Y 轴方向水平、Y 轴方向倾斜、X 轴方

向水平以及 X, Y 轴方向都具有一定的倾斜这 3 种情况下进行调平试验。根据实际情况,4 个支腿所有高低顺序排列情况见表 1。

表 1 最高支腿列表

最高支腿编号	中间支腿编号	最低支腿编号	调平伸腿编号
1	2 高于 4 2 等于 4 2 低于 4	3	升高 2,3,4
2	1 高于 3 1 等于 3 1 低于 3	4	升高 1,3,4
3	2 高于 4 2 等于 4 2 低于 4	1	升高 2,1,4
4	1 高于 3 1 等于 3 1 低于 3	2	升高 2,3,1
1,3 等高		2,4 等高	升高 2,4
2,4 等高		1,3 等高	升高 1,3
3,4 等高		1,2 等高	升高 1,2
1,2 等高		3,4 等高	升高 3,4

实验设定调平精度为 $\pm 0.3^\circ$, 采样周期为 0.2 s, 实验结果如图 5 所示。任意角度调平的实验结果见表 2。

从图 5a) — d) 可以看出, 同时调平 X 轴方向倾角和 Y 轴方向倾角时, 都能平稳地实现调平过程, 没有出现较大的波动。调平结束后 X, Y 轴倾角都达到水平精度要求, 即 $|\alpha| \leq 0.3^\circ, |\beta| \leq 0.3^\circ$ 。从图 5e) — h) 可以看出, 单独调平 X 轴角度或者 Y 轴的角度时, 相互间的影响较小, 有效解决了两点调平的角度耦合问题。由表 2 可知, 所设计的软件能够平稳地实现自动调平, 解决了两点调平的角度耦合问题, 调平精度达到 $\pm 0.3^\circ$, 调平时间小于 6 s, 提高了沥青水泥砂浆车搅拌平台的调平效率。

表 2 任意角度调平试验结果

设定精度/(°)	角度初始情况	初始角度/(°)	最终角度/(°)
±3	X 轴方向有角度	$\alpha = 2.883, \beta = 0.231$	$\alpha = 0.181, \beta = 0.227$
		$\alpha = -3.292, \beta = 0.287$	$\alpha = -0.038, \beta = 0.157$
±3	Y 轴方向有角度	$\alpha = 0.258, \beta = 0.883$	$\alpha = 0.275, \beta = 0.219$
		$\alpha = -0.203, \beta = -1.628$	$\alpha = -0.184, \beta = -0.148$
±3	X, Y 轴方向都有角度	$\alpha = 2.605, \beta = 0.765$	$\alpha = 0.175, \beta = 0.224$
		$\alpha = -2.498, \beta = 0.959$	$\alpha = -0.231, \beta = -0.042$
		$\alpha = 2.514, \beta = -0.916$	$\alpha = 0.157, \beta = -0.200$
		$\alpha = -2.792, \beta = -0.556$	$\alpha = -0.152, \beta = -0.142$

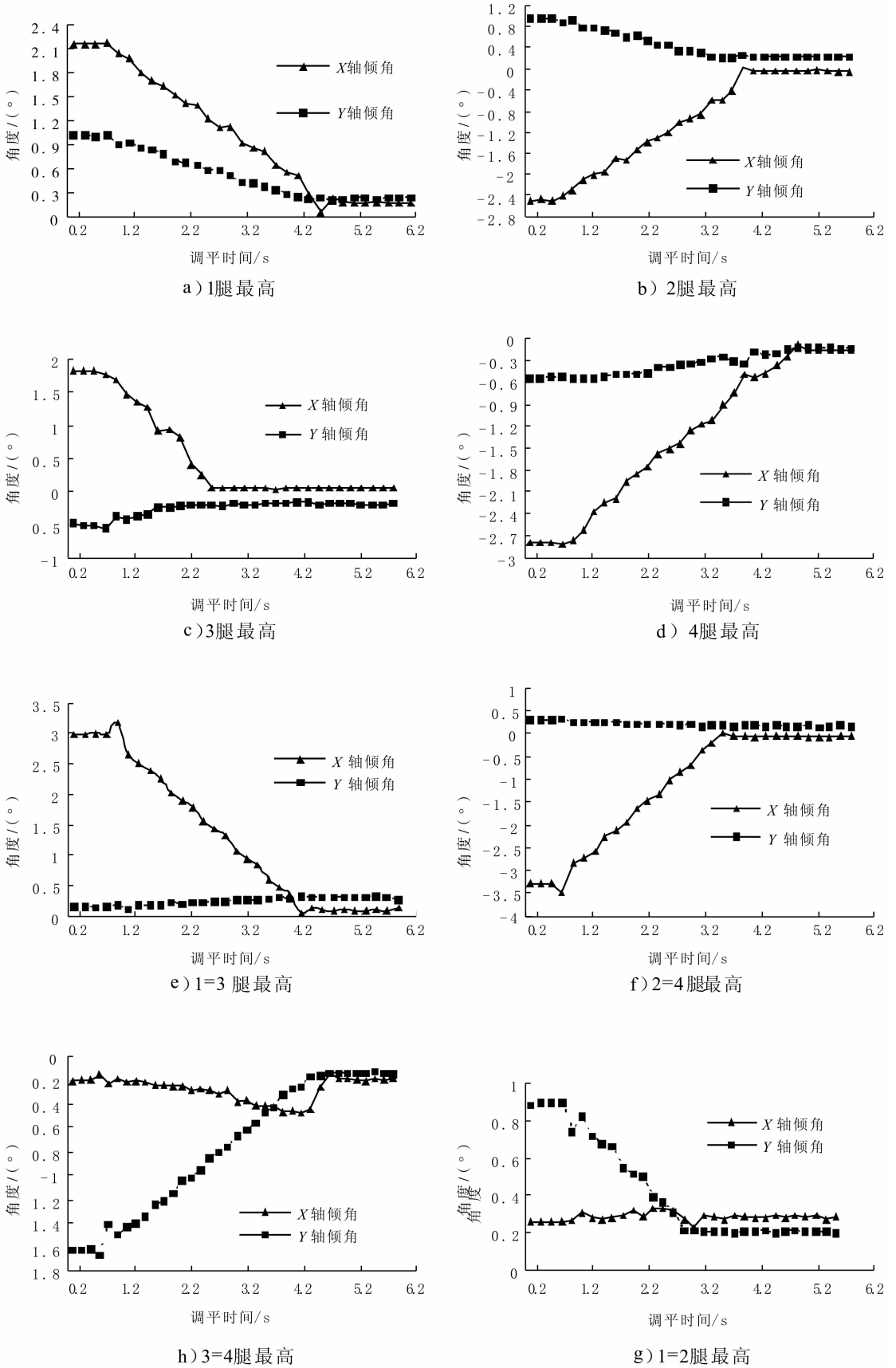


图5 任意角度调平实验

基于信任域的网格认证模型

裴云霞¹, 程志蓉²

(1. 郑州轻工业学院 数学与信息科学系, 河南 郑州 450002;

2. 河南警察学院 实验中心, 河南 郑州 450002)

摘要:针对现有网格认证模型中PKI认证过程过于繁琐,建设和维护成本高以及IBC认证存在密钥托管的问题.研究了域内和域间资源提供者和资源请求者间的行为信任关系,利用该信任关系,在现有的组合PKI和IBC认证模型中引入临时信任域的概念,设计了基于信任域的网格认证模型.仿真实验表明,该模型具有较低的通信量和较短的认证时间.

关键词: 网格;认证模型;信任域

中图分类号: TP302.7 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.2095-476X.2013.04.018

Trust domain-based authentication model in grid

PEI Yun-xia¹, CHENG Zhi-rong²

(1. Department of Mathematics and Information Science, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China;

2. Center of Experiment, He'nan Police College, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: Aimed at the problems that PKI authentication process is too onerous, construction and maintenance costs are high, and there is key escrow in IBC certification model in the existing grid authentication model, the behavior trust relationship between the resource providers and resource requester in the intra- and inter-domain was studied. We make use of the trust relationship to introduce the concept of temporary trust domain in the combination of the existing PKI and IBC certification model. The grid authentication model based on the trust domain was designed. Simulation results showed that the model had low traffic and shorter authentication time.

Key words: grid; authentication model; trust domain

0 引言

网格是构建在互联网上的开放性、异构性的公共网络.网格安全是网格应用的基础保障,认证机制是网络安全的基础.在网格环境下,资源的分布性、异构性、动态性,决定了资源的组织形式——虚拟组织,每个虚拟组织形成独立的信任域.当用户访问资源时,需要进行域内和域间的资源访问请求

和身份认证.由于网格用户请求的频发性和动态性,要求网格认证必须具备以下特点^[1]:支持跨域的双向实体认证;认证过程高效;支持单点登录和委托代理.

在当前的网络安全标准中,实体间的跨域认证基于传统的公钥基础设施PKI交叉证书.认证过程过于繁琐,这对于资源申请非常频繁的网格而言,极易形成瓶颈.同时,PKI系统建设和维护的成本

高,限制了网格规模. 基于身份的认证技术虽然无证书、认证过程简便高效,但过份依赖私钥生成器,存在密钥托管的问题. 文献[2]提出的组合 IBC 和 PKI 安全认证模型中,跨域认证时采用 PKI 交叉证书,依然存在认证效率低的问题.

鉴于此,本文将以虚拟组织和信任度为基础,提出一种网格环境下基于信任域的网格认证模型,以期在不降低安全性的同时提高认证效率.

1 信任关系的描述

网格环境中,信任是对一个实体(节点)的行为和身份可信度的评估,与这个实体的可靠性、诚信和性能有关^[3],可信度随实体的行为而动态变化. 一个实体的声誉是其他实体在过去与之交往的过程中所积累的对其可信度的综合评价. 网格实体间的信任取决于实体间的直接信任和间接信任,曾经交互过的实体间的信任为直接信任,而没有交互过的实体间的信任为间接信任.

1.1 域内信任关系描述

网格环境中,每个虚拟组织中设立一个域代理,如图 1 所示,域代理维护域内所有交易评价表,交易评价表记录评价节点、被评价节点、对该次交易的评价值. 在域内的每个节点维护与它有直接交易的节点的评价值表,该表记录项包括节点(node)、对该节点的总体评价值、对该节点评价的时间.

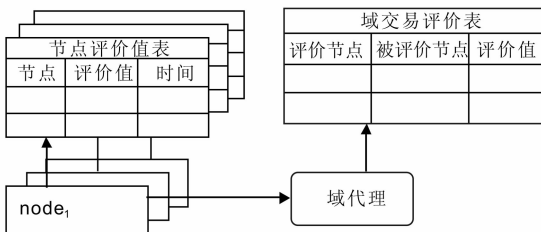


图 1 域内信任关系

定义 $R_a(b)$ 代表节点 b 在节点 a 上的声望值,其计算公式如下:

$$R_a(b) = \alpha R_a(b, dir) + \beta R_a(b, indir) \quad (1)$$

其中, α 是直接经验的比例, β 是间接经验的比例, $\alpha + \beta = 1$; $R_a(b, dir)$ 表示节点 a 与 b 的直接交易经验的评价值, $R_a(b, indir)$ 是 a 对 b 的间接评价值.

$R_a(b, dir)$ 在该节点维护的评价值表中查询,该评价值为 a 与 b 所有交易评价的平均值,可以表示为

$$R_a(b, dir) = \left[\sum_{i=1}^N V_a(b, i) \right]^{-N} \quad (2)$$

其中, $V_a(b, i)$ 为节点 a 与 b 的第 i 次交易评价值,该值通过查询域交易评价表得到.

间接交易评价值可以表示为

$$R_a(b, indir) = \left\{ \sum_{k=1}^M [C_r(a, k) \times R_k(b, dir)] \right\}^{-M} \quad (3)$$

其中, $C_r(a, k)$ 为节点 a 对 k 的信任值,通过查询 a 的评价值表得到; $R_k(b, dir)$ 为节点 k 对 b 的直接评价值; M 为域内其他提供反馈节点的数量. 综合式 ①②③ 即可得到节点 b 的信誉值.

1.2 域间信任关系描述

域间信任关系描述如图 2 所示. 每个自治域有一个域代理,该代理上维护 2 张表:一张是域间评价表,表中包含了所有与之有过直接交易的域的声望值,记录了交易的域名、评价值;另一张是本域节点评价表,记录了域内节点的评价值. 这里域间信任关系是指域作为一个整体与其他域之间的直接信任关系,域间节点之间的交易会影响力域间信任关系. 例如域 A 和域 B 之间存在一定的信任关系,域内节点的行为可能增加或减少相应的信任值.

根据图 2 的域间信任关系,给出域间声望值的计算公式:

$$R\left(\frac{a}{M}, \frac{b}{N}\right) = V_N(b) \left(\alpha T_M(N) + (1 - \alpha) \frac{\sum_{U=1}^X T_M(U) T_U(N)}{X} \right) \quad (4)$$

其中, $T_M(N)$ 表示 M 域对 N 域的直接信任值,可以从 M 域评价表中查询; $\left[\sum_{U=1}^X T_M(U) T_U(N) \right]^{-X}$ 是其他域代理的声望值与其对域 N 的评价值的加权平均值; α 表示域间评价的比例, $1 - \alpha$ 为域对节点评价的比例; $V_N(b)$ 表示域 N 对域内节点 b 的评价值.

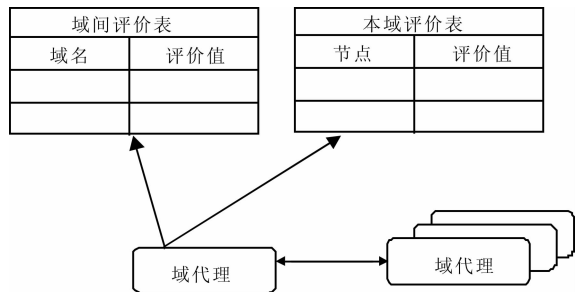


图 2 域间信任关系

2 安全认证模型

2.1 域内认证机制

网络环境下,资源的管理以虚拟组织为基本单位,同一个虚拟组织中的网格资源遵守一组共同的管理规范和共享策略.每个虚拟组织形成独立的信任域,资源主体在加入信任域时必须通过域中认证中心的身份认证,同时也要遵守相同的本地安全管理策略.

该模型在域内采用文献[4]中提出的改进的基于身份的认证方案,域内认证机制如图3所示.

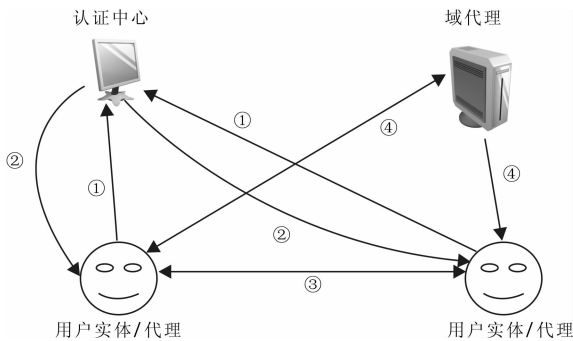


图3 域内认证机制

图3中,域内认证过程如下:

- ①用户实体向认证中心注册.
- ②认证中心产生用户公钥及部分用户私钥,用户私钥最终由用户按照文献[4]的算法得出.
- ③域内用户实体根据文献[4]的算法进行双向认证.
- ④域内任何2个实体在认证前,可从对方实体和域代理处采用1.1节的算法获得对方信任值,如果对方信任值大于自己规定的门限值,则直接通信,不需要认证.否则,按①②③步进行认证.

2.2 域间认证机制

通常情况下,网格中的许多任务需要多个自治域中的多个实体共同参与才能完成,而不同自治域中的实体之间通信时必须进行相互认证.针对这种情况域间认证采用文献[5]提出的基于PKI的认证方案.域间利用证书来交换各域的系统参数^[5].

使用上述域内和域间认证机制,在网格中,任意2个实体在通信前能够进行安全的身份认证.但通常网格中任务规模大且动态变化,需跨越多个自治域的资源间密切协作,并且执行同一任务的多个资源主体之间需要频繁通信,从而使得实体之间的认证过于频繁和复杂,认证效率不高.

鉴于此,本文基于信任度和虚拟组织,引入临

时信任域 TTD (temp trust-domain) 的概念. TTD 包括用户或用户代理、执行该任务的所有网格资源主体.用户所在虚拟组织的网格资源调度管理中心负责对 TTD 和其中的资源进行管理.临时信任域的构建如图4所示.

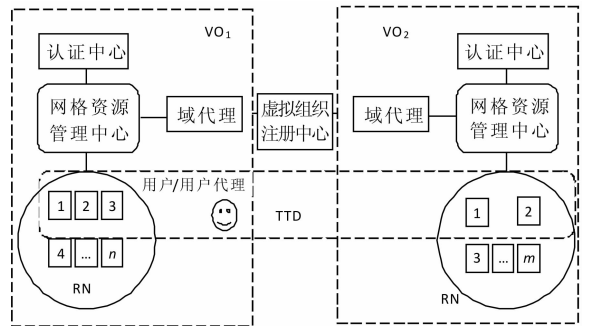


图4 临时信任域的构建

TTD 的认证步骤如下:

- 1) 假设 VO₁ 作为本地虚拟组织,本地虚拟组织中的用户或用户代理利用本文描述的域内认证机制进行身份认证.
- 2) 认证通过后,本地虚拟组织中的用户或用户代理向 VO₁ 中的网格资源管理中心提出任务请求,该中心负责查找合适的资源给该任务,如果该中心发现有 n 个资源 $RN = \{R_1 \dots R_n\}$,但依然无法满足该任务需求,就向虚拟组织注册中心查询其他虚拟组织中的资源,假设获得虚拟组织 VO₂ 中的 m 个资源 $RN = \{R_1 \dots R_m\}$.
- 3) 利用域间认证机制对用户或用户代理和 VO₂ 进行双向实体认证.
- 4) VO₁ 的网格资源调度管理中心在认证通过后,根据资源调度算法对任务进行分配,根据资源分配的结果,用户与本地资源使用域内认证机制进行身份鉴别,对远程资源则运用域间认证机制逐一进行身份认证.
- 5) 认证通过后,用户用过 VO₁, VO₂ 域代理获取该资源的声誉,声誉超过规定的门限值,则批准相应资源加入临时信任域.网格资源调度管理中心将子任务分配给相应资源并在其上创建相应进程.
- 6) 根据任务情况,各进程间进行通信时,运行进程的各资源主体,如果在临时信任域内,那么运行进程的各资源主体双方不再进行身份认证.在任务执行过程中,临时信任域的资源可以随时增加或离开.
- 7) 任务执行完成后,临时信任域撤销.

3 仿真实验

本文提出的认证模型使用 Gridsim 软件包进行仿真实验,实验硬件平台由 6 台当前主流配置的计

计算机组成,软件平台为 Windows XP 操作系统,JSK 1.6 和 Gridsim 5.2. 仿真实验模拟了域内、域间实体间的认证,并与文献[6]提出的 CSS、文献[7]提出的 NCSS 认证模型进行对比. 实验结果见图 5,图 6.

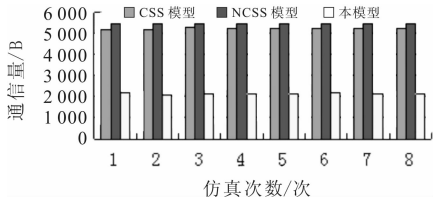


图 5 本模型与 CSS,NCSS 通信量对比

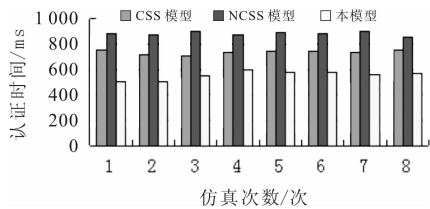


图 6 本模型与 CSS,NCSS 认证时间对比

由图 5 可以看出,本文给出的模型的通信量约为 2 100 B,而其他 2 个模型的通信量大约为 5 200 B,本文给出的模型的通信量约为其他模型的 40%. 由图 6 可以看出,本文提出的模型的认证时间约为 450 ms,而其他 2 个模型的认证时间约为 700 ~ 890 ms,本文提出的模型的认证时间约为其他模型的 50% ~ 64%. 图 5 和图 6 表明,与其他模型相比,本文提出的模型的认证过程相对于其他模型来说,具有较低的通信量和较短的认证时间.

本文认证模型,以虚拟组织和信任度为基础,

在现有的组合 PKI 和 IBC 认证模型中引入临时信任域的概念,减少了认证次数,提高了认证效率.

4 结论

本文描述了网格环境下域内和域间信任关系,以虚拟组织和信任度为基础,并在该模型中引入临时信任域的概念,设计了网格环境下的组合 PKI 和 IBC 的跨域认证模型. 仿真实验表明,该模型具有网格环境下认证模型轻量、高效的特点.

参考文献:

- [1] Butley R, Welch V, Engert D, et al. A national scale authentication infrastructure [J]. IEEE Computer, 2000, 33 (12):60.
- [2] 杨斌. IBC 和 PKI 组合应用研究 [D]. 郑州:解放军信息工程大学,2009.
- [3] 王珊,高迎,程涛远,等. 服务网格环境下基于行为的双层信任模型的研究 [J]. 计算机应用, 2005, 25 (9):1974.
- [4] 于代荣,杨扬,李盛阳,等. 基于身份的网络安全体系结构研究 [J]. 四川大学学报:工程科学版, 2009 (2):200.
- [5] 张红旗,张文波,张斌,等. 网格环境下基于身份的跨域认证研究 [J]. 计算机工程, 2009 (19):160.
- [6] Liu Z, Hu Y, Zhang X, et al. Certificateless signcryption scheme in the standard model [J]. Information Sciences, 2010, 180 (3):452.
- [7] Wu C, Chen Z. A new efficient certificateless signcryption scheme [C]//Information Science and Engineering, [s. l.]:International Symposium on, 2008:661-664.

(上接第 73 页)

4 结论

本文通过借鉴其他自动调平系统的经验,结合砂浆车的实际应用情况,设计了基于 PLC 的液压三点自动调平系统. 该系统以汽车轮胎为支撑基准面,箱体和汽车底盘分离,液压缸直接支撑在汽车底盘上,施工结束后,沥青水泥砂浆车可以同时移动和收腿,而分别设定不同倾角进行试验,试验结果表明,设计的系统能够实现精度为 $\pm 0.3^\circ$,调平时间 < 6 s 的沥青水泥砂浆车搅拌平台快速自动调平.

参考文献:

- [1] 宋刚. 沥青水泥砂浆车在无砟轨道施工中的应用 [J].

现代城市轨道交通, 2008 (4):42.

- [2] 褚新峰,杨曙东. 车载雷达电液自动调平系统 [J]. 液压与气动, 2007 (5):56.
- [3] 郭晓松,占金春,冯永保,等. 导弹发射台新型通用调平系统设计 [J]. 机床与液压, 2007, 35 (2):114.
- [4] 单春贤. 车载雷达天线全自动调平控制模型的建立及系统仿真 [D]. 扬州:江苏大学, 2007.
- [5] 邓颀,邱义,张宝生. 基于电液比例技术的快速自动调平系统 [J]. 兵工自动化, 2009, 28 (1):70.
- [6] 卫国爱,许平勇,亓迎川,等. 基于 PLC 的液压调平升降控制系统 [J]. 液压与气动, 2004 (5):11.
- [7] 房怀英,杨建红,吴仕平. 基于模糊 PID 控制沥青砂浆车液压调平系统 [J]. 长安大学学报:自然科学版, 2011, 31 (1):98.

基于 Web Service 的网上购物系统的设计与实现

姚妮, 华航, 朱付保

(郑州轻工业学院 计算机与通信工程学院, 河南 郑州 450001)

摘要:为了提高网上购物中网店与顾客之间的互动,与移动平台相结合,设计了基于 Web Service 的网上购物系统.该系统以 Oracle 为数据库服务器,以 Struts2 框架为设计模式,引入新一代 Java Web 服务引擎 XFire 插件,在 Java EE 应用中发布和使用 Web 服务,通过与移动短信平台的对接,满足了系统的跨平台通信.从客户确认网购到客户接收商品过程中的每一个环节,都通过短信进行提醒.考虑到终端客户购物的多样性,实现了会员用户在线购物和非注册用户电话购物的混合购物模式.实践证明,该购物系统具有良好的互动性、灵活性和扩展性,满足了网上购物安全性的需求.

关键词:电子商务;Web 服务;网上购物;电话购物

中图分类号:TP391.4 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2013.04.019

Design and implementation of online shopping system based on Web Service

YAO Ni, HUA Hang, ZHU Fu-bao

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

Abstract: In order to improve the interaction between salesman and customers, an online shopping system was designed based on Web Service combined with the mobile platform. The system used Oracle database and the Struts2 framework, adopt XFire, a new Java Web Service engine, to publish and utilize Web Service in the proposed system, and satisfied the communication between heterogeneous platforms by jointing the mobile short message system. Customers would receive the prompting message of every link in the process which is from confirming the deal to signing for the goods. With the diversity of the terminal customer shopping, in consideration the hybrid shopping model of online shopping and unregistered users teleshopping was realized. Experiment results showed that the system had high interactivity, flexibility and scalability enough to meet the need of online shopping.

Key words: E-commerce; Web Service; online shopping; telephone shopping

0 引言

随着计算机的普及和互联网技术的广泛应用,人们的购物模式也在悄然发生变化,逐步从传统的店面购物转变为网上购物,电子商务时代已经到

来.电子商务主要有3种形式,即B2B(business to business,即企业对企业)模式,B2C(business to customer,即企业对消费者)模式和C2C(customer to customer,即消费者对消费者)模式.网络购物^[1]是电子商务的一种具体体现,为了提高人们网上购物

收稿日期:2013-04-09

基金项目:河南省科技厅科技攻关项目(122102210492)

作者简介:姚妮(1978—),女,土家族,湖南省张家界市人,郑州轻工业学院助理实验师,硕士,主要研究方向为智能信息处理.

的便捷性和安全性,网上在线购物平台应运而生.但目前大部分购物网站仅提供通过网站查询客户信息服务,客户必须上网查询才能得知所购商品当前的递送状态.

近年来,手机短信息服务得到广泛应用,并迅速融入到更多商务用途中,包括银行转账、买卖交易、天气预报、远程监控等.在电子商务系统建设中,短信息服务可用于业务流转提醒、事项告知、受理答复通知等.在网上购物平台中,如果通过短信通知客户所购商品的递送情况,可使用户不上网就了解网购商品情况.网上购物中短信通知可以分为人工短信通知和自动短信通知两种形式.人工短信通知是指由专人对客户所购商品的递送状态进行短信通知,虽然这种方式简单方便,但对于有大量客户的购物网站来说,人工短信通知显然不现实.自动短信通知可以由2种方式来实现:1)商家自建短信平台,通过短信平台通知客户.这种方式虽然方便,但要配备专职人员维护短信平台,成本太高.2)与通信公司合作,利用通信公司的短信平台通知客户.这种方式商家只需付一定的服务租赁费,就可以达到预期效果.本文拟通过 Web Service 技术^[2]与移动公司的短信业务进行对接,使网购客户及时了解所购商品的递送情况,从而提高购物平台的服务质量.

1 Web Service 技术

Web Service 也称 Web 服务,它采用 HTTP 协议,通过 Web 接收和响应外部系统的请求信息,实现远程调用. Web Service 是一个平台独立的、松耦合的、自包含的、基于可编程的、Web 的应用程序,使用开放的 XML 标准来描述、发布、发现、协调和配置这些应用程序,用于开发分布式的互操作的应用程序.通过 Web Service 技术,可以将网上购物平台和移动短信业务平台对接,从而实现网上购物的短信服务.

Web Service 使用面向服务的构架,由 Web 服务提供者、Web 服务请求者和 Web 服务代理者3部分构成,其体系结构如图1所示.其中,Web 服务提供者将所能提供的服务接口用 WSDL 描述出来,并使用 UDDI 在服务注册中心将这些服务接口注册;而 Web 服务代理则使用 UDDI 注册这些服务接口,并接受 Web 服务请求者的查询;Web 服务请求者通过使用 UDDI 在 Web 服务代理处查询,得到所需的服务接口的描述文件,然后绑定到这些服务,完成跨

平台调用.

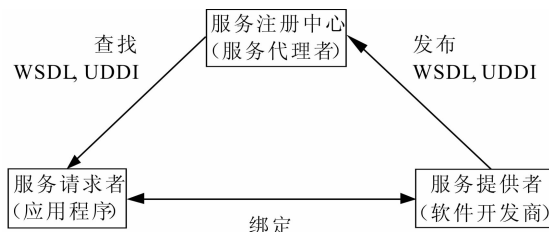


图1 Web Service 体系结构

Web Service 的工作模式与普通的 Web 应用程序(比如 ASP, JSP 等)没有本质的区别,都是基于 HTTP 传输协议的程序. Web Service 架构中所使用的数据都是基于 XML 格式的,标准的 Web Service 在数据表示上主要采用 SOAP 协议,而 SOAP 协议实际上就是一种基于 XML 编码规范的文本协议.

在网上购物系统中通过 XML 定义短信平台中数据编码规范,通过 WSDL 提供统一的访问接口,通过 UDDI 实现信息的发布与共享,通过 SOAP 实现在广域网、异构网络环境中信息与服务的交互,从而实现购物平台建设多技术的共享与协作.

2 网上购物系统分析

购物系统分为前台管理和后台管理2部分:前台提供友好的操作界面,供终端用户浏览、查询和订购商品;后台则用于管理员对商品、订单等的管理,并通过 Web 服务与短信服务平台对接.

2.1 系统功能结构

网上购物平台的管理,包括商品管理、分类管理、品牌管理、用户管理、订单管理、付款方式管理及短信内容管理.网上购物平台功能模块如图2所示.

用户进入网上购物网站主页,可以通过在网上注册个人信息,成为系统会员.考虑到有些用户不想注册为会员而购物的情况,系统还提供了非注册用户网上购物的功能.用户通过商品搜索功能,找到想要的产品并下单.管理员通过系统后台登录到管理页面,对会员、商品、新闻以及广告链接等进行管理.

2.2 网上购物流程

用户在网站前端页面浏览商品,根据需要选定待购买的商品,然后下单订购所选商品.购物系统根据订单判断用户当前的状态:如果是未注册用户,则系统跳到注册页面,请用户填写相关信息;如果是已注册但未登录的用户,则跳转到系统登录页

面;如果是已经登录的用户则直接跳转到购物车页面.之后便是去收银台结账,提交订单,等待商家备货、物流公司送货、客户签收商品.从客户完成订单

到客户签收商品,客户将不断收到购物系统通过 Web Service 调用移动公司短信平台发来的短信提醒.网上购物流程如图 3 所示.

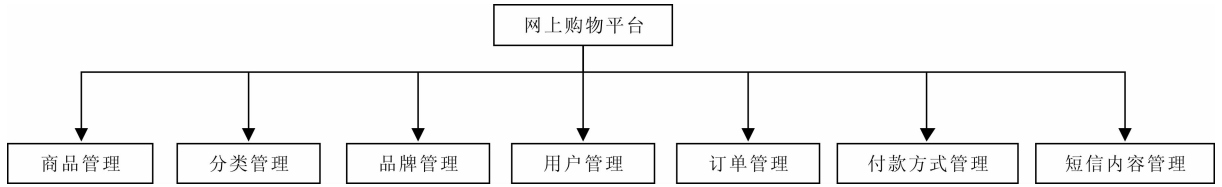


图 2 网上购物平台模块图

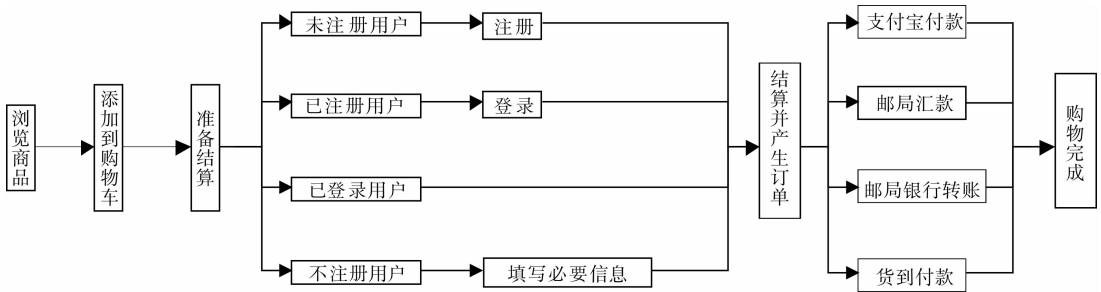


图 3 网站购物流程图

3 系统实现

系统使用了多种技术,包括脚本语言 Java Script 库 jQuery^[3],网页编辑器 xhEditor^[4],搜索引擎 Lucene,中文分词 IKAnalyzer,以 Struts2 为主框架,以 Oracle 为后台数据库服务器,通过 Web Service 技术结合移动公司短信平台,构建了网络购物系统,如图 4 所示.

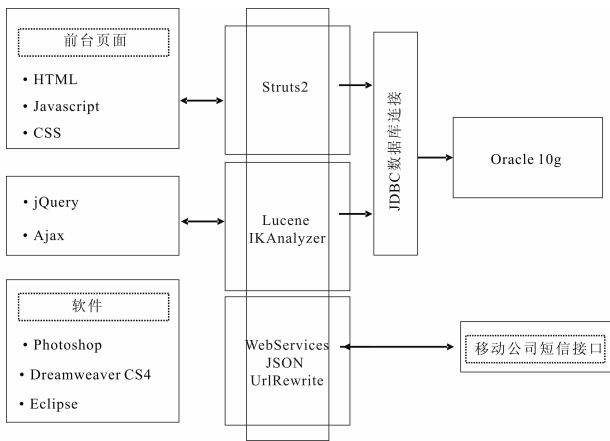


图 4 系统技术结构

3.1 移动公司短信接口

1) 短信发送接口

类文件名: shortMsgSend

接口地址: http://IPADDR: 8080/csp/services/

pics/shortMsgSend? wsdI

其类名: shortMsgSend

方法名: sendMessage

输入参数见表 1.

返回值: 响应代码参数类型为 string, 参数名为 resCode; 响应信息的参数类型为 string, 参数名为 resMessage. 返回值定义见表 2.

表 1 短信发送接口输入参数

参数类型	参数名	长度	参数含义
string	AccessID	20	访问平台的编码(由行业系统分配)
string	AuthPwd	20	对访问平台的身份的验证密码
string	staffId	20	操作人工号
string	mobilePhone	15	接收者号码
string	msgContent	2 000	发送内容
String	sendTime	20	短信发送时间(格式: yyyy - MM - dd HH:mm:ss)

表 2 短信发送接口返回值

resCode	resMessage
1	发送成功
-1	座席工号为空
-2	发送号码为空
-3	发送内容为空
-4	发送时间为空
-5	其他原因

2) 连接心跳接口

为了保持客户端与平台接口的连接,对客户端状态进行检测,通过增加心跳接口,可同时获得 12580 平台接口是否异常的一些状态信息.

类文件名:StatusManageService

接口地址: http://IPADDR:8080/csp/services/pics/heartBeat? wsdl

心跳接口类名:StatusManageService

方法名:heartBeat

输入参数:访问平台的编码(由行业系统分配)的参数类型为 String,参数名为 AccessID;对访问平台身份的验证,其密码(由行业系统分配)的参数类型为 String,参数名为 Auth Pwd.

返回值定义见表 3.

表 3 连接心跳接口返回值

resCode	resMessage
0	成功
1	失败
2	用户名或密码错误

3.2 网上购物系统短信接入

网上购物系统通过使用 Java Web 服务引擎 XFire,调用移动公司提供的 Web Service 中所包含的短信服务.具体步骤如下.

1)生成 Web Service 服务端

```
import org.codehaus.xfire.client.Client;
Client client = new Client( new URL( " http://IPAddr:
Port/csp/services/pics/shortMsgSend? wsdl" ));
```

2)根据客户购物状态,形成响应的 XML 请求信息

```
String xmlCustomer = "<? xml version = "1.0" encoding = "UTF-8"? >"
+ "<Req >" + "<AccessID >" + AccessID +
"</AccessID >"
+ "<AuthPwd >" + AuthPwd + "</AuthPwd >" + "<staffId >"
+ staffId + "</staffId >" + "<mobilePhone >"
+ mobilePhone
+ "</mobilePhone >" + "<msgContent >" +
msgContent + "</msgContent >"
+ "<sendTime >" + sendTime + "</sendTime >"
+ "</Req >";
```

3)将 XML 请求信息作为参数,调用 Web 服务
// 以 XML 字符串为参数,调用 Web 服务

```
Object[ ] result = client. invoke( " sendMessage", new
Object[ ] { xmlCustomer } );
```

```
// 取得 Web 服务的返回结果 XML 串
```

```
String resXML = (String) result[0];
```

4)解析 Web 服务返回结果,根据结果做出相应处理

```
// 解析 XML 串,提取其中的数据
```

```
StringReader read = new StringReader(resXML);
```

```
InputStream source = new InputStream( read );
```

```
SAXBuilder sb = new SAXBuilder();
```

```
Document doc = sb. build( source );
```

```
Element res = doc. getRootElement();
```

```
String resCode = res. getChildTextTrim( " resCode" );
```

```
System. out. println( " resCode = " + resCode );
```

```
String resMessage = res. getChildTextTrim( " resMessage" );
```

3.3 应用分析

网上购物系统面临的是大量网络终端用户的浏览、下单、查询等操作,因此,购物系统服务端的工作负载很重,除了要求硬件和支撑软件稳定外,还需要进行负载均衡.数据库的容量会随着用户购物数据的不断增多而逐步减小,为此,需要对数据进行备份和清理,以保证系统的正常运行.本系统在实施中,一方面采用 Balance 和 Session 同步机制,通过主服务器跳转到各主机执行不同的任务,以实现任务分工和负载均衡;另一方面采用双机热备技术,以保证系统提供可靠和稳定的服务.

4 结论

本文研究了网上购物系统的主要功能及体系结构,重点分析了系统功能模块和业务流程,设计了基于 Web Service 技术的网上购物系统.系统引入新一代 Java Web 服务引擎 XFire 插件在 Java EE 应用中发布和使用 Web 服务,通过与移动短信平台的对接,满足了系统的跨平台通信,优化了系统的性能.实践表明,本系统的设计具有良好的容错性、可扩展性和互动性,节约了系统运营成本,提高了网上购物的服务质量.

参考文献:

- [1] 王知强,陈本土.基于 Web 的电子商务网络购物系统的研究与实现[J].图书情报工作,2010,54(6):136.
- [2] [荷]帕派佐格罗. Web 服务:原理和技术[M].龚玲,张云涛,译.北京:机械工业出版社,2010.
- [3] 赵增敏,李惠敏.基于 jQuery 框架的 Ajax 应用开发[J].制造业自动化,2012,34(10):18.
- [4] Wang Yanis. xhEditor[EB/OL]. (2013-03-01)[2013-04-01]. http://xheditor.com/,2013.03.

比特交织串行级联 MSK 系统性能分析

张志军¹, 王卫锋², 段新涛¹

(1. 河南师范大学 计算机与信息工程学院, 河南 新乡 453007;

2. 新乡学院 计算机与信息工程学院, 河南 新乡 453000)

摘要:研究了在接收端采用联合迭代解调和译码的比特交织的串行级联 MSK 系统. 与采用简单相移键控载波调制的串行级联码相比, 比特交织串行级联 MSK 系统可以获得更高的带宽效率. 理论分析和性能仿真结果表明: 比特交织器的类型对系统性能的影响非常大, 伪随机比特交织是理想的选择方案, 串行级联 MSK 系统的性能随着交织长度增加而提高; 串行级联 MSK 系统的误比特性能随着迭代次数增加而提高; 当迭代次数达到一定次数之后, 继续增加迭代次数对系统性能的改善有限, 通常迭代次数 < 12 次; 约束长度为 3 的卷积码是外码比较好的选择.

关键词: 迭代译码; MSK; 串行级联编码

中图分类号: TN911.22 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.2095-476X.2013.04.020

Performance analysis of serially concatenated minimum shift keying with bit-interleaver

ZHANG Zhi-jun¹, WANG Wei-feng², DUAN Xin-tao¹

(1. College of Computer and Information Engineering, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China;

2. College of Computer and Information Engineering, Xinxiang University, Xinxiang 453000, China)

Abstract: The serially concatenated minimum shift keying (MSK) system with bit-interleaver when the receiver employs iterative decoding and demodulation was investigated. Compared with serially concatenated code which employed traditional shift keying modulation, serially concatenated MSK with bit-interleaver had a better performance with high bandwidth efficiency. Theoretical analysis and performance simulation results showed that: The influence of interleaving scheme system performance was very large and the pseudo-random interleaver was the ideal option; meanwhile, serial concatenated MSK system performance improved with the increase of the interleaving length and the number of iterations. When the number of iterations reached a certain number of times, continuous increase of the number of iterations had limited function in the performance improvement of the system. Usually the number of iterations was less than 12 times. The outer code was convolutional code with constraint length 3, which was a better choice.

Key words: iterative decoding; minimum shift keying (MSK); serial concatenated codes

0 引言

现代无线通信系统要求传输速率高、抗误码能力强,并兼顾带宽和功率有效性. 最小相移键控 MSK(minimum shift keying) 调制技术广泛地应用在无线通信系统中,主要是由于它具有较高频谱利用率和恒包络特点,从而可以使用工作在饱和状态的非线性放大器^[1]. 文献[2]证明了 MSK 调制器可以分解为一个连续相位编码器跟随一个无记忆调制器,也就是 MSK 调制可以看成一种编码调制. 随着编码理论不断发展,在 Turbo 码^[3] 提出后不久,S. Benedetto 等^[4] 证明了串行级联码比 Turbo 码(也被称为并行级联码)具有更陡峭的瀑布区和更低的错误平台. 并且由 MSK 调制作为串行级联码内码构成的串行级联 MSK 系统,其带宽效率远高于采用简单的串行级联码相移键控载波调制^[1,5-7]. 鉴于此,本文拟研究比特交织的串行级联 MSK 系统的性能,分析系统的各个参数对系统性能的影响,以期给出比特交织的串行级联 MSK 系统的参数设计原则.

1 串行级联 MSK 系统模型

图 1 给出了一个在接收端采用联合迭代解调和译码的串行级联 MSK 系统框图. 图中包括卷积码编码器、交织器、MSK 调制器和联合迭代解调译码器. 对于每一帧信号, K 个独立的信息序列送入到卷积码编码器得到输出编码符号序列 $X = (x_1, x_2, \dots, x_N)$, 然后送到比特交织器. 交织后的信息序列 $\tilde{X} = (\tilde{x}_1, \tilde{x}_2, \dots, \tilde{x}_N)$ 最后经 MSK 调制送入无线信道中.

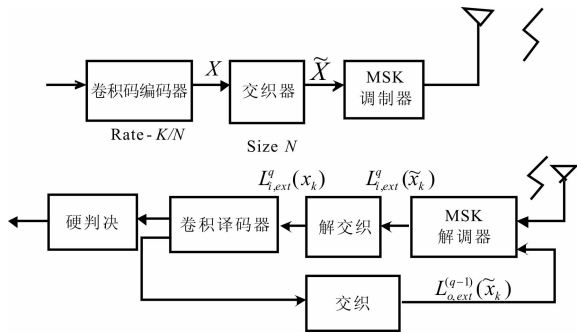


图 1 串行级联 MSK 系统框图

1.1 MSK 调制器

MSK 调制器可以分解为一个码率为 1/2 的连续相位编码器和一个无记忆调制器,但是这种 MSK 的编码调制描述形式不是惟一的^[8-10],连续相位编

码器可分为非递归(图 2)和递归(图 3)2 种形式. 连续相位编码器的输出为 2 元数组 (a, b) , 其中 $a, b \in \{0, 1\}$. 对于非递归形式的连续相位编码器,其输出后的无记忆编码器按照下式进行波形映射:

$$s(t, x) = \begin{cases} A \cos(2\pi f_1 t), & \text{if } a = 0, b = 0 \\ A \cos(2\pi f_2 t), & \text{if } a = 0, b = 1 \\ -A \cos(2\pi f_2 t), & \text{if } a = 1, b = 0 \\ -A \cos(2\pi f_1 t), & \text{if } a = 1, b = 1 \end{cases}$$

递归形式表示的无记忆编码器按下式规则进行波形映射:

$$s(t, x) = \begin{cases} A \cos(2\pi f_1 t), & \text{if } a = 0, b = 0 \\ -A \cos(2\pi f_1 t), & \text{if } a = 0, b = 1 \\ A \cos(2\pi f_2 t), & \text{if } a = 1, b = 0 \\ -A \cos(2\pi f_2 t), & \text{if } a = 1, b = 1 \end{cases}$$

在波形映射规则中, A 是 MSK 调制波信号的振幅值, 2 个载波频率的差值满足等式 $(f_2 - f_1) = 1/(2T)$, T 为 MSK 输入端的每个信息符号的持续间隔.

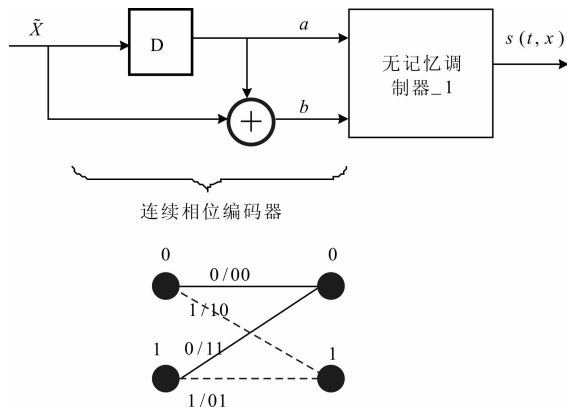


图 2 MSK 调制器的非递归描述方式和对应的格图

1.2 接收端

发送端发射的信号经 AWGN 信道传输后,接收到的受噪声干扰的信号可表示成 $\gamma = (r_1, r_2, \dots, r_N)$, 其中每个分量为 $r_k = (r_{k,1}, r_{k,2}) = s_k + n_k$, n_k 是均值为 0, 双边带功率谱密度为 $N_0/2$ 的加性高斯噪声矢量. 本文主要研究接收端采用联合迭代解调和译码的串行级联 MSK 系统,最大迭代次数用 Q 表示. 联合迭代步骤可描述为:

步骤 1: 第 q 次联合迭代中, MSK 解调器利用信道接收信号 $\gamma = (r_1, r_2, \dots, r_N)$ 和第 $(q-1)$ 次迭代后的外码外信息 $L_{o,ext}^{(q-1)}(\tilde{X})$ 采用 BCJR 算法^[11] 计算序列 $\tilde{X} = (\tilde{x}_1, \tilde{x}_2, \dots, \tilde{x}_N)$ 中每个比特的对数似然比

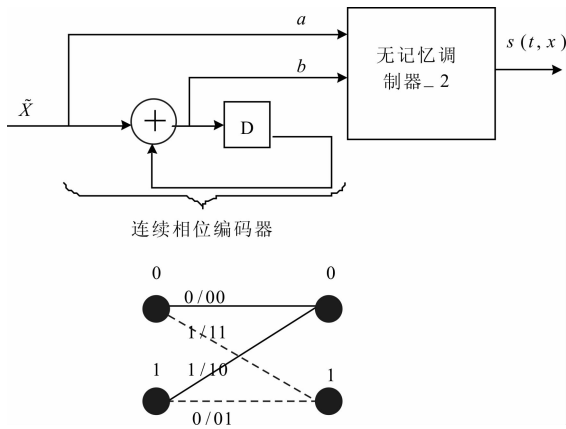


图3 MSK 调制器的递归描述方式和对应的格图

$$L_i^{(q)}(\tilde{x}_k) = \log \frac{P(\tilde{x}_k = 0 | \gamma, L_{0,ext}^{(q-1)}(\tilde{X}))}{P(\tilde{x}_k = 1 | \gamma, L_{0,ext}^{(q-1)}(\tilde{X}))}$$

MSK 解调器输出的内码的外信息为

$$L_{i,ext}^{(q)}(\tilde{x}_k) = L_i^{(q)}(\tilde{x}_k) - L_{i,ext}^{(q-1)}(\tilde{x}_k), \forall k$$

步骤 2: 第 q 次联合迭代时, MSK 解调器输出的内码外信息 $L_{i,ext}^{(q)}(\tilde{x}_k)$ 解交织后 $L_{i,ext}^{(q)}(x_k)$ 送到卷积译码器, 卷积译码器将解交织后的内码外信息 $L_{i,ext}^{(q)}(x_k), \forall k$ 视同“信道接收的信号”利用 BCJR 算法^[11] 计算外码的外信息 $L_{o,ext}^{(q)}(x_k), \forall k$.

步骤 3: 卷积译码器输出的外码外信息 $L_{o,ext}^{(q)}(X)$ 经交织后 $L_{o,ext}^{(q)}(\tilde{X})$ 送到 MSK 解调器以供第 $q+1$ 次迭代使用.

上述联合迭代过程持续进行 Q 次. 当 $Q=0$ 时, 对应的是没有迭代的情形. K. R. Narayanan 等^[10] 已经证明, 在 AWGN 信道中, 如果 MSK 采用非递归分解模式, 系统不需要迭代解调, 因此, 在仿真中 MSK 采用递归分解模式.

2 系统交织器、迭代次数和卷积码对系统的影响

比特交织串行级联 MSK 系统的误比特性能可以由其联合界得出. 基于联合界的误比特率分析假定级联系统采用最大似然序列检测和均匀比特交织器, 而实际中往往采用次优迭代解码器和伪随机比特交织器. 下面采用仿真的方法, 分别从交织器类型、迭代次数和外码的选择 3 个方面来考察串行级联 MSK 系统的各个参数对系统性能的影响. 系统仿真中, 当统计的比特错误数 > 100 , 或者数据帧数 $> 20\ 000$ 帧时, 仿真终止.

2.1 交织器的影响

比特交织器是影响迭代解码器性能的重要因

素, 是决定级联编码系统在误比特小于 10^{-2} 大于 10^{-5} 区域性能的关键因素之一. 从图 4 所示的仿真结果可以看出, 相对于分组比特交织方案, 采用伪随机比特交织方案可以显著地提高系统的性能. 下面分析采用伪随机比特交织下、交织长度为 256, 512, 1 024, 2 048, 3 072, 4 096 时, 对比特交织串行级联 MSK 系统性能的影响, 卷积码的生成多项式为 $(5, 7)_8$. 图 4 中系统参数为卷积码 $(5, 7)_8$, AWGN 信道. 从图 5 所示的仿真结果可以看出, 比特交织串行级联 MSK 系统联合迭代解调译码的误比特性能随着交织长度的增加而降低. 当信噪比较低时, 交织长度的增加对系统误比特性能的改善不是很大. 随着信噪比的增大, 系统误比特性能的改善随着交织的长度的增加先快后慢. 图 5 中系统参数为卷积码 $(5, 7)_8$, 迭代 16 次, AWGN 信道.

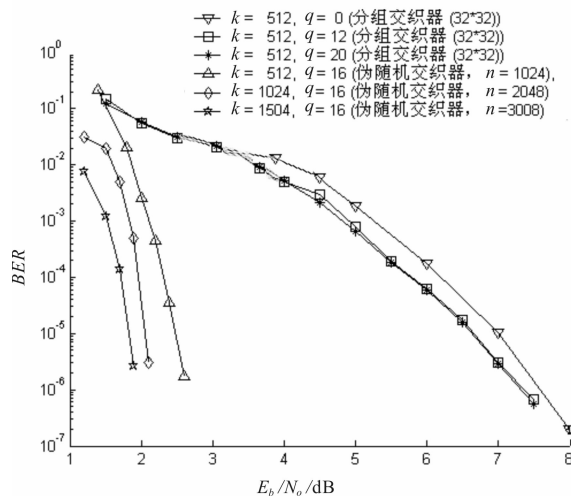


图4 比特交织器类型对系统性能的影响

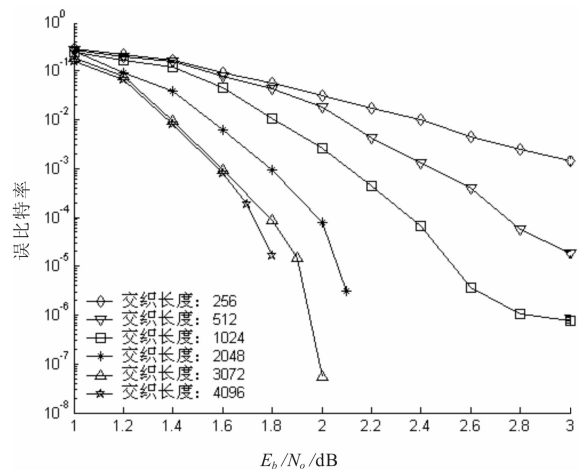


图5 比特交织长度变化对串行级联 MSK 系统性能的影响

2.2 迭代次数的影响

比特交织串行级联 MSK 系统采用联合迭代解调译码的方法来优化系统的误比特性能,因此迭代次数是设计比特交织串行级联 MSK 系统的重要参数.下面分析交织长度为 3 008,卷积码的生成多项式为 $(5,7)_8$ 时,迭代次数对比特交织串行级联 MSK 系统性能的影响.从图 6 的仿真结果可以看出,随着迭代次数的增加,比特交织串行级联 MSK 系统的误比特性能不断地降低并趋于收敛;在瀑布区域,随着信噪比的增大,迭代对系统性能的影响越明显;随着信噪比的进一步增大,可以看到错误平层的存在.图 6 中系统参数为卷积码 $(5,7)_8$,交织长度 3 008,AWGN 信道.

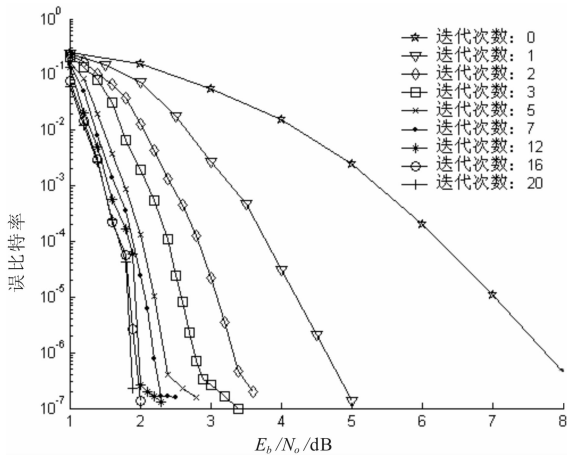


图 6 迭代次数对比特交织串行级联 MSK 系统性能的影响

2.3 卷积码的影响

串行级联编码系统中外码的自由距离影响到交织增益.下面分析交织长度为 3 008,迭代 16 次时,约束长度为 3,4,5,6 的 4 种码率为 1/2 的卷积码对串行级联 MSK 系统性能的影响,卷积码的生成多项式分别是 $(5,7)_8$, $(13,17)_8$, $(27,31)_8$ 和 $(53,75)_8$.图 7 中系统参数为交织长度 3 008,迭代 16 次,AWGN 信道.从图 7 的仿真结果可以看出,随着信噪比的增大,不同约束长度的比特交织串行级联 MSK 系统的误比特性能区别开始增大.信噪比小于约 1.2 dB,所分析的 4 种系统的性能区别不是很明显;信噪比介于 1.2 dB 和 1.6 dB 之间、约束长度为 4,5,6 的 3 个系统的误比特系统,其区别不是很明显,而约束长度为 2 的系统误比特性能要明显地优于其他另外 3 个系统;当误比特为 10^{-5} 时,4 种约束长度的比特交织串行级联 MSK 系统所需要的信噪

比随着约束长度的增加而增大.

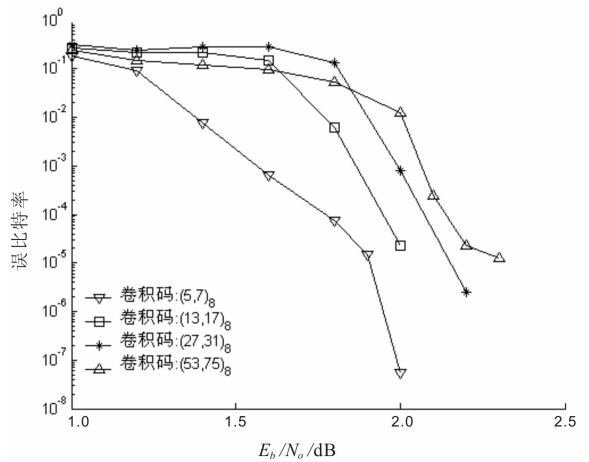


图 7 不同约束长度的外码对串行级联 MSK 系统性能的影响

3 结语

本文对比特交织串行级联 MSK 系统进行了研究,由于系统的码率完全由外码的码率决定,对深空通信、卫星通信等期望获得高谱利用率和较大的编码增益的系统来讲,采用联合迭代解调译码的串行级联 MSK 系统可以提供较好的解决方案.通过上面的仿真结果及分析,可以得出以下结论:

- 1) 比特交织器的类型对系统性能的影响非常大,伪随机比特交织是理想的选择方案;同时串行级联 MSK 系统的性能随着交织长度增加而提高.
- 2) 串行级联 MSK 系统的误比特性能随着迭代次数增加而提高,当迭代次数达到一定次数之后,继续增加迭代次数对系统性能的改善有限,通常迭代次数 < 12 次.
- 3) 约束长度为 3 的卷积码是外码比较好的选择.

参考文献:

[1] 孙锦华,吴小钧,向茜.符号交织 SCCPM 的设计与性能分析[J].西安电子科技大学学报:自然科学版,2012,39(1):23.
 [2] Rimldi B. A decomposition approach to CPM[J]. IEEE Transactions on Information Theory,1988,34(2):260.
 [3] Berrou C,Glavifux A,Thitimajshima P. Near shannon limit error-correcting coding and decoding: turbo-codes [C]//Proc of ICC'93,Piscataway:Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc,1993:1064 - 1070.

基于 Struts2 Ajax 校验的资源管理系统 槽位端口添加方案

董卓亚

(商丘师范学院 计算机与信息技术学院, 河南 商丘 476000)

摘要:为了实现通信领域资源管理系统中设备槽位端口添加的条件限制,在系统中采用 Struts + Spring 框架、结合 Struts2 Ajax 校验,通过对校验条件和配置文件的合理配置,完全实现了添加属性的条件限制功能,满足了通信领域的实际使用需求。

关键词:资源管理系统;槽位;板卡;Struts Ajax 校验;模糊匹配

中图分类号:TP311 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2013.04.021

The scheme of adding slot ports to resource management system based on Struts2 Ajax validation

DONG Zhuo-ya

(College of Computer and Information Technology, Shangqiu Normal University, Shangqiu 476000, China)

Abstract: In order to achieve the constraints of equipment slot port addition in the communication resource management system, the Struts + Spring framework was adopted with Struts2 Ajax validation in this system, through the rational allocation of check conditions and configuration files. It fully realized the constraints function of addition attributes, thus met the actual needs of the communication.

Key words: resource management system; slot; board; Struts Ajax validation; fuzzy matching

0 引言

目前国内的通信资源管理系统对设备的管理是将其分为设备、槽位、端口3类分别进行管理,这是一种单一的数据管理模式。其功能主要集中在批量数据处理、单一数据查看、数据维护和权限控制上。文献[1]介绍的通信领域使用的设备,大多是机柜式设备:在一个机柜上,存在很多个槽位,槽位上安装有板卡,而通信用端口就存在于板卡上,这些端口通过数据线、光缆线等进行连接。设备、槽位、端口这些数据都应该是紧密相连的,所以实际上设

备、槽位、端口数据是一个多维的数据,应该建立一个多维数据库。文献[2]根据设备(即机柜)与槽位(板卡)和端口的关系,设计了一种将多种数据关联在一起的数据模型,便于数据的引用及数据的安全保护。这种将多种数据关联在一起的数据模型是未来数据库或者数据仓库必然的发展方向。文献[3]认为必须将几类数据共同管理,并且凸显出其之间的联系,将数据紧密结合。在实践中,发现通信领域设备基本是以机柜形式存在的大型组合设备。每个机柜上存在若干槽位,在槽位中安装需要的板卡,此槽位被使用。但是,机柜中槽位的放置并不是有

收稿日期:2013-02-05

基金项目:国家自然科学基金青年基金项目(61103195);国家博后基金项目(20100480048)

作者简介:董卓亚(1984—),女,河南省商丘市人,商丘师范学院助教,主要研究方向为计算机网络。

规律的,而是因设备散热、使用高度等原因,为了使用方便而无规律放置的.同时要对槽位进行编码,编码须具有唯一性、规律性.在资源管理系统中,需要对每一个设备进行数据的录入,包括设备的每一个槽位及每一个槽位上使用的板卡的具体数据,其中包括端口的属性^[4].在槽位添加需求上主要有以下问题需要解决:槽位的添加必须在机柜所含有的槽位数的范围内;使用槽位编号是按照工作人员实际使用的槽位号来编写的;同一槽位编号只能被使用1次.

在端口添加需求上实际需要解决的问题有:端口号符合槽位上板卡端口数量范围;端口号是真实使用的端口号;端口编号具有唯一性;端口只能与其他的1个端口连接.

为了解决上述问题,本文拟应用 Struts2 Ajax 校验技术,设计一种独特的关联式的添加方式,完成数据添加时的数据校验,以期解决这一系列问题.

1 方案设计

1.1 整体设计

在设备列表中添加槽位/端口管理按钮,点击进入管理页面.先进行槽位的添加,此时需要输入所使用的槽位号、端口数以及板卡类型,当点击增加按钮时,系统会通过 Struts2 Ajax 校验对输入的数据进行检验,检验是否符合上述要求,如符合则添加成功,否则报错并拒绝添加.添加成功后,将出现此槽位管理板块,可对此槽位进行管理.

在槽位管理板块进行端口添加,输入使用端口号、缆线编号、连接端口号、端口类型1、端口类型2,点击添加,同样 Struts2 Ajax 校验会对输入数据进行检验,以判断其是否符合前文提出的要求,如符合则进行添加.

Struts2 框架 Ajax Validate 就是在 Struts 框架的基础上,添加一个效验机制.Struts 框架提供了在访问请求发出后,当 Web 容器接收到这个请求后,会将其转交给一个过滤链过滤,然后就由 FilterDispatcher 核心控制器调用 ActionMapper 确定请求那个 Action.核心控制器将控制权转交给 ActionProxy,由它来调用 Action.在调用 Action 之前会依次调用配置文件中的拦截器,笔者就是在这些拦截器中增加了一个对提交内容进行效验的拦截器 jsonValidationWorkflowStack.由它来对笔者提交的内容进行效

验,以判断其是否符合要求,如果不符合,将通过页面提醒用户,并阻止后续的动作调用等事件的发生.如图1所示.

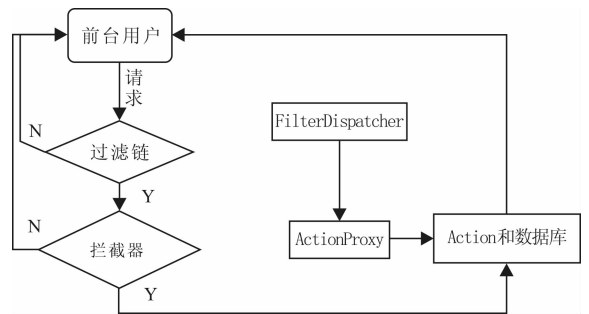


图1 Struts 2 框架 Ajax Validate 原理

1.2 Struts2 框架 Ajax Validate 配置

1.2.1 页面设置 1) 在页面表单 form 中,每一个 submit 都具有3次实际意义上的交互:第1次,就是 onclick,即为点击按钮瞬间发生的时间;click 时间结束后返回一个非 false,就会是第2次的 onsubmit 发生;当 onsubmit 返回一个非 false,表单 form 就会被提交,即为 submit 本身.所以在需要验证表单中的内容时,就需要把 Validate 放在 form 表单被提交之后,但是要在 submit 的 Action 发生之前^[5]. Submit 标签提供了一个属性就是 Validate = "true",同时对 Validate 进行属性 ValidateFunction = "kiwiValidation" 配置.

本文经过改进,在一个 JS 页面里面用 JS 语言写了一个 kiwiValidation 的方法,就是用来将所有的验证功能在 JSP 页面上显示出来.

```

function kiwiValidation( form, errors ) {
    if ( errors.fieldErrors ) {
        $.each( errors.fieldErrors,
            function( index, value ) {
                index = index.replace(/。/g, '_');
                var input_field_elem = $( "# " +
                    form_id + "_" + index );
                console.log( form_id + "_" + index );
                console.log( input_field_elem );
                if ( input_field_elem.length == 0 )
                    { alert( value[0] ); }
                input_field_elem.before( " <span class = 'emsg'
                    style = 'font - size: 12px;
                    color: red; display: block' > " + value[0] + " </
                    span > " );
            }
        );
    }
}
  
```

这个 function 就是 submit 配置中配置的 "kiwiValidation", 它的作用就是把后台的 Validate 配置文件和 Action 中 ValidateCreate() 产生作用后向 FieldError 传递警告。

2) 在 JSP 中加入如下代码

```
<%@ taglib prefix = "s" uri = "/struts - tags" %>
<%@ taglib prefix = "sx" uri = "/struts - dojo - tags" %>
```

1.2.2 后台配置 Struts2 Ajax Validate 的框架实现, 规范已经说得很清楚了, 但是并未给出一个有效的配置过程, 笔者给出其过程如下:

1) 要调用的 Action 需要继承 ActionSupport 类; 如 public class EXAction extends ActionSupport.

2) 对 Validate 的配置文件以及在 class 中的配制方法例如 ValidateCreate() 都需要遵守以下命名规则: 在对应的 class 中, 要调用 Action 所在 class, 需要配置一个 Validate, 名字为 Validate[Action](), 其中 [Action] 为所调用 Action 的名字; 在对应 Action 所在的文件夹下, 即 EXAction 所在 class 所在的文件夹下, 需要建立一个 xml 文件, 其名字为 ClassName - Action - validation. xml, ClassName 为 Action 所在 class 名字^[6].

3) 在 Struts2 的配置文件的 Action Map 中添加 < interceptor - ref name = "jsonValidationWorkflowStack"/>, 并增加 input result. 如下:

```
< Action name = " EXAction" class = " org. apache.
Struts2. showcase. validation. QuizAction" >
< interceptor - ref name = " jsonValidationWorkflow-
Stack"/>
< result name = " input" > quiz - ajax. jsp </result >
< result > quiz - success. jsp </result >
</action >
```

这样, Struts2 Ajax Validate 才算完全配置成功。

2 方案实现

2.1 槽位添加前台方法

在“添加槽位”页面中, “使用槽位号”即为员工真实使用的槽位。“端口数”即是每个槽位上板卡所拥有的端口数量, 为端口添加做了限制。在页面中, 以标签形式出现的就是添加成功的槽位, 槽位的编码是后台自动生成的, 以机柜编码和槽位号相合生成。

2.2 槽位添加后台方法

每当点击“增加”按钮, 页面会向后台发出命令 create 一个新的 slot (槽位), 调用方法“create (Slot slot)”。在此方法中调用了另一个方法 genSlotCode (String devCode), 如下:

```
public String genSlotCode (String devCode) {
while (true) {slotCode = devCode + " - " + Slot.
getSlotNumber();
break;} return slotCode;
```

其目的是为此槽位生成一个唯一的槽位号, 此槽位号是后台自动生成的, 由机柜的设备号码与“使用槽位号”连接生成。

利用 Struts Ajax 验证之 Json Validate 技术. 在 Struts 框架中, 以 Json 形式传输的数据都可以使用这种验证^[7]. 在本资源管理系统中, 很多提交 form 表单的添删改功能都会用到 Validate 技术。

所以在 create() 方法所在的 Action 里面需要配置一个 validateCreate() 方法, 用于在 create() 方法运行前检验 create 的内容, 方法如下:

```
public void validateCreate() {
if (slotNumber > maxslotCount) {
addFieldError (" slotNumber", " 此设备只能添加"
+ maxslotCount + " 个槽位");
} if (null != slotService. getSlotBySlotCode ( slot-
Code)) {
addFieldError (" slot. slotNumber", " 此槽位已
使用");
}}
```

在上面的 ValidateCreate() 方法中, 首先获得前台传回的 form 表单中的 slot 属性 DevCode, 即此槽位所在设备编码, 然后通过 deviceService 中的 getDeviceByDevCode 方法获得 device (设备) 实例, 获得其中的属性 slotCount (槽位数), 与要添加的使用槽位编码对比, 以判断是否可以添加。紧接着, 通过和 create() 调用相同的方法 genSlotCode() 获得槽位编码, 通过 getSlotBySlotCode() 在数据库中调取使用此槽位编码的槽位, 如果不为空, 说明已被使用, 不可添加此槽位。这样就保证了槽位添加的唯一性、任意性, 同时符合范围要求, 如图 2 所示。

2.3 端口添加前台方法

页面中, 上部为添加端口的区域, 下部位端口列表。在添加端口区域, 可以看到 2 个虚线的输入框, 在这里, 采用的是模糊匹配选择框。当你输入

时,会根据你输入的内容自动在下拉框中显示模糊匹配的内容.

这里使用的是 Struts2-jquery 标签 autocompl-eter,它的作用就是自模糊匹配.在后台,通过 getby-

filter 方法获得 list,在 list 中,已经剔除了拥有端口连接的端口,显示的是尚无连接的端口,如果手动输入一个已连接或错误的端口,在提交时就会通过 validation 机制跳出警告.如图 3 所示.



图 2 添加槽位页面

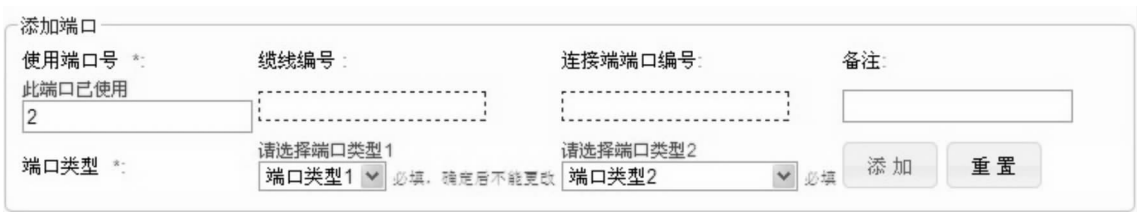


图 3 添加端口页面

添加的端口号是员工根据实际使用情况自助添加的.下部的端口列表有一句 if 语句,如下:

```
<s:if test = "ports. size < 1" >暂无端口,请添加
</s:if >
<s:else >当列表无内容时,显示暂无端口,请添加
```

2.4 端口添加后台方法

在端口添加必须输入的内容输入完全后,点击“添加”按钮,首先进行 Validate 检验,代码如下:

```
public void validateCreate() {
    if( exsistPortCount > = slotPortCount ) {
        addFieldError( " slotCount ", " 此槽位只能添加" + slot-
PortCount + "个端口" );
    }
    if ( null ! = portService. getPortByPortCode ( port-
Code) ) {
        addFieldError( " port. portNumber ", " 此端口已
使用" ); }
    if ( ! port. getPortType1 CateCode ( ). equals ( PortE-
num. CUSTOMER. toCate ( ). getCode ( ) ) )
    if ( port. getPortCode ( ). equals ( port. getConnectTo
```

```
( ) ) {
        addFieldError( " port. connectTo ", " 不
可以自连" );
    } } else {
        addFieldError( " port. connectTo ", " 非法的
端口编码" );
    } } } else {
```

根据其中中文,就可看出每一句代码所具有的检验功能,最重视的端口唯一连接性就是在这里进行功能实现的.分为 2 种情况:添加时连接一个已连接了的端口;自己连自己.在上述代码中倒数第 3 个 if 中可以看到“此端口已被占用”的字段,它和前面一个 if 一起解决了第 1 种情况,即连接到的是一个已被使用端口,调用了 portService 里面的 isUsedPort 这个方法,用来验证是否已使用:

```
public boolean isUsedPort( String portCode ) {
    Port p = getPortByPortCode( portCode );
    Port p2 = getPortByConnectTo( portCode );
    if ( p. getConnectTo ( ) == null && null == p2 ) {
        return false;
```

```

} else {
    return true;
}

```

紧接着第2种情况端口自己连接自己的检验开始了,会向前台输出一个“不可以自连”的中文提醒.与槽位添加类似,这里不再赘述.

3 Struts2 Ajax 校验的技术先进性

目前常用的2种校验方式中,“客户端纯 JavaScript 校验方式”在输入画面上根据 XML 文件中的配置内容生成对应的 JavaScript 校验脚本,在提交数据的时候首先使用这些生成的 JavaScript 校验输入信息.如输入错误,在画面上显示错误信息,不需要向服务器提交内容,只有输入数据校验正确时才向服务器提交请求.但是这种方式的校验不支持所有 Struts2 内置的校验,只支持一部分校验^[8].“普通的服务器端校验方式”是客户端提交信息到服务器,在服务器上使用 XML 配置信息,校验客户端提交的信息,如信息错误,返回 input 页面,显示校验出错误信息.此方式占用了大量的网络资源.

以往的校验方式主要分为服务器端校验和客户端校验.但是服务器端校验需要不停刷新页面,占用大量网络资源,客户端校验不能完全完成 Struts 校验方法.现在 Struts 框架为我们提供了一个在 Action 执行前就进行验证的机制,即 Struts2 Ajax 校验方式.其主要特点是在提交请求的时候,首先使用 AJAX 的方式将数据提交到服务器,在校验出错的情况下在页面显示错误信息但不刷新页面,在校验成功的情况下才向服务器提交请求^[9].

由于客户端纯 JavaScript 校验方式不刷新页面,但是也不能使用所有的 Struts2 校验方法;服务端校验可以使用所有 Struts2 的校验方法,但是需要占用较多资源.而本文部署利用的 Struts2 Ajax 校验,既不需要刷新页面占用资源,又可以使用 Struts2 内置的所有的校验方法,所以 Ajax 校验具两者之长,是校验首选.Struts2 Ajax 校验的配置很简单,而且校验内容也可以写得很丰富.在类中,可以根据要求写出自定义校验方法,这是其他校验方法不可比拟的.在本管理系统中,利用 Struts2 Ajax 校验完成了设备到槽位、槽位到端口的层层相连,使得数据具有关联性,使得设备管理具有多层次、智能化、高深度的优点,完善了当前通信领域资源管理系统的功能模块.使得资源管理系统在数据整合方面具有了

新的发展方向.

4 结语

本文通过使用 Struts2 Ajax 校验技术,成功地完成了通信领域设备资源管理中遇到的问题.当设备添加校验通过后,才可进行槽位添加;槽位添加校验完成后,才可进行端口添加,同时对端口的添加数据进行校验,有效地将实际中设备、槽位、端口间的数据关系和关联体实现在软件中,是软件设计中的一次成功设计.同时,模糊匹配技术也使操作者的劳动大大减少.利用添加校验实现端口对端口的链接,完成了设备与设备之间的关联,将所有设备组成了一个大的联通的通信网络,便于数据关联,为下一步进行基于物理层的自动拓扑图生成功能完成数据库设计.

Struts2 Ajax 校验是目前比较先进的校验技术,既具有客户端 JavaScript 校验的不占用网络流量的优势,又能进行所有 Struts 校验.但是目前的 Struts2 Ajax 校验还存在很多问题,在配置文件中,命名过于死板,且每一个 Struts.xml 中都需要配置校验返回语句,对于 JAVA 这种可移植性很强的语言来讲,目前的 Struts2 Ajax 校验方法仍具有过高的耦合度,尚有待改进.

参考文献:

- [1] 袁建巧.基于.NET的移动通信基站设备管理系统的设计与开发[D].成都:电子科技大学,2011.
- [2] 杨志宇.信息通信设备管理系统研究与设计[D].保定:华北电力大学,2012.
- [3] 熊勇.重庆电信数据通信网络的系统安全研究[D].重庆:重庆大学,2004.
- [4] 赵得成,柴英杰.标准通信机柜的结构创新与造型设计[J].机械设计与制造,2006(10):135.
- [5] 李超.ASP 表单两种提交模式辨析[J].内江科技,2008(2):149.
- [6] 邓芳.基于 MVC 模式的 Struts 框架中 Ajax 研究与应用[J].湖北教育学院学报,2007(24):8.
- [7] 屈展,李婵.JSON 在 Ajax 数据交换中的应用研究[J].西安石油大学学报,2011,26(1):95.
- [8] 齐新力,郭亚莎,邹振宇.基于 Struts2 框架数据校验的分析与应用[J].仪器仪表用户,2011,18(5):48.
- [9] 蒲子明,许勇,王黎.Struct + Hibernate + Spring 整合开发技术详解[M].北京:清华大学出版社,2010.

以细菌 DNA 为载体的信息隐藏方案

崔光照, 赵晓航

(郑州轻工业学院 电气信息工程学院, 河南 郑州 450002)

摘要:利用重组 DNA 技术,结合细菌的抗药性,提出了以细菌 DNA 为载体的信息隐藏方案:重组 DNA 实验条件和细菌抗药性是密钥,载体 DNA 和冗余 DNA 混合在一起,受体细菌和冗余细菌混合在一起,明文得到了两度隐藏.随机尝试可能既破坏密文又得不到明文.安全性分析表明,本方案具有很强的安全性.

关键词:DNA 密码;重组 DNA 技术;信息隐藏

中图分类号:TP309;TP18 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2013.04.022

A bacterial DNA based information hiding scheme

CUI Guang-zhao, ZHAO Xiao-hang

(College of Electric and Information Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China)

Abstract:A bacterial DNA based information hiding scheme was proposed by utilizing the recombinant DNA technology as well as the resistance of bacteria. In this scheme recombinant DNA experimental conditions and bacterial resistance were the key. Vector DNA molecules and redundant DNA molecules were mixed together and then receptor bacteria and redundant bacteria were mixed together. Thus the plaintext was hidden twice. Random attempt may not only destroy the ciphertext but also miss the plaintext. Security analysis showed that the proposed scheme had strong security.

Key words:DNA cryptography; recombinant DNA technique; information hiding

0 引言

信息是国家安全、社会稳定和经济发展的战略资源,密码学是信息安全领域的核心.随着 DNA 计算的发展进步,基于数学困难问题的密码受到了威胁.2005 年, W. L. Chang 等^[1]提出了试除法分解大数的 DNA 计算模型,分析了破译 RSA 的计算复杂度.2008 年, X. C. Zhang 等^[2]提出了用 DNA 自组装破译公钥密码系统 NTRU 的非确定性算法.2010 年杨学庆等^[3]针对 RSA 陷门库特点,提出一种新的

DNA 计算模型并破译了 RSA. DNA 计算也给密码学带来了机遇.1999 年, C. Clelland 等^[4]将信息隐藏在 DNA 微点中,实现了以 DNA 为载体的信息隐藏.2006 年,肖国镇等^[5]预测 DNA 密码将会成为未来密码学的三大主要领域之一.2007 年,卢明欣等^[6]提出了基于 DNA 技术的对称加密方法.2010 年,来学嘉等^[7]提出了基于 DNA 技术的非对称加密方法.2010 年, Z. H. Chen 等^[8]用 DNA 自组装实现了一次一密密码.同年, M. Hirabayashi 等^[9]改进了一次一密密码本的生成过程.2012 年,蒋君等^[10]分析了

收稿日期:2013-03-10

基金项目:2012 年度河南省科技创新人才计划项目(124200510017)

作者简介:崔光照(1957—),男,河南省洛宁县人,郑州轻工业学院教授,博士,硕士研究生导师,主要研究方向为生物信息计算、信息安全.

DNA 密码与传统密码和量子密码的优势与不足.

信息隐藏是 DNA 密码的一个重要研究方向. 重组 DNA 技术是一种先在细胞外重新组合 DNA 分子, 再将重组 DNA 分子导入受体细胞中增殖的分子生物学技术. 细菌对抗生素有抗药性, 不同的细菌具有不同的抗药性. 重组 DNA 技术和细菌的抗药性在信息隐藏方面有着特殊的用途. 本文将利用重组 DNA 技术, 结合细菌的抗药性, 提出以细菌 DNA 为载体的信息隐藏方案.

1 密码设计

重组 DNA 实验一般包括 4 步:

- 1) 获得目的基因;
- 2) 目的基因与克隆载体连接, 形成重组 DNA 分子;
- 3) 将重组 DNA 分子导入受体细胞;
- 4) 筛选出含有重组 DNA 分子的细胞, 进而提取出目的基因.

前 3 步可以看作隐藏目的基因, 第 4 步可以看作提取隐藏的目的基因.

抗生素对细菌有杀灭作用, 细菌对抗生素有抗药性. 根据细菌的抗药性, 选择恰当的抗生素可以从大量细菌中筛选出需要的细菌.

重组 DNA 技术和细菌的抗药性在信息隐藏方面有特殊的用途.

1.1 加密过程

将重组 DNA 技术和细菌的抗药性应用于信息隐藏, 可得到具有较高安全性的密码. 加密过程如图 1 所示.



图 1 加密过程

1) DNA 编码. 对信息隐藏来说, 编码方式对信息安全的影响不大, 可以采用简单的替换编码. 三联体编码方式见表 1, 3 个核苷酸表示 1 个字符^[4].

2) 制作含有目的基因的 DNA 片段. 根据表 1 所示编码方式, 明文映射成 DNA 序列, 该 DNA 序列即为目的基因. 在目的基因前后各加上一段 DNA 序列, 得到含有目的基因的 DNA 片段. 其中目的基因存储明文, 目的基因前后的片段是后续剪接处理的对象^[11].

表 1 三联体编码方式

A = CGA	I = ATG	Q = AAC	Y = AAA	6 = TTA
B = CCA	J = AGT	R = TCA	Z = CTT	7 = ACA
C = GTT	K = AAG	S = ACG	0 = ACT	8 = AGG
D = TTG	L = TGC	T = TTC	1 = ACC	9 = GCG
E = GGC	M = TCC	U = CTG	2 = TAG	= ATA
F = GGT	N = TCT	V = CCT	3 = GCA	, = TCG
G = TTT	O = GGA	W = CCG	4 = GAG	. = GAT
H = CGC	P = GTG	X = CTA	5 = AGA	: = GCT

3) 制作重组 DNA 分子 (载体 DNA 分子). 选择恰当的克隆载体, 在适当的条件下, 剪接含有目的基因的 DNA 片段和克隆载体, 得到重组 DNA 分子^[11].

4) 隐藏重组 DNA 分子. 选择适当的细菌做受体细菌, 将重组 DNA 分子导入受体细菌内, 再用大量冗余细菌隐藏受体细菌.

受体细菌体内还有大量其他 DNA 分子 (冗余 DNA 分子), 冗余 DNA 分子对重组 DNA 分子起到了很好的隐藏作用. 冗余细菌对含有重组 DNA 分子的细菌 (受体细菌) 起到了很好的隐藏作用.

1.2 解密过程

根据细菌的抗药性和重组 DNA 实验条件解密, 解密过程如图 2 所示.

1) 杀灭不含重组 DNA 分子的细菌. 冗余细菌和受体细菌具有不同的抗药性, 据此选择恰当的抗生素杀灭冗余细菌, 筛选出受体细菌.

2) 分离出重组 DNA 分子. 根据克隆载体的性质设计恰当的实验条件, 使重组 DNA 分子扩增, 冗余 DNA 分子不扩增. 再经过分离、纯化筛选出重组 DNA 分子.

3) 译码. 解开目的基因和克隆载体的连接, 得到目的基因, 根据表 1 所示编码方式译码得到明文.

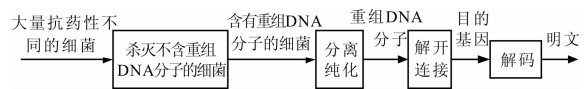


图 2 解密过程

2 安全性分析

细菌抗药性和重组 DNA 实验条件组成联合密钥, 加密密钥和解密密钥相同. 知道了细菌的抗药性, 可以选择恰当的抗生素杀灭冗余细菌, 留下受体细菌, 从而分离出受体细菌; 知道了重组 DNA 实验条件, 可以在恰当条件下使重组 DNA 分子扩增,

冗余 DNA 分子不扩增,从而分离出重组 DNA 分子. 随机尝试可能既破坏密文又得不到明文.

抗生素的种类已经达到数千种,临床上常用的亦有几百种. 假定攻击者得知解密所用的抗生素为某 N 种抗生素中的 M 种抗生素(这 N 种抗生素已知,具体使用哪 M 种抗生素未知),随机尝试,一次成功的概率用 P 表示.

$$P = \frac{1}{A_N^M}$$

假定细菌可以反复利用,需要尝试的次数

$$C = A_N^M$$

假定 M 的值为 3,使用 Matlab 在 2.40 GHz, Intel(R) Core(TM) i3 CPU, 2 G 内存和 1 G 独显的电脑上绘制 NP 曲线与 NC 曲线,如图 3 所示.

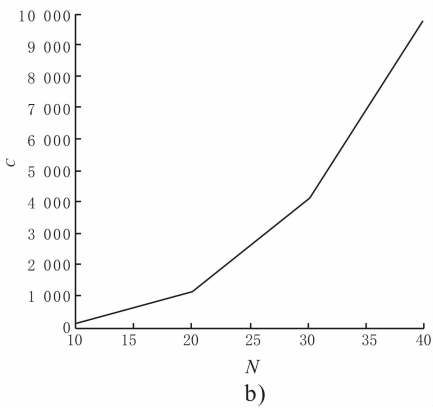
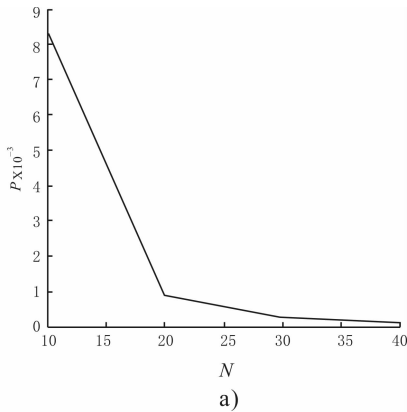


图 3 $M = 3$ 时 NP 曲线与 NC 曲线

由图 3 可知, P 的值随 N 的值的增加而迅速减小, C 的值随 N 的值的增加而迅速增大. 尝试一次就获得成功的概率是很低的,即使 N 的值很小,也要尝试多次才能取得成功. 然而,细菌是不可反复利用的,尝试一次而没有成功,含有重组 DNA 分子的细菌极有可能被杀灭,从而无法得到明文.

假定 N 的值为 10,使用 Matlab 在 2.40 GHz, In-

tel(R) Core(TM) i3 CPU, 2 G 内存和 1 G 独显的电脑上绘制 MP 曲线与 MC 曲线,如图 4 所示.

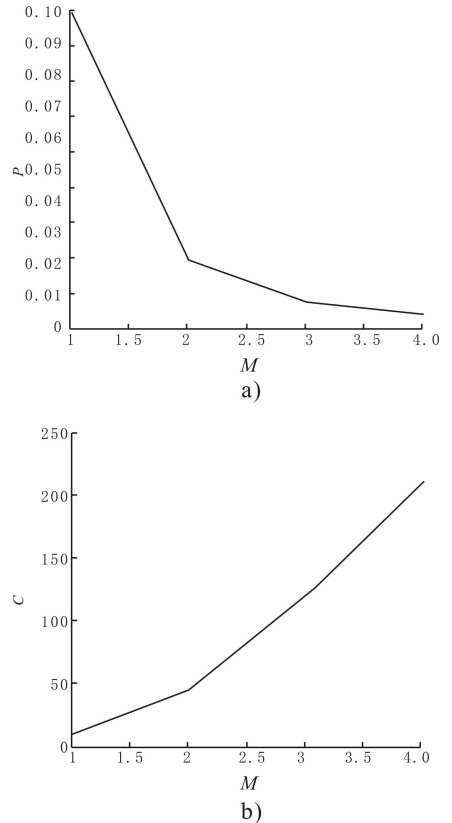


图 4 $N = 10$ 时 MP 曲线与 MC 曲线

由图 4 可知,即使攻击者可以将 N 的值从几千缩小到 10,只要稍微增加 M 的值就可以大大提高破译难度.

如果攻击者得知了细菌的抗药性,选择恰当的抗生素分离出了受体细菌,接下来要做的是从众多 DNA 分子中分离出重组 DNA 分子. 随机设定实验条件,可能破坏重组 DNA 分子,从而无法得到明文.

如果攻击者得到了重组 DNA 分子,剩余的安全性就很弱了. 攻击者可以比较每次截获的重组 DNA 分子,不变的部分是载体,变的部分是含有目的基因的 DNA 片段. 再根据语言统计特性就可以破译编码方式,获得明文. 比如,目的基因中出现频度最高的是 GGC,英文中出现频度最高的是 E, GGC 可能就是英文字母 E.

如果公开编码方式,攻击者可以根据编码方式猜测哪些 DNA 序列是目的基因. 比如某一 DNA 序列为 TTGTCTCGAGGGTTTCCCGTGC GCAA, 这一 DNA 序列不是目的基因,因为表 1 所示编码方式中没有 GGC, CCC 这些编码方式. 又如另一 DNA 序列

为 TTGTCTCGAGTTCGAGTGC GCAA, 这一 DNA 序列很有可能是目的基因, 因为三联体的排列完全符合表 1 所示编码方式. 有了编码方式, 攻击者可以验证分离出的 DNA 分子是否为重组 DNA 分子, 因此, 公开编码方式会降低安全性.

3 特点与缺陷

特点是重组 DNA 与冗余 DNA 混合在一起, 受体细菌与冗余细菌混合在一起, 明文得到了两度隐藏; 随机尝试, 可能既破坏明文又得不到密文.

缺陷是细菌抗药性可能发生变异, 冗余细菌的抗药性可能变得和受体细菌相同, 从而使正确的接收方也无法解密; 大量使用抗生素可能导致细菌产生更强的抗药性, 对人类产生危害.

4 结论

利用重组 DNA 技术、结合抗生素杀菌作用以及细菌抗药性提出了以细菌 DNA 为载体的信息隐藏方案. 信息得到了两度隐藏, 不知道密钥, 可能会既毁灭了密文也得不到明文. 今后的研究还需进一步对该方案进行评估与改进.

参考文献:

[1] Chang W L, Guo M, Ho M S H. Fast parallel molecular algorithms for DNA-based computation; factoring integers

[J]//IEEE Transactions on Nanobioscience, 2005, 4(2):149.

- [2] Zhang X C, Niu Y, Cui G, et al. Breaking the NTRU public-key cryptosystem using self-assembly of DNA tilings [J]. Chinese Journal of Computers, 2008, 12(31):2129.
- [3] 杨学庆, 柳重堪. 基于 DNA 计算的 RSA 密码系统攻击方法[J]. 计算机工程, 2010, 36(2):1.
- [4] Celland C, Risca V, Bancroft C. Hiding messages in DNA microdots [J]. Nature, 1999, 399(6736):533.
- [5] 肖国镇, 卢明欣, 秦磊, 等. 密码学的新领域——DNA 密码[J]. 科学通报, 2006, 51(10):1139.
- [6] 卢明欣, 来学嘉, 肖国镇, 等. 基于 DNA 技术的对称加密方法[J]. 中国科学, 2007, 37(2):175.
- [7] 来学嘉, 卢明欣, 秦磊, 等. 基于 DNA 技术的非对称加密与签名方法[J]. 中国科学, 2010, 40(2):240.
- [8] Chen Z H, Xu J. One-Time-Pads encryption in the tile assembly model [J]. Journal of Computational and Theoretical Nanoscience, 2010, 7(5):848.
- [9] Hirabayashi M, Kojima H, Oiwai K. Design of true random one-time pads in DNA XOR cryptosystem [J]. Proceedings in Information and Communications Technology, 2010(2):174.
- [10] 蒋君, 殷志祥. DNA 密码对比传统密码学与量子密码学的优势与不足[J]. 科技视界, 2012, 24:24.
- [11] 饶妮妮. 一种基于重组 DNA 技术的密码方案[J]. 电子学报, 2004, 32(7):1216.

(上接第 85 页)

- [4] Benedetto S, Divsalar D, Montorsi G, et al. Pollara. Serial concatenation of interleaved codes: Performance analysis, design, and iterative decoding [J]. IEEE Transactions on Information Theory, 1998, 44(3):909.
- [5] Ming Xiao, Tor Aulin. Serially concatenated continuous phase modulation with convolutional codes over rings [J]. IEEE Transaction on Communication, 2006, 54(8):1387.
- [6] Maw R L, Taylor D P. Space-time coded systems using continuous phase modulation [J]. IEEE Transaction on Communication, 2007, 55(11):2047.
- [7] Zhang Zhijun, Zhang Aili, Fu Huan. Performance study on convolutional coded MSK system [C]//The 7th International Conference on Wireless Communication, Networking and Mobile Computing, Piscataway: Institute of Electrical

and Electronics Engineers Inc, 2011:1074-1076.

- [8] Zhang Zhijun, Yang Yujie, Wang Xianfang, et al. Serially concatenated coded M-ary continuous phase modulation with bit-interleaver [J]. Journal of Theoretical and Applied Information Technology, 2012, 45(1):144.
- [9] Zhang Zhijun, Wang Weifeng, Xintao Duan. Performance analysis of Q-ary low-density parity-check coded continuous phase modulations [J]. International Review on Computers and Software, 2012, 7(7):3665.
- [10] Narayanan K R, Altunbas I, Narayanswami R S. Design of serial concatenated MSK schemes based on density evolution [J]. IEEE Transaction on Communication, 2003, 51(8):1283.
- [11] Bahl L, Cocke J, Jelinek F, et al. Optimal decoding of linear codes for minimizing symbol error rate [J]. IEEE Transactions on Information Theory, 1974, 20(2):284.

基于三阶段法的VRP求解研究

李晔, 钱慎一, 张保威, 李建春

(郑州轻工业学院 计算机与通信工程学院, 河南 郑州 450001)

摘要:提出了基于三阶段法的VRP求解方法,将Floyd算法、节约法、遗传算法融合于求解过程中,使用Floyd算法求解各点对间的最短路径,使用节约法进行回路扩充,使用遗传算法寻求最优方案,克服了遗传算法早收敛和搜索效率低的问题.实验结果表明本算法具有较好的应用价值.

关键词:物流配送;车辆调度;遗传算法;三阶段法

中图分类号:TP391.1 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2013.04.023

Research on logistics vehicle routing problem based on three-phase approach

LI Ye, QIAN Shen-yi, ZHANG Bao-wei, LI Jian-chun

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

Abstract: The algorithm based on three-phase approach to solve the logistics vehicle routing problem (VPR) was proposed, in which three kinds of technologies—Floyd algorithm, saving method and genetic algorithm—were fused. The algorithm overcame the shortcomings of premature convergence and low efficiency of the genetic algorithm by using floyd algorithm to solve all-pairs shortest-path problem, using saving method for loop expansion, and using genetic algorithm to find the optimal solution. The experimental results showed that the algorithm had preferable application value on VPR.

Key words: logistics dispatching; vehicle routing problem; genetic algorithm; three-phase approach

0 引言

现代物流对存储环节的要求日益趋向弱化,配送成为最重要的环节.1959年由Dantzig和Ramser首次提出的车辆路径问题VRP(vehicle routing problem)是最受关注的一个方面^[1],对于整个物流运输速度、成本、效益影响至关重要.求解此类问题的算法可分为精确算法和启发式算法^[2].由于VRP问题

是一个NP难的问题,所以精确算法只适用于求解规模较小的问题或用于局部优化.启发式算法能够比较快地得到满意解,为物流配送这类强NP难的问题提供了较为有效的方法^[3].

遗传算法是一类借鉴生物界的进化规律(适者生存、优胜劣汰遗传机制)演化而来的随机化搜索方法.它是由美国的J. H. Holland教授^[4]1975年首先提出的,作为一种新的全局优化搜索算法,在各

收稿日期:2013-05-06

基金项目:国家自然科学基金项目(60974005);河南省科技攻关项目(092102210026);河南省教育厅科学技术研究重点项目(13A520379)

作者简介:李晔(1973—),女,河南省南阳市人,郑州轻工业学院讲师,硕士,主要研究方向为空间数据库、空间算法设计与分析.

个领域得到了广泛应用,取得了良好效果,并逐渐成为重要的智能算法之一^[5].但在实际应用中发现,初始种群的质量高低决定了算法效率,如果所有个体的适应值都较差,必然影响算法的全局性能,这决定了算法能否找到最优值或找到最优值的效率^[6].因此,研究如何构建优良的初始种群,是用遗传算法解决 VRP 的一个重要部分.

针对以上问题,本文将通过建立相应的数学模型,提出基于三阶段法的 VPR 求解算法.

1 问题描述

考虑到物流公司大都有多种车型,不同的货物有不同的外形特征,可能采用不同的包装方法,箱子型号有多种.为构造数学模型方便,假定共有 k 种车型,将集散中心编号为 0,其余配送中心以点 1, \dots, m 表示,将各任务点以点 $m+1, \dots, m+n$ 表示,若以总费用极小化为目标,则可将多车型运输问题的数学模型表述为

$$\min z = \sum_{i=1}^{m+n} \sum_{j=1}^{m+n} \sum_{k=1}^K c_{ij} x_{ij}^{(k)}$$

$$\text{s. t. } \begin{cases} \sum_{j=1}^{m+n} x_{ij}^{(k)} \leq a_{ij}^{(k)} \\ \sum_{j=1}^{m+n} q_j x_{ij}^{(k)} \leq w^{(k)} \\ x_{ij}^{(k)} \geq 0 \text{ 且为整数} \end{cases}$$

式中, $i = 1, 2, \dots, m, j = 1, 2, \dots, m+n; k = 1, 2, \dots, K$.

模型中第 1 个约束为车型及数量约束,第 2 个约束为车辆载重约束. $x_{ij}^{(k)}$ 为车型 k 由点 i 到点 j 的数量,为待求变量; $a_{ij}^{(k)}$ 为配送中心 i 拥有的 k 型车的数量. c_{ij} 为 i 点到 j 点的费用,包括发车固定费用和运行费用,如果目标是派出的车辆尽可能少,则可提高发车固定费用,如果目标是线路尽可能缩短,则可减低发车固定费用.

2 基于三阶段法的 VRP 模型求解

2.1 算法框架

本文采用精确算法和启发式算法相结合的算法.为克服节约法的不足,在使用 Floyd 算法求解各点对间的最短路径之后,使用节约法进行回路扩充;在此基础上使用遗传算法寻求最优方案,以克

服遗传算法早收敛和搜索效率低的问题.故本文分 3 个阶段寻求最优配送方案,算法流程如图 1 所示.

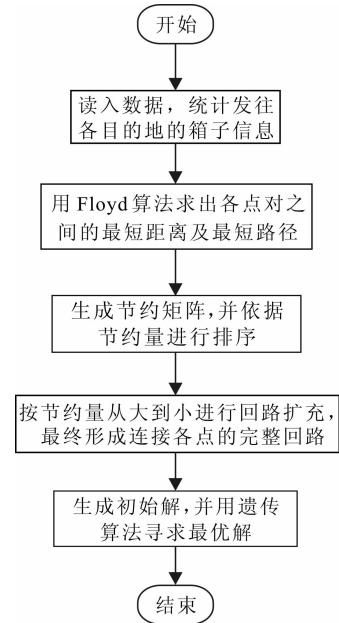


图 1 车辆派送方案优化流程图

第 1 阶段:调用 Floyd 算法计算出所有 2 个节点之间的最短路径及其路径走向,得到一个有效的配送车辆路线方案.

第 2 阶段:使用节约法,先生成一条很长的实际不可行的较优线路,然后根据车辆载重和时间限制对它进行分割,使线路变成多条短而可行的线路,作为下一步的初始解.

第 3 阶段:用遗传算法在较优群体的基础上进行进化搜索,以有效克服遗传算法过早收敛和搜索效率低等问题.

2.2 用 Floyd 算法求出各点间最短路径

传统的 Floyd 算法通过迭代计算出任意 2 个节点 v_i 到 v_j 之间的最短距离 d_{ij} . 本文使用 Floyd 算法不仅计算出任意 2 个节点的最短距离,并且用二维数组 r 来记录所有 2 个节点之间的最短路径走向,从而为第 2 阶段中计算节约量打下基础.

算法从图的邻接矩阵开始,进行 n 次更新,第 k ($1 \leq k \leq n$) 次更新的状态转移方程如下:

$$d_{ij} = \min \{ d_{ik} + d_{kj}, d_{ij} \}$$

$$r_{ij} = k$$

式中, d_{ij} 表示节点 v_i 到节点 v_j 的最短距离, r_{ij} 表示 v_i 到 v_j 的最短路径上 v_j 的直接前驱顶点. 该状态转移

方程的含义是:如果 v_i 到 v_j 从 v_k 走最近,则更新 v_i 到 v_j 的最短距离 d_{ij} 和最优前驱 r_{ij} .

在得到任意 2 点之间的最短路径信息之后,可按该路径信息对路径上的用户分别进行配送,然后原路返回.

2.3 用节约法进行路径合并

节约法是 Clarke 和 Wright 与 1964 年提出的用于解决物流配送问题的一种启发式算法^[7],该算法简单有效且易于调整,因而被广泛采用.

在第 1 阶段中已经得到了所有两个节点之间的最短路径及其长度,这时使用节约法进行路线合并.

假设节点 v_0 为集散中心,如果分别给 v_i 和 v_j 送货,那么需要 2 个车次: $v_0 \rightarrow v_i \rightarrow v_0$ 和 $v_0 \rightarrow v_j \rightarrow v_0$. 总路程为 $2(d_{0i} + d_{0j})$,但如果进行线路合并,所走线路为 $v_0 \rightarrow v_i \rightarrow v_j \rightarrow v_0$,则总路程为 $d_{0i} + d_{0j} + d_{ij}$,节约路程为

$$y_{ij} = d_{0i} + d_{0j} - d_{ij} > 0$$

计算过程如下:

1) 首先对节约量 y_{ij} ($i, j = 0, 1, 2, \dots, n$) 由大到小排序.

2) 在车辆载重和行车里程允许的情况下选择其中最大的节约量

$$y_{pq} = \max \{ y_{ij} \} \quad i, j = 0, 1, 2, \dots, n$$

连接 2 个节点 v_p 和 v_q 形成一个回路.

3) 扩充该线路,选择最适合加入该线路的顶点 v_k 加入该线路, v_k 满足

$$y_{pk} = \max \{ y_{pj} \} \quad j = 0, 1, 2, \dots, n$$

或

$$y_{kq} = \max \{ y_{iq} \} \quad i = 0, 1, 2, \dots, n$$

4) 重复 3), 直到所有顶点加入线路.

2.4 用遗传算法进行路径优化

在经过前 2 个阶段的求解得到可行解之后,用遗传算法对车辆调度问题进行优化. 计算过程如下:

1) 在满足载重和最大历程的基础上,对总线路进行随机分割,生成 N 个初始配送方案,作为初始种群.

2) 对于种群中的每个个体,计算出路线总长度和总费用作为该个体的估算费用,以个体的估算费用对种群进行排序.

3) 在种群 s 的前 K 个个体中随机选取 2 个分别

为 a, b , 对这 2 个体基因序列随机选段进行互换生成新的个体 s_i, s_{i+1} 加入种群.

4) 为防止过早收敛,根据预先设定的概率,使新生成个体 s_i, s_{i+1} 随机变异,加入种群.

5) 根据估算值排序淘汰最差个体.

6) 若进化次数没有达到设定上限和进化池中的所有个体的费用方差没有达到设定值,则转 3).

7) 将种群中最优个体 s_0 作为返回结果,最后按最优个体将所有箱子分配到每辆车.

3 仿真结果

1) 相关参数初始化如下. 箱子有 3 种规格,分别为 $1 \text{ m} \times 2 \text{ m} \times 0.9 \text{ m}$, $1 \text{ m} \times 1 \text{ m} \times 0.9 \text{ m}$, $1 \text{ m} \times 0.5 \text{ m} \times 0.5 \text{ m}$; 配送中心有 3 种车型之长、宽、高分别为 $12 \text{ m} \times 2 \text{ m} \times 1.8 \text{ m}$, $8 \text{ m} \times 2 \text{ m} \times 1.8 \text{ m}$, $4 \text{ m} \times 2 \text{ m} \times 1.8 \text{ m}$; 大、中、小 3 种车型的每公里耗费分别为 4 元, 3 元, 2 元; 大、中、小 3 种车型的派车固定费用分别为 400 元, 350 元, 300 元. 设各配送中心拥有 3 种车型车辆各 2 辆, 假设有 2 个配送中心: 郑州和驻马店. 郑州作为集散中心, 其他中心作为分中心, 分中心附近的目的地由分中心直接派送, 其他情况下送往集散中心进行 2 次派送. 各地之间的距离见表 1.

2) 发往各地的各种型号的箱子数目统计见表 2. 为便于表示, 表中的 3 位数字分别代表大中小 3 种箱子的数目, 且假定发往同一个目的地的每种箱子数目不高于 9.

3) 根据以上数据, 采用节约法进行路径优化, 其结果见表 3. 所需车辆为 4 辆, 总里程为 2 670 km, 总费用 8 795 元.

4) 采用遗传算法优化结果见表 4. 所需车辆为 4 辆, 总里程为 2 370 km, 总费用 7 648 元.

4 结论

本文基于特定的物流配送问题, 建立了相应的数学模型, 提出的基于三阶段法的 VRP 模型求解方法. 该算法为调度管理人员提供了强大的配送调度功能, 提高了装载的效率, 使送货线路得到了进一步优化, 车辆的装载率显著提高, 并缩短了运输距离, 具有较大的社会效益和经济效益.

表1 各点之间的距离

	D_0	D_1	D_2	D_3	D_4	D_5	D_6	D_7	D_8	D_9	D_{10}	D_{11}	D_{12}
D_0	0												
D_1	226	0											
D_2	145	302	0										
D_3	92	286	195	0									
D_4	152	140	72	184	0								
D_5	91	307	123	84	68	0							
D_6	249	430	144	306	252	235	0						
D_7	102	138	172	153	233	178	153	0					
D_8	143	172	139	228	194	253	256	106	0				
D_9	269	192	225	337	275	362	352	193	148	0			
D_{10}	329	124	385	495	421	410	68	241	236	200	0		
D_{11}	155	96	210	352	291	235	225	66	94	181	195	0	
D_{12}	207	129	263	411	341	288	285	119	153	240	230	72	0

表2 发往各目的地箱子统计表

	D_2	D_3	D_4	D_5	D_6	D_7	D_8	D_9	D_{10}	D_{11}	D_{12}
D_0	300	210	402	410	401	300	404	320	320	000	000
D_1	210	000	000	000	101	000	000	010	201	202	302

表3 节约法优化后车辆调度方案

线路号	车型	配送路线	路程/km	装车体积/ m^3	费用/元
1	大	0→2→6→4→5→3→0	785	33.1	3 540
2	中	0→7→8→9→0	625	20.7	2 225
3	小	0→10→1→0	679	7.2	1 568
4	小	1→10→12→11→1	581	13.7	1 462

表4 遗传算法优化后的车辆调度方案

线路号	车型	配送路线	路程/km	装车体积/ m^3	费用/元
1	中	0→2→6→4→5→0	700	25.65	2 450
2	小	0→3→0	184	7.42	668
3	中	0→7→8→9→10→1→0	906	27.90	3 068
4	小	1→10→12→11→1	581	13.72	1 462

参考文献:

- [1] 李军,郭耀煌. 物流配送车辆优化调度理论[M]. 北京:中国物资出版社,2001.
- [2] 唐坤. 车辆路径问题中的遗传算法设计[J]. 东华大学学报:自然科学版,2002,28(1):66.
- [3] Bent R, Van Hentenryck P. A two-stage hybrid algorithm for pick-up and delivery vehicle routing problems with time windows[J]. Computers and Operations Research, 2006,33(4):875.
- [4] Holland J H. Adaptation in natural and artificial systems [M]. Massachusetts: MIT Press, 1975.
- [5] 谢天保,雷西玲,席文玲. 物流配送中心配载车辆调度问题研究[J]. 计算机工程与应用,2010,46(36):237.
- [6] 王振峰,王旭,葛县龙. 基于遗传算法的不同约束条件车辆调度问题研究[J]. 计算机应用研究,2010,27(10):3673.
- [7] Clarke G, Wright J W. Scheduling of vehicles form a central depot to a number of delivery points[J]. Operations Research, 1964,12(4):568.

基于模糊数学和 Borda 数法的 重大危险源评价模型

黄艳, 赵晓君

(郑州轻工业学院 软件学院, 河南 郑州 450001)

摘要:根据重大危险源的监控和管理需求,研究重大危险源的评价和分级技术.利用模糊数学评价模型完整和准确的评价能力,识别影响重大危险源危害程度的评价指标,建立了数据模型对危害程度进行综合评价,为不同类型的重大危险源建立适当的监控管理体系;对于同种类型的重大危险源,建立 Borda 数横向分级模型,根据其危害程度进行分级,为同种类型不同级别的危险源定制合理的监控管理措施,达到了提高监控管理效率,降低监控管理成本的效果.

关键词:重大危险源评价模型;模糊数学;Borda 数法

中图分类号:X92 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2013.04.024

Evaluation model of major hazard facilities based on fuzzy mathematics and Borda count method

HUANG Yan, ZHAO Xiao-Jun

(College of Software Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The evaluation and classification technology of major hazard facilities were explored according to the monitoring and management needs. Taking advantage of the complete and accurate evaluation capacity of fuzzy evaluation model, the evaluation factors related to harm degree were identified, and a data model for evaluating the harm degree of major hazard facilities and an appropriate monitoring and management system for different types of major hazard facilities were established. For the same type major hazard facilities, a horizontal evaluation model based on Borda ranking method was built to rank their harm degree, and the corresponding monitoring and management measures were customized based on their ranks to improve the efficiency and reduce the costs for monitoring and management of major hazard facilities.

Key words: evaluation model of major hazard facility; fuzzy mathematic; Borda count method

0 引言

重大危险源是导致重大人身伤亡或重大经济损失事故发生的根源.重大危险事故的不断发生,

使人们认识到,现代工业生产蕴藏着潜在的巨大危险.因此,1970年代以来,引起重大危险事故的危险源受到了国际社会的广泛重视,对重大危险源的研究已成为各国技术发展的重点研究热点之一^[1-5].

收稿日期:2013-05-20

基金项目:国家自然科学基金项目(61272038);河南省科技攻关项目(102102210040)

作者简介:黄艳(1977—),女,河南省信阳市人,郑州轻工业学院讲师,博士,主要研究方向为公共安全应急管理、人工智能.

近年来,对重大危险源的研究重点是如何对重大危险源进行有效地辨识和评估,更好地为重大危险源监控管理提供科学化的决策支持,提高重大危险源的监控管理水平.重大危险源本身具有种类多、分布散、情况杂的特性,重大危险源的辨识和评估是一项十分复杂的技术性工作,需要系统地设计、运行及收集与重大危险源有关的资料和信息.以往对重大危险源的评估往往基于单一的评价或分级模型,评价或分级因素的选择在不同种类的重大危险源之间难以平衡.

现代城市中,易燃、易爆、有毒的重大危险源的存在,构成了危及工业生产和人民群众生命财产安全的隐患.近年来,为了减少重大事故的发生,一些学者提出了重大危险源分级管理的思路:首先对重大危险源进行辨识,然后进行评价分级,可为重大危险源的监管提供依据.刘宏等^[1]根据危险源风险的大小不同对危险源进行分级,并制订合适的安全生产管理制度和控制措施;李德顺等^[2]采用动态分级法将重大危险源分为“化学品重大危险源”和“非化学品重大危险源”,以适应重大危险源管理现状;沙锡东等^[4]提出进行危险化学品危险源分级时,将周边环境可能波及到的财产损失和人员伤亡考虑进去,使得分级考虑的因素更加全面,分级结果和实际情况更加吻合.然而,上述重大危险源分级方法没有区分危险源的类别,也就无法针对不同级别不同类别的危险源分别制订合适的监管措施.鉴于此,本文拟建立模糊数学纵向评价模型对危险源的危害程度进行综合评价,为不同类型的重大危险源建立适当的监控管理体系,建立 Borda 数横向分级模型对同种类型的重大危险源进行分级,以期对同种类型不同级别的危险源定制合理的监控管理措施,提高监控管理效率,降低监控管理成本.

1 评价理论^[3]

1.1 模糊综合评价理论

模糊综合评价理论是 L. A. Zadeh 教授于 1965 年提出的,从此,模糊综合评价理论在各个领域得到了广泛的应用^[6-7].模糊综合评价是对具有多种属性的事物,或者说其总体优劣受多种因素影响的事物,做出一个能合理地综合这些属性或因素的总体评判.

模糊综合评价的基本原理是从影响问题的诸因素出发,确定被评价对象从优到劣若干等级的评

价集合和评价指标的权重,对各指标分别做出相应的模糊评价,确定隶属函数,形成模糊判断矩阵,将其与权重矩阵进行模糊运算,得到定量的综合评价结果.其中,指标权重的计算采用层次分析法,首先将层次结构模型的各要素进行两两比较判断,其次按照一定的标度理论建立判断矩阵,通过计算得到各因素的相对重要度,最后建立权重向量.

1.2 Borda 数评价理论

由于 Borda 数法具有原理简明、易于计算等优点,也常被用来进行样本评价计算,目前已在群体决策、方案论证、人为经济评价、质量评定等诸多领域得以广泛应用^[8-10].

Borda 数法的基本思想是:设 $A = \{a_1, a_2, \dots, a_m\}$ 为评价对象集合; $V = \{v_1, v_2, \dots, v_n\}$ 为评价因素集合,对于 V 中的每一个因素 v_i ,都可将 A 中的元素 a_j 排成一个线性序,用记号 $B_i(a_j)$ 表示在 v_i 中落后于 a_j 的个数,则 $B(a_j) = \sum_i B_i(a_j)$ 称为元素 a_j 的 Borda 数.若各评价指标 v_1, v_2, \dots, v_n 的重要程度不同时,应该对其做加权处理,有 $B(a_j) = \sum_i w_i B_i(a_j)$ (其中 $\sum_i w_i = 1, w_i$ 为评价指标 v_i 的权重),按加权后的 Borda 数大小,可对评价对象进行排序和评价.排序时应遵循以下两条原则:

- 1) 当 v_i 为正指标(指标 v_i 值越大的元素,其排序越优先)时,对 A 中的评价对象 a_j 按其对应指标 v_i 的值,从大到小进行排序.
- 2) 当 v_i 为负指标(指标 v_i 值越小的元素,其排序越优先)时,对 A 中的评价对象 a_j 按其对应指标 v_i 的值,从小到大进行排序.

2 重大危险源模糊数学纵向评价模型

重大危险源危险程度的评价指标有很多,按照系统工程的观点,重大危险源是由危险源自身因素、人为因素和周边自然社会环境因素交互作用的动态系统.本文旨在建立重大危险源模糊数学纵向评价模型,以期对不同类型重大危险源危险程度予以科学、合理和全面的评价.

2.1 评价指标的选取

重大危险源危害程度综合评价是对危险源自身特性、人员因素和资源等诸多方面的系统分析.设 $V = \{v_1, v_2, \dots, v_n\}$ 是一个由评价指标组成的综

合评价指标集.对现有重大危险源的研究资料进行归纳总结,得出下列 10 个重大危险源危险程度评价指标:危险物质的数量、危险物质的能量特性、危险物质的危害特性、工艺过程中的危害特性、建筑及设备的危险特性、财富密集度、人员密集度、安全管理制度、人员安全素质、控制措施.

2.2 计算评价指标的权重

权重的确定:在综合分析结合经验评定的基础上,利用层次分析法,对重大危险源评价指标的重要性做两两比较,由此形成判断矩阵 $A = (a_{ij})_{n \times n}$.对判断矩阵采用方根法近似求解其归一化的特征向量 W 和最大特征值,其中特征向量 W 的各分量 w_i 即是各相应指标的权重^[3].

设 $W = (w_1, w_2, \dots, w_n)$ 是重大危险源评价指标的权重集,则 $w_i \leq 1, \sum_i w_i = 1$. w_i 表示第 i 个评价指标在指标集 V 中的权重.

2.3 设计评价集

根据重大危险源危险程度的不同,把重大危险源分为 4 个等级:1 级、2 级、3 级和 4 级,即评语集 $U = (u_1, u_2, u_3, u_4)$.其中, u_1 为 1 级危险源,是危险级别最高的危险源; u_2 为 2 级危险源,是危险级别较高的危险源; u_3 为 3 级危险源,是危险级别较低的危险源; u_4 为 4 级危险源,是危险级别最低的危险源.

2.4 确定隶属函数,构造模糊矩阵

由于重大危险源的评价模型中存在难以量化的因素,基于调查或专家打分的模糊统计法确定隶属函数是较为直观和实用的方法.依据评价等级,对重大危险源每个评价指标进行独立评价,根据其频率统计得出隶属估值.具体可参考文献[3].

构造模糊评价矩阵 R 描述从重大危险源评语集 U 到综合评价指标集 V 的模糊关系

$$R = \begin{pmatrix} R_{11} & \cdots & R_{14} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ R_{n1} & \cdots & R_{n4} \end{pmatrix}$$

其中, $R_{ij} (i = 1, 2, 3, \dots, n; j = 1, 2, 3, 4)$ 表示对第 i 个评价指标作出的第 j 级评语的隶属度.

2.5 模型求解

根据重大危险源评价指标的权重集 W 和模糊评价矩阵 R ,应用模糊矩阵的复合运算,可得

$$W \circ R = B$$

即

$$(w_1, w_2, \dots, w_n) \circ \begin{pmatrix} R_{11} & \cdots & R_{14} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ R_{n1} & \cdots & R_{n4} \end{pmatrix} = (b_1, b_2, \dots, b_n)$$

令 $B = (b_1, b_2, \dots, b_n)$, B 是 V 上的模糊子集,为评价指标对评语等级的隶属度.

2.6 采用加权平均法判断最终评价结果

以 V_j 为权重,对重大危险源评价集 B 进行加权平均得到的值作为最终评价结果 T ,即

$$T = \frac{\sum_{j=1}^n B_j V_j}{\sum_{j=1}^n B_j}$$

3 重大危险源 Borda 数横向分级模型

重大危险源的分级不仅是一项技术措施,也是一项政策行为.重大危险源 Borda 数分级模型选取已经发生的重大危险源事故个案做为参考,以当前存在的危险源自身因素、人为因素和周边自然环境因素为依据,对同种类型的重大危险源进行分级处理,以便制订合理细致的监控和管理措施.

设 $A = \{a_1, a_2, \dots, a_m\}$ 为重大危险源评价对象集合, $V = \{v_1, v_2, \dots, v_n\}$ 为评价因素集合.首先计算 $A = \{a_1, a_2, \dots, a_m\}$ 在 $V = \{v_1, v_2, \dots, v_n\}$ 下的 Borda 数.把按 v_i 对 A 中元素排成的线性序列 L_i 记为 $a_{i1}, a_{i2}, \dots, a_{im}$.对于任一 a_j 和 v_i ,用符号 $B_i(a_j)$ 表示在序列 L_i 中落后于 a_j 的元素个数.若 a_j 在 L_i 中排在第 1 位,则 $B_i(a_j) = m - 1$;若 a_j 在 L_i 中排在第 K 位,则 $B_i(a_j) = m - K$. $B_i(a_j)$ 即为重大危险源 a_j 在评价指标 v_i 中的得分.

由于各评价因素(也称评价指标) v_i 的重要程度不同,应该对其进行加权处理.常用的指标权重确定方法有专家咨询法和层次分析法,在本研究中,采用专家咨询法确定重大危险源各评价指标的权重 ($W = (w_1, w_2, \dots, w_n), \sum_i w_i = 1$).因此,基于重大危险源评价指标的分级模型为

$$B(a_j) = \sum_i w_i B_i(a_j)$$

对重大危险源评价对象集合 A 中的评价对象 a_j ,求其对应于评价指标集合 V 中的各评价指标 v_i 的 $B_i(a_j)$ 数之和,即为 a_j 在 V 下的 Borda 数 $B(a_j)$.通过 Borda 数分级模型求得的重大危险源的 Borda 数越大,其危险程度越高,排名越靠前.

4 实验结果

为了测试本文提出的重大危险源评价模型的

有效性,选取了 $A = \{a_1, a_2, \dots, a_{16}\}$ 16 个重大危险源评价对象(见表 1),其中 a_1, a_2, \dots, a_8 为同种类型的重大危险源. 首先运用第 2 节所述的“重大危险源模糊数学纵向评价模型”对所有这些重大危险源评价对象进行评价,10 个评价指标在指标集 V 中的权重见表 2,评价结果见表 3.

从“重大危险源模糊数学纵向评价模型”的评价结果可以看出, a_1, a_2, \dots, a_8 这 8 个同种类型的重大危险源评价对象的评价结果相同,都属于 3 级危险源. 这主要是因为对于 a_1, a_2, \dots, a_8 这 8 个同种类型的重大危险源评价对象,其在表 2 中权重大的 3 个评价指标 v_1 (危险物质的数量)、 v_2 (危险物质的能量特性)和 v_7 (人员密集度)具有相近值.

为了对 a_1, a_2, \dots, a_8 这 8 个同种类型的重大危

险源评价对象采取合理高效的监控和管理措施,再次对其运用“重大危险源 Borda 数横向分级模型”对这 8 个重大危险源评价对象进行评价,其评价指标集 V 修改为 $V = \{v_3, v_4, v_5, v_6, v_8, v_9, v_{10}\}$,评价指标在指标集 V 中的权重见表 4,评价结果见表 5. 表 5 中,通过 Borda 数分级模型求得重大危险源的 Borda 数越大,其危险程度越高,排名越靠前. 编号为 a_6, a_7 和 a_8 的重大危险源为参考危险源,我们把其 Borda 数大于 a_6 的 Borda 数的重大危险源定义为 1 级危险源;将其 Borda 数位于 a_6 的 Borda 数与 a_7 的 Borda 数之间的重大危险源定义为 2 级危险源;将其 Borda 数位于 a_7 的 Borda 数与 a_8 的 Borda 数之间的重大危险源定义为 3 级危险源;将其 Borda 数小于 a_8 的 Borda 数的重大危险源定义为 4 级危险源.

表 1 重大危险源评价对象

评价对象	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6	a_7	a_8	a_9	a_{10}	a_{11}	a_{12}	a_{13}	a_{14}	a_{15}	a_{16}
名称	汽油	汽油	汽油	汽油	汽油	汽油	汽油	汽油	丙酮	爆竹	丙烷	爆竹	丙酮	爆竹	烟花	丙烷
数量/ m^3	90	60	50	80	30	80	70	40	80	90	60	120	100	100	150	70

表 2 纵向评价模型评价指标的权重

评价指标	v_1	v_2	v_3	v_4	v_5	v_6	v_7	v_8	v_9	v_{10}
权重	0.21	0.23	0.023	0.07	0.06	0.1	0.21	0.07	0.02	0.007

表 3 纵向评价模型的评价结果

评价对象	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6	a_7	a_8	a_9	a_{10}	a_{11}	a_{12}	a_{13}	a_{14}	a_{15}	a_{16}
评价结果	3 级	3 级	3 级	3 级	3 级	3 级	3 级	3 级	1 级	2 级	4 级	2 级	1 级	2 级	3 级	4 级

表 4 横向评价模型评价指标的权重

评价指标	v_3	v_4	v_5	v_6	v_8	v_9	v_{10}
权重	0.13	0.07	0.16	0.18	0.17	0.12	0.17

表 5 横向评价模型的评价结果

评价对象	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6	a_7	a_8
$B(a_j)$	17.25	12.61	9.32	14.19	7.02	16.60	13.72	7.39
排名	1	5	6	3	8	2	4	7
评价结果	1 级	3 级	3 级	2 级	4 级	参考	参考	参考

从“重大危险源 Borda 数横向分级模型”的评价结果可以看出, a_1, a_2, \dots, a_8 这 8 个同种类型的重大危险源评价对象的评价结果不同,这主要是因为对于 a_1, a_2, \dots, a_8 这 8 个同种类型的重大危险源评价对象,其在表 4 中的评价指标取值有差异. 根据表 5 中的评价结果,对 a_1, a_2, \dots, a_8 这 8 个同种类型的重大危险源评价对象应各自采取合理的监控和管理措施.

5 结论

本文从重大危险源危险程度的共性出发,对影响重大危险源的主要因素进行深入分析,建立了重大危险源模糊数学纵向评价模型,对重大危险源进行综合评价,并为评价结果相同的同类重大危险源建立 Borda 数横向分级模型进行再次分级,为重大危险源的监控管理和应急方案提供更加细致全面的理论指导,以达到提高监控管理效率,降低系统运行成本的目的. 下一步工作将考虑如何由纵向评价结果自动生成 Borda 数横向分级模型,提高横向分级的速度和质量.

参考文献:

[1] 刘宏,唐禹夏,程宇和. 基于风险管理方法的危险源评价分级研究[J]. 中国安全科学学报, 2007, 17(6):145.

基于灰色 GM(1,1)模型的信息后滞系统 DEA 评价

睢音¹, 李刚², 郭景楠², 张亚林²

(1. 安阳广播电视大学 开放教学部, 河南 安阳 430012;

2. 郑州轻工业学院 数学与信息科学系, 河南 郑州 450001)

摘要:利用 GM(1,1)模型对具有滞后特征的信息进行获取,构造了信息后滞系统的 DEA 评价模型,并研究了基于信息后滞系统 DEA 评价模型的高校办学效益的评价方法. 仿真结果表明,采用本模型在评价决策的区分度及与发展实际的吻合度上具有较好的效果.

关键词:数据包络分析;灰色 GM(1,1)模型;信息后滞系统;效益评价

中图分类号:O242.2 文献标志码:A DOI:10.3969/j.issn.2095-476X.2013.04.025

Evaluation of DEA with information delay systems based on GM(1,1) model

SUI Yin¹, LI Gang², GUO Jing-nan², ZHANG Ya-lin²

(1. Department of Open Education, Anyang Radio and Television University, Anyang 430012, China;

2. Department of Mathematics and Information Science, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The DEA evaluation model of information delay systems was constructed using the GM(1,1) model to obtain the hysteresis information and the evaluation method of cost-effectiveness of IHEs based on DEA was studied. The simulation results showed that the model had a better effect on the discrimination of the evaluation and decision, as well as the anastomosis with the actual development.

Key words: data evaluation analysis (DEA); GM(1,1) model; information delay system; evaluation of cost-effectiveness

0 引言

数据包络分析 DEA (data envelopment analysis) 于 1978 年由 A. Charnes 等^[1]首先提出,该方法应用于多指标投入和多指标产出的相同类型部门之间相对有效性评价,其优势越来越明显. DEA 方法以应用于相对效率概念为基础,通过多目标问题的 Pareto 前沿面的研究,来讨论多指标投入和多指标产出系统的决策单元 DMU (decision making units) 相对有效性评价^[2]. 从理论研究来看,人们分别从

输入输出指标的性质、决策单元的数量、评价者偏好、综合 DEA 模型以及不确定性情况下的相对有效性评价等多个方面对 DEA 模型进行了改进和发展, DEA 模型已从最初的 C^2R 模型发展到目前的上百种. 从实践应用来看,由于 DEA 方法具有不需预估权重、不需事先设定输入输出间的显式函数关系、算法简单、评价结果丰富等诸多优点,应用于多个生产领域和非生产领域^[3].

在 DEA 的研究和应用过程中,评价与决策系统输入/输出指标体系的构建、各决策单元相应指标

体系下指标原始属性值的采集与处理是评价决策的前提条件和关键步骤。目前存在的 DEA 模型及其应用中,所涉及的指标原始属性值均为可立即获得的数据,包括确定型数据、模糊型数据、灰色数据等。然而,现实世界中存在很大一部分系统,其部分数据具有滞后性,例如在高等学校办学效益评价决策系统中,其输出(产出)的科研成果、学生培养效果等均具有滞后性。因此,信息后滞系统的 DEA 评价模型和应用逐渐受到研究者的重视,在信息后滞系统中,关键就是如何由现有的历史数据预测得到具有滞后特征的合理信息。

基于上述问题,作者利用邓聚龙教授提出的灰色系统理论和方法^[4],与传统 DEA 模型相结合来研究信息后滞系统的 DEA 模型及其应用,研究灰色模型在对具有滞后特征的信息的获取和构建信息后滞系统的 DEA 评价模型,以高等学校办学效益分析为蓝本进行实证训练和分析。

1 传统 DEA 模型

假设满足凸性、锥性、无效性和最小的生产可能集为

$$T = \{ (X, Y) \mid \sum_{j=1}^n \lambda_j X_j \leq X, \sum_{j=1}^n \lambda_j Y_j \geq Y, \lambda_j \geq 0 \}$$

在生产可能集 T 内,设有 n 个同类决策单元,每个决策单元都有 s 种类型的输入(表示对资源的消耗)以及 t 种类型的输出(表示消耗了“资源”之后表明成效的信息量)。其中,第 j 个决策单元 DMU_j 的投入向量和产出向量分别为 $X_j = (x_{1j}, x_{2j}, \dots, x_{sj})^T$ 和 $Y_j = (y_{1j}, y_{2j}, \dots, y_{tj})^T$, (X_j, Y_j) 为 DMU_j 的生产活动。 x_{ij} 和 y_{ij} 为 DMU_j 对第 i 种类型输入的投入总量和对第 r 种类型输出的投入总量; $x_{ij} \geq 0, y_{ij} \geq 0, i = 1, 2, \dots, s, r = 1, 2, \dots, t$ 。

本文以生产活动为 (X_0, Y_0) 的决策单元 DMU_0 为例,以基于输入的 DEA (C^2R) 模型为基础模型来进行说明。根据线性规划对偶理论,基于输入的 DEA (C^2R) 模型可用如下的线性规划形式给出。

$$(model 1) \quad \min [\theta - \varepsilon(e_1^T s^- + e_2^T s^+)]$$

$$s. t \quad \sum_{j=1}^n X_j \lambda_j + s^- = \theta X_0$$

$$\sum_{j=1}^n Y_j \lambda_j - s^+ = Y_0$$

$$\lambda_j \geq 0 (j = 1, 2, \dots, n), s^- \geq 0, s^+ \geq 0$$

其中, e_1^T, e_2^T 分别为元素均为 1 的 s 维向量和 t 维向量; ε 表示阿基米德无穷小量; 松弛变量 $s^- = (s_1^-, s_2^-, \dots, s_s^-)^T, s^+ = (s_1^+, s_2^+, \dots, s_t^+)^T$ 。

设上述线性规划的最优解为 $\lambda^*, s^{-*}, s^{+*}, \theta^*$, 则有如下结论^[5]。

1) 若 $\theta^* = 1$, 当 $s^{-*} = s^{+*} = 0$ 时, 则 DMU_0 为 DEA 有效 (C^2R); 否则 DMU_0 为 DEA 弱有效 (C^2R)。 DMU_0 为 DEA 有效 (C^2R) 的经济含义表示 DMU_0 的生产活动同时为技术有效和规模有效, 各种资源得到充分利用, 取得了期望的最大输出效果; DMU_0 为 DEA 弱有效 (C^2R) 的经济含义分 2 种情况: 一种是若某个 s^{-*} 的分量 > 0 , 则表示某种输入指标没有被充分利用, 另一种是若某个 s^{+*} 的分量 > 0 , 则表示某种输出指标还有增大的可能。

2) 若 $\theta^* < 1$, 则 DMU_0 为 DEA 无效 (C^2R)。表示 DMU_0 的生产活动既不是技术有效, 也不是规模有效, 生产活动的输入规模过大, 产出水平没有达到最佳规模。

3) 设 $\delta = \frac{1}{\theta^*} \cdot \sum_{j=1}^n \lambda_j^*$, 若 $\delta = 1$, 则说明 DMU_0 的规模效益不变, 表示生产规模最佳; 若 $\delta < 1$, 则说明 DMU_0 的规模效益递增, 表示输出增量的相对百分比大于输入增量的相对百分比; 若 $\delta > 1$, 则说明 DMU_0 规模效益递减, 表示输入增量的相对百分比大于输出增量的相对百分比。

4) 根据投影点理论, 对非有效决策单元的生产活动, 可以通过以下公式得到其投影点:

$$\hat{X}_0 = \theta^* X_0 - s^{-*} \quad \hat{Y}_0 = Y_0 + s^{+*}$$

可以证明, 该投影点对应的生产活动 (\hat{X}_0, \hat{Y}_0) 相对于原来的 n 个 DMU 是 DEA (C^2R) 有效的。

2 信息后滞系统的 DEA 评价

在带有信息后滞数据的评价决策系统中, 首先需要对决策时间点上的各指标数据进行是否具有后滞性的甄别, 然后针对滞后型数据, 根据其某时间序列段内的历史数据, 采用适当的方法进行后滞数据的获取。本文采用灰色模型中的 GM(1, 1) 作为基础模型进行求解。

灰色预测对既含有已知信息又含有不确定信息的系统进行预测, 就是指对在一定范围内变化的、与时间序列有关的灰色过程进行预测。它通过对原始数据进行生成处理来寻找系统变化的规律, 生成规律性较强的数据序列, 然后建立相应的微分方程模型, 从而预测事物未来的发展趋势, 目前使用最广泛的灰色预测模型就是关于数列预测的一个变量、一阶微分的 GM(1, 1) 模型。该模型基于随机的原始时间序列, 按时间累加后形成新的时间序列, 依据新的时间序列呈现的规律可用一阶线性微

分方程来逼近. 经证明, 经一阶线性微分方程的解逼近所揭示的原始时间序列呈指数变化规律^[6].

设某滞后型数据指标对应的历史时间序列为 $X_i^{(0)} = \{x_i^{(0)}(1), x_i^{(0)}(2), \dots, x_i^{(0)}(m)\} (i = 1, 2, \dots, n)$, 由原始序列 $X_i^{(0)}$ 通过数据累加得到后继生成序列

$$X_i^{(1)} = \{x_i^{(1)}(1), x_i^{(1)}(2), \dots, x_i^{(1)}(m)\}$$

其中, $X_i^{(1)}(j) = \sum_{k=1}^j X_i^{(0)}(k), j = 1, 2, \dots, m$.

于是 GM(1,1) 相应的微分方程为

$$\frac{dx_i^{(1)}}{dt} + ax_i^{(1)} = u \tag{1}$$

其中 a, u 为待定参数. 将上式离散化, 即得

$$\Delta_i^{(1)}(x_i^{(1)}(k+1)) + az_i^{(1)}(k+1) = u$$

其中 $\Delta_i^{(1)}(x_i^{(1)}(k+1))$ 为 $x_i^{(1)}$ 在 $(k+1)$ 时刻的累计生成序列, $z_i^{(1)}(k+1)$ 为 $\frac{dx_i^{(1)}}{dt}$ 在 $(k+1)$ 时刻的背景值.

因为

$$\Delta_i^{(1)}(x_i^{(1)}(k+1)) = x_i^{(1)}(k+1) - x_i^{(1)}(k) = x_i^{(0)}(k+1)$$

$$z_i^{(1)}(k+1) = \frac{1}{2}(x_i^{(1)}(k+1) + x_i^{(1)}(k))$$

所以可得

$$a[-\frac{1}{2}(x_i^{(1)}(k) + x_i^{(1)}(k+1))] + u$$

将上式展开可得

$$\begin{bmatrix} x_i^{(0)}(2) \\ x_i^{(0)}(3) \\ \vdots \\ x_i^{(0)}(4) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{2}(x_i^{(1)}(1) + x_i^{(1)}(2)) & 1 \\ \frac{1}{2}(x_i^{(1)}(2) + x_i^{(1)}(3)) & 1 \\ \vdots & \vdots \\ \frac{1}{2}(x_i^{(1)}(n-1) + x_i^{(1)}(n)) & 1 \end{bmatrix}$$

令

$$Y_n = \begin{bmatrix} x_i^{(0)}(2) \\ x_i^{(0)}(3) \\ \vdots \\ x_i^{(0)}(4) \end{bmatrix}$$

$$B = \begin{bmatrix} \frac{1}{2}(x_i^{(1)}(1) + x_i^{(1)}(2)) & 1 \\ \frac{1}{2}(x_i^{(1)}(2) + x_i^{(1)}(3)) & 1 \\ \vdots & \vdots \\ \frac{1}{2}(x_i^{(1)}(n-1) + x_i^{(1)}(n)) & 1 \end{bmatrix} \quad \Phi = \begin{bmatrix} a \\ u \end{bmatrix}$$

则上述模型可写为 $Y = B\Phi$, 利用最小二乘法

可求解系数 $\Phi = \begin{bmatrix} \hat{a} \\ \hat{u} \end{bmatrix} = (B^T B)^{-1} B^T Y_n$, 把求解的系数代入微分方程 ① 中即可得 GM(1,1) 模型预测模型的解, 即

$$\hat{x}_i^{(1)}(k+1) = [x_i^{(1)}(1) - \frac{u}{a}]e^{-\hat{a}k} + \frac{\hat{u}}{\hat{a}} \tag{2}$$

$$k = 1, 2, \dots, m$$

还原到原始数据得

$$\hat{x}_i^{(0)}(k+1) = \hat{x}_i^{(1)}(k+1) - \hat{x}_i^{(1)}(k) = (1 - e^{\hat{a}})[x_i^{(1)}(1) - \frac{\hat{u}}{\hat{a}}]e^{-\hat{a}k}$$

只有通过检验的模型才能用来预测, 因此还需要对 GM(1,1) 模型进行精度检验. 由式 ② 可求出原始数据的还原预测值与真实值之间的残差值 $\varepsilon_i^{(0)}(k)$ 和相对误差 $q_i(t)$, 即进行残差检验.

$$\varepsilon_i^{(0)}(k) = x_i^{(0)}(k) - \hat{x}_i^{(0)}(k)$$

$$q_i(k) = \varepsilon_i^{(0)}(k)/x_i^{(0)}(k) \times 100\%$$

如果通过残差检验, 则可以由所建的模型进行预测; 否则要进行残差修正. 在很多的实际应用中, 为达到更高的精度, 往往还需要对所建模型的预测数据和原始数据进行关联度检验和后验差检验, 但本文所关注的重点是基于灰色模型的信息后滞系统 DEA 评价研究, 因此对关联度检验和后验差检验不再做详细叙述.

在传统的 DEA 评价模型中, 假设第 j 个决策单元 DMU_{*j*} 的投入向量 X_j 中有 $k (k < m)$ 个不确定指标, 记为 a_1, a_2, \dots, a_k ; 产出向量 Y_j 中有 $n (n < m)$ 个不确定指标, 记为 b_1, b_2, \dots, b_n . 在进行 DEA 评价模型之前, 首先利用 GM(1,1) 灰色模型对 $a_1, a_2, \dots, a_k, b_1, b_2, \dots, b_n$, 这 $k+n$ 个不确定指标进行处理, 将不确定指标转化成确定指标, 然后将得到的确定指标代替 X_j, Y_j 中的不确定指标, 从而得到新的投入向量和产出向量, 用 \hat{X}_j, \hat{Y}_j 表示. 此时的 DEA 评价模型可用如下形式给出.

$$(\text{model II}) \min[\theta - \varepsilon(e_1^T s^- + e_2^T s^+)]$$

$$\text{s. t } \sum_{j=1}^n \hat{X}_j \lambda_j + s^- = \theta X_0$$

$$\sum_{j=1}^n \hat{Y}_j \lambda_j - s^+ = Y_0$$

$$\lambda_j \geq 0 (j = 1, 2, \dots, n), s^- \geq 0, s^+ \geq 0$$

3 实证分析

本文以河南省 15 所本科高校为例, 分析它们在基于灰色模型的信息后滞系统 DEA 评价研究中的技术有效性. 根据评价目的和被评高校的特点, 评

价指标体系有4项输入指标和3项输出指标,各项指标的含义和量纲如下^[7]: X_1 表示专任教师人数/人; X_2 表示当年教育事业性经费/万元; X_3 表示教学仪器设备资产总额/万元; X_4 表示教学行政用房面积/ $\times 10^4 \text{ m}^2$; Y_1 表示当年在校生生数/人; Y_2 表示科研论文/篇; Y_3 表示科研经费/万元;其中 X_1, X_2, X_3, X_4, Y_1 为确定型指标, Y_2, Y_3 为不确定型指标,即为滞后数据.因此需要对 Y_2, Y_3 指标进行GM(1,1)预测处理.

假设以2008年为基准年,现在要来预测2012年15所本科院校科研论文和科研经费的具体数据,并将其作为2012年本科院校的输出指标数据.用

$DMU_j(j=1,2,\dots,15)$ 来代替15所本科院校的输入与输出指标,则2008—2012年15所高校的科研论文和科研经费的具体数据见表1,用Matlab编程计算出2012年15所高校的科研论文 Y_2 和科研经费 Y_3 ,然后将15所本科院校的输入指标数据与输出指标数据(包括专任教师人数、事业性经费等)综合到表2中.

运用Matlab软件中的LP工具,分别对15所高校进行DEA评价,采用2012年的立即获得数据和滞后信息数据分别进行计算,得到model II的计算结果(见表3).

表1 2008—2012年15所高校的科研论文和科研经费

DMU	科研论文/篇					科研经费/万元				
	2008年	2009年	2010年	2011年	2012年	2008年	2009年	2010年	2011年	2012年
DMU ₁	3 542	4 312	2 356	4 532	3 859	10 549.9	11 384.8	11 480.4	11 583.6	11 683.9
DMU ₂	1 934	2 700	2 869	1 570	2 970	6 445.9	6 476.4	6 487.4	6 547.1	7 654.2
DMU ₃	1 674	1 254	1 980	1 097	1 875	5 648.1	6 043.0	6 093.2	6 132.5	5 321.4
DMU ₄	578	1 091	670	1 209	983	3 276.0	3 765.9	3 467.2	3 874.3	1 952.1
DMU ₅	2 100	1 568	3 456	1 532	3 213	5 630.2	5 893.1	6 092.1	6 126.8	7 938.2
DMU ₆	789	564	831	862	935	10 549.9	11 384.8	11 580.4	11 583.6	15 901.8
DMU ₇	900	1 092	845	749	853	2 583.3	2 673.4	3 093.5	3 014.0	2 854.5
DMU ₈	281	375	199	249	205	54.2	67.3	69.5	78.0	62.5
DMU ₉	98	190	368	275	432	769.5	793.1	804.2	836.4	659.4
DMU ₁₀	15 678	10 932	8 900	14 321	7 965	2 547.4	2 843.3	3 093.1	3 154.7	2 703.9
DMU ₁₁	675	789	327	908	754	18.5	27.7	27.3	30.0	22.8
DMU ₁₂	730	768	458	630	643	358.2	393.4	400.2	421.5	369.7
DMU ₁₃	1 013	890	1 356	905	1 254	478.3	459.4	473.9	503.4	438.9
DMU ₁₄	2 701	2 804	1 834	3 580	2 680	248.0	285.3	290.8	288.6	385.6
DMU ₁₅	589	709	632	478	809	1 046.8	1 045.7	1 098.4	1 192.0	983.2

表2 15所本科院校的输入指标数据与输出指标数据

DMU	输入指标				输出指标		
	X_1	X_2	X_3	X_4	Y_1	Y_2	Y_3
DMU ₁	2 200	66 982	189 810	7 800	68 183	4 007	11 683
DMU ₂	2 200	404 467	38 149	23 410	60 426	1 528	6 574
DMU ₃	942	206 471	20 765	10 796	34 090	1 317	6 180
DMU ₄	898	177 255	8 277	11 512	30 133	1 137	3 816
DMU ₅	1 353	292 332	11 699	6 284	31 380	2 158	6 274
DMU ₆	1 023	207 452	39 997	12 882	30 872	1 080	11 716
DMU ₇	1 039	192 880	8 683	92 593	32 799	596	3 273
DMU ₈	1 287	106 841	10 593	5 331	16 699	157	83
DMU ₉	666	136 768	17 502	4 315	24 108	359	856
DMU ₁₀	745	182 355	25 337	13 462	26 980	15 643	3 351
DMU ₁₁	1 053	94 250	235	5 052	11 861	844	31
DMU ₁₂	1 066	133 860	9 852	3 708	13 389	476	434
DMU ₁₃	1 243	128 250	1 573	7 360	10 264	1 063	525
DMU ₁₄	687	132 959	10 714	6 118	20 537	3 772	292
DMU ₁₅	1 100	134 547	15 207	9 709	13 574	413	1 267

表3 15所本专科院校的信息后滞系统 DEA 模型计算结果

DMU	采用2012 当年数据			采用信息后滞2012 年数据		
	θ^*	s^{-*}	s^{+*}	θ^*	s^{-*}	s^{+*}
DMU ₁	1.0000	(0.0000,0.0000, 0.0002,0.0000)	(0.0000,0.0000, 0.0000)	1.0000	(0.0000,0.0000, 0.0003,0.0000)	(0.0000,0.0000, 0.0000)
DMU ₂	0.8778	(198.96,0.0000, 0.0000,0.0000)	(0.0000,0.0000, 0.0000)	0.8287	(42.803,0.0000, 0.0000,0.0000)	(0.0000,519.70, 10.644)
DMU ₃	1.0000	(0.0000,0.0000, 0.0000,0.0000)	(0.0000,0.0000, 0.0000)	1.0000	(0.0000,0.0000, 0.0000,0.0000)	(0.0000,0.0000, 0.0000)
DMU ₄	1.0000	(0.0000,0.0000, 0.0000,0.0000)	(0.0000,0.0000, 0.0000)	1.0000	(0.0000,0.0000, 0.0000,0.0000)	(0.0000,0.0000, 0.0000)
DMU ₅	1.0000	(0.0000,0.0000, 0.0000,0.0000)	(0.0000,0.0000, 0.0000)	1.0000	(0.0000,0.0000, 0.0000,0.0000)	(0.0000,0.0000, 0.0000)
DMU ₆	1.0000	(0.0000,0.0000, 0.0000,0.0000)	(0.0000,0.0000, 0.0000)	1.0000	(0.0000,0.0000, 0.0000,0.0000)	(0.0000,0.0000, 0.0000)
DMU ₇	1.0000	(0.0000,0.0000, 0.0000,0.0000)	(0.0000,0.0000, 0.0000)	1.0000	(0.0000,0.0001, 0.0000,0.0122)	(0.0000,0.0001, 0.0001)
DMU ₈	0.8806	(651.01,0.0000, 0.0000,0.0000)	(0.0000,240.32, 789.84)	0.8806	(651.01,0.0000, 0.0000,0.0000)	(0.0000,310.17, 1361.0)
DMU ₉	1.0000	(0.0000,0.0000, 0.0000,0.0000)	(0.0000,0.0000, 0.0000)	1.0000	(0.0000,0.0007, 0.0001,0.0000)	(0.0000,0.0000, 0.0000)
DMU ₁₀	1.0000	(0.0000,0.0000, 0.0000,0.0000)	(0.0000,0.0000, 0.0000)	1.0000	(0.0000,0.0000, 0.0000,0.0000)	(0.0000,0.0000, 0.0000)
DMU ₁₁	1.0000	(0.0000,0.0000, 0.0000,0.0000)	(0.0000,0.0000, 0.0000)	1.0000	(0.0000,0.0000, 0.0000,0.0000)	(0.0000,0.0000, 0.0000)
DMU ₁₂	0.7309	(315.04,0.0000, 0.0000,0.0000)	(0.0000,113.46, 1374.5)	0.7309	(315.04,0.0000, 0.0000,0.0000)	(0.0000,65.266, 1104.2)
DMU ₁₃	1.0000	(0.0000,0.0006, 0.0000,0.0001)	(0.0000,0.0000, 0.0000)	0.8403	(0.0000,468.24, 0.0000,1092.7)	(2876.8,0.0000, 0.0000)
DMU ₁₄	1.0000	(0.0000,0.0000, 0.0000,0.0000)	(0.0000,0.0000, 0.0000)	1.0000	(0.0000,0.0006, 0.0000,0.0000)	(0.0000,0.0000, 0.0000)
DMU ₁₅	0.5471	(196.39,0.0000, 0.0000,379.68)	(0.0000,0.0000, 100.23)	0.5304	(174.39,0.0000, 0.0000,0.0005)	(0.0000,132.12, 524.44)

根据 DEA 有效性的定义,可得如下结论. 决策单元 3,4,5,6,10,11 在采用立即获得数据和采用后滞信息数据的样本下均为有效决策单元;决策单元 1 均为弱有效决策单元;2,8,12,15 均为无效决策单元;决策单元 7,9,14 在采用立即获得数据样本时为有效决策单元,采用后滞信息数据样本时为弱有效决策单元,决策单元 13 在立即获得数据样本时为弱有效决策单元,采用后滞信息数据样本时为无效决策单元而决策单元. 从评价决策系统的区分度上来看,采用后滞信息数据样本具有更好的效果.

另一方面,从河南省 15 所本科院校的实际发展情况来看,采用后滞信息数据样本更加符合其发展

实际^[8]. 决策单元 1 是河南省唯一一所 211 高校,该高校于 2000 年合并以来发展效益突出,在 10 余 a 的发展过程中,发展态势平稳,当年数据和发展预测数据具有较好吻合性;同时,由于其投入一直在加大,处于弱有效决策单元,其投入带来的发展潜力还有一定的空间. 决策单元 2 为河南省老牌高校,发展平稳,近年来作为河南省仅次于决策单元 1 的重点高校,投入很大,但是在前 2 a 刚刚合并了 2 个专科学校,导致其产出效果未能显现. 决策单元 8,12,15 是近几年升本的院校,其投入产出没有太大的变化,由于底子薄弱,发展成效欠佳. 决策单元 3,4,5,6,10,11 所代表的高校,是河南省内特色鲜明

的高校,在相关行业具有明显的产出优势,而且其发展思路稳定,采用立即获得数据样本和后滞信息数据样本没有太大的差异。

决策单元 7,9,14 为近 3 a 刚刚成为省部(局)共建高校,虽然其发展思路明确,特色鲜明,但是近年来的投入不断加大,而当年的产出是基于原有基础的效果,因此由有效决策单元变成弱有效决策单元;而决策单元 13 为今年刚刚更名大学的院校,在投入产出方面的一致性更加明显。

4 结论

本文基于灰色 GM(1,1)模型的信息后滞系统 DEA 评价研究,利用灰色模型对具有数据滞后性的指标系统进行预测,即由已有的历史数据得到具有滞后性特征的合理数据,再进一步对系统进行 DEA 评价。实证分析表明,该方法克服了传统 DEA 的不足,提高了传统 DEA 的应用合理性。在利用基于灰色模型的信息后滞系统 DEA 评价研究模型中,如何利用 GM(1,N)来预测滞后性数据是有待进一步研究的问题。

(上接第 102 页)

- [2] 李德顺,许开立. 重大危险源分级技术的研究[J]. 中国公共安全:学术版,2007,9(3):44.
- [3] 周剑峰,陈国华,万木生,等. 基于多 Agent 的重大危险源分布式监控系统[J]. 华南理工大学学报,2007,35(9):107.
- [4] 沙锡东,姜虹,李丽霞. 关于危险化学品重大危险源分级的研究[J]. 中国安全生产科学技术,2011,7(3):37.
- [5] Zachary F Lansdowne. Ordinal ranking methods for multi-criterion decision making[J]. Naval Research Logistics, 1998,43(5):613.
- [6] Xu Ming, Wu Zongzhi, Duo Yingquan, et al. Unconstrained two-objective land use safety planning for chemical industry park based-on NSGA-II [J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2010, 24

参考文献:

- [1] Charnes A, Cooper W W, Rodes E. Measuring the efficiency of decision making units [J]. European Journal of Operational Research, 1978, 2(6):429.
- [2] Charnes A, Cooper W W, Golnay B, et al. Foundation of data envelopment analysis for Pareto-Koopmans efficient empirical function [J]. Journal of Econometrics, 1985, 30(1/2):91.
- [3] 魏权龄. 数据包络分析[M]. 北京:科学出版社,2004.
- [4] 刘思峰. 灰色系统理论及其应用[M]. 5版. 北京:科学出版社,2010.
- [5] 李刚,李蔚. 基于输出 C^2GS^2 模型对学习成绩(效果)的评价[J]. 数学的实践与认识,2008,38(18):59.
- [6] 王宇熹,汪泓,肖峻. 基于灰色 GM(1,1)模型的上海城镇养老保险人口分布预测[J]. 系统工程理论与实践, 2010,30(12):2244.
- [7] 师宝山,李刚. 基于复合 DEA 模型高校办学效益评价方法研究[J]. 数学的实践与认识,2008,38(11):50.
- [8] 河南省教育厅. 河南省教育统计年鉴[M]. 开封:河南大学出版社,2012.
- (5):858.
- [7] Sun Dongliang, Jiang Juncheng. Discussion on the several problems in quantitative risk analysis of chemical industry park [J]. Industrial Safety and Environmental Protection, 2010,36(5):50.
- [8] Wu Zongzhi, Xu Ming. Optimization method of land-use safety planning for chemical industry park [J]. CIESC Journal, 2011, 62(1):125.
- [9] Li Qiang, Chen Xiang, Chen Jin, et al. An evacuation risk assessment model for emergency traffic with consideration of urban hazard installations [J]. Chinese Science Bulletin, 2010, 55(10):1000.
- [10] Shi Chao, Luo Aimin, Chen Wentiao, et al. Chemical equipment failure probability model based on JC method [J]. Science & Technology Review, 2011, 29(8):35.