

一种基于 RNA 二级结构的信息隐藏方案

张勋才, 韩琴琴, 王燕, 王子成, 王延峰, 崔光照

(郑州轻工业学院 电气信息工程学院, 河南 郑州 450002)

摘要:以核酸(RNA)序列为载体,提出了一种基于 RNA 二级结构的信息隐藏方案.该方案把编码为 RNA 序列的明文嵌入到参考 RNA 序列,以自由能作为约束条件,通过预测软件 RNAstructure 获取位置信息,接收方接收到参考序列和位置信息后,通过约定的软件和条件恢复出秘密信息.仿真结果表明该方案具有较好的安全性和稳健性,可用于秘密信息的隐写通信.

关键词:信息隐藏方案;RNA 二级结构;核酸序列;安全分析

中图分类号:TP309;TP18 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2014.01.001

A data hiding scheme based on RNA secondary structure

ZHANG Xun-cai, HAN Qin-qin, WANG Yan, WANG Zi-cheng,
WANG Yan-feng, CUI Guang-zhao

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

Abstract: Using nucleotide as medium, a new method for data hiding in secondary structure of RNA was proposed to protect the security of secret messages. Firstly the secret message was encoded into a RNA sequence, which was then embedded in reference RNA sequence. With the free energy as constraint condition, the position information could be got by prediction software RNA structure. After receiving the reference sequence and position information, the intended recipient recovered the secret information through prediction software and constraint restoration. The simulation results showed that the data hiding scheme had high stability and security. It could be used in secret communication.

Key words: data hiding scheme; secondary structure of RNA; nucleotide sequence; safety analysis

0 引言

计算机与通信系统作为开放的信息系统必然存在一些潜在的安全隐患,这使信息安全成为备受国内外关注的研究课题.为保证敏感数据的保密性和安全性,许多相关技术相继涌现,如加密、信息隐藏和信息认证等.其中,加密技术是对秘密信息进

行一些处理和变换,在保护秘密信息的同时将信息扰乱成乱码;而信息隐藏是将秘密信息嵌入到载体信息中,再通过载体信息的传输来传递隐藏的信息,具有较强的隐蔽性.因此采用信息隐藏技术来加强信息安全已成为近年来的研究热点.信息隐藏用到的载体是指可以用来传达信息的任何介质,常用的载体有文本、视频、声音、图像和三维物体

收稿日期:2013-11-15

基金项目:国家自然科学基金项目(61070238, 61272022, U1304620);河南省基础与前沿技术研究计划项目(122300413211, 132300410183);河南省创新型科技人才队伍建设工程支持项目(124200510017);郑州市科技人才队伍建设工程(科技领军人才)项目(131PLJRC648);河南省教育厅科学技术研究重点项目(13A413371)

作者简介:张勋才(1981—),男,河南省郸城县人,郑州轻工业学院副教授,博士,主要研究方向为智能信息处理.

通信作者:崔光照(1957—),男,河南省洛宁县人,郑州轻工业学院教授,博士,主要研究方向为生物计算与信息安全.

等^[1-4]. 但是,对于常规的隐藏方法,隐藏过程易给载体信息带来一些变化,攻击方可能会通过一些信号处理或几何变换来破解秘密信息. 为确保秘密信息的安全,近年来一些新型智能算法和信息安全技术应运而生,DNA 密码技术是伴随 DNA 计算涌现出来的信息安全的新研究领域,包括 DNA 加密、DNA 隐写和 DNA 认证 3 个研究方向. 其中,DNA 隐写比单纯的加密方法多了一层保护,不仅可以保护医学、分子生物学、遗传学等领域的知识产权,而且可以抵抗攻击方常规的信号处理和几何攻击,使基于 DNA 的信息隐藏更加稳健.

最近的研究表明,核酸(RNA)具有很多适于信息隐藏的特性,一些学者尝试将核酸引入信息隐藏领域,并提出了一些基于生物技术的隐写方案. 1999 年,A. Gehani 等^[5]基于 DNA 计算原理提出在 DNA 上进行加密和隐写的方法,并分析和证明了加密和隐写的安全性;同年,C. T. Clelland 等^[6]成功地将信息“June 6 invasion: Normandy”隐藏到 DNA 微点中,实现了基于生物操作的隐写;卢明欣等^[7]分析了该 DNA 信息隐藏方法的安全性,并提出增强保密性的方法;2000 年,A. Leier 等^[8]提出一种用引物作为密钥来解码加密 DNA 序列的密码方案;2004 年,饶妮妮^[9]提出了一种基于重组 DNA 技术的密码系统,分析了新密码的保密性;2007 年,M. Sarb 等^[10]提出了 2 种基于 DNA 的信息隐藏方法,他们利用重组 DNA 技术和 DNA 突变技术将信息 DNA 链嵌入到另一个 DNA 链,具有较高的嵌入容量.

基于生物技术的隐写方案一般需要借助生物操作在实验室完成,成本较高且耗时. 核酸序列不仅能容纳海量信息,而且具有唯一性,所以有学者提出一些结合遗传特性和核酸序列的信息隐藏方案,且可以通过软件来实现. 2002 年,B. Shimanovsky 等^[11]提出利用冗余密码子在 mRNA 中进行隐写,并提出用算术编码进行信息嵌入的隐写方法;2005

年,郑国清等^[12]提出了先把秘密信息进行预处理变成一维 DNA 序列,再将秘密信息隐藏在载体 DNA 序列中的信息隐藏算法;2010 年,H. J. Shiu 等^[13]提出了 3 种基于 DNA 序列的可逆数据隐藏方案,分别是插入法、互补配对法和替代法,每种方法都需要选择 1 条 DNA 参考序列来隐藏秘密信息;2011 年,H. Mousa 等^[14]采用可逆的对比映射技术将秘密信息隐藏到 DNA 序列中,并成功恢复出秘密信息. 为了提高信息隐藏的安全性和嵌入率,有学者将传统加密方法和信息编码理论应用于信息嵌入. 2012 年,C. Guo 等^[15]提出了一种基于 DNA 序列的信息隐藏方案,在 2 个秘密信息位和互补规则之间建立 1 个单映射的关系,从而有效地将 2 个秘密信息位替换为 1 个字符,嵌入容量和修改率均明显提高;同年,J. S. Taur 等^[16]提出了一种改进的替代法来提高信息隐藏方法的性能. 总之,生物技术及 DNA 计算在信息科学领域的应用给信息安全领域带来了新的挑战 and 机遇,而 DNA 隐写作为 DNA 密码的一个分支,正变得越来越重要.

RNA 与 DNA 相似,但又有其独特的性质,故研究以 RNA 序列为载体的信息隐藏具有重要的意义. 本文拟结合生物学知识和 RNA 结构特点,提出一种基于 RNA 二级结构的信息隐藏方案,以期应用于安全性和效率要求都较高的即时通信系统时,能够实现实时传递以及点对点的数据交换.

1 隐藏方案

基于 RNA 二级结构的信息隐藏方案主要包括发送方隐藏和接收方提取 2 部分. 隐藏方案的流程如图 1 所示:发送方首先选取一条参考 RNA 序列,再将编码成 RNA 序列的秘密信息随机嵌入到参考 RNA 序列中,然后在特定的软件上预测该序列在特定条件下的二级结构. 根据其二级结构确定密文的位置信息,最后将该序列及位置信息发送给接收方;

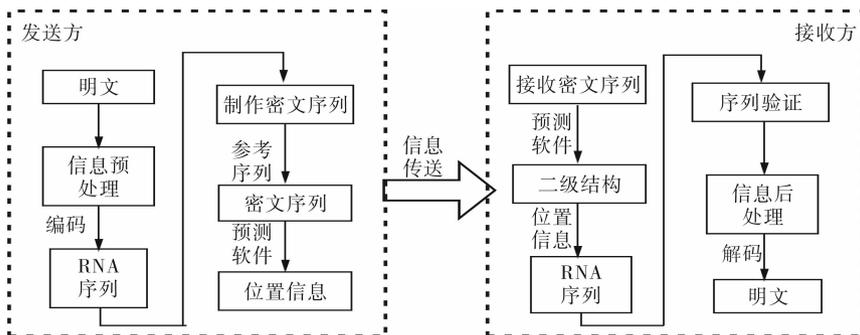


图 1 基于 RNA 二级结构的信息隐藏方案流程图

接收方接收到序列和位置信息后,通过约定的软件和条件恢复出秘密信息.对于该方案而言,秘密信息即为明文,发送的序列即为密文,而位置信息、特定的软件和条件即为密钥.

1.1 隐藏过程

1)前期准备.发送和接收双方事先约定 RNA 二级结构预测软件和约束条件.所用软件可以选自现有软件或者自己编写的软件,约束条件包括温度、盐离子浓度和自由能等.所选软件不同,约束条件也会有所差异,预测结果也会不同.目前,常用的构建 RNA 二级结构的软件有: Circles 是使用比较的方法分析 RNA 二级结构的软件,并以标准格式输出预测的二级结构; RNAfold 可预测 RNA 的最小自由能二级结构,并给出图像; pknotsRG 是可以预测包括假扭结结构在内的 RNA 二级结构软件; MFOLD 是基于 Zuker 最小自由能方法开发的 RNA 二级结构预测软件,能预测并显示 RNA 或单链 DNA 分子的最优和次优二级结构,操作环境为 Unix 平台; RNAstructure 是根据热力学最小自由能原理开发的软件,是 Zuker 算法的补充,整个操作在 Windows 上进行;此外,目前很多序列综合性分析软件也增加了 RNA 二级结构分析服务,如 DNS-star, DNASIS, CLC Main Workbench 等.本文选用 RNAstructure 作为预测软件,自由能作为约束条件.

2)编码. RNA 分子与 DNA 分子非常相似,也是由 4 种核苷酸小分子生成的聚合物,它的组成单元是 A, C, G 和 U. 同样, RNA 初始序列可以表示成字符集 $Q = \{A, C, G, U\}$ 上的字符串. 单链 RNA 分子通过自身回折,使链中 A 和 U, G 和 C 之间分别配对,形成的多端双螺旋区即为 RNA 的二级结构.在不考虑假结的情况下, RNA 包含 6 种基本的二级结构域^[17],如图 2 所示. 鉴于 RNA 序列与 DNA 序列类似,所以常用的 DNA 序列编码方法对 RNA 序列也同样适用. 最常见的简单编码方式有二进制编码方式和三联体编码方式,前者可以用 C(00), U(01), A(10)和G(11)对 4 种碱基进行编码,这种方式不仅可满足互补条件,而且互补数字之和相等,具有生物学意义;三联体编码方式是用 3 个核苷酸表示 1 个字符,比较方便高效. 如果选取 Zhengzhou 作为待加密的明文,使用第三方软件(如 ASCII 码转换工具)可转换为二进制序列:01011010 01101000 01100101 01101110 01100111 01111010 01101000 01101111 01110101. 采用上述二进制编码方式把二进制序列转换为 RNA 序列:UUAA UAAC UAUU

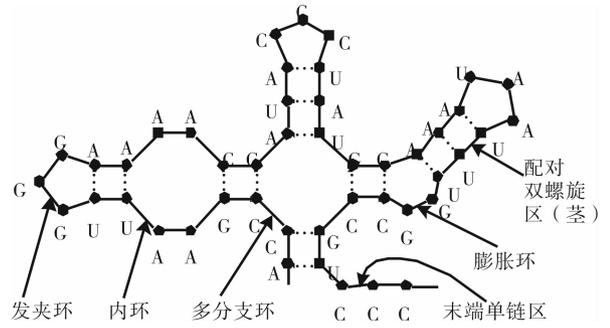


图 2 RNA 二级结构域例解

UAGA UAUG UGAA UAAC UAGG UGUU.

3)制作密文序列.发送方从约定的核酸数据库中选取一条参考 RNA 序列,将编码后的信息序列随机地嵌入参考序列,即得到密文序列,然后以公开方式发送给接收方.用约定的软件预测密文序列的二级结构,若用字符 D, H, I, B, M, S 分别表示配对双螺旋区(茎)、发夹环、内环、膨胀环、多分支环、末端单链区,按单链走势来编码各部分和碱基的序号,则可以记录明文所在位置的信息,将获得的位置信息和参考 RNA 序列以安全途径发送给接收方.若选取参考序列 GCCUAACGUUACGUUAGGCUCAUGGUCA,将编码后的密文随机嵌入后可得序列 GUUACAUAACCUAUAUUCGUUAUUGUAACUGGU AUGAAUAGAACUAGCGUGCUGAUGGUUUCA.

选取 RNAstructure 作为预测软件,设定不同约束条件,即不同自由能时,密文序列的二级结构也会不同,如图 3 所示.如果选用自由能 -9.6 kJ/mol 为约定条件,则根据二级结构表示出密文的位置信息是 $D_1(2-3)B_1(1)D_2(2-4)B_2(1)D_3(1)I_1(1-2)D_4(2)H_1(1-3)D_4(2-4)I_1(4)D_3(1)D_2(3-4)D_1(1-3)D_5(1-5)H_2(3,5,7-8)D_5(4-5)$.最后把密文序列和位置信息传送给接收方即可.

1.2 提取过程

由图 1 可知,提取过程是隐藏过程的逆过程:通过预测软件和位置信息从密文中恢复出明文,主要有以下 2 个步骤.

1)分析密文序列.当接收方接收密文序列和位置信息后,用约定的预测软件和条件进行分析,从二级结构中提取编码后的明文序列.对于密文序列 GUUACAUAACCUAUAUUCGUUAUUGUAACUGGU AUGAAUAGAACUAGCGUGCUGAUGGUUUCA,提取出来的序列是 UUAA UAAC UAUU UAGA UAUG UGAA UAAC UAGG UGUU.

2)解码.根据编码方式的逆过程把步骤 1 中提

取的序列解码成二进制序列,进而解码为明文.那么序列 UUAU UAAC UAUU UAGA UAUG UGAA UAAC UAGG UGUU 解码后可得明文 Zhengzhou. 同时,接收方可以通过参考 RNA 序列对提取出的明文进行验证,确保提取信息的正确性.图 4 是以 Zhengzhou 为例的信息隐藏和信息提取过程.

2 安全性分析

在多数数据隐藏方案中,最大限度地降低载体的失真率非常重要.因为人们很难分辨出核酸序列的真假,因此采用核酸序列作为载体不需要担心原始序列的失真问题.参考 RNA 序列可以选自公共基因数据库,常用的公共基因数据库中有大量已知的核酸序列,且核酸序列数据呈爆炸式增长,故我们可以利用核酸序列的高随机性来隐藏秘密信息而不易被攻击方发现.因此,基于 RNA 二级结构的信息隐藏方案具有较好的嵌入质量,这在一定程度上增强了隐藏方案的安全性.

2.1 评价指标分析

文献[15,17]中均提到基于 DNA 序列的信息

隐藏的评价指标:容量(指嵌入秘密信息后 DNA 序列的总长度)、负载(指提取出原始载体 DNA 序列即参考 DNA 序列后剩余的序列长度)、比特率(指平均每个碱基隐藏的秘密信息位数即嵌入容量).该评价指标同样适用于核酸序列,若记参考核酸序列 S 的长度为 n ,明文序列 M 长度为 m ,则表 1 显示了本文隐藏方案与文献[17]中方法的比较,其中互补对法中参数 k 是指最长互补对的长度.

从表 1 可以看出,基于 RNA 二级结构的隐藏方案性能与文献[17]中插入方法性能相当,但该方案利用二级结构预测软件来隐藏和提取信息,增加了破解难度,相比而言有更好的隐藏性和安全性,是一种信息隐藏新方法,且有望得到进一步的改进和完善.

2.2 防攻击性能分析

基于 RNA 二级结构的信息隐藏方案与常规的密码方案相比,除要进行数学编码变换以外,还需要依赖分子生物学知识和 RNA 二级结构预测软件来实现信息的隐藏和提取.因此,该隐藏方案体制实质是一个二次隐藏体制.首先将明文编码成 RNA

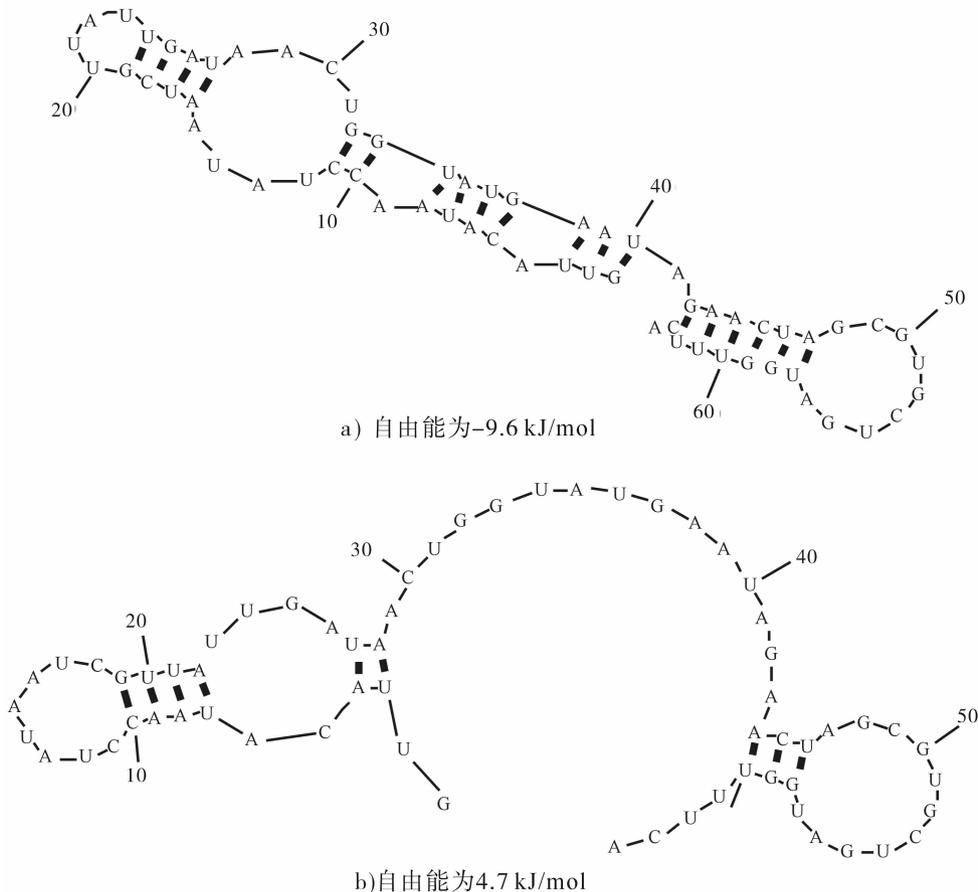


图 3 不同自由能时的二级结构比较

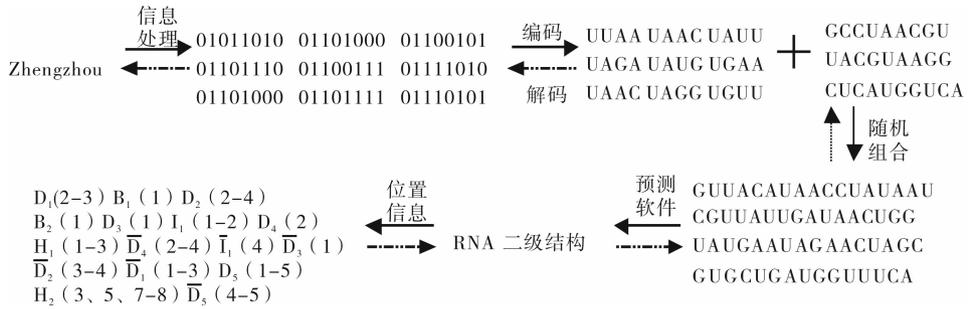


图4 以 Zhengzhou 为例的信息隐藏和信息提取过程

表1 评价指标比较

方法	容量	负载	比特率
插入	$ S + M /2$	$\frac{ M }{2}$	$\frac{ M }{ S + M /2}$
互补对	$ S + M (k+3.5)$	$ M (k+3.5)$	$\frac{ M }{ S + M (k+3.5)}$
替换	$ S $	0	$\frac{ M }{ S }$
本方案	$ S + \frac{ M }{2}$	$\frac{ M }{2}$	$\frac{ M }{ S + M /2}$

序列,再将编码后的序列随机隐藏至参考序列,利用预测软件获取位置信息,实现再次隐藏. 设编码后的明文序列有 m 位,参考 RNA 序列有 n 位,则密文序列为 $m+n$ 位. 攻击方若想破译出明文必须考虑以下几方面:首先,因为密文序列是由 C, U, A, G 这 4 种碱基随机排列而成,所以成功猜到密文序列的概率是 $(4^{m+n})^{-1}$;其次,密文序列由秘密信息和参考序列 2 部分组成, m 和 n 的组合有 $C_{m+n-1}^{m-1} = m+n-1$ 种,所以成功猜到 m 和 n 值的概率是 $(m+n-1)^{-1}$;再则,攻击者在破解出秘密信息和参考序列的长度后仍需确定秘密信息的具体位置,而秘密信息位置有 $\sum_{i=0}^{m-1} C_m^{m-1-i} = 2^m - 1$ 种可能,则成功找到秘密信息位置的概率是 $(2^m - 1)^{-1}$;此外,二进制编码规则有 $4! = 24$ 种. 故攻击方成功猜到明文的概率是 $(4^{m+n})^{-1} \times (m+n-1)^{-1} \times (2^m - 1)^{-1} \times (24)^{-1}$. 为便于观察概率走向,使用 Matlab 软件在 2.90 GHz, Intel(R) Pentium(R) CPU, 3.38 G 内存和 1 G 集成显卡的电脑上绘制出了破解概率曲线图,如图 5 所示. 随着编码后的信息长度和参考 RNA 序列长度的增加,破解概率急剧下降接近零. 由此可见,攻击方成功破解出明文的概率很小.

对于主动攻击来说,核酸序列具有较强的隐蔽性,攻击方很难检测到秘密信息并删除或嵌入信息. 对于恶意攻击而言,攻击方在不知道约定软件和条件的情况下,很难伪造消息或者以发送方的名

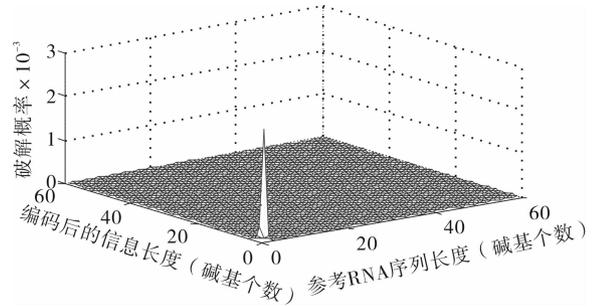


图5 基于 RNA 二级结构的破解概率曲线

义进行秘密通信,同时接收方也可以通过参考序列进行验证来防止恶意攻击. 因此,该方案可以有效对抗主动攻击和恶意攻击.

3 结论

本文以核酸序列为载体,提出了一种基于 RNA 二级结构的信息隐藏方案. 在该方案中,首先把编码为 RNA 序列的明文嵌入到参考 RNA 序列,然后通过预测软件 RNAstructure 获取位置信息,这些信息只需通过通信信道或者网络传送给接收方,不需要经过任何生物实验. 所以该方案具有方便、快捷、及时、灵活等优点,可应用于对安全性和效率要求都较高的即时通信系统,实现实时传递以及点对点的数据交换. 安全性分析也表明该方案有较好的安全性和稳健性.

当然,关于该隐藏方案仍有许多研究工作有待进一步开展,如相关理论基础的分析与建立、编码理论的优化、嵌入容量的研究等. 另外,此前以核酸序列为信息隐藏的研究大都是基于生物技术的,基于软件观点的研究还很少,因此基于软件的核酸序列隐藏方案具有重要的研究意义和应用前景.

参考文献:

[1] Tseng H W, Hsieh C P. Prediction-based reversible data hiding[J]. Information Sciences, 2009, 179 (14): 2460.
 [2] Chang C C, Wu W C, Chen Y H. Joint coding and embed-

- ding techniques for multimedia images [J]. *Information Sciences*, 2008, 178(18):3543.
- [3] Huang C H, Wu J L. Fidelity-guaranteed robustness enhancement of blind-detection watermarking schemes [J]. *Information Sciences*, 2009, 179(6):791.
- [4] Rama K, Thilagam K, Jeevarathinam A, et al. Survey and analysis of 3D steganography [J]. *International Journal of Engineering Science and Technology (IJEST)*, 2011, 3(1):638.
- [5] Gehani A, LaBean T, Reif J. DNA-based cryptography [C]//5th DIMACS Workshop on DNA Based Computers, MIT: American Mathematical Society, 1999.
- [6] Clelland C T, Risca V, Bancroft C. Hiding messages in DNA microdots [J]. *Nature*, 1999, 399(6736):533.
- [7] 卢明欣,傅晓彤,秦磊,等. DNA 信息隐藏方法的安全性分析和保密增强方法 [J]. *西安电子科技大学学报:自然科学版*, 2006, 33(3):448.
- [8] Leier A, Richter C, Banzhaf W, et al. Cryptography with DNA binary strands [J]. *Biosystems*, 2000, 57(1):13.
- [9] 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.
- [10] Saeb M, El-Abd E, El-Zanaty M E. On covert data communication channels employing DNA recombinant and mutagenesis-based steganographic techniques [C]//Proceedings of the 2007 Annual International Conference on Computer Engineering and Applications, Wisconsin: World Scientific and Engineering Academy and Society (WSEAS), 2007:200-206.
- [11] Shimanovsky B, Feng J, Potkonjak M. Hiding data in DNA [J]. *Lecture Notes in Computer Science*, 2003, 2578:373.
- [12] 郑国清,刘九芬,黄达人,等. DNA 序列作为信息隐藏载体的研究 [J]. *中山大学学报:自然科学版*, 2005, 44(1):13.
- [13] Shiu H J, Ng K L, Fang J F, et al. Data hiding methods based upon DNA sequences [J]. *Information of Science*, 2010, 180(11):2196.
- [14] Mousa H, Moustafa K, Abdel-Wahed W, et al. Data hiding based on contrast mapping using DNA medium [J]. *The International Arab Journal of Information Technology*, 2011, 8(2):147.
- [15] Guo C, Chang C C, Wang Z H. A new hiding scheme based on DNA sequence [J]. *International Journal of Innovative Computing*, 2012, 8(1):139.
- [16] Taur J S, Lin H Y, Lee H L, et al. Data hiding in DNA sequences based on table lookup substitution [J]. *International Journal of Innovative Computing*, 2012, 8(10):6585.
- [17] 高世乐. 含假结 RNA 二级结构图的语法及拓扑分类 [D]. 大连:大连理工大学, 2008.

结构 DNA 纳米新技术的研究现状与应用

黄春, 侯贺伟, 叶盟盟, 李萌萌, 崔光照, 王延峰

(郑州轻工业学院 电气信息工程学院, 河南 郑州 450002)

摘要:综述了结构 DNA 纳米技术——DNA 自组装、DNA 折纸术和 SST 自组装的研究现状,并以郑州轻工业院校徽设计中引入 DNA 折纸术构建校徽 DNA 结构模型、利用 SST 自组装方法设计构造镂空结构的校徽图形为例,对结构 DNA 纳米技术予以评析与探讨;鉴于该技术目前主要应用于引导无机纳米粒子精确装配、装备纳米生物芯片以及与微加工技术相结合等方面,提出:纳米电子电路及器件、纳米光电子学、高灵敏度高特异性生物传感器、分子机器人、材料学和纳米医学等领域,将是结构 DNA 纳米技术应用未来的发展方向。

关键词:结构 DNA 纳米技术;DNA 自组装;DNA 折纸术;SST 自组装

中图分类号:TP309;TP18 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2014.01.002

Research status and application of structural DNA nanotechnology

HUANG Chun, HOU He-wei, YE Meng-meng,

LI Meng-meng, CUI Guang-zhao, WANG Yan-feng

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

Abstract: Structural DNA nanotechnology was systematic summarized, including the research status of DNA self-assembly, DNA origami and SST self-assembly. In the design of Zhengzhou University of Light Industry badge for instance, DNA origami and SST self-assembly were introduced to devise and establish DNA structural model of school badge with hollow structure. With this example, structural DNA nanotechnology was valued and investigated. The main application of the technique was in the aspects of the assembly of guiding inorganic nanoparticles with precision, the equipment of nano-bio-chip, as well as the combination with micro-machining technology. In view of this it was proposed that structural DNA nanotechnology would play a more active role in the application field of nano-electronic circuits and devices, nano-optoelectronics, bio-sensors of high sensitivity and high specificity, molecular robotics, materials science and nano-medicine etc. in future development.

Key words: structural DNA nanotechnology; DNA self-assembly; DNA origami; SST self-assembly

收稿日期:2013-11-15

基金项目:国家自然科学基金项目(61070238, 61272022, U1304620);河南省基础与前沿技术研究计划项目(122300413211, 132300410183);河南省创新型科技人才队伍建设工程支持项目(124200510017);郑州市科技人才队伍建设工程(科技领军人才)项目(131PLJRC648);河南省教育厅科学技术研究重点项目(13A413371)

作者简介:黄春(1979—),女,河南省新乡市人,郑州轻工业学院讲师,硕士,主要研究方向为控制系统分析与设计、仪器仪表的研制。

通信作者:王延峰(1973—),男,河南省南阳市人,郑州轻工业学院教授,博士,主要研究方向为生物信息与智能优化计算。

0 引言

在纳米尺度上精确地控制物质结构,进而实现纳米分子的人工操纵是纳米技术追求的一个重要目标^[1].目前,由于光刻蚀技术即将达到尺寸极限,寻求新的方法和思路以实现更小尺寸上的操作与控制迫在眉睫. DNA 作为一种天然的生物大分子,因其精巧的纳米级空间结构和超强的自组装能力在构建纳米功能体、实现纳米操控方面具有得天独厚的优势.首先, DNA 自组装结构具有可编程性和可预测性^[2];其次,其自下而上的自装配原则是一种重要的新型结构制作方法^[3].作为一种极具潜力的新型纳米结构材料, DNA 分子正受到不同领域和不同学科研究人员的关注.

DNA 自组装是指在热力学平衡条件下,通过分子间非共价键的相互驱动,严格遵照 Watson-Crick 碱基互补配对原则,自发组合形成稳定有序的、具有某种特定功能的聚集体和纳米级几何构型的过程^[4]. DNA 分子具有刚性的双螺旋结构和特有的自识别能力,已在结构纳米技术这一领域崭露头角.特别是,2006年, P. W. Rothmund^[5]提出了一种全新的 DNA 自组装方法——DNA 折纸术(DNA origami),其意义不亚于引起 DNA 自组装方法的一场革命.利用 DNA 折纸术自下而上的自组装方式可以构造出多种复杂可控的、可寻址的二维和三维纳米级图案和结构,这对结构 DNA 纳米技术的发展具有里程碑的意义^[6].2012年, B. Wei 等^[7]结合 DNA 折纸术的思想和 Tile 自组装方式,提出了单链 Tile (single-stranded tile, SST) 自组装方法,用一套短的单链 DNA Tile 成功自组装出 100 多个纳米级二维图形和三维结构,是目前 DNA 自组装构建纳米级结构方法中通用性最强的一种组装模型.本文拟就 DNA 折纸术和 SST 自组装等结构 DNA 纳米技术的最新研究进展和潜在应用进行综述,以实现跟踪国际前沿 DNA 纳米技术研究的目的.

1 结构 DNA 纳米新技术研究现状

1.1 DNA Tile 自组装

1982年, N. C. Seeman^[8]首次提出了使用带有互补黏性末端的分支 DNA 构建二维阵列的思想,奠定了“结构 DNA 纳米技术”的基础,开创了 DNA 纳米技术这一新领域.1998年, E. Winfree 等^[9]构造了由 2 排 DNA 缠绕的自组装模块,即 DX 模型,组

出了带条纹的 DNA 平面网格,并通过原子力显微镜(AFM)观察到了自组装结构的存在(见图1),这是 DNA 自组装结果的第一次实证^[10].2000年, T. H. LaBean 等^[11]构造出了几种 DNA 链缠绕成 3 排的自组装模块(TX 模型).2003年, H. Yan 等^[12]构造出了十字形 DNA 自组装模块(十字模型),实现了 DNA 结构自组装.

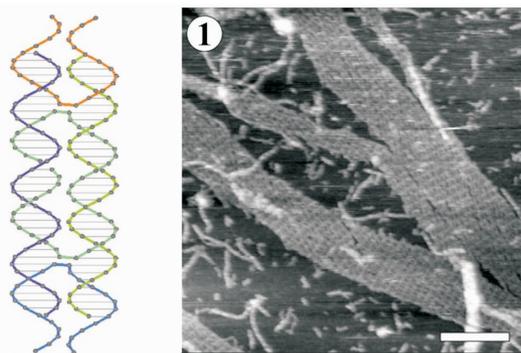


图1 DX 模型构建的带条纹 DNA 平面网格

另一方面, K. Lund 等^[13]于 2005 年用十字模型构造了 3×3 田字形有限结构,并在模块中心伸出黏性末端,与目标链杂交,制作成了简单的 DNA 芯片.2006年, S. H. Park 等^[14]用多种特异的十字模型组装成了有限 4×4 网格,推动了 DNA 自组装结构编码和可寻址特性的发展.基于模块的 DNA 自组装发展迅速,大量独具创意的 DNA Tile 不断涌现,构造的各式各样的纳米图形结构也层出不穷,但在构造大的自组装结构时,结构的可控性较差、复杂结构的不规则性及 Tile 的设计困难和可寻址性变差等,是 DNA Tile 自组装无法回避的问题.人们迫切需要寻求新的 DNA 自组装思路和方法来满足不断扩大的纳米结构构建需求.

1.2 DNA 折纸术

2006年, P. W. Rothmund^[5]提出了一种全新的 DNA 自组装思路,它利用一系列短 DNA 单链对 1 根长的 DNA 单链在合适的节点进行捆绑和固定,使长的 DNA 单链发生折叠弯曲,弯曲的 DNA 长链成栅格形式排布,最终折叠成一个二维平面结构,该组装方法被称为 DNA 折纸术.它把一根长的 DNA 单链(称为脚手架链, scaffold strand)作为支架链,通过设计一系列短的 DNA 单链(称为订书钉链, staple strand)将长链的若干部位拉近到一起并固定,其示意图如图 2 所示(图中长链“1”为脚手架链,短链“2”为订书钉链):通过可编程的短链与长

链在特定位置的结合,使整个长链的空间构型发生预设的变化,并最终使整个长链折叠成一个特定的图案或结构。

P. W. Rothemund 选用了噬菌体 M13 的单链 DNA 序列 M13Mp18 作为脚手架链,设计了矩形、三角形、五角星、笑脸等 6 种不同的二维结构,通过设计相应的订书钉链与脚手架链在溶液中自组装杂交结合,在 AFM 下成功地观测到了自组装的结果,如图 3 所示。图 3a)中二维图形的直径大约为 100 nm,

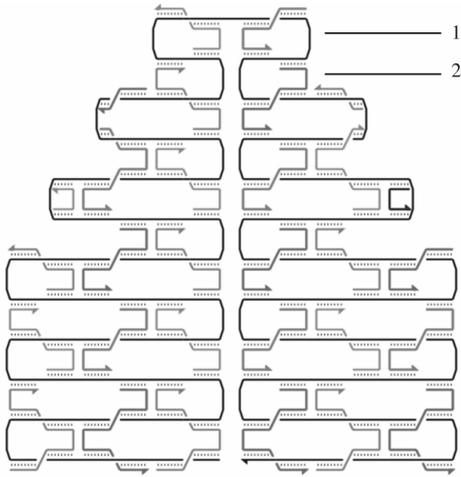
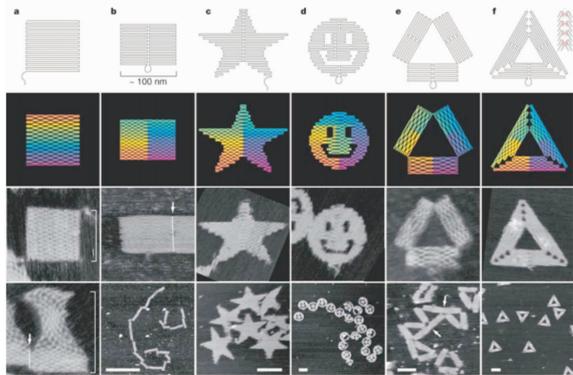
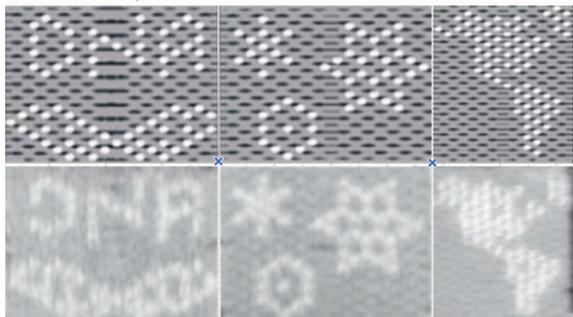


图2 DNA折纸术示意图



a) DNA折纸术图形及AFM表征



b) 发卡标记的DNA折纸术图形AFM表征

图3 DNA折纸术图形及AFM表征

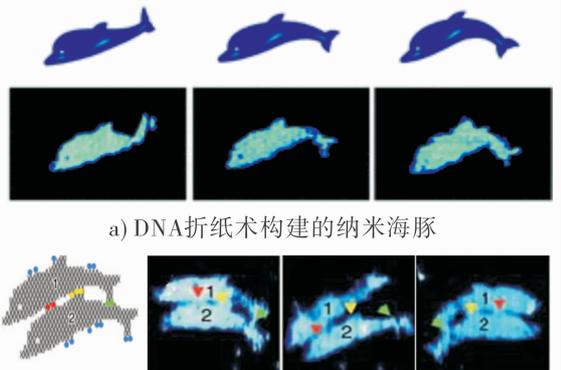
每条订书钉链对应 1 个像素点,空间分辨率达到了 6 nm,与传统 DNA Tile 自组装相比,无论是结构的复杂性还是规模,都提高了数倍。

此外,P. W. Rothemund 以其设计的矩形结构为基板、以 DNA 发卡结构为像素点对基板进行修饰,利用 AFM 成像原理在基板上创建了字母、雪花、美洲地图等纳米级图案,如图 3b)所示。

2006 年,上海交通大学 Bio-X 中心的 DNA 计算机交叉团队,基于 DNA 折纸术构造了中国地图的图案,并成功在 AFM 下观察到了清晰的纳米级图像^[3]。该结构直径约为 150 nm,用 1 根包含 7 000 多个碱基的 DNA 长单链和 200 多条 DNA 短单链自组装而成,长链 DNA 如一根软绳,通过水平方向反复折叠填满中国地图的形状,短链 DNA 则作为“钉子”固定。这也是人们克服了以往非对称图形自组装面临的应力问题,首次利用 DNA 折纸术实现非对称图形的构建。该研究表明,DNA 折纸术具有构建非对称复杂二维图形的能力。研究人员还进一步推断,DNA 折纸术具有构造几乎任何复杂二维纳米级结构的能力,可以为自下而上的结构纳米技术提供了新的方法。

2008 年,E. S. Andersen 等^[15]借助自己编写的 DNA 折纸术图形设计软件,构造出了非对称又带孔的海豚图形,并且通过在海豚尾部的中缝处添加和减少 Crossovers,在 AFM 下观察尾巴与身体成不同夹角的图形(如图 4a)所示),进而证明了 Crossovers 具有增加结构稳定性的作用。该研究还通过在不同试管中分别构造出边缘互补的海豚图形进行二次自组装,成功地组装出了连体海豚(如图 4b)所示),这是利用 DNA 折纸术进行高阶自组装的一次大胆尝试。

在二维折纸术蓬勃发展的同时,研究人员大胆



a) DNA折纸术构建的纳米海豚

b) DNA折纸术构造的连体海豚

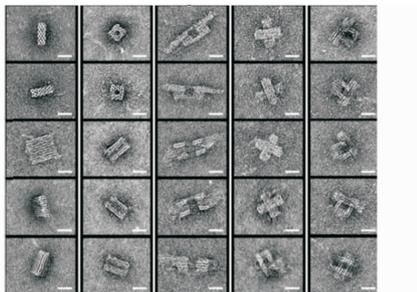
图4 基于DNA折纸术的海豚图形

地将 DNA 折纸术拓展至三维空间结构. 2007 年, S. M. Douglas 等^[16] 率先应用 DNA 折纸术制成了六螺旋 DNA 纳米管, 实现了 DNA 折纸术由二维图形到三维结构的突破. 自此, 三维 DNA 折纸术进入了快速发展阶段. 2009 年, S. M. Douglas 等^[17] 在 DNA 纳米管的基础上提出蜂窝褶皱模型, 依此构建了块状巨石、方向螺帽、桥式结构、细瓶颈、插槽交叉、堆积交叉等多个单体和组合结构(如图 5a)所示), 并在最新的研究中^[18], 通过在每个单元内增删碱基, 实现了图形整体扭曲或弯折角度的精确控制, 精确度可达 3°. 2009 年, Y. Ke 等^[19] 基于 DNA 折纸术, 利用先折面再合围的方法, 设计并构建了一个 DNA 四面体笼, 通过透射电镜(TEM)成像观察到边长约 54 nm 的空心三维结构, 该 DNA 四面体笼被寄希望用于装载“货物”, 实现纳米粒子向特定目标的传送(如图 5b)所示). 同年, 丹麦的 E. S. Andersen 等^[20] 用同样的方法构造了一个可寻址的 DNA 盒子, 并通过链置换级联反应实现了 DNA 盒盖的开合控制(如图 5c)所示). 2011 年, D. Yan 等^[21] 通过调控自组装结构的表面曲率, 创建了“纳米球体”和精美“花瓶”, TEM 下的图形与设计完全相符(如图 5d)所示). 这一成果在 *Science* 以封面文章的形式发表, 将三维 DNA 折纸术推到了一个新的高度. 研究人员并不满足于用有限长度的折纸链来构建 DNA 纳米图形和结构. 2011 年, Z. Zhao 等^[22] 通过分级自组装的方法成功实现了多个折纸结构的连接, 形成了更大规模的聚合物. 所构造出的二维、三维结构经过

再次自组装, 进一步扩展了 DNA 折纸术构造复杂结构的能力和规模.

2012 年, X. C. Zhang 等^[23] 基于前期 DNA 算法自组装的研究基础, 提出了基于 DNA 折纸术的碳纳米管分子逻辑电路设计. 课题组通过对 DNA 折纸板相应位置的订书钉链进行修饰, 在订书钉链的 3' 端设计一定长度的 DNA hooks, 使其能与修饰有特定 DNA 序列的单臂碳纳米管(SWCNT)发生特异性结合, 从而自组装实现 SWCNT 在折纸板上的精确定位, 然后在 SWCNTs 的两端用阴极射线光刻技术加上电极、连接线及电阻等, 最终相连成相应的电路. 课题组设计使用 Sc 作为电极连接 SWCNT 的两端来构成碳纳米管场效应晶体管(CNTFET), 实现与门和或门 2 种分子逻辑电路. 通过对 2 个串联 CNTFETs 在不同状态下导通与截止的控制, 实现了与门电路的逻辑功能; 同样, 通过对 2 个并联 CNTFETs 导通与截止的控制, 实现了或门电路的逻辑功能.

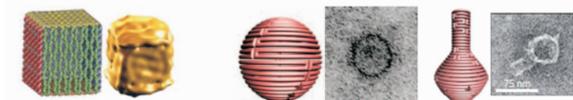
2012 年, 在进一步探讨和分析其在构建复杂纳米级结构(二维图形和三维结构)的自组装方法和原理的基础上, 笔者所在课题组提出了基于 DNA 折纸术的郑州轻工业学院校徽图形的设计及生物分子实验研究方案. 依据校徽图形结构特点, 课题组通过建立图形几何模型(见图 6), 寻找合适的折纸路径(见图 7), 配置适当的订书钉链等过程, 最终设计出了基于 DNA 折纸术的校徽图形 DNA 结构模型. 在实验方面, 该设计使用由上海生工合成的订书钉链与脚手架链 M13mp18 以 100 : 1 的比例混合(25 μM Mg^{2+}), 在适当的条件下退火自组装, 然后将一滴 5 μL 自组装好的样本滴加于新解离的云母片上, 并同时滴加 30 μL 的 1 \times TAE/ Mg^{2+} 缓冲液, 放入 AFM 样品台进行观察. 但是, AFM 下的成像并没有显示出完整的纳米级校徽图形, 而只有一些零散的、自组装不完整的结构. 通过分析, 课题组认为,



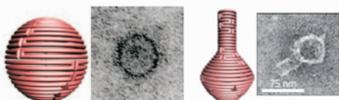
a) DNA折纸术构建的三维结构单体



b) DNA四面体笼



c) DNA六面体盒



d) 曲率可调的“球体”和“花瓶”

图 5 DNA 折纸术构造的复杂结构图

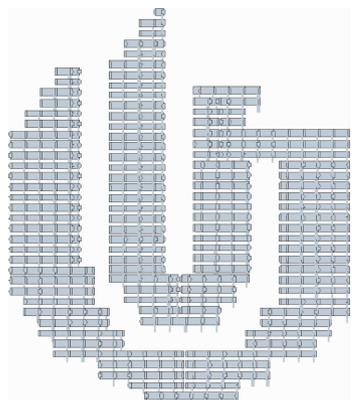


图 6 校徽结构几何模型图

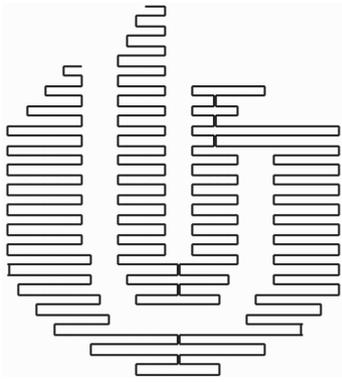


图 7 校徽图形折纸路径图

这可能是由以下原因造成的: 1)校徽图形是一个含有镂空结构的复杂二维图形,综合国内外相关文献发现,基于 DNA 折纸术,在构建带有镂空结构的纳米图形时,实验所产生的结构具有不稳定性^[5],镂空结构易在外力的影响下发生断裂,进而造成自组装实验失败,例如 P. W. Routhemund 构建的笑脸图形中,就存在自组装失败的笑脸。2)DNA 折纸术的相关研究表明^[5],利用其构建窄长结构或瘦腰结构图形时失败的概率较大。理论上,DNA 折纸术允许构建的最窄结构的宽度为 1.5 个 turns,约 5.4 nm,但还没有人尝试过构造如此窄的结构。目前研究人员利用 DNA 折纸术构造出的最窄的结构包含 4.5 个 turns,约 16 nm。即便这样距离的结构,仍然是整个图形形成过程中的一个脆弱点。校徽结构包括 4 条瘦长的臂状结构,在利用 DNA 折纸术自组装成纳米级图形的过程中形成 4 条窄长的纳米结构,这是 DNA 折纸术构建纳米结构的一个弱点,这也可能是导致 AFM 下观察不到结构完好的自组装图形的另一个重要原因。

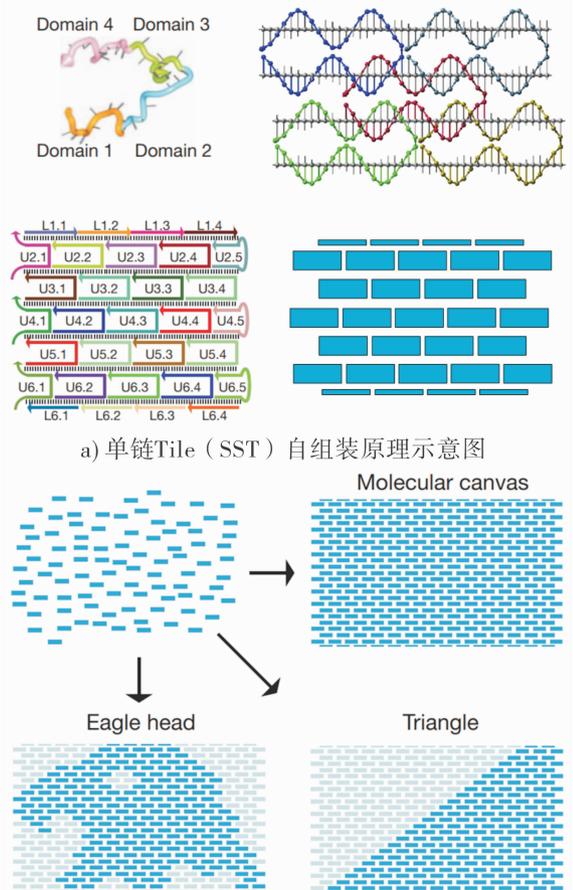
1.3 SST 自组装方法

2012 年,B. Wei 等^[7]融合 DNA 折纸术和 Tile 自组装思想,开创性地提出了 SST 自组装方法,它采用一系列短的 DNA 单链,在自组装过程中,将每条短的 DNA 单链分别与邻近的 4 条 DNA 单链通过碱基互补配对相结合,依次扩展下去,最终铺彻成一个二维平面。

SST 自组装以短的单链 DNA 为自组装单元,每条 DNA 单链含有 42 个碱基,其分为 2 段,每段包含 21 个碱基,21 碱基长度的 DNA 单链又分为 2 个区域,每个区域包含 10 个或 11 个碱基(大约 1 个双螺旋长度)。在自组装过程中,每条 DNA 单链发生反向弯折,同时与相邻的 4 个 DNA 单链通过相对应区域碱基互补配对相结合,最终形成 3 nm 宽、7 nm

长的空间双螺旋结构。每条 DNA 单链分别通过上下 2 组碱基各形成 2 个双螺旋结构,恰好保证了所连接结构在同一个平面上。将多个 DNA Tile 依次自组装下去,形成一个“砖墙模型”,最终铺成一个平面图形,如图 8a)所示。B. Wei 等^[7]最初的设计是利用单链 Tile 自组装构造一个矩形,他们把构造的矩形看作是一块分子画布,分子画布由 300 多条 DNA 单链自组装而成,每条 DNA 链对应分子画布的 1 个像素点。对于其他图形结构的自组装,首先将目标图形覆盖在矩形分子画布上,其次选取被目标图形覆盖的像素点对应的 DNA 链,放在一起自组装,而多余的 DNA 链则被丢弃,最终选取的 DNA 链自组装成所期望的结构,如图 8b)所示。

B. Wei 等^[7]基于 SST 自组装策略,采用数百条短的单链 DNA Tile,通过变换选取不同的 DNA 链子集,成功构造出了 100 多个不同的二维平面结构,包括 26 个大写字母,10 个阿拉伯数字,6 个汉字及其他符号等,AFM 下成像约为 90 nm,如图 9 所示。这是目前结构 DNA 纳米技术中一次性构造图形最多的范例,充分证明了合成的单链 DNA Tile 自组装模



b) 分子画布及其他图形自组装模型

图 8 基于 SST 构造的复杂图形



图9 基于 SST 的纳米图形自组装

块化和框架结构构建纳米结构的通用性。

SST 自组装作为一种新兴的结构 DNA 纳米技术,以其强大的模块化自组装方式和灵活的结构构造方式,向人们展示了其超强的自组装构建纳米级结构的能力,也将 DNA 自组装推向了更广阔的空间,极大地推动了结构 DNA 纳米技术的发展。

笔者所在课题组依据 SST 自组装方法设计了一个矩形图形(长 70 nm,宽 30 nm),利用设计好的人工合成的 DNA 单链进行自组装,并通过 AFM 观察到了自组装成的矩形图形(如图 10 所示),证实了所设计的 DNA 单链 Tile 自组装构造二维结构的可行性和实验的可操作性。在首次 SST 实验成功之后,尝试利用 SST 自组装方法在构造纳米级结构方面的灵活性,设计构造具有镂空结构的校徽图形。设计原理如图 11 所示。根据校徽图形的结构特点,图形由 2 个 U 型结构内部嵌套而成。实验首先从基于 SST 自组装的内 U 结构的构建开始,一是为了验证利用 SST 方式构建瘦长结构图形时的稳定性,二是为了探索 SST 在构建非对称图形时的自组装成像效果。内 U 结构 AFM 成像效果如图 12 所示。基于前期实验所取得的成果,目前构建整个纳米级校徽图形的实验正在进行中,继 DNA 折纸术之后,SST 自组装为复杂纳米级图形的创建提供了一种新的方法和思路,同时与 DNA 折纸术形成互补,从而为更大规模、更复杂结构的创建提供支持。

2 结构 DNA 纳米技术的应用

DNA 折纸术和 SST 自组装方法是结构 DNA 纳米技术的最新研究成果,应用前景广阔。它们为指导纳米材料自组装及纳米分子的精确运送提供了

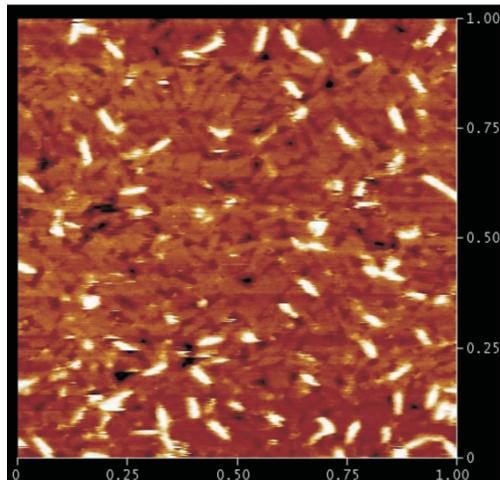
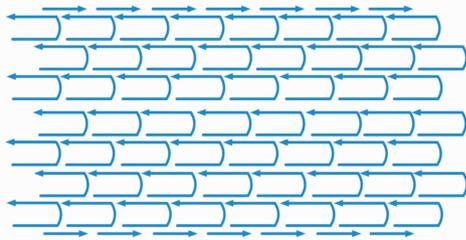


图 10 基于 SST 构造的矩形图形的 AFM 成像图

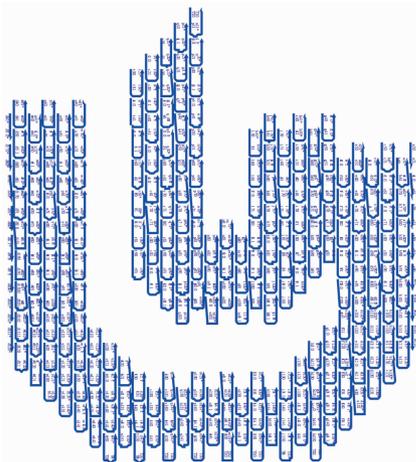


图 11 基于 SST 设计的校徽图案

良好的基板和载体,在构建可控纳米元件和可寻址纳米尺度的生物芯片上也具有潜在的应用价值。目前,结构 DNA 纳米技术主要应用在以下几方面:

1) DNA 自组装引导无机纳米粒子精确装配。研究人员以自组装 DNA 结构为基底,以含金一硫键的单链 DNA 修饰纳米粒子表面为技术手段,实现了 DNA 分子与无机纳米粒子的结合,包括纳米金、纳米银、量子点等,并进一步利用 DNA 自组装结构的可寻址性实现了无机纳米粒子的可控聚集,为纳米粒子的组装以及基于纳米粒子的传感器设计提供了新方法。2005 年,Z. X. Deng 等^[24]采用 DNA 滚环

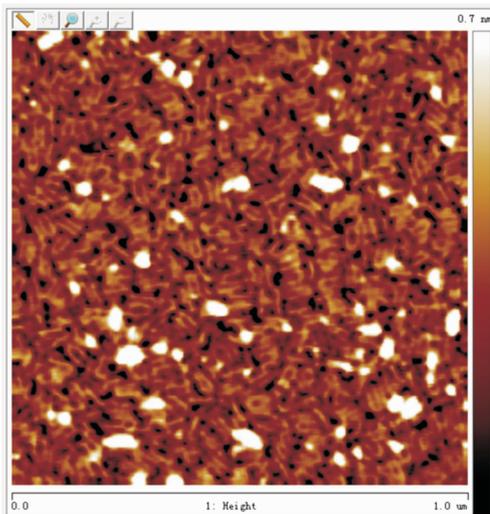


图12 内U型结构AFM成像图

聚合技术制成的DNA基板,加入修饰有单链互补序列DNA的纳米金粒子,实现了基于高度特异性的DNA杂交反应组装的微米级纳米金粒子的线性阵列,该阵列结构可进一步通过分子梳技术实现其在硅表面的取向排列.这项工作实现了纳米材料的跨尺度组装,大大增强了纳米尺度材料在光学显微尺度的操控性,为微电子学器件的构筑提供了可能.

2) DNA自组装制备纳米生物芯片.在自组装DNA结构的基础上,通过特异性地连接一些单链探针,可实行生物检测.Y. Ke等^[25]于2008年率先研制出了第一个基于DNA折纸术的芯片,采用对称的DNA方块作为基底,在完全均相的溶液中实现了直接对无修饰目标RNA的检测.上海交通大学Bio-X研究院和中国科学院上海应用物理研究所研究人员充分利用“中国地图”具有的不对称性和可寻址性的特点,开发、研制了无需编码索引而空间可寻址的液相DNA纳米芯片,并通过AFM技术实现了纳米芯片信号输出^[26].

3) DNA自组装与微加工技术相结合.结构DNA纳米技术飞速发展,DNA自组装构建纳米结构的功能也愈加强大,然而在制造功能器件方面,微加工技术依然是现阶段可靠而实用的技术.但微加工的极限目前只能达到22 nm.因而,寻求新的技术和方法与微加工相结合、不断提高加工工艺、创造尺寸更小的纳米功能器件,是人类共同追求的目标.利用DNA自组装技术构建各种复杂二维和三维结构,将纳米颗粒^[27]、碳纳米管^[28]、纳米线等自组装成复杂的功能纳米器件,并结合微加工技术,实现随机分布的纳米结构在微加工模板上的二次组

装,将产生极具应用潜力的功能器件,为DNA纳米技术走向产业应用找到突破口.

3 结论

结构DNA纳米技术能为超级结构体提供纳米水平上的几何形状、周期性、拓扑结构等方面的精确控制,为分子实体间的组合提供纳米级的分子接口,为人们实现纳米分子的操控提供有效的工具.但现阶段结构DNA纳米技术仍存在着诸多问题和挑战.如DNA自组装的机制到底是什么?是什么原因导致了DNA自组装过程中的错配,如何有效避免?如何有效地预测给定的DNA自组装结构?怎样有效地控制自组装产物?如何利用DNA自组装构建DNA功能纳米器件实现自然界中的生物马达或分子机器人?这些都是该研究领域目前存在的一些开放问题.现阶段的DNA自组装结构体主要被用作精确可编程、可寻址的基板或载体,以实现纳米操控.相信随着该领域研究的不断深入和拓展,结构DNA纳米技术会有更深入的发展,其在纳米电子电路及器件、纳米光电子学、高灵敏度高特异性生物传感器、分子机器人、材料学和纳米医学等众多科学领域的应用也会越来越广泛.

参考文献:

- [1] 付衍明,张钊,李璨,等. DNA折纸术研究进展[J]. 应用化学,2010,27(2):125.
- [2] 杨雪燕,程晓红. DNA自组装纳米技术研究进展[J]. 云南化工,2013,40(2):16.
- [3] Qian L, Wang Y, Zhang Z, et al. Analogic China map constructed by DNA[J]. Chinese Science Bulletin, 2006, 51(24):2973.
- [4] 蔡苗,王强斌. 结构DNA纳米技术[J]. 化学进展, 2010,22(5):975.
- [5] Rothmund P W. Folding DNA to create nanoscale shapes and patterns[J]. Nature, 2006,440(7082):297.
- [6] Zhao Z, Yan H, Liu Y. A route to scale up DNA origami using DNA tiles as folding staples[J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2010,49(8):1414.
- [7] Wei B, Dai M J, Yin P. Complex shapes self-assembled from single-stranded DNA tiles [J]. Nature, 2012, 485(7400):623.
- [8] Seeman N C. Nucleic acid junctions and lattices[J]. J Theor Biol, 1982,99(2):237.
- [9] Winfree E, Liu F, Wenzler L A, et al. Design and self-assembly of two-dimensional DNA crystals [J]. Nature, 1998,394(6693):539.

- [10] LaBean T H. Another dimension for DNA art[J]. *Nature*, 2009, 459(7245):331.
- [11] LaBean T H, Yan H, Kopatsch J, et al. Construction, analysis, ligation and self-assembly of DNA triple crossover complexes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2000, 122(9):1848.
- [12] Yan H, Park S H, Finkelstein G, et al. DNA-templated self-assembly of protein arrays and highly conductive nanowires[J]. *Science*, 2003, 301(5641):1882.
- [13] Lund K, Liu Y, Lindsay S, et al. Self-assembling a molecular pegboard[J]. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(50):17606.
- [14] Park S H, Pistol C, Ahn S J, et al. Finite-size, fully addressable DNA tile lattices formed by hierarchical assembly procedures[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2006, 45(5):735.
- [15] Andersen E S, Dong M, Nielsen M M, et al. DNA origami design of dolphin-shaped structures with flexible tails[J]. *ACS Nano*, 2008, 2(6):1213.
- [16] Douglas S M, Chou J J, Shih W M. DNA-nanotube-induced alignment of membrane proteins for NMR structure determination[J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2007, 104(16):6644.
- [17] Douglas S M, Dietz H, Liedl T, et al. Self-assembly of DNA into nanoscale three-dimensional shapes[J]. *Nature*, 2009, 459(7245):414.
- [18] Dietz H, Douglas S M, Shih W M. Folding DNA into twisted and curved nanoscale shapes[J]. *Science*, 2009, 325(5941):725.
- [19] Ke Y, Sharma J, Liu M, et al. Scaffolded DNA origami of a DNA tetrahedron molecular container[J]. *Nano Lett*, 2009, 9(6):2445.
- [20] Andersen E S, Dong M, Nielsen M M, et al. Self-assembly of a nanoscale DNA box with a controllable lid[J]. *Nature*, 2009, 459(7243):73.
- [21] Han D, Pal S, Nangreave J, et al. DNA origami with complex curvatures in three-dimensional space[J]. *Science*, 2011, 332(6027):342.
- [22] Zhao Z, Liu Y, Yan H. Organizing DNA origami tiles into larger structures using preformed scaffold frames[J]. *Nano Lett*, 2011, 11(7):2997.
- [23] Zhang X C, Luo D J, Niu Y, et al. Fabrication of logic circuits based on DNA origami[J]. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 2012, 9(10):1680.
- [24] Deng Z X, Tian Y, Lee S H, et al. DNA-encoded self-assembly of gold nanoparticle into one-dimensional array[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44:3582.
- [25] Ke Y, Lindsay S, Chang S, et al. Self-assembled water-soluble nucleic acid probe tiles for label-free RNA hybridization assays[J]. *Science*, 2008, 319(5860):180.
- [26] Zhang Z, Wang Y, Fan C, et al. Asymmetric DNA origami for spatially addressable and index-free solution-phase DNA chips[J]. *Adv Mater*, 2010, 22(24):2672.
- [27] Pal S, Deng Z T, Wang H N, et al. DNA directed self-assembly of anisotropic plasmonic nanostructures[J]. *J Am Chem Soc*, 2011, 133(44):17606.
- [28] Zhao Z, Liu Y, Yan H. DNA origami templated self-assembly of discrete length single wall carbon nanotubes[J]. *Org Biomol Chem*, 2013, 11(4):596.

DNA 链置换技术的研究现状与展望

姚莉娜, 田桂花, 叶盟盟, 赵涛涛, 崔光照, 王延峰

(郑州轻工业学院 电气信息工程学院, 河南 郑州 450002)

摘要:综述了利用 DNA 分子元件构造人工逻辑生化电路的新技术——DNA 链置换技术在构造逻辑门运算模型、生化逻辑电路与神经网络、DNA 纳米机器人、DNA 反应网络等领域的研究进展,并通过
对半加器/全加器逻辑运算模型和编码器逻辑运算模型的设计及仿真,对 DNA 链置换技术的相关应用进行了实验验证.在此基础上提出:构建运动及功能型 DNA 纳米机器,整合 DNA 逻辑门、自底向上地构建 DNA 计算机体系结构,将是 DNA 链置换技术应用的发展方向.

关键词:DNA 链置换;逻辑门运算模型;生化逻辑电路;DNA 纳米机器人;DNA 反应网络

中图分类号:TM711 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2014.01.003

Current situation and prospect of DNA strand displacement technology

YAO Li-na, TIAN Gui-hua, YE Meng-meng, ZHAO Tao-tao, CUI Guang-zhao, WANG Yan-feng

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

Abstract: DNA strand displacement as a new kind of technology has been used in the construction of artificial biochemical logic circuit depending on the DNA molecular component. The research progress of DNA strand displacement technology in many fields was reviewed, including logic gate operation model, biochemical logic circuit and neural network, DNA nanorobotics, DNA reaction network and so on. The related applications of DNA strand displacement technology obtained experimental verification through the design and the simulation of half adder/full adder and encoder logic operation models. Based on these, it was put forward that constructing dynamic and functional nanomachines, integrating DNA logic gates and building DNA computer system structure were to be the development direction of application of DNA strand displacement technology.

Key words: DNA strand displacement; logic gate operation model; biochemical logic circuit; DNA nanorobotics; DNA reaction network

收稿日期:2013-11-15

基金项目:国家自然科学基金项目(61070238, 61272022, U1304620);河南省基础与前沿技术研究计划项目(122300413211, 132300410183);河南省创新型科技人才队伍建设工程支持项目(124200510017);郑州市科技人才队伍建设计划(科技领军人才)项目(131PLJRC648),河南省教育厅科学技术研究重点项目(13A413371)

作者简介:姚莉娜(1979—),女,河南省息县人,郑州轻工业学院讲师,硕士,主要研究方向为电子电路信息技术.

通信作者:王延峰(1973—),男,河南省南阳市人,郑州轻工业学院教授,博士,主要研究方向为生物信息与智能优化计算.

0 引言

20世纪下半叶,传统计算机的蓬勃发展主要是基于硅基材料的微电子器件的不断更新换代。目前,在以硅基材料为基础、CMOS器件为主流的半导体集成电路技术中,主流产品的特征尺寸已缩小至 $0.1\ \mu\text{m}$ 级。据国际权威机构预测,到2016年,微电子器件的最小特征尺寸将缩小到 $10\ \text{nm}$ 级。然而,同任何事物一样,硅基CMOS的发展也有其产生、发展、成熟和衰亡的过程,不可能按照摩尔定律所揭示的规律长期发展下去。随着特征尺寸的缩小,最终将达到器件结构的诸多物理限制。与此相对应,受运算速度和存储容量的限制,传统计算机目前尚无法对难解问题进行有效求解。但同时,随着社会发展和科技进步,工程领域内也在不断地涌现出许多新的复杂或巨复杂系统,在对这些复杂系统的研究中,各种棘手的问题又随处可见,如大数分解问题、椭圆曲线上的离散对数问题等。这些问题不仅存在范围广泛,而且在计算机理论科学的研究中也具有十分重要的地位。

为了满足日益增长的大规模和超大规模计算需求,发展高性能计算和提高计算性能迫在眉睫。目前发展高性能计算有2条途径:一是基于现有的半导体集成电路技术,该途径可以通过提高并行处理能力来实现。事实上,随着超级计算机体系结构和算法研究的日臻成熟,利用超级计算机所提供的并行计算资源,通过资源或空间重叠的方式来求解困难类问题已经取得了重大进展,但利用并行处理技术来求解复杂问题的能力仍然不够。二是突破硅半导体器件框架,发展非传统的新技术,如超导计算、量子计算、生物计算与光计算等。提高计算性能可以从2方面着手,即自顶向下规划(top-down planning)和自底向上设计(bottom-up design),前者致力于硬件方面的研制,而后者则致力于计算模型和算法设计,从根本上突破传统计算机与电子技术的局限。量子计算和DNA计算都为求解复杂问题开辟了崭新的思路。

DNA自组装计算是以DNA分子作为材料,以现代分子生物技术为工具,用来求解复杂计算问题和构建可计算装置的一种新的计算模式。近年来,随着DNA自组装计算的发展,越来越多的分子生物技术被应用其中。DNA链置换技术是近年来生物计算领域出现的一种新方法,因其操作简单而成为

DNA自组装计算中的常用方法。

DNA链置换是一种动态DNA纳米技术,是在DNA自组装技术的基础上发展出来的。它利用DNA分子单链间的粘贴,通过与引发链反应,释放出DNA单链产物。这项技术具有自引发性、灵敏性和准确性等特点。近几年,链置换技术发展迅速,链置换级联反应实现了相邻逻辑模块间的动态连接,使研究人员在构建纳米级大规模复杂逻辑电路方面具有了可能性,在此基础上,借助生物分子器件的信息存储大容量、高速并行计算、可编程仿真等优点,现已成为研究者关注的重点方向,并在分子计算、纳米机器以及疾病的诊断和治疗等领域都得到深入的研究。本文将在分析链置换反应机理的基础上,综述DNA链置换技术在构建逻辑门运算模型、生化逻辑电路与神经网络、DNA纳米机器人、DNA反映网络等领域的研究进展,并对该领域现阶段存在的问题及努力方向进行探讨。

1 DNA链置换反应机理

DNA作为生物遗传信息的载体,由4种碱基即腺嘌呤(A)、胸腺嘧啶(T)、鸟嘌呤(G)、胞嘧啶(C)组成,通过碱基互补配对原则(A与T配对,G与C配对)形成双螺旋结构。DNA链置换是指1条单链DNA置换出部分复合物中原绑定链的反应过程。当互补链的长度变化时,形成双螺旋结构的结合力也有所差异。链置换反应即巧妙利用这一特点,使得DNA分子在杂交系统中逐渐过渡到熵不断增加、自由能趋于稳定的状态,从而实现长互补链置换出短互补链的过程。链置换反应的关键技术在于小支点的巧妙设计,小支点区域通常由4—6个碱基序列组成^[1-3],其反应速率可通过调节碱基的个数而得到控制,并随着碱基个数的增加呈指数比例增长。在DNA链置换反应过程中,采用DNA单链形式作为输入和输出信号,并为相邻2个生化逻辑门间的级联做前期准备。

DNA链置换反应经历了3个阶段,如图1所示:第1阶段是反应初始化过程^[4],该过程始于小支点区域 3^* ,区域 3^* 与区域3通过一定的结合力形成互补双链;第2阶段是分支迁移过程,初始化完成后,输入单链的识别区域2会逐渐替代原绑定链的区域2,即实现了分支迁移;第3阶段是输出信号产生过程,当区域2被完全替代后,原绑定链就会从部分双链复合物上脱落下来,形成输出,如红色链1-2。

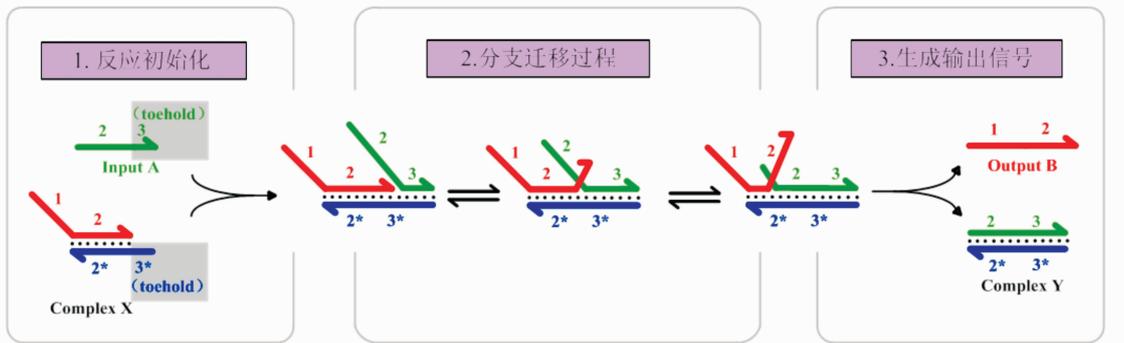


图1 链置换反应过程

2 DNA链置换技术的应用

由于DNA链置换方法突破了以往结构DNA纳米技术的静态思维限制,可以实现2个生化反应的级联以及纳米尺度的运动或能量转换,所以已广泛应用于逻辑门运算模型、生化逻辑电路与神经网络、DNA纳米机器人、DNA反映网络等领域。

2.1 逻辑门运算模型

生物分子器件凭借着信息存储容量大、可高速并行计算、具有可编程性等优点,得到了广泛应用。随着纳米技术的不断进步,从最先构建的DNA Tile到现在的链置换技术,由此实现的逻辑门种类繁多、方法各异。2000年,C. Mao等^[5]应用三交叉DNA Tile构建了异或(XOR)逻辑门,开创了纳米逻辑电路研究的先河。随后,Y. F. Wang等^[6-7]利用改进的三交叉DNA Tile构建了一系列逻辑门模型,并进一步实现了半/全加器、半/全减器的逻辑运算。

2001年,Y. Benenson等^[8]提出了基于酶催化而执行算术计算的DNA分子自动机,这为应用生物分子来解决逻辑计算问题开辟了新道路。2002年,M. N. Stojanovic等^[9]研制出基于脱氧核酶的逻辑门,但其受限于环境因素的影响,不适用于体内。此后,研究者在此基础上做出了一系列的改进工作,如通过增加茎-环结构来提高其性能。2005年,R. Penchovsky等^[10]首次利用aptamer调节RNA酶的活性方法,构建出一系列逻辑门,为这一领域的发展做出了开创性的探索。2006年,G. Seelig等^[11]提出以DNA寡核苷酸作为输入输出信号构建布尔逻辑门(AND, OR, NOT)的设想,并对此进行了实验验证,为逻辑电路的搭建提供了更大的可能性。与电子电路中设置阈值的方法相似,在生化电路中同样设有阈值,用来抑制微弱信号的泄漏,使最终结果达

到理想的“关”状态;通过外加燃料信号,使衰减信号放大/恢复,从而使最终结果达到理想的“开”状态。因此,生化电路具有同电子电路等效的逻辑表达效果。

2012年,C. Zhang等^[12]基于链置换机理首次构建了逻辑“与”和“或”的分子计算模型。此设计将DNA自组装与链置换技术相结合,采用DNA单链作为输入信号,经过特异性识别及链置换反应,使自组装初始结构发生了变化,最终释放出特定的分子信号作为逻辑门的输出。此计算模型具备以下优点:1)可依据DNA自组装结构电泳迁移率的不同输出计算结果;2)计算系统可在室温下自动触发;3)可混合输入信号,进行并行置换。2013年,W. Li等^[13]提出了以链置换技术为反应原理的三输入逻辑门的构建方法,这为多输入逻辑电路的构建提供了新思路。

笔者所在课题组在逻辑门运算模型方面也做了相关研究与探讨。2012年,在深入研究链置换原理的基础上,利用链置换技术设计了半加器/全加器运算模型。由链置换级联反应实现的半加器/全加器,与先前由改进的三交叉分子所构建的半加器/全加器^[7-8]相比,其逻辑门的设计更加标准化、模块化,在处理不同的逻辑问题时,具有更加广泛的通用性。其逻辑算法包括“与”、“或”和“非”3种基本的逻辑操作,半加器电路图如图2所示。

其逻辑运算实现方法为:“和位”值通过2位加数的XOR运算获得,“进位”值通过2位加数的AND运算获得,由此便得到一位半加器的数字逻辑电路模型。向生化反应电路转换的过程中,为了避免假输出的错误影响,引入了双逻辑的概念,即将一个数的真假值都表示出来的方法。依照等效转换关系,可将半加器的数字逻辑电路转换为双逻辑电

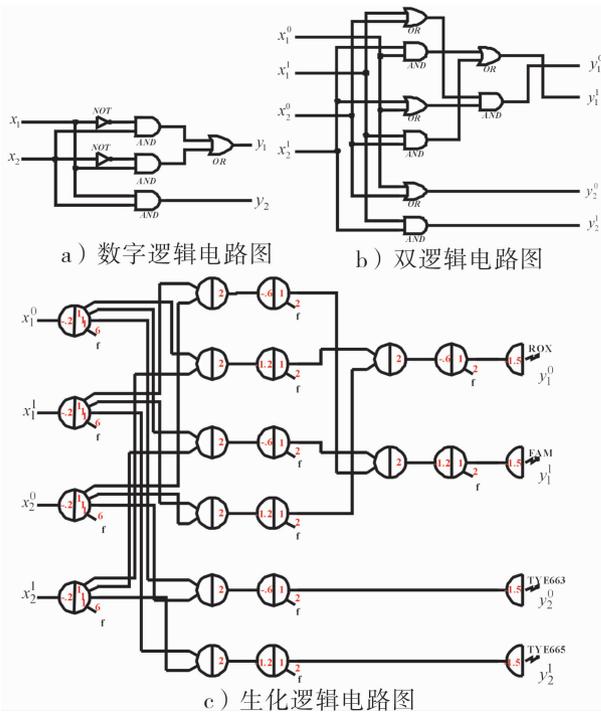


图 2 半加器的电路图

路. 对于双逻辑电路, 可等效转换为用一定浓度的 DNA 链来表达特定逻辑状态值的生化逻辑电路, 通过输入输出链和门极复合物的设计, 以及适宜浓度的设定, 实现特定功能的生化逻辑反应. 随后, 在 DSD 软件中对生化电路进行编程, 完成对输入输出链、门极复合物、阈值浓度、链置换反应速率的设定, 以及前后反应关系的设计, 从而实现半加器逻辑运算的仿真.

依照相同原理, 笔者所在课题组进一步设计一

位二进制数的全加器, 对其生化逻辑电路同样实施了 DSD 仿真测试, 获得了正确的仿真实验结果.

2013 年, 基于 DNA 链置换技术, 本课题组又相继构建了编码器模型. 将二进制码按照一定规律编排, 使每组代码具有某一特定含义 (代表某个数或控制信号) 的方法称为编码. 具有编码功能的逻辑电路称为编码器. 4 线—2 线编码器逻辑表达式为

$$Y_1 = \bar{I}_0 \bar{I}_1 I_2 \bar{I}_3 + \bar{I}_0 \bar{I}_1 \bar{I}_2 I_3$$

$$Y_0 = \bar{I}_0 I_1 \bar{I}_2 \bar{I}_3 + \bar{I}_0 \bar{I}_1 I_2 I_3$$

根据逻辑表达式可画出编码器的逻辑图, 如图 3 所示. 最基本的逻辑门电路包括“与”门、“或”门和“非”门. 这些门电路在一定逻辑条件下打开或关闭. 打开时, 允许某些信号通过; 关闭时, 禁止某些信号通过. 表 1 为课题组所设计的“与”、“或”、“非”3 种分子逻辑门模型.

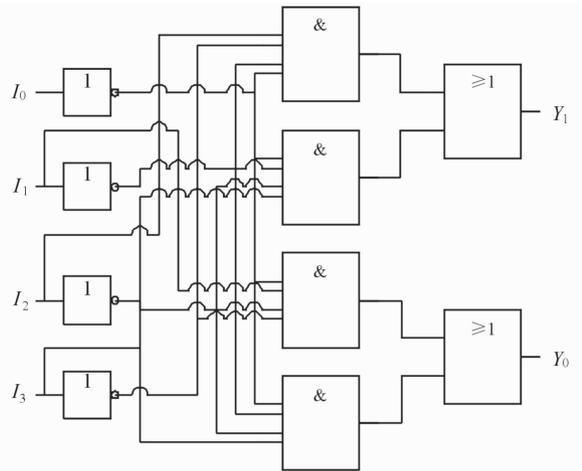


图 3 4 线—2 线编码器的逻辑电路图

表 1 “与”、“或”、“非”3 种分子逻辑门模型

	Initial state	Last state
“与”门	Input1: $\xrightarrow{t} a$ Input2: $\xrightarrow{t} b$ Gate: $\xleftarrow{t^*} a^* \xrightarrow{t^*} b^*$	Waste1: $\xrightarrow{a} t$ Waste2: $\xrightarrow{t^*} a^* \xrightarrow{t^*} b^*$ Output: $\xrightarrow{b} c$
“或”门	Input1: $\xrightarrow{d} t \xrightarrow{f}$ Gate: $\xleftarrow{t^*} f^*$	Waste: $\xrightarrow{d} t \xrightarrow{f^*}$ Output: \xrightarrow{f}
“非”门	Input: $\xrightarrow{t} g$ Gate: $\xleftarrow{t^*} g^*$	Waste: $\xrightarrow{t} g^*$ Output: $\xrightarrow{g} h$

由表1可知,当输入信号 $t-a$ 和 $t-b$ 同时存在时,才有输出 $b-c$ 生成,实现了逻辑“与”门的功能;当输入 $d-t-f$ 或 $e-t-f$ 信号时,都会产生输出信号 f ,实现了逻辑“或”门的功能;当输入 $t-g$ 信号时,有 $g-h$ 信号输出,实现了逻辑“非”门的功能.编码器逻辑电路就是基于这3种分子逻辑门搭建起来的.在链置换仿真软件Visual DSD中对该编码器进行仿真调试,结果表明:1)当且仅当输入 I_0 为1时,输出结果 Y_1Y_0 为00;2)当且仅当输入 I_1 为1时,输出结果 Y_1Y_0 为01;3)当且仅当输入 I_2 为1时,输出结果 Y_1Y_0 为10;4)当且仅当输入 I_3 为1时,输出结果 Y_1Y_0 为11.这与逻辑表达式的结果一致,仿真结果进一步证明了编码器设计的正确性.

2.2 生化逻辑电路与神经网络

2011年,L. L. Qian等^[14]提出了基于DNA链置换方法构建DNA分子逻辑门的通用模型,为构造纳米级生化逻辑电路奠定了坚实的理论基础.同年,L. L. Qian等^[15-16]接连在*Science*和*Nature*上发表了应用此逻辑门模块构造的世界上最复杂的生化逻辑电路和具有人工智能的神经网络的重大研究成果,所设计的生化逻辑电路共采用了74个DNA分子,可计算出任意一个不超过15的整数(即任意4位二进制数)的平方根,其计算答案可通过检测输出分子的浓度来读取;所设计的神经网络共包含了112种DNA链,通过构建4个相互联系的人工神经元,完成1个简单的“猜心术”游戏实证.该研究表明用DNA分子构造的神经网络具备根据不完整的信息推测其可能表达事物的能力,这也是人类大脑所具备的独特能力之一,这为DNA自组装技术在通往人工智能应用的道路上迈出了重要的一步.

2.3 DNA纳米机器人

分子机器是在DNA自组装的基础上发展起来的一个新兴学科,它指引着科学家向动态DNA机械装置方向进行探索.

2000年,B. Yurke等^[17]就成功地设计出能在“开”、“关”2种状态间循环变换的纳米镊子.纳米镊子由充当镊子“手臂”的单链、充当镊子“铰链区”的单链及充当镊子身体的部分双链组成.镊子的“开”、“关”状态可由2条控制链来实现:当加入第1条控制链时,由“开”状态转换为“关”状态;当加入第2条控制链时,由“关”状态转换为“开”状态.通过依次分别加入这2条控制链,此转换过程循环进行.

2002年,H. Yan等^[18]采用Yurke等给出的中

介小支链循环技术,构造了PX和 JX_2 旋转装置,能自由转换于2种状态间.2008年,B. Chakraborty等^[19]以相同的原理设计出了可转换于PX, JX_2 和BX这3种状态间的DNA机械系统.

2004年,J. S. Shin等^[20]设计出了可沿一维轨迹行走的DNA Walker,该DNA Walker的身体由2条单链形成的部分双链组成,双链结构外伸出的2条单链相当于DNA Walker的“腿”.在其下方,线性双链结构作为DNA Walker的行走轨道,向外延伸出的4个分支结构作为DNA Walker的“立足点”.对于含有DNA Walker的溶液,当加入4个捆绑链时,DNA Walker便依附于轨道上;当加入4个解离链时,DNA Walker便释放为自由游离状态.循环往复地加入捆绑链、解离链,便可实现DNA Walker的步进运动.

2010年,K. Lund等^[21]设计出能定向行走于二维平面结构的分子蜘蛛,该设计采用链霉亲和素作分子蜘蛛的身体,DNAzyme作分子蜘蛛的三足,其三足用于在设定轨道上爬行.轨迹区域上设有起始点、控制点、结束点、转弯点、直角转弯点和参考点.研究者利用超分辨率荧光视频显微镜的粒子追踪技术,实时观测了分子蜘蛛在设定轨道上的前进、转弯及终止于结束点的全部运动过程.此类DNA机器人在未来医药领域靶目标的定向治疗方面具有广阔的应用前景.

2010年,H. Z. Gu等^[22]研究开发了纳米级可编程运载货物装置.此装置以DNA折纸术构建的平面为基底,巧妙运用链置换反应机理,实现了装载货物、运输货物、站点间转移等过程.站点存在 JX_2 和PX这2种构象,可控制货物的装载状态.当旋转装置由 JX_2 构象转换为PX构象时,表示装载货物,反之亦然.装载货物完成后,分子机器便携带货物进行转移.每转移1步,其分子机器自身旋转 120° ,每2个相邻站点间的转移需要2步来完成.

2.4 DNA反应网络

DNA分子因具有微小化、大存储容量、高度并行性等优点正在被广泛应用于生物网络的信息处理中.2012年,C. C. Santini等^[23]设计出用于信息处理的DNA反应网络,如图4所示.该网络模型由网络功能器件(Hx, Hz, Gy, Aux),输入信号(Ix, Ky),输出信号(Z^*),中间产物(X^*, Gy, Y^*, Inh),附带产物($Waste, InhZ$)5部分构成.其中,输入信号作为反应网络的触发器,开启网络的积极反应通道;当网络中加入 Ky 信号时,功能器件 Gy 发挥作用,开启消

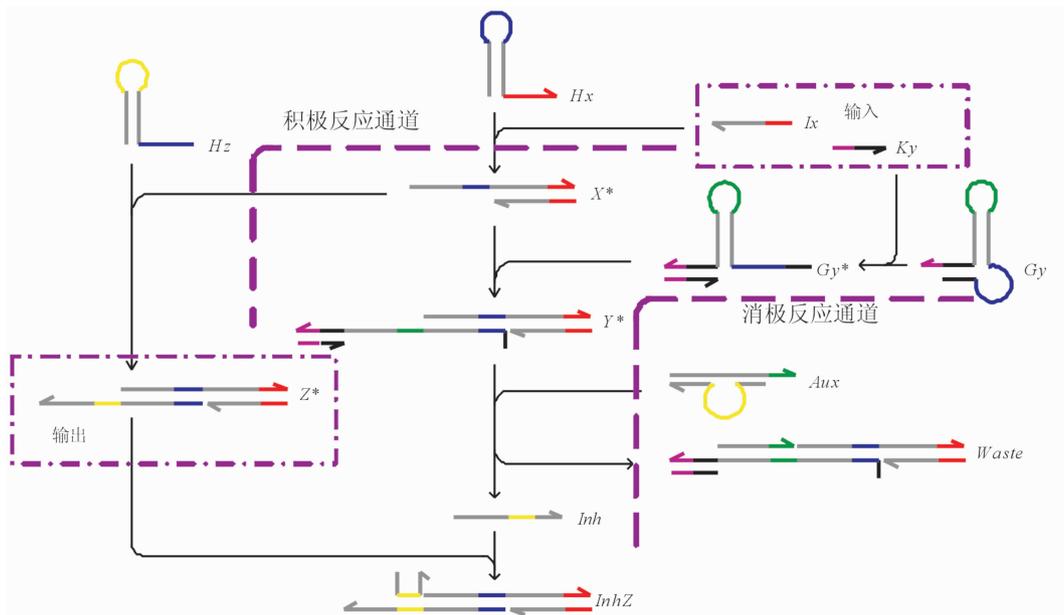


图4 DNA反应网络

极反应通道. 当仅有积极通道时, 输出 Z^* 的浓度会随 I_x 的反应不断增加. 当消极通道也打开后, Z^* 便与消极通道的中间产物 Inh 反应生成附带产物, 从而又使输出浓度降低. 由此构成了反应网络的前向反馈, 使输出信号的浓度控制在一定范围内. 该DNA反应网络可实现触发初始化、前向反馈、脉冲冲击等过程, 其实验结果也通过动力学化学仿真得到了验证.

3 总结与展望

DNA链置换技术因其具有反应进程的可编程性和DNA链动力学特征的可预测性等特点, 在创建一系列纳米功能装置方面显示出了巨大优势. 作为DNA纳米技术研究领域一个强有力的工具, 为人们实现对DNA生化反应进程的控制和DNA纳米功能体的操控提供了可行手段, 为人们实现动态DNA自组装纳米技术提供了坚实的理论基础, 在构建具有电子电路功能的分子逻辑电路和实现特定目标识别与运送能力的纳米机器方面具有巨大的应用潜能.

1) 构建运动及功能型DNA纳米机器. DNA作为一种纳米级的生物大分子, 以其精确的分子识别能力和序列的可编程性, 已经成为构造纳米装置的良好材料, 再结合DNA链置换技术, 利用分子杂交系统自由能趋向稳定的特性, 通过适当的序列设计和条件控制, 可实现人工操控DNA结构或构象变化的目的, 进而使构造预期的功能性纳米结构及实现

纳米体纳米尺度的可控运动成为可能.

2) 整合DNA逻辑门, 自底向上地构建DNA计算机体系结构. DNA分子因其在自组装过程中展现出来的高度并行能力和丰富的碱基编码方式, 以及所蕴藏的海量信息存储能力等性质, 为其解决复杂的困难类数学问题提供了基本条件, 这使得利用DNA分子自底向上地构建DNA计算机体系结构成为可能. 目前, 利用DNA链置换技术构建具有输入输出功能的逻辑门是该领域国内外研究的热点. 下一步的研究将集中在DNA链置换技术的功能和用途, 深入挖掘其在纳米分子领域自发操控的潜能, 逐步实施不同逻辑运算单元的物理整合, 实现不同逻辑门之间有规律的连接, 构建多级分子回路, 达到相同信号在每个元件中都可以作为输入输出信号的效果, 使不同逻辑运算单元可协同处理数据并输出最终结果.

参考文献:

- [1] Zhang D Y, Winfree E. Control of DNA strand displacement kinetics using toehold exchange[J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(47): 17303.
- [2] Zhang D Y. Towards domain-based sequence design for DNA strand displacement reactions[C]//DNA Computing and Molecular Programming, Berlin: Springer, 2011: 162.
- [3] Yurke B, Mills A P. Using DNA to power nanostructures[J]. Genetic Programming Evolvable Machines, 2003(4): 111.

- [4] Zhang D Y, Seelig G. Dynamic DNA nanotechnology using strand-displacement reactions[J]. *Nature Chemistry*, 2011, 3(2):103.
- [5] Mao C, LaBean T H, Reif J H, et al. Logical computation using algorithmic self-assembly of DNA triple-crossover molecules[J]. *Nature*, 2000, 407(6803):493.
- [6] Wang Y F, Sun J W, Zhang X C, et al. Half adder and half subtractor operations by DNA self-assembly[J]. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 2011, 8(7):1288.
- [7] Wang Y F, Sun J W, Zhang X C, et al. Full adder and full subtractor operations by DNA self-assembly[J]. *Advanced Science Letters*, 2011, 4(2):383.
- [8] Benenson Y, Paz-Elizur T, Adar R, et al. Programmable and autonomous computing machine made of biomolecules[J]. *Nature*, 2001, 414(6862):430.
- [9] Stojanovic M N, Mitchell T E, Stefanovic D. Deoxyribozyme-based logic gates[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124(14):3555.
- [10] Penchovsky R, Breaker R R. Computational design and experimental validation of oligonucleotide-sensing allosteric ribozymes[J]. *Nature Biotechnology*, 2005, 23(11):1424.
- [11] Seelig G, Soloveichik D, Zhang D Y, et al. Enzyme-free nucleic acid logic circuits[J]. *Science*, 2006, 314(5805):1585.
- [12] Zhang C, Ma L N, Dong Y F, et al. Molecular logic computing model based on DNA self-assembly strand branch migration[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2013, 58(1):32.
- [13] Li W, Yang Y, Yan H, et al. Three-input majority logic gate and multiple input logic circuit ased on DNA strand displacement[J]. *Nano Lett*, 2013, 13(6):2980.
- [14] Qian L L, Winfree E. A simple DNA gate motif for synthesizing large-scale circuits[J]. *J R Soc Interface*, 2011, 8(62):1281.
- [15] Qian L L, Winfree E. Scaling up digital circuit computation with DNA strand displacement cascades[J]. *Science*, 2011, 332(6034):1196.
- [16] Qian L L, Winfree E, Bruck J. Neural network computation with DNA strand displacement cascades[J]. *Nature*, 2011, 475(7356):368.
- [17] Yurke B, Turberfield A J, Mills A P, et al. A DNA-fuelled molecular machine made of DNA[J]. *Nature*, 2000, 406(6796):605.
- [18] Yan H, Zhang X P, Shen Z Y, et al. A robust DNA mechanical device controlled by hybridization topology[J]. *Nature*, 2002, 415(6867):62.
- [19] Chakraborty B, Sha R, Seeman N C. A DNA-based nanomechanical device with three robust states[J]. *Proc Natl Acad USA*, 2008, 105(45):17245.
- [20] Shin J S, Pierce N A. A synthetic DNA walker for molecular transport[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(35):10834.
- [21] Lund K, Manzo A J, Dabby N, et al. Molecular robots guided by prescriptive landscapes[J]. *Nature*, 2010, 465(7295):206.
- [22] Gu H Z, Chao J, Xiao S J, et al. A proximity-based programmable DNA nanoscale assembly line[J]. *Nature*, 2010, 465(7295):202.
- [23] Santini C C, Bath J, Turberfield A J, et al. A DNA network as an information processing system[J]. *Int J Mol Sci*, 2012, 13(4):5125.

自组装 DNA 计算仿真软件及其应用综述

王子成^{1,2}, 叶盟盟¹, 侯贺伟¹, 韩栋¹, 孙中华¹, 崔光照^{1,2}

(1. 郑州轻工业学院 电气信息工程学院, 河南 郑州 450002;

2. 河南省信息化电器重点实验室, 河南 郑州 450002)

摘要:综述了用于自组装 DNA 计算仿真软件 caDNAno 工具、Visual DSD 工具和 NUPACK 工具的发展现状,并以基于 caDNAno 软件平台设计郑州轻工业学院校徽二维 DNA 自组装结构模型、采用 Visual DSD 工具设计用于素数判断的 DNA 分子计算模型并进行相关仿真实验为例,对自组装 DNA 计算仿真软件的应用进行可行性论证与探讨,指出:随着自组装 DNA 计算研究的深入,应用新的生物技术开发更为高效实用的软件将是未来的研究方向.

关键词:DNA 计算;自组装;仿真软件

中图分类号:TM711 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2014.01.004

Review of simulation computation of DNA self-assembly system and the related application research

WANG Zi-cheng^{1,2}, YE Meng-meng¹, HOU He-wei¹, HAN Dong¹,
SUN Zhong-hua¹, CUI Guang-zhao^{1,2}

(1. College of Electric and Information Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China;

2. He'nan Key Laboratory of Information-based Electrical Appliances, Zhengzhou 450002, China)

Abstract:Some existing DNA computing softwares, such as caDNAno tools, Visual DSD tools and NUPACK tools, were reviewed. Based on the caDNAno and Visual DSD, two DNA self-assembly models were described, which are respectively corresponding to Zhengzhou University of Light Industry badge and the prime number judging. After that, the application and feasibility of related softwares was discussed. And then, it was pointed that software platforms design was an important issue in the research of DNA self-assembly computation.

Key words:DNA computing; DNA self-assembly; simulation software

0 引言

自组装 DNA 计算是一种以分子生物学理论为

基础、以 DNA 分子为材质、以先进分子生物技术为依托的新颖计算范式. 1994 年, L. M. Adleman^[1]利用现代分子生物技术, 成功解决了含有 7 个顶点的

收稿日期:2013-11-15

基金项目:国家自然科学基金项目(61070238, 61272022, U1304620);河南省基础与前沿技术研究计划项目(122300413211, 132300410183);河南省创新型科技人才队伍建设工程支持项目(124200510017);郑州市科技人才队伍建设计划(科技领军人才)项目(131PLJRC648);河南省教育厅科学技术研究重点项目(13A413371);郑州轻工业学院博士基金项目(BSJJ2010002)

作者简介:王子成(1976—),男,河南省永城县人,郑州轻工业学院讲师,博士,主要研究方向为分子电子学、智能计算.

通信作者:崔光照(1957—),男,河南省洛宁县人,郑州轻工业学院教授,博士,主要研究方向为生物计算与信息安全.

有向哈密尔顿路径问题,开启了 DNA 计算的新纪元。

DNA 分子具有特殊的空间构型及物化特性.分子内碱基组合方式的多样性使其具备了海量信息存储能力,分子间 Watson-Crick 碱基匹配机制使其具有信息读取与传递时的高度并行处理能力.同时,DNA 分子间的识别过程还具有低能耗和强抗电磁干扰等优点.自组装 DNA 计算模式的研究涵盖了生物学、信息学及纳米科学等多个学科的内容,使其成为一个多学科交叉研究的前沿课题。

20 世纪末至今,自组装 DNA 计算在理论研究及技术实现方面都取得了长足进步.当前,自组装 DNA 计算研究主要有 3 种类型,分别是 DNA Tile 自组装、DNA 折纸术及 DNA 链置换技术,其中链置换技术是在自组装机理基础上最新出现的一种动态自组装模式。

DNA 自组装体系中,在非共价键作用下,作为基本结构单元的 DNA 分子能够自发组织或聚集成具有稳定规则几何外形的有序功能结构.根据这一特征,研究者开展了具有特定 DNA 纳米结构体系的构筑研究.T. J. Fu 等^[2]认为以十字叉状的 Holliday 为中间体,通过具有黏性末端 DNA 分子间的结合可实现更高层次的纳米结构的组装.C. Mao^[3]将其用于 DNA Tile 自组装技术,开发出结构稳定的 DX Tile,并构建出多种计算模型.2000 年,C. Mao 等^[4]使用 Tile 自组装技术设计出求解累积异或的运算模型,并通过实验证实了其可行性.2002 年,A. Carbone 等^[5]利用 DNA 分子自组装构建了布尔逻辑电路模型.2006 年,Y. Brun^[6]提出了基于 Tile 自组装的加法和乘法运算模型.2009 年,C. X. Zhang 等^[7]采用 Tile 自组装技术设计了除法和减法运算模型.随后,多种二维及三维组装结构模型相继出现^[8-10],其中 DNA Tile 自组装因其成本低、操作简便而得到广泛应用。

DNA 链置换技术是分子计算领域中新兴的技术,是指在部分杂交的 DNA 分子中,利用 DNA 分子间不同的结合力、分子体系的熵变及其能量起伏等因素,在不借助任何外力和催化剂的情况下,通过输入一条 DNA 单链而释放另一条 DNA 单链的过程.该技术可实现较长的双链杂交对较短杂交区域的取代,被置换出的短链可作为逻辑计算的输出信号。

2006 年,S. Georg 等^[11]基于链置换技术设计出与门、或门、非门等逻辑模块,并组合成逻辑电路.2010 年,L. L. Qian 等^[12]改进单个门单元设计,使逻辑

门设计更加模块化和标准化,为组建大规模电路做了铺垫.2011 年,L. L. Qian 等^[13-14]采用 72 种 130 条 DNA 链构建了具有计算 4 位二进制平方根能力的逻辑电路;利用 112 种不同的 DNA 链组成了 4 个相互联系的人工神经网络,通过猜心术游戏证明用 DNA 分子组成的神经网络具有一定的逻辑推理能力。

DNA 分子自组装体系中,分子间进行信息获取与传输时,依赖微观领域的能量起伏及微弱键合作用.自组装 DNA 计算研究以生化试验手段作为计算过程的实现载体,需要一定的科研投入.开发用于分子组装体系仿真的软件平台能够降低科研成本,提高工作效率,实现对自组装体系的可行性分析,同时还可借助仿真结果预测模型结构,提升实验的成功率。

本文将针对 caDNAno 工具、Visual DSD 工具、NUPACK 3 种通用性较强的软件平台,综述各个软件工具的主要功能、操作方法、使用范围以及笔者所在课题组使用这些软件开展的实验验证等工作。

1 自组装 DNA 计算仿真软件

1.1 caDNAno 工具

caDNAno 是一个用于 DNA 分子绘图的软件,适于构建二维及三维自组装 DNA 结构模型.最早的 caDNAno 版本由哈佛大学 Wyss 生物工程研究所生理学家 Shawn Douglas 开发。

caDNAno 工具的交互界面由 3 个可视窗口以及各窗口周围的功能选项组成.窗口 I 中可显示分子模型的侧面,用于确定模型的维数结构.它有 Honeycomb 和 Square 2 种模式:Honeycomb 用于构建蜂窝状及管道状等结构;Square 用于构建二维平面及三维立体结构等.窗口 II 中可显示 DNA 分子的长度、序列及分子间的结合方式等信息,通过切换 Select, Pencil, Break 等功能键可完成绘图过程.选择 Pencil 键可绘制表示 DNA 分子的彩色直线;利用 Select 键移动或删除 DNA 分子,可改变分子长度;通过 Break 键可实现 DNA 分子链的切断功能.窗口 III 为 caDNAno2 新增的 3D 视觉窗口,借助窗口中的视角转换器可从不同视角观察 DNA 分子模型,形象直观。

caDNAno 软件平台下,笔者所在课题组以郑州轻工业学院(以下简称轻院)校徽为对象,设计其二维 DNA 自组装结构模型.该设计将 1 条含 7 000 多个碱基的 M13mp18 DNA 单链和 200 多条与之不同部位互补的短 DNA 单链进行组装,生成直径约为

140 nm 的表征轻院校徽的 DNA 分子结构. 其中 M13mp18 单链为脚手架链, 短的 DNA 单链为订书钉链. 通过将脚手架链在水平方向上反复折叠形成轻院校徽的形状, 订书钉链在适当的位置对脚手架链进行固定.

该设计过程包括以下 2 个步骤.

1) 设计脚手架链的折线图. 因二维图形的侧面为直线, 在软件的窗口 I 中 Square 模式下, 选取任一直线来确定二维结构. 双链 DNA 的一个螺距约为 3.6 nm, 10.5 个碱基, 宽度约为 2 nm, 平行的 DNA 双链的间距约为 1 nm. 在等比例设计纳米级图形时考虑到这些数据, 同时还要考虑脚手架链的长度为 7 000 多个碱基, 由此估算出设计的图形直径约为 140 nm. 设计的模型高度约为 47 nm × 3 nm, 可看出, 模型高度约为 47 层 DNA 螺旋. 将脚手架链折叠成轻院校徽的形状时, 为保证 DNA 链在折叠处的扭力最小, 每一段 DNA 双链的长度必须是半个螺距的整数倍^[8]. 校徽形状脚手架链折线图如图 1 所示. 考虑到校徽是镂空结构, 为提高纳米结构的稳定性, 在原图形基础上增加 3 个连接处, 这样既增强结构稳定性, 也不太影响图形美观.

2) 设计订书钉链序列. 每条订书钉链通过与多层 DNA 螺旋相结合来实现对脚手架链的固定. 已知脚手架链的序列, 根据 Watson-Crick 原则完成订书钉链的序列编程. 绝大多数订书钉链设计如图 2 所示 7 种情况(箭头所指方向为 5'→3'). 为保证订书钉链有效地固定图形结构, 除了边缘处, 每个订书钉链均连接 3 层 DNA 螺旋, 如图 2 中的 a) 和 b) 为图形中间使用订书钉链, 其链长为 32 个碱基, 其他 5 种为用于边缘部分的订书钉链. 在设计订书钉链时仍要保证 DNA 链折叠处的扭力最小.

在 caDNAno 软件平台中设计的郑州轻工业学院校徽纳米结构如图 3a) 所示, 3D 视觉窗口可显示校徽的 DNA 分子的组装仿真效果. 图 3b) 是图 3a) 中①区域放大图, 可以看到选择的高度为 47 个双链 DNA 宽度. 图 3c) 为图 3a) 中②区域放大图, 其中蓝线表示脚手架链, 其他颜色直线为订书钉链. 订书钉链与脚手架链形成互补结构, 完全填充图形结构. 该设计构造出非对称的复杂的二维形状, 体现 DNA 自组装具有构造几乎任何复杂二维纳米结构的能力, 为自组装 DNA 计算提供了有力的理论依据.

1.2 Visual DSD 工具

由 L. Matthew 等^[15]设计的 Visual DSD 工具可用于构建 DNA 链置换计算模型, 分析模型可行性.

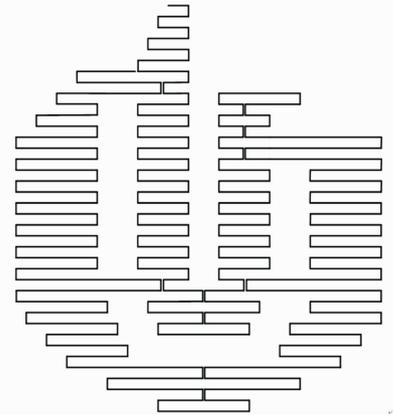


图 1 郑州轻工业学院校徽的脚手架链折线图

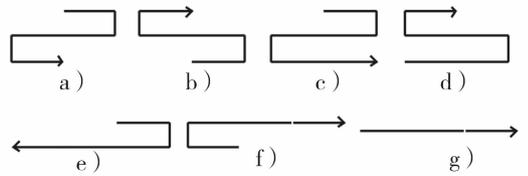
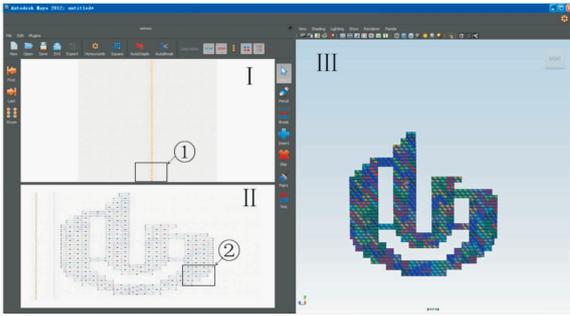


图 2 7 种订书钉链

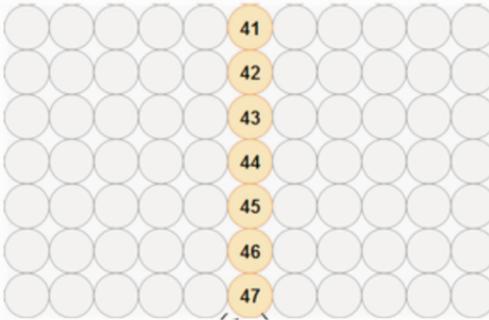
Visual DSD 以 Silverlight 交互式平台为编写基础, 可在 Windows, Mac OS X 和 Linux 操作系统下运行. 软件由设置区、编码区和显示区组成. 在设置区对计算模型进行仿真时, 不同语法模式和仿真模式可得到不同的仿真结果. 模型设计过程中通过编译可完成模型修正, 而后通过仿真可得组装模型仿真结果. 在编码区完成 DNA 分子结构设计, 设定其物质的量、反应时间、数据采集次数及分子结合和分离时间等参数, 同时可实现分子子序列设计, 也可采用 Visual DSD 工具所提供的序列. 显示区保存了系统编译、仿真和分析后的数据, 能够显示仿真过程中链置换过程、DNA 序列物质的量的变化曲线、反应过程的始态和终止态, 同时给出了相应的 Matlab 程序源代码, 可借助 Matlab 仿真环境, 对两者的仿真结果进行比较, 证实 Visual DSD 工具的可行性.

笔者所在课题组基于 DNA 链置换级联反应机理, 设计了用于素数判断的 DNA 分子计算模型, 该模型可以判断 4 位二进制数是否是素数, 并采用 Visual DSD 工具进行置换过程的仿真.

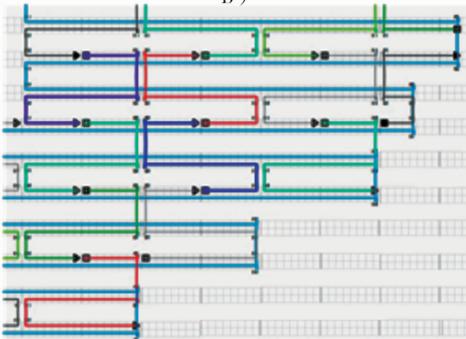
素数是指仅能被 1 和其自身整除的自然数, 对素数判定的研究有重要意义. 密码学认为, 信息编码时引入素数可实现信息的有效加密; 生物界多数生物的生命周期为素数(单位为 a), 故可以最大程度地避免碰见天敌等. 本课题组设计的素数判断逻辑电路如图 4 所示. 该逻辑电路包括了与、或、非 3 种



a)



b)



c)

图 3 caDNAno 软件平台中
郑州轻工业学院校徽设计图形

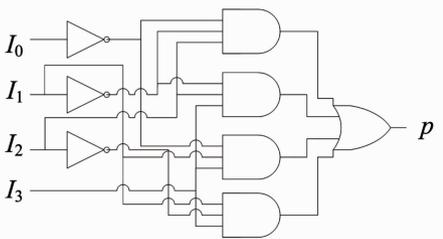


图 4 用于素数判断的逻辑电路

基础逻辑门,可对 4 位二进制数进行素性判断。 I_0 — I_3 为输入信号, p 为输出信号。若输入为素数时,输出高电平, $p = 1$;否则,输出低电平, $p = 0$ 。将该逻辑电路转换成分子电路,可实现素数判断的功能。若输入为素数时,可生成 DNA 链;否则,无 DNA 链生成。

采用 Visual DSD 工具对该过程进行了仿真。应用 Visual DSD 软件仿真时,需要设定模拟环境,设置语法模式及仿真模式。在默认模式及随机模式下,通过编码完成链置换分子模型的设计,部分程序代码如下:

```
directive duration 20000.0 points 1000
directive plot <p>; <t^_>; <t^_t^>
directive scale 100.0
def bind = 0.0003 (* /nM/s *)
def unbind = 0.1126 (* /s *)
new t@ bind,unbind
```

上述代码中仿真时间为 20 000 s,数据采集次数为 1 000 次,物质的量变化监测对象分别是输出链 $\langle p \rangle$ 和输入链 $\langle t^_ \rangle$ 、 $\langle t^_ t^ \rangle$,物质的量的刻度标尺以及 DNA 结合和分离速率。仿真结果如图 5 所示。

图 5 中共有 15 种情况,分别对应 1—15 之间的自然数。其中 N 表示输入, p 表示输出状态, $p = 0$ 表示输出为低电平,即输入为非素数, $p = 1$ 表示输入为素数。红线条表示 p 物质的量,当输入为 2,3,5,7,11,13 时, p 物质的量随时间不断增加,最终趋于稳定,稳定后物质的量接近 1 000,而其他输入情况 p 物质的量保持不变。可见,在自然数 1—15 中,数 2,3,5,7,11,13 是素数。

该仿真实验中,链置换计算模型由 25 条 DNA 单链组成,结构复杂,使用 Visual DSD 工具大大降低了工作量,提高了工作效率,最难得的是可以通过仿真结果来判断模型设计的优劣,从而完善并优化设计。

1.3 NUPACK 工具

NUPACK 由加州理工学院 Pierce 实验室开发,是一个用于 DNA 序列分析和设计的软件,该工具是免费和开源的。

NUPACK 工具初始界面包括 Analysis, Design, Utilities 这 3 个选项。基于分子热力学理论,可在 Analysis 中仿真不同温度、不同浓度下 DNA 链或 RNA 链的杂交反应,仿真结果为热力学平衡态;对于多条 DNA 链或 RNA 链杂交后的结构,Design 中将给出对应于该结构的最优分子编码序列;Utilities 选项融合了上述 2 项功能,增加了更多功能设置,可仿真分子的不同视觉效果,同时可对组成 DNA 序列的碱基进行编码。

基于 DNA 链置换反应的与逻辑门反应过程,如图 6 所示。首先在与逻辑门中加入输入信号链 $\langle 1 \ 2 \rangle$

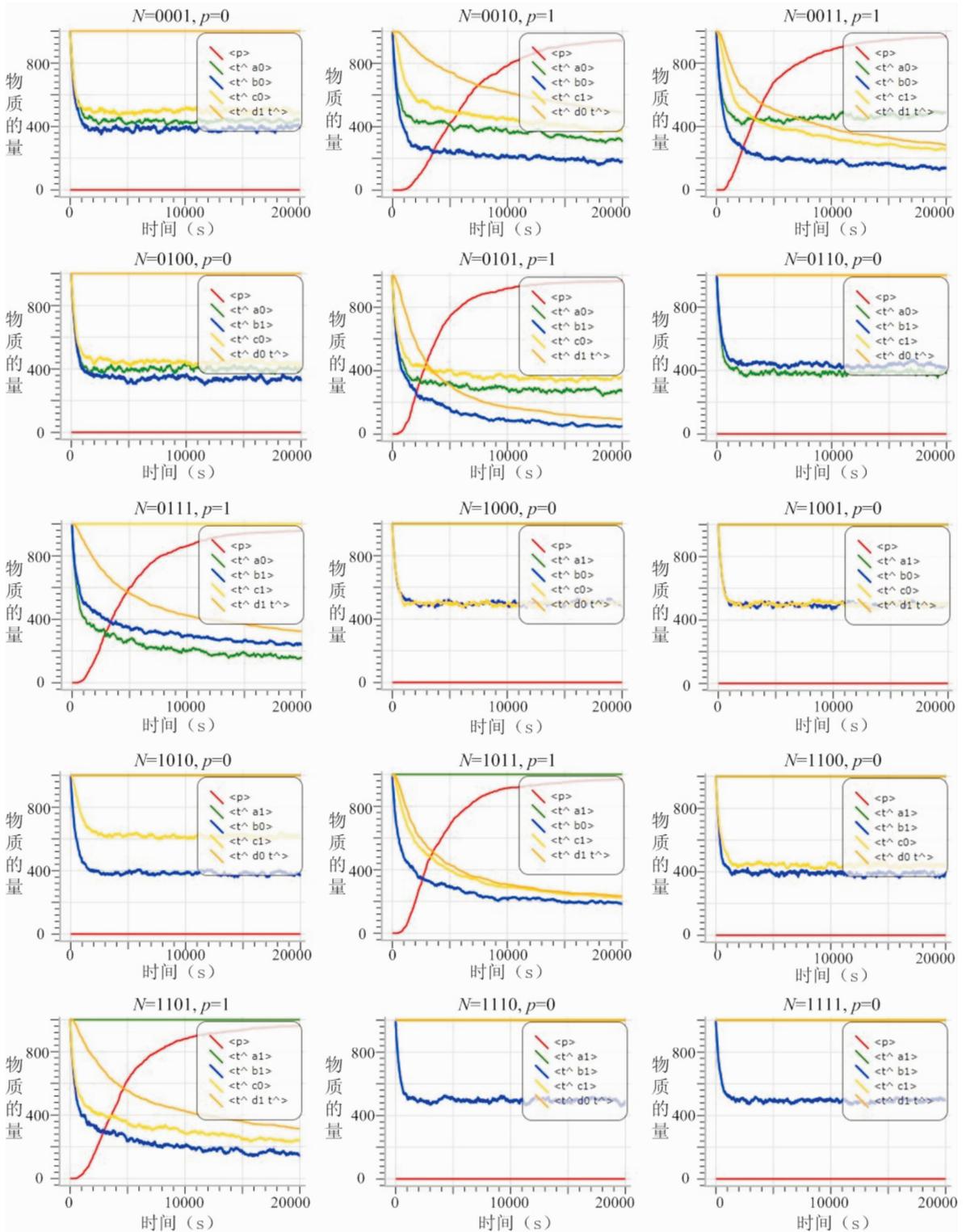


图 5 用于素数判断的分子逻辑模型 Visual DSD 仿真

和链 $\langle 34 \rangle$, 链 $\langle 12 \rangle$ 和链 $\langle 34 \rangle$ 和与逻辑门进行链置换反应, 最终替代并产生输出信号链 $\langle 23 \rangle$, 实现与逻辑运算.

借助 NUPACK 工具的 Design 功能, 可以完成对图 6 所示与逻辑门的 DNA 链编码序列. NUPACK 工

具给出与逻辑门结构对应的序列见表 1, Visual DSD 平台中提供的与逻辑门的各个区域 DNA 序列见表 2.

在 25 °C 条件下, 上述 2 种序列的与逻辑门在 NUPACK 工具中的仿真结果如图 7 所示. NUPACK

工具设计序列的与门和 2 条输入链反应的仿真结果如图 7a) 所示,输出信号链 <2 3> 的产率为 47% . Visual DSD 工具提供序列的与门在 NUPACK 平台上和 2 条输入链反应,仿真结果如图 7b) 所示,输出信号链 <2 3> 的产率为 92% .

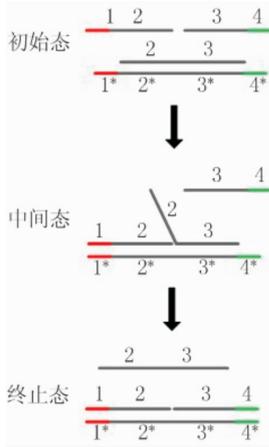


图 6 与逻辑门反应的基本过程

表 1 采用 NUPACK 工具设计的 DNA 序列

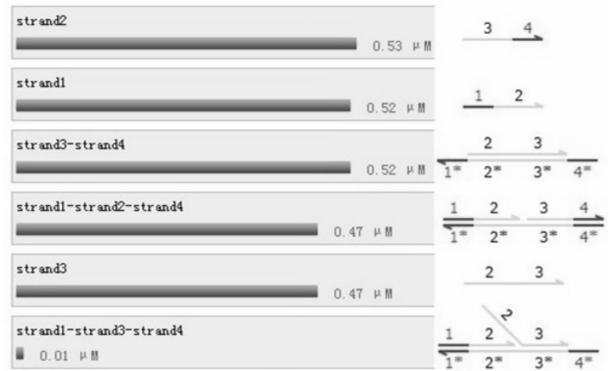
DNA 链	序列(5'→3')
<2 3>	CGATACCCATCGGTCTCTGGCACCCC TCCATTGCAGGAGC
<1* 2* 3* 4*>	CCATCGTCTGCAATGGAGGGGTGC CAGAGACCGATGGGTATCGATCGGA

表 2 Visual DSD 平台中用于与门组装的 DNA 序列

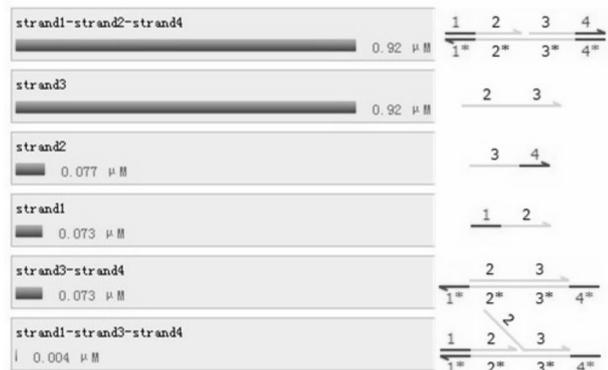
序号	序列(5'→3')
1	TATTCC
4	GCTA
2	CCCAAACAAAACAAAACAA
3	CCCTTTTCTAAACTAAACAA

仿真结果表明,相对于 Visual DSD 仿真平台,用 NUPACK 提供的序列能得到更加稳定的结构,并且采用 Visual DSD 设计序列时,为防止 DNA 链自身生成次级结构,减少 DNA 链间的错配率,需考虑的因素较多,如每条 DNA 链仅用 3 种碱基,不同链的 5 和 3 端都设计成相同序列等;而用 NUPACK 设计序列时,仅给出了 2 条链杂交时的最优情况.

此外,结构稳定的逻辑门不一定适合链置换反应. 链置换反应是一个不同链之间替代的过程,对链置换反应过程中的 DNA 序列进行编码时,不仅要考虑逻辑门结构的稳定性,还要考虑替代产物的稳定性,减少替代过程的可逆反应. Visual DSD 工具中提供序列的与门,在 Visual DSD 和 NUPACK 工具中仿真的输出信号产率同为 92% ,2 个工具可互相证



a) 表1中序列与门2输入NUPACK仿真结果



b) 表2中序列与门2输入NUPACK仿真结果

图 7 2 种序列与逻辑门在 NUPACK 的仿真结果

明其可靠性.

可见,采用 NUPACK 平台进行仿真时,可设计表征 DNA 分子结构的最优序列,并给出可能的结构,还可得到不同链之间的结合率,是研究自组装 DNA 计算过程有力且可靠的仿真工具.

2 结论

自组装 DNA 计算研究以生化试验为基础,需要一定的科研投入为前提. 同时,作为纳米级微观世界的探索性研究课题,有关自组装 DNA 计算模型的可行性与正确的组装结果间存在较大的差距,同时 DNA 分子间的组装结果受控于诸多因素. 所以,开展生化试验前,借助相关的软件平台,对自组装 DNA 计算模型的可行性及组装结果的准确性进行仿真,有利于开展模型的可行性分析及分子体系组装结果的预测,有助于在试验前及时修正组装模型,改进序列设计算法. 通过这种方式,可以降低实验室耗材使用,提高科研工作效率. 但在使用过程中,这些软件工具也存在一定的缺陷和局限性:采用 caDNAno 软件进行模型结构设计时,只有 Honeycomb 和 Square 这 2 种方式,无法仿真多数简单模型;在 Visual DSD 软件环境中,对带有发卡结构的

DNA 分子的组装过程却无法仿真;NUPACK 工具无法给出具有交叉结构的分子组装模型,而且,当分析的分子链的数目在 5 条以上时,分子结合的仿真过程需要很长时间。

除上述软件平台外,有关学者也开发了其他用于自组装 DNA 计算分子系统仿真的工具。如 SARSE 软件主要用于 DNA 折纸术研究,可直接给出二维图形的 DNA 折纸结果,也可开展三维模型的设计研究;DomainDesign (DD) 软件用于 DNA 链置换级联反应,能够弥补 Visual DSD 不能设计发卡结构的不足;SeesawCompiler 软件在 Visual DSD 工具上设计翘板电路时更为快捷;KineticDesign (KinD) 是一个用于序列设计和分析的工具,与 NUPACK 相比,其计算速度较慢。

随着自组装 DNA 计算研究的逐步深入,上述软件的不足和局限性逐渐凸显出来,需要在实践中努力改进和完善。而且,随着 DNA 计算的蓬勃发展,会有许多新的生物技术和研究方法出现,这就要求开发更为高效、实用的新软件。

参考文献:

[1] Adleman L M. Molecular computation of solutions to combinatorial problems[J]. Science, 1994, 266(5187): 1021.

[2] Fu T J, Seeman N C. DNA double-crossover molecules [J]. Biochemistry, 1993, 32(13): 3211.

[3] Mao C, Sun W, Seeman N C. Designed two dimensional DNA holliday junction arrays visualized by atomic force microscopy[J]. Journal of the American Chemical Society, 1999, 121(23): 5437.

[4] Mao C, LaBean T H, Reif J H, et al. Logical computation using algorithmic self-assembly of DNA triple-crossover molecules[J]. Nature, 2000, 407(6803): 493.

[5] Carbone A, Seeman N C. Circuits and programmable self-assembling DNA structures[J]. Proceeding of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2002, 99(20): 12577.

[6] Brun Y. Arithmetic computation in the tile assembly model, addition and multiplication [J]. Theoretical Computer Science, 2007, 378: 17.

[7] Zhang X C, Wang Y F, Chen Z H, et al. Arithmetic computation using self-assembly of DNA tiles; Subtraction and division [J]. Progress in Natural Science, 2009, 19(3): 377.

[8] Rothmund P W. Folding DNA to create nanoscale shapes and patterns [J]. Nature, 2006, 440(7082): 297.

[9] Dongran H, Suchetan P, Jeanette N, et al. DNA origami with complex curvatures in three-dimensional space [J]. Science, 2011, 332: 342.

[10] Bryan W, Mingjie D, Peng Y. Complex shapes self-assembled from single-stranded DNA tiles [J]. Nature, 2012, 485: 623.

[11] Georg S, David S, David Y Z, et al. Enzyme-free nucleic acid logic circuits [J]. Science, 2006, 314: 1585.

[12] Qian L L, Winfree E. A simple DNA gate motif for synthesizing large-scale circuits [J]. J R Soc Interface, 2010, 5347: 70.

[13] Qian L L, Winfree E. Scaling up digital circuit computation with DNA strand displacement cascades [J]. Science, 2011, 332(6034): 1196.

[14] Qian L L, Winfree E, Bruck J. Neural network computation with DNA strand displacement cascades [J]. Nature, 2011, 475: 368.

[15] Matthew L, Simon Y, Filippo P, et al. Visual DSD: A design and analysis tool for DNA strand displacement systems [J]. Bioinformatics, 2011, 27(22): 3211.

苦荞醋发酵工艺条件的优化

申瑞玲, 张文丽, 林娟, 董吉林, 相启森

(郑州轻工业学院 食品与生物工程学院, 河南 郑州 450001)

摘要:采用传统工艺酒精发酵和醋酸发酵两步法酿造苦荞醋.在考察酒精发酵温度、苦荞代替高粱比、大曲用量对酒精发酵之影响,和初始酒精度、发酵温度、醋酸菌用量对醋酸发酵之影响的基础上,分别通过正交试验得出酒精发酵和醋酸发酵的最佳工艺参数为:酒精发酵温度32℃,苦荞代替高粱比45%,大曲用量5.5%;醋酸发酵初始酒精度5.0%,发酵温度36℃,醋酸菌接种量5%.据此酿造的苦荞醋符合国标,既有传统食醋的品质,又有苦荞特有的保健功效.

关键词:苦荞醋;酒精发酵;醋酸发酵

中图分类号:TS264.2⁺2 文献标志码:A DOI:10.3969/j.issn.2095-476X.2014.01.005

Optimization on conditions for fermentation of buckwheat vinegar

SHEN Rui-ling, ZHANG Wen-li, LIN Juan, DONG Ji-lin, XIANG Qi-sen

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

Abstract: The traditional technology of alcoholic fermentation and acetic fermentation was used to produce vinegar. The influence to technique parameters of the alcoholic fermentation caused by temperature, proportion of buckwheat with sorghum and usage of lees was investigated. The influence to technique parameters of the acetic fermentation caused by ethanol concentration, temperature and inoculations dosage was also investigated. The method of orthogonal design was employed to determine the optimal technological conditions of the vinegar. The optimal conditions for alcoholic fermentation were found as follows: temperature 32℃, proportion of buckwheat and sorghum 45%, the usage of lees 5.5%. The optimal acetic fermentation conditions were obtained as follows: ethanol concentration of 5.0%, temperature 36℃, inoculations dosage of 5%. Accordingly brewed buckwheat vinegar meets the national standard. It has not only the quality of traditional vinegar, but also the unique health benefits of buckwheat.

Key words: buckwheat vinegar; alcoholic fermentation; acetic fermentation

0 引言

山西老陈醋与镇江香醋、浙江玫瑰醋、福建红曲老醋、四川保宁麸醋并称为我国五大名醋^[1].山西老陈醋色泽棕红,有光泽,体态均一,较浓稠.它是以高粱、麸皮、谷糠和水为主要原料,以大麦、豌

豆所制大曲为糖化发酵剂,经低温浓醪酒精发酵后,再经高温固态醋酸发酵、熏醅、陈酿等工艺酿制而成.现代医学研究表明,人体每天摄入一定量的老陈醋,能够助消化、调节血液的酸碱平衡和扩张、软化血管,进而起到降低血压作用,有助预防心血管疾病的发生^[2].食醋对人体健康的有益功效逐渐

收稿日期:2013-10-09

基金项目:国家“十二五”科技支撑计划课题(2012BAD34B05-17)

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

被认识和挖掘,已经超出了调味品的范畴而提升为保健品^[3],市场上对新型老陈醋的需求量呈迅速增长趋势。

苦荞麦含有多种氨基酸、微量元素、维生素以及黄酮、D-手性肌醇 D-CI(D-chiro-inositol)、多酚、膳食纤维等多种功能活性物质,具有延缓衰老、降血脂等功能,集营养、保健、医疗于一体,被称为“三降食品”^[4-6]。I. K. Cheang 等^[7]研究证明苦荞芦丁可以保护 β -细胞 RIN-m5f 的胰岛素受体底物和腺苷酸活化蛋白激酶信号通路,抑制脂肪合成酶活性,增强毛细血管通透性,降低血脂和胆固醇。苦荞保健醋 18 种氨基酸总含量达 2 060.86 mg/100 mL,是普通食醋的 7.6 倍,其中人体必需的 8 种氨基酸齐全^[8],富含硒、磷、钙、锌、铁、铜等微量元素,降脂保健功效显著,色泽清亮呈棕红色,香味浓郁,口感绵酸柔和。马挺军等^[9]研究表明 D-手性肌醇含量为 0.5 mg/mL 的苦荞醋,具有降低糖尿病模型小鼠空腹血糖、辅助抑制糖负荷引起的血糖升高作用。目前,苦荞醋工艺尚处于初步研究阶段,改善工艺参数,有利于提高其加工深度和产业化水平,有利于合理开发利用苦荞资源。本文拟以山西苦荞为原料,采用传统山西老陈醋生产工艺酿制苦荞醋,优化酒精发酵和醋酸发酵的关键工艺参数,以期生产出具有传统食醋品质且能够增加苦荞特有营养保健功效的高品质苦荞醋,为我国特色苦荞的深加工提供理论依据。

1 材料与方 法

1.1 材料与仪器

材料:苦荞、高粱、麸皮、谷糠、大曲、醋醅,山西灵石马和醋厂提供;试剂:氢氧化钠(分析纯),武汉化学试剂厂产;硫酸钾(分析纯),烟台市双双化工有限公司产;硫酸铜(分析纯),天津恒兴化学试剂有限公司产;无水乙醚(分析纯),上海艾希尔化工有限公司产;酒石酸钾钠(分析纯),东营市隆兴化工有限责任公司产。

仪器:三支组酒精计,河北省武强县同辉仪器厂产;BSA224S—CW 电子天平,赛多利斯科学仪器(北京)有限公司产;FXB303—1 型电热培养箱,上海树立仪器仪表有限公司产;XQ200 克型多功能高速粉碎机,上海广沙工贸有限公司产;TD5A—WS 台式低速离心机,湖南湘仪实验室仪器开发有限公司产;pH 计(PB—10),广州市博泰科技仪器有限公

司产;DZKW 电热恒温水浴锅,北京市永光明医疗仪器厂产;UV—1600 可见分光光度计,北京普析通用仪器有限责任公司产。

1.2 实验方法

1.2.1 苦荞醋生产工艺流程

原料 → 粉碎 → 润料 → 蒸熟 → 加水(闷料) → 冷却 → 拌曲 → 酒精发酵 → 醋酸发酵 → 醋醅陈醋(麸皮、谷糠) → 淋醋 → 新醋

1.2.2 测定方法 酒精含量测定:称取酒醅样品 150 g,置于 500 mL 烧杯中,加水 150 mL,水温 70 ℃,浸泡 1 h,过滤,取 100 mL 滤液于 500 mL 蒸馏瓶中,采用蒸馏法测定^[10]。总酸度测定:采用酸碱滴定法测定(GB/T 12456—2008)。总黄酮测定:样品醋醅用水(每 30 g 样品用 40 mL 水,下同)浸提,然后过滤;分光光度比色法,测定波长 500 nm,以芦丁为标准制做工作曲线,计算总黄酮含量^[11]。总酚测定:样品醋醅用水浸提,然后过滤;Folin-Ciocalteu 法,测定波长 720 nm,以没食子酸为标准制作工作曲线,计算总酚含量^[11]。蛋白质测定:凯氏定氮法(固体)(GB 5009.5—2010)。淀粉的测定:3,5-二硝基水杨酸法。脂肪测定:索式提取法。水分测定:105 ℃恒重法。灰分测定:550 ℃灼烧法。细菌菌落总数测定:平板分离法。大肠杆菌检验:按 GB 4789.38—2012 的方法。

1.2.3 苦荞醋酒精发酵阶段工艺参数优化研究

准确称取 200 g 原料(苦荞:高粱=3:7),润料、蒸料结束后放于三角瓶中,加入 200 g 辅料(高粱壳、谷糠、麸皮等)和 200 g 水,分别考察不同发酵温度、大曲用量和苦荞代替高粱比,对苦荞醋酒精发酵过程的影响。

在此基础上,针对酒精发酵温度(A)、苦荞代替高粱比(B)和大曲用量(C)3 个因素,进行 $L_9(3^4)$ 正交设计,确定最优工艺条件。

1.2.4 苦荞醋醋酸发酵阶段工艺参数优化研究

分别研究不同初始酒精度、发酵温度和醋酸菌接种量对苦荞醋醋酸发酵过程影响。在此基础上,针对初始酒精度(D)、醋酸发酵温度(E)和醋酸菌接种量(F)3 个因素,进行 $L_9(3^4)$ 正交设计,确定最优工艺条件。

1.2.5 数据处理 上述正交试验结果采用 DPS 8.5 软件进行方差分析。

2 结果与分析

2.1 苦荞醋生产主要原料的主要成分

苦荞醋生产主要原料的主要成分见表 1。

表1 原料的主要成分分析 %

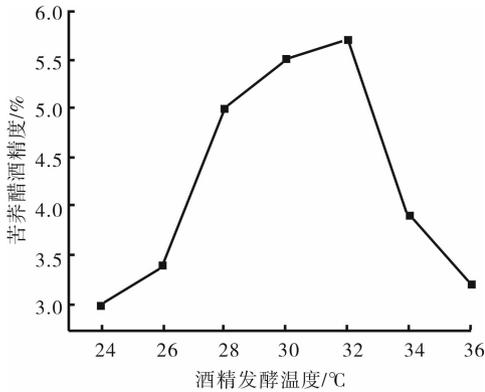
原料	淀粉	蛋白质	脂肪	水分	灰分	β -葡聚糖
高粱	54.32	6.26	4.22	1.10	1.68	—
苦荞	64.72	7.68	2.67	2.16	2.23	0.07

在苦荞醋生产过程中,淀粉、蛋白质、脂肪和灰分是制醋主料的主要成分,其中淀粉对产品的质量有着关键性影响.苦荞中淀粉含量为64.72%,考虑降低成本,选择一定量苦荞代替高粱来酿造苦荞醋.

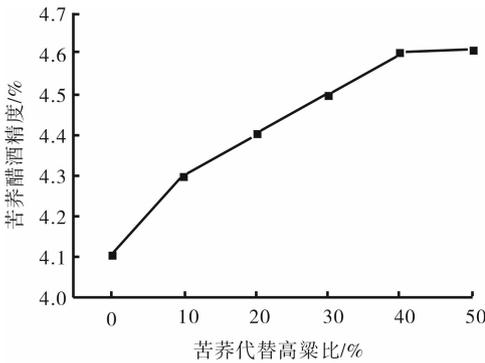
2.2 苦荞醋酒精发酵和醋酸发酵阶段工艺参数优化

2.2.1 苦荞醋酒精发酵单因素试验

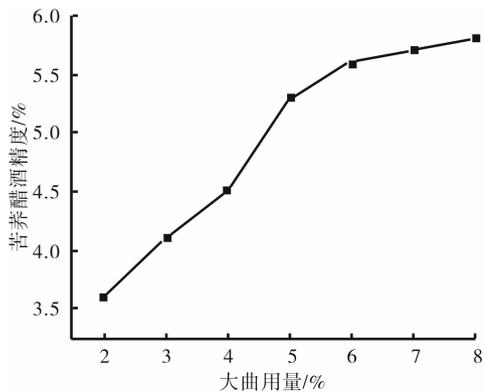
图1给出酒精发酵温度、苦荞代替高粱比和大曲用量对苦荞醋



a)



b)



c)

图1 酒精发酵温度、苦荞代替高粱比、大曲用量对苦荞醋酒精度的影响

酒精度的影响.

从图1可知,提高发酵温度、增加苦荞代替高粱比和大曲用量都有利于提高酒精度.发酵温度 > 32 °C后,酒精度又逐渐下降,这是由于发酵温度 > 32 °C后大曲的发酵活动逐渐受到抑制的缘故.苦荞代替高粱比40%时酒精度达到最高,之后趋于平缓.当大曲用量 > 6%后,酒精度增加趋于平缓,这是因为增加大曲用量可以缩短酒精发酵周期并减少感染杂菌的机会,但接种量过大时会有大量代谢废物产生,导致菌体细胞过早发生老化、自溶等现象,使得产品有异味^[12].

2.2.2 苦荞醋酒精发酵正交试验 表2给出苦荞醋酒精发酵的正交试验结果,表3为正交试验结果的方差分析.

表2 苦荞醋酒精发酵正交试验结果

试验号	A/°C	B/%	C/%	酒精度/%
1	28(1)	35(1)	5.5(1)	4.62
2	28	40(2)	6.0(2)	4.31
3	28	45(3)	6.5(3)	3.75
4	30(2)	35	6.0	4.26
5	30	40	6.5	4.44
6	30	45	5.5	5.62
7	32(3)	35	6.5	4.93
8	32	40	5.5	6.12
9	32	45	6.0	5.74
K_1	12.68	15.00	16.36	
K_2	14.32	14.87	15.42	
K_3	16.79	15.11	14.31	
k_1	4.22	4.60	5.45	
k_2	4.77	4.96	4.77	
k_3	5.60	5.03	4.37	
R	1.38	0.43	1.08	
较优组合	$A_3 B_3 C_1$			

表3 苦荞醋酒精发酵正交试验方差分析

方差来源	离差平方和	自由度	均方值	F值	显著性
A	2.85	2	1.43	26.18	$P < 0.05$
B	0.32	2	0.16	2.93	
C	1.79	2	0.90	16.43	
误差(e)	0.11	2	0.05		
总和(T)	5.07	8			

注: $F_{0.05}(2,2) = 19, F_{0.01}(2,2) = 99$.

由表2和表3可知,以酒精度为评价指标,发酵温度(A)的影响最大,其次是大曲用量(C)和苦荞代替高粱比(B),其中因素A影响显著($P < 0.05$).因此,苦荞醋酒精发酵最佳生产工艺条件为:温度

32℃,苦荞代替高粱比45%,大曲用量5.5%.

2.2.3 苦荞醋醋酸发酵单因素试验 初始酒精度、醋酸发酵温度和醋酸菌接种量对苦荞醋醋酸发酵阶段的影响如图2所示.

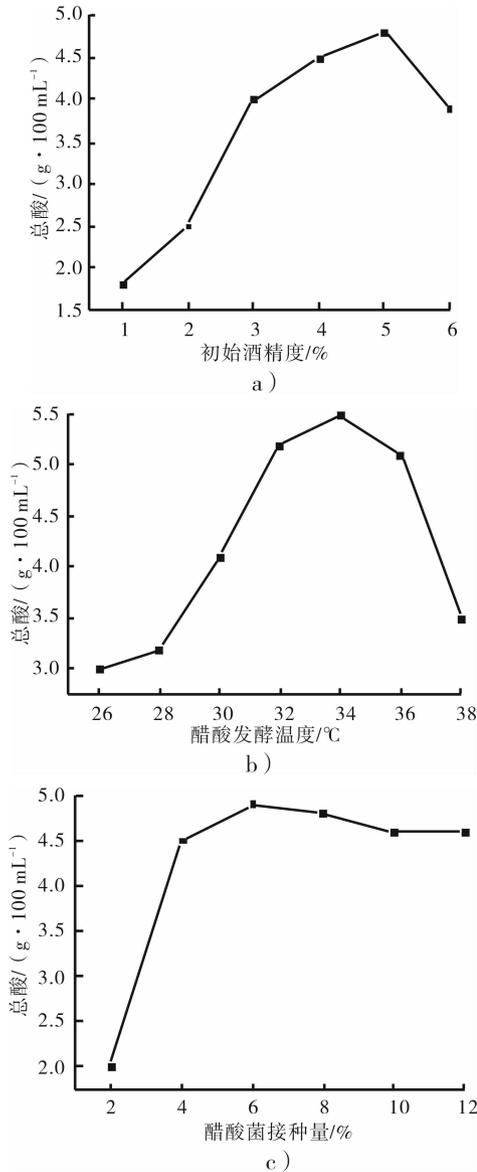


图2 初始酒精度、醋酸发酵温度、醋酸菌接种量对苦荞醋醋酸发酵阶段的影响

由图2可见,随着初始酒精度的上升,该发酵阶段产生的总酸含量迅速增加.当初始酒精度>5%后,产生的总酸含量迅速减少.这是因为酒精度>5%后,醋酸菌的发酵活动受到抑制的缘故.发酵温度越高,醋酸发酵阶段产生的总酸含量越大;但当发酵温度>34℃后,总酸含量开始减少.醋酸菌接种量≥4%后,总酸含量趋于平缓.

2.2.4 苦荞醋醋酸发酵正交试验 苦荞醋醋酸发酵正交试验结果及其方差分析分别见表4和表5.

由表4可知,以总酸含量为评价指标,初始酒精度(D)的影响最大,其次是醋酸菌接种量(F),温度(E)的影响最小,较优组合为 $D_2 E_3 F_3$,即当初始酒精度为5.0%,发酵温度36℃,醋酸菌用量为5%时醋酸发酵水平最佳.

表4 苦荞醋醋酸发酵正交试验结果

试验号	$D/\%$	$E/^\circ\text{C}$	$F/\%$	总酸/(g · 100 mL ⁻¹)
1	4.5(1)	32(1)	3(1)	3.26
2	4.5	34(2)	4(2)	3.96
3	4.5	36(3)	5(3)	4.28
4	5.0(2)	32	4	5.58
5	5.0	34	5	6.42
6	5.0	36	3	6.38
7	5.5(3)	32	5	6.68
8	5.5	34	3	5.72
9	5.5	36	4	5.88
K_1	11.50	15.52	15.36	
K_2	18.38	16.10	15.42	
K_3	18.28	16.54	17.38	
k_1	3.83	5.17	5.12	
k_2	6.13	5.37	5.14	
k_3	6.09	5.51	5.79	
R	2.29	0.34	0.67	
较优组合	$D_2 E_3 F_3$			

表5 苦荞醋醋酸发酵正交试验方差分析

方差来源	离差平方和	自由度	均方值	F 值	显著性
D	10.37	2	5.18	22.06	$P < 0.05$
E	0.17	2	0.09	0.36	
F	0.88	2	0.44	1.87	
误差(e)	0.47	2	0.23		
总和(T)	11.89	8			

2.3 苦荞醋质量参数分析

2.3.1 感官指标鉴定 采用优化组合工艺制得的产品色泽清亮,呈棕红色,具有正常食醋的气味和滋味,不涩,无其他不良气味与异味,无浮物,不混浊,无沉淀物,无异物,无醋鳃、醋虱.

2.3.2 理化指标 产品总酸含量5.2 g/100 mL.

2.3.3 微生物指标 细菌菌落总数≤5 000 CFU/mL;大肠菌群≤3 MPN/100 mL.

2.3.4 苦荞醋功能成分分析 综合上述苦荞醋最佳工艺条件和实际生产需求,在山西灵石马和醋厂进行了苦荞醋加工,测得其醋酸含量为5.2 g/100 mL,达到国家对优质老陈醋的要求.分别测定了原料(苦荞代替高粱比45%)和成品苦荞醋中的总黄酮、总酚含量,结果见表6.

由表6可知,苦荞醋中总黄酮、总酚含量明显高于原料.在酿造过程中,黄酮类及酚类物质可能是原料苦荞或大曲等物质中固有的,伴随着发酵碳源物质的消耗而被释放了出来.淋醋过程中可能会造成黄酮类和酚类物质的损失,其工艺有待于进一步研究,以减少苦荞原料中特有功能成分的损失.

表6 苦荞醋功能成分分析

材料	总黄酮	总多酚
原料/(mg·g ⁻¹)	0.459 3	0.538 4
苦荞醋/(mg·mL ⁻¹)	0.496 0	0.773 9

3 结论

本文采用单因素试验和正交试验优化苦荞醋酒精发酵和醋酸发酵阶段工艺参数,得到酒精发酵最佳工艺条件为:发酵温度 32 ℃,苦荞代替高粱比 45%,大曲用量为 5.5%;醋酸发酵最佳工艺条件为:初始酒精度 5.0%,发酵温度 36 ℃,醋酸菌用量 5%.

根据优化后工艺参数酿造出的苦荞醋,符合 GB 2719—2003 食醋卫生标准,不仅具有传统食醋品质,而且具有苦荞特有的营养保健功效,为进一步工业化生产提供了理论依据.

参考文献:

[1] 国建娜,蒋予箭,王丽,等.浙江玫瑰醋酒化发酵工艺条件的优化[J].中国酿造,2008(15):31.

- [2] 陆正清.浅析食醋酿造酒精发酵工艺的管理[J].中国调味品,2003(10):6.
- [3] 刘晓莉,武宝爱,内藤桔子.持续饮用黑米醋对人体血流速度及血液粘滞性的影响[J].营养学报,2005,27(4):345.
- [4] Piao S L, Li L H. The actuality of produce and exploitation of Fagopyrum in China [J]. Advances in Buckwheat Research, 2001, 80(2):571.
- [5] 孙元琳,陕方,边俊生,等.苦荞麦麸碱提多糖的制备与分析[J].郑州轻工业学院学报:自然科学版,2011,26(2):1.
- [6] Sangnark A, Nookhorm A. Effect of particle sizes on functional properties of dietary fibre prepared from sugarcane bagasse [J]. Food Chemistry, 2003, 80(2):221.
- [7] Cheang I K, Baillargeon J P, Essah P A, et al. Insulin-stimulated release of D-chiro-inositol-containing inositol-phosphoglycan mediator correlates with insulinsensitivity in women with polycystic ovary syndrome [J]. Metabolism, 2008, 57(10):1390.
- [8] 姚荣清,梁世中.苦荞麦保健醋酿造工艺研究[J].粮油食品科技,2005,13(1):9.
- [9] 马挺军,陕方,贾昌喜.苦荞醋对糖尿病模型小鼠血糖的影响[J].中国粮油学报,2010,25(5):42.
- [10] 滕占才,李志江,王波,等.辅料及发酵条件对食醋酒精发酵工艺影响研究[J].中国酿造,2011(1):37.
- [11] 闫霞,郝林.山西老陈醋抗氧化物质含量及其分析[J].中国酿造,2009(10):140.
- [12] 孙俊良,高晗,宋志强.利用固态发酵法生产营养型柿醋的研究[J].食品科学,2005(8):246.

普洱茶提取物对金黄色葡萄球菌的影响

韩小溪¹, 薛桥丽², 杨华松³, 胡永金¹, 唐建美¹, 杨长峰¹

- (1. 云南农业大学 食品科学技术学院, 云南 昆明 650201;
2. 云南农业大学 图书馆, 云南 昆明 650201;
3. 云南农业大学 人事处, 云南 昆明 650201)

摘要:为考察不同溶剂普洱茶提取物的抑菌效应,以金黄色葡萄球菌(*S. aureus*)为供试菌,采用滤纸片扩散法分别探讨普洱茶水提取物、75%乙醇提取物和95%乙醇提取物的抑菌效果、最小抑菌浓度(MIC)和最低杀菌浓度(MBC)。研究表明:普洱茶提取物浓度在4~20 mg/mL范围内对*S. aureus*均有较强的抑制效应,且抑制效果与浓度呈正相关。3种提取物中95%乙醇提取物的抑菌效果最佳,其MIC与MBC均为0.63 mg/mL。

关键词:普洱茶提取物;抑菌圈;金黄色葡萄球菌

中图分类号:TS203.3;R284.1 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2014.01.006

Effect of Pu'er tea extracts on *Staphylococcus aureus*

HAN Xiao-xi¹, XUE Qiao-li², YANG Hua-song³, HU Yong-jin¹,
TANG Jian-mei¹, YANG Chang-feng¹

- (1. College of Food Science and Technology, Yunnan Agricultural University, Kunming 650201, China;
2. Library, Yunnan Agricultural University, Kunming 650201, China;
3. Department of Personnel, Yunnan Agricultural University, Kunming 650201, China)

Abstract: To investigate the inhibition effect of Pu'er tea extract, the *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) was used as test bacteria. The inhibition effects of Pu'er tea extract from water, 75% ethanol and 95% ethanol on minimal inhibitory concentration (MIC) and minimum bactericidal concentration (MBC) were studied by paper diffusion methods. The results indicated that the Pu'er tea extract concentration within the range of 4~20 mg/mL had a strong inhibitory effect against *S. aureus* and the inhibitory effect increased with the concentration. 95% ethanol extract on *S. aureus* inhibitory effect was more obvious, and both its MIC and MBC were 0.63 mg/mL.

Key words: Pu'er tea extract; inhibition zone; *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*)

0 引言

普洱茶是以大叶茶晒青毛茶为原料,经发水、

渥堆、陈化及干燥等工艺加工制成^[1]。在渥堆过程中,普洱茶在微生物发酵、酶促反应和湿热共同作用下,发生氧化、缩合、降解等反应,使内含物形成

收稿日期:2013-11-17

基金项目:国家自然科学基金项目(31060270);云南省自然科学基金项目(2011FZ091)

作者简介:韩小溪(1987—),女,辽宁省大连市人,云南农业大学硕士研究生,主要研究方向为功能活性物质。

通信作者:胡永金(1972—),男,云南省永胜县人,云南农业大学教授,博士,主要研究方向为功能性食品与生物技术。

化学结构更为复杂的物质,其品质特征也发生很大的改变,而且产生许多具有特殊功效的物质^[2-5],其中含有一些特殊的抗菌类物质^[6]。

开发安全、高效、经济的天然食品抗菌剂已成为21世纪食品工业的热点.普洱茶独特的化学组成预示着其在食品工业和医药行业将具有非常广阔的应用前景.本研究拟对普洱茶不同提取物对金黄色葡萄球菌(*S. aureus*)的抑制效果进行比较分析,以期为其应用于食品、化工和医药行业,以及开发安全有效的食品保鲜剂提供一些理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

材料:普洱茶(散装熟茶),云南滇南古韵茶叶有限公司产;供试菌 *S. aureus* 为云南农大食品科技学院食品微生物实验室保藏菌种,活化培养基采用营养琼脂进行活化。

仪器:RE—52A型旋转蒸发仪,深圳市三利化学有限公司产;FD—1D—50真空冷冻干燥仪,北京博医康实验仪器有限公司产;S20K pH计,梅特勒-托利多公司产;LDZX—40B1型立式自动电热压力蒸汽灭菌器,上海申安医疗器械厂产;SHP—150恒温培养箱,上海福玛设备有限公司产;SW—CJ—1F超净工作台,苏州净化设备有限公司产;ESJ—A电子天平,沈阳龙腾电子有限公司产;BR704782微量移液枪,德国Brand公司产。

1.2 普洱茶提取物的制备

普洱茶样品100 g粉碎,过80目筛.浸提的固液比为1:10 (*m/v*),溶剂分别为蒸馏水、75%乙醇、95%乙醇.以蒸馏水作为浸提溶剂时,80℃下浸泡4 h;其余2种溶剂浸提时,室温下浸泡4 h.浸提2次,经旋转蒸发再冷冻干燥至恒重,得到普洱茶浸提物,贮于4℃冰箱中备用。

1.3 抑菌效果的测定

1.3.1 菌悬液制备 将 *S. aureus* 接种于新鲜斜面培养基上,经37℃,24 h恒温培养活化后,用无菌生理盐水制备成菌悬液.吸取1.0 mL菌悬液加入到9.0 mL无菌生理盐水中,得到的菌悬液依次采用10倍稀释法进行梯度稀释.选择3个稀释度,各吸取0.2 mL,分别加入到含有营养琼脂平板培养基的培养皿,表面涂布均匀,于37℃下培养24 h,观察结果.选取能长满整个培养皿且分布均匀适宜的菌液浓度作为供试浓度。

1.3.2 滤纸片扩散法^[7] 将直径为9 mm的若干圆纸片经灭菌后分别置于不同浓度的普洱茶提取液中浸泡12 h,取出滤纸片逐个贴于含有 *S. aureus* 菌悬液的培养基表面,置于37℃恒温培养24 h后,分别测定抑菌圈直径(*R*)。

1.3.3 最小抑菌浓度(MIC)的测定 参照文献^[8]方法,配置10个浓度梯度的普洱茶提取物溶液,分别取0.1 mL与9.9 mL冷却到60℃的培养基混合均匀.待培养基凝固后,在培养基表面分别涂布0.2 mL *S. aureus* 菌悬液,于37℃下培养24 h.观察第1个没有菌落生长的培养皿,记录所添加的提取物浓度,即为提取物的MIC。

1.3.4 最低杀菌浓度(MBC)的测定 参照A. L. R. Spencer描述的方法^[9]测定普洱茶提取物对 *S. aureus* 的MBC。

2 结果与分析

2.1 普洱茶水浸提物对 *S. aureus* 的影响

不同浓度普洱茶水提取物对 *S. aureus* 的抑制效果见图1.由图1可见,除普洱茶水提取物浓度为2 mg/mL时对 *S. aureus* 无抑制效应外,其浓度为4~20 mg/mL均对 *S. aureus* 有较强的抑菌作用,且抑菌圈直径随浓度的增加而增大.浓度为20 mg/mL时,抑菌圈直径达到(14.17±0.23) mm。

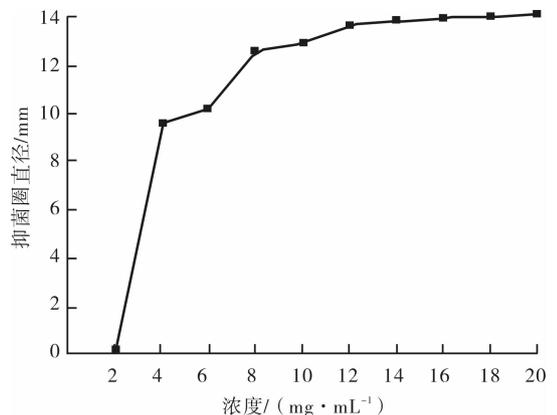


图1 不同浓度的普洱茶水浸提物对 *S. aureus* 的影响

2.2 普洱茶75%乙醇浸提物对 *S. aureus* 的影响

不同浓度普洱茶75%乙醇浸提物对 *S. aureus* 的抑制效果见图2.由图2可知,不同浓度浸提物均对 *S. aureus* 有抑制效应,且抑菌圈直径与浓度呈正相关.浓度为2 mg/mL时,抑菌圈直径为(8.05±0.29) mm;浓度为20 mg/mL时,抑菌圈直径为

(19.85 ± 0.33) mm.

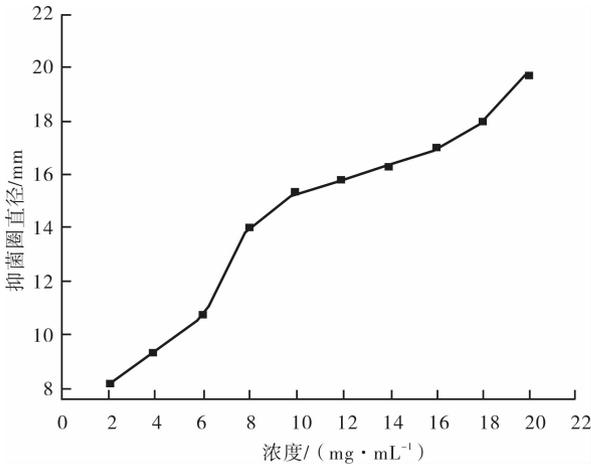


图2 不同浓度的普洱茶75%乙醇浸提物对 *S. aureus* 的影响

2.3 普洱茶95%乙醇浸提物对 *S. aureus* 的影响

不同浓度普洱茶95%乙醇浸提物对 *S. aureus* 的抑制效果见图3. 由图3可知,不同浓度浸提物均对 *S. aureus* 有较强的抑制作用,且抑菌圈直径与浓度呈正相关. 浓度为2 mg/mL时,抑菌圈直径为(8.25 ± 0.31) mm;当浓度达到20 mg/mL时,抑菌圈直径达到最大.

图4是不同浓度普洱茶95%乙醇溶剂浸提物对 *S. aureus* 的抑菌效果图,T3/1—T3/10的95%乙醇浸提物添加浓度分别为20 mg/mL,18 mg/mL,16 mg/mL,14 mg/mL,12 mg/mL,10 mg/mL,8 mg/mL,6 mg/mL,4 mg/mL,2 mg/mL. 由图4可见,随浸提物浓度的增加,其对 *S. aureus* 的抑制效果逐渐增强.

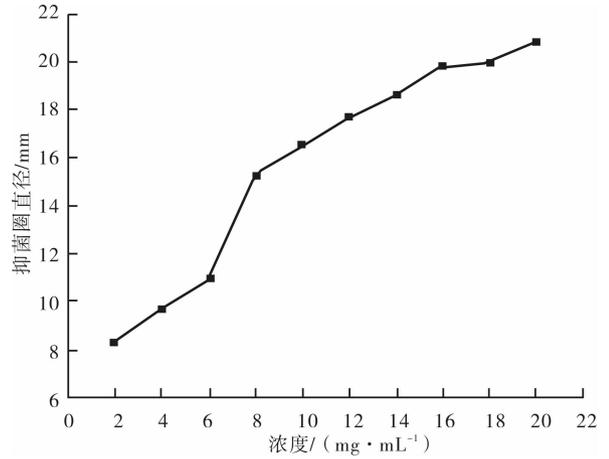


图3 不同浓度的普洱茶95%乙醇浸提物对 *S. aureus* 的影响

2.4 不同溶剂浸提物的MIC及MBC

普洱茶浸提物对 *S. aureus* 的MIC及MBC见表1. 从表1可见,相同浸提物对 *S. aureus* 的MIC及MBC相接近;不同浸提物对 *S. aureus* 的MIC及MBC的结果是:普洱茶水浸提物 > 普洱茶75%乙醇浸提物 > 普洱茶95%乙醇浸提物.

3 结论

为考察不同溶剂普洱茶浸提物的抑菌效应,本文以金黄色葡萄球菌(*S. aureus*)为供试菌,采用滤纸片扩散法分别探讨普洱茶水浸提物、75%乙醇浸提物和95%乙醇浸提物的抑菌效果、最小抑菌浓度(MIC)和最低杀菌浓度(MBC),得出如下结论:普洱茶水浸提物、75%乙醇浸提物和95%乙醇浸提物在4~20 mg/mL范围内均对 *S. aureus* 有抑制作用,

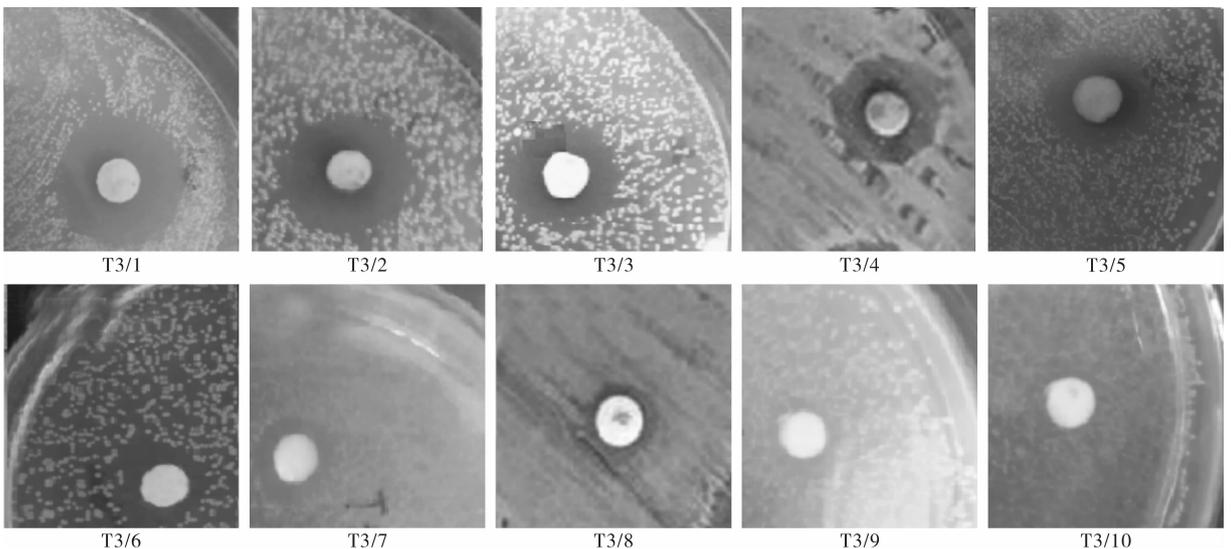


图4 不同浓度普洱茶95%乙醇浸提物对 *S. aureus* 的抑制效果

表1 普洱茶浸提物对 *S. aureus* 的 MIC 及 MBC (mg · mL⁻¹)

普洱茶浸提物	MIC	MBC
水浸提物	0.75	0.76
75%乙醇浸提物	0.69	0.69
95%乙醇浸提物	0.63	0.63

且抑制效果随浓度的增加而增大;95%乙醇浸提物对 *S. aureus* 的抑菌效果大于水浸提物和75%乙醇浸提物, MIC 及 MBC 均为 0.63 mg/mL.

参考文献:

- [1] 程启坤,姚国坤. 普洱茶的概念与所属茶类的探讨 [C]//中国云南普洱茶古茶山茶文化研究,昆明:云南科技出版社,2006:20-23.
- [2] Peterson J, Dwyer J, Bhagwat S, et al. Major flavonoids in dry tea [J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2005, 18:487.
- [3] Xie G X, Ye M, Yang Y W, et al. Characterization of Pu-erh tea using chemical and metabolic profiling approaches

- [J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2009, 57(8):3046.
- [4] Wu S, Yen G, Wang B, et al. Antimutagenic and antimicrobial activities of Pu-erh tea [J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2007, 40:506.
- [5] 何国藩,林月蝉. 普洱茶色素类物质及其在沱堆过程中的变化 [J]. *中国茶叶*, 1987(4):6.
- [6] Hu Y J, Jia J J, Ge C R, et al. Antimicrobial activity of Pu-erh tea extracts in vitro and its effects on the preservation of cooled mutton [J]. *Journal of Food Safety*, 2010, 30(1):177.
- [7] 胡永金,乔金玲,葛长荣. 普洱茶与绿茶提取物体外抑菌效果的研究 [J]. *食品科学*, 2009, 30(13):56.
- [8] 廖玉婷,曹光群. 两种天然植物提取物的抑菌效果的快速评价与比较 [J]. *天然产物研究与开发*, 2007, 19:626.
- [9] Spencer A L R, Spencer J F T. *Public Health Microbiology: Methods and Protocols* [M]. New Jersey: Human Press Inc, 2004:325-327.

本刊数字网络传播声明

本刊已许可中国学术期刊(光盘版)电子杂志社在中国知网及其系列数据库产品、万方数据资源系统、维普网等中以数字化方式复制、汇编、发行、信息网络传播本刊全文。其相关著作权使用费与本刊稿酬一并支付。作者向本刊提交文章发表的行为即视为同意我刊上述声明。

酵母菌吸附处理废水中重金属离子的研究综述

马歌丽, 杜聪聪, 魏涛, 余轩, 毛多斌

(郑州轻工业学院 食品与生物工程学院, 河南 郑州 450001)

摘要:综述了酵母菌吸附处理重金属离子的吸附机理、影响因素、吸附剂的解吸、吸附动力学和吸附平衡模型,指出实现酵母菌吸附处理废水中重金属离子工业化应用的关键是降低运行成本和简化操作程序.因而今后研究的重点是酵母菌吸附机理和最佳吸附工艺条件的探索、酵母菌固定化工艺研究、复杂废水环境中酵母菌的重复利用和再生研究等.

关键词:生物吸附法;酵母菌;废水处理;重金属离子

中图分类号:TS207.5;TQ920.9 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2014.01.007

Research review of biosorption treatment of the heavy metal ions in wastewater using yeasts

MA Ge-li, DU Cong-cong, WEI Tao, YU Xuan, MAO Duo-bin

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

Abstract: The biosorption mechanism, influential factors, adsorbent desorption, kinetics models and equilibrium isotherm models of biosorption treatment of heavy metal ions using yeasts were reviewed. It also concluded that the keys to realize the industrial application of yeast biosorption in wastewater were decreasing the costs, simplifying the procedures. The future research will focus on the biosorption mechanism and the optimum biosorption conditions, the immobilization technology of yeasts and the reuse or regeneration of yeasts.

Key words: biosorption; yeast; treatment of wastewater; heavy metal ion

0 引言

水体重金属污染已成为全球性的环境问题.引起水体污染的重金属主要指汞、铬、铅、镉以及砷类金属等生物毒性显著的元素.水体中的重金属经鱼贝类、农作物和饮用水等途径进入人体后,会对人体器官造成严重危害,长期积累将引起机体慢性中毒甚至死亡^[1-4].治理重金属污染废水日益受到人们的重视,传统的治理方法分化学法和物理法^[5-6].化学法包括沉淀法和电解法,适用于处理重金属离

子浓度较高的废水.其中,沉淀法需对水体 pH 进行严格调整,操作复杂,且沉淀物易造成二次污染;电解法则不能将水体中重金属离子浓度降至很低.物理法主要包括离子交换法和膜分离法,适用于处理重金属浓度较低的废水,但处理效果常常受到各种条件的限制,且成本较高.

生物吸附法是利用生物体或其衍生物吸附水体中的金属离子,这种新型的处理方法因具有对环境毒害小、材料来源广泛以及操作成本低等优点受到研究者的关注.1949年 Ruchhoft 首次用活性污泥

收稿日期:2013-11-05

基金项目:河南省科技攻关项目(132102120197)

作者简介:马歌丽(1963—),女,河南省漯河市人,郑州轻工业学院教授,主要研究方向为生物工程.

法从废水中回收了 ^{239}Pu ,并指出在清除污染的过程中增长的微生物含有巨大表面积的胶状基质,能吸收放射性物质,该研究拉开了生物吸附法处理废水中重金属离子的序幕^[7].生物吸附法常选用生物质(如壳聚糖、植物秸秆和纤维素)、藻类、微生物(酵母菌、霉菌和细菌)作为吸附剂.酵母菌对重金属离子和低pH环境耐受能力强,成为生物吸附剂的首选材料.实践表明,用取自啤酒等发酵工业的废弃酵母吸附处理废水中低浓度的重金属离子有很好的吸附效果,该法原料来源广泛,操作简单,而且能达到“以废治废”的目的^[8-10].

本文拟对酵母菌作为生物吸附剂吸附处理废水中金属离子的吸附机理、影响因素、生物吸附动力学及吸附平衡模型等方面进行综述.

1 酵母菌吸附重金属离子的机理

酵母活细胞吸附重金属离子的过程一般分为2个阶段.第1阶段是细胞表面吸附阶段,即胞外多聚物和细胞壁上的官能团(羧基、磷酸基、羟基、硫酸酯基和酰胺基等)与金属离子发生配位络合.该阶段快速、可逆且不依赖于能量代谢,又称被动吸附过程.第2阶段是细胞表面吸附的重金属离子在细胞表面相关酶(如水解酶、转移酶等)的作用下转移至细胞内并参与细胞代谢的过程.此阶段速度慢、不可逆且与细胞代谢有关,又称主动吸收过程.J. H. Suh等^[11]研究发现,当酵母浓度为1 g/L, Pb^{2+} 初始浓度为100 mg/L时,起始3~5 min内, Pb^{2+} 先吸附到细胞表面;24 h后 Pb^{2+} 以极其缓慢的速度透过细胞膜逐渐进入细胞内部.

近20年来,国内外学者对生物吸附过程进行了大量研究,提出了各种吸附机理.目前普遍被认可的生物吸附机理主要有离子交换、表面络合、无机微沉淀和静电吸附.

1.1 离子交换作用

酵母菌在吸附重金属离子的同时经常伴随其他阳离子(如 K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 等)的释放,因此可以把吸附作用看作一个离子交换过程^[12].D. Brady等^[13]研究发现酵母菌吸附 Cu^{2+} 的过程中,细胞内70%的 K^+ 快速释放,60%的 Mg^{2+} 缓慢释放,这充分证实了离子交换是酵母细胞吸附重金属的重要机理之一.陈灿等^[14-15]研究发现,酿酒酵母吸附 Zn^{2+} , Pb^{2+} 和 Ag^+ 的过程可以促进酵母细胞释放自身的 K^+ , Na^+ , Ca^{2+} 和 Mg^{2+} ,这同样说明离子交换

机制在酵母吸附重金属离子过程中发挥了重要作用.

1.2 表面络合作用

酵母菌吸附重金属离子的表面络合作用,是指细胞壁上的活性官能团与金属离子螯合或配位的过程.M. Fomina等^[16]利用扫描电子显微镜技术(SEM)和X光吸收能谱技术(XAS)证实酵母菌在与 Zn^{2+} , Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的相互作用中,酵母细胞表面的含氧官能团(如磷酸基、羧基等)发挥重要作用,并提出离子配位模型.陈灿等^[17]利用X射线吸收精细结构谱技术(EXAFS)对酿酒酵母吸附 Zn^{2+} 的局域结构进行研究,同样发现 Zn^{2+} 以四配位体和六配位体混合构型(以四配位体构型为主)与酿酒酵母细胞表面结合.

1.3 无机微沉淀

生物吸附过程中,重金属离子能以硫酸盐、碳酸盐或氢氧化物等形式通过晶核作用在细胞壁或细胞内沉淀下来,从而达到富集重金属离子的目的.B. Volesky等^[18]通过能谱仪研究了酵母吸附 Cd^{2+} 的过程,发现 Cd^{2+} 以磷酸盐形式沉积在酵母细胞内液泡中,而在酵母细胞壁上没有发现沉淀.D. W. Strandberg等^[19]对酿酒酵母吸附放射性元素U进行研究,发现U沉积在酵母细胞表面.

1.4 静电吸附作用

C. D. Aharoni等^[20]利用原子力显微镜(AFM)的力-距离曲线方法研究了中性条件下酿酒酵母吸附 Cu^{2+} 前后细胞表面静电性质的变化,结果表明,该变化促进了细胞与荷负电探针的吸附.尹华等^[21]研究不同浓度的电解质对解脂假丝酵母吸附铬的盐效应,结果表明,当阴离子相同时,低浓度的 Na^+ 和 Mg^{2+} 对吸附铬有促进作用,而 Al^{3+} 有抑制作用,阳离子的盐效应顺序是 $\text{Al}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$;当阳离子相同时,阴离子盐效应顺序为 $\text{Br}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$.研究还发现,盐效应的发生与菌体表面带正电荷的官能团和电解质阴离子之间的静电作用有关.

2 影响酵母菌吸附重金属离子的因素

影响酵母菌吸附重金属离子的因素可归纳为以下几方面:重金属离子的种类、重金属离子的初始浓度与菌体浓度之比、水体的pH、吸附温度、吸附时间、水体中的共存离子以及酵母菌体的预处理方

法等。

2.1 重金属离子的种类

重金属离子的特性是影响生物吸附效果的本质因素。啤酒酵母可以吸附不同类型的重金属离子,包括有毒的、具有放射性的以及贵金属等^[22-25]。J. L. Wang 等^[26-27]用定量结构活性关系方法(QASR)探讨了工业废弃啤酒酵母对10种金属离子的吸附作用。结果表明,金属离子共价指数与吸附容量之间具有显著的线性关系:共价指数越高、金属离子与吸附剂表面官能团共价结合所占比重越大、键结合越牢固,则吸附容量越大,即吸附容量由大到小的排列顺序为 $Pb^{2+} > Ag^+ > Cr^{3+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+} > Co^{2+} > Sr^{2+} > Ni^{2+} > Cs^+$ 。

2.2 重金属离子的初始浓度与菌体浓度之比

生物吸附法的最大优点是适用于处理含重金属离子浓度较低的废水。重金属离子的初始浓度与菌体添加量对吸附效果有显著影响。徐惠娟等^[28]发现 Cd^{2+} 初始浓度与酵母浓度之比为 50 mg/L : 1 g/L 时,吸附率最高为 93%。朱一民等^[29]的研究结果表明,固定 Hg^{2+} 初始浓度为 0.5 g/L 时,随着菌体浓度的增加, Hg^{2+} 的去除率逐渐增加;当菌体浓度增加至 32 g/L 时, Hg^{2+} 去除率增加幅度缓慢。固定菌体浓度为 40 g/L 时,随着 Hg^{2+} 初始浓度的增加, Hg^{2+} 去除率逐渐下降; Hg^{2+} 浓度在 0 ~ 3 g/L 范围内,酵母对其具有较好的吸附效果,初始浓度为 1.0 g/L 时, Hg^{2+} 去除率达 96%。

2.3 温度

在酵母吸附重金属离子的过程中,温度对吸附效率也会产生重要影响。朱一民等^[29]对不同温度下啤酒酵母吸附 Hg^{2+} 进行了研究,结果表明,35 °C 时酵母对溶液中 Hg^{2+} 的去除率最高,为 99%;温度高于或低于 35 °C 时的去除率均在 95% 左右。蔡佳亮等^[30]则认为生物吸附是一个放热过程,啤酒酵母对离子的吸附能力随温度下降而提高。

2.4 水体 pH

水体 pH 对细胞表面吸附位点的数目以及金属离子的化学存在状态都有很大影响,其直接影响氧化还原反应、无机微沉淀作用及配位络合作用。F. Eric 等^[31]研究发现,酵母吸附重金属离子的吸附量随 pH 升高而呈非线性增加。尹华等^[21]用酵母菌活性污泥法吸附处理含铬电镀废水,结果表明,酵母活菌体对铬具有良好的吸附性能,且对废水的 pH 适应范围较广。当 pH = 3.2 ~ 6.0 时,酵母对总铬浓

度为 30.2 mg/L 的水样中铬的去除率达 85.0%。D. Brady^[32]的研究表明,酿酒酵母吸附 Cu^{2+} 的最适 pH = 5 ~ 9,在任何极限 pH 条件,即 pH 为 1—4 或 10—14 的强酸强碱条件都会降低 Cu^{2+} 的去除率。

关于水体 pH 对酵母吸附效果的影响原因,主要的解释^[33-36]为:pH 较低时,大量的水合氢离子与重金属离子竞争细胞表面的活性吸附位点,导致吸附量降低;随着 pH 的升高,细胞表面的质子化官能团解离,暴露出更多带负电荷的位点,有利于与重金属离子的结合;当 pH 较高时,金属离子易形成不溶解的氧化物、氢氧化物等沉淀微粒并覆盖于细胞表面,不利于金属离子的吸附甚至会终止吸附。

2.5 吸附时间

一般认为,随着吸附时间的延长,吸附容量会增大,吸附效率也将提高;但是,酵母吸附重金属离子的过程通常在较短时间内即可完成,因此,应考虑酵母吸附平衡及解吸现象的发生。李明春^[37]研究了吸附时间对酵母吸附 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 的影响,结果发现:酵母吸附 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 时,1 h 即达到吸附平衡,之后随着吸附时间的延长会发生脱吸附现象,且 Ni^{2+} 比 Cu^{2+} 更易发生脱吸附;酵母对 Cd^{2+} 的吸附量却在 1 h 后呈不断上升的趋势,30 min 的吸附量为 1 h 的 93.0%,14 h 的吸附量为 1 h 的 243%。

2.6 水体中的共存离子

工业废水中除了目标重金属离子还有大量的其他金属阳离子,如 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等。生物吸附时,这些阳离子可能与目标重金属离子竞争吸附位点,从而影响生物体对后者的吸附效果。目前关于水体中共存离子对生物吸附效果影响的研究还处于初级阶段,尚无很好的数学模型来描述。

代淑娟等^[38]探究了水相中共存离子对废啤酒酵母吸附 Cd^{2+} 的影响,结果表明 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 对 Cd^{2+} 的吸附效果影响显著,而碱金属离子(Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+})和 NH_4^+ 及阴离子(SO_4^{2-} 、 F^- 、 Cl^- 和 NO_3^-)对酵母吸附 Cd^{2+} 的影响相对较小。S. K. Das 等^[39]对固定化酵母吸附放射性核素(^{233}U 、 ^{239}Pu 和 ^{241}Am)进行探究,发现酵母在吸附放射性核素的同时能吸附其他杂质阳离子(Al 、 Be 、 Cd 、 Cr 、 Fe 、 Mn 、 Pb 、 Ce 、 Dy 、 Eu 、 Gd 、 Sm),而且对这些阳离子的吸附不影响酵母对放射性核素的吸附容量。

2.7 酵母菌体的预处理

作为生物吸附材料的酵母菌,其存在状态主要

有活性酵母和致死酵母、游离态酵母和固定化酵母、改性酵母和化学修饰酵母。酵母菌体的存在状态不同,其吸附能力也不同。对酵母菌的预处理包括2方面:一方面是将酵母细胞表面去质子化,活化吸附位点;另一方面是改善酵母细胞表面基团的化学性能。

代淑娟等^[38]采用扫描电子显微镜、动电位与红外光谱等分析手段,研究水洗废啤酒酵母吸附电镀废水中的 Cd^{2+} 。结果表明,对酵母进行水洗预处理后,其吸附率由89.85%提高到96.18%。原因可能是水洗预处理去除了废啤酒酵母中掩盖吸附位点的可溶相,进而暴露出更多的吸附位点,提高了酵母与 Cd^{2+} 发生配合作用的几率。

对酵母菌细胞表面进行适当的化学修饰,能够提高其表面配位基团的活性,改善酵母菌对重金属离子的吸附能力。A. Malik^[40]分别用HCl, NaOH和 CaCl_2 对酵母修饰后再吸附 Cu^{2+} ,结果表明,修饰酵母的吸附量均明显高于未修饰酵母的吸附量,其中用0.20 mg/L NaOH修饰后酵母的吸附量最高,可达15.64 mg/g;而未修饰酵母的吸附量仅为4.14 mg/g。韩润平等^[41]分别采用碱水解、酯化和丙酮3种方法预处理酵母菌,结果表明,在碱性条件下,酵母表面的酰胺键及酯键可以水解出氨基、羟基和羧基等,从而提高酵母吸附效率;酯化处理使酵母细胞壁上的羧基被掩蔽,因酯基对 Cu^{2+} 的吸附能力远小于羧基,导致酵母吸附量降低;丙酮处理酵母菌能浓缩其细胞壁,使得单位质量吸附剂中细胞壁含量增高,进而提高吸附剂的吸附量。

游离态或悬浮态酵母机械强度低,吸附金属离子后难以分离再生。如果将酵母细胞固定化,可以增加吸附剂的多孔性、稳定性和亲水性,不仅能提高其吸附效率,而且也有利于酵母细胞与吸附物的分离,是一项经济实用的细胞预处理技术。常用的细胞固定化方法有交联法、吸附法、共价结合法、包埋法等。G. Yekta等^[42]发现用海藻酸钙固定的酵母细胞对 Cu^{2+} 的吸附能力显著提高。B. Volesky等^[43]发现海藻酸钠固定的酵母菌对 Cd^{2+} 的吸附能力显著提高,采用固定化细胞使后续操作更方便。武运等^[44]用固定化啤酒酵母菌体吸附 Pb^{2+} ,吸附率>80%,且吸附过程快,15 min就能达到最佳效果。

3 吸附剂的解吸

对吸附重金属离子的吸附剂解吸,不仅使生物

吸附剂得以再生,而且还可以达到回收金属离子的目的。常用的解吸剂主要有强酸、强碱、金属盐、螯合剂及络合剂等。

李耕倩等^[45]发现,HCl, HNO_3 , NaHCO_3 与NaOH溶液对固定化啤酒酵母吸附的重金属离子均有一定的解吸作用,其中 HNO_3 对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的解吸率较高,分别为84.51%和96.49%,HCl对 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的解吸率较高,分别为91.95%和96.07%;通过电镜观察发现, HNO_3 作解吸剂时会破坏生物吸附剂的细胞结构,不利于生物吸附剂的再利用,而HCl对生物吸附剂的结构没有明显破坏,这可能是因为 HNO_3 比HCl具有更强的氧化性。A. I. Ferraz等^[46]分别用 H_2SO_4 , HNO_3 , HCl, CH_3COOH 和EDTA作解吸剂,研究了废酿酒酵母对 Cr^{3+} 的吸附和解吸作用,发现吸附30 min吸附效果较好,解吸30 min解吸效率较高,并指出解吸过程可能受到吸附位点亲和力大小的影响。

关于解吸机理,目前一般解释为:解吸剂与被吸附重金属离子互相竞争细胞表面的吸附位点,从而将重金属离子从吸附细胞上洗脱下来。大量实验研究发现^[47-49],在所用的解吸剂中,螯合剂EDTA的解吸效果最好,其次为强碱,而无机盐的解吸率较低。前面提到的低pH下出现吸附量随时间延长而下降的现象,其原因可能就是因为解吸过程的发生。

4 吸附动力学与吸附平衡模型

吸附动力学研究是设计生物吸附工艺过程的基础,对探讨吸附机理也很有帮助。用于描述生物吸附过程的动力学方程有准一级速率方程、准二级速率方程、Elovich方程、双常数速率方程等。D. Selcen^[50]研究发现,可以用准二级速率方程拟合失活质子化裂殖酵母对 Ni^{2+} 的吸附,其线性相关系数大于0.97。P. Vasudevan等^[51]的研究表明,质子化酵母吸附 Cd^{2+} 的过程分为4个阶段,每个阶段都符合准二级速率方程。随着对生物吸附过程研究的不断深入,一些学者又提出了更能体现吸附机理的速率方程。D. Park等^[52]提出一种形式简单的速率方程,拟合了酿酒酵母对 Cr^{6+} 的生物吸附过程,结果证实 Cr^{6+} 是通过氧化还原反应被酵母菌吸附去除的。S. N. Dodic等^[53]利用KEKAM模型描述活酵母对 Zn^{2+} 的吸附动力学,其线性相关系数平均为

0.96.

对酵母菌吸附重金属离子的过程进行分析归纳,建立吸附平衡模型,有助于吸附机理的探究,还可以解释、预测和评价其吸附性能.目前用于描述单组分生物吸附平衡的经典模型主要是 Langmuir 方程和 Freundlich 方程.姜友军等^[54]运用这 2 个方程同时对化学修饰酵母吸附 Cd^{2+} 的过程进行拟合,发现 Langmuir 方程能更好地描述酵母对 Cd^{2+} 的吸附过程,也说明酵母对 Cd^{2+} 的吸附多为单分子层吸附.但也有实验证实 Langmuir 模型的局限性.有些报道^[55-56]指出 Langmuir 方程对某些吸附系统不适用,如酵母吸附 Hg^{2+} 时仅在吸附初期满足 Langmuir 方程,用酸质子化的酵母对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附不满足 Langmuir 方程等.

为了描述二元或者多元金属的竞争吸附,已经发展出多种扩展的 Langmuir 型和 Freundlich 型吸附模式,如基于 Langmuir 型的 BET 方程、Schatchard 曲线,以及利用多参数数学模型来描述多种金属离子间的竞争吸附模型和机理模型,其中表面络合模型和离子交换模型是目前提出的 2 类主要机理模型^[57-58].

5 结语

生物吸附技术具有对环境危害小、可利用废弃酵母、成本低、适应废水范围广等诸多优势,该项技术在环境工程中有非常广阔的应用前景.目前酵母吸附处理废水中重金属离子的技术仍处在实验室研究阶段,工业化应用的报道还比较少.实现该技术工业化应用的关键是降低运行成本和简化操作程序.根据这一现状,该技术今后研究的热点将是酵母吸附机理和最佳吸附工艺条件的探索、酵母固定化工艺研究、复杂废水环境中酵母的重复利用和再生研究等.

参考文献:

[1] 朱参胜,梁晓聪. 砷的毒理及其对人体健康的影响[J]. 环境与健康杂志,2009,26(6):561.

[2] Haydn B, Lue-Merii M P. Determination of arsenic in water samples by total reflectance X-ray fluorescence using pre-concentration with alumina[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2010, 65(6):489.

[3] 赵澹,吴天宝,叶裕才. 我国饮用水源的重金属污染及治理技术深化问题[J]. 给水排水,1998,24(10):22.

[4] 李光辉. 重金属污染对畜禽健康的危害[J]. 中国兽医杂志,2006,42(4):54.

[5] 易秋实. 我国饮用水砷污染状况及应对措施[J]. 湖北第二师范学院学报,2010,27(8):23.

[6] Srivastava N K, Majumder C B. Novel biofiltration methods for the treatment of heavy metals from industrial wastewater[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 151(1):1.

[7] Volesky B, Holan Z R. Biosorption of heavy metal by *Saccharomyces cerevisiae*[J]. Biotech Prog, 1995, 42(5):797.

[8] 凌秀梅,邱树毅,胡鹏刚. 啤酒废酵母的综合利用[J]. 酿酒科技,2006(2):87.

[9] Shotipruk A, Kittianong P, Supphantharika M, et al. Application of rotary microfiltration in debittering process of spent brewer's yeast[J]. Bioresource Technology, 2005, 96(17):1851.

[10] 周红卫,江林. 啤酒废酵母的回收利用[J]. 江苏调味品副食品,2000,67(6):12.

[11] Suh J H, Kim D S. Effect of Hg^{2+} and cell conditions on Pb^{2+} accumulation by *Saccharomyces cerevisiae*[J]. Bioprocess Biosystems and Engineering, 2000, 23(4):327.

[12] Liu P, Zeng G M. Research progress of biosorption in treatment of waste water containing heavy metals[J]. Industry Water and Waste Water, 2004, 10(5):1.

[13] Brady D, Duncan J R. Cation loss during accumulation of heavy metal cation by *Saccharomyces cerevisiae*[J]. Biotechnology Letters, 1994, 16(5):543.

[14] 陈灿,王建龙. 酿酒酵母吸附 $\text{Zn}(\text{II})$ 过程中阳离子(K^+ , Mg^{2+} , Na^+ , Ca^{2+})的变化分析[J]. 环境科学, 2006, 27(11):2261.

[15] Chen C, Wang J L. Removal of Pb^{2+} , Ag^+ , Cs^+ and Sr^{2+} from aqueous solution by brewery's waste biomass[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 151(1):65.

[16] Fomina M, Charnock J, Bowen A D, et al. X-ray absorption spectroscopy (XAS) of toxic metal mineral transformations by fungi[J]. Environmental Microbiology, 2007, 9(2):308.

[17] 陈灿,谢亚宁,杜永华,等. 利用 EXAFS 研究酿酒酵母与 $\text{Zn}(\text{II})$ 的相互作用机理[J]. 环境科学, 2008, 29(6):1666.

[18] Volesky B, May H, Holan Z R. Cadmium biosorption by *Saccharomyces cerevisiae*[J]. Biotech and Bioeng, 1993, 41(8):826.

[19] Strandberg D W, Shumate S E, Parrot J R Jr. Accumulation of uranium by *Saccharomyces cerevisiae* and *Pseudomonas aeruginosa*[J]. Appl Environment Microbiol, 1981, 41(2):237.

- [20] Aharoni C D, Sparks L, Levimon S. Kinetics of soil chemical reactions: Relationships between empirical equations and diffusion models [J]. Science Society of America Journal, 1991, 55(10):1307.
- [21] 尹华, 叶锦韶, 彭辉, 等. 酵母菌活性污泥法吸附处理含铬电镀废水性能[J]. 环境科学, 2004, 25(3):61.
- [22] Tobin J M, White C, Gadd G M. Metal accumulation by fungi: Applications in environmental biotechnology [J]. Journal of Industrial Microbiology, 1994, 13(2):126.
- [23] Thomas P, Lynne E M, John A F. Nickel removal from nickel plating waste water using a biologically active movingbed sand filter[J]. Biometals, 2003, 16(4):567.
- [24] Padmavathy V, Vasudevan P, Dhingra S C. Biosorption of Ni^{2+} on Baker's yeast [J]. Process Biochemistry, 2003, 38(10):1389.
- [25] Ghurye G, Clifford D, Tripp A. Iron coagulation and direct microfiltration to remove arsenic from groundwater [J]. Journal American Water Works Association, 2004, 96(4):143.
- [26] Wang J L, Chen C. Correlating metal ionic characteristics with biosorption capacity of a yeast using QSAR model based on classifications of metal ions [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2007, 28(1):76.
- [27] Wang J L, Chen C. Influence of metal ionic characteristics on their biosorption capacity by *Saccharomyces cerevisiae* [J]. Applied Microbiology Biotechnology, 2007, 74(4):911.
- [28] 徐惠娟, 龙敏南, 许建宾. 啤酒酵母生物吸附镉的研究 [J]. 工业微生物, 2004, 34(2):10.
- [29] 朱一民, 魏德州. 啤酒酵母对汞离子的生物吸附 [J]. 东北大学学报, 2004, 25(1):89.
- [30] 蔡佳亮, 黄艺, 礼晓. 生物吸附剂对污染物吸附的细胞学机理 [J]. 生态学杂志, 2008, 27(6):1005.
- [31] Eric F, Jean C R. Heavy metal biosorption by fungal mycelial by products: Mechanisms and influence of pH [J]. Applied Microbiology Biotechnology, 1992, 37(3):399.
- [32] Brady D, Rose P O, Duncan J R. The use of hollow fiber cross-flow microfiltration in bioaccumulation and continuous removal of heavy metals from solution by *Sacharomyces cerevisiae* [J]. Biotechnol and Bioeng, 1994, 44(11):1362.
- [33] Seki H, Suzuki A, Maruyama H. Biosorption of chromium and arsenic onto methylate yeast biomass [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 281(2):261.
- [34] Zhang Y S, Wang R G, Wang X X, et al. The comparison of Cu^{2+} adsorption capability of Baker's yeast, nano-titania and their composite adsorbent [J]. Environmental Science, 2008, 53(9):1365.
- [35] Ashok V B, Smita S Z, Balasaheb P K. Management of heavy metal pollution by using yeast biomass [J]. Microbes and Environment, 1996, 9(1):21.
- [36] 王水云, 谢水波, 李仕友, 等. 啤酒酵母菌吸附废水中铀的研究 [J]. 铀矿冶, 2008, 27(2):96.
- [37] 李明春. 酵母菌对重金属离子吸附的研究 [J]. 菌物系统, 1998, 17(4):367.
- [38] 代淑娟, 高大, 王玉娟, 等. 共存离子对水洗废啤酒酵母吸附水相中 Cd^{2+} 的影响 [J]. 有色矿冶, 2008, 24(3):79.
- [39] Das S K, Kedari C S, Shinde S S, et al. Performance of immobilized *Saccharomyces cerevisiae* in the removal of long lived radionuclides from aqueous nitrate solutions [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2002, 253(2):235.
- [40] Malik A. Metal bioremediation through growing cells [J]. Environment International, 2004, 30(2):261.
- [41] 韩润平, 杨贯羽, 张敬华, 等. 光谱法研究酵母菌对铜离子的吸附机理 [J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(12):2334.
- [42] Yekta G, Sibel U, Ulgar G. Biosorption of copper ions by caustic treated waste Baker's yeast biomass [J]. Turk J Biol, 2003, 27(5):23.
- [43] Volesky B, J Weber, R Vieira. Biosorption of Cd^{2+} and Cu^{2+} by different types of *Sargassum biomass* [J]. Process Metallurgy, 1999, 9(1):473.
- [44] 武运, 杨海燕, 任娟, 等. 固定化啤酒废酵母吸附 Pb^{2+} 的研究 [J]. 新疆农业大学学报, 2008, 31(3):78.
- [45] 李耕倩, 郭立新. 啤酒酵母对重金属离子的吸附和解吸效果影响的实验研究 [J]. 化工科技, 2011, 19(3):37.
- [46] Ferraz A I, Tavares T, Teixeira J A. Cr^{3+} removal and recovery from *Saccharomyces cerevisiae* [J]. Chemical Engineering Journal, 2004, 105(2):11.
- [47] 赵永红, 成先雄, 邱廷省. 啤酒酵母对镉离子的吸附及镉离子的解吸 [J]. 金属矿山, 2007, 3(4):74.
- [48] 赵增华, 王婵, 王战勇. 固定化啤酒废酵母对 Pb^{2+} 的吸附 [J]. 河南科技大学学报: 自然科学版, 2007, 28(3):98.
- [49] Pavel K, Martina M, Jan F. Biosorption and metal removal through living cells [J]. Microbial Biosorption of Metals, 2011, 22(8):197.
- [50] Selcen D S. Biosorption of $\text{Ni}(\text{II})$ by *Schizosaccharomyces pombe*: Kinetic and thermodynamic studies [J]. Bioprocess Biosyst Eng, 2011, 34(8):997.

调节血清胆固醇的保健功能食品研究综述

许春平, 杨琛琛

(郑州轻工业学院 食品与生物工程学院, 河南 郑州 450001)

摘要:从分析我国近年膳食转型与心血管疾病高发的关联入手,综述了造成血清胆固醇升高的主要因素,以及调节血清胆固醇的天然活性成分及保健功能食品:造成血清胆固醇升高的主要膳食特征为高脂、高热量、低纤维、低碳水化合物;调节血清胆固醇的天然活性成分有 HMG-CoA 还原酶抑制剂、LDL 受体激活剂、NPC1L1 抑制剂、Intestinal ACAT 抑制剂、胆汁酸再吸收抑制剂、CETP 抑制剂;能够调节血清胆固醇含量的保健功能食品有膳食纤维、山楂黄酮、苹果多酚以及荞麦面粉等。

关键词:血清胆固醇;心血管疾病;膳食转型;保健品;功能食品

中图分类号:TS218 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2014.01.008

Review of health functional foods for serum cholesterol-regulating

XU Chun-ping, YANG Chen-chen

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

Abstract: Starting from the analysis of the current Chinese dietary transition problem and the relationship with high incidence of the disease cardiovascular disease, the main factors causing increase in serum cholesterol levels and the cholesterol-regulating nutraceuticals and functional foods was reviewed. The diet characteristics resulted in the increase of serum cholesterol were high-fat, high-calorie, low-carbohydrate and low fiber compounds. The natural compounds for serum cholesterol regulation were HMG-CoA reductase inhibitors, LDL receptor activators, NPC1L1 competitors, intestinal ACAT inhibitors, bile acid re-absorption inhibitor/bile acid binding resin and CETP inhibitors. The cholesterol-regulating functional foods included dietary fibers, hawthorn flavonoids, apple polyphenols, buck wheat, etc.

Key words: serum cholesterol; cardiovascular disease; dietary transition; nutraceutical; functional food

0 引言

世界卫生组织强调,心血管疾病是全球最大杀手,而高胆固醇是导致早期心血管疾病死亡的最大风险性因素,因此,增强控制高胆固醇的意识,改变饮食构成,从而预防心血管疾病,成为目前全球普遍关注的问题^[1]。本文拟基于当前此项研究的相关文献从目前中国膳食转型入手,探讨膳食习惯与心血管疾病的关系,分析造成血清胆固醇升高的膳

食特征,阐述调节血清胆固醇的机理,分析可以调节血清胆固醇的各种天然化合物和功能性食品。

1 膳食转型与心血管疾病

进入新世纪后,我国城镇人口在总人口中的占比由2000年的36.22%跃升至2010年的49.68%,按照目前的速度,我国的城镇化水平将保持稳步提升状态^[2]。中国营养状况调查表明,1980年代以来,随着人均GDP的增加,我国的膳食营养发生了转

型,由“低脂、低热量、高纤维、高碳水化合物”向“高脂、高热量、低纤维、低碳水化合物”转变.数据显示,1982年谷类食物(包含米类、面类、杂粮)国民人均摄入量为510 g/d,2002年则降低至403 g/d,降幅尤为明显的是杂粮类食物,从104 g/d降低至24 g/d.1982年,禽畜类、奶、蛋、动植物油的人均摄入量分别为34 g/d,8 g/d,7 g/d,18 g/d;到2002年,禽畜类、奶、蛋、动植物油的人均摄入量分别上升至79 g/d,26 g/d,24 g/d,42 g/d,增加明显^[3].翟凤英等^[4]的研究也表明,在城市、郊区和县城中,随着收入水平的提高,居民动物性食物特别是牲畜肉类和蛋类的消费量也进一步提高,这一变化会导致脂肪提供能量在总能量中所占比例不断提高.

中国健康与营养调查表明,从1978年至2002年,我国城市人口碳水化合物的供能百分比由72%降为52%,脂肪的供能百分比由16%增长到36%,膳食结构的变化使营养物质的供能比例也发生了变化.世界卫生组织技术报告797指出,脂肪、蛋白质的供能与人均GDP正相关,而随着人均GDP的增加,癌症及心脑血管疾病死亡率也随之升高.我国卫生部门的调查表明,自1990年至2008年,我国城市人口心脑血管疾病死亡率占总死亡率的比例由37%上升至40%.2008年11月,WHO Fact Sheet第310号文件指出,冠心病是心血管病的头号杀手,而导致冠心病的3个危险因素就是血清胆固醇浓度高、血压高和吸烟.

2 造成血清胆固醇升高的因素

D. Steinberg^[5]研究表明,血清胆固醇浓度与冠心病成正比,平均胆固醇由250 mg/dL降到200 mg/dL,将使冠心病降低50%.美国健康和营养检查调查(NHANES III)显示,美国20—74岁成年人的血清胆固醇异常(>6.2 mmol)百分比高达20%,而血清胆固醇偏高(5.2~6.2 mmol)百分比为31%,正常(<5.2 mmol)百分比仅为49%.2002年和2011年中国居民营养与健康状况调查结果显示,我国大城市18岁及以上人群总胆固醇升高(标准:总胆固醇 \geq 5.72 mmol)的患病率由4.5%上升至12.8%,60岁及以上的患病率由12.1%上升到21.6%.Z. Li等^[6]研究了中国人血清胆固醇浓度与年龄的关系,结果表明,30—55岁期间,随着年龄的增长,血清胆固醇浓度逐渐变大,而且女性高于

男性;55岁之后,女性血清胆固醇浓度趋于平缓,男性血清胆固醇浓度则继续升高,而且高于女性.此外,我国膳食转型和西化也使血清胆固醇浓度升高.

饮食中导致血清胆固醇升高的因素有很多.K. Jung等^[7]研究了24个国家中55—59岁冠心病的死亡率与平均每日摄入胆固醇的关系,结果表明,冠心病的死亡率与平均每日摄入胆固醇呈正相关性.A. Keys^[8]研究了总脂肪的摄入与冠心病的相关性,结果表明,总脂肪摄入量由40%降到30%可将冠心病的发病率降低至40%.C. H. Ng等^[9]通过动物实验研究得出,与胆固醇相比,氧化胆固醇升高血清胆固醇、增加大动脉血管粥样硬化斑的能力更强,而硬脂酸酯升高胆固醇的能力较弱.总脂肪摄入量的增加会大大提高冠心病的风险,饱和脂肪摄入量的增加也会增大冠心病的死亡率.F. B. Hu等^[10]研究表明,不饱和脂肪与饱和脂肪摄入之比与冠心病呈负相关的关系.D. Kromhout等^[11]研究得出,增加2%反式脂肪酸的摄入会使患冠心病的风险增加23%.

3 调节血清胆固醇含量的天然活性物质

Z. Y. Chen等^[12]研究了胆固醇的代谢调节途径,降低胆固醇的天然活性物质主要分为以下6种.

3.1 HMG-CoA 还原酶抑制剂

HMG-CoA 还原酶抑制剂,即羟甲基戊二酰辅酶A 还原酶抑制剂(hydroxy methylglutaryl coenzyme A reductase inhibitor).该酶是肝细胞合成胆固醇过程中的限速酶,催化生成甲羟戊酸,抑制HMG-CoA 还原酶能阻碍胆固醇合成.

3.2 LDL 受体激活剂

低密度脂蛋白LDL(low density lipoprotein),主要功能是把胆固醇运输到全身各处细胞,运输到肝脏合成胆酸.LDL能够进入动脉壁细胞,并带入胆固醇.LDL水平过高导致动脉粥样硬化,使个体处于易患冠心病的危险.体内2/3的LDL是通过受体介导途径吸收入肝和肝外组织,经代谢而清除的.LDL受体激活剂可以增强对LDL吸收,从而降低血清中的胆固醇.

3.3 NPC1L1 抑制剂

NPC1L1是胆固醇吸收蛋白,该蛋白已被证实,在胆固醇的肠道吸收和胆汁分泌中发挥了关键作

用. NPC1L1 把食物中的胆固醇运输到细胞里,再储存到肝脏中. NPC1L1 抑制剂可以降低肠道对胆固醇的吸收.

3.4 Intestinal ACAT 抑制剂

酰基辅酶 A - 胆固醇酰基转移酶 ACAT (Acyl-CoA: cholesterol acyl transferase) 可以催化胆固醇 (C) 与长链脂肪酸连接形成胆固醇酯 (CE), 在胆固醇的吸收过程中起重要作用. 抑制 ACAT 能够降低血浆总胆固醇水平, 防止胆固醇酯化, 减少胆固醇酯在动脉壁上累积, 阻止动脉粥样硬化的形成.

3.5 胆汁酸再吸收抑制剂

1/3 的胆固醇的分解代谢是通过胆汁酸合成实现的. 胆汁产于肝脏而储存于胆囊内, 经释放进入小肠与被消化的脂肪混合. 在小肠尾部, 85% ~ 95% 的胆汁被重新吸收入血液, 肝脏重新吸收胆酸使之不断循环, 剩余的胆汁随粪便排出体外. 胆汁酸再吸收抑制剂可以增加胆汁的排泄, 肝脏需产生新的胆酸来弥补, 此时就需要消耗胆固醇.

3.6 CETP 抑制剂

CETP 是高密度脂蛋白 HDL (high density lipoprotein) 转变为 LDL 过程中的关键酶之一, HDL 是一种独特的脂蛋白, 可以将动脉粥样硬化血管壁内的胆固醇“吸出”, 并运输到肝脏进行代谢清除, 具有抗动脉粥样硬化的作用. 当 CETP 受到抑制时, HDL 升高, 可以加速胆固醇通过 HDL 向肝脏转运.

4 降低血清胆固醇的保健功能食品

1) 膳食纤维是一类植物多糖的混合物, 主要来自食物细胞壁的成分纤维素、半纤维素、木质素、果胶等. 它可以增加胆汁酸和胆固醇的排泄, 衰减胰岛素水平, 增加短链脂肪酸的产生, 从而降低血清胆固醇. M. A. Pereira 等^[13] 研究表明, 纤维素摄入由 12 g/d 增加到 25 g/d, 冠心病可降低 30%. L. Brown 等^[14] 研究得出, 摄入 25 g 纤维素可将血清胆固醇降低 0.8 mmol (30 mg/dL). 燕麦中的膳食纤维无疑是降低胆固醇的重要物质. 燕麦中的水溶性膳食纤维大部分是一种叫 β -葡聚糖的物质, 俗称燕麦胶, 是降血糖、降血脂的有效成分^[15].

2) 植物甾醇可抑制胆固醇的吸收, 是一种 NPC1L1 抑制剂, 并且在小肠微绒毛膜吸收胆固醇时和胆固醇相互竞争吸收位点, 竞争结合胆固醇受体, 从而降低胆固醇的吸收^[16]. 植物甾醇含量较高的植物食物包括植物油类、坚果种子类、豆类等. 谷

类中面粉植物甾醇含量远高于稻米, 五谷杂粮、荞麦面粉具有降低胆固醇的作用^[17]. P. B. Mellen 等^[18] 研究得知, 谷类食物的摄入能使心血管疾病危险因子降低至 0.8. 粮谷类食品加工越精细, 植物甾醇含量越低, 采用稻米皮油^[19]、玉米油烹饪食物, 是人体补充植物甾醇的有效途径.

3) 植物雌激素能够使 LDL 受体的含量上调, 是一种胆固醇合成抑制剂^[20]. 含植物雌激素的植物主要有黄豆和葛根.

4) 饮用绿茶可降低心血管疾病和癌症风险, 因为绿茶中含有丰富的类黄酮物质, 特别是儿茶素类^[21].

此外, 研究发现: 山楂黄酮属于肠道 ACAT 抑制剂, 使 LDL 受体含量增加^[22]. 蘑菇和木耳聚多糖具有显著的降胆固醇作用. 酸奶含有乳酸杆菌能显著降低血清胆固醇, 水解结合胆汁酸^[23]. 红曲霉米、大蒜抽提物^[24] 是 HMG-CoA 还原酶抑制剂. 甘蔗、米糠、蜂蜡、高粱内核、小麦胚芽里含有的甘蔗醇^[25] 是 LDL 受体激活剂、胆汁酸再吸收抑制剂. 苹果多酚是 CETP 抑制剂^[26]. 葡萄籽多酚可以增强 CYP7A1 的基因表达, 增加胆汁酸的排泄^[27]. 辣椒素、豆苗、海藻抽提物也可降低胆固醇^[17].

总之, 膳食是每天必不可少的, 我国 20% ~ 30% 人口有略微高胆固醇症, 人们在日常生活中应注意改变膳食结构和生活方式, 控制饮食中的胆固醇含量, 以降低患冠心病的机率.

作者致谢: 本文是根据香港中文大学生命科学学院陈振宇教授的报告整理而成, 特此对陈教授的支持表示感谢.

参考文献:

- [1] 世界卫生组织. 世卫组织提醒全球有效控制高胆固醇 [J]. 生物学通报, 2011, 46(3): 55.
- [2] 赵崢, 倪鹏飞. 当前我国城镇化发展的特征、问题及政策建议 [J]. 中国国情国力, 2012 (2): 10.
- [3] 李立明, 饶克勤, 孔灵芝, 等. 中国居民 2002 年营养与健康状况调查 [J]. 中华流行病学杂志, 2005, 26 (7): 478.
- [4] 翟凤英, 王惠君, 王志宏, 等. 中国居民膳食营养状况的变迁及政策建议 [J]. 中国食物与营养, 2006(5): 4.
- [5] Steinberg D. An interpretive history of the cholesterol controversy (part V): The discovery of the statins and the end of the controversy [J]. J Lipid Res, 2005, 46: 179.
- [6] Li Z, Yang R, Xu G, et al. Serum lipid concentrations and

- prevalence of dyslipidemia in a large professional population in Beijing[J]. *Clin Chem*,2005,51:144.
- [7] Jung K, Song C, Barrett-Conno E. Association of reported nighttime sleep and daytime nap with 19-year mortality in older adults [J]. *European Neuropsychopharmacology*, 2009,19(3):334.
- [8] Keys A. Atherosclerosis: A problem in newer public health [J]. *J Mt Sinai Hosp*,1953(20):118.
- [9] Ng C H, Yao X Q, Huang Y, et al. Oxidised cholesterol is more hypercholesterolaemic and atherogenic than non-oxidised cholesterol in hamsters [J]. *Br J Nutr*, 2008, 99:749.
- [10] Hu F B, Manson J E, Willett W C. Types of dietary fat and risk of coronary heart disease: A critical review [J]. *J Am Coll Nutr*,2001,20:5.
- [11] Kromhout D, Menotti A, Bloemberg B, et al. Dietary saturated and transfatty acids and cholesterol and 25-year mortality from coronary heart disease: The seven countries study [J]. *Preventive Medicine*, 1995,24:308.
- [12] Chen Z Y, Jiao R, Ma K Y, et al. Cholesterol-lowering nutraceuticals and functional food [J]. *J Agric Food Chem*, 2008,56:8761.
- [13] Pereira M A, O' Reilly E, Augustsson K, et al. Dietary fiber and risk of coronary heart disease: A pooled analysis of cohort studies [J]. *Arch Intern Med*,2004,164:370.
- [14] Brown L, Rosner B, Willett W W, et al. Cholesterol-lowering effects of dietary fiber: A meta-analysis [J]. *Am J Clin Nutr*,1999,69:30.
- [15] Naumann E, Van Rees A B, Onning G, et al. Beta-glucan incorporated into a fruit drink effectively lowers serum LDL-cholesterol concentrations [J]. *Am J Clin Nutr*,2006, 83:601.
- [16] Chen J T, Wesley R, Shamburek R D, et al. Meta-analysis of natural therapies for hyperlipidemia: Plant sterols and stanols versus policosanol [J]. *Pharmacotherapy*, 2005, 25:171.
- [17] Chen J N, Jiang Y, Ma K Y, et al. Microalgae decreases plasma cholesterol by down-regulation of intestinal NPC1L1, hepatic LDL receptor and HMG-CoA reductase [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*,2011, 59:6790.
- [18] Mellen P B, Walsh T F, Herrington D M. Whole grain intake and cardiovascular disease: A meta-analysis [J]. *Nutr Metab Cardiovas Dis*,2008,18:283.
- [19] Chan P T, Fong W P, Cheung Y L, et al. Jasmine green tea epicatechins are hypolipidemic in hamsters (*Mesocricetus auratus*) fed a high fat diet [J]. *J Nutr*,1999, 129:1094.
- [20] Guan L, Yeung S Y, Huang Y, et al. Both soybean and kudzu phytoestrogens modify favorably the blood lipoprotein profile in ovariectomized and castrated hamsters [J]. *J Agric Food Chem* 2006,54:4907.
- [21] Bursill C A, Roach P D. A green tea catechin extract up-regulates the hepatic low-density lipoprotein receptor in rats [J]. *Atherosclerosis*,2007,193:86.
- [22] Zhang Z, Ho W K, Huang Y, et al. Hawthorn fruit is hypolipidemic in rabbits fed a high cholesterol diet [J]. *J Nutr*,2002,132:5.
- [23] Chiu C H, Lu T Y, Tseng Y Y, et al. The effects of Lactobacillus-fermented milk on lipid metabolism in hamsters fed on high-cholesterol diet [J]. *Appl Microbiol and Technol*,2006,71:238.
- [24] Yeh Y Y, Liu L. Cholesterol-lowering effect of garlic extracts and organosulfur compounds: Human and animal studies [J]. *J Nutr*,2001,131:989S.
- [25] Ng C H, Leung K Y, Huang Y. et al. Policosanol has no antioxidant activity in human low-density lipoprotein but increases excretion of bile acids in hamsters [J]. *J Agric Food Chem*,2005,53:6289.
- [26] Lam C K, Zhang Z, Yu H, et al. Apple polyphenols inhibit plasma CETP activity and reduce the ratio of non-HDL to HDL cholesterol [J]. *Mol Nutr Food Res*,2008,52:950.
- [27] Jiao R, Zhang Z, Yu H, et al. Hypocholesterolemic activity of grape seed proanthocyanidin is mediated by enhancement of bile acid excretion and up-regulation of CYP7A1 [J]. *Journal of Nutritional Biochemistry*,2010,21:1134.

保山烟区烤烟外观质量与化学成分的关系

彭漫江^{1,2}, 程昌新², 黄建明², 王超², 常寿荣², 杨应明², 周冀衡¹

(1. 湖南农业大学 烟草研究院, 湖南 长沙 410128;

2. 红云红河烟草(集团)有限责任公司, 云南 昆明 650231)

摘要:研究了保山烟区烤烟外观质量与化学成分的关系,结果如下:1)描述性统计表明,保山烟区烤烟外观质量各项指标平均值得分属中等偏上水平,烟碱、总氮在适宜范围内,总糖、还原糖、蛋白质和钾含量较高,氯含量较低.2)相关分析表明,烤烟6项外观质量与若干化学成分含量具有显著或极显著相关关系.3)第I对典型变量(u_1, v_1)($\lambda_1 = 0.8826^{**}$)反映出,在一定范围内,随着烟碱、总氮的升高和氮碱比、糖碱比数值的减小,烤烟外观质量指标如色度、油分有增加的趋势;第II对典型变量(u_2, v_2)($\lambda_2 = 0.7607^{**}$)表明,在一定范围内,随着化学成分钾、总糖和氯的升降,烤烟外观质量成熟度具有相同的变化趋势.4)灰色关联分析表明,与保山烟区烤烟外观质量关联度较大的化学成分为蛋白质、总氮、总糖和还原糖等.

关键词:保山烟区;烤烟外观质量;化学成分;多元统计分析

中图分类号:TS424;TS41⁺1 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2014.01.009

The relationship between the appearance quality and chemical constitutions for flue-cured tobacco leaves in Baoshan tobacco-growing areas

PENG Man-jiang^{1,2}, CHENG Chang-xin², HUANG Jian-ming², WANG Chao²,
CHANG Shou-rong², YANG Ying-ming², ZHOU Ji-heng¹

(1. *Research Institute of Tobacco, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China;*

2. *Hongyun Honghe Tobacco (Group) Co., Ltd., Kunming 650231, China*)

Abstract: The relationships between the appearance quality and chemical composition index in flue-cured tobacco leaves in Baoshan tobacco-growing areas were studied. The results indicated that: 1) descriptive statistics results showed that the flue-cured tobacco appearance quality in Baoshan area indicators, on average belong to the upper level, nicotine, total nitrogen was in the appropriate scope, total sugar, reducing sugar, protein and potassium content were higher and the chlorine content was low. 2) simple correlation showed that tobacco appearance quality index had significant correlation with chemical composition. 3) canonical correlation analysis results showed that the Canonical variable significant difference at 1% level ($\lambda_1 = 0.8826^{**}$), group I (u_1, v_1) typical variables, a linear combination of reflect in a certain range,

收稿日期:2013-11-08

基金项目:国家烟草专卖局重点科技攻关项目(110200902073);红云红河烟草(集团)资助项目(HYHH2012YL03)

作者简介:彭漫江(1970—),女,云南省昆明市人,湖南农业大学硕士研究生,红云红河烟草(集团)有限责任公司农艺师,主要研究方向为烟叶原料生产管理.

通信作者:程昌新(1979—),男,河南省潢川县人,红云红河烟草(集团)有限责任公司农艺师,硕士,主要研究方向为植烟生态环境与烟叶质量评价.

with the increase of nicotine, total nitrogen and alkaline nitrogen ratio, sugar alkali than the decrease of the value, the appearance quality of the tobacco leaf color and oil content has a tendency to increase; Canonical variable significant difference at 1% level ($\lambda_2 = 0.7607^{**}$), the first II for typical variable (u_2, v_2), suggests that within a certain range, with the chemical composition of potassium, total sugar and the rise and fall of chlorine, tobacco maturity with the same change trend. 4) grey correlation analysis showed that the smoke and baoshan district tobacco appearance quality correlation was the largest chemical composition of protein, total nitrogen, total sugar and reducing sugar, etc.

Key words: Baoshan tobacco-growing areas; flue-cured tobacco appearance quality; chemical constitutions; multivariate statistical analysis

0 引言

近年来,随着云南烟区优化烟叶结构工作的推进,收购烟叶的等级状况与以前有很大差异,而卷烟企业精细化加工工艺要求烟叶等级质量具有一致性和稳定性,因此,探究烤烟外观质量与化学成分的量化关系,对于在烟叶收购、打叶复烤、卷烟配方等环节充分发挥和提升烟叶的使用价值以及巩固工业企业的烟叶原料战略保障体系,具有重大意义。一般来说,烤烟质量评价主要包括外观质量、物理指标、感官质量、内在化学成分和安全性指标等^[1],外观质量通过感性来把握,化学成分通过仪器测量。以往的研究主要侧重于烤烟外观质量的综合评价^[2-5]、外观质量性状与内在品质的关系^[6-8]、单项外观指标与理化性状的关系^[9-12]、烤烟化学成分与其他指标的研究^[13-17]等,有关保山烟区烤烟外观质量与内在化学成分关系的研究较少^[18-19]。鉴于此,本研究拟选取保山烟区大面积种植的云烟87品种烤后C3F烟叶,通过统计分析,探索保山烟区烤烟外观质量与化学成分的关系。

1 材料与方法

1.1 烟样的采集

1.1.1 样品的采集 选取2012年保山烟区主栽烤烟云烟87品种C3F烟叶。样品等级由专职评级人员按照GB 2635—92烤烟标准评定,等级合格率达到85%以上。每个样品取2 kg,用于烤烟外观质量打分与内在化学成分指标检测,共计162个样品。

1.1.2 烤烟外观质量评价指标 选取1 kg烤烟烟叶样品,由红云红河集团原料部6位国家认定的分级技师进行外观质量打分。外观质量打分包括颜色(满分8分,下同)、成熟度(15分)、叶片结构(15分)、身份(15分)、油分(20分)、色度(20分),各项指标分值以平均分计,具体外观质量分类及打

分标准见表1。

表1 烤烟外观质量量化分类及打分标准分

外观质量	量化分类标准及打分
颜色	橘黄8,柠檬黄6,红棕4
成熟度	成熟15,完熟12,尚熟8,欠熟6,假熟2
叶片结构	疏松15,尚疏松12,稍密8,紧密4
身份	中等15,稍薄、稍厚12,薄、厚8
油分	多20,有15,稍有10,少8
色度	浓20,强15,中10,弱8,淡4

1.1.3 烤烟化学成分指标测定 其中包括烟碱、总氮、总糖、还原糖、钾、氯、蛋白质,其测定参照文献[20]进行,施木克值、氮碱比和糖碱比依据相关指标进行折算。

1.2 统计分析方法

用SPSS和DPS统计软件进行统计分析。

2 结果与分析

2.1 保山烟区烤烟外观质量与内在化学成分描述性统计

保山烟区烤烟外观质量与内在化学成分描述性统计结果见表2和表3。由2表可知,6项外观质量指标平均分属中等偏上水平,变异系数都<15%,在所取样本间变幅较小,说明烤烟外观质量差异不大。化学成分分析表明:烟碱、总氮平均值分别为2.46%,1.85%,在适宜范围内,总糖、还原糖、蛋白质和钾含量较高,平均值分别为28.37%,23.92%,9.12%,2.29%,氯含量较低,平均值为0.12%,变异系数除氯含量、糖碱比和烟碱含量较大外,其余指标均<30%。

就峰度和偏度来说,保山烟区烤烟外观质量指标颜色、叶片结构、身份、油分及化学成分指标烟碱、总糖、还原糖、钾、糖碱比和氮碱比的峰度系数均<0,数据分布为平阔峰,数据较正态分布分散,其

余指标峰度系数均 >0, 数据分布为尖峭峰; 烤烟外观质量指标颜色、成熟度、叶片结构、油分, 及化学成分指标总糖、还原糖和施木克值的偏度系数 <0, 为左偏峰, 其余指标 >0, 为右偏峰。

2.2 保山烟区烤烟外观质量与内在化学成分指标间的相关分析

保山烟区烤烟 6 项外观质量指标与化学成分间相关分析结果见表 4。其中, 颜色与糖碱比呈极显著负相关, 与总氮呈显著相关; 成熟度与总糖呈极显著相关, 与还原糖、钾呈显著相关; 叶片结构与烟碱、总氮、蛋白质呈极显著负相关, 与总糖、还原糖、

钾、施木克值、糖碱比和氮碱比呈极显著相关; 身份与总糖呈极显著相关, 与施木克值呈显著相关; 油分与烟碱呈极显著相关, 与氮碱比呈极显著负相关, 与总氮呈显著相关, 与糖碱比呈显著负相关; 色度与烟碱、总氮呈极显著相关, 与氮碱比、糖碱比呈极显著负相关, 与蛋白质呈显著相关。

2.3 保山烟区烤烟外观质量与化学成分间的典型相关分析

保山烟区烤烟 6 项外观质量与化学成分间的典型相关分析结果见表 5。

将化学成分指标包括烟碱 (x_1)、总氮 (x_2)、总糖 (x_3)、还原糖 (x_4)、钾 (x_5)、氯 (x_6)、蛋白质 (x_7)、施木克值 (x_8)、糖碱比 (x_9)、氮碱比 (x_{10}) 数据作为一组别, 把外观质量指标包括颜色 (y_1)、成熟度 (y_2)、叶片结构 (y_3)、身份 (y_4)、油分 (y_5)、色度 (y_6) 作为另一组别, 进行数据标准化后, 再进行典型相关分析, 得到 6 个典型相关系数。其中, 第 1 个、第 2 个典型相关系数均达到极显著水平 ($\lambda_1 = 0.8826^{**}$; $\lambda_2 = 0.7607^{**}$), 第 3 个达到显著水平 ($\lambda_3 = 0.6859^*$), 其他 3 个典型相关系数未达到显著水平。因而, 选择前 3 组典型变量进行分析, 基本上能代表保山烟区烤烟 6 项外观质量与化学成分间相关的大部分信息。统计结果见表 6。

保山烟区烤烟化学成分与外观质量的 3 组典型相关变量构成方程如下。

第 I 组典型变量:

$$u_1 = 0.54x_1 + 1.1487x_2 + 0.2669x_3 - 0.1094x_4 - 0.1023x_5 + 0.0902x_6 - 0.4344x_7 + 0.3217x_8 + 0.1463x_9 - 0.0802x_{10}$$

$$v_1 = -0.0518y_1 + 0.1969y_2 - 0.3508y_3 - 0.4377y_4 + 0.5913y_5 + 0.3913y_6$$

表 2 保山烟区烤烟外观质量的描述性统计

指标	区域/分	平均值/分	标准差	变异系数/%	峰度系数	偏度系数
颜色	6.75~8.00	7.45	0.31	4.21	-0.63	-0.30
成熟度	10.25~14.75	14.03	0.73	5.20	13.17	-3.03
叶片结构	11.50~14.92	13.49	0.91	6.74	-1.01	-0.35
身份	11.50~14.83	12.99	0.86	6.60	-0.70	0.57
油分	9.67~18.58	13.97	1.84	13.14	-0.22	-0.22
色度	9.42~17.50	12.94	1.54	11.86	0.54	0.02

表 3 保山烟区烤烟化学成分指标的描述性统计

指标	区域/%	平均值/%	标准差	变异系数/%	峰度系数	偏度系数
烟碱	1.26~4.06	2.46	0.75	30.53	-0.72	0.37
总氮	1.46~2.57	1.85	0.23	12.57	0.97	0.97
总糖	18.07~36.15	28.37	3.80	13.38	-0.19	-0.27
还原糖	15.50~31.10	23.92	3.77	15.78	-0.5	-0.43
钾	1.15~3.47	2.29	0.53	23.00	-0.72	0.01
氯	0.05~0.33	0.12	0.06	52.27	2.47	1.54
蛋白质	7.49~11.75	9.12	0.75	8.22	2.04	0.73
施木克值	1.58~4.79	3.26	0.68	20.80	0.15	-0.28
糖碱比	4.49~26.91	15.01	5.88	39.19	-0.82	0.06
氮碱比	0.50~1.29	0.80	0.20	24.78	-0.42	0.77

表 4 保山烟区烤烟外观质量与化学成分指标间的相关分析

指标	颜色	成熟度	叶片结构	身份	油分	色度
烟碱	0.216	0.108	-0.602**	-0.024	0.595**	0.656**
总氮	0.302*	0.171	-0.567**	-0.205	0.342*	0.437**
总糖	-0.17	0.472**	0.470**	0.394**	0.108	0.022
还原糖	-0.267	0.310*	0.363**	0.264	0.042	-0.054
钾	-0.146	0.328*	0.549**	0.150	-0.190	-0.214
氯	0.208	0.23	0.023	-0.074	-0.030	0.089
蛋白质	0.185	0.213	-0.425**	-0.169	0.239	0.295*
施木克值	-0.208	-0.076	0.479**	0.316*	-0.040	-0.138
糖碱比	-0.375**	-0.062	0.544**	0.166	-0.286*	-0.391**
氮碱比	-0.137	-0.059	0.442**	-0.199	-0.672**	-0.682**

注: ** 表示相关系数达到 1% 极显著水平, * 表示相关系数达到 5% 显著水平。

第Ⅱ组典型变量:

$$u_2 = 0.334 3x_1 - 1.339 2x_2 - 0.598 5x_3 - 0.097 4x_4 - 0.558 6x_5 - 0.515 4x_6 + 0.832 0x_7 - 0.082 4x_8 + 0.214 2x_9 + 0.004 2x_{10}$$

$$v_2 = -0.345 5y_1 - 0.765 6y_2 - 0.529 3y_3 + 0.382 4y_4 + 0.463 1y_5 - 0.479 7y_6$$

第Ⅲ组典型变量:

$$u_3 = 0.673 1x_1 + 1.468 1x_2 + 0.193 9x_3 - 0.430 5x_4 - 0.316 5x_5 + 0.040 0x_6 - 1.626 3x_7 - 0.812 5x_8 + 0.372 2x_9 + 1.357 6x_{10}$$

$$v_3 = 0.482 5y_1 + 0.073 5y_2 - 0.209 8y_3 - 0.657 7y_4 - 0.348 7y_5 - 0.039 8y_6$$

在第Ⅰ对典型变量(u_1, v_1)中,由 u_1 与 x_i 相关系数可知,其与化学成分烟碱、总氮具有较高的正相关,与氮碱比、糖碱比具有较高的负相关,相关系数为0.951 8,0.770 7, -0.834 6, -0.655 4,说明 u_1 主要描述了烟碱、总氮、氮碱比、糖碱比等指标.由 v_1 与 x_i 相关系数可知,色度、油分的典型负载系数为0.818 9和0.736 9,说明 v_1 主要描述了色度、

油分等指标.

标准化典型权重说明,保山烟区烤烟化学成分对 u_1 相对作用大小依次为:总氮>烟碱>蛋白质>施木克值>总糖>糖碱比>还原糖>钾>氯>氮碱比,其中,蛋白质、还原糖、钾和氮碱比是负作用;6项外观质量指标对 v_1 的相对作用大小依次为:油分>身份>色度>叶片结构>成熟度>颜色,其中,烟叶身份、叶片结构、颜色为负作用.

在第Ⅱ对典型变量(u_2, v_2)中,由 u_2 与 x_i 的相关系数可知,其与钾、总糖和氯含量高度负相关,典型载荷系数分别为-0.659 3, -0.525 6, -0.453 4,说明 u_2 主要描述了钾、总糖和氯等指标.由 v_2 与 x_i 相关系数可知,成熟度的典型载荷系数为-0.838 6,说明 v_2 主要描述成熟度指标.

在第Ⅲ对典型变量(u_3, v_3)中,由 u_3 与 x_i 的相关系数可知,其与施木克值、总糖、还原糖具有较高的负相关关系,典型负载系数分别为-0.576 1, -0.568 9, -0.449 7,说明 u_3 主要描述了施木克值、总糖和还原糖等指标.由 v_3 与 x_i 的相关系数可知,烤烟外观质量身份的典型载荷系数为-0.867 5,说明 v_3 主要描述了烤烟外观质量身份指标.

表5 保山烟区烤烟外观质量与化学成分间典型相关系数的显著性检验

典型相关系数	卡方值(χ^2)	自由度	P值
0.882 6	156.876 9	60	0.000 1
0.760 7	89.711 9	45	0.000 1
0.685 9	51.245 5	32	0.016 8
0.487 0	22.953 1	21	0.346 5
0.437 1	10.907 1	12	0.536 9
0.180 4	1.472 1	5	0.916 3

2.4 保山烟区烤烟外观质量与化学成分间的灰色关联分析

本文将保山烟区烤烟化学成分作为比较数列,6项外观质量作为参考数列,并对各类指标进行无量纲处理,灰色关联分析结果见表7.

表6 保山烟区烤烟外观质量与化学成分间标准化典型权重和典型载荷系数

指标	第Ⅰ组典型变量		第Ⅱ组典型变量		第Ⅲ组典型变量	
	标准化典型权重	典型载荷系数	标准化典型权重	典型载荷系数	标准化典型权重	典型载荷系数
烟碱	0.540 0	0.951 8	0.334 3	0.149 0	0.673 1	0.029 8
总氮	1.148 7	0.770 7	-1.339 2	-0.085 2	1.468 1	0.401 7
总糖	0.266 9	-0.190 9	-0.598 5	-0.525 6	0.193 9	-0.568 9
还原糖	-0.109 4	-0.193 5	-0.097 4	-0.306 7	-0.430 5	-0.449 7
钾	-0.102 3	-0.446 8	-0.558 6	-0.659 3	-0.316 5	-0.104 1
氯	0.090 2	0.085 8	-0.515 4	-0.453 4	0.040 0	0.244 9
蛋白质	-0.434 4	0.580 7	0.832 0	-0.128 0	-1.626 3	0.306 0
施木克值	0.321 7	-0.440 6	-0.082 4	0.059 5	-0.812 5	-0.576 1
糖碱比	0.146 3	-0.655 4	0.214 2	0.010 7	0.372 2	-0.427 9
氮碱比	-0.080 2	-0.834 6	0.004 2	-0.265 0	1.357 6	0.333 7
颜色	-0.051 8	0.319 4	-0.345 5	-0.462 2	0.482 5	0.235 0
成熟度	0.196 9	0.241 2	-0.765 6	-0.838 6	0.073 5	-0.290 3
叶片结构	-0.350 8	-0.637 2	-0.529 3	-0.462 5	-0.209 8	-0.542 8
身份	-0.437 7	0.024 3	0.382 4	-0.226 9	-0.657 7	-0.867 5
油分	0.591 3	0.736 9	0.463 1	-0.090 4	-0.348 7	-0.598 1
色度	0.391 3	0.818 9	-0.479 7	-0.171 1	-0.039 8	-0.375 9

表7 保山烟区烤烟外观质量与化学成分的灰色关联分析

关联矩阵	颜色	成熟度	叶片结构	身份	油分	色度
蛋白质	0.769 7	0.75 71	0.681 8	0.694 7	0.696 4	0.699 6
总氮	0.696 2	0.680 1	0.605 5	0.650 6	0.666 3	0.681 6
总糖	0.661 6	0.693 8	0.694 2	0.674 7	0.604 9	0.601 8
还原糖	0.616 2	0.641 7	0.618 1	0.629 7	0.612 8	0.582 2
施木克值	0.602 3	0.594 7	0.610 1	0.598 2	0.523 6	0.533 5
钾	0.541 4	0.549 2	0.577 5	0.547 9	0.502 7	0.477 9
氮碱比	0.523 2	0.522 8	0.539 8	0.497 5	0.440 1	0.444 1
烟碱	0.485 7	0.486 2	0.453 8	0.484 6	0.556 6	0.539 0
糖碱比	0.458 5	0.449 9	0.461 1	0.460 8	0.412 7	0.412 5
氯	0.428 4	0.439 0	0.429 7	0.438 8	0.464 2	0.433 0

灰色关联度分析结果给出了保山烟区烤烟化学成分与外观质量的灰色关联度排序:蛋白质、总氮和总糖与外观质量颜色关联度较大,蛋白质、总糖和总氮与成熟度关联度较大,总糖、蛋白质和还原糖与叶片结构关联度较大,蛋白质、总糖和总氮与身份关联度较大,蛋白质、总氮和还原糖与油分关联度较大,蛋白质、总氮和总糖与色度关联度较大.总之,与保山烟区烤烟外观质量关联度较大的化学成分为蛋白质、总氮、总糖和还原糖等.

3 结论

本文研究了保山烟区烤烟外观质量与化学成分的关系,得到如下结论.

1)描述性统计表明,保山烟区烤烟外观质量各项指标平均值得分属中等偏上水平,变异系数都在15%以内.在所取样本间变幅较小,说明烤烟外观质量差异都在相同范围之内.就烤烟化学成分来说,烟碱、总氮在适宜范围内,总糖、还原糖、蛋白质和钾含量较高,氯含量较低,变异系数除氯含量、糖碱比和烟碱含量较大外,其余指标均小于30%.

2)简单相关分析表明,保山烟区烤烟外观质量指标颜色与糖碱比呈极显著负相关;成熟度与总糖呈极显著相关;叶片结构与烟碱、总氮、蛋白质呈极显著负相关,与总糖、还原糖、钾、施木克值、糖碱比和氮碱比呈极显著相关;身份与总糖呈极显著相关;油分与烟碱呈极显著相关,与氮碱比呈极显著负相关;色度与烟碱、总氮呈极显著相关,与氮碱比、糖碱比呈极显著负相关关系.

3)典型相关分析表明,第I组典型变量(u_1, v_1)($\lambda_1 = 0.882 6^{**}$)中,由 u_1 与烟碱、总氮具有高度正相关,与氮碱比、糖碱比具有较高负相关,相关系数分别为0.951 8, 0.770 7, -0.834 6, -0.655 4,

由 v_1 与色度、油分的典型载荷系数分别为0.818 9, 0.736 9,这一线性组合反映出在一定范围内,就保山烟区来说,随着化学成分烟碱、总氮含量的增加和氮碱比、糖碱比数值的减小,烤烟外观质量色度、油分有增加的趋势.

第II组典型变量(u_2, v_2)($\lambda_2 = 0.760 7^{**}$)中,由 u_2 与钾、总糖和氯的典型载荷系数为-0.659 3, -0.525 6, -0.453 4,由 v_2 与成熟度的典型载荷系数为-0.838 6,表明在一定范围内,就保山烟区来说,随着化学成分钾、总糖和氯的提高或降低,烤烟外观质量成熟度具有同向变化趋势.

4)灰色关联分析表明,与保山烟区烤烟6项外观质量关联度较大的化学成分为蛋白质、总氮、总糖和还原糖指标等.

参考文献:

- [1] 左天觉.烟草的生产、生理和生物化学[M].朱尊权,译.上海:上海远东出版社,1993.
- [2] 魏春阳,李锋,张仕祥,等.基于特征向量的烤烟外观质量分类评价[J].烟草科技,2010(12):61.
- [3] 邓小华,周冀衡,杨虹琦,等.湖南烤烟外观质量量化评价体系的构建与实证分析[J].中国农业科学,2007,40(9):2036.
- [4] 赵炜,吉松毅,任艳萍,等.云南烤烟外观质量综合评价及指标间的关系分析[J].郑州轻工业学院学报:自然科学版,2010,25(5):53.
- [5] 文大荣,邓建华,逢涛,等.云南省各州市烤烟外观质量差异分析[J].湖南农业大学学报:自然科学版,2009,35(1):5.
- [6] 魏春阳,罗朝鹏,李锋,等.初烤烟叶主要外观性状与评吸质量的灰色关联分析[J].烟草科技,2010(10):48.
- [7] 唐宇,程森,窦玉青,等.云南宣威初烤烟叶外观质量性状与内在品质的关系[J].烟草科技,2011(3):72.

- [8] 汤朝起,刘伟,潘红源,等. 烤烟外观质量的评价延伸指标与内在品质的关系[J]. 烟草科技,2011(9):71.
- [9] 梁洪波,李念胜,元建,等. 烤烟烟叶颜色与内在品质的关系[J]. 中国烟草科学,2002,23(1):9.
- [10] 李章海,刘登乾,韩忠明,等. 烤烟油分与烟叶理化特性关系的初步研究[J]. 安徽农业科学,2008,36(3):1088.
- [11] 李东亮,张水成,许自成. 烤烟不同部位烟叶主要化学成分与叶长的关系[J]. 作物学报,2008,34(5):914.
- [12] 王涛,贺帆,詹军,等. 烘烤过程中不同部位烟叶颜色值和主要化学成分的变化[J]. 湖南农业大学学报:自然科学版,2012,38(2):125.
- [13] 李东亮,戴亚,李力,等. 川渝烤烟化学成分与香气的灰色优势分析[J]. 湖南农业大学学报:自然科学版,2010,36(3):280.
- [14] 郭东锋,姚忠达,汪季涛,等. 烤烟烟叶常规化学成分与主流烟气成分的关系[J]. 烟草科技,2013(2):46.
- [15] 鲁黎明,尹园,胡建新,等. 凉攀烟区烤烟微量元素含量与常规化学成分相关性分析[J]. 河南农业大学学报,2012,46(3):252.
- [16] 胡钟胜,陈晶波,周兴华,等. 模糊评判与欧氏距离法在烟叶化学成分评价中的应用[J]. 烟草科技,2012(11):33.
- [17] 吴兴富,肖炳光,曾建敏,等. 施肥量对烤烟 KRK26 和 K326 主要化学成分含量和感官质量的影响[J]. 江西农业大学学报,2012,34(4):652.
- [18] 陈庆园,陈雪,袁有波. 初烤烟叶外观质量与主要化学成分关系的研究[J]. 中国烟草科学,2008,29(1):30.
- [19] 孙平,程森,窦玉青,等. 四川会东初烤烟叶外观质量与主要化学成分关系研究[J]. 中国烟草科学,2013,34(1):29.
- [20] 王瑞新. 烟草化学[M]. 北京:中国农业出版社,2003.

(上接第43页)

- [51] Vasudevan P, Padmavathy V, Dhingra S C. Kinetics of biosorption of cadmium on Baker's yeast [J]. Biore-source Technology, 2003, 89(3):281.
- [52] Park D, Yun Y S, Park J M. Use of dead fungal biomass for the detoxification of hexavalent chromium; Screening and kinetics [J]. Process Biochemistry, 2005, 40(7):259.
- [53] Dodic S N, PoPov S D, Markov S L. Investigation of kinetics of zinc biosorption by *Saccharomyces cerevisiae* cells [J]. Nahrung Food, 2001, 45(1):59.
- [54] 姜友军,张云松,王仁国. KMnO_4 修饰面包酵母菌对 Cd^{2+} 的吸附研究[J]. 环境科学学报, 2011, 7(31):1386.
- [55] Ho Y S, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes [J]. Process Biochemistry, 1999, 34(5):451.
- [56] Ho Y S, McKay G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss flat [J]. Water Research, 2000, 34(3):735.
- [57] 倪晓宇,吴涓. 铅离子的生物吸附动力学及吸附热力学研究[J]. 生物技术, 2008, 18(2):29.
- [58] Park D, Yun Y S, Lee H W, et al. Advanced kinetic model of the Cr^{6+} removal by biomaterials at various pHs and temperatures [J]. Bioresource Technology, 2008, 99(5):1141.

国产烤烟与津巴布韦和巴西烤烟 挥发性香味物质的差异性分析

梁娅¹, 邱宝平², 刘晓旭², 戴莉¹, 郭连民², 郭鹏², 陈亮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. 红塔辽宁烟草有限责任公司, 辽宁 沈阳 110002)

摘要:采用基本描述统计、单因素方差分析和主成分分析方法,分析了国产烤烟与津巴布韦、巴西烤烟挥发性香味物质的差异性.结果表明:1)国内烤烟各类香味物质含量低于津巴布韦和巴西的烤烟,香味物质的总量以津巴布韦烤烟最高,其次是巴西烤烟,国产烤烟略低一些;2)国内烤烟与巴西、津巴布韦烤烟之间的各类香味成分含量除了新植二烯和呋喃类外都有显著差异;3)烤烟综合质量得分为津巴布韦烤烟>巴西烤烟>国内烤烟.

关键词:烤烟;挥发性香味物质;方差分析;主成分分析

中图分类号:TS42;TS41⁺1 文献标志码:A DOI:10.3969/j.issn.2095-476X.2014.01.010

Comparative analysis of volatile aromatic compounds in flue-cured tobacco from China, Zimbabwe and Brazil

LIANG Ya¹, QIU Bao-ping², LIU Xiao-xu², DAI Li¹, GUO Lian-min²,
GUO Peng², CHEN Liang², ZHANG Jun-song¹

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

2. Hongta Liaoning Tobacco Co., Ltd., Shenyang 110002, China)

Abstract: The difference of volatile aromatic compounds (VAC) in flue-cured tobacco from China, Zimbabwe and Brazil was analyzed using the basic descriptive statistics single factor, ANOVA and principal component analysis. The results showed that: 1) for all kinds of flavor material in flue-cured tobacco, domestic tobacco was less than Zimbabwe's and Brazil's, while Zimbabwe's had the highest total amount of VAC, followed by Brazil, and the domestic tobacco was lower than both; 2) domestic tobacco and Brazil, Zimbabwe tobacco had significantly differences in all kinds of flavor ingredients besides neophytadiene and furans; 3) tobacco integrated quality ranked as Zimbabwe > Brazil > Domestic.

Key words: flue-cured tobacco; volatile aromatic compounds; ANOVA; principal component analysis (PCA)

收稿日期:2013-11-18

作者简介:梁娅(1981—),女,河南省南阳市人,郑州轻工业学院硕士研究生,主要研究方向为烟草化学与香精香料.

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,硕士研究生导师,主要研究方向为烟草化学.

0 引言

烟草及其制品其品质主要是为其内在化学成分的组成、含量所决定,烟草化学成分的变化极其复杂,烟叶的不同产地、生态环境可导致其化学成分存在一定差异^[1-2]。香味物质是影响烟叶质量最直接的化学成分,也是评定烟叶及其制品品质的重要指标^[3-8]。香味物质种类繁多,各成分含量差异较大,对烟叶香味和品质的贡献各不相同,烟叶的香气也是各组分协调的结果。因此,比较不同产区烟叶挥发性香味物质的差异是有必要的,而国产烤烟与进口烤烟的对比分析的研究相对较少^[9-10]。为研究国产烤烟同津巴布韦、巴西烤烟各类挥发性香味物质含量的差异性以及综合评价,本文拟对国内和津巴布韦、巴西的50个片烟样品的各类香味成分含量进行对比分析,以期为提高烟叶质量以及部分替代进口烤烟的研究提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料和仪器

烟样由红塔辽宁烟草有限责任公司提供,主要包括国内的云南、河南、福建、贵州等主要植烟区以及津巴布韦和巴西的烤烟样品。

主要仪器:同时蒸馏提取器,郑州市科技玻璃仪器厂产;GC 6890/MS 5973N 型气-质联用分析仪,美国 Agilent 公司产。

1.2 实验方法

采用同时蒸馏萃取方法(SDE)对各样品中的香味物质进行提取处理。利用GC/MS的NIST08谱库对烟样中各香味成分进行定性分析。采用内标法对烟样中重要的香味成分进行定量分析^[11]。

2 结果与讨论

致香成分的组成、含量、比例及相互作用决定着烟叶香气的质、量及类型状况^[12]。因此,为了进一步分析国内和国外烤烟中不同类型的香味物质,根据官能团不同,将检出的致香化合物分为7类,即酮类、醛类、醇类、酯和内酯类、呋喃类、酚类及氮杂环类。其中,酮类包括支链烯酮类、肢体色素类降解产物、西柏烷类降解产物等共36种化合物,醛类包括糠醛、苯甲醛、藏红花醛等10种化合物,醇类包括糠醇、西柏三烯二醇、苯乙醇等16种化合物,酯和内酯类包括丁内酯、二氢猕猴桃内酯、棕榈酸甲酯、亚麻酸甲酯等12种化合物,呋喃类包括呋喃酮、苯并呋喃等6种化合物,酚类包括苯酚、邻甲苯酚、愈创木

酚等8种化合物,氮杂环类包括吡啶、吡咯、吡嗪、呋啉等8种化合物。

2.1 烤烟样品数据测定和基本描述统计

各类香味物质对烟香的贡献有一定区别^[13]。根据检测数据对40个国内烤烟样品,5个津巴布韦以及5个巴西烟样中各类香味数据及总香味含量和新植二烯含量进行基本描述统计分析,结果见表1。

由表1可知,40个国内观测样本的香味物质总量的变化范围是1 057.49 ~ 1 734.05 $\mu\text{g/g}$,巴西和津巴布韦香味物质总量的变化范围分别为1 454.38 ~ 1 592.00 $\mu\text{g/g}$ 和1 230.41 ~ 1 857.50 $\mu\text{g/g}$;香味物质总量均值比较:津巴布韦烤烟(1 678.65 $\mu\text{g/g}$) > 巴西烤烟(1 518.89 $\mu\text{g/g}$) > 国内烤烟(1 366.69 $\mu\text{g/g}$);酮类、醛类和酚类均值比较:津巴布韦烤烟 > 巴西烤烟 > 国内烤烟;新植二烯均值比较:巴西烤烟 \approx 国内烤烟 > 津巴布韦烤烟;醇类均值比较:津巴布韦烤烟 \approx 国内烤烟 > 巴西烤烟;酯和内酯类:巴西烤烟 > 津巴布韦烤烟 > 国内烤烟;氮杂环类:巴西烤烟 > 津巴布韦烤烟 > 国内烤烟;呋喃类均值含量都较接近。平均数用于反映一组数据的平均水平,在数据基本对称分布的情况下,平均数能够很好地反映样本的整体水平。从样本峰度和偏度分布看,评价指标值的分布基本上符合正态分布。从总体上看,国内烤烟各类香味物质含量低于津巴布韦和巴西烤烟。这为我国种植烟叶品种的选择以及卷烟配方提供了有力的参考依据。

2.2 国内与国外烤烟各类香味物质显著性分析

利用SPSS 17.0软件对国内、巴西以及津巴布韦烤烟的各类香味物质和香味总含量进行单因素方差分析,考察不同产地对各指标的影响,结果见表2。由表2可知,除了新植二烯和呋喃类的 $P > 0.05$ 外,其他的 $P \leq 0.05$,由此可见国内烤烟与巴西、津巴布韦烤烟之间的香味成分含量的差异是极显著的,说明不同产地的烟叶,其内在品质有较大的不同。

2.3 国内与国外烤烟样品香味物质主成分分析

应用SPSS软件把影响卷烟质量的各类香味物质含量做主成分分析结果,首先进行Bartlett球形度检验,KMO的检验值为0.527,KMO值 > 0.5 ,且 $P < 0.01$,因此可以对原始数据进行因子分析。

表3是对考察指标进行主成分分析的结果,根据方差累积贡献率 $> 85\%$ 的原则提取的4个主成分,各个主成分的方差贡献率分别为48.3%,17.5%,10.5%,9.3%,累积贡献率达85.6%,它们代表了烟叶致香成分85.6%的信息。

表 1 国内、巴西、津巴布韦烤烟各类香味物质基本描述与统计对比

香味类型	产地	均值 $/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	标准差	标准误	均值的 95% 置信区间		极小值	极大值	偏度	峰度
					下限	上限				
总香量	国内	1 366.69	152.75	24.15	1 317.83	1 415.54	1 057.49	1 734.05	0.26	-0.41
	巴西	1 518.89	62.62	28.00	1 441.14	1 596.64	1 454.38	1 592.00	0.17	-2.73
	津巴布韦	1 678.65	255.40	1 14.22	1 361.53	1 995.77	1 230.41	1 857.50	-2.03	4.28
新植二烯	国内	503.99	77.91	12.32	479.08	528.91	384.27	681.01	0.37	-0.53
	巴西	507.56	28.45	12.72	472.24	542.88	462.20	536.32	-1.20	1.48
	津巴布韦	458.36	23.86	10.67	428.73	487.99	435.63	487.59	0.47	-2.79
酮类	国内	175.82	35.06	5.54	164.61	187.03	107.49	265.21	0.72	0.30
	巴西	204.33	33.91	15.16	162.22	246.43	176.47	247.36	0.64	-2.80
	津巴布韦	265.66	86.01	38.47	158.87	372.46	154.40	360.14	-0.08	-1.74
醛类	国内	13.37	2.25	0.36	12.65	14.09	8.47	17.52	-0.02	-0.32
	巴西	15.49	2.26	1.01	12.68	18.29	12.98	18.44	0.11	-1.61
	津巴布韦	18.49	4.97	2.22	12.32	24.66	11.16	24.13	-0.60	0.26
醇类	国内	203.59	40.28	6.37	190.70	216.47	118.61	279.25	-0.02	-1.02
	巴西	157.43	20.31	9.08	132.21	182.65	143.39	188.97	1.22	0.11
	津巴布韦	211.01	45.00	20.13	155.13	266.89	163.54	282.70	1.11	1.75
酯和内酯类	国内	146.26	67.72	10.71	124.61	167.92	51.81	374.50	0.91	1.79
	巴西	326.27	73.31	32.79	235.25	417.30	211.09	414.06	-0.89	2.20
	津巴布韦	306.82	45.97	20.56	249.74	363.90	255.33	355.97	-0.33	-2.85
呋喃类	国内	4.00	0.65	0.10	3.79	4.21	2.23	5.78	-0.06	1.17
	巴西	4.41	0.36	0.16	3.96	4.86	3.86	4.81	-0.88	0.81
	津巴布韦	4.23	0.81	0.36	3.22	5.24	2.84	4.89	-1.76	3.35
酚类	国内	21.12	9.59	1.52	18.06	24.19	9.20	42.44	0.62	-0.60
	巴西	25.93	12.17	5.44	10.82	41.04	13.04	38.78	-0.13	-2.93
	津巴布韦	53.55	30.32	13.56	15.89	91.20	10.12	92.03	-0.36	0.57
氮杂环类	国内	13.34	3.53	0.56	12.21	14.47	7.39	21.25	0.28	-0.52
	巴西	20.13	5.84	2.61	12.88	27.37	12.10	25.87	-0.69	-1.76
	津巴布韦	15.95	1.62	0.72	13.94	17.96	13.33	17.49	-1.33	1.70

表 2 国内、巴西和津巴布韦烤烟各类香味成分含量的方差分析

变量	平方和	df	均方	F	显著性 P
总香味量	494 702.056	2	247 351.028	9.797	0.000
新植二烯	9 592.536	2	4 796.268	0.931	0.401
酮类	37 419.084	2	18 709.542	10.707	0.000
醛类	126.975	2	63.487	9.432	0.000
醇类	10 177.080	2	5 088.540	3.274	0.047
酯和内酯类	232 916.546	2	116 458.273	26.214	0.000
呋喃类	0.923	2	0.461	1.103	0.340
酚类	4 678.829	2	2 339.414	13.995	0.000
氮杂环类	220.002	2	110.001	8.163	0.001

表 3 烤烟考察指标的主成分分析及其特征值和贡献率

成分	方差	方差贡献率/%	方差累积贡献率/%
1	4.345	48.3	48.3
2	1.579	17.5	65.8
3	0.944	10.5	76.3
4	0.836	9.3	85.6

利用所设定的方差极大法对因子载荷矩阵进行旋转,结果见表 4. 由于主成分其实是原 n 个指标的线性组合,各指标的权数为特征向量;它刻画了各单项指标对于主成分的重要程度并决定了该主成分的实际意义.

由表 4 可知:总香味含量、酮类、醛类、呋喃类和酚类在第 1 主成分上有较高的正载荷,说明第 1 主成分基本反映了这些指标的信息,影响的总权重为 0.564,各指标影响权重分别为 13.82%, 19.08%, 19.12%, 14.90% 和 20.11%. 对第 2 主成分影响较大的是酯类和氮杂环类,其总权重为 0.204,其影响权重分别是 26.57% 和 25.49%. 对第 3 主成分影响较大的是醇类,其总权重为 0.123,其影响权重为 44.32%. 对第 4 主成分影响较大的是新植二烯,其

总权重0.109,其影响权重为53.93%。各因子得分矩阵见表5。

表4 烤烟主成分因子旋转后的载荷矩阵

变量	因子1	因子2	因子3	因子4
总香味量	0.628	0.523	0.464	-0.289
新植二烯	-0.041	-0.095	0.067	-0.988
酮类	0.867	0.320	0.070	0.021
醛类	0.869	0.252	-0.042	0.142
醇类	0.019	-0.116	0.959	-0.052
酯类	0.300	0.883	0.057	0.085
呋喃类	0.677	0.216	-0.104	0.063
酚类	0.914	0.071	0.177	-0.117
氮杂环类	0.228	0.847	-0.224	0.075

表5 烤烟主成分因子得分矩阵

变量	因子1	因子2	因子3	因子4
总香味量	0.039	0.247	0.315	-0.205
新植二烯	-0.009	0.021	-0.164	-0.933
酮类	0.289	-0.058	-0.029	0.024
醛类	0.333	-0.131	-0.111	0.121
醇类	-0.094	0.006	0.843	0.174
酯类	-0.179	0.571	0.115	0.034
呋喃类	0.262	-0.091	-0.159	0.031
酚类	0.383	-0.245	0.004	-0.067
氮杂环类	-0.159	0.541	-0.134	-0.037

因此通过建立综合得分数学模型,即 $F = 0.564F_1 + 0.204F_2 + 0.123F_3 + 0.109F_4$ 来计算前4个主成分得分以及各个地方烤烟质量综合指数的得分,结果见表6。烟叶综合得分越高,表明烟叶质量越好。由表6可知,46—50号为津巴布韦烤烟,其名次分别为4,2,1,3,35号,即名次靠前,质量相对较好。41—45号为巴西烤烟,其名次依次为10,11,19,20,9号,即名次为中上等。其他即为国内烤烟。总体来看,烤烟综合质量评价为津巴布韦烤烟 > 巴西烤烟 > 国内烤烟。

3 结论

本文探讨了国产烤烟与津巴布韦、巴西烤烟挥发性各类香味物质含量的差异性,并用方差分析和主成分分析进行了综合评价。结果表明:国产烤烟总香味物质含量和各类香味物质含量普遍低于国外烤烟。单因素方差分析表明,国产烤烟和津巴布韦、巴西烤烟之间的香味成分含量有显著差异。由主成分分析结果可知,烤烟综合质量评价为津巴布韦烤烟 > 巴西烤烟 > 国内烤烟。此项研究可为部分

表6 各地烤烟主成分得分及综合得分

序号	烟叶来源	F_1	F_2	F_3	F_4	综合得分	排名
1	云南1	64.94	344.12	408.52	-634.60	88.16	45
2	云南2	69.38	339.83	465.77	-714.49	88.13	46
3	云南3	61.25	432.50	471.48	-738.57	100.57	37
4	云南4	60.44	502.10	661.69	-814.52	129.42	16
5	云南5	40.49	373.76	443.38	-729.97	74.33	49
6	云南6	64.18	407.90	546.69	-853.30	93.96	42
7	云南7	80.73	397.90	575.29	-721.23	119.11	24
8	云南8	55.29	416.56	549.79	-882.24	87.95	47
9	云南9	55.30	466.96	599.96	-730.44	120.90	22
10	云南10	72.37	342.24	423.26	-754.62	80.74	48
11	云南11	59.59	461.76	583.57	-792.10	113.55	29
12	云南12	86.42	479.37	608.86	-812.88	133.13	13
13	云南13	92.51	509.00	584.72	-900.71	130.12	14
14	云南14	80.79	420.87	598.55	-793.50	118.84	25
15	云南15	73.99	452.66	521.95	-840.38	107.01	31
16	云南16	79.12	457.25	591.15	-742.26	130.00	15
17	云南17	77.59	429.69	529.80	-687.96	121.87	21
18	江西1	39.95	575.48	564.09	-615.71	142.49	8
19	江西2	69.27	480.64	542.45	-700.17	127.81	17
20	河南	67.49	300.90	343.39	-695.84	66.12	50
21	湖南	83.18	497.65	622.49	-754.55	143.05	7
22	福建1	65.25	498.60	602.70	-732.05	133.15	12
23	福建2	83.40	582.58	663.90	-789.80	161.79	5
24	福建3	49.36	406.74	463.46	-635.43	98.82	39
25	贵州1	45.34	428.91	561.81	-569.71	120.29	23
26	贵州2	55.92	434.01	506.10	-660.21	110.63	30
27	贵州3	63.85	405.13	459.33	-679.46	101.37	36
28	贵州4	47.89	485.63	591.48	-667.02	126.39	18
29	贵州5	43.99	458.97	582.06	-664.57	117.85	26
30	贵州6	59.52	444.95	499.33	-650.92	115.08	28
31	贵州7	46.75	399.38	492.72	-611.97	101.98	34
32	贵州8	51.68	339.13	541.27	-555.69	104.51	33
33	辽宁1	50.30	384.65	525.83	-608.26	105.43	32
34	辽宁2	72.31	346.60	441.46	-602.85	100.32	38
35	辽宁3	62.52	332.15	452.01	-601.53	93.27	43
36	辽宁4	74.09	354.16	479.14	-683.30	98.75	41
37	辽宁5	93.74	335.11	476.33	-590.94	115.63	27
38	辽宁6	62.95	333.88	453.63	-621.66	91.88	44
39	辽宁7	75.08	385.65	506.79	-778.89	98.75	40
40	辽宁8	90.94	459.60	558.73	-623.59	146.06	6
41	巴西1	45.09	636.26	570.10	-781.72	140.52	10
42	巴西2	37.35	580.12	570.86	-695.96	134.09	11
43	巴西4	66.16	476.11	551.04	-721.71	123.85	19
44	巴西5	48.68	549.12	524.98	-743.77	123.32	20
45	巴西6	70.53	575.01	555.55	-766.87	142.18	9
46	津巴布韦1	79.50	610.75	673.20	-750.74	170.73	4
47	津巴布韦2	120.04	597.99	659.09	-717.22	192.91	2
48	津巴布韦3	147.28	581.72	698.06	-785.03	202.36	1
49	津巴布韦4	62.49	645.39	768.57	-716.72	183.61	3
50	津巴布韦5	33.70	454.18	473.16	-630.57	101.40	35

替代进口烤烟的卷烟生产提供参考。

烟叶中的香气成分是烟叶及其制品的重要香味来源。烟叶的香气质和香气量与其致香物质含量呈正相关^[9]。此项研究还不够全面,今后还要深入探讨香味成分适宜范围标准,以指导生产,提高烟叶质量。

参考文献:

- [1] 周冀衡. 发展特色烟叶是重点骨干品牌和优质烟区实现共赢的合作平台[J]. 中国烟草学报, 2009, 15(6):70.
- [2] 周冀衡, 张建平. 构建中式卷烟优质特色烟叶原料保障体系是中国烟草在新形势下的战略选择[J]. 中国烟草学报, 2008, 14(1):42.
- [3] 左天觉. 烟草的生产、生理和生物化学[M]. 朱尊权译. 上海:上海远东出版社, 1993:433-448.
- [4] 廖惠云, 甘学文, 陈景波, 等. 不同产地烤烟复烤烟叶C3F致香物质与其感官质量的关系[J]. 烟草科技, 2006(6):46.
- [5] Peng F, Sheng L, Liu B, et al. Comparison of different extraction methods: steam distillation, simultaneous distillation and extraction and headspace co-distillation used for the analysis of the volatile components in aged flue-cured tobacco leaves [J]. J Chromatogr A, 2004, 1040:1.
- [6] 于建军, 庞天河, 任晓红, 等. 烤烟中性致香物质与评析结果关系研究[J]. 河南农业大学学报, 2006, 40(4):346.
- [7] 李富强, 官长荣, 宋朝鹏, 等. 河南浓香型烤烟与进口烟叶的内在品质比较[J]. 浙江农业科学, 2008(6):780.
- [8] 景延秋, 张红立, 李爱芳, 等. 河南烟区不同烤烟品种化学成分差异分析[J]. 广西农业科学, 2010, 41(11):1214.
- [9] 于建军, 董高峰, 马海燕, 等. 同一烤烟在2个烟区中性致香物质含量的差异性分析[J]. 浙江农业科学, 2009(4):834.
- [10] 邵岩, 宋春满, 邓建华, 等. 云南与津巴布韦烤烟致香物质的相似性分析[J]. 中国烟草学报, 2007, 13(4):19.
- [11] 张峻松, 马林, 徐如彦, 等. 超高压处理对烟草香味成分的影响[J]. 烟草科技, 2007(2):26.
- [12] Davis D L, Nielsen M T. 烟草生产、化学和技术[M]. 北京:化学工业出版社, 2002:251-260.
- [13] 朱晓兰, 杨俊, 徐迎波, 等. 国产烤烟与津巴布韦和巴西烤烟挥发性香味物质的相似性分析[J]. 中国烟草学报, 2010, 16(S):33.

美拉德反应产物在烟草工业中的应用

程传玲¹, 杨艳勤¹, 刘仕民², 宋辉¹, 李瑞丽¹, 杨若嵩¹

(1. 郑州轻工业学院 食品与生物工程学院, 河南 郑州 450001;

2. 山东中烟工业有限责任公司 技术中心, 山东 济南 250100)

摘要:综述了美拉德反应产物在卷烟加香、烟草薄片、烟草生物技术等方面的应用,指出:应提高美拉德反应产物的质量,开发出色泽与烟叶颜色相近,香味与天然烟香接近,而且在抽吸时能裂解成与烟香协调的香味物质,既能掩盖杂气,又能使人抽吸时感到愉快的、能替代尼古丁的、无害的美拉德反应产物。

关键词:美拉德反应产物;卷烟加香;烟草薄片;热裂解

中图分类号:TS41⁺¹ **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2014.01.011

Application of Maillard reaction products in tobacco industry

CHENG Chuan-ling¹, YANG Yan-qin¹, LIU Shi-min², SONG Hui¹, LI Rui-li¹, YANG Ruo-song¹

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

2. Technology Center, China Tobacco Shandong Industrial Co., Ltd., Ji'nan 250100, China)

Abstract: The application of Maillard reaction products in tobacco flavoring, tobacco sheet, tobacco biological technology etc. were reviewed. It was pointed out: the quality of Maillard reaction products should be improved, flavor substance should be developed similar to leaf color, fragrance and natural aroma, cracking and flavor aroma of coordination in the suction, which could cover the miscellaneous gas, and make people feel happy in aspiration in order to produce nicotine, replacing harmless Maillard reaction products.

Key words: Maillard reaction product; cigarette perfuming; tobacco sheet; pyrolysis

0 引言

美拉德反应(Maillard reaction)是含有氨基的化合物与含有羰基的化合物之间的反应,最初由法国化学家 L. C. Maillard 于 1912 年将葡萄糖和甘氨酸混合共热时发现. 其化学机理一般分为 3 个阶段:初级阶段,生成香味物质的前体物;中级阶段,缩合产物降解;终级阶段,形成类黑素. 影响美拉德反应的因素很多,如反应温度、时间、pH 值、不同反应物的摩尔比、反应系的含水量等^[1-6]. J. E. Hodge^[7] 又将

美拉德反应产生的香味物质分为杂环化合物、环状烯醇化合物、多羰基化合物、单羰基化合物 4 大类,其中吡嗪类物质是主要增香物质^[8].

当前烟草行业面临的一个重大挑战是如何在使卷烟保持足够香味的同时,有效降低卷烟焦油量,开发高香气、低焦油、低危害的新产品. 而美拉德反应是烟草特征香味形成的主要来源之一,其产生的香味物质阈值相对较低,香气质好,刺激性较小,影响烟叶的香气质和香气量,对烟草香气的贡献率较大,而且该反应在烟草调制、陈化以及抽吸

收稿日期:2013-09-25

基金项目:河南省科技厅科技攻关重点项目(102102210135)

作者简介:程传玲(1977—),女,河南省唐河县人,郑州轻工业学院副教授,博士,主要研究方向为烟草化学和烟气化学.

的过程中都会发生. 本文拟综述美拉德反应产物在烟草中的应用, 为提高美拉德反应产物质量提供参考.

1 美拉德反应产物在卷烟调香中的应用

1.1 美拉德反应产物的热解

一支燃烧着的卷烟可分为 600 ~ 900 °C 的高温燃烧区, 100 ~ 600 °C 的中温热解蒸馏区和 100 °C 以下的冷凝区. 烟丝中的许多物质在热解蒸馏区发生复杂的化学反应, 如热解、聚合、缩合等反应, 烟气中绝大多数化合物在此阶段形成. Amadori 化合物是氨基酸和糖类发生美拉德反应所生成的关键性中间产物, 常温下化学性质较稳定, 但加热后容易发生裂解产生令人愉快的芳香味化合物^[9]. Amadori 化合物的裂解是一个复杂的过程, 不同温度下其裂解产物不同, 且随温度的升高逐渐增多, 主要为吡嗪、吡咯、吡喃、吡啶、呋喃、吡啶等杂环化合物, 这些物质都是卷烟中的重要香气成分^[10-11]. 朱文辉等^[12]对葡萄糖与谷氨酸的固相美拉德反应及各阶段热解产物的逸出规律进行了研究, 发现在反应初期(130 ~ 170 °C)主要表现为葡萄糖热解产物的逸出; 含氮热解产物自 170 °C 开始生成, 印证了热解反应发生在 100 ~ 600 °C 中温热解蒸馏区的结论.

1.2 美拉德反应产物在卷烟加香中的应用

随着卷烟焦油量的降低, 卷烟致香成分也随之减少, 卷烟吸味亦趋平淡. 于是, 通过加香技术来增补烟香渐成一种趋势, 但很多香味物质易挥发, 烟支点燃后, 随着时间的延长香味会逐渐减弱. 所以, 在烟草中添加香味物质的前体物, 利用其裂解反应来增补烟香备受关注.

美拉德反应产生烟草的重要香味成分, 其产物可以减少烟草的湿度和苦味, 起到增加香气、降低刺激性的作用. Amadori 化合物是美拉德反应产生香味物质的前体物, 烟草醇化后产生的很多 Amadori 化合物^[13]可以增加烟草的烘烤香、甜香等, 起到改善烟草吸味的作用. 因此, 美拉德反应在增加烟草香气方面的应用一直都很受关注, 其发展有 2 种趋势: 1) 在添加反应原料方面, 由羧基化合物向氨基化合物发展; 在添加反应产物方面, 由单一产物向混合产物发展. 2) 产物的挥发性由强变弱, 分子量由小变大. 国内有研究者认为, 强挥发性、小分子量产物(如吡嗪、吡咯、呋喃酮和吡啶类物质)的增香效果明显^[14], 但国外也有人采用大分子量且几乎不挥发的反应产物作为烟草增香剂^[15]. 王月霞^[16]在

研究进口烟用液时, 发现分子量为 110 000 左右的化合物在减少烟草刺激性、改善吸味、掩盖杂气方面具有明显的效果, 但是否为美拉德反应产物有待研究.

美拉德反应在卷烟中已被广泛应用. 周正红等^[17]认为在 pH = 7, 时间 6 h, 葡萄糖与丙氨酸摩尔比为 1 : 1 的条件下, 反应主要产生具有焦甜香的吡嗪类化合物且加香效果明显. 郭俊成等^[18]采用不同的糖和氨基酸在不同的条件下反应, 色谱分析鉴定出 12 种挥发性香气成分, 经卷烟加香实验证实, 这些产物能明显增加烟香, 改善燃吸品质, 减少刺激性. 聂鹏^[19]在赖氨酸和葡萄糖摩尔比 1 : 2, 反应时间 2 h, 丙二醇作溶剂条件下, 定向生成了美拉德产物 2, 5 - 二甲基 - 3 - 烯丙基吡嗪, 将其加入卷烟中能够显著改善卷烟的感官品质. 朱智志等^[20]研究得出大枣浸膏和脯氨酸反应的产物主要香味成分为 N - 乙酰基四氢吡咯、麦芽酚、呋喃酮、2 - 乙酰基呋喃、糠醛等, 并认为在 100 °C, 反应 2 h, 大枣浸膏与脯氨酸的质量比为 2 : 1 时, 产物的增香效果较好. 有人将果糖与脯氨酸的美拉德反应产物经 GC-MS 分析得出主要致香成分为 N - 乙酰基四氢吡咯、麦芽酚、糠醛等, 并认为在 100 °C, 反应 2 h, 果糖与脯氨酸的质量比为 2 : 1 时, 卷烟增香效果较好^[21]. 赵国玲等^[22]研究发现葡萄干提取物与脯氨酸美拉德反应产物的主要香味成分为 2, 6 - 二甲基吡嗪、2 - 环己烯酮和 5 - 甲基糠醛等; 吡嗪对增加卷烟坚果香和爆米花香气非常有效, 5 - 甲基糠醛具有甜香, 能增加体香, 因此是很好的烟用香料.

美拉德反应产物中的大部分香味物质都与烟香谐调, 将其作为烟用香料不仅能有效改善低次烟草的品质, 而且能掩盖木质杂气, 减少刺激性, 增强卷烟的香味, 协调烟气和改善吃味^[23]. 黄龙等^[24]用 GC-MS 分析了红枣提取物的美拉德反应产物的挥发性和半挥发性成分, 并将其应用于卷烟加香, 结果表明其不仅明显改善了卷烟的感官质量, 增加了甜烤香, 而且余味更加舒适纯净. 包秀萍等^[25]报道了天门冬氨酸和葡萄糖的美拉德反应产物的主要致香成分是醇类、酮类、醛类, 如糠醇、苯乙醛等, 加入卷烟中能增强叶组的焦甜香、降低刺激性, 并赋予其独特的香味特征.

2 美拉德反应产物在烟草薄片中的应用

烟草薄片是以烟梗、烟末等烟草物质为主体原料, 经重新组合加工而成的产品. 烟草薄片在卷烟

中的应用不仅可以提高烟草原料的利用率,而且对降低卷烟中焦油等有害物质有十分显著的效果。

一方面,烟草薄片的使用会导致卷烟香味成分下降,卷烟吸食平淡无味,甚至增加木质气息。D. L. Wu 等^[15]曾报道,美拉德反应产物适用于薄片和烟叶的加香,尤其适用于含烟梗量高的卷烟。将美拉德反应产物添加到卷烟中,不仅有增加香气、降低刺激性及掩盖木质气的作用,而且还能使梗丝膨胀后颜色变成深黄,提高光泽度,改善燃吸品质^[17]。另一方面,烟草薄片与烟叶一样,燃烧后同样会产生很多对人体有害的化学物质,如烟草特有的 N-亚硝胺(TSNAs)、巴豆醛、苯酚、苯并[a]芘、NH₃、HCN、CO 等。利用美拉德反应可以减少 TSNAs 等有害物质的前体物,从而降低薄片中的有害成分。烟草精制液中的生物碱在碱性状态下易变成游离态而大量挥发出来,从而降低薄片燃吸时 NNK(卷烟烟气中一种烟草特有亚硝铵)的生成量,而精制液 pH 值和温度的升高,又促进了美拉德反应的进行。所以,美拉德反应不仅可以改善烟草薄片的吸味,而且具有为薄片减害的作用^[26]。

3 美拉德反应产物在烟草生物技术中的应用

在烟草工业中将生物技术与美拉德反应结合,不仅不会造成烟草香味成分的损失,还可以改善烟香气品质,提高原料的利用率,产生很大的经济和社会效益。刘珊等^[27]研究了水解程度对美拉德反应物的影响,将胰蛋白酶催化的小麦蛋白水解产物与葡萄糖进行美拉德反应,得到不同的烟用香料并添加到卷烟中进行评吸,发现水解时间为 10 h 的美拉德反应产物的加香效果显著,改善了香气质,增加了香气量,也提高了烟气的细腻度。骆莉等^[28]将烟梗提取液酶处理后进行微生物发酵及美拉德反应,用 GC-MS 检测到了 3-氧代- α -紫罗兰醇、 β -大马烯酮、3-羟基- β -大马酮等重要的烟草致香成分,提取液中致香物质的含量也有所增加,从而提高了烟草薄片的品质。也有文献报道,烟末酶解后进行美拉德反应,其产物的致香成分在种类和数量上均发生了明显的变化,生成了大量的呋喃类化合物,并增加了 22 种致香物质,包括乙基麦芽酚、2-乙酰呋喃等重要的烟草致香成分^[29]。

4 美拉德反应产物在烟草减害中的应用

美拉德反应产物具有抗诱变性、抗病毒性、抗

氧化性等特性^[30]。1953 年就有美拉德反应产物对防止植物油氧化的相关报道^[31]。美拉德反应产物中的抗氧化活性物质如一些含 N、S 的杂环化合物,促黑激素释放素,还原酮等,有些物质的抗氧化活性几乎与人工合成的抗氧化剂相差无几^[32-33]。美拉德反应产物的抗氧化性受反应条件(如温度、pH、反应时间、反应物摩尔比等)的影响,不同反应体系的产物的抗氧化性不同。向美拉德反应产物中添加一些含氮的碱性有机化合物对增强其抗氧化性能也有很大影响,如溶剂为吡啶时美拉德反应产物的抗氧化能力要比纯水中提高 2 倍左右。因此,适当的反应条件可以提高美拉德反应产物的抗氧化能力^[34-35]。

随着人们对“吸烟与健康”问题的关注日益升温,禁烟的呼声越来越大,很多人认为烟气里含有致癌物质,而含氧自由基被认为是多种疾病的诱因。因此,如果将美拉德反应产物恰当地应用于烟草工业中,利用其抗氧化性来清除体内自由基^[36],既可减害降焦,又能增进卷烟香气,因此美拉德反应产物的抗氧化性在卷烟中将有很好的应用前景。

5 展望

美拉德反应产物种类众多,香味各异,因此作为增香剂在卷烟中得到广泛应用。但要注意制取美拉德反应产物时其香味特点必须与烟香协调,没有杂气,加入后不会引起焦油量明显上升和影响吸食品质。不同档次的卷烟,其加香目的应有所不同:高档卷烟所加香精应能突出其馥郁的烟香,滋润吃味,以衬托烤烟自然香气的特征;中档卷烟加香时既要考虑衬托、辅助和增进卷烟的香气,又要考虑掩盖卷烟的杂气;低档卷烟加香的目的在于增加香气,掩盖杂气。因此我们应根据需求恰当地应用美拉德反应产物。此外,应不断提高美拉德反应产物的质量,开发出色泽与烟叶颜色相近,香味与天然烟香接近,而且在抽吸时能裂解成与烟香协调的香味物质,既能掩盖杂气,又能使人抽吸时感到愉快的、能替代尼古丁的、无害的美拉德反应产物。

参考文献:

- [1] 孙凤玲,蔡妙颜,蔡金,等.不同反应条件下的 Maillard 反应产物对卷烟燃吸品质的影响研究[J].中国烟草科学,2005(4):5.
- [2] 章平,陈树琳,秦军,等.氨基酸和还原糖类反应的研究[J].贵州工学院学报,1996,25(4):90.
- [3] 吴惠玲,王志强,韩春,等.影响美拉德反应的几种因素研究[J].现代食品科技,2010,26(5):441.

- [4] 宋文东,周靖,邵艳秋. 淀粉水解糖与 L-精氨酸、谷氨酸反应物的气相色谱-质谱分析[J]. 分析化学, 2001,29(5):620.
- [5] 吴鸣,谢剑平. D-木糖和 L-精氨酸模型体系棕色化反应产物的研究[J]. 烟草科技,1996(6):14.
- [6] 孙力,胡群,缪明明. 果糖与精氨酸反应体系-美拉德反应产物的研究及应用[J]. 云南烟草,1998(3):7880.
- [7] Hodge J E. Chemistry of browning reaction in model systems[J]. Agric Food Chem,1953(1):928.
- [8] 刘国珍,朱巍,黄龙,等. 谷氨酸和葡萄糖的 Maillard 反应[J]. 烟草科技,2002(10):30.
- [9] Huyghues-Despointes A, Yaylayan V A, Keyhani A. Pyrolysis/GC/MS analysis of 1-[(2'-carboxy)pyrrolidinyl]-1-deoxy-D-ructose (proline Amadori compound) [J]. J Agric Food Chem,1994,42:2519.
- [10] 张敦铁,殷发强,何佳文. 三种 Amadori 化合物的热解研究[J]. 中国烟草学报,2006,12(2):13.
- [11] 何佳文,张敦铁,殷发强. 1-L-脯氨酸-1-脱氧-D-果糖的热解研究[J]. 华中科技大学学报:自然科学版,2006,34(7):122.
- [12] 朱文辉,杨柳,杨红燕,等. TG-SPME-GC-MS 研究谷氨酸和葡萄糖的固相美拉德反应[J]. 食品科学,2010,31(11):91.
- [13] Noguchi M, Satoh Y, Nishida K, et al. Studies on storage and ageing of leaf tobacco [J]. Agr Biol Chem, 1971, 35:65.
- [14] 刘立全,王月霞. 美拉德反应在烟草增香中的应用研究进展[J]. 烟草科技,1994(6):21.
- [15] Wu D L, Swain J W. Cooked flavors for smoking products [P]. US:4379464,1983-04-12.
- [16] 王月霞. 高效液相色谱法定量测定卷烟主流烟气异丙醇萃取物中的酚类物质[J]. 世界烟草动态,1994(4):45.
- [17] 周正红,杨华连,沈光林. 美拉德反应产物及其在烟草中的增香研究[J]. 烟草科技,1998(4):8.
- [18] 郭俊成,张悠金,舒俊生,等. 烟用美拉德反应香料研究[J]. 安徽农业大学学报,2002,29(1):95.
- [19] 聂鹏. 定向美拉德产物 2,5-二甲基-3-烯丙基吡嗪的制备及其在卷烟中的应用[D]. 无锡:江南大学,2006.
- [20] 朱智志,廖新成,李光明,等. 大枣浸膏的 Maillard 反应及其在烟草中应用研究[J]. 安徽农学通报,2008,14(7):40.
- [21] 魏明杰,张弘涛,朱智志,等. 果糖与脯氨酸的 Maillard 反应及其在烟草中应用研究[J]. 安徽农学通报,2009,15(2):26.
- [22] 赵国玲,杨华武,钟科军,等. 葡萄干提取物与脯氨酸的美拉德反应[J]. 烟草科技,2011(11):44.
- [23] 王莹. 美拉德反应的工艺条件优化及其产物的 GC-MS 鉴定、卷烟加香应用研究[D]. 郑州:河南农业大学,2009.
- [24] 黄龙,朱巍,程志昆,等. 红枣提取物的 Maillard 反应制备烟用香料的研究[J]. 湖北农业科学,2011,50(8):1673.
- [25] 包秀萍,刘煜宇,王松峰,等. 美拉德反应制备烟用香料及其成分分析[J]. 食品工业,2012,33(4):137.
- [26] 毛耀,何文,姚元军,等. 美拉德反应在烟草薄片减害中的应用[J]. 氨基酸和生物资源,2012,34(1):48.
- [27] 刘珊,刘洋. 水解程度对小麦水解蛋白美拉德反应产物的影响及在烟用香料中的应用[J]. 食品工业科技,2010,31(2):127.
- [28] 骆莉,卓浩廉,周蓉,等. 生物技术及美拉德反应改良烟梗提取液性质的性质[J]. 食品工业科技,2012,33(6):189.
- [29] 文冬梅,伍锦鸣,赵谋明,等. 烟叶末在酶解和美拉德反应过程中风味变化规律的研究[J]. 食品工业科技,2012,33(12):176.
- [30] Borrelli R C, Mennella C, Barba F, et al. Characterization of coloured compounds obtained by enzymatic extraction of bakery products [J]. Food Chem Toxicol, 2003, 41:1367.
- [31] Hodge J E, Rist C E. The Amadori rearrangement under new conditions and its significance for non-enzymatic browning reactions [J]. J Am Chem Soc, 1953, 75(2):316.
- [32] 严昊,付惠,谢冰. 美拉德反应及其产物抗氧化活性研究进展[J]. 宜宾学院学报,2007(12):822.
- [33] Wagner K H, Derkits S, Herr M, et al. Antioxidative potential of melanoidins isolated from a roasted glucose-glycine model [J]. Food Chemistry, 2002, 78:375.
- [34] 毕莉莎,李璠,刘志华. 美拉德反应产物的抗氧化性及在烟草中的应用研究进展[J]. 云南化工,2010,37(1):58.
- [35] 朱敏. 抗氧化作用的精氨酸-木糖美拉德反应产物的制备条件[J]. 食品工业科技,2002,23(5):82.
- [36] 严昊,付惠,谢冰. 烟草类黑精抗氧化活性初步研究[J]. 云南化工,2007,34(6):34.

造纸法再造烟叶涂布液流变行为的研究

胡嘉维¹, 饶国华², 管传莉¹, 石齐林¹, 赵瑞峰², 刘熙², 刘刚¹

(1. 广东省金叶科技开发有限公司, 广东 汕头 515100;

2. 广东中烟工业有限责任公司, 广东 广州 510145)

摘要:以造纸法再造烟叶产品 A 均为基础,考察时间、温度、波美度等因素对涂布液 A 黏度的影响。结果表明:随着流动时间的增长,体系波美度大于 25°Bé 时涂布液 A 黏度逐渐升高,体系波美度低于 25°Bé 时涂布液 A 黏度几乎无影响;涂布液 A 的波美度对体系黏度的影响较大。由此得到造纸法再造烟叶在生产过程中的适宜涂布条件为:涂布液 A 波美度 24~25°Bé,体系温度 60~65 °C。

关键词:造纸法再造烟叶;涂布液 A;流变性;黏度

中图分类号:TS45 文献标志码:A DOI:10.3969/j.issn.2095-476X.2014.01.012

Studies on rheological behavior of paper-making reconstituted tobacco' coating liquid

HU Jia-wei¹, RAO Guo-hua², GUAN Chuan-li¹, SHI Qi-lin¹,
ZHAO Rui-feng², LIU Xi², LIU Gang¹

(1. Guangdong Golden Leaf Technology Development Co., Ltd., Shantou 515100, China;

2. China Tobacco Guangdong Industrial Co., Ltd., Guangzhou 510145, China)

Abstract: The impact of time, temperature and Baume degree on the viscosity of sizing liquor A on the basis of paper-making reconstituted tobacco product A was studied. The results showed that, with the increase of flowing time, the viscosity of coating liquid A increased gradually when Baume degree was over 25°Bé, while it had no influence to the viscosity when Baume degree lower than 25°Bé; and Baume degree had great influence on the viscosity of coating liquid. It could be concluded that the following favorable coating conditions should be satisfied for paper-making reconstituted tobacco manufacturing: Baume degree of coating liquid was about 24~25°Bé and temperature was 60~65 °C.

Key words: paper-making reconstituted tobacco; coating liquid A; rheological behavior; viscosity

0 引言

造纸法再造烟叶纸是指以烟草废弃物为原料,依照造纸的工艺技术方法生产出的具有烟草抽吸

风味的特种纸张。造纸法再造烟叶实质是烟草原料的分离、重组过程,故而再造烟叶也被称为重组烟草,其中分离过程是指对烟草原料的提取,重组过程即造纸法再造烟叶生产中的涂布阶段。涂布阶段

收稿日期:2013-10-15

基金项目:国家烟草专卖局科技司项目(粤烟 I05XM—QK[2012]006)

作者简介:胡嘉维(1984—),男,云南省昆明市人,广东省金叶科技开发有限公司副高级工程师,硕士,主要研究方向为卷烟新技术开发。

被认为是决定造纸法再造烟叶抽吸品质和品类的最重要的一环^[1-3].造纸法再造烟叶的涂布方式为浸涂,有别于一般纸张表面施胶的方式^[4],故而对造纸法再造烟叶涂布的研究重点也多放在涂布设备及工艺条件上.对于涂布液的研究,在一般造纸技术上多报道为涂布材料助剂等的选择^[5-9],目前尚未见有关造纸法再造烟叶涂布液流变性质的报道.本文拟通过对造纸法再造烟叶涂布液流变性质的研究,以期从中找寻最合理的造纸法再造烟叶生产使用的涂布液工艺参数.

1 材料与方法

1.1 原料与设备

原料:涂布液 A 及对应基片(取自华宝国际再造烟叶生产线);稀释用水(自来水).

设备:R-220 型旋转蒸发器,德国 BUCHI 公司产;NDJ-5S 型旋转黏度计,上海平轩科学仪器有限公司产;85-2 型恒温磁力搅拌器,上海梅颖浦公司产;DHG-9123 型电热恒温鼓风干燥箱,上海精宏实验设备有限公司产;WXG-11t 型电接点玻璃水银温度计,上海天全仪器仪表有限公司产;波美度计(10~40 °Bé),浙江余姚方桥实验仪表厂产;其他玻璃器皿若干(蜀牛).

1.2 试样的配置

将线上所取得的涂布液 A 稀释或浓缩,各形成 6 个不同波美度梯度的试样,冷冻保存备用.

1.3 实验方法

1.3.1 涂布液 A 波美度及常规化学成分的检测

使用波美度计分别对 6 个不同波美度梯度的涂布液 A 进行检测;然后使用烘箱法^[10]分别对试样的固含量进行检测;使用光度法^[11]及连续流动法^[12-13]对涂布液 A 中所含物质进行常规化学成分分析.

1.3.2 涂布液 A 各影响因素对黏度的影响 用恒温磁力搅拌器对每个试样以 40 °C, 45 °C, 50 °C, 55 °C, 60 °C, 65 °C, 70 °C 的阶梯升温,用旋转黏度计对每个温度阶梯所对应的黏度进行测试,测试时间为 30 min,每 min 记录 1 个数据.

2 结果与讨论

2.1 不同波美度涂布液 A 常规化学检测

对涂布液 A 进行化学常规检测,其结果见表 1.

由表 1 可知,28 °Bé 的涂布液 A 可溶物总含量中总糖占 24.79%,而其他如醇类、醛类、酸类等可

表 1 不同波美度涂布液 A 化学常规检测 %

样品	总糖	烟碱	硝酸盐	钾离子	氯离子	总氮	其他	水
18 °Bé	7.35	1.56	0.12	2.17	0.46	0.53	17.2	70.61
20 °Bé	8.19	1.62	0.14	2.35	0.52	0.59	19.15	67.44
24 °Bé	9.86	2.01	0.17	2.90	0.63	0.71	23.31	60.41
25 °Bé	10.55	2.13	0.17	3.11	0.67	0.76	25.18	57.43
28 °Bé	11.60	2.36	0.21	3.39	0.73	0.85	27.65	53.21
30 °Bé	12.52	2.56	0.23	3.73	0.79	0.89	29.84	49.44

注:以上所测数据为样品总量的百分含量.

溶性有机物质占到可溶物总含量的 59.09%,其中如多羟基醇类、酸类等易与大分子上的官能基团形成氢键,致使大分子物质产生物理交联导致体系黏度的增加.

2.2 固含量与波美度的关系

对涂布液 A 波美度进行研究,考察固含量与波美度的关系,验证是否能用涂布液 A 的波美度来表达涂布液 A 固含量.将固含量与波美度关系做图,如图 1 所示.由图 1 可知,在 18~30 °Bé 范围内波美度与体系可溶物含量(固含量)呈线性关系,相关系数为 0.996 2.因此可以用涂布液 A 的波美度来表达涂布液 A 的固含量.

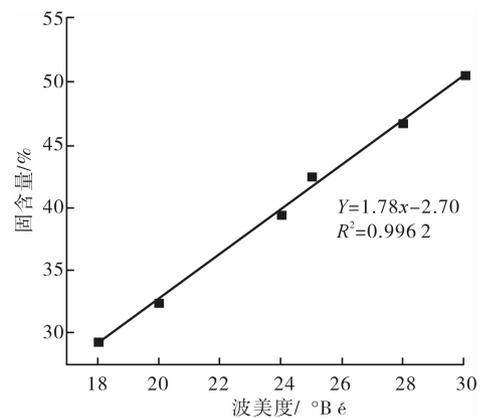


图 1 固含量与波美度之间的关系

2.3 搅拌时间对黏度的影响

涂布液 A 中含有大量的高分子物质(如糖、蛋白质等),高分子溶液的黏度会随着体系温度、波美度和流动时间(剪切时间)的变化而变化.最典型的高分子溶液随剪切时间的变化现象有 2 种:一是剪切变稀,其多与高分子在流动过程中发生取向有关;另一是剪切变稠(也称震凝现象),其多与高分子在流动中发生物理交联有关^[14].

使用旋转黏度计对样品黏度在不同波美度及温度下随时间的变化情况进行测试,其结果见图 2.

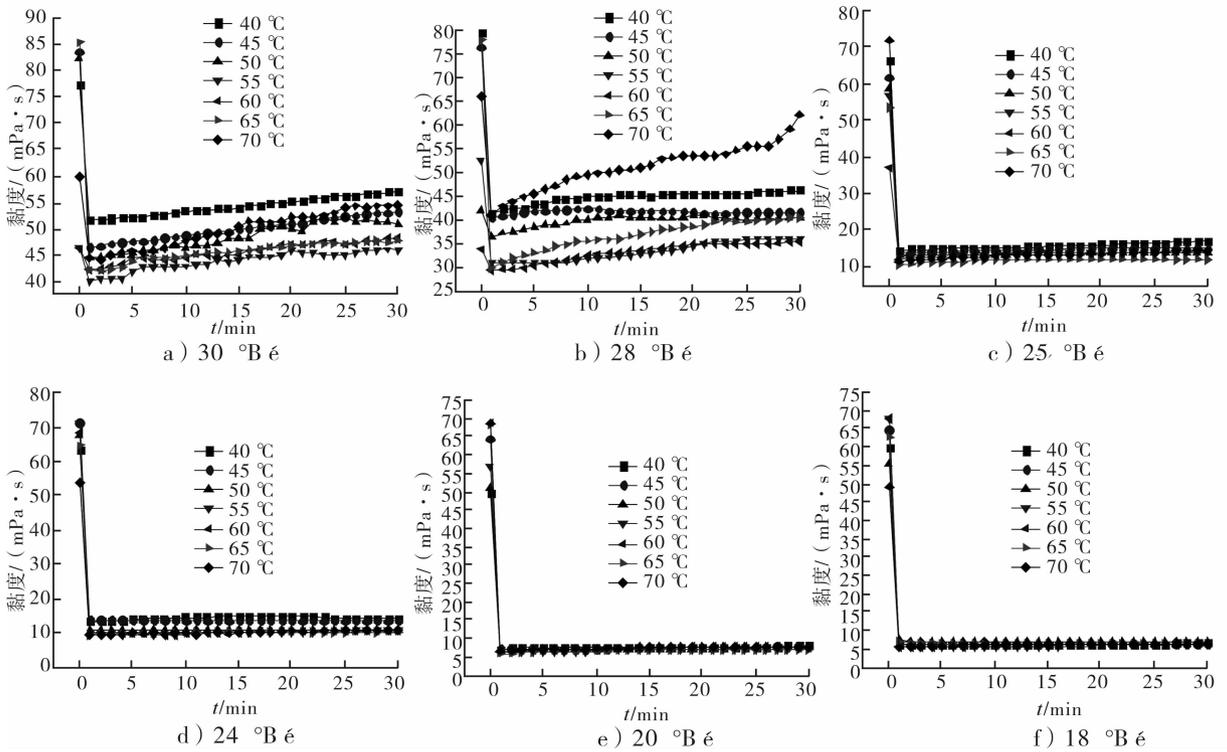


图2 一定条件下黏度随时间的变化曲线

由图2可知,当涂布液A的波美度 > 25 °Bé 时,a),b)涂布液A黏度随时间的变化较为明显,主要呈现黏度随时间的增加而升高.当体系 ≤ 25 °Bé 时,c),d),e),f)流动性波动减小,曲线整体较为平稳,剪切时间对黏度的影响变小.

2.4 波美度对黏度的影响

根据图2,涂布液A在流动10min后,其黏度趋势相对稳定.选取图2中的数据,在不同温度下,将不同波美度的涂布液A与对应在10min的黏度关系做图,如图3所示.

从图3可以看出,体系黏度随波美度的变化并不呈线性关系,当波美度低于24~25 °Bé 时,体系黏度缓慢上升,当波美度高于24~25 °Bé 时,体系黏度急剧上升,且温度对变化趋势几乎无影响.

当体系波美度较低时(≤20 °Bé),体系的波美度与温度对黏度的影响不大;当体系波美度从20 °Bé 增至24 °Bé 时,40 °C,45 °C 试样的黏度明显高于其他温度试样;当波美度从24 °Bé 增至25 °Bé 时,65 °C 的试样黏度低于其他温度试样;体系波美度继续增加则体系的黏度随之急剧增加,其中(60 ± 5) °C 的试样黏度较其他温度的试样黏度上升较小.

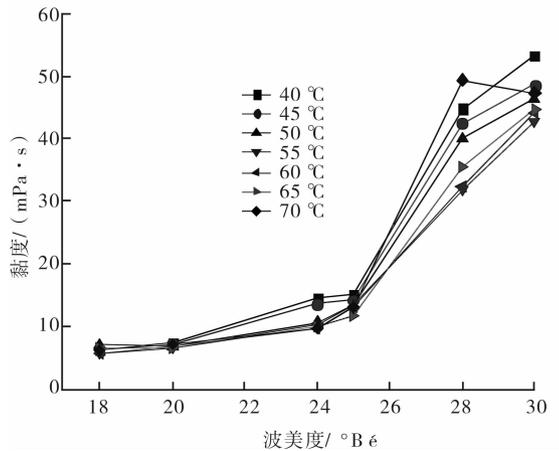


图3 同一时间下波美度与黏度的关系

2.5 温度对黏度的影响

选取图2中的数据,在不同波美度的情况下,将不同温度的涂布液A与对应在10min的黏度关系做图,如图4所示.

从图4可看出,体系黏度并非一味地随着温度的升高而升高.30 °Bé,28 °Bé 体系的黏度与变化波动明显大于其他波美度,温度与黏度的相关曲线呈现出随温度的升高黏度先减小后增大的趋势,其黏度最小值均出现在55 °C;而波美度较小(25 °Bé,

24 °Bé) 的体系,其最低黏度点相应后移,出现在 60 °C, 65 °C; 涂布液 A 波美度 ≤ 20 °Bé 时,黏度随温度的变化趋势基本呈现水平状。

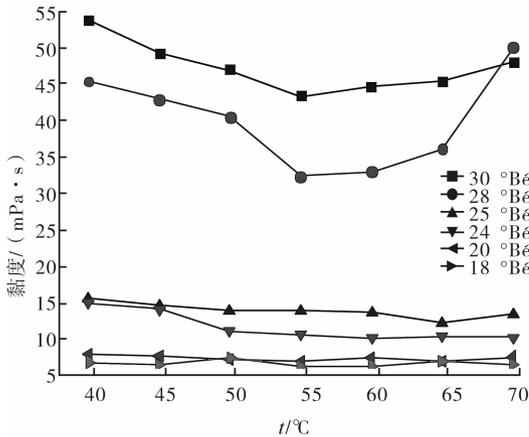


图4 温度变化对体系黏度的影响

2.6 中心组合实验

根据单因素实验结果,结合实际生产,确定每个单因素的最佳水平值范围. 根据中心组合实验设计原理,以涂布液 A 黏度为响应值,温度(A)、波美度(B)为自变量,设计响应面因素水平表(见表2)。

表2 因素水平设计表

水平	A/°C	B/°Bé
1.414	72.07	29.42
1.000	70.00	28.00
0.000	65.00	25.00
1.000	60.00	22.00
1.414	57.93	20.75

根据因素水平设计表进行实验,以水平 0, 因素温度 65 °C, 波美度 25 °Bé 为中心点,共做 26 次实验. 对实验数据进行拟合回归分析,计算模型的方差,检验其显著性. 采用逐步回归优化设计,建立二次响应面回归模型,得到拟合方程

$$Y = 8.7 + 0.1009A + 0.3436B + 0.2125A^2 + 1.1375B^2 + 0.1750AB$$

由模型的回归与方差分析可知(见表3),该模型回归显著($P < 0.01$),失拟项不显著. 并且该模型 $R^2 = 97.05\%$,表明自变量与响应值之间的模型关系显著,回归方程与实际情况有良好的拟合度,说明用此模型来研究温度、波美度与黏度的关系是可行的. F 值可以反映出各因素对实验指标的影响之重要性,由 F 值得到因素贡献率为波美度 > 温度. 根据回归方程绘制响应曲面图,考察所拟合的响应曲

面的形状,结果见图5。

表3 回归和方差分析结果

来源	自由度	Seq SS	Adj SS	F	P
回归	5	10.178 42	2.035 68	46.08	0.000
线性	2	1.025 73	0.512 86	11.61	0.006
平方	2	9.030 19	4.515 10	102.19	0.000
交互作用	1	0.122 50	0.122 50	2.77	0.140
残差误差	7	0.309 27	0.044 18		
失拟	3	0.309 27	0.103 09	*	*
纯误差	4	0.000 00	0.000 00		
合计	12	10.487 70			

注: * 表示差异不显著。

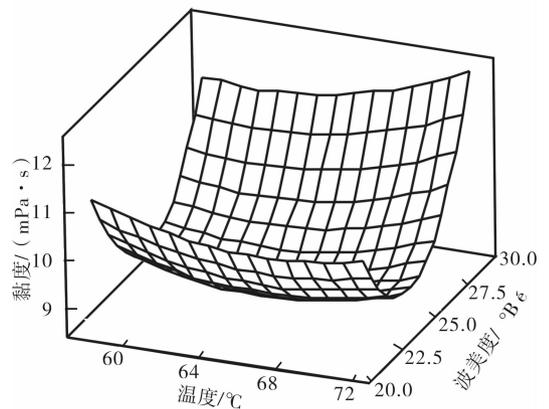


图5 黏度与波美度、温度的曲面图

对其做优化设计发现,当温度为 62.93 °C, 波美度为 24.61 °Bé 时效果最优。

综上,在保证涂布液 A 波美度较大,同时又不会对黏度造成太大影响的前提下,涂布液 A 涂布工艺条件为:波美度 24 ~ 25 °Bé,涂布时体系温度为 60 ~ 65 °C。

结合在线工艺,涂布液工艺条件除了和涂布液的浓度、黏度、温度有关外,还会受到车速等因素影响. 中试过程显示,在车速 ≥ 90 m/min,涂布液波美度为 24 ~ 25 °Bé,涂布时体系温度为 60 ~ 65 °C 条件下,涂布率可达 38%,满足生产要求. 在此涂布液条件下,关于车速对涂布率的影响,需要另文专门研究。

3 结论

本文以造纸法再造烟叶产品 A 为基础,从探讨造纸法再造烟叶涂布液 A 的流变行为入手,考察时间、温度、波美度等因素对涂布液 A 黏度产生的影响,得到如下结论。
(下转第 82 页)

烟用拉线热收缩率自动测试装置的设计

方细玲¹, 李小兰², 李志刚³ 刘丹¹, 陈海鸥³, 花昌义³,
刘勇³, 容秀英¹, 李旭华¹

(1. 广东中烟工业有限责任公司 技术中心, 广东 广州 510385;

2. 广西中烟工业有限责任公司 技术中心, 广西 南宁 530001;

3. 中国科学院 安徽光学精密机械研究所, 安徽 合肥 230031)

摘要:为了提高拉线热收缩率测量结果的准确性,设计出一款烟用拉线热收缩率的自动测试装置.该装置利用拉力传感器来判断烟用拉线取样和测量时的张紧状态,利用位移传感器来记录烟用拉线的长度变化.对多种类型拉线热收缩率的测试结果表明,该装置具有较好的准确性和重复性,能够满足测试要求.

关键词:烟用拉线;热收缩率;自动测试

中图分类号:TS43 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2014.01.013

Design of automatic testing facility for thermal shrinkage rate of tear tape for cigarette

FANG Xi-Ling¹, LI Xiao-lan², LI Zhi-gang³, LIU Dan¹, CHEN Hai-ou³,
HUA Chang-yi³, LIU Yong³, RONG Xiu-ying¹, LI Xu-hua¹

(1. *Technology Centre, China Tobacco Guangdong Industrial Co., Ltd., Guangzhou 510385, China;*

2. *Technology Centre, China Tobacco Guangxi Industrial Co., Ltd., Nanning 530001, China;*

3. *Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics of CAS, Hefei 230031, China)*

Abstract: In order to improve the measurement accuracy of thermal shrinkage rate of tear tape, an automatic test facility for thermal shrinkage rate of tear tape for cigarette was designed. It was put forward to use tension sensor to determine the tensioning state of the tear tape for cigarette in both sample and measure conditions, and use displacement sensor to monitor the change in length. The designed device was used to test thermal shrinkage rate and according to the test results, this device had good accuracy and repeatability. The facility could meet requirements from this test method.

Key words: tear tape for cigarette; thermal shrinkage rate; automatic testing

收稿日期:2013-07-16

基金项目:国家烟草专卖局标准项目(2011B046)

作者简介:方细玲(1968—),女,广东省潮州市人,广东中烟工业有限责任公司设计师,主要研究方向为卷烟包装设计与
管理.

通信作者:李旭华(1962—),男,福建省上杭县人,广东中烟工业有限责任公司高级工程师,主要研究方向为卷烟产品
研发.

0 引言

烟用拉线不仅是一种帮助消费者打开卷烟外包装薄膜的工具,而且是卷烟企业防伪的重要手段之一,全世界薄膜外包的卷烟 90% 以上使用了拉线技术^[1].拉线的性能特别是受热收缩的特性对香烟外包装薄膜的美观有着重要影响,适当的热收缩性可使香烟外包装具有更紧、更平整的包裹性,避免外包装产生褶皱和包装不完全的问题^[2-3].拉线热收缩率指的是拉线在加热前后尺寸的变化率,是衡量烟用拉线物理性能的重要指标.传统的测试方法主要以人工操作为主,测试人员的熟练程度对热收缩率测量结果影响较大,且目前市场上也没有较先进的检测仪器.为了简化操作,同时提高测量结果的准确性和一致性,本文拟设计一种烟用拉线热收缩率的自动检测装置.

1 传统测试方法存在的问题

烟用拉线是一种带压敏胶的薄膜,它的热收缩率测量方法和薄膜的热收缩率测量方法相似:先按标准长度取样,放入烘箱中加热 5 min,冷却至室温后测量拉线收缩后的长度,计算其热收缩率^[4].在测试过程中主要存在以下问题:1)由于拉线很窄且本身比较柔软,加热后容易起皱、扭曲,很难准确测量其长度;2)采用钢板尺作为测量工具,精度较低;3)由于测试过程采用人工操作,测试结果具有较大的不稳定性^[5].

2 自动测试装置的设计

在符合标准规定的前提下,为了克服原测试方法中人工测量拉线每次所施拉力不同的问题,本设计利用拉力传感器监测拉线所受拉力来判断拉线的张紧状态,并利用位移传感器记录拉线的长度,从而解决了采用钢板尺测量精度较低的问题,同时利用电动平台、气动系统、热风循环烘箱等实现拉线热收缩率测量过程的自动化.

2.1 系统原理

拉线热收缩率自动测试系统的测试原理如图 1 所示:首先将拉线固定在夹具上,夹具与拉力传感器之间固定,利用电动平台运动将拉线缓慢张紧,运动过程中通过拉力传感器监测张紧力,在张紧力达到预定值后电动平台停止运动,同时位移传感器记录拉线原始长度 L ;然后电动平台运动使拉线处

于松弛状态,将拉线放入烘箱中加热 5 min,平台自动移出拉线冷却至试验环境温度后,电动平台运动使拉线张紧,位移传感器记录此时的拉线长度 S ,根据公式 $\varepsilon = (L - S) / L \times 100\%$,计算出拉线的热收缩率 ε .

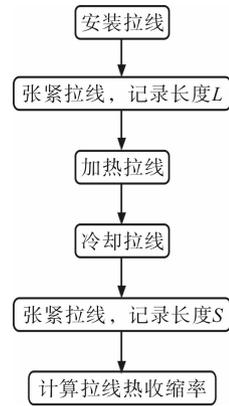
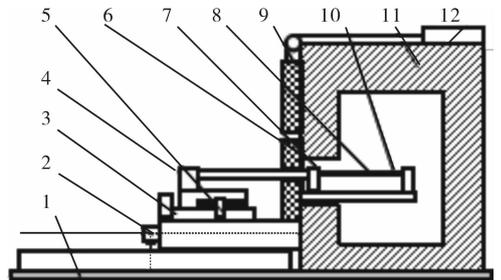


图 1 烟用拉线热收缩率自动测试原理图

2.2 系统结构

拉线热收缩率自动测量装置结构如图 2 所示,该装置主要由底座、测量单元、运动控制单元和烘箱单元组成.测量单元主要由电动平台、拉力传感器、位移传感器、拉线、夹具等组成,其功能是监测拉线在拉紧状态下所受到的拉力,同时测量拉线初始长度和热收缩长度.运动控制单元主要由控制器、气缸、导轨等组成,其功能是控制拉线的自动出入烘箱以及移动门的上下移动.烘箱单元主要由烘箱门、移动门、烘箱等组成,采用的是热风循环烘箱,同时为了实现拉线的自动出入烘箱、减少样品出入烘箱对内部温度的影响,设计了烘箱门、移动门,其中烘箱门负责拉线在加热状态下烘箱的封闭,移动门负责拉线在未加热状态下烘箱的封闭.



1. 底座 2. 气缸 3. 电动平台 4. 拉力传感器
5. 位移传感器 6. 烘箱门 7. 左夹具 8. 拉线
9. 移动门 10. 右夹具 11. 烘箱 12. 气缸

图 2 烟用拉线热性缩率自动测试装置示意图 (加热状态)

2.3 相关技术参数的选定

2.3.1 拉力传感器参数的选定 现行烟用拉线热收缩率测量方法中,在测量其初始长度和热收缩后长度时都需要给拉线一个初始的张紧力,如果张紧力过大,会导致拉线发生较大变形,测量结果大于实际尺寸;如果张紧力过小,则拉线未完全拉直,测量结果会小于实际尺寸.所以定量判断初始张紧力的大小是实现拉线热收缩率准确测量的关键.

本文对拉线张紧力进行了大量的实验研究,确定采用拉力传感器实时监测拉线所受拉力,并选择合适的拉力值来定量反映拉线的张紧状态.为了增加测试系统的准确性和可靠性,需要确定拉力传感器的阈值.

首先通过实验观察拉线在受拉力下的变形情况.通过实验发现,拉力在 0.1 ~ 0.2 N 时可将拉线拉直,且拉线无明显变形.

弹性变形范围内拉线变形量计算公式^[5]为

$$\delta = \frac{F \times L}{E \times A}$$

其中, δ 为拉线变形量/mm, F 为拉力/N, L 为拉线长度/mm, E 为拉线弹性模量/Pa, A 为拉线截面积/m².

选取某一种 BOPP 拉线作为参考,按标准规定取拉线长度 100 mm,弹性模量 1 700 MPa,宽度 2.50 mm,厚度 0.033 mm.经过计算,拉线的变形量 $\delta = 0.007$ mm,远小于拉线的热收缩量,可忽略不

计.拉线加热前后 2 次所受的张紧力一致,从原理上也自动消除了系统误差.

根据实验观察和理论计算,确定将判断拉线张紧的阈值设定为 0.1 N.

2.3.2 位移传感器参数的选定 根据调研,发现大多数拉线的热收缩率为 0% ~ 20%,标准规定拉线取样长度为 100 mm.由测试原理可知,位移传感器的量程选定为 0 ~ 25 mm,精度为 0.01 mm,位移传感器的精度满足烟用拉线热收缩率测试的要求.

3 效果验证

为了检测烟用拉线自动测试装置的可实现性和准确性,利用自动测试装置分别对 T₁—T₇ 这 7 种拉线的热收缩率进行测试,同时在相同的实验条件下,对这 7 种拉线的热收缩率进行了手动测试,测试结果见表 1.为了检测烟用拉线自动测试装置的重复性,取同一种拉线样品,每次测试 10 组,共进行了 6 次测试,测试结果见表 2.

从表 1 可以看出,7 种拉线测试结果的标准偏差均小于 0.5%,说明该装置具有较高的稳定性.而通过与人工测试的对比可以看出,仪器和人工测试的均值差都小于 0.1%,说明自动测试装置能很好地替代人工测试.通过表 2 结果可以计算出同一种拉线 6 次测量的总均值为 4.42%,6 次测量均值的变异系数为 2.28%,表明测试结果具有较高的重复性.由此可见烟用拉线自动测试装置满足测试要求.

表 1 不同类型烟用拉线热收缩率

实验编号	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₅	T ₆	T ₇	%
1	4.606	0.606	0.588	11.98	0.648	0.497	2.355	
2	4.672	0.609	0.624	11.709	0.663	0.467	2.378	
3	4.653	0.690	0.492	11.262	0.666	0.512	2.384	
4	4.460	0.528	0.592	11.839	0.622	0.499	2.518	
5	4.460	0.731	0.608	11.083	0.642	0.477	2.435	
平均值	4.576	0.633	0.581	11.575	0.648	0.490	2.414	
标准偏差	0.097	0.079	0.052	0.385	0.018	0.018	0.065	
人工测试均值	4.644	0.582	0.554	11.616	0.633	0.434	2.452	
人工与仪器测试均值差	0.068	0.051	0.027	0.041	0.015	0.056	0.038	

表 2 同类型烟用拉线热收缩率

组别	测试 1	测试 2	测试 3	测试 4	测试 5	测试 6	测试 7	测试 8	测试 9	测试 10	平均值	%
1	4.41	4.90	4.64	4.29	4.36	4.48	4.42	5.06	4.75	4.58	4.59	
2	4.40	4.10	4.40	4.80	4.30	4.20	4.17	4.00	4.94	4.30	4.36	
3	4.40	4.28	4.20	4.60	4.35	4.60	4.58	4.36	4.08	4.21	4.37	
4	4.52	4.78	4.55	4.53	4.26	4.34	4.47	4.27	4.06	4.43	4.42	
5	4.51	4.67	4.38	4.23	4.21	4.41	4.28	4.18	4.04	4.23	4.31	
6	4.21	4.70	4.29	4.42	4.51	4.69	4.74	4.33	4.56	4.45	4.49	

香烟滤棒香料线定位技术的改进

赵海娟^{1,2}, 王卫江², 李文伟², 王玉芳², 高翔²

(1. 郑州轻工业学院 食品与生物工程学院, 河南 郑州 450001;

2. 河南中烟工业有限责任公司 安阳卷烟厂, 河南 安阳 455000)

摘要:针对香烟滤棒香料线在丝束喷嘴入口处与丝束汇合、进入成型机难以实现准确定位的难题,对KDF2滤棒成型机香料线定位技术进行了改进:在丝束喷嘴支架上开设定位孔,香料线可以调节出口位置的导管,定位孔直接进入冷粘室与丝束汇合.改进结果表明,所生产香线型滤棒香料线定位值平均为3.84 mm,误差小于 ± 1 mm,完全消除了因香料液与热胶接触融合造成滤棒爆口现象,使成品滤棒合格率达到99.44%以上.

关键词:KDF2滤棒成型机;香料线定位技术;香烟滤棒

中图分类号:TS43 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2014.01.014

Improvement of positioning technology of cigarette filter rod spice line

ZHAO Hai-juan^{1,2}, WANG Wei-jiang², LI Wen-wei², WANG Yu-fang², GAO Xiang²

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

2. Anyang Cigarette Factory, China Tobacco He'nan Industrial Co., Ltd., Anyang 455000, China)

Abstract: Aiming at the problem that the cigarette filter rod spice line was difficult to achieve accurate positioning when it converged into the tow nozzle entrance, according to KDF2 filter rod forming machine, the spice line positioning technology was improved. A positioning hole was arranged on the tow nozzle bracket, it could get into cold bonding room directly converging with tow. The spice line could adjust the export position. The improved results showed that, the fragrance line location value of incense linear filter rod was 3.84 mm on average, the error was less than ± 1 mm. It completely eliminated seam open phenomenon when the spice liquid was mixed with hot glue. The qualification rate of filter rod reached 99.44%.

Key words: KDF2 filter rod forming machine; spice line positioning technology; cigarette filter rod

0 引言

薄荷卷烟自1930年代问世以来,产量逐步上升^[1].但是,薄荷醇熔点(42.5℃)低、挥发性强,导致生产薄荷卷烟存在如下问题:1)加工过程中薄荷醇严重污染生产线和工作环境,产生的强烈刺激令人难以忍受,易串味,转产其他类型的卷烟时,必须

停产清洗生产线;2)在运输、贮存和销售期间,薄荷醇极易挥发逸失,货架寿命短^[2];3)燃吸时随抽吸口数的增加薄荷味迅速减弱,以致最后几口的薄荷味较淡^[1-5].

为了解决上述问题,从1950年代末起,各国烟草工作者就开始对如何保持卷烟中的薄荷味,即如何在卷烟生产过程中添加薄荷醇,延长薄荷烟的留

收稿日期:2013-12-31

作者简介:赵海娟(1981—),女,山西省原平市人,郑州轻工业学院硕士研究生,河南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.

香时间进行了研究.迄今已经提出了许多方法,概括起来可分为6类,即溶剂法、衍生物法、包合物法、胶囊法、吸附剂法和香线法^[1].上述方法各有特点:溶剂法简便易行,但薄荷味保持期较短;衍生物法应用广泛,但某些衍生物(如薄荷醚)可能比薄荷醇更容易挥发,且制备时危险性较大;香线法滤棒制备工艺简便,香线包裹在滤棒中心,能防止贮存期间薄荷醇穿透烟盒的损失,香味保存时间长,且燃烧时薄荷醇能均匀地释放到烟气中^[4-7].然而,就薄荷味的保持时间而言,不管是国产滤棒还是进口滤棒,其留香能力均需提高.本文拟对现有香料线定位技术进行改进,以解决滤棒爆口等问题.

1 存在问题

香料线滤棒,即用21支脱脂棉纱作为香料香精的载体,将浸润香料香精的棉纱即香料线加入滤棒中来实现卷烟的不同口味.现有滤棒成型设备KDF2成型机组施加香料线的系统功能有限,直接影响着香料线滤棒的质量.存在的问题主要为:根据香料线滤棒的质量要求,香料线应与滤棒轴线重合,即应具有良好的中心度,误差不超过 $\pm 1\text{ mm}$ ^[8].中心度差不仅影响滤棒外观质量,一定程度上还会影响卷烟感官质量,中心度误差过大时,所吸附的薄荷醇和热胶接触融合后容易造成滤棒爆口,从而影响设备有效作业率,并造成原材料损耗升高.因此,香料线定位技术既是关键技术也是难点技术.本文拟针对上述问题进行研究,提出改进方法.

2 改进措施

在滤棒加工的过程中,香料线难以控制在滤棒横截面中心处,这与香料线的导入方式有关.改进前香料线导入方式如图1所示,浸过香料的纱线经

导管导入与开松后的丝束一并进入高压喷嘴,再进入舌头、成型室、分割装置这一流程过程.但是,由于纱线的细软特点,在依次进入高压喷嘴喇叭口、高压喷嘴送丝罩和舌头时,这些异型结构的凸出部位都成了纱线的折点^[8].

香料线导入位置示意图如图2所示.由图2可知,上述导入方式使纱线始终处在滤棒条的最高位置,也就是滤棒的搭口位置,纱线浸带的香料不易溶解搭口处热熔胶,香料与热熔胶混合后,热熔胶不能粘接口,造成滤棒爆口,甚至出现批量性的严重产品质量问题.

针对以往香料线在丝束喷嘴入口处与丝束汇合后进入成型机难以实现准确定位的问题,设计了香料线经导线管及丝束喷嘴下部的小孔定位后进入成型机,在烟枪入口处与丝束汇合的导入及定位方式,且导线管出口位置可以上下左右调节,从而提高香料线定位调控精度.改进措施主要有以下几项.

1)在烟枪成型室内圆柱体中心延伸线,即高压喷嘴底座的底面向上16 mm中心部位钻一直径为8.5 mm的通孔,再用直径14 mm的钻头在加香线的入口处,也就是通孔的右侧做内倒角并进行抛光处理(见图3),来做为香料线导入的通道.该通孔的中心点和烟枪成型室内圆柱体中心延伸线重叠,引线管设计为活动开槽不锈钢圆管,方便穿线,在线的出口处加工为可上下左右调节装置,以确保脱脂棉线位于滤棒中的任何位置.

2)香料添加装置中设计、安装了棉线缓冲机构,如图4所示,其中主要包括缓冲弹簧和导向轮.为了防止动子和定子剥离棒受摩擦影响而磨损卡顿,采用高强度不锈钢设计代替原来的强度较低的45号钢设计,最终确定SUS316不锈钢材料作为导向辊中心轴的材料.该机构在加速或减速过程中通

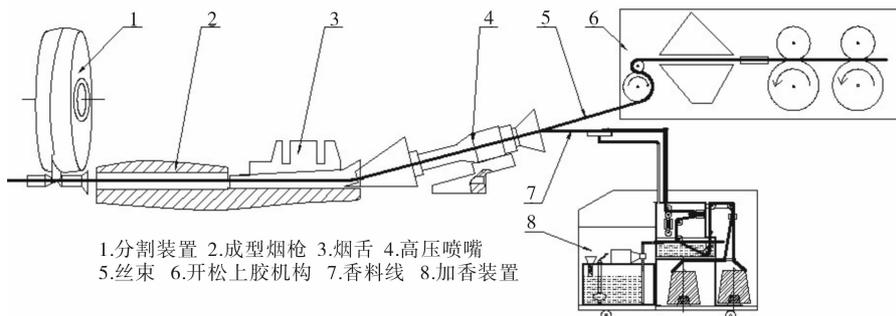


图1 改进前香料线导入方式示意图

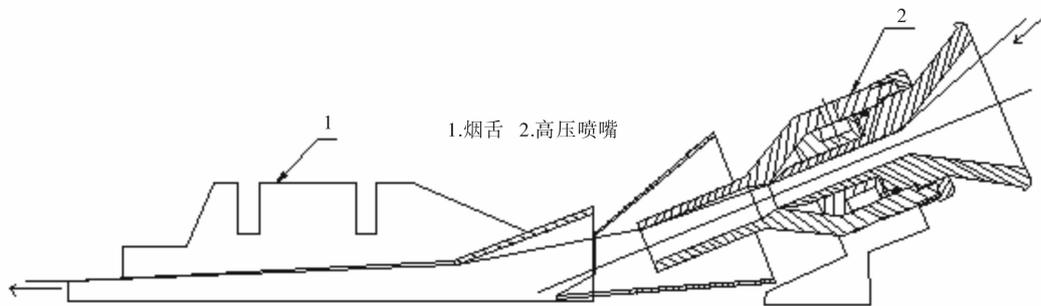


图 2 香料线导入位置示意图

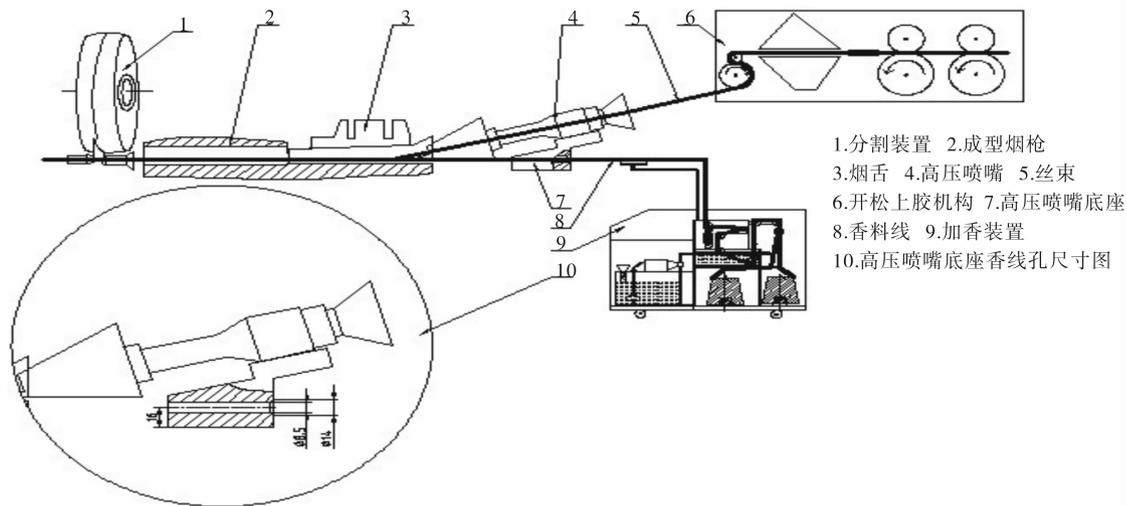


图 3 改进后香料线导入方式示意图/mm

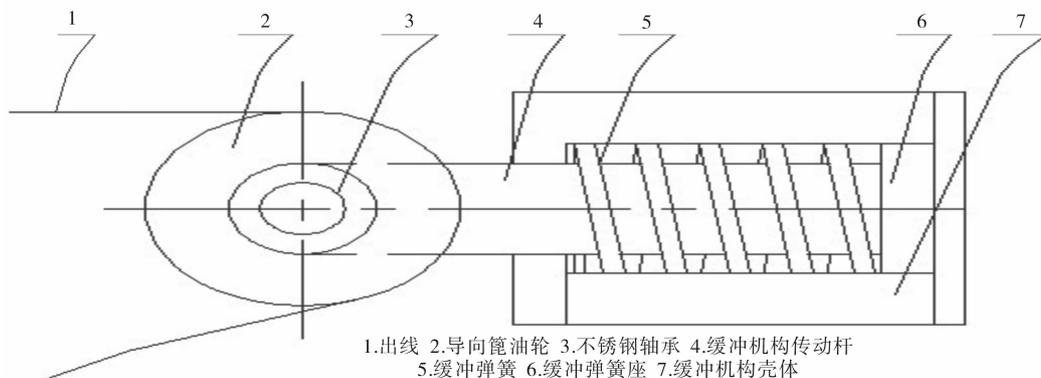


图 4 棉线缓冲机构示意图

过弹簧的作用瞬间缓冲香料线的拉力,使香料线自身的张力小于香料线承受的拉力,避免受力过大造成棉线在滤棒中回弹卷曲或生产过程中断线,从而保证了棉线在滤棒切口处垂直无卷曲。

3 应用效果及前景

为检验该系统的改进效果,以滤棒圆周 (24.1 ± 0.2) mm 计算出滤棒直径为 7.68 mm,得

出滤棒中心值为 3.84 mm,采用数字投影仪将测量点放大 30 倍,分别测量 5 组 10 支香料型滤棒香料

线定位值与中心值的偏差,对数据进行了验证^[8-9],结果见表 1 和图 5.

表 1 滤棒香料线定位值中心偏移量检测数据

mm

组别	烟支 1	烟支 2	烟支 3	烟支 4	烟支 5	烟支 6	烟支 7	烟支 8	烟支 9	烟支 10	平均值
第 1 组	3.77	3.93	3.81	3.85	3.75	3.85	3.87	3.91	3.89	3.89	3.85
第 2 组	3.82	3.85	3.88	3.79	3.83	3.78	3.89	3.95	3.86	3.92	3.86
第 3 组	3.83	3.84	3.82	3.87	3.77	3.80	3.81	3.80	3.89	3.87	3.83
第 4 组	3.82	3.88	3.76	3.85	3.87	3.82	3.85	3.82	3.84	3.79	3.83
第 5 组	3.82	3.81	3.80	3.82	3.84	3.87	3.90	3.78	3.85	3.88	3.84

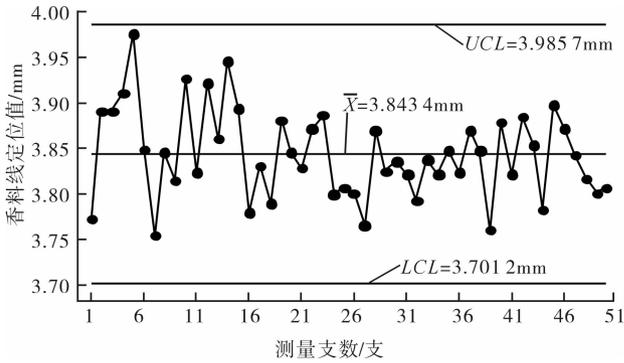


图 5 滤棒香料线定位值的控制图

结果表明,所生产香线型滤棒香料线定位值平均为 3.84 mm,误差小于 ± 1 mm,完全消除了因香料与热胶接触融合所造成的滤棒爆口问题,使成品滤棒合格率达到 99.44% 以上;整个装置自动化程度较高、操作简单方便、环保措施完善,并有望向卷烟加香技术的新方向拓展,为低焦油卷烟香味补偿提供稳定可靠的技术保障.

参考文献:

- [1] 刘立全,孙瑞申.薄荷醇吸附剂的研究[J].烟草科技,1998(3):18.
- [2] 吴键,郭春生,廖付,等.单薄荷基甲酸甘油酯的合成及热裂解[J].烟草科技,2013(5):51.
- [3] 宋瑜冰,谢剑平,宗永立,等.薄荷醇在卷烟中转移行为的控制及检测研究综述[J].香料香精化妆品,2005(3):25.
- [4] 郁忠康.卷烟滤嘴制造与应用技术[M].北京:化学工业出版社,1994.
- [5] 杨厚民.滤嘴的理论与技术[M].北京:中国轻工业出版社,1994.
- [6] 刘立全,李维娜,王月侠,等.特殊滤嘴研究进展[J].烟草科技,2004(3):17.
- [7] 喻昕,刘建福,刘德华.卷烟滤嘴过滤效率研究概述[J].烟草科技,2003(1):9.
- [8] 何书杰,邓永,费翔,等.滤棒添加香线的加香量和中心度控制技术[C]//中国烟草学会2006年学术年会论文集,郑州:[s.n.],2007:359-361.

Zn²⁺ 离子印迹 Fe₃O₄ - 壳聚糖纳米粒子的制备及对 Zn²⁺ 吸附性能的研究

陈志军, 郝营, 杨清香, 张翔, 齐连怀, 汤凯, 朱海燕, 王丹

(郑州轻工业学院 材料与化学工程学院, 河南 郑州 450001)

摘要:采用一步共沉淀法,以 Zn²⁺ 为模板,戊二醛为交联剂制备了磁性 Fe₃O₄ - 壳聚糖纳米印迹粒子,分别用 X-射线衍射、傅里叶红外光谱、热重分析等手段对该纳米印迹粒子进行结构和性能表征,利用原子吸收光谱研究 pH, Zn²⁺ 初始浓度,温度等对其吸附性能的影响,并探讨了其对不同重金属离子的吸附选择性. 实验结果表明:壳聚糖很好地包覆在纳米粒子表面,且未改变 Fe₃O₄ 的尖晶石结构;纳米粒子中壳聚糖的含量约为 10.2%; pH = 6 为较理想的吸附条件,当 Zn²⁺ 初始浓度为 200 mg/L 时,单位吸附量最大,约为 28.9 mg/g;降低温度有利于吸附的进行. 印迹粒子能够较好地选择性吸附锌离子.

关键词: Zn²⁺; Fe₃O₄; 壳聚糖; 印迹纳米粒子; 选择性吸附

中图分类号: TQ589; TS201.2⁺3 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.2095-476X.2014.01.015

Preparation of Zn²⁺ ions imprinted Fe₃O₄-CTS nanoparticles and the research in Zn²⁺ adsorption properties

CHEN Zhi-jun, HAO Ying, YANG Qing-xiang, ZHANG Xiang,
QI Lian-huai, TANG Kai, ZHU Hai-yan, WANG Dan

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

Abstract: Fe₃O₄-chitosan (CTS) imprinted nanoparticles were prepared by one-step coprecipitation using Zn²⁺ as template and glutaraldehyde as a crosslinking agent. The nanoparticles were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and thermo gravimetric analysis (TG) respectively. The effect of pH, initial concentration of Zn²⁺ and temperature on adsorption of Zn²⁺ was also studied by atom adsorption spectroscopy (AAS) and finally the adsorption of various heavy metal ions was discussed. The results showed that the nanoparticles were successfully covered with chitosan, and their original spinel structure hadn't changed. The amount of chitosan was about 10.2% (wt). The suitable pH was 6. When the initial concentration of Zn²⁺ was 200 mg/L, the adsorption capacity reached its maximum value which was about 28.9 mg/g. Decreasing temperature benefited the adsorption process and the nanoparticles showed selective adsorption of zinc ions.

Key words: Zn²⁺; Fe₃O₄; chitosan; imprinted nanoparticles; selective adsorption

收稿日期:2013-09-02

基金项目:河南省高校科技创新人才支持计划项目(2008HASTIT019);国家自然科学基金项目(20976168; 21271160)

作者简介:陈志军(1963—),男,河南省信阳市人,郑州轻工业学院教授,博士,主要研究方向为高分子及复合材料.

0 引言

目前,随着工业化进程的发展,含有重金属的工业废水的随意排放已经造成了土壤、水体等的严重污染.这些重金属离子通过不同的途径进入人体,由于它们不易分解,且易在人体中积累,从而导致各种疾病的发生^[1-3].瑞典德伦大学的 B. Ekberg 等^[4]在制备层析介质时直接引入目标分子,合成的介质粒子中留有目标分子的空间印迹.此后几十年间分子印迹这个概念得到了广泛的关注,分子印迹技术迅速发展,并在很多领域广泛应用,显示出良好的应用前景^[5-6].

已见报道的作为印迹模板的金属离子主要有 Ni²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺, Ag⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ 等.使用的交联剂主要有戊二醛^[7]、环氧氯丙烷^[8]、环硫氯丙烷^[9]、乙二醇双缩水甘油醚(EGDE)^[10]、一缩二乙二醇双缩水甘油醚、乙二醇双环氧丙基醚等.已报道的制备的树脂主要可以归纳为4种:片状树脂^[11]、配合物流延成膜状树脂^[12-13]、配合物滴制成球形树脂^[14-15]、微波照射下凝胶状树脂^[16].常用的聚合方法有本体聚合^[17-18]、表面印迹聚合、悬浮聚合和乳液聚合、溶胶-凝胶聚合等.

本文拟结合离子印迹技术和共沉淀法,以 Zn²⁺ 为模板离子,戊二醛为交联剂,制备磁性 Fe₃O₄-壳聚糖(CTS)纳米印迹粒子,对其进行结构和性质表征,并研究其对 Zn²⁺ 的吸附性能.

1 材料与实验方法

1.1 试剂及仪器

试剂:FeCl₃·6H₂O,天津科密欧化学试剂开发中心产;FeSO₄·7H₂O,天津市风船化学试剂科技有限公司产;NaOH,天津市福晨化学试剂厂产,以上均为分析纯.壳聚糖(CTS),生化试剂,国药集团化学试剂有限公司产.

仪器:AXS D8 X-射线衍射仪,德国 BRUKER 公司产;NICOLET380 傅里叶红外光谱仪,美国 NICOLET 公司产;Diamond 综合热分析仪,美国 Perkin Elmer 公司产;AA240FS 型火焰原子吸收光度仪,美国 Varian 公司产.

1.2 Fe₃O₄-CTS 纳米粒子的制备

称取 2.50 g FeCl₃·6H₂O 和 3.00 g FeSO₄·

7H₂O 溶于 30 mL 超纯水中,置于 150 mL 三口瓶中,再加入 10 mL 2% 乙酸-壳聚糖的 ZnCl₂ 溶液,30 °C 恒温搅拌 30 min.称取 2.0 g NaOH 溶于 60 mL 超纯水中,将其缓慢滴加到上述混合溶液中.继续搅拌 30 min 后,升温到 50 °C,恒温反应 2 h,再加入一定量的交联剂戊二醛,搅拌反应 4 h,得到黑色的 Fe₃O₄-CTS 印迹粒子的悬浮液.在外加磁场的的作用下,分离磁粒子和溶剂,然后分别用 0.1 mol/L 氨水、0.1 mol/L 盐酸和超纯水反复洗涤除去所含的模板离子.最后在 60 °C 下真空干燥 12 h,得 Fe₃O₄-CTS 纳米粒子(以下均简称为纳米粒子).

1.3 Fe₃O₄-CTS 纳米粒子的吸附性能

1.3.1 pH 对吸附性能的影响 取 8 支 50 mL 离心管,分别加入 Zn²⁺ 初始浓度为 100 mg/L 的 ZnCl₂ 溶液各 10 mL,然后各加入 50 mg 纳米粒子,在 28 °C 气浴恒温振荡器中反应 24 h,使印迹纳米粒子充分吸附 Zn²⁺,然后在外加磁场作用下,充分分离纳米粒子和溶液,取上清液测量 Zn²⁺ 平衡浓度.

1.3.2 Zn²⁺ 初始浓度对吸附性能的影响 在 10 支 50 mL 离心管中各加入 50 mg 纳米粒子,然后各分别加入 10 mL 初始浓度分别为 20 mg/L, 40 mg/L, 60 mg/L, 80 mg/L, 100 mg/L, 120 mg/L, 140 mg/L, 160 mg/L, 180 mg/L, 200 mg/L, pH = 6 的 ZnCl₂ 溶液,在 28 °C 气浴恒温振荡器中恒温振荡 24 h,然后在外加磁场作用下,充分分离纳米粒子和溶液,取上清液测量 Zn²⁺ 平衡浓度.

1.3.3 吸附离子的选择性影响 在 5 支 50 mL 离心管中分别加入 10 mL 浓度为 0.733 7 mmol/L, pH = 6 的 Zn²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Cr²⁺ 溶液(由于不同重金属离子的原子量不同,为了使结果更具有说服力,用物质的量浓度代替质量浓度),然后分别加入 50 mg 印迹纳米粒子.在 28 °C 恒温充分吸附 24 h 后,在外加磁场作用下,充分分离印迹纳米粒子和溶液,取上清液测定重金属离子的平衡浓度.

根据下式计算纳米粒子对金属离子的单位吸附量

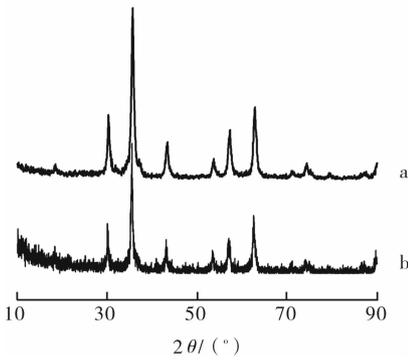
$$M = 1\,000(C_0 - C)V/m$$

其中, M 为单位吸附量/(mg·g⁻¹或 mmol·g⁻¹); C_0 , C 分别为金属离子的初始浓度和平衡浓度/(mg·L⁻¹或 mmol·L⁻¹); V 为所加入的金属离子溶液的体积/L; m 为纳米粒子的质量/mg.

2 结果与讨论

2.1 Fe₃O₄-CTS 纳米粒子表征

2.1.1 XRD 分析 图 1 是纳米印迹粒子 XRD 图. 从图 1 可看出, 在 2θ 分别为 18.82° , 30.16° , 35.32° , 43.04° , 53.68° , 57.12° , 62.76° , 74.14° 处, 出现对应于立方相 Fe₃O₄ 的 (111), (220), (311), (400), (422), (511), (440), (533) 晶面的衍射峰, 说明得到的 Fe₃O₄-CTS 纳米印迹粒子保持了 Fe₃O₄ 的尖晶石结构.



a) 纯 Fe₃O₄; b) Zn²⁺ 印迹纳米粒子

图 1 纳米粒子的 XRD 图

2.1.2 FT-IR 分析 图 2 为纳米粒子的红外光谱曲线. 从图 2 可以看出, 印迹粒子在 586 cm^{-1} 处较强的吸收峰是 Fe₃O₄ 的 Fe—O 特征吸收峰. 在 $1\ 068\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰为壳聚糖中醚基 (C—O—C) 的伸缩振动峰; $1\ 371\text{ cm}^{-1}$ 左右出现了壳聚糖中 C—N 伸缩振动峰; $1\ 627\text{ cm}^{-1}$ 左右出现壳聚糖中 N—H 弯曲振动峰; $3\ 379\text{ cm}^{-1}$ 左右存在壳聚糖中醇羟基的伸缩振动峰; $2\ 852\text{ cm}^{-1}$ 左右出现交联剂戊二醛中醛基弱的伸缩振动峰. 综上所述, 在交联剂戊二醛的作用下, 壳聚糖包覆在了 Fe₃O₄ 的表面.

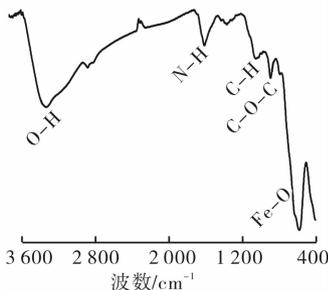


图 2 纳米粒子的红外图

2.1.3 TG 分析 图 3 为纳米粒子的 TG 曲线. 从图 3 可以看出, 在整个温度变化范围内出现了 3 个明显的失重阶梯: $20 \sim 195\text{ }^\circ\text{C}$ 的失重主要是由水等小分子的蒸发引起的; $195 \sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ 的 2 个阶段共失重 10.2%, 主要是由壳聚糖的分解引起的; $>700\text{ }^\circ\text{C}$ 后体系剩余的为稳定的 Fe₃O₄ 纳米颗粒. 因此纳米粒子中壳聚糖的总含量约为 10.2%.

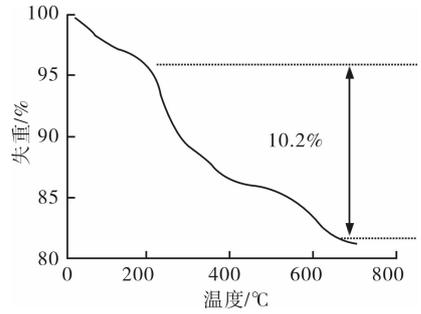


图 3 纳米粒子的 TG 曲线

2.2 Zn²⁺ 离子吸附性能的研究

2.2.1 pH 对吸附性能的影响 不同 pH 下纳米粒子对 Zn²⁺ 的吸附量如图 4 所示. 从图 4 可以看出: 当 $\text{pH} < 7$ 时, 随着 pH 的增大, 纳米粒子对 Zn²⁺ 的吸附量逐渐增加, 当 $\text{pH} = 7$ 时达到最大值, 然后随着 pH 的继续增大, 吸附量减小. 这主要是由于在强酸性条件下—NH₂ 被质子化, 部分失去对金属离子的螯合功能; 另外, 纳米粒子是多孔疏松状的碱金属化合物, H⁺ 容易进入其内部与 Fe₃O₄ 接触反应, 不利于磁分离和吸附. 随着 pH 的升高, 壳聚糖中的—NH₂ 游离出来, 其配位能力逐渐提高, 有利于对 Zn²⁺ 的吸附. 当 $\text{pH} = 8$ 时, 因为形成 Zn²⁺ 络合离子, 使得吸附量反而降低. 但在中性环境下, 粒子表面的电荷量几乎为零, 易造成沉降, 当 $\text{pH} = 6$ 时, 印迹粒子表面富集电荷, 在溶液中稳定存在, 吸附量较大, 可视为吸附的理想条件.

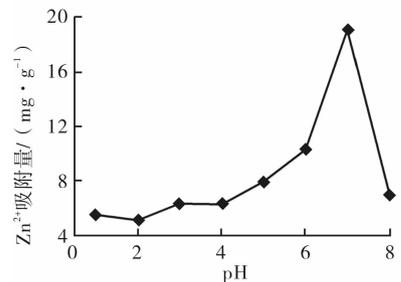


图 4 pH 对 Zn²⁺ 吸附量的影响

2.2.2 Zn²⁺ 初始浓度对吸附性能的影响 不同 Zn²⁺ 初始浓度下纳米粒子对 Zn²⁺ 的吸附量如图 5 所示. 从图 5 可以看出,随着初始浓度的增加,吸附量逐渐增加,当初始浓度达到 200 mg/L 时,吸附量最大达到 28.9 mg/g.

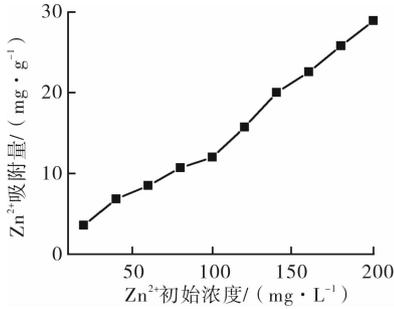


图 5 Zn²⁺ 初始浓度对 Zn²⁺ 吸附量的影响

2.2.3 温度对吸附性能的影响 在其他条件不变的情况下,考察温度对 Zn²⁺ 吸附性能的影响,结果如图 6 所示. 从图 6 可以看出,随着温度的升高,单位吸附量降低,说明吸附为放热过程,降低温度有利于吸附过程的进行. 为进一步研究其吸附动力学,根据 Clausius-Clapeyron 方程, $\Delta H_x = R \left[\frac{d(\ln C_e)}{d(1/T)} \right]$, 其中,

摩尔气体平衡常数 $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, T 为吸附温度/K, C_e 为在不同温度吸附后上层清液中 Zn²⁺ 的平衡浓度/(mol · m⁻³), ΔH_x 为纳米粒子的吸附焓/(kJ · mol⁻¹). 通过 lnC_e 对 1/T 作图得到的吸附动力学曲线如图 7 所示. 由图 7 可见,纳米粒子的吸附焓为 -5.404 kJ/mol. 进一步证明了吸附过程为放热过程,降低温度有利于吸附.

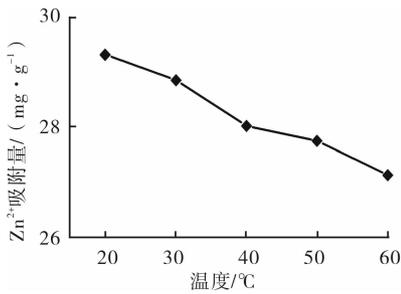


图 6 温度对 Zn²⁺ 吸附量的影响

2.2.4 吸附离子的选择性研究 纳米粒子对不同金属离子的吸附量如图 8 所示. 从图 8 可以看出,印迹纳米粒子对 Zn²⁺ 吸附量最大,说明其对 Zn²⁺ 具有较好的选择吸附性.

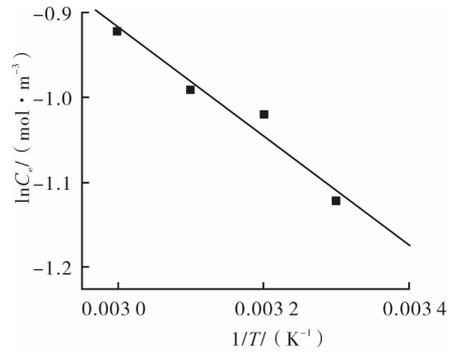


图 7 吸附动力学曲线

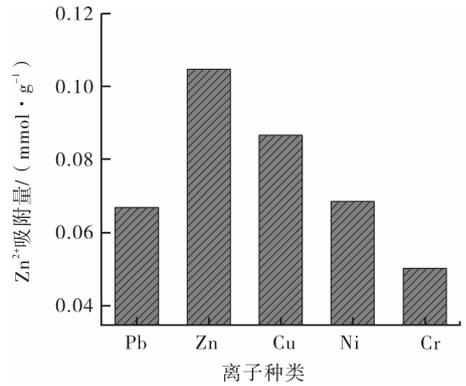


图 8 纳米粒子对不同金属离子的吸附选择性

3 结论

本文采用离子印迹技术,用一步共沉淀法以 Zn²⁺ 为模板制备了磁性 Fe₃O₄-CTS 纳米粒子,并对其进行了结构和性能表征. 实验结果表明:壳聚糖很好地包覆在磁粒子表面,并未改变 Fe₃O₄ 的尖晶石结构;纳米粒子中壳聚糖的含量约为 10.2%; pH = 6 为较好的吸附条件,当 Zn²⁺ 初始浓度为 200 mg/L 时,单位吸附量最大,约为 28.9 mg/g. 降低温度有利于吸附的进行. 纳米印迹粒子的吸附焓为 -5.404 kJ/mol. 印迹粒子对 Zn²⁺ 的选择性吸附较好.

参考文献:

[1] 林凡华,陈海博,白军. 土壤环境中重金属污染危害的研究[J]. 环境科学与管理,2007,32(7):74.
 [2] 梅光泉. 重金属废水的危害及治理[J]. 微量元素与健康研究,2004,21(4):54.
 [3] 陈志军,朱海燕,郝莹,等. Fe₃O₄-壳聚糖磁性微球的制备及对 Cu²⁺ 的吸附性能[J]. 郑州轻工业学院学报:自然科学版,2012,27(2):1.

- [4] Ekberg B, Mosbach K. Molecular imprinting: technique for producing specific separation materials [J]. *Tibtech*, 1989, 7(4):92.
- [5] 韩建兵, 李强, 苏海佳, 等. 分子印迹菌丝体吸附树脂在印刷电路板废水处理中的应用[J]. *工业水处理*, 2007, 27(1):28.
- [6] 王忠东, 白文, 王颜红, 等. 分子印迹技术及其在食品分析中的应用[J]. *内蒙古民族大学学报: 自然科学版*, 2011, 26(2):184.
- [7] 张延安, 王延玲, 王娟. 壳聚糖-戊二醛树脂对金(III)的吸附性能及动力学研究[J]. *有色金属*, 1999(2):27.
- [8] 刘峥, 田兴乐, 蒋先明. 交联壳聚糖缩水杨醛整合树脂的制备及性能研究[J]. *离子交换与吸附*, 1999, 15(5):432.
- [9] 党明岩, 张延安, 王娉, 等. 环硫氯丙烷交联壳聚糖树脂对铂的吸附性能[J]. *有色金属*, 2008(1):30.
- [10] Oshita K, Oshimaa M, Gaob Y, et al. Synthesis of novel chitosan resin derivatized with serinemoiety for the column collection/concentration of uranium and the determination of uranium by ICP-MS[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2003, 480(2):239.
- [11] Shamsipur M, Fasihi J, Khanchi A, et al. A stoichiometric imprinted chelating resin for selective recognition of copper(II) ions in aqueous media[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2007, 599(2):294.
- [12] 丁纯梅, 陈宁生, 李倩. 壳聚糖和 Ag(I)空位壳聚糖膜与 Ag(I)的整合反应[J]. *应用化学*, 2005, 22(3):312.
- [13] 丁纯梅, 宋庆平, 孔霞, 等. 壳聚糖/Pb(II)模板壳聚糖与 Pb(II)整合反应的动力学及机理探讨[J]. *无机化工学报*, 2004, 20(6):711.
- [14] 谭天伟, 贺小进, 杜卫霞. 壳聚糖金属离子印迹树脂的吸附模型[J]. *化工学报*, 2001, 52(2):176.
- [15] 贺小进, 张冰凌, 谭天伟. 球形 Ni²⁺模板壳聚糖树脂吸附性能及物性研究[J]. *高校化学工程学报*, 2001, 15(1):23.
- [16] 赖声礼, 曹佐英, 葛华才. 微波辐射下模板交联壳聚糖的制备及其对 Cu²⁺吸附性能的研究[J]. *华南理工大学学报: 自然科学版*, 2000, 28(1):88.
- [17] Chapuis F, Pichon V, Lanza F, et al. Retention mechanism of analytes in the solid-phase extraction process using molecularly imprinted polymers: Application to the extraction of triazines from complex matrices[J]. *Journal of Chromatography B*, 2004, 804(1):93.
- [18] 王宁, 董襄朝, 张学炜. 单啉磺隆除草剂分子印迹聚合物的识别特性研究[J]. *分析测试学报*, 2004, 23(4):13.

(上接第 69 页)

4 结语

本文针对烟用拉线热收缩率的测试要求,设计了一款自动测试装置:利用拉力传感器来判断拉线取样和测量时的张紧状态,位移传感器记录拉线的长度变化.通过对多种类型拉线的热收缩率测试表明,测试结果具有较好的准确性和可重复性,自动测试装置能够满足测试要求.

参考文献:

- [1] 龚金龙. 拉线的发展及其新用途[J]. *烟草科技*, 2002(2):40.
- [2] 胡志鹏. 热收缩包装的优势及生产应用情况[J]. *今日印刷*, 2008(3):45.
- [3] YC/T 443—2012 烟用拉线[S].
- [4] YC/T 266—2008 烟用包装膜[S].
- [5] 刘鸿文. 材料力学(I)[M]. 北京:高等教育出版社, 2004.

负极表面镀锌对氢镍电池性能的影响

张侠¹, 夏同驰², 董会超²

(1. 北京工业大学 实验学院, 北京 101101;

2. 河南省表界面科学重点实验室, 河南 郑州 450001)

摘要:采用电镀锌的方法对贮氢合金电极进行了表面处理. 利用扫描电镜(SEM)、循环伏安、电化学阻抗等方法研究了镀锌层对贮氢合金电极表面形貌和电化学性能的影响,通过恒流充放电实验研究了其对氢镍电池充放电性能的影响. 实验结果表明,贮氢合金表面镀锌后,加快了电极表面电子转移步骤的速度,降低了接触电阻,从而减小了电极的极化,使得电池充电电压降低,1 C 放电容量提高了15.3%,放电平台电压提高了22 mV,明显改善了电池的充放电性能.

关键词:电镀锌;贮氢合金电极;氢镍电池;充放电性能

中图分类号:TM912.9 文献标志码:A DOI:10.3969/j.issn.2095-476X.2014.01.016

Effect of zinc electrodeposition on the surface of negative electrode on the properties of nickel-hydrogen battery

ZHANG Xia¹, XIA Tong-chi², DONG Hui-chao²

(1. Pilot College, Beijing University of Technology, Beijing 101101, China;

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

Abstract: Zinc electrodeposition was introduced on the surface of hydrogen absorbing alloy electrodes. The morphology and electrochemical properties of the electrodes were characterized by using scanning electronic microscope (SEM), cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and galvanostatic charge-discharge tests. The results showed that after zinc electrodeposition, the electron transfer rate on the surface of the electrodes was accelerated and the contact resistance decreased, thus resulting in a polarization reduction of the electrodes. Furthermore, after zinc electrodeposition, the charge voltage of the batteries decreased, the discharge capacity at 1 C rate increased by 15.3% and the discharge plateau voltage increased 22 mV, the charge-discharge property was improved obviously.

Key words: zinc electrodeposition; hydrogen absorbing alloy electrode; nickel-hydrogen battery; charge-discharge property

0 引言

贮氢合金作为氢镍电池的负极材料,是影响电

池性能的重要因素^[1]. 大量研究表明,对贮氢合金进行表面处理是改善氢镍电池性能并拓宽其应用领域的有效手段之一^[2-4]. 例如,通过化学镀或电镀

收稿日期:2013-11-28

基金项目:河南省工业攻关项目(102102210140)

作者简介:张侠(1961—),女,河南省信阳市人,北京工业大学副教授,主要研究方向为功能材料.

铜、镍、钴和钡等金属对贮氢合金粉末或电极进行表面包覆和修饰^[3-4],可以显著提高电极表面的催化活性,增强其导电能力,进而改善电极和电池的综合性能.由于锌电化学活性较高,物质来源丰富,价格低廉,因此有可能代替钴添加到贮氢合金中以改善其性能^[5].电镀锌工艺成熟、操作简单、成本低,易于工业化生产,因此具有很好的应用前景.目前采用锌对贮氢合金进行表面包覆和修饰以改善其性能的报道还较少见.本文拟采用在成型后的贮氢合金电极表面电镀包覆锌的表面处理方法,研究表面镀锌对贮氢合金电极和氢镍电池性能的影响.

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

ZnCl₂, KCl, 硼酸, KOH, LiOH, 镍粉均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司产;贮氢合金(MmNi_{3.55}Co_{0.75}Al_{0.2}Mn_{0.5}, Mm表示Ce, La, Nd, Pr)粉,宁波申江科技股份有限公司产;PTFE乳液,工业级,天津津华化工有限公司产.

IM6ex 电化学工作站,德国 ZAHNER 公司产;LAND 电池性能测试仪,武汉市蓝电仪器有限公司产;JSM6490 扫描电子显微镜,日本电子公司产;D8 AdvanceX 射线衍射仪,德国布鲁克公司产.

1.2 贮氢合金电极的制备及表面处理

将贮氢合金粉与镍粉、PTFE 乳液按照一定的比例混合均匀,涂在泡沫镍基体上,干燥后压制成型,制成贮氢合金电极片.利用常规的钾盐镀锌工艺对贮氢合金电极表面进行电镀锌处理,镀锌液组成及工艺参数为:ZnCl₂ 50 ~ 100 g · L⁻¹, KCl 150 ~ 250 g · L⁻¹, 硼酸 20 ~ 30 g · L⁻¹, 添加剂 15 ~ 25 g · L⁻¹, pH = 4.5 ~ 6, 温度 10 ~ 30 °C, 电流密度

1 ~ 4 A · dm⁻².采用扫描电子显微镜对电极的表面形态进行表征.

1.3 贮氢合金电极电化学性能测试

以贮氢合金电极为研究电极,大面积铂电极为辅助电极, Hg/HgO (6 mol/L KOH) 电极为参比电极,电解液为 6 mol/L KOH 水溶液,组成三电极体系.循环伏安测试条件:扫描速度 20 mV/s, 电位扫描范围 -0.2 ~ -1.2 V (vs. Hg/HgO). 电化学阻抗测试条件:频率范围 0.5 ~ 10⁵ Hz, 交流振幅 5 mV, 研究电极为放电态 50% (DOD) 的贮氢合金电极.

1.4 电池的制备及充放电性能测试

以镀锌前后的贮氢合金电极为负极,烧结镍电极为正极, 6 mol/L KOH + 0.1 mol/L LiOH 水溶液为电解液,制备容量约为 90 mAh 的扣式密封电池.以 0.2 C 恒电流充电 7.5 h, 0.2 C 放电至终止电压 1.0 V, 充放电循环 10 次活化后,分别测试电池的 0.2 C, 0.5 C 和 1 C 放电性能.

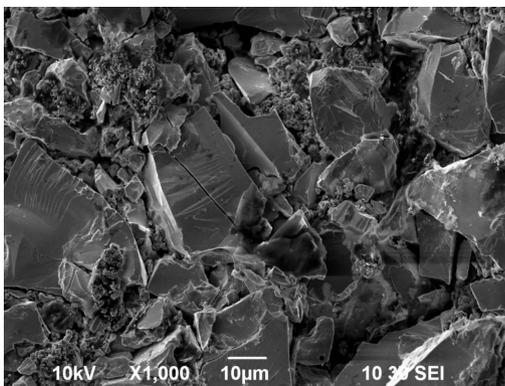
2 结果与讨论

2.1 镀锌层对贮氢合金电极表面形貌的影响

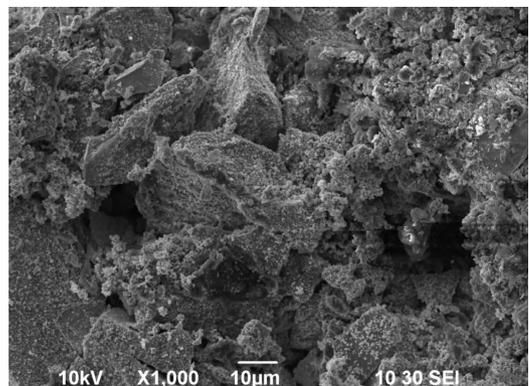
图 1 为镀锌前后贮氢合金电极的 SEM 图.由图 1 可见,在未镀锌的电极表面,贮氢合金颗粒比较光滑,棱角比较明显.镀锌后的电极表面明显沉积着一层近球形的很细小的锌颗粒,这层细小的颗粒未将贮氢合金表面完全覆盖,既可以增加电极表面的活性中心,改善电极的性能,又不影响氢在电极表面的氧化还原反应.

2.2 镀锌层对贮氢合金电极电化学性能的影响

图 2 为贮氢合金电极的循环伏安曲线.由图 2 可见,贮氢合金电极表面镀锌后,在循环伏安曲线的阳极分支上,氧化峰的峰面积和峰电流显著提高,



a) 未镀锌



b) 镀锌

图 1 贮氢合金电极的 SEM 图

表明电极表面镀锌层能够加快电极反应速度,降低极化,提高其电化学活性,有利于改善贮氢合金电极的大电流放电性能并提高其放电容量。

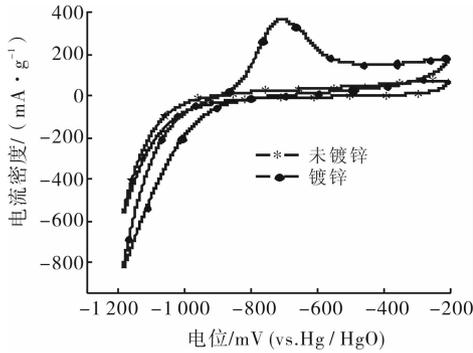


图2 贮氢合金电极循环伏安曲线

图3为贮氢合金电极的电化学阻抗图谱。由图3可知,它是由2个半圆及1条斜线所组成,其高频区半圆对应于合金粉之间以及合金粉与集流体之间的接触电阻,中频区半圆则对应于贮氢合金电极表面的电荷转移步骤的阻抗,低频区的斜线与氢在合金中的扩散即 Warburg 阻抗有关。电极的等效电路可由图4表示,其中 R_s 为溶液电阻, R_c 和 Q_1 为接触电阻及与接触界面电容有关的常相位元件, R_{ct} 和 Q_2 为电极表面电荷转移步骤的阻抗及与电极表面双电层电容有关的常相位元件, Z_w 为与氢扩散有关的 Warburg 阻抗。

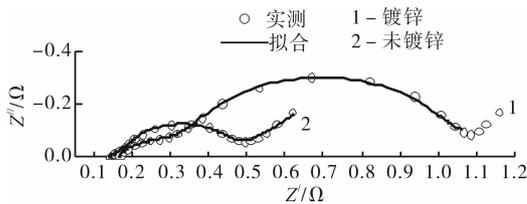


图3 贮氢合金电极电化学阻抗图谱

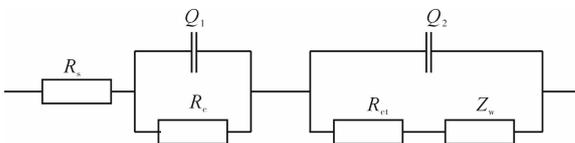


图4 贮氢合金电极电化学阻抗等效电路

由 IM6ex 电化学工作站随机软件根据图4等效电路拟合其阻抗参数可得:未镀锌的贮氢合金电极的接触电阻 $R_c = 0.236 \Omega$, 电极表面电荷转移阻抗 $R_{ct} = 0.6612 \Omega$; 而镀锌后电极的 $R_c = 0.064 \Omega$, $R_{ct} = 0.2682 \Omega$ 。由此可见,贮氢合金电极表面镀锌后,显著降低了合金颗粒之间及颗粒与集流体之间

的接触电阻,同时提高了电极表面的催化活性,减小了电极表面电荷转移步骤的反应阻抗,从而降低了电极的欧姆极化和电化学极化,这将有利于改善贮氢合金电极和电池的充放电性能。

2.3 负极表面镀锌对氢镍电池充放电性能的影响

图5为扣式氢镍电池0.2C充放电曲线。由图5可知,负极表面镀锌后,电池的充电电压下降,放电电压上升,放电时间延长,电池的充放电性能得到明显改善。

图6、图7分别为扣式氢镍电池0.5C、1C的放电曲线,表1为不同放电倍率下电池的放电容量和平台电压。由图5—图7和表1可见,采用镀锌负极片的电池放电性能都有所提高,而且随着放电电流的增大,镀锌对电池放电性能的改善更为明显:1C放电时,其放电平台电压提高了22mV,放电容量提高了15.3%,提高幅度明显大于0.2C放电时的情况(放电平台电压提高3mV,放电容量提高11.1%)。显然,这是由于在负极表面镀锌后,降低了负极的欧姆极化和电化学极化,提高了负极电化学活性,进而提高了电池的充放电性能,特别是有利于改善电池的大电流放电性能。

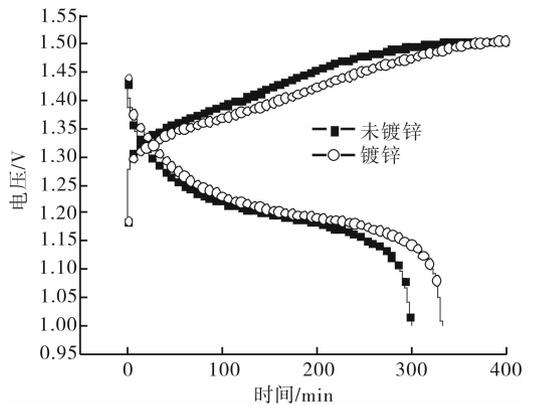


图5 氢镍电池0.2C充放电曲线

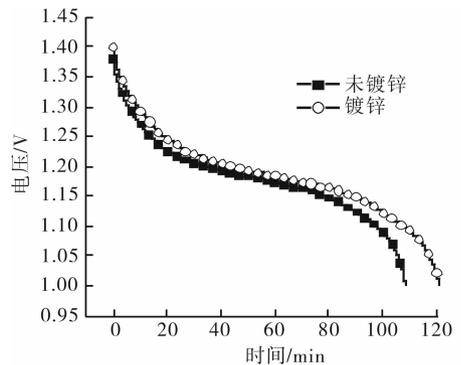


图6 氢镍电池0.5C放电曲线

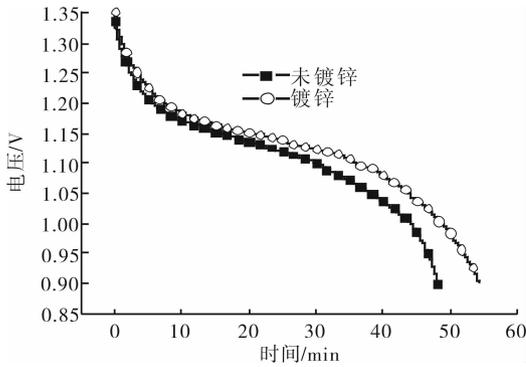


图7 氢镍电池1C放电曲线

表1 电池在不同放电倍率下的放电容量和平台电压

方法	0.2 C		0.5 C		1 C	
	C/mAh	U/V	C/mAh	U/V	C/mAh	U/V
未镀锌	90	1.198	81	1.180	72	1.116
镀锌	100	1.201	90	1.185	83	1.138

3 结论

在成型后的贮氢合金电极表面电镀锌可以明

显提高电极表面的催化活性,减小接触电阻,从而有效降低电极的极化,提高电极的电化学活性.这使得采用镀锌负极片的氢镍电池充放电性能得到改善,电池的充电平台电压降低,放电平台及放电容量提高,电池的大电流放电性能改善效果更为明显.

参考文献:

- [1] 刘军,杨毅夫,邵惠霞,等. $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ 单颗粒微电极电化学反应的研究[J]. 高等学校化学学报, 2006, 27(10):1962.
- [2] 李书存,赵敏寿,焦体峰. 硼的添加对 $\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.07}\text{V}_{0.24}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.33}$ 贮氢合金结构和电化学性能的影响[J]. 无机化学学报, 2013(10):2120.
- [3] Deng C, Shi P, Zhang S. Effect of surface modification on the electrochemical performances of LaNi_5 hydrogen storage alloy in Ni/MH batteries [J]. Materials Chemistry and Physics, 2006, 98:514.
- [4] 武红彬,吴东昌,梁工英. Ag 修饰对 Mg 基贮氢合金电化学性能的影响[J]. 贵金属, 2010(8):23.
- [5] 唐有根,彭胜峰,王勇,等. Zn 对 AB_5 型贮氢合金的影响[J]. 电池, 2006, 36(1):15.
- [5] 孟凡翠. 纸张表面施胶剂及其应用的研究[J]. 江苏造纸, 2009(1):30.
- [6] 曹华. 纸张涂布技术探讨[J]. 印刷技术, 2009(19):22.
- [7] 逢锦江. 淀粉及其衍生物在造纸工业中的应用[J]. 江苏造纸, 2009(2):35.
- [8] 王永利. 羟丙基氧化淀粉的制备及在造纸中的应用[J]. 甘肃科技, 2009, 25(17):65.
- [9] 杨飘. 乳状分散聚乙烯蜡的研制[J]. 造纸化学品, 2002(2):26.
- [10] YC/T 31—1996, 烟草及烟草制品试样的制备和水分测定烘箱法[S].
- [11] GB/T 23225—2008, 烟草及烟草制品总植物碱的测定光度法[S].
- [12] YC/T 159—2002, 烟草及烟草制品水溶性糖的测定连续流动法[S].
- [13] YC/T 161—2002, 烟草及烟草制品总氮的测定连续流动法[S].
- [14] 史铁军. 高分子流变学基础[M]. 北京:化学工业出版社, 2009.
- [1] 王瑞新. 烟草化学[M]. 北京:中国农业出版社, 2003.
- [2] 徐晓. 木浆纤维加入量对造纸法再造烟叶物理指标的影响[J]. 郑州轻工业学院学报:自然科学版, 2009, 24(2):8.
- [3] 晋照普. 茶叶再造烟叶对卷烟烟气挥发性香气成分的影响[J]. 郑州轻工业学院学报:自然科学版, 2013, 28(1):38.
- [4] 河北海. 造纸原理与工程[M]. 北京:中国轻工业出版社, 2012.

(上接第66页)

1) 随着流动时间的变长,体系波美度 $> 25^\circ\text{Bé}$ 时涂布液 A 黏度逐渐升高;体系波美度 $\leq 25^\circ\text{Bé}$ 时,涂布液 A 黏度几乎无影响. 由此可见,涂布液 A 的波美度对体系黏度的影响较大.

2) 根据实验得到造纸法再造烟叶在生产过程中较好的涂布条件为:涂布液 A 波美度 $24 \sim 25^\circ\text{Bé}$,涂布时体系温度为 $60 \sim 65^\circ\text{C}$.

护手霜流变性能研究

王通, 刘建秀, 王耿华, 郑禹

(郑州轻工业学院 机电工程学院, 河南 郑州 450002)

摘要:为得到护手霜的黏度评价参数,以便为改进护手霜生产工艺提供参考指标,借助 AR-2000ex 流变仪,通过黏度与剪切速率及振荡实验,研究了护手霜流变性能.实验结果表明,在低剪切速率区间护手霜黏度下降趋势明显,在高剪切速率区间黏度值较低并趋于定值;在小于 2.0% 的应变区间内,护手霜处于线性黏弹区.储能模量 G' 在整个实验过程中单调下降,耗能模量 G'' 先升高、后下降,其最大值为 308.4 Pa.

关键词:护手霜;流变性能;黏度

中图分类号:TS974.13;TQ658.2+1 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2014.01.017

Study on rheological properties of hand cream

WANG Tong, LIU Jian-xiu, WANG Geng-hua, ZHENG Yu

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

Abstract: In order to get viscosity evaluation parameters of hand cream and provide reference for its production by using AR-2000ex rheological testing machine, the rheological properties were studied based on experiments of viscosity-shear rate and oscillatory. The results showed that the viscosity of hand cream dropped significantly in low shear rate, but the viscosity was low and tended to fixed value in high shear rate. Within strain interval of less than 2.0%, hand cream was in the linear viscoelastic region. The storage modulus G' increased with the increase of strain, and the loss modulus G'' increased to a maximum value of 308.4 Pa at first, then decreased throughout the test period.

Key words: hand cream; rheological properties; viscosity

0 引言

护手霜是一种能有效预防及治疗手部粗糙干裂,愈合及抚平肌肤裂痕的常用护肤品.作为一种乳状体化妆品,黏度是衡量护手霜的重要物理性质和性能指标之一,亦影响产品的外观和消费者的实用感觉.因此,为准确了解产品的黏度,需要对其测量方法及流变性能进行研究.在工业应用方面,测

量其流变性能有助于评定产品的品质特性,如可铺展性、体质感和肤感,也可控制工艺过程流变特性^[1],对生产具有很好的指导作用.近年来关于护手霜的研究主要集中在基于特定功效的配方及物理特性等方面,而流变性对护手霜性能影响的研究却鲜有报道.本文拟针对基于某配方得到的护手霜研究其流变性能,为改进护手霜生产工艺提供参考.

收稿日期:2013-10-14

基金项目:河南省重点国际合作项目(134300510019);郑州市创新团队项目(10CXTD159)

作者简介:王通(1982—),男,河南省濮阳市人,郑州轻工业学院讲师,硕士,主要研究方向为材料性能测试.

通信作者:刘建秀(1962—),女,山西省洪洞县人,郑州轻工业学院教授,博士,主要研究方向为材料成型与力学性能.

1 材料与方法

1.1 材料

去离子水,实验室自制;白矿油,化学纯,郑州超凡化工食品有限公司产;甘油,分析纯,长沙市有机试剂厂产;十六醇,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司产;单硬质酸甘油酯,化学纯,广州佳力士食品有限公司产;二甲基硅油,化学纯,美国道康宁公司产;失水山梨醇单硬脂酸酯(Span—60),聚氧乙烯失水单硬脂酸酯(Tween—60),分析纯,北京益利精细化学品有限公司产;香精.

1.2 护手霜的制备

实验自制的护手霜为(O/W)^[2]型乳液,其组成为白矿油8%,十六醇2%,单硬质酸甘油酯2%,二甲基硅油4%,山梨醇酐单硬脂酸酯3%,聚氧乙烯失水单硬脂酸酯1.5%,香精0.4%,甘油6%,去离子水余量.其中白矿油作油性润肤剂,甘油作调润剂,十六醇是乳化体稳定剂.

将甘油溶于去离子水中,加热至70℃,制成水相;将除香精外的其他组分混合,加热至70℃,制成油相.将油相缓慢加入水相,搅拌乳化,冷却至40℃时加入香精,停止搅拌,即可出料.

1.3 护手霜流变性能测试

采用美国TA仪器公司生产的AR—2000ex流变仪测试产品的流变性能:测试温度设为25℃;所用夹具为平板型,上板直径40mm,上下平板间隙为1000μm;剪切应力加载区间设定为1.000~100.0Pa,测量时间间隔10s.

2 结果与讨论

2.1 黏度与剪切速率关系

护手霜的加工过程是在一定的剪切速率范围内进行,测试黏度—剪切速率曲线对指导其加工工艺具有重要意义.图1为剪切速率与黏度的关系曲线,从图1可知,随着剪切速率的增加,黏度下降,出现剪切变稀的特性,护手霜表现出假塑性,为非牛顿流体.在剪切速率 $>1.0\text{ s}^{-1}$ 时,黏度受剪切速率的影响减小,并逐渐趋于定值.

在化妆品行业,黏度与产品油性有关,它是影响产品质量的重要因素,关系到与化妆品感官质量及商品质量有密切关系的铺展性和黏性等性能.当黏度与剪切速率具备恰当的关系时化妆品才能具有良好的铺展性.应用表明^[3],自制护手霜铺展性

良好.

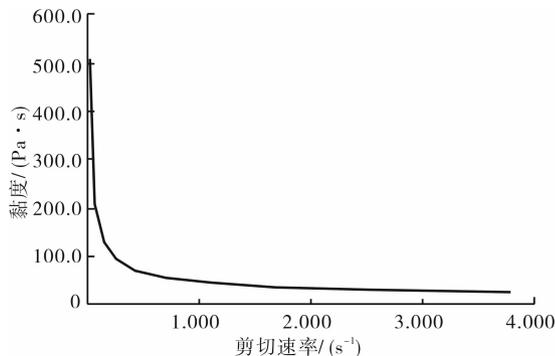


图1 黏度与剪切速率关系曲线

2.2 剪切速率与剪切应力关系

图2所示为自制护手霜及市购的2种护手霜剪切应力与剪切速率的关系曲线.根据数据点的分布情况,可以用幂律方程对其进行回归拟和分析.幂律模型^[1]为

$$\sigma = K\dot{\gamma}^m \quad 0 < m < 1$$

或

$$\dot{\gamma} = \sigma^n / \eta$$

式中, σ 为剪切应力/Pa; K 为稠度系数; $\dot{\gamma}$ 为剪切速率/ (s^{-1}) ; η 为黏度/ $(\text{Pa} \cdot \text{s})$,并且 $K = \eta^m$; m 为流动行为指数,且 $0 < m < 1$.

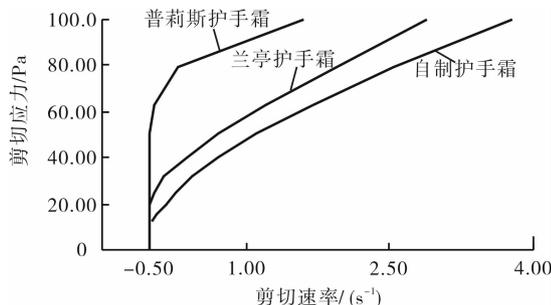


图2 剪切速率与剪切应力关系曲线

在描述非牛顿流体时,引入表观黏度 η_a 的概念.表观黏度等于剪切应力与剪切速率之比,即 $\eta_a = \sigma / \dot{\gamma}$,则图2中曲线上各点的斜率即是该剪切速率下流体的表观黏度 η_a .由图2可知,在同样剪切速率的作用下,自制护手霜的剪切应力低于2种市购护手霜,从而表现出更好的铺展性.另外,3种护手霜剪切速率与剪切应力关系曲线表明,在高剪切速率的极限情况下,黏度值逐渐趋于定值,其值较低.根据幂律模型描述流体的表观黏度

$$\eta_a = K\dot{\gamma}^{m-1}$$

依据其中2种护手霜的实验数值作剪切应力与

剪切速率的双对数关系^[4]曲线图,得到如图3所示近似直线的趋势图.对于非牛顿流体,斜率小于1,即 $m < 1$ 时为假塑性流体,表观黏度 η_a 随剪切速率的 $\dot{\gamma}$ 的增大而减小.

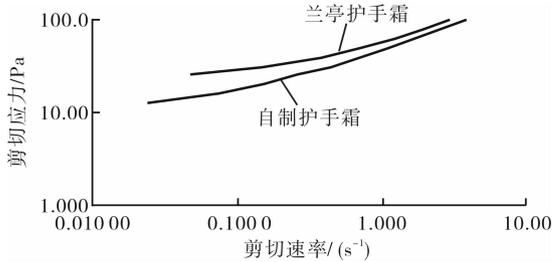


图3 剪切应力与剪切速率对数关系曲线

2.3 应变扫描

通过应变扫描研究了护手霜的黏弹性,应变扫描振荡频率设为1 Hz,图4为应变与储能模量 G' 与耗能模量 G'' 的关系曲线图.由图4可以看出,应变 $< 2.0\%$ 时,护手霜处于线性黏弹区^[5],超出这个范围表现出明显的非线性.在 $< 10.0\%$ 的应变区域, $G' > G''$,这表示体系的弹性组分占主导^[6],护手霜表现为弹性,在较小应变下其能保持外形,不易出现变稀的情况;而在应变 $> 10.0\%$ 较高区域, $G' < G''$,说明此时护手霜以黏性为主导.当应变 $< 2.0\%$ 时,损耗角基本保持不变, $> 2.0\%$ 后,损耗角增大,表明护手霜黏性效应增加,弹性效应减小,护手霜表现为黏弹性,整个区间内损耗角最大值达到 98.48° ,此时体系接近纯黏性流体.

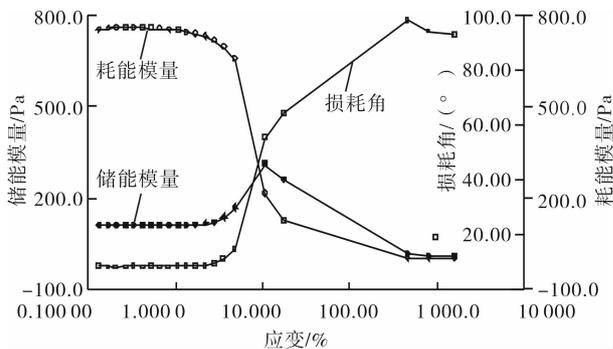


图4 动态应变扫描

此外,当应变处于 $2.0\% \sim 11.0\%$ 区间时,耗能模量 G'' 逐渐增大,最大值达到 308.4 Pa ,说明此时护手霜出现部分结构剪切变稠的现象.当耗能模量 $G'' > 308.4 \text{ Pa}$ 时,其值单调下降,符合剪切变稀的规律.

3 结论

本文借助 AR-2000ex 流变仪,通过黏度与剪切速率及振荡实验,研究了护手霜流变性能.得出如下结论:

1) 护手霜为典型的非牛顿流体.剪切速率较低时,黏度受剪切速率的影响显著;当剪切速率 $> 1.0 \text{ s}^{-1}$ 后,护手霜黏度受剪切速率的影响减小,并逐渐趋于定值,其值较低,处于第二牛顿区.

2) 当应变 $< 2.0\%$ 时,护手霜弹性组分占主导,处于线性黏弹区;储能模量 G' 在整个实验过程中单调下降,耗能模量 G'' 先升高后下降,其最大值为 308.4 Pa .

3) 影响护手霜黏度的组分为油相.通过控制油相成份的比例,采用恰当的生产工艺,利用流变性能测试方法及实际应用可得到产品最佳黏度值.

参考文献:

- [1] 裴炳毅.化妆品和洗涤用品的流变特性[M].北京:化学工业出版社,2004.
- [2] 董银卯,邱显荣,刘永国,等.化妆品配方设计[M].北京:化学工业出版社,2009.
- [3] QB/T 2286—1997,润肤乳液[S].
- [4] Angelico R, Carboni M, Lampis S. Physicochemical and rheological properties of a novel monoolein-based vesicle gel[J]. Soft Matter, 2013 (9):921.
- [5] Gilbert L, Picard C, Savary G, et al. Rheological and textural characterization of cosmetic emulsions containing natural and synthetic polymers: Relationships between both data[J]. Colloids and Surfaces A, 2013, 421:150.
- [6] Ao M, Xu G, Kang W. Surface rheological behavior of gelatin/ionic liquid-type imidazolium Gemini surfactant mixed systems[J]. Soft Matter, 2010(7):1199.

单层热转印油墨白度及遮盖力研究

章浙帅, 钱静

(江南大学 机械工程学院, 江苏 无锡 214122)

摘要:以适于用热转印标签的白色单层热熔油墨为研究对象,分别添加不同牌号和不同用量的钛白粉、群青、超分散剂、填料,用白度测定仪测定油墨试样的白度并测定油墨试样转印于黑色袜子后的白度作为油墨的遮盖力考量指标。实验结果表明钛白粉的性能和用量以及油墨涂层厚度均可以显著影响油墨的白度和遮盖力,添加 50 g R-706 钛白粉效果最佳;而群青、超分散剂、填料的使用则影响较小。

关键词:单层热转印油墨;钛白粉;白度;遮盖力

中图分类号:TS802.3;TS801.41 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2014.01.018

Study on whiteness and hiding power of one-layer heat transfer ink

ZHANG Zhe-shuai, QIAN Jing

(College of Mechanical Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: Using thermal transfer label white single-layer hot melt ink as the research object, adding different kinds of titanium dioxide, different dosage of titanium dioxide, ultramarine blue, hyperdispersant, filler, whiteness meter was used to test the ink sample whiteness and determine ink sample after printing in black socks whiteness as ink covering power indexes. Experiment results showed that the performance of the titanium dioxide, the amount of titanium pigment and ink thickness of the coating had significantly positive effect on the ink whiteness and hiding power. The R-706 titanium dioxide effect was the best when the dosage was 50 g, and the ultramarine blue, hyperdispersant, filter had little significantly effect on the whiteness and hiding power.

Key words: one-layer heat transfer ink; titanium dioxide; whiteness; hiding power

0 引言

热转移印刷技术又称热转移印花技术^[1],是在现代材料和现代印刷技术发展的促进下,在近半个世纪发展起来的一种新型印刷技术。它首先将图像和文字等信息印到中间转印载体上,再通过加温、施压等方法由载体转移到承印物上面,最终形成印刷品。

转移印刷技术正越来越受到服装业的关注,使

用该技术将服饰的品牌 logo, 尺码信息和洗水注意事项等直接印在衣服表面,形成的无感标签可完全取代传统的领标、尺码标、洗水标,不但可以保留后者的功能,而且可完全解除其对穿着者造成的不适感。此外,采用这种无感标签还可以提高服饰生产的效率,节约布料,降低生产成本。

转移印刷技术形式多样,根据不同转印原理,热转移印刷技术主要可分成热升华转移和热熔转移印刷技术 2 大类^[2]。其中热熔转移印刷技术根据

所使用油墨类型又可以分成多层和单层油墨热熔转移印刷技术。目前国内对热升华转移和多层油墨热熔转移印刷技术的研究已经十分深入和完善。由于既没有热升华转移印刷技术严格的工艺要求,也没有多层油墨热熔转移印刷技术复杂的工序,单层油墨热熔转移印刷技术正越来越受到关注。因油墨与承印物之间的吸附作用,白色单层热熔油墨在使用中难以展示其应有的遮盖力,无法达到应有的视觉效果。因此,本文拟探讨钛白粉品种和用量、油墨层厚度、群青品种和用量、超分散剂用量、填料品种和用量对白色单层热转印油墨的白度及遮盖力的影响。

1 材料与方 法

1.1 材料与仪器

热转印油墨基料,无锡鼎昌包装科技有限公司提供;R—902+,R—706,R—103 钛白粉,美国杜邦公司产;R—258 钛白粉,攀钢集团钛业有限责任公司产;R—815 钛白粉,A—12 钛白粉,北京天之岩健康科技有限公司产;05—H1035 群青,海乐瑞化工有限公司产;UP—08 群青,上海至合颜料股份有限公司产;Solsperse 超分散剂(36000,K500,D540),路博润特种化工有限公司产;碳酸钙(3 000 目),硫酸钡(2 500 目),滑石粉(3 000 目),江西广源化工有限责任公司产;高岭土(4 000 目),内蒙古超牌高岭土有限公司产。

W—O 数控油浴锅,S212—120 恒速搅拌器,无锡申科生物技术有限公司产;RY100 热转印机,无锡鼎昌包装科技有限公司产;YQ—Z—48B 白度测定仪,杭州轻通仪器开发公司产。

1.2 试样制备方法

油浴温度控制在 120 ℃,按具体实验配方称取物料放于料杯中,以 200 r/min 搅拌 15 min,再以 1 000 r/min 搅拌 60 min,油墨制备完成。

1.3 检测方法

1.3.1 油墨白度测定方法 1)将各组实验所得油墨涂布成厚度为 0.20 mm,宽为 3.4 cm,长为 10 cm 的薄膜涂层;2)将上述薄膜涂层剪成 3.2 cm × 3.2 cm 的正方形薄膜涂层试样;3)每组实验选取 3 张正方形薄膜涂层试样,使用白度测定仪测量其白度,每张试样测定 5 次并取平均值。

1.3.2 油墨遮盖力测定方法 1)使用热转印机将正方形薄膜涂层试样转印至黑色袜子表面;2)从黑

色袜子上剪下印有白色油墨的区域作为油墨遮盖力测定试样;3)使用白度测定仪测量试样的白度,每个试样测定 5 次并取平均值,并以此白度值作为油墨遮盖力的考核指标,白度值越高,表示油墨遮盖力越高。

2 结果和讨论

2.1 不同品种钛白粉对油墨白度和遮盖力的影响

在 75.6 g 基料中分别添加 50 g R—902+,R—706,R—103,R—258,R—815,A—12 钛白粉进行实验。转印前后的白度(遮盖力)数值见表 1。

表 1 添加不同牌号钛白粉的油墨的白度 %

工艺阶段	R—902+	R—706	R—103	R—258	R—815	A—12
转印前	85.8	85.5	85.3	78.7	78.1	72.8
转印后	37.1	40.2	33.8	28.9	28.8	24.8

从表 1 可以看出,添加不同牌号钛白粉的油墨转印前白度依次为 R—902+ > R—706 > R—103 > R—258 > R—815 > A—12,并且前 3 种油墨的白度基本一致,而添加 A—12 钛白粉的油墨白度明显较差。分析其原因,粒径大小及粒径分布宽度是影响钛白粉白度的主要因素^[3],粒径越小、粒径分布越窄,则白度越高。钛白粉 R—902+,R—706,R—103 的粒径小、粒径分布窄,所以添加这 3 种钛白粉的油墨白度较大;而钛白粉 A—12 的粒径大、粒径分布宽,所以添加 A—12 钛白粉的油墨白度最小。此外,钛白粉的杂质含量也会明显影响其白度,有些杂质即使含量甚微也会对白度产生不良影响^[4]。R—902+,R—706,R—103 这 3 种钛白粉采取氯化法生产工艺,含杂质少、品质高,白度较大;R—258,R—815,A—12 这 3 种钛白粉采取硫酸法生产工艺,含杂质稍多、品质稍差,白度较小^[5]。

添加不同牌号钛白粉的油墨转印后遮盖力依次为 R—706 > R—902+ > R—103 > R—258 > R—815 > A—12。影响油墨遮盖力的主要因素是颜料晶体本身的折射率、粒径、粒径分布及其分散性能,其光学本质是颜料与周围介质折射率之差造成的^[6]。颜料的遮盖力与折射率之间的关系可以表示为^[7]

$$HP \propto m^2 \propto 0.16 (n_p - n_b)^2 \quad (1)$$

式中,HP 为遮盖力, n_p 为颜料的折射率, n_b 为基料的折射率,Lorentz 指数 $m = 0.4(n_p - n_b)$ 。

由式①可见,颜料的折射率大于基料的折射率时油墨为不透明,两者之间的差值越大,油墨的不

透明性就越大,油墨的遮盖力也就越大. 油墨基料的折射率一般在 1.45 左右;金红石型钛白粉的折射率是目前已发现的所有白色颜料中最大的,约为 2.75^[8],锐钛型钛白粉的折射率为 2.55^[9],故使用锐钛型钛白粉 A—12 的白色油墨的遮盖力最差.

钛白粉的吸油量越小,则钛白粉在分散介质中分散稳定性越高^[10],各钛白粉的吸油量值为 R—706 < R—103 < R—902 + < R—258 < R—815. 故由表 1 可见,添加 R—902 +, R—706, R—103 的油墨的遮盖力要明显高于添加 R—258, R—815 的油墨.

在 R—902 +, R—706, R—103 这 3 种钛白粉中, R—706 的吸油量和粒径均小于 R—902 +, 故添加 R—706 的油墨的遮盖力要高于添加 R—902 + 的油墨. 又因为经过有机处理的 R—103 钛白粉粒子具有亲水性,并且在空气中容易潮解,所以该钛白粉在本热熔油墨体系(非水性体系)中的分散性不好,不适宜在本油墨体系中使用. 以下实验均采用 R—706 钛白粉为着色剂.

2.2 不同钛白粉用量对油墨白度的影响

在 75.6 g 基料中分别添加不同量的 R—706 钛白粉进行实验,转印前后的白度(遮盖力)见表 2.

由表 2 可见,随着 R—706 钛白粉用量的增加,白色油墨的白度逐渐增加,当用量 > 45 g 之后,油墨白度的增长趋于平缓;油墨的遮盖力也随之增加,且增幅大于油墨白度. 这一方面是由于随着油墨中钛白粉粒子的增多,油墨的散射性能提高,光线射入油墨后不易到达基材层被其吸收. 另一方面是因为钛白粉粒子增加到一定数量后不能完全被基料包覆,这时会形成岛状空气团,产生新的散射中心^[11],而空气的折射率小于基料,由式①可知,此时 $n_p - n_b$ 值变大,油墨的遮盖力也随之增大.

2.3 不同油墨层厚度对油墨白度的影响

在 75.6 g 基料中添加 50 g R—706 钛白粉制备油墨,按照 1.3.1 所述方法制备不同厚度的正方形

薄膜涂层试样,其转印前后的白度(遮盖力)见表 3.

由表 3 可见,随着油墨层厚度的增加,油墨的白度缓慢增加,油墨的遮盖力开始时缓慢增加, > 0.16 mm 后则快速增加. 这是因为随着油墨层厚度的增加,其散射性能提高,光线射入油墨层后更容易被反射出来,而不易到达基材层被其所吸收的缘故.

2.4 添加不同牌号用量群青对油墨白度的影响

在 75.6 g 基料及 40 g R—706 钛白粉中分别添加不同份量的群青 05—H1035, UP—08 进行实验,转印前后的白度(遮盖力)见表 4.

由表 4 可见,随着群青添加量的增加,油墨的遮盖力随之降低,而油墨的白度则在添加 0.01 g 群青时略有提高,随后便明显下降. 这是因为钛白粉略泛黄光,而群青具有非常独特的红光蓝色相,会反射蓝光和红光而仅吸收黄光,使之具有优异的减弱和矫正黄光的功能,所以添加适量的群青可以略微提高油墨的白度,但添加过量后油墨的白度就会下降. 而在遮盖力方面,群青的添加只会降低油墨的遮盖力.

2.5 添加不同牌号用量超分散剂对油墨白度的影响

在 75.6 g 基料及 40 g R—706 钛白粉基础上分别添加不同份量的超分散剂 Solsperse D540, Solsperse, K5000Solsperse 36000 进行实验,转印前后的白度(遮盖力)见表 5.

合适的超分散剂可以提高钛白粉在油墨体系中的分散稳定性进而提高油墨的白度和遮盖力. 超分散剂的分子结构一般由 2 部分组成:一部分为锚固基团,提供强的吸附和锚固性能,使其紧紧吸附在固体颜料或无机粉体颗粒表面;另一部分为溶剂化键,提供强的分散作用,可以在分散介质中采取比较伸展的构象,在固体颗粒表面形成足够厚度的保护层^[12].

表 2 添加不同用量 R—706 钛白粉油墨的白度

	%								
工艺阶段	20 g	25 g	30 g	35 g	40 g	45 g	50 g	55 g	60 g
转印前	77.4	80.6	82.4	83.9	84.4	85.3	85.5	86.3	86.3
转印后	23.5	25.9	27.4	33.1	37.3	38.1	40.2	41.1	44.6

表 3 不同油墨层厚度的油墨白度

	%					
工艺阶段	0.10 mm	0.12 mm	0.14 mm	0.16 mm	0.18 mm	0.20 mm
转印前	82.5	82.8	82.9	83.6	84.5	85.5
转印后	24.3	28.7	29.7	31.2	35.6	40.2

表 4 添加不同牌号用量群青的油墨白度

	%						
工艺阶段	空白	05—H1035/g			UP—08/g		
		0.01	0.02	0.03	0.01	0.02	0.03
转印前	84.4	84.8	83.8	81.3	84.9	82.8	81.8
转印后	37.3	37.1	31.7	29.1	37.2	32.8	32.4

表5 添加不同牌号用量超分散剂的油墨白度

工艺阶段	空白	%								
		Solsperse D540/g			Solsperse K500/g			Solsperse 36000/g		
		0.20	0.30	0.40	0.20	0.30	0.40	0.20	0.30	0.40
转印前	84.4	84.3	84.2	83.1	84.1	84.1	83.4	84.2	83.8	82.9
转印后	37.3	30.7	28.4	31.7	31.6	31.6	31.1	32.1	28.5	26.6

由表5可见,本实验选取的3种超分散剂非但没有提高钛白粉在油墨中的分散稳定性,反而导致其白度和遮盖力都有所下降.究其原因可能如下:锚固段与TiO₂粒子表面不能形成牢固的吸附结构;超分散剂在TiO₂粒子表面不能形成完整的覆盖层;溶剂化链段与分散介质不具有良好的相容性.

2.6 添加不同填料对油墨白度的影响

在75.6 g基料及45 g R—706钛白粉基础上分别添加5 g碳酸钙、硫酸钡、滑石粉、高岭土进行实验,转印前后的白度(遮盖力)见表6(以50 g R—706钛白粉为对照).

表6 添加不同填料的油墨白度

工艺阶段	碳酸钙	硫酸钡	滑石粉	高岭土	对照
转印前	83.9	82.4	85.2	84.7	85.5
转印后	37.3	36.2	34.9	36.8	40.2

根据厂家推荐,在油墨中添加少量的填料,可以在不影响油墨白度和遮盖力的前提下取代部分钛白粉以降低成本.虽然碳酸钙、硫酸钡、滑石粉、高岭土等白色填料都具有一定遮盖力,但由表6可见,添加45 g R—706钛白粉和不同填料的油墨的白度和遮盖力均低于添加50 g R—706钛白粉的油墨.分析原因可能如下:填料的加入降低了钛白粉在油墨体系中的质量比重,故其白度和遮盖力有所下降;碳酸钙(重质碳酸钙)的折射率为1.61,硫酸钡的折射率为1.65,滑石粉折射率为1.57^[13],高岭土折射率为1.56^[14],而油墨基料的折射率在1.45左右.由式①可知,填料进入基料后, $n_p - n_b$ 值变小,油墨的遮盖力也随之变小.据此可以推算,如果油墨中填料添加比例进一步加大,则油墨的白度和遮盖力将进一步下降.填料的添加无助于油墨白度及遮盖力的提高,成本减少意义亦不大.

3 结论

本文研究表明,使用合适且优质的钛白粉可以提高白色单层热转印标用油墨的白度及遮盖力,在本文选取的6种钛白粉中,R—706钛白粉效果

最好.

油墨的白度及遮盖力随着配方中R—706钛白粉添加量的增加和涂层厚度的增加而提高,以添加50 g为宜.使用适量的群青可以略微提高油墨的白度,但对遮盖力有不利影响.本文选取的3种超分散剂均导致油墨白度和遮盖力的下降.添加本文选取的5种填料也会导致本实验油墨白度和遮盖力的下降.

参考文献:

- [1] 陈景华,姜中敏.浅析转印中印刷纸及其油墨的特点[J].出版与印刷,2006(1):42.
- [2] 王少君,崔励,焦利勇,等.印刷油墨生产技术[M].北京:化学工业出版社,2004:266.
- [3] 王振英.塑料专用型钛白粉的制备及应用研究[D].济南:山东大学,2008.
- [4] 马爱民.金红石钛白粉超细加工及表面处理研究[D].上海:华东理工大学,2012.
- [5] 姜歌.高品质二氧化钛的制备新工艺及系统研究[D].天津:天津大学,2007.
- [6] 王韞.钛白粉表面包膜的表征及机理[D].昆明:昆明理工大学,2011.
- [7] 唐振宇.钛白粉的生产与环境治理[M].北京:化学工业出版社,2000:20.
- [8] Brock T, Groteklaes M, Mischke P. European Coatings Handbook 2000[M]. Hannover: Curt R Vincentz Verlag, 2000: 191.
- [9] 李文生.二氧化钛颜料的表面处理工艺研究[D].天津:天津大学,2006.
- [10] 金斌.钛白粉在溶剂型涂料中分散性的研究[J].中国涂料,2004(3):27.
- [11] 杜国华.金红石型二氧化钛在涂料中遮盖力的影响因素[J].涂料工业,2005(1):15.
- [12] 王少会.超分散剂结构设计、合成及其在塑料改性中的应用[D].合肥:合肥工业大学,2008.
- [13] 万丽.几种填料的物理性质及其在造纸中的应用比较[J].中国造纸学报,2011(2):29.
- [14] 武利民.涂料技术基础[M].北京:化学工业出版社,1999:188.

基于图像特征的 HEVC 快速帧内预测算法

甘勇, 赵晓荣, 李天豹, 薛峰

(郑州轻工业学院 计算机与通信工程学院, 河南 郑州 450001)

摘要:针对新一代视频编码标准 HEVC 有极高的计算复杂度影响编码效率的问题,提出了一种快速帧内预测算法,利用 SAMD 值和相邻已编码块深度对块类型的选择进行预判断.实验结果表明,该算法与校验模型 HM5.0 相比,在保持峰值信噪比基本不变和码率略增的情况下,可节省 40.95% 的帧内编码时间.

关键词:HEVC;帧内预测;视频编码

中图分类号:TP301.6 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2014.01.019

Fast intra prediction algorithm based on picture feature for HEVC

GAN Yong, ZHAO Xiao-rong, LI Tian-bao, XUE Feng

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

Abstract: Aiming at the problem that high efficiency video coding (HEVC) as a new generation of video coding standards increased the computation complexity and influenced the coding efficiency, a fast intra prediction algorithm was proposed. It used SAMD value and the depth of the adjacent encoded block to screen the block type selection. The experimental results showed that the algorithm provided averagely 40.95% reduction of intra coding time compared with the one accepted by HM5.0 with unimportant loss of PSNR and a slight increase of bite-rate.

Key words: high efficiency video coding (HEVC); intra prediction; video coding

0 引言

HEVC (high efficiency video coding) 作为新一代视频编码标准,于 2010 年 4 月在德国德累斯顿召开的 JCT-VC 会议上被提出,同时建立了测试模型 HM2.0^[1]. 经过近几年的发展与完善,2013 年 1 月 26 日,HEVC 被正式定为国际标准. HEVC 主要针对高清视频的高效编解码,旨在从本质上提高编码压缩率. HEVC 在秉承 H.264/AVC 的技术基础上做了大范围改进,其中包括帧内预测技术^[2],采用高度灵活的块结构^[3]等.但是,HEVC 在获得高性能的同

时也引入了极高的计算复杂度,不利于 HEVC 的发展和应用.因此,在保持 HEVC 编码效率的前提下,有效地降低算法的复杂度成为重要的研究课题.鉴于此,本文拟提出一种快速帧内预测算法,以减小编码时间,提高编码效率.

1 HEVC 帧内预测

1.1 HEVC 编码结构

新一代视频编码标准 HEVC 仍采用基于块的混合编码方案^[4],其框图如图 1 所示.与以往的混合编码方案相比,它提供了高度灵活的块划分结

收稿日期:2013-11-15

基金项目:国家自然科学基金项目(61302118);郑州轻工业学院博士基金项目(2010BSJJ006);郑州市科技创新团队计划项目(112PCXTD344)

作者简介:甘勇(1965—),男,湖南省株洲市人,郑州轻工业学院教授,博士,主要研究方向为分布式计算机系统与网络.

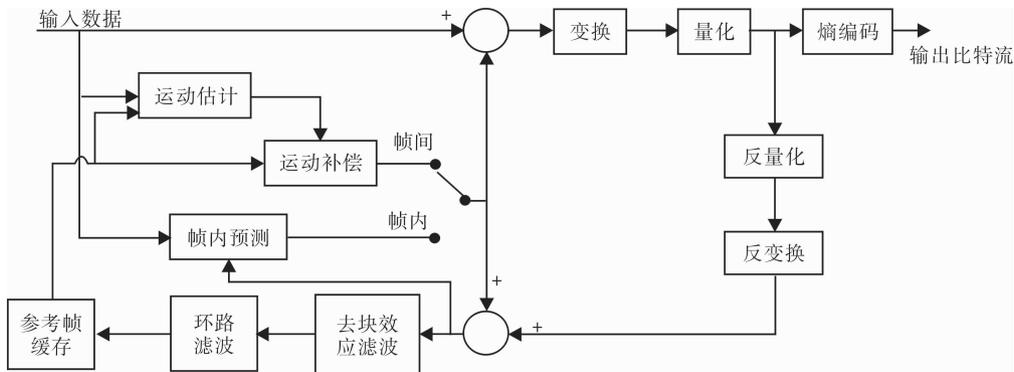


图 1 HEVC 编码框图

构,块结构包括 3 部分:编码单元 CU(coding unit), 预测单元 PU(prediction unit)和变换单元 TU(transform unit). 这种分离的块结构对每个单元的优化是非常有利的. CU 是进行帧内或帧间编码的基本单元块,它类似 H. 264 中宏块的概念. CU 块始终是正方形,其尺寸从 8 像素 × 8 像素到 64 像素 × 64 像素,其中尺寸为 64 像素 × 64 像素的 CU 为最大编码单元 LCU(largest CU). CU 块从 LCU 开始递归分裂成 4 个同样大小的块,一直可划分到 8 像素 × 8 像素,这个过程将形成一个由 CU 块组成的基于内容自适应的编码树状结构. 用深度 $depth$ 来表示递归时 CU 划分的尺寸,定义 LCU 深度 $depth = 0$. 当 CU 进一步划分为 4 个子 CU,它们的尺寸是父 CU 的 $1/2$,此时 $depth = depth + 1$,依次递归划分下去,当子 CU 的尺寸为 8 像素 × 8 像素时 $depth = 3$,该 CU 将不再继续划分,递归结构如图 2 所示^[5]. 预测单元 PU 仅用在二叉树结构的叶节点处的 CU,对于帧内预测,PU 的划分支持 2 种尺寸,即 $2N \times 2N$ 和 $N \times N$

(其中 N 的取值为 4, 8, 16 或 32). 除了 CU 和 PU 外,还有另一种与变换和量化相关的单元即 TU,其大小不能超过 CU 的尺寸.

1.2 帧内预测过程

1) 首先,获取图像块深度 $depth = 0$ 所对应的最大编码单元 LCU,并对其进行帧内编码,计算相应的率失真代价记为 $Rdcost_0$;

2) 然后,对 LCU 进行递归划分,划分为 4 个子 CU($depth = 1$),分别对 4 个子 CU 进行帧内编码,计算 4 个子 CU 的率失真代价,将其率失真代价和记为 $Rdcost_1$,比较 $Rdcost_0$ 和 $Rdcost_1$,将较小值所对应的帧内预测模式作为 LCU 的最佳预测模式;

3) 同样地,对 $depth = 1$ 的子 CU 再次按照步骤 2) 的过程计算率失真代价,并找出对应的最佳预测模式,直至子 CU 的深度 $depth = 3$ 为止.

基于这种递归结构,编码器需要对所有 CU, TU 和 PU 进行线性组合,找到最佳方案,这是一个非常耗时的过程. 更重要的是,HEVC 帧内预测方向可支持 35 种,进一步提高了编码器的计算复杂度. 事实上,纹理平坦的区域适合大尺寸 CU 进行编码,而纹理复杂的区域则适合小尺寸 CU 进行编码,可直接跳过对大尺寸 CU 的编码,节省编码时间.

2 帧内预测模式选择的优化算法

2.1 基于 SAMD 的块类型选择

当选择 HEVC 帧内编码时,假如一个编码单元的纹理总体上看是平坦的,那么它适合采用大尺寸 CU 进行编码,可以提前中止模式选择过程. 文献 [5] 分别定义了 DC、水平及垂直方向上的纹理特性判断公式,本文将采用一种更简单的判断方法,通过计算图像块的像素值与平均像素值之间的差值 (SAMD),确定图像的纹理特性.

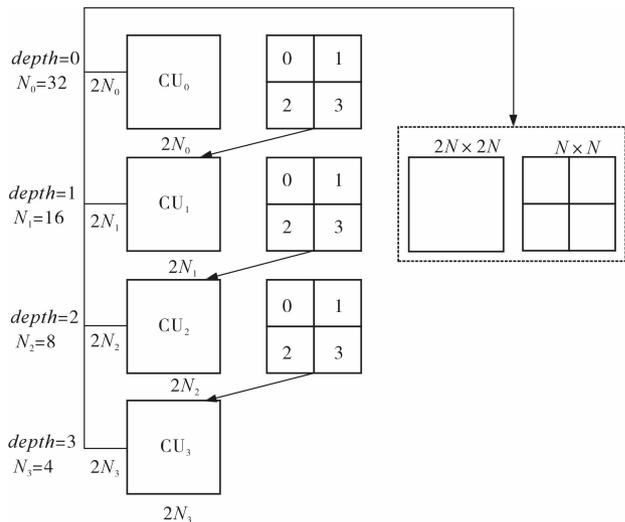


图 2 CU 划分结构示意图

在定义 *SAMD* 之前,先计算整个图像块的平均像素值. 如果 *SAMD* 值较小,说明图像块的像素值与平均像素值之前的差值较小,表示该图像块的纹理比较平坦,可以采用大尺寸 CU 进行编码;反之,则说明图像块的纹理比较复杂,细节较丰富,应该采用小尺寸 CU 进行编码.

$$\begin{cases} SAMD = \sum_{i,j} |pel(i,j) - Mean| \\ Mean = \frac{1}{Num} \sum_{i,j} pel(i,j) \end{cases}$$

其中, $pel(i,j)$ 代表图像块第 i 行第 j 列上的像素值, $Mean$ 表示图像块的平均像素值, Num 表示图像块像素点个数.

在量化参数 QP 相同的情况下,本算法对 64 像素 \times 64 像素到 8 像素 \times 8 像素的 CU 块都设置了上下 2 个阈值,它们的选取是按照参考文献 [6] 进行定义的. 根据这 2 个阈值来判断最佳块类型.

对于 64 像素 \times 64 像素的 CU 块,其上下阈值为

$$\begin{cases} \text{下阈值 } SAMD_{Tx} = 170QP + 1\ 560 \\ \text{上阈值 } SAMD_{Ts} = 1\ 040QP + 18\ 720 \end{cases}$$

对于 32 像素 \times 32 像素的 CU 块,其上下阈值为

$$\begin{cases} \text{下阈值 } SAMD_{Tx} = 90QP + 870 \\ \text{上阈值 } SAMD_{Ts} = 760QP + 13\ 680 \end{cases}$$

对于 16 像素 \times 16 像素的 CU 块,其上下阈值为

$$\begin{cases} \text{下阈值 } SAMD_{Tx} = 30QP + 290 \\ \text{上阈值 } SAMD_{Ts} = 260QP + 4\ 680 \end{cases}$$

对于 8 像素 \times 8 像素的 CU 块,其上下阈值为

$$\begin{cases} \text{下阈值 } SAMD_{Tx} = 12QP + 116 \\ \text{上阈值 } SAMD_{Ts} = 100QP + 1\ 800 \end{cases}$$

按照上述定义,分别计算 CU 块的 *SAMD* 值,如果小于下阈值 $SAMD_{Tx}$,则说明图像块之间的像素值相差不大,纹理比较平坦,可以直接采用当前块进行预测编码;反之,则说明图像块的细节较丰富,纹理比较复杂,需要进一步进行块的划分. 否则,需要根据相邻编码块和对应编码块的深度进行进一步的判断.

2.2 基于相邻编码块的深度分析

自然图像具有很强的空间相关性,而相邻编码块之间则具有更强的相关性. 笔者定义在前一帧中和现在欲编码块位置相同的 CU 称为对应 CU^[5]. 考虑到当前编码块 CU 与相邻已编码块 CU 和对应 CU 之前的关联性,在对编码单元进行帧内模式选择前,首先通过对当前 CU 与周围各个 CU 深度之间的对比,来判断当前 CU 细节是否丰富,从而判定是否跳过当前 CU 的模式选择过程. 各 CU 对应位置如图

3 所示.

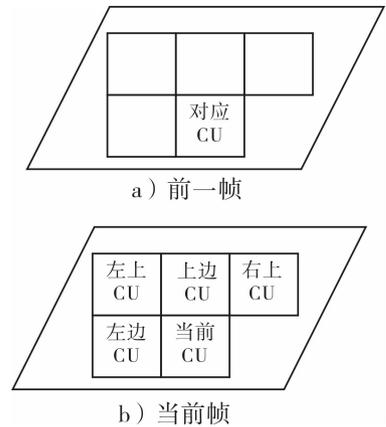


图 3 相邻 CU 及对应 CU 示意图

具体的评判过程如下:首先检测当前 CU 相邻的编码块,如左边 CU、上边 CU 及前一帧对应 CU,若它们的深度都大于当前 CU 深度,则说明当前 CU 纹理细节较为丰富,然后再判断左上方 CU 和右上方 CU 深度,并与当前 CU 深度作比较,如果前者仍大于或等于后者,则可以进一步判定当前 CU 细节非常细腻,适合较小尺寸 CU 进行编码,可跳过对当前 CU 的帧内预测模式搜索,直接对其进行分块;反之,则按正常程序进行,对当前块进行模式选择.

2.3 综合算法流程及算法分析

通过以上分析,本文算法流程如下:

- 1) 计算当前 CU 块的 *SAMD* 值,如果大于上阈值 $SAMD_{Ts}$,则跳过对当前 CU 块编码,直接跳到 4),如果小于下阈值 $SAMD_{Tx}$,则跳到 3); 否则,进行下一步;
 - 2) 获取当前 CU 块的深度,与相邻 CU 及对应 CU 的深度作比较,如果相邻 CU 及对应 CU 的深度大于当前 CU,则跳过对当前块的编码,跳到 4), 否则进行下一步;
 - 3) 采用当前块类型,并对其进行预测编码,然后跳到 5);
 - 4) 对当前 CU 进一步分块,然后对其 4 个小块进行预测编码;
 - 5) 结束当前块的编码.
- 流程图见图 4.

3 实验结果与分析

采用 HM5.0 参考软件作为实验平台,对 4 个测试序列各 30 帧进行测试,量化参数 QP 分别为 24, 32. 从峰值信噪比、比特率、编码时间 3 个方面比较快速算法与参考模型 HM5.0 的性能^[7].

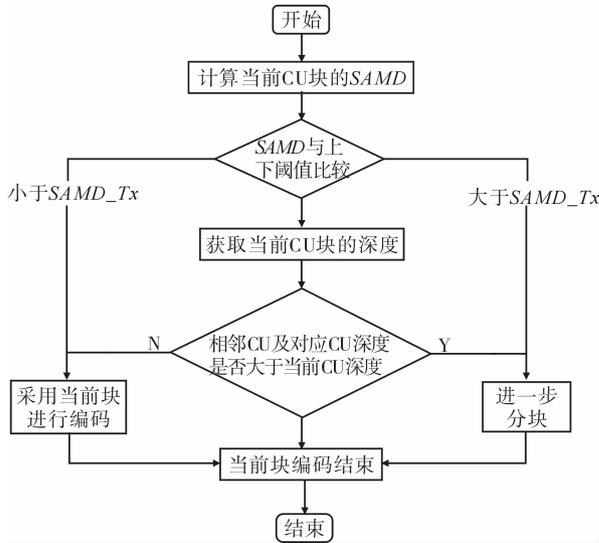


图4 算法流程图

表1 本文算法与 HM5.0 的比较

序列名	量化参数	峰值信噪比差值/dB	比特率差值/%	编码时间差值/%
Vidyo1	QP = 24	-0.031	0.72	-51.05
	QP = 32	-0.046	0.45	-52.89
Traffic	QP = 24	-0.025	0.11	-37.01
	QP = 32	-0.015	0.12	-38.22
BasketballDrive	QP = 24	-0.026	0.01	-44.85
	QP = 32	-0.007	0.01	-49.31
Racehorse	QP = 24	-0.023	0.09	-26.12
	QP = 32	-0.026	-0.02	-28.14

注:正值代表该算法与 HM5.0 相比增长值,负值代表该算法与 HM5.0 相比减少值,下同。

从表1和表2可以看出,与 HM5.0 相比,峰值信噪比平均减少 0.024 9 dB,比特率略微增加 0.186%,编码时间平均减少 40.95%。

4 结论

通过计算编码块的 SAMD 值和比较当前编码

表2 各个序列在 2 个 QP 下的平均数据

序列名	峰值信噪比差值/dB	比特率差值/%	编码时间差值/%
Vidyo1	-0.038 5	0.585	-51.97
Traffic	-0.02	0.115	-37.615
BasketballDrive	-0.016 5	0.01	-47.08
Racehorse	-0.024 5	0.035	-27.13
平均	-0.024 9	0.186	-40.95

CU 和相邻 CU 的深度,提出了一种基于图像特征的 HEVC 快速帧内预测算法.该算法可以跳过不必要的块预测,节省编码时间.与原算法相比,在保持视频质量基本不变的提前下,码率略增的基础上,减少了编码时间,有效地提高了编码效率。

参考文献:

- [1] 刘昱,胡晓爽,段继忠.新一代视频编码技术 HEVC 算法分析及比较[J].电视技术,2012,36(20):45.
- [2] 成益龙,滕国伟,石旭利,等.一种快速 HEVC 帧内预测算法[J].电视技术,2012,36(21):4.
- [3] Ugur K, Andersson K, Fuldseth A, et al. High performance, low complexity video coding and the emerging HEVC standard[J]. IEEE Trans Circuits and Systems for Video Technology, 2010, 20(12):1688.
- [4] Zhang L, Ma S W, Zhao D B. Fast mode decision algorithm for intra prediction in HEVC[C]//Proceedings of Visual Communications and Image Processing (VCIP), Tainan: IEEE, 2011.
- [5] 赵文强,沈礼权,张兆杨. HEVC 帧内预测算法的优化[J].电视技术,2012,36(8):31.
- [6] 陈王焕.新一代高效视频编码帧内预测快速算法研究[D].广州:中山大学,2012.
- [7] 谢翠兰,郑艺玲.基于 SAD 和 SATD 的 H.264 快速帧内预测算法[J].计算机工程,2008,34(10):215.

一种具有分类细化功能的垃圾语言识别方法

李小娇, 马吉明, 张向梅

(郑州轻工业学院 计算机与通信工程学院, 河南 郑州 450001)

摘要:为了筛选出散播垃圾语音的用户,建立了一种采用基于加权 k-means 和支持向量机的垃圾语言识别方法.该方法依据用户的历史通信活动建立通信行为网络模型,用加权的 k-means 算法对用户进行半监督聚类,然后从每个类中均匀选取部分用户数据作为训练集,采用支持向量机获得训练模型用以预测剩余用户数据.实验结果表明,该方法的分类更细化,并具备预测功能,有一定的机器学习能力,可用于大客户发现及关联客户发现和业务推荐等.

关键词:数据挖掘;k-means;支持向量机;垃圾语音

中图分类号:TP399 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2014.01.020

A SPIT recognition method with refined classification

LI Xiao-jiao, MA Ji-ming, ZHANG Xiang-mei

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

Abstract: In order to screen the spreading spam over Internet telephony (SPIT) user, a recognition method was built based on weighted k-means and support vector machine (SVM). This method built a communication network model according to historical communication activities of customers, and clustered semi-supervised by weighted k-means algorithm. Then it equally selected part of customers data from each classified cluster as the training set and finally processed the rest data by using SVM method. Experimental data showed that this method could make the classification more refined and had forecast function and certain ability of machine learning. It can be used for the discovery of important customers, relevant customers and service recommendation, etc.

Key words: data mining; k-means; support vector machine (SVM); spam over Internet telephony (SPIT)

0 引言

随着“三网融合”进程的加快,网络电话在实际中已得到广泛应用.网络电话将模拟的声音信号压缩与封包后,以数据封包的形式在互联网上进行语音信号的传输.与传统通信业务相比,网络电话的优势是广泛地运用互联网,服务更好而且价格相对便宜.

垃圾语音 SPIT (spam over Internet telephony) 是

利用网络电话传输的消息,它是一种非预期的语音发送行为,大量的垃圾呼叫可能会导致网络超载和呼叫业务失常.此外,垃圾语音以音频作为内容承载手段,使得较为成熟的基于内容过滤的垃圾邮件检测方法难以实施.如何识别并屏蔽网络电话的垃圾语音,成为网络电话发展需要克服的问题.

2009年,何光宇等^[1]利用用户的反馈信息建立评判模型,用加权的朴素贝叶斯分类算法获得评判结果来识别垃圾语音,准确率较高,但需要用户的

参与,增加了维护难度.2012年,何光宇等^[2]通过要求主叫在发送语音会话之前消耗自身大量系统资源破解谜题,实现对垃圾语音攻击的防范,这种方法在预防垃圾语音方面有优势,不足之处是占用的资源较多.王菲等^[3]提出基于用户信誉的分布式VoIP垃圾语音过滤模型,该信誉模型的主观性较强,也需要用户的参与.张卫兵等^[4]提出一种结合Boyer Moore模式匹配算法和布鲁姆过滤器的垃圾语音检测方法,用该方法进行精确匹配需要更多的时间,而且算法中分组元素的个数和数据分片大小的设定过于主观.

针对上述问题,本文以实际通话数据为基础,提取出用户的关键属性,用加权k-means的方法将属性相似的用户分至同一类,从每一类中挑选出部分用户作为支持向量机的训练集,经训练获得训练模型,用得到的训练模型预测其余用户的分类.

1 加权k-means算法

1.1 传统k-means算法

聚类分析是数据挖掘方法的一种,根据数据对象及其关系的信息将数据对象分组.其目标是组内的对象相似而组间的对象不同.组内的相似性越大,组间差别越大,聚类就越好^[5].判断相似性的准则是对象间的距离,对象间的距离越小表示对象的相似度越大,越有可能被分为一组^[6].

传统k-means算法是一种简单但重要的聚类分析技术:设有 n 个数据对象的数据集 $X = \{X_1, X_2, \dots, X_n\}$,从中随机选择 k 个样本点作为初始中心点集合 $A = \{A_1, A_2, \dots, A_k\}$,其余样本点被逐个分到与自身距离最近的中心点,被分到一个中心点的点集为一个簇;然后依据样本点到中心点欧氏距离误差平方和最小的准则重新分配中心点,直到聚类中心不发生变化^[7].

1.2 加权k-means算法

传统的k-means算法不考虑对象中每个变量在聚类过程中体现作用的不同,而是统一看待,即每个属性的特征权重是等值的^[8].要解决的问题中样本点的每个属性对聚类结果的贡献是不同的,因此需要在k-means算法计算样本点之间距离的公式中加入权重因子,将原来的距离公式

$$d(X_i, X_j) = \sqrt{\sum_{h=1}^d (X_{ih} - X_{jh})^2}$$

转换为

$$d'(X_i, X_j) = \sqrt{\sum_{h=1}^d W_h \times (X_{ih} - X_{jh})^2}$$

其中, $W = (W_1, W_2, \dots, W_d)$, W 是各个属性权重值集合.

2 支持向量机算法

支持向量机SVM(support vector machine)是一种基于统计学习理论的模式识别方法,在解决小样本、非线性及高维模式识别中表现出许多特有的优势,并能够推广应用到函数拟合等其他机器学习问题中.支持向量机算法自提出以后,以其良好的分类性能,在社会生活中的各领域获得了广泛的应用^[9].

SVM本质上是一种分类算法,待分类的样本点可以是任意 n 维空间数据点,通过这些点找到1个 $n-1$ 维的超平面将样本点分开,这个超平面通常被称为分类器.如果能找到使得属于不同类的数据点间隔最大的那个面,那么这个分类器就称为最大间隔分类器.在分割超平面的两边建有2个互相平行的超平面,分割超平面使2个平行超平面的距离最大化,假定平行超平面间的距离或间距越大,分类器的总误差越小.

SVM擅长应付样本数据线性不可分的情况,主要通过松弛变量和核函数技术来实现.松弛变量是用来处理影响分类的离散点的一种方法,而常用的核函数有线性核函数、多项式核函数、径向基核函数、Sigmoid核函数.采用核函数方法向高维空间映射时并不增加计算的复杂度,且有效地克服了维数灾难问题^[10].核函数不同对分类性能有影响,核函数相同但参数不同也影响分类性能^[11].

在Matlab环境下进行SVM的相关运算,采用的工具包是LIBSVM.

LIBSVM的使用步骤是:

- 1)按照LIBSVM软件包所要求的格式预处理数据集;
- 2)对数据进行归一化处理;
- 3)一般选用径向基核函数;
- 4)采用交叉验证选择最佳参数 c 与 g ;
- 5)采用最佳参数 c 与 g 对整个训练集进行训练,获取SVM模型;
- 6)利用获取的模型进行测试与预测.

3 SPIT 识别方法

3.1 提取通信用户属性

首先建立用户通信行为网络模型,用有向图表示.每个用户为一个节点,用户 A 主叫用户 B,则 A 和 B 之间用由 A 指向 B 的单向箭头连接.每个通信用户用 5 个属性描述,各属性的定义如下.

1) 局部集聚系数 $C_{(i)}$: 一个顶点 $V_{(i)}$ 的局部集聚系数 $C_{(i)}$ 等于所有相邻顶点之间所连边的数量除以相邻顶点之间可以连出的最大边数^[12].如图 1 所示, A, B, D 这 3 个节点的局部集聚系数依次为 $2/3$, $1/3$, $1/3$.假如 A, B, D 节点代表 3 个不同的人,则说明 A 的朋友之间相互联系更紧密.因此,局部集聚系数反映了用户间联系是否紧密,垃圾用户的局部集聚系数总小于正常用户.

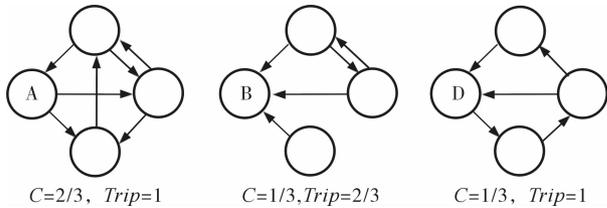


图 1 局部集聚系数和三角形节点率示例

2) 三角形节点率 $Trip_{(i)}$: 用户邻域节点中具有邻域间通信的节点的比例.正常用户在生活中总有固定的朋友圈,朋友之间也一般会产生通话,而垃圾用户往往向不认识的人拨打电话,没有固定的交流圈,因此垃圾用户的三角形节点率也低于正常用户.另外,在局部集聚系数相同的情况下,三角形节点率可以进一步判断用户群联系的紧密程度.如图 1 所示,节点 B 和节点 D 具有相同的局部集聚系数,节点 B 的三角形节点率小于 D,说明节点 D 的朋友间相互联系更紧密.

3) 重复呼叫率: 与节点 i 有重复呼叫的邻域数和节点 i 的总邻域数之比,称为重复呼叫率.垃圾用户往往不会重复呼叫某一个人,而是随机拨打电话,因此垃圾用户的重复呼叫率更低.

4) 拨打/接听率: 节点 i 拨打电话的次数与节点 i 被拨打的次数之比为拨打/接听率.垃圾用户拨打出去的电话数量要远大于接听到的电话数量,因为很少有人会给垃圾用户打电话,所以垃圾用户的拨打/接听率的值往往更大.

5) 平均通话时长: 节点 i 作为主叫的所有呼叫

的通话时长的算术平均数为平均通话时长.实际生活中如果接听到来自垃圾用户的电话,通常会挂掉电话或拒接,因此垃圾用户作为主叫的通话时长总是比较短.

3.2 聚类

第 1 步: 数据分析.为了使聚类结果不受非重要属性的干扰,需要对所有的属性按照重要性分配权重,再进行聚类.在对聚类的贡献方面,从大到小依次为属性 1(局部集聚系数),属性 2(三角形节点率),属性 3(重复呼叫率),属性 4(拨打/接听率),属性 5(平均通话时长),其权重分配为 0.35, 0.25, 0.2, 0.1 和 0.1.

由于属性 4 数值分布在 $[10, 51]$, 属性 5 的数值分布在 $[38.13, 156.79]$, 其余属性均小于或等于 1, 而 k-means 聚类使用样本点之间的欧式距离判断节点之间相似性, 数值较大的属性会影响距离判断的准确性, 因此需要进行归一化. 经实验, 所有属性归一化到区间 $[0, 1]$ 最佳.

第 2 步: 对待聚类数据集进行加入特征权重的 k-means 算法, 筛选出可疑垃圾用户组. 为了深入观察通话用户的行为, 不能简单地把聚类结果分为垃圾用户和非垃圾用户 2 类, 需要有更精细的分类, 经多次聚类设定聚类簇数为 10 较为合理. 从分得的 10 组数据中将属性 1, 属性 2, 属性 3, 属性 5 的数值相对较小而属性 4 数值相对较大的分组设为可疑垃圾用户组.

第 3 步: 对可疑垃圾用户组再进行加入特征权重的 k-means 算法, 筛选出垃圾用户组.

3.3 建立训练集

采用 SVM 的目的是利用已分类数据获得训练模型, 然后用训练模型预测新数据. 从 3.2 节中得到的 10 个分类中选取训练集. 为了使训练集更丰富, 随机取每个类的 $2/3$ 用户放入训练集. 经训练得到训练模型, 然后用训练模型预测测试集分类的精确度.

采用径向基函数作为 SVM 的核函数, 训练模型中参数 c 和 g 的选取, 使用交叉验证的方法. 参数 c 和 g 在一定的范围内取值, 选择能够达到最高验证分类准确率中参数 c 最小的那组作为最佳参数. 这样做是因为过高的 c 会导致过度拟合的情况发生. 在实际操作中, c 和 g 的取值一般为 $[2^{-10}, 2^{10}]$. 经过反复试验, 为了缩短算法执行时间, 又能保证选

到最优参数,设定算法在 $[2^{-4}, 2^5]$ 的范围内选择最佳的 c 和 g .

4 实验结果与分析

实验的计算机配置为:机型为 HP Pro 3348 MT, CPU 为 Intel Core i5—3470,主频为 3.20 GHz,内存为 4 GB,内存频率 1 600 MHz.

实验数据来源于 3 000 名用户的通话数据,共有 2.024×10^5 条通话记录,所有用户属性的平均值如下:局部集聚系数为 0.622 8,三角形节点率为 0.971 3,重复呼叫率为 0.541 2,拨打/接听率为 1.466 2,平均通话时长为 97.340 7 s. 处理数据的软件为 Matlab R2009a,工具包为 LIBSVM-mat-2.89-3.

4.1 聚类结果与分析

对所有用户进行加权 k-means 计算,得到 10 个分类,每一类中用户数分别为 75, 157, 330, 330, 242, 111, 515, 455, 245, 540. 每个类各个属性归一化后的平均值如图 2 所示.

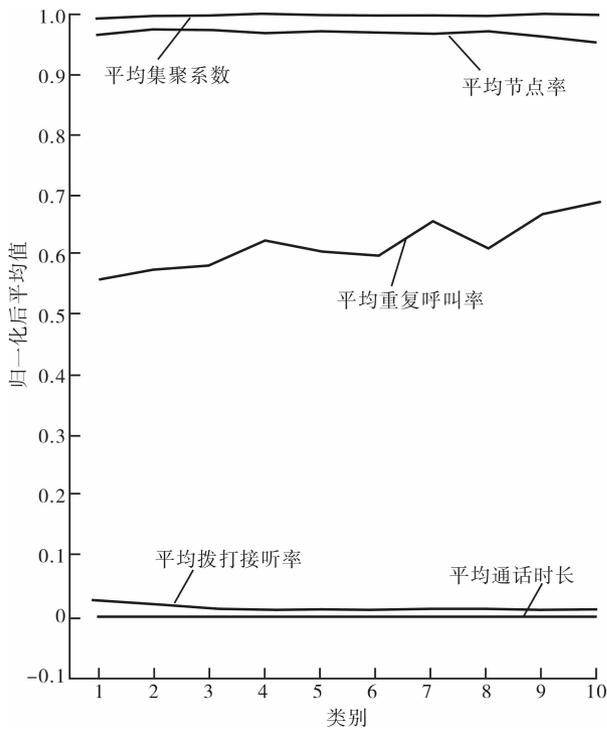


图 2 10 个用户组的属性特征

从图 2 可以看出,类别 1 的平均集聚系数、平均节点率、平均通话时长最短,平均拨打接听率最大,因此该类用户是垃圾用户的可能性最大,其次是类别 2,类别 3. 而类别 9 和类别 10 的平均集聚系数最大,平均拨打接听率最小,因此它们为正常用户的

可能性最大.

类别 1 中有 75 项数据,为进一步观察数据之间的关系,将类别 1 用加权聚类的方法再分为 a, b, c 三个小组,聚类结果显示每一小组中用户人数分别为 3, 57 和 15. 各小组平均属性值如表 1 所示,其中小组 a 平均集聚系数、平均三角形节点率最小,平均通话时长最短,平均拨打/接听率最大,是最可疑垃圾用户组,其次是小组 b 和 c. 最可疑小组 a 的平均重复呼叫率并不是最小,但是与小组 b 和 c 差别很小. 小组 a 和 b 共 60 人,占总数的 2%.

表 1 可疑垃圾用户组属性平均值

类别	平均集聚系数	平均三角形节点率	平均重复呼叫率	平均拨打/接听率	平均通话时长/s
a	0.535 6	0.954 9	0.455 9	2.429 7	51.500 7
b	0.568 6	0.970 4	0.449 7	2.053 3	63.601 2
c	0.583 6	0.978 0	0.432 1	1.492 9	66.627 4

4.2 SVM 结果与分析

按照目前常用的交叉验证的方法选择出最优 SVM 参数 $c = 0.25, g = 0.062 5$, 对应的训练模型的准确率为 97.551 2%.

按照训练集得到的模型预测测试集,以 k-means 方法标记的类标号为参照,分类准确率为 97.097 1%. 由于事先并不知道哪些用户是垃圾用户,被标记为垃圾用户的依据是 k-means 的聚类结果,因此分类准确率只是个相对值,但是分类结果在一定程度上可以作为判断垃圾用户的依据. 比如,可以依照此模型对 3 000 名用户以外的无标签通信用户进行可疑度判断,而不需要先经过加权 k-means 算法获得类标签.

5 结语

本文建立了一种基于加权 k-means 和 SVM 的识别 SPIT 方法,依据用户的历史通信活动建立通信行为网络模型,用加权的 k-means 算法对用户进行半监督聚类,然后从每个类中均匀选取部分用户数据作为训练集,采用支持向量机获得训练模型用以预测剩余用户数据. 该方法不同于只将用户分为垃圾用户和非垃圾用户 2 类的方法,不但能有效筛选出垃圾用户,用户分类更为细化,而且有预测功能,具备一定的机器学习能力. 另外,该方法使用范围广,通过改变用户属性权值,可得到特定类型的垃圾用户分类和训练集. 如果从数据集中提取出用户

(下转第 108 页)

基于动态滑动窗口的改进数据流聚类算法

许颖梅

(商丘师范学院 计算机与信息技术学院, 河南 商丘 476000)

摘要:提出一种采用滑动窗口处理数据的优化算法 DCluStream. 该方法基于 CluStream 算法双层框架思想,在聚类特征中引入数据流入和流出滑动窗口的实际时间,动态调整窗口大小以适应有限内存;对历史数据通过时间衰减机制来降低它对新数据对象的影响,使聚类效果更好. 实验结果表明,与 CluStream 相比,本算法处理数据的效率更高且相对节约内存.

关键词:滑动窗口;数据流聚类算法;时间衰减机制

中图分类号:TP311 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2014.01.021

Improved data stream clustering algorithm over sliding window

XU Ying-mei

(College of Computer and Information Technology, Shangqiu Normal University, Shangqiu 476000, China)

Abstract: An optimization algorithm DCluStream was proposed which processed data over sliding window. The method adopted online-offline clustering framework of CluStream. The real time of the data object coming and out of sliding window was introduced into the characteristics of the cluster, adjusting the window size reasonably in the limited memory resources environment. Using the time decay mechanism on historical data could reduce the impact of new data object, which could get better clustering results. The experimental results showed that compared with the algorithm CluStream, data processing efficiency of the algorithm was relatively higher with saving memory.

Key words: sliding window; data stream clustering algorithm; time decay mechanism

0 引言

数据流就是连续到达的一个序列,具有无限大且不可预知性.对数据流的查询结果往往不是一次性而是持续的,即随着底层数据的到达而不断返回最新的结果.数据流聚类算法作为数据流挖掘的工具,具有很好的研究和应用前景,也是目前应用研究的热点.聚类就是按一定特征将一个对象的集合分成若干个类,每个类内的对象是相似的,但与其他类的对象是不相似的^[1].

数据流聚类已经有很多算法. S. Guha 等^[2]提出了 Localsearch 算法,在有限的空间内对数据流进行聚类,使用一个不断迭代的过程进行 k-means 聚类. L. O'Callaghan 等^[3]在 Localsearch 的基础上又提出了 Stream 算法,但这种算法是基于静态数据流的,不能反映数据流的变化情况. C. C. Aggarwal 等^[4]提出了一个解决数据流聚类问题的框架 CluStream,将数据流的聚类分成在线微聚类和离线宏聚类 2 个阶段.周晓云等^[5]提出基于 Hoeffding 界的高维数据流的子空间聚类发现及维护算法 SHStream,在数据分

收稿日期:2013-09-17

基金项目:河南省基础与前沿技术研究计划项目(132300410395;122300410395)

作者简介:许颖梅(1979—),女,河南省商丘市人,商丘师范学院讲师,硕士,主要研究方向为网络安全.

段上进行子空间聚类,通过迭代逐步得到满足聚类精度要求的聚类结果.杨春宇等^[6]基于数据流的连续属性和标称属性提出一种适用于处理混合属性数据流的聚类算法 HCluStream,可为混合属性构建新的信息汇总方式及距离度量.吴枫等^[7]在数据流聚类形状问题上提出了一种滑动窗口内进化数据流任意形状聚类算法 SWASCStream.周傲英等^[8]提出了基于滑动窗口的数据流聚类算法 CluWin,通过拒伪和纳真解决了滑动窗口中的误差问题.在以后的研究中又出现了新的研究方向,比如基于网格和密度的不确定数据研究,还有支持泛在应用的数据流聚类^[9],在滑动窗口中实现对数据流的裁剪和增量更新,提高了数据挖掘的效率.

但是,上述算法也都有一定的局限性,如内存占用率高、效率低下等,鉴于此,本文拟提出一种基于动态滑动窗口的改进数据流聚类算法.

1 相关概念

1.1 问题定义

定义 1 数据流是由数据项 $\langle i_1, t_1^1, t_1^2 \rangle$, $\langle i_2, t_2^1, t_2^2 \rangle$, \dots 组成的无限集合,其中, i 表示数据流中的元组, t_i^1 表示此元组流入滑动窗口的时刻, t_i^2 表示此元组流出滑动窗口的时刻.

定义 2 对数据流中的数据取样本集 $D = \{x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n\}$,从中挖掘出具有相似程度的 k 个数据簇 $(\{C_1, C_2, \dots, C_k\})$,其中 $D = \bigcup_{i=1}^k C_i, C_i \cap C_j = \varnothing, i \neq j$.同一簇中的对象之间是相似的,不同簇中的对象是相异的.

定义 3 给定最小支持度阈值 δ 和误差因子 ε ,假设 $|W|$ 表示滑动窗口 W 的宽度,即 W 中包含的事务数, $f_w(A)$ 表示模式 A 在滑动窗口中的支持度计数.对于模式 A ,如果有 $f_w(A) \geq \delta |W|$,则称 A 为滑动窗口 W 中的微簇;如果有 $f_w(A) \geq \varepsilon |W|$,则称 A 为滑动窗口 W 中的临界微簇;如果有 $f_w(A) < \varepsilon |W|$,则称 A 为滑动窗口 W 中的过期微簇.

定义 4 数据流聚类特征是定义在线聚类阶段的数据集.对于数据项 $\langle i_1, t_1^1, t_1^2 \rangle$, $\langle i_2, t_2^1, t_2^2 \rangle$, \dots 组成的无限集合,该数据项上的微聚类特征表示为 $CF = \{W', n, F, Q, t_1, t_2\}$.其中, W' 为此时窗口的实际大小, n 为簇中数据的个数, $F^j = \sum_{k=1}^n X_k^j$,表示元组中的数据在第 j 维的一阶距, $Q^j = \sum_{k=1}^n (X_k^j)^2$,表示

元组中的数据在第 j 维的二阶距, t_1 表示数据流进滑动窗口的时刻, t_2 表示数据流出滑动窗口的时刻.

1.2 时间衰减机制

随着数据源源不断地流入,在数据流聚类过程中,也应该有些过期的数据被淘汰,这就要采用一定的衰减机制对过期元组进行衰减.本文采用时间衰减模型,在这种模型中,数据流中每个项集都有一个权重.权重随时间改变,新到来的项集对该项集的频度影响大于原来的项集.在时刻 t ,每个元组的衰减因子的大小满足 $2^{-\lambda t} < \varepsilon (\lambda > 0)$,其中 ε 表示时间界定阈值,衰减系数 λ 值越大,过去数据的重要性就越低.

数据流总的权重

$$W(t) = v \sum_{i=0}^{t_c} 2^{-\lambda i} = \frac{v}{1 - 2^{-\lambda}}$$

其中, t_c 表示当前时间, v 表示数据流的流速.

2 改进的数据流聚类算法

2.1 算法思想

本算法基于 CluStream 的 2 层聚类框架思想,在动态调整滑动窗口的基础上将挖掘过程分为在线和离线 2 个过程.在线过程不断接收数据流摘要信息,利用 k-means 算法从初始样本集中挖掘出一定数量的微簇更新到内存结构中,其产生的结果作为挖掘的中间结果维护起来,一定时间后将这些中间结果保存到外存中作为离线过程的初始数据.离线过程由用户调用,针对用户的查询,以在线聚类阶段形成的微聚类为基础进行离线聚类,利用衰减因子对微聚类进行动态维护,及时更新和衰减,得到相应时间段内的宏聚类.通过在线和离线 2 个过程的不同算法,实现动态数据的快速处理.

在线聚类过程可以分为微簇初始化、更新及删减 3 个步骤.假设数据流的流速是均匀的,初始化时滑动窗口大小设定为 W ,数据流入窗口的时间点为 T_1 ,流出窗口的时间点为 T_2 ,那么数据匀速流入时在滑动窗口内的驻留时间 $\Delta T = T_2 - T_1$.但现实中,数据流的流速是不断变化的,假设 t_1 为数据流入窗口的时刻, t_2 为数据流出窗口的时刻,数据项在窗口中的实际停留时间为 $\Delta t = t_2 - t_1$.

假设时间界定阈值为 ε , $\Delta t - \Delta T > \varepsilon$ 时,意味着数据传输较慢,此时滑动窗口较大,浪费了内存开销; $-\varepsilon \leq \Delta t - \Delta T \leq \varepsilon$,说明数据流速度接近匀速,此

时滑动窗口的大小是适中的; $\Delta t - \Delta T < -\varepsilon$, 此时数据流的传输速度很快, 而滑动窗口的大小相对较小, 需适当增大。

因此, 适当调整滑动窗口的大小, 可以降低算法的复杂度. 设 ΔW 为窗口调整变量的阈值, 实际窗口大小 W' . 在第 1 种情况下, $W' = W - \Delta W$; 第 2 种情况下, $W' = W$, 不需调整; 第 3 种情况下 $W' = W + \Delta W$. 经过以上调整, 数据流在滑动窗口内基本保持匀速, 这样既可以使得算法适应数据流的流速, 也使内存得到充分利用。

2.2 算法公式

在对数据点进行聚类的过程中用到以下几个距离公式。

元组之间的距离为

$$D(X_a, X_b) = \sqrt{\sum_{j=1}^d (X_a^j - X_b^j)^2}$$

式中, X_a^j, X_b^j 分别为元组 X_a 和 X_b 的第 j 维。

元组到聚类中心点的距离为

$$D(X_a, CF_b) = \sqrt{\sum_{j=1}^d \left(X_a^j - \frac{F_b^j}{n} \right)^2} \quad \text{①}$$

式中, F_b^j/n 为聚类中心 F_b/n 的第 j 维。

聚类中心之间的距离为

$$D(CF_a, CF_b) = \sqrt{\sum_{j=1}^d \left(\frac{F_a^j}{n} - \frac{F_b^j}{n} \right)^2}$$

2.3 在线层算法

该算法在第 1 个元组进入滑动窗口后, 形成 1 个微聚类特征, 随着数据的流入, 当判断新到达的元组可以加入已有微聚类时, 对该微聚类特征进行更新; 若新到达元组是一个新的微聚类时, 看此时微聚类是否已饱和, 若是, 则通过计算合并最近的 2 个微聚类, 否则产生新的微聚类, 同时对新建的微簇的概要信息进行更新. 而在数据流入时需检测是否要调整滑动窗口的大小, 计算后决定对数据在窗口内停留的时间做怎样的调整. 图 1 是在线层算法的执行流程。

整个过程包括微聚类初始化、计算元组之间的距离、聚类合并或生成新的微聚类、调整窗口大小、输出微聚类, 算法描述如下:

Input: 数据流 DS , 窗口大小 W , 窗口可调整的阈值 ΔW , 数据项在窗口内停留的时间界定阈值 ε , 微簇半径阈值 R , 预定义所容纳的微聚类个数 M .

Output: 微聚类数 n .

DClu-Online($DS, W, \Delta W, \varepsilon, R, M$)

Begin

$n = 0$; /* 对聚类数目初始化 */

对数据流 DS 中的每个到达的元组 X_i ;

通过上一节公式①计算数据元组 X_i 与每一聚类特征 CF 之间的距离 $D(X_i, CF)$, 从中找出相距最近的那个微聚类;

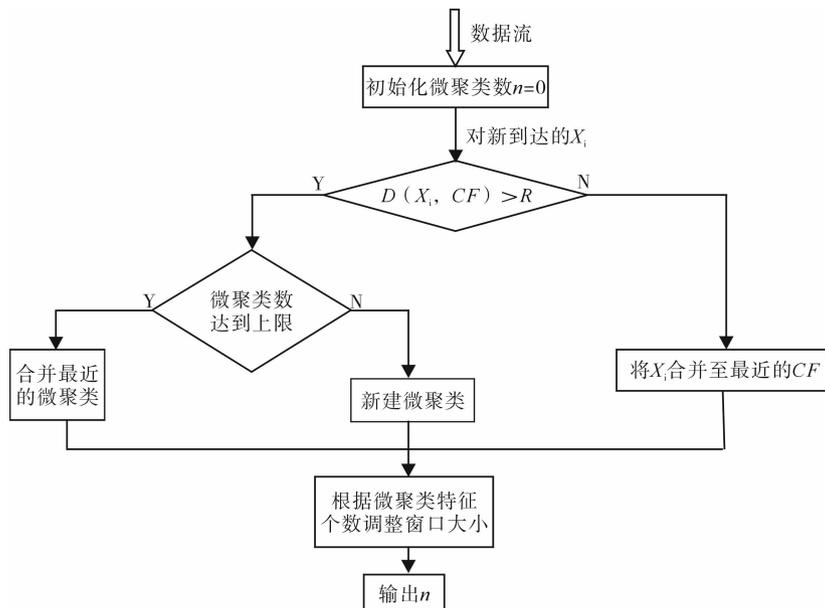


图 1 在线层算法的执行流程图

If($D(X_i, CF) > R$)

{ If($n = M$)

{ 合并相距最近的 2 个微聚类特征;

$n =$ 此时微聚类数目;}

新建微聚类,并对微聚类特征中的每一项进行更新;

$n =$ 此时微聚类数目;}

Else

元组 X_i 合并至与它相距最近的那个微聚类 CF 中;

If($\Delta t - \Delta T > \varepsilon$)

$W' = W - \Delta W$;

Else if($-\varepsilon \leq \Delta t - \Delta T \leq \varepsilon$)

$W' = W$;

Else

$W' = W + \Delta W$;

输出 n ;

End

2.4 离线层算法

离线层通常分析某时间段的聚类结果,针对用户的查询以在线聚类阶段形成的微聚类为基础进行离线聚类,利用衰减因子对微聚类进行动态维护,及时更新和衰减,得到相应时间段内的宏聚类.算法中 t_1, t_2 为 2 个较近的时间点,时间阈值为 ε .

算法实现如下:

Begin

判断 t_1, t_2 为 2 个合法的时间点;

将 t_1 时刻的概要信息作为该时刻的中心微簇;

for 在内存中存储的每一个微聚类特征 CF

$$W(t) = v \sum_{i=0}^{t_0} 2^{-\lambda i} = \frac{v}{1 - 2^{-\lambda}} < \varepsilon, \text{ 每一微聚类}$$

特征按权重进行衰减;

endfor

采用 k-means 算法对内存中的微聚类特征进行聚类,生成 k 个聚类;

End

3 实验分析

本实验是在配置为 Intel PentiumIV 3.0 GHz,内存 1 GB 的 PC 机上实现的,操作系统是 Windows XP. 所有程序采用 Visual C++ 开发环境实现,并与

基于界标窗口模型的 CluStream 算法进行性能比较.

实验中所使用的数据是将网络入侵检测数据集 KDDCUP99 与 IBM 合成数据发生器产生的数据集 T1516D1000K 融在一起. KDDCUP99 数据集共包含 283 490 条数据记录,每条数据记录有 41 维固定特征属性,对其中 22 个连续型、9 个离散型共 31 个与本实验相关属性进行分析. 数据集 T1516D1000K 共包含 305 732 条数据记录,每条记录包含 50 维属性,其中,数值属性 44 维,分类属性 6 维.

首先比较了在相同最小支持度阈值下 2 个算法对 1 000 K 事务的平均处理时间,取最小支持度阈值 $\delta = 0.5\%$,图 2 给出了 DCluStream 算法与 CluStream 算法随事务到达的平均处理时间对比. 实验结果表明, DCluStream 算法时间效率明显高于 CluStream 算法.

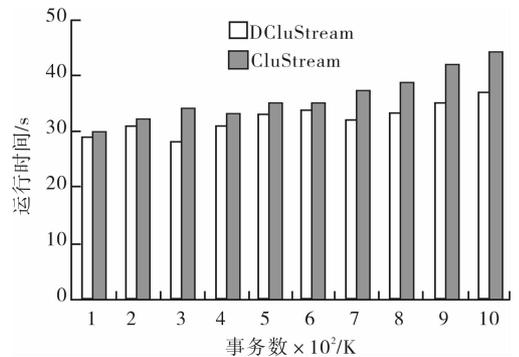


图 2 2 种算法相同事务数的平均处理时间比较

接下来对内存使用情况进行比较. 依然选取 2 个数据集产生的 1 000 K 个事务,图 3 是处理 KDDCUP99 和 T1516D1000K 数据集的试验比对结果. 图 3 显示,随着数据流量的增多, DCluStream 的内存节省率高于 CluStream,说明有效的衰减机制能够明显地节约内存开销.

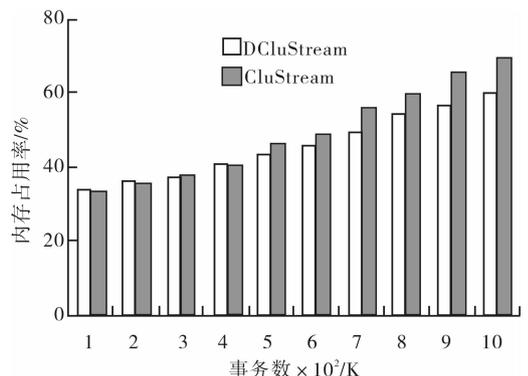


图 3 2 种算法内存使用情况比较

4 结论

本文提出了一种基于动态滑动窗口的数据流聚类算法,它是在 CluStream 算法双层框架(在线和离线)基础上,在线阶段在聚类特征中引入数据流入和流出滑动窗口的实际时间,并可以动态调整窗口大小,解决了有限内存存储无限数据的可能.离线阶段借助在线层保存的数据流概要信息,根据用户需要,对概要数据通过 k-means 算法进行宏聚类,并采用时间衰减机制对历史数据进行衰减,使聚类结果更合理.实验结果表明,改进的动态滑动窗口的数据流处理算法在准确度和运行效率上都有所提高,且更节约内存开销.

参考文献:

- [1] 金澈清,钱卫宁,周傲英.流数据分析与管理综述[J].软件学报,2004,15(8):1172.
- [2] Guha S,Mishra N,Motwani R,et al. Clustering data streams [C]//Proceedings of 41st Annual Symposium on Foundations of Computer Science, Los Alamitos, CA: IEEE Computer Society Press,2000:359.
- [3] O' Callaghan L, Mishra N, Meyerson A, et al. Streaming data algorithms for high-quality clustering [C]// Proceeding of 18th International Conference on Data Engineering. Los Alamitos, CA: IEEE Computer Society Press, 2002:685.
- [4] Aggarwal C C, Han J, Wang J, et al. A framework for clustering evolving data streams [C]//Proceeding of 29th International Conference on Very Large Data Bases, Berlin: Morgan Kaufmann,2003:81.
- [5] 周晓云,孙志挥,张柏礼,等.高维数据流子空间聚类发现及维护算法[J].计算机研究与发展,2006,43(5):834.
- [6] 杨春宇,周杰.一种混合属性数据流聚类算法[J].计算机学报,2007,30(8):1364.
- [7] 吴枫,仲妍,金鑫,等.滑动窗口内进化数据流任意形状聚类算法[J].小型微型计算机系统,2009,30(5):887.
- [8] 常建龙,曹锋,周傲英.基于滑动窗口的进化数据流聚类[J].软件学报,2007,18(4):905.
- [9] 宋宝燕,张衡,于洋,等.基于滑动窗口的支持泛在应用的流聚类挖掘算法[J].小型微型计算机系统,2008,29(12):2262.

可追溯辅料最小包装单元的批次管理系统

陆海龙, 许小双, 王宏铝, 章志华, 汪欢文

(浙江中烟工业有限责任公司 信息中心, 浙江 杭州 310009)

摘要:根据烟草行业特征和要求,设计了行业内首个可追溯全供应链绝大部分辅料最小包装单元的批次管理业务模型.通过采用面向服务的设计方法,将批次管理功能抽象成各种批次服务,并选择所需要的批次管理技术组件来进行设计,分别开发和部署了批次管理信息平台、批次条码管理子系统和手持设备应用程序及对应条码打印机和手持终端.应用效果表明:该模型可实现辅料最小颗粒度的全生命周期数字化管理,并支持精确的质量跟踪与追溯和生产机台投料防差错,对提高企业卷烟产品质量具有重要意义.

关键词:批次管理;条码技术;质量跟踪与追溯;SOA架构;最小包装单元

中图分类号:TS43;TP311 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2014.01.022

Batch management system tracing the cigarette accessories' smallest packaging unit

LU Hai-long, XU Xiao-shuang, WANG Hong-lv, ZHANG Zhi-hua, WANG Huan-wen
(Information Center, China Tobacco Zhejiang Industrial Co., Ltd., Hangzhou 310009, China)

Abstract:In view of the characteristics and requirements of the tobacco industry, the first batch management business model of the tobacco industry that could trace most of the cigarette accessories' smallest packaging unit of the whole supply chain was designed. By using the service-oriented design methods, it abstracted the batch management function into various batch services and selected the batch management technology components needed to design. It finally developed a batch management information platform, batch bar code management subsystem and handheld applications, and deployed the corresponding bar code printers and handheld devices. Application showed that the model achieved the full life cycle digital management of accessories' smallest particle size and supported precise quality tracing and production machine feeding error protection, all of which were of great significance in improving cigarette product quality.

Key words:batch management; barcode technology; quality tracking and tracing; SOA architecture; smallest packaging unit

0 引言

批次管理是指产品从原辅材料投入到交付出厂的整个生产制造过程中,严格实行按批次进行的科学管理,它贯穿于产品生产制造的全过程^[1].辅

料是卷烟产品的重要组成部分,辅料的质量与卷烟质量密切相关.在卷烟生产过程中存在一些问题,如卷烟产品出现质量问题时如何对辅料快速跟踪与追溯、生产投料时如何防差错、物流过程中管理较为粗放等.国内烟草企业对辅料的信息化建设进

行了不懈的探索和实践,如厦门烟草工业有限责任公司进行了对辅料大件的批次质量追溯系统建设^[2-3]. 本文拟针对辅料最小包装单元的数字化管理问题,设计一种烟草行业可追溯全供应链绝大部分物料最小颗粒度的批次管理业务模型,以期为高效物流管理提供有益参考.

1 系统整体设计

1.1 目标和范围

辅料批次管理是指从辅料供应商生产下线到卷烟厂机台投料过程中各个业务环节形成的基于最小包装单元批次产生和消耗的传递,过程中保证批次物流、批次信息流一致. 它主要利用批次划分和对应信息手段记录并区别辅料的最小包装单元,作为全程供应链运作的跟踪与质量追溯手段,其划分的基本方法定位于该物料单元的一次收货或一次发货,对应到批次产生或消耗^[4]. 辅料批次管理难点在于物流各环节实物标识、实物现场管理和批次跟踪追溯范围控制. 在批次管理实施过程中,纳入管理的物料包括卷烟纸、丝束、商标、条盒、铝箔纸、白卡纸、成型纸、水松纸、条盒透明纸、小盒透明纸、滤棒、香精香料共 12 种卷烟生产物料,对于存在大小件包装关系的物料管理到最小包装单位包或盘(简称小件).

1.2 系统业务流程

辅料批次管理,以小件为管理颗粒度,各小件根据批次编码规则赋予唯一的一维批次条码. 如果

小件对应到物流运输单元(简称大件),则需建立小件与大件的一维条码关联关系. 同一种烟用材料按配盘单元和物流单元分别编制质量跟踪与追溯条码(烟用丝束除外,其物流单元也是配盘单元),采用 30 位字符的定长格式,条码基本内容包括:物料代码和供方简码,以及日期、数量、重量、板号、机台号等可供质量跟踪追溯和分析统计的代码^[5].

物资部采购员向供应商下达采购订单后,供应商根据采购订单制定供货计划,并进行生产备货. 在生产下线时,需要记录生产批次质量信息,进行大件和小件的批次标识打印和粘贴,并采用手持终端进行扫码,建立大小件关联,在发货时根据供货计划创建预约交货单,进行交货拣配和大件扫码,并将对应大小件条码信息上载,完成发货. 通过对供应商的工作过程的分析,将业务流程分为供货计划、生产备货和交货预约 3 个阶段,批次管理供应商协同业务流程见图 1.

供应商送货到达后,物资部仓库用手持终端扫码和收货. 在物资仓储环节中,包括生产领料发货、两地移库、拆零打包、货位调整、非生产领用、生产退料等都需要进行批次扫码操作记录物流周转过程. 在生产环节中,物资部根据工厂预约单进行备料,发大件辅料时,大小件条码的关联关系由供应商提供,出货时直接扫大件条码出库. 工厂收货时,直接扫大件条码入库;必须小件配料的材料,物资部将各小件集中到 1 个托盘,在系统中创建托盘临

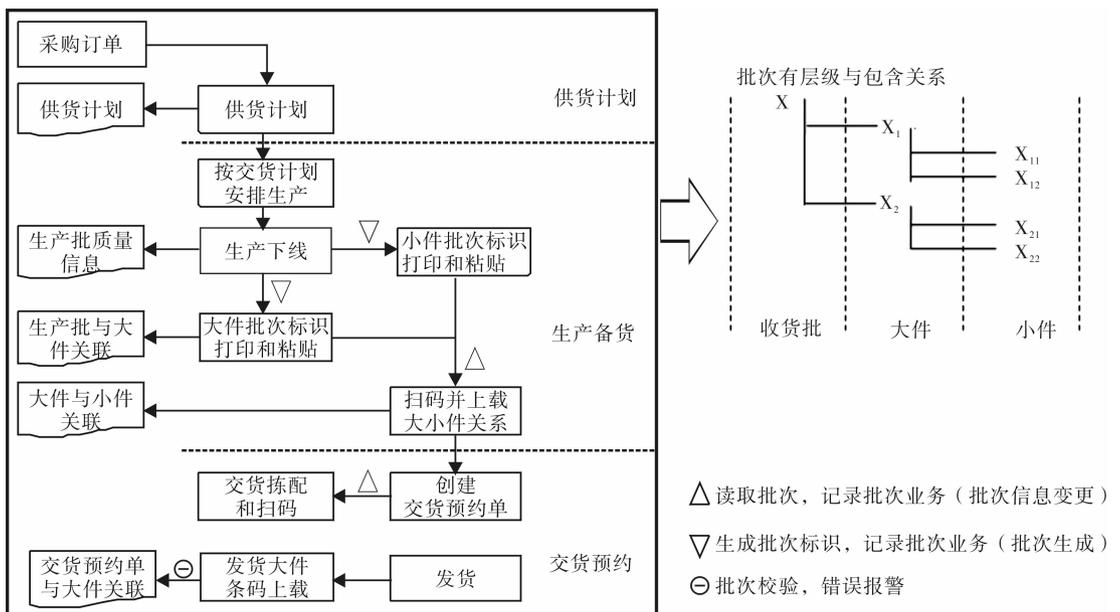


图 1 批次管理供应商协同业务流程图

时条码并建立托盘条码与小件条码的关联,收发货时直接扫托盘临时条码.配盘时部分材料大件直接上托盘进高架库,入高架库前直接扫大件条码和托盘条码,并建立关联关系;部分材料大件拆成小件配到不同的托盘中,这时扫描拆包小件原托盘条码和配盘的托盘条码,并建立关联关系.在机台生产投料时,使用手持终端扫小件条码记录批次消耗过程.对应物资仓储和生产环节的批次管理业务流程见图 2,其中实线箭头表示必选的物质流转,虚线箭头表示可选的物质流转.

1.3 系统逻辑架构

根据批次管理业务流程图,形成系统逻辑架构见图 3.

批次管理信息平台的主体遵循 J2EE 典型的 3 层架构,即数据层、应用服务层及展现层.在此基础上,为整合批次业务外延应用(主要用于物资仓储批次管理环节)的 RF 手持终端,批次信息采集应用划出设备接入层集中管理 RF 手持终端及未来可能出现的更多的数据采集设备或传感器设备等.

设备接入层以 IBM WSE (WebSphere sensor event) 套件为主体,提供设备信息侦听网关,统一接收来自企业内部网络的数据采集设备提供的批次信息.消息请求通过设备信息侦听网关,根据其不同的目的指派不同的目标处理程序.如果该信息请求异步服务,则进入应用服务层的 WebSphere MQ 消息队列,通过 WAS (WebSphere application server)

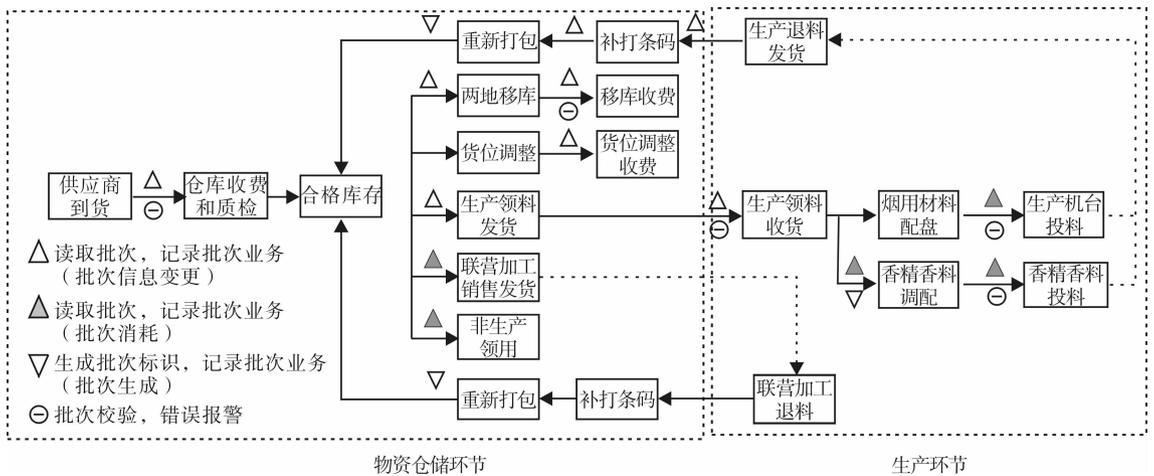


图 2 批次管理物资仓储和生产环节业务流程图

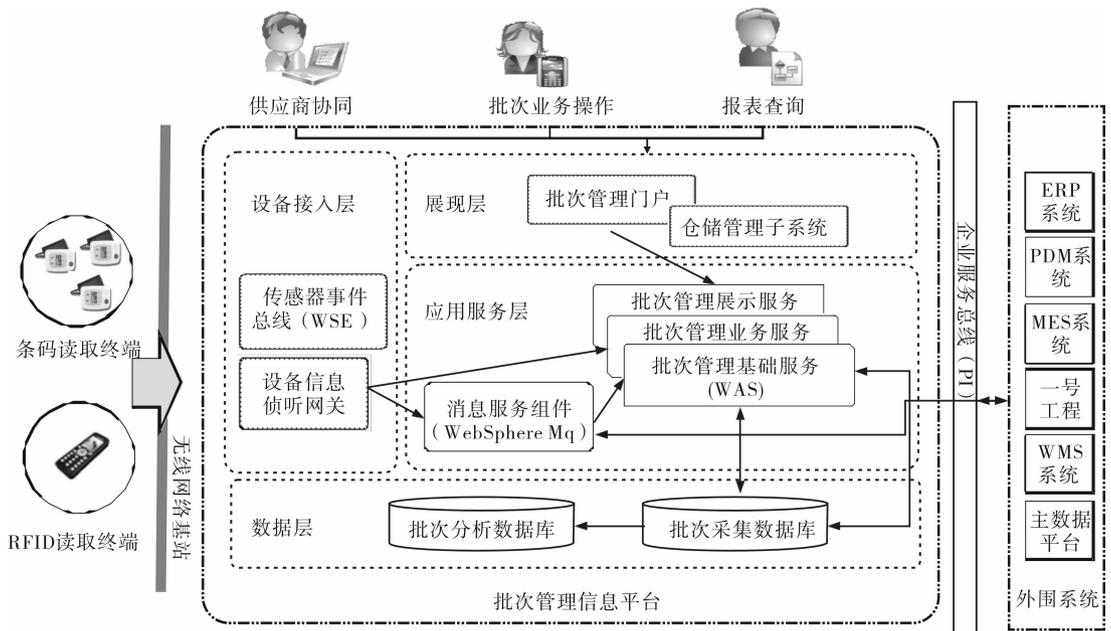


图 3 系统逻辑结构示意图

提供的 MDB(消息驱动 bean) 处理与数据库交互; 如果请求的是同步服务, 则调用应用服务层的批次管理业务服务组件的相关服务, 实时地返回业务信息.

应用服务层以 WAS 为主体, 其中将批次服务组件划分为批次管理基础服务、批次管理业务服务、批次管理展示服务. 其中, 批次管理基础服务提供平台基础设施层面的组件封装, 如数据库访问组件、用户权限组件、接口管理组件等技术组件的封装. 批次管理业务服务提供主要的业务功能服务, 组织所有的业务逻辑, 遵循面向服务架构(SOA)的原则, 抽象和集中控制业务功能. 批次管理展示服务组件提供用户交互界面, 包括交互式业务操作表单、分析报表等, 未来在这个层面上将引入如 BI/BO 产品等数据挖掘工具以展示更丰富的分析信息.

展现层提供统一的批次管理门户接受供应商协同(外部)、批次业务操作、报表查询的请求, 其中将物资仓储批次管理子系统分离出来专门为物资环节的业务操作提供支持.

1.4 系统物理架构

系统的终端访问分 3 种类型: 对批次管理信息平台应用的 BS 方式访问; 扫码码应用中的 CS 结构条码管理子系统访问(包括条码打印和供应商协同功能); 在仓储批次管理环节 RF 手持终端对批次管理信息平台的访问. 结合系统所使用到的软件和面向的最终用户, 系统的物理架构展现见图 4.

外部 Internet 用户(如供应商), 需要通过 DMZ(隔离区)中的前置机将请求分发给特定的应用或端口, 以满足安全性方面的要求; 内部用户通过有线或者无线的 Intranet 环境直接访问应用程序服务

器. 前端访问的通信协议分为 BS 结构 http(s) 通信和 CS 结构的 socket 通信.

在应用层, 将 WAS, WSE 和 WebSphere MQ 安装在应用程序服务器上; 在数据层, 将 DB2 安装在数据库服务器上. 作为企业级的业务依赖程度紧密的生产环节, 需要搭建合理的双机集群(HA)架构以确保系统的高可用性. 将 1 台应用程序服务器和 1 台数据库服务器做双机互备; 2 台高性能的服务器各自安装所有的中间件和数据库管理软件, 1 台以应用程序服务为主, 1 台以数据库服务为主, 当其中 1 台发生故障, 另 1 台将担负起应用程序服务器和数据库服务器双重的功能. 使用高速共享存储介质(如存储柜)集中存储数据, 这样双机互备的应用程序服务和数据库管理服务将更专注于提供稳定的服务本身, 维护工作分离可控.

2 系统实现

2.1 硬件实现

业界在多年经验的基础上, 主机处理能力按公式 $tpmC = TASK \times 80\% \times S \times F / (T \times C)$ 估算, 其中, $TASK$ 为系统处理的任务量, T 为峰值交易时间, S 为业务操作相对于标准 TPC-C 测试基准环境交易的复杂程度比例, C 为主机 CPU 处理余量, F 为系统未来半年的业务量发展冗余预留. 根据企业批次管理业务实际情况, 设定公式中对应参数值后, 计算得出系统总运算量为 2.64×10^6 tmpC. IBM Power770 24 个 CPU 3.72 GHz 主频的最大 TPCC 为 2.83×10^6 tmpC, 正好满足系统要求. 结合系统逻辑

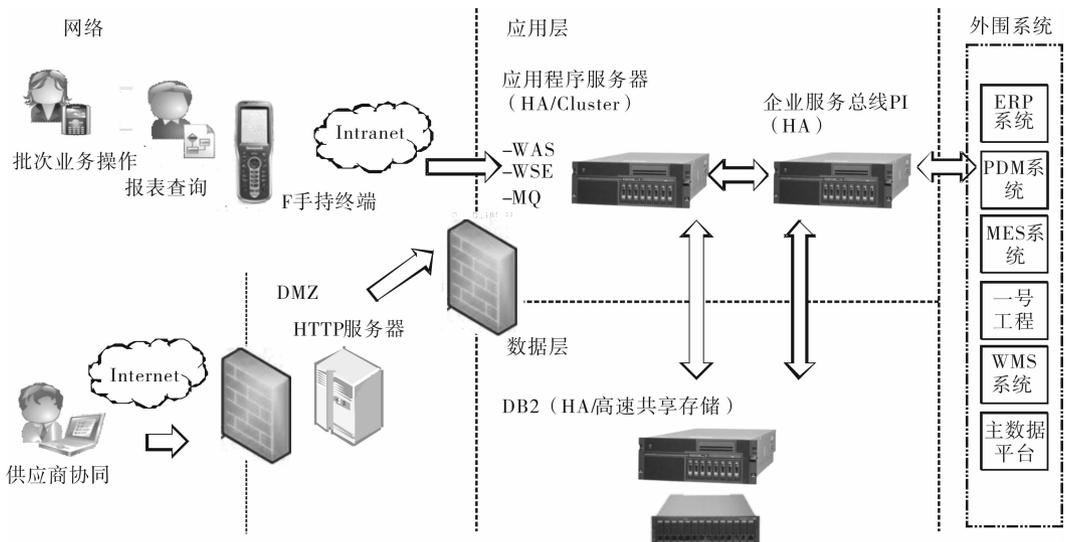


图 4 系统物理架构示意图

架构和物理架构设计,以及对系统的性能需求整体了解,对系统硬件配置见图5。

图5中,对应IBM P770服务器配置是CPU \geq 24个,内存192 G,内置硬盘6 \times 300 G,安装AIX6.1,Power HA 6.1。为了确保中心数据库服务器的高连续可用性,主机系统采用先进的集群热备份技术,即采用2台P770型UNIX服务器通过IBM业界领先的集群软件(Power HA)分别组成双机高可用系统,处理应用程序系统和数据库系统的不同数据;共享高可靠的外部磁盘阵列SAN,确保系统高效运转。

2.2 软件实现

系统的主体平台实现遵循J2EE技术路线,结合应用程序服务中间件WAS v7的新特性,如远程灵活管理、动态缓存、多安全域支持(应用/节点/单元等)、消息集成等,广泛支持EJB3.0/WebService/Web2.0等最新技术,为复杂的企业自定义开发应用提供强有力的技术保证^[6-7],充分满足企业级应用在安全性、操作系统多样性方面的要求,也从系统功能的高可拓展性、开发维护资源的易得性以及总拥有成本可控等方面为用户做出了充分的考虑。

批次管理信息平台采用BS结构,支持企业应用环境中主流的浏览器如IE,Firefox等,经过后期测试、验证与增强,可以支持更多操作系统(如IOS系统和安卓系统)上更多的浏览器以响应企业移动办公方面的尝试与创新。批次条码管理子系统采用.NET框架CS结构使用C#语言开发,并部署在需要打印条码的供应商批次协同环节和仓库补码环

节。物资仓储批次管理子系统包括材料和香精香料批次相关的物资仓储管理环节,其具体的业务应用则需要手持扫码设备支持,因此在这一部分将集中部署以手持设备扫码为核心的业务应用。手持设备应用程序是基于Windows Embedded Handheld 6.5系统,在.NET Framework下使用C#开发的。

3 验证与结论

目前,批次管理系统已在浙江中烟本部和2个卷烟厂各生产环节全面投入使用,一期纳入批次管理的国内外辅料供应商共有54家,每个供应商各部署2台斑马105SL条码打印机,2台RF手持终端,另外在辅料仓库和2个卷烟厂共配备100多台RF手持终端。通过与ERP,MES,PDM和一号工程系统集成,搭建了一个批次物流信息集成平台。具体应用效果如下。

1)实现了辅料最小颗粒度的全生命周期数字化管理。从辅料生产下线开始,供应商在小件和大件物料单元中分别粘贴批次条形码并扫码,提供了物料批次被唯一有效标识与有效识别的基础。在后续物流各个环节直至生产机台投料,均通过扫码来记录物料的全程移动轨迹,使得批次物流、批次信息流始终保持一致并及时与其他系统共享。从辅料小件生成至消耗,对应的每个业务操作,均实时在系统反映,使业务流程操作更规范。

2)支持精确的质量跟踪与追溯。通过辅料最小颗粒度的全生命周期数字化管理,支持快速精确的质量跟踪与追溯。在出现质量问题时,支持快速定

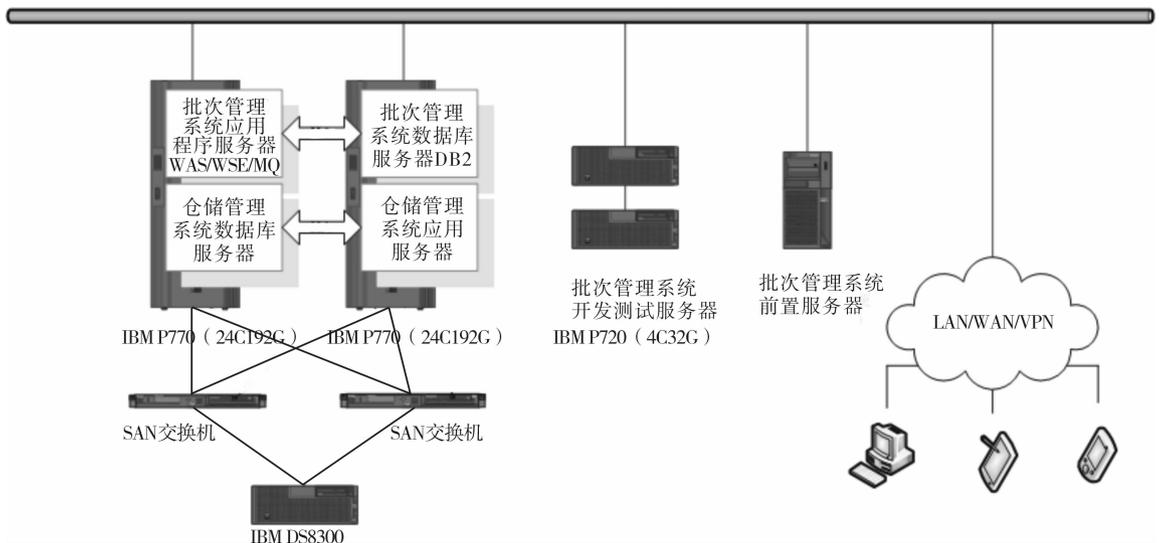


图5 系统硬件配置示意图

位、快速处理,并控制影响范围.近3 a来,企业共发生辅料质量问题10次,每次追查隔离有相同质量问题的辅料库存需耗时2 h,追查范围涉及到多个业务部门.系统上线后,在系统中10 min之内查找到相关的问题小件及分布情况,并为成品追溯提供有效数据支持.

3)避免生产机台投料差错.通过物料批次有效识别物料小件信息,在物流各环节均进行扫码校验.在物料移动时,对处于质检状态、有质量问题或者过期的物料,用户扫码时手持终端自动提示,从而有效避免了发错料、用错料的情况.近3 a来,企业共发生辅料用料错误共14次,每次造成2件成品报废.系统上线1 a以来,纳入批次管理的物料均无用料错误的情况发生,从而避免了用料错误带来的经济损失.

(上接第97页)

其他属性,比如有效通信率、节点的邻域数量和双向通信率等,则可以用在大客户发现方面,也可以用于关联客户发现和业务推荐等.但是由于事先并不知道垃圾用户有哪些,算法可能会漏报垃圾用户,以后在实际使用中需要对算法再进行有针对性的改进.

参考文献:

- [1] 何光宇,闻英友,赵宏.基于反馈评判的SPIT检测与防范方法[J].东北大学学报:自然科学版,2009,30(4):526.
- [2] 何光宇,闻英友,赵宏.固定移动融合网络中基于资源挑战的垃圾语音防范方法[J].计算机学报,2012,35(1):38.
- [3] 王菲,莫益军,黄本雄.基于信誉的P2P-VoIP垃圾语音过滤模型[J].华中科技大学学报:自然科学版,2008,36(8):62.
- [4] 张卫兵,魏更宇,黄玮,等.一种基于布鲁姆过滤器的网络垃圾语音检测方法[J].信息工程大学学报,

参考文献:

- [1] 李民,秦现生,李盘靖,等.流程产品质量可追溯性[J].西北工业大学学报,2002,20(3):506.
- [2] 严祥辉.浅谈基于条码技术的卷烟辅料批次质量追溯系统建设[J].海峡科学,2012(11):26.
- [3] 陈国清.卷烟质量跟踪与追溯条码系统的开发应用[J].福建质量信息,2008(10):8.
- [4] 王青亮.基于批次管理的产品追踪溯源的研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2006.
- [5] 韩云辉,韩磊,范黎,等.烟用材料编码及应用[J].郑州轻工业学院学报:自然科学版,2012,27(4):87.
- [6] 李歆.基于J2EE设计模式的Web应用模型研究与实现[D].武汉:武汉大学,2005.
- [7] 杨少波.J2EE Web核心技术:Web组件与框架开发技术[M].北京:清华大学出版社,2011.

2010,11(5):557.

- [5] Tan P N, Steinbach M, Kumar V. 数据挖掘导论[M]. 范明,范宏建,译.北京:人民邮电出版社,2011.
- [6] 夏惠芬,董卫民.基于关联规则的Web挖掘技术研究[J].现代电子技术,2011(16):101.
- [7] 张雪凤,张桂珍,刘鹏.基于聚类准则函数的改进k-means算法[J].计算机工程与应用,2011,47(11):123.
- [8] 李健森,白万民.一种改进的距离度量的聚类算法[J].电子设计工程,2012,20(22):86.
- [9] 王立梅,李金凤,岳琪.基于k均值聚类的直推式支持向量机学习算法[J].计算机工程与应用,2013,49(14):144.
- [10] 徐红,彭力,陈容.基于优化支持向量机的人脸表情分类[J].计算机应用研究,2013,30(8):2541.
- [11] 奉国和.SVM分类核函数及参数选择比较[J].计算机工程与应用,2011,47(3):123.
- [12] Watts D J, Strogatz S H. Collective dynamics of 'small-world' networks[J]. Nature,1998,393(6684):440.