

蛋白质分离和鉴定的新技术新方法研究进展

杨开广^{1,2,3}, 张丽华^{1,2,3}, 张玉奎^{1,2,3}

- (1. 中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116023;
2. 中国科学院分离分析化学重点实验室, 辽宁 大连 116023;
3. 国家色谱研究分析中心, 辽宁 大连 116023)

摘要:综述了国家重大科学研究计划“蛋白质分离和鉴定新技术新方法”课题的研究进展:高丰度蛋白质去除方面,采用强阳离子交换色谱(SCX)和反相色谱(RPLC),构建二维液相色谱分离系统;利用分子印迹技术制备高丰度蛋白质印迹聚合物.低丰度蛋白分离富集方面,采用新型功能材料磷酸化蛋白质/多肽、糖基化蛋白质/多肽、蛋白质/多肽实现对低丰度蛋白质的选择性富集.多维、多模式、阵列式的蛋白质高效分离方面,利用循环分离体积排阻色谱(csrSEC)和RPLC的联用构建多维分离系统;构建弱阴弱阳离子混合色谱-固定化酶反应器-RPLC-电喷雾质谱系统.高灵敏鉴定新技术新方法方面,发展液质联用接口技术,以中空纤维膜为根本,设计以此为核心的集成化样品预处理装置;新发展多肽衍生试剂,能够将肽段在质谱的检测灵敏度提高1—2个数量级;在靶体材料方面,采用复合核壳纳米功能靶体材料;在质谱数据处理方法方面,基于遗传算法发展筛选标准优化策略.这些新技术和新方法为蛋白质组研究提供了有效的方法.选择性吸附材料的研制为蛋白质组学研究中高丰度蛋白质去除和低丰度蛋白质富集提供了新的途径,进而避免了复杂体系对目标蛋白质鉴定的干扰.以多维、多模式、阵列式的蛋白质高效分离技术为核心构建的平台,实现了蛋白质组的高效、高通量、高可靠性分离;以液相色谱/质谱联用为核心的高灵敏鉴定的新技术新方法的发展,提高了低丰度蛋白质的质谱鉴定灵敏度和准确度.

关键词:蛋白质组;高丰度蛋白去除;低丰度蛋白富集;色谱分离;质谱鉴定

中图分类号:Q503;O658 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2012.05.001

Recent advances of technique and method on the protein separation and identification in the proteomic studies

YANG Kai-guang^{1,2,3}, ZHANG Li-hua^{1,2,3}, ZHANG Yu-kui^{1,2,3}

- (1. Dalian Inst. of Chem. Physics, Chinese Academy of Sci., Dalian 116023, China;
2. Key Lab. of Separation Sci. for Analytical Chemistry, Dalian 116023, China;
3. National Chromatographic R&A Center, Dalian 116023, China)

Abstract: The new techniques and methods of protein separation and identification in the program "Novel

收稿日期:2012-07-30

基金项目:国家重大科学研究计划项目(2007CB914100)

作者简介:杨开广(1981—),男,山东省淄博市人,中国科学院大连化学物理研究所副研究员,主要研究方向为分子印迹材料、蛋白质富集与分离新材料.

通信作者:张玉奎(1942—),男,河北省保定市人,中国科学院院士,中国科学院大连化学物理研究所研究员,博士生导师,现任973交叉领域专家、蛋白质研究重大科学研究计划专家组成员、中国分析测试协会副理事长、中国化学会色谱专业委员会主任,主要研究方向为蛋白质的分离与检测.

Techniques and Methods for Protein Separation and Identification", supported by "National Basic Research Program of China", were reviewed. For high-abundance proteins depletion, strong cation exchange (SCX) chromatography was coupled with reversed phase liquid chromatography (RPLC) to develop two dimensional liquid chromatography, and high abundance proteins were applied as the templates to developed molecularly imprinted materials. For low abundance protein enrichment selectively, novel functional materials were developed for selectively capturing significant post-translated proteins, such as phosphopeptides/proteins and glycopeptides/proteins. For multidimensional, multi-mode and array protein separation, column switch recycling size exclusion chromatography (csrSEC) was coupled with RPLC to develop multidimensional liquid chromatography, and weak anion and cation exchange chromatography mixed-bed microcolumn were integrated with the immobilized trypsin reactor and RPLC-ESI/MS/MS to develop at high-throughput proteome platform. During the study of high-sensitive identification techniques, an online integrated platform for sample pretreatment, which was based on the hollow fiber membrane interface for solvent exchange, was established. New reagents were developed for the peptide derivatization, which decreased the limit of detection of peptide on the mass spectrum by 10 - 100 times. Core-shell nanoparticles were employed on the plate materials directly for the matrix-assisted laser desorption/ionization mass (MALDI). A predictive genetic algorithm was implemented for the optimization of filtering criteria to maximize the number of identified peptides for mass spectrum database searching. The new technology and new method for proteomic study provides an effective method. The development of selective adsorption materials provides a new way for high abundance protein depletion and low abundance proteins enrichment of proteomics research, and avoids the interference of the target protein identification in complex system. The platform of multidimensional and mode, array type of protein efficient separation technology as the core is constructed and realized the protein group of high efficiency, high flux, high reliability separation. With the new technology and new method development of high performance liquid chromatography/mass spectrometry as the core of high sensitive identification, the sensitivity and accuracy of low abundance protein mass spectrum identification are improved.

Key words: proteome; high abundance protein depletion; low abundance protein enrichment; chromatography based separation; mass spectrum based identification

0 引言

生命活动的功能执行体是蛋白质,对蛋白质进行深入系统的研究不仅有助于全景式地揭示生命活动的本质,而且有些关键蛋白质也是研究疾病机理和诊治药物等的直接靶体库^[1-2].对蛋白质复杂多样的结构功能、相互作用和动态变化的深入研究,以期在分子、细胞和生物体等多个层次上全面揭示生命现象的本质,是后基因组时代的主要科研任务^[3].同时,蛋白质组学研究成果将催生一系列新的生物技术,带动医药、农业和绿色产业的发展,引领未来生物经济.

生命科学的快速发展得益于技术革新和方法进步.众所周知,人类基因组测序计划的提前完成主要依赖于创新技术支撑平台——96通道毛细管电泳测序技术^[3].在蛋白质组学的研究中,人体内

的蛋白质和蛋白质复合物的数量达数百万种,其表达量具有很宽的动态范围,理化性能也存在很大的差异;高丰度蛋白质因表达量大而易于被分离鉴定,但中低丰度蛋白质由于数量庞大、组成复杂而不易被研究;并且高丰度蛋白质也会掩盖、屏蔽、结合大量的低丰度蛋白质,给具有潜在生物学意义的中低丰度蛋白质的分离鉴定造成极大的困难^[4].本文就国家重大科学研究计划“蛋白质分离和鉴定的新技术新方法”课题的核心——高丰度蛋白质去除和低丰度蛋白质分离富集新技术及多维、多模式、阵列式的蛋白质高效分离和高灵敏度鉴定技术等进行综述.

1 痕量蛋白分析中高丰度蛋白质去除新技术

组织、细胞、体液等复杂生物体系中存在大量

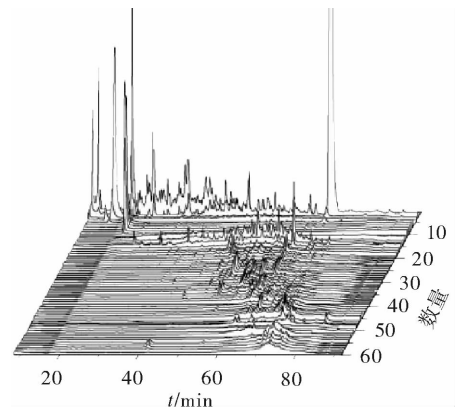
的高丰度蛋白质,它们的存在掩盖了数目众多、且具有重要生物功能的中低丰度蛋白质,使得这些蛋白质的分离鉴定极为困难^[5]. 因此发展通用型高丰度蛋白质的去除技术,对生物样品中大量高丰度蛋白质定点、选择性地去除,是蛋白质分离鉴定急需解决的重要技术难题之一. 在生物学中,传统的高丰度蛋白质去除方法为抗体法,但是该方法存在抗体来源有限、使用和保存条件苛刻、无法重复使用、成本较高等明显缺点^[6]. 最近从色谱联用和人工抗体的角度发展了许多痕量蛋白分析中高丰度蛋白质去除新技术.

在色谱联用方面,以强阳离子交换色谱(SCX)作为第一维分离,反相色谱(RPLC)作为第二维分离,构建二维液相色谱分离系统,通过在第二维分离中选择阵列色谱模式以提高分析效率^[7-8]. 通过对液相色谱柱的种类、上样量、梯度条件以及蛋白质的分辨率和回收率等参数的系统筛选,大幅提升了系统对蛋白质,特别是对中低丰度疏水性蛋白质的分辨率,改善了高丰度蛋白质的拖尾现象,对大量高丰度蛋白质的去除能力得到显著提高. 以正常人肝脏蛋白质组为对象(如图1所示),对人肝脏蛋白质组进行高效的分离,可以一次性去除58种高丰度蛋白质,鉴定到的中低丰度蛋白质数目为未经去除样品的3倍^[8]. 该方法是目前技术方法中一次去除高丰度蛋白质、未知高丰度蛋白质数量最多、成本最低且通用性最强的方法. 同时该方法可针对不同样品的高丰度蛋白质进行精确的色谱定位,并可根据下游实验需要,有针对性地去掉目标蛋白质^[7],因此该方法具有很强的灵活性和实际应用潜力.

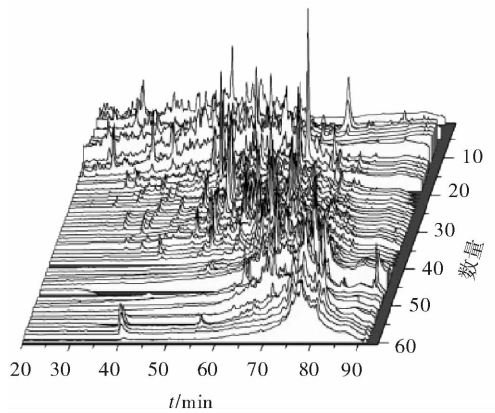
在人工抗体方面,利用分子印迹技术制备高丰度蛋白质印迹聚合物(包括磁性材料、介孔材料、整体材料和温敏材料),并用于高丰度蛋白质去除,可将中低丰度蛋白质的鉴定数量提高20%^[9-11]. 这种通过合成制备的人工抗体,具有操作简单、选择性高、价格低廉(成本低于抗体柱1%),且具有多次重复使用的特点,有望成为广谱性高丰度蛋白质去除材料^[12].

2 复杂生物体系中低丰度蛋白分离富集新技术

生命过程中的功能蛋白、重大疾病的靶标蛋白往往都是低丰度蛋白质,发展高效的低丰度蛋白质富集技术不仅有助于重大疾病的诊断,更为揭示生



a) 人肝脏蛋白质组(62组分)



b) 去除高丰度蛋白后

图1 SCX-RPLC 二维色谱分离图

命活动重要规律提供技术支持. 当前一般采用新型功能材料实现对低丰度蛋白质的选择性富集,针对的对象一般有翻译后修饰蛋白质/多肽或者内源性肽.

在磷酸化蛋白质/多肽选择性富集材料和技术方面,通过溶胶凝胶法制备的二氧化钛气凝胶材料,富集容量达到 $490.7 \text{ m}^2/\text{g}$,是当前商品化二氧化钛微球富集容量的10倍,利用该材料从鼠肝线粒体中鉴定的磷酸化肽段数目是商品化的1.6倍^[13-14]. 最近发展的基于有机-无机杂化硅胶整体柱的新型 Ti^{4+} -固定化金属亲和色谱(IMAC)材料,用于鼠肝线粒体富集组分酶解产物中磷酸化肽的选择性富集,可鉴定到226条磷酸化肽,246个磷酸化位点,148个磷酸化蛋白质簇(protein group)^[15]. 以三磷酸腺苷二钠为配体的固定化金属离子磁性材料,在BSA与 β -Casin在摩尔比为5000:1的情况下,仍然能够富集到 β -Casin酶解产物中的磷酸化肽段;并且利用该材料可以从鼠肝线粒体中鉴定到406条磷酸化肽,538个磷酸化位点

和 313 个磷酸化蛋白质簇^[16]. 磷酸酯锆纳米磁珠材料也是最近发展起来的用于磷酸化肽富集的材料, 与国际上常用的 Fe^{3+} -IMAC 相比, Ti^{4+} -IMAC, Zr^{4+} -IMAC 可以从鼠肝蛋白质中分别多鉴定 4.6 倍和 3.9 倍的磷酸肽^[17].

在糖基化蛋白质/多肽选择性富集材料和技术方面, 通过蒸馏沉淀聚合合法以甲基丙烯酸(MAA)、乙烯基苯硼酸(VPBA)为单体, N'-N-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂, 制备了核壳结构的硼酸基质聚合物微球 Poly(MBA-co-MAA)@VPBA. 利用硼亲和策略在糖蛋白/糖肽的捕集中操作简便、不破坏糖链结构且与质谱兼容的特点, 能够富集到辣根过氧化氢酶(HRP)中 18 条糖基化肽段, 且检测限可低至 5 nmol^[18]. 为了缩短整个样品预处理时间, 简化操作步骤, 进而提高位点鉴定的灵敏度, 以亲水作用色谱(HILIC)为富集手段, 以 SCX 为溶剂交换接口, 串联糖基肽酶固定化酶反应器(PNGase F-IMER), 构建了 nL 级集成化平台, 实现了糖肽预处理过程中的富集、解离一体化, 使整个糖基化位点鉴定预处理过程在 1 h 内完成, 系统的灵敏度可低至 5 fmol. 实际样品分析中, 上样 6 μ g 鼠脑蛋白酶解产物, 鉴定到 N-连接糖基化位点 195 个, 糖蛋白 121 个^[19].

在蛋白质/多肽普适性富集材料和技术方面, 利用聚醚砜中空纤维膜微透析技术, 实现蛋白质/多肽富集, 使蛋白质的检测灵敏度提高 30 倍以上^[20]; 利用磁性氧化硅介孔材料为富集材料, 用于鼠脑中内源性肽段的富集, 可从鼠脑中鉴定到 60 条不同的内源性肽段^[21]; 利用新型铜离子螯合的功能化磁性介孔材料, 用于内源性肽的富集, 能够将内源性肽段的检测灵敏度提高约 35 倍, 并已经成功用

于富集人血清和尿样样品中 800 ~ 3 500 Da 的内源性肽段^[22].

3 多维、多模式、阵列式的蛋白质高效分离新技术

在多维、多模式、阵列式多维分离系统方面, 采用离子交换色谱作为第一维分离模式, 18 支(可扩展)RPLC 作为第二维分离模式, 建立了多维阵列式色谱分离系统, 并研制了与之配套的组成 18 通道阵列蛋白质富集预柱, 对馏分进行富集、除盐、转移, 结合蛋白质馏分质谱靶上快速酶解新技术, 可在 5 min 内对分离的数千个蛋白质馏分同时酶解, 并行质谱鉴定分析, 该系统是目前国际上最快的多维色谱分离系统^[23]. H. M. Yuan 等^[24]利用循环分离体积排阻色谱(csrSEC)和 RPLC 的联用构建了多维分离系统(见图 2), csrSEC 分离可以提高蛋白质的分辨率和分离度, 与 RPLC 的联用相当于三维液相的分离效果, 系统峰容量达到 3 600, 与目前国际上蛋白质分辨率最高的分离技术 2D-PAGE 相当, 同时有效克服了 2D-PAGE 的歧视效应. C. Y. Hou 等^[25]构建了弱阴弱阳离子混合色谱-固定化酶反应器-RPLC-电喷雾质谱(WAX/WCX-IMER-RPLC-ESI/MS/MS)系统, 实现蛋白质分离与多肽的分离的在线联用. 此方法不仅解决了传统离线方法分析时间长、样品易丢失和污染、重现性差等问题, 还克服了传统鸟枪法技术分辨率不足的缺点, 通过分析细胞提取蛋白质, 采用该方法可鉴定 284 种蛋白, 是传统鸟枪法的 1.3 倍, 同时分析时间也缩短了 20 h, 为蛋白质组分析提供了一种高效、高通量的技术平台. 将具有高度正交性和高分辨率的二维液相色谱(RP-RP)与所发展的一种 Ti^{4+} -IMAC 富集磷酸肽的

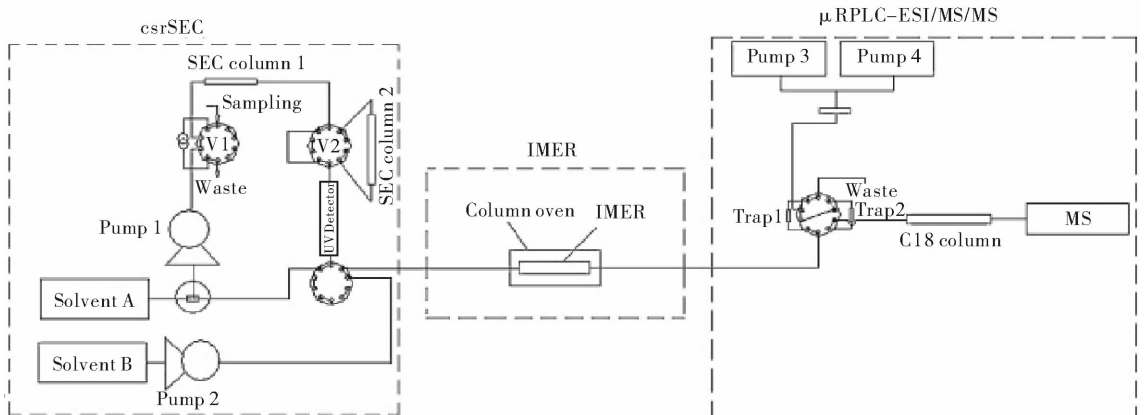


图 2 集成化蛋白质分析平台的搭建

方法相结合,利用高质量精度质谱(Orbitrap)鉴定和自主研发的数据处理平台(Armone)对正常人肝组织中磷酸化位点进行规模化鉴定,在严格控制假阳性率($FDR < 1\%$)的情况下,从40 mg人肝组织蛋白中鉴定了3 149个非冗余磷酸化蛋白,10 681个非冗余磷酸化肽段,9 995个非冗余磷酸化位点,这是目前为止人类肝脏蛋白质组学磷酸化蛋白研究中的最大数据库之一,为该策略应用于磷酸化蛋白质组学规模化的定量分析奠定了基础^[26-28]。

酶的固定化是通过各种方式,如共价、吸附、交联、包埋等,将酶固定在一定的载体上。其目的是为了更加方便地发挥酶的生物催化功能,相比于自由的酶分子,经过固定化的酶分子易于和底物分离;可以重复使用,降低成本;可大大降低酶的自降解,提高酶解的通量;易于实现酶解的自动化,为多维、多模式、阵列式的蛋白质高效分离提供重要单元部件^[29]。在微酶反应器新技术方面,已实现在有机-无机杂合材料制备整体柱基质固载胰蛋白酶,此新型IMER能够在100 s内获得蛋白质在自由溶液中12 h以上的酶解效果^[30]。不同性能的IMER也陆续出现:亲水性基质的IMER有效地降低了蛋白质的残留情况,改善了低丰度蛋白质酶解^[31];可再生型的IMER,可用于不同蛋白酶的固定化,并且可以多次重复使用^[32];基于磁性纳米微球的IMER,不仅可以显著提高了酶固载量和酶活性,还有利于离线操作时的简便操作,更大大加速了反应速度与通量,消除了酶自降解造成的复杂背景,提高低丰度蛋白质的酶解与鉴定的能力,能够高效、简便地实现多维色谱分离后数以千计的蛋白质组分快速靶上酶解。此外,针对磁性纳米微球的IMER,还发展出了多种快速酶解新技术与新方法,包括微波辅助酶解新方法和红外激光(808 nm)辅助酶解,前者15 s完成酶解过程,后者可将酶解时间缩短到5 s,达到溶液中12 h以上的酶解效果,在肝脏蛋白质组初步应用中,该方法在酶解效率方面具有明显优势^[33-35]。

4 液质联用高灵敏鉴定新技术新方法

当前基于质谱的蛋白质组学研究中,任何样品经分离后都需送入质谱进行鉴定才能获得其结构信息。为获得更好的分离效果,通常需要在样品或多维分离系统中添加必要的变性剂、添加剂等,其中有些盐类会严重干扰质谱的检测信号,因此,发展液质联用接口技术、提高质谱的离子化以及发展

新的质谱数据处理方法对蛋白质组学鉴定灵敏度和准确度至关重要。

在液质联用接口方面,以中空纤维膜为根本,设计了以此为核心的集成化样品预处理装置,能够实现样品的在线除盐、调节pH、调节有机相浓度以及蛋白质富集等功能,将盐浓度降低2个数量级,蛋白质检测信号提高10倍以上^[36]。

在细内径色谱柱/质谱联用技术方面,新开发的电喷雾喷针一体化超细内径毛细管整体柱,能使系统的分离峰容量提高12.8%,可靠定量信息的蛋白数目增加130%^[37]。此外,新开发的电喷雾喷针一体化的混合型毛细管色谱柱,鉴定到的蛋白数和肽段数目也比常规一体化柱提高20.1%和21.6%^[38];以磷酸钼键合的开管毛细管柱,对磷酸肽的检测限可达到 10^{-8} M^[39]。

在质谱离子化技术方面,新发展的多肽衍生试剂,能够将肽段在质谱的检测灵敏度提高1—2个数量级^[40];新出现的蛋白质衍生试剂,可将蛋白质的检测限降低到12.8 nM,比直接紫外检测和商品化的苯异硫氰酸酯标记后荧光检测的检测限降低了约100倍和40倍^[41]。

在靶体材料方面,复合核壳纳米功能靶体材料,能够将蛋白质/多肽在MALDI-TOFMS上的检测信号提高1—3个数量级,应用于人类大肠癌蛋白质组研究,发现了8个未报道的低丰度蛋白^[42];制备的硼酸修饰纳米金球靶体,可将糖肽的富集、杂质的洗脱以及质谱鉴定在一个MALDI靶板上完成,蛋白质检测限可达到fmol/ μ L级^[43]。

在质谱数据处理方法方面,基于遗传算法发展了筛选标准优化策略,可以应用于不同的样品数据,并提供优化的筛选标准,进而提高了蛋白质鉴定的灵敏度和准确性^[44];X. N. Jiang等^[45]2008年发展了基于 MS^2/MS^3 匹配的自动磷酸肽鉴定方法,克服了磷酸肽鉴定时为了提高鉴定结果的准确性而采用的手工校正的繁杂性;同年发展了一种利用局部概率计算肽段正确鉴定概率的方法,可以显著地提高肽段的和蛋白质的鉴定数目,从而提高了质谱鉴定的准确性和灵敏度,为进一步的差异性分析和功能注释提供了数据保证^[46]。G. H. Han等^[47]发展了一种基于改进的目标-伪数据库用于数据检索,来高灵敏、可靠地鉴定简单磷酸化蛋白样品的磷酸化位点信息的方法,应用于人体十分重要的磷酸化激酶PKA的磷酸化位点分析,从PKA的4个

亚基中共鉴定到 17 个磷酸化位点,其中 5 个磷酸化位点是从未报道过的. X. N. Jiang 等^[48]2010 年发展了分类筛选磷酸化肽鉴定的新方法,提高了磷酸化肽段鉴定的覆盖率和灵敏度,与 MS²/MS³ 方法相比,使用分类筛选的方法可显著地增加鉴定结果的数目,增幅在 19%~33% 之间.

5 结语

综上所述,蛋白质分离和鉴定的新技术发展为蛋白质组学研究提供了有效的方法. 选择性吸附材料的研制为蛋白质组学研究中高丰度蛋白质去除和低丰度蛋白质富集提供了新的途径,进而避免了复杂体系对目标蛋白质鉴定的干扰;以多维、多模式、阵列式的蛋白质高效分离技术为核心构建的平台,实现了蛋白质组的高效、高通量、高可靠性分离;以液相色谱/质谱联用为核心的高灵敏鉴定的新技术新方法的发展,提高了低丰度蛋白质的质谱鉴定灵敏度和准确度. 尽管如此,当前生物系统的蛋白质组定量仍处于半定量水平,随着蛋白质科学向纵深发展,对蛋白质组学新方法新技术的研究提出了新的要求,蛋白质组定量新方法及相关技术的发展势在必行,它不仅对研究生物样本蛋白质组在不同状态下表达和翻译后修饰的动态变化进行规模化分析有重要意义,而且能够从更高精确度、高覆盖率和高分辨通量的角度发现重要生物功能的蛋白质、筛选与疾病相关的生物标志物以及寻找药物的靶标.

致谢:感谢科技部国家重大科学研究计划项目团队中邹汉法研究员课题组(中科院大连化学物理研究所),何锡文教授课题组(南开大学),杨芄原教授、张祥民教授、陆豪杰教授课题组(复旦大学),邓玉林教授、曲峰教授课题组(北京理工大学).

参考文献:

- [1] Phizicky E, Bastiaens P I H, Zhu H, et al. Protein analysis on a proteomic scale [J]. *Nature*, 2003, 422: 208.
- [2] Cesari F. Proteomics getting the numbers right [J]. *Nat Rev Mol Cell Biol*, 2009(10): 577.
- [3] Tyers M, Mann M. From genomics to proteomics [J]. *Nature*, 2003, 422: 193.
- [4] Issaq H J, Xiao Z, Veenstra T D. Serum and plasma proteomics [J]. *Chem Rev*, 2007, 107: 3601.
- [5] Blow N. Proteins and proteomics: Life on the surface [J]. *Nat Meth*, 2009(6): 389.
- [6] Carter P J. Potent antibody therapeutics by design [J]. *Nat Rev Immunol*, 2006(6): 343.
- [7] Gao M X, Zhang J, Deng C H, et al. Novel strategy of high-abundance protein depletion using multidimensional liquid chromatography [J]. *J Proteome Res*, 2006(5): 2853.
- [8] Gao M X, Deng C H, Yu W J, et al. Large scale depletion of the high-abundance proteins and analysis of middle-and low-abundance proteins in human liver proteome by multidimensional liquid chromatography [J]. *Proteomics*, 2008(8): 939.
- [9] Liu J X, Deng Q L, Yang K G, et al. Macroporous molecularly imprinted monolithic polymer columns for protein recognition by liquid chromatography [J]. *J Sep Sci*, 2010, 33: 2757.
- [10] Liu J X, Yang K G, Deng Q L, et al. Preparation of a new type of affinity materials combining metal coordination with molecular imprinting [J]. *Chem Commun*, 2011, 47: 3969.
- [11] Yang K G, Zhang L H, Liang Z, et al. Protein-imprinted materials: rational design, application and challenges [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2012, 403: 2173.
- [12] Qin L, He X-W, Zhang W, et al. Surface-modified polystyrene beads as photografting imprinted polymer matrix for chromatographic separation of proteins [J]. *J Chromatogr A*, 2009, 1216: 807.
- [13] Zhang L Y, Liang Z, Yang K G, et al. Mesoporous TiO₂ aerogel for selective enrichment of phosphopeptides in rat liver mitochondria [J]. *Anal Chim Acta*, 2012, 729: 26.
- [14] Zhang L Y, Xu J, Sun L L, et al. Zirconium oxide aerogel for effective enrichment of phosphopeptides with high binding capacity [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2011, 399: 3399.
- [15] Hou C Y, Ma J F, Tao D Y, et al. Organic-inorganic hybrid silica monolith based immobilized titanium ion affinity chromatography column for analysis of mitochondrial phosphoproteome [J]. *J Proteome Res*, 2010(9): 4093.
- [16] Zhang L Y, Zhao Q, Liang Z, et al. Synthesis of adenosine functionalized metal immobilized magnetic nanoparticles for highly selective and sensitive enrichment of phosphopeptides [J]. *Chem Commun*, 2012, 48: 6274.
- [17] Zhao L A, Wu R A, Han G H, et al. The highly selective capture of phosphopeptides by zirconium phosphonate-modified magnetic nanoparticles for phosphoproteome analysis [J]. *J Am Soc Mass Spectrom*, 2008, 19: 1176.
- [18] Qu Y, Liu J, Yang K, et al. Boronic acid functionalized core-shell polymer nanoparticles prepared by distillation precipitation polymerization for glycopeptide enrichment [J]. *Chem—A European J*, 2012, 18: 9056.
- [19] Qu Y, Xia S, Yuan H, et al. Integrated sample pretreat-

- ment system for N-linked glycosylation site profiling with combination of hydrophilic interaction chromatography and PNGase F immobilized enzymatic reactor via a strong cation exchange precolumn[J]. *Anal Chem*, 2011, 83:7457.
- [20] Qiao X Q, Sun L L, Wang L, et al. High sensitive protein detection by hollow fiber membrane interface based protein enrichment and in situ fluorescence derivatization [J]. *J of Chromatography B—Analytical Techs in the Biomedical and Life Sci*, 2011, 879:1439.
- [21] Chen H M, Liu S S, Yang H L, et al. Selective separation and enrichment of peptides for MS analysis using the microspheres composed of $Fe_3O_4@nSiO_2$ core and perpendicularly aligned mesoporous SiO_2 shell [J]. *Proteomics*, 2010(10):930.
- [22] Liu S S, Chen H M, Lu X H, et al. Facile synthesis of copper(II) immobilized on magnetic mesoporous silica microspheres for selective enrichment of peptides for mass spectrometry analysis [J]. *Angewandte Chemie-Int Edition*, 2010, 49:7557.
- [23] Gu X, Deng C H, Yan G Q, et al. Capillary array reversed-phase liquid chromatography-based multidimensional separation system coupled with MALDI-TOF-TOF-MS detection for high-throughput proteome analysis[J]. *J Proteome Res*, 2006(5):3186.
- [24] Yuan H M, Zhang L H, Zhang W B, et al. Columns switch recycling size exclusion chromatography for high resolution protein separation [J]. *J Chromatogr A*, 2009, 1216:7024.
- [25] Hou C Y, Yuan H M, Qiao X Q, et al. Weak anion and cation exchange mixed-bed microcolumn for protein separation[J]. *J Sep Sci*, 2010, 33:3299.
- [26] Jiang X N, Ye M L, Cheng K, et al. ArMone: A software suite specially designed for processing and analysis of phosphoproteome data[J]. *J Proteome Res*, 2010(9):2743.
- [27] Song C X, Ye M L, Han G H, et al. Reversed-phase-reversed-phase liquid chromatography approach with high orthogonality for multidimensional separation of phosphopeptides[J]. *Anal Chem*, 2010, 82:53.
- [28] Wang F J, Song C X, Cheng K, et al. Perspectives of comprehensive phosphoproteome analysis using shotgun strategy[J]. *Anal Chem*, 2011, 83:8078.
- [29] Ma J F, Zhang L H, Liang Z, et al. Immobilized enzyme reactors in proteomics [J]. *Trac-Trends in Analytical Chem*, 2011, 30:691.
- [30] Ma J F, Hou C Y, Liang Y, et al. Efficient proteolysis using a regenerable metalion chelate immobilized enzyme reactor supported on organic-inorganic hybrid silica monolith[J]. *Proteomics*, 2011(11):991.
- [31] Liang Y, Tao D Y, Ma J F, et al. Hydrophilic monolith based immobilized enzyme reactors in capillary and on microchip for high-throughput proteomic analysis [J]. *J Chromatogr A*, 2011, 1218:2898.
- [32] Wu S, Sun L, Ma J, et al. High throughput tryptic digestion via poly (acrylamide-co-methylenebisacrylamide) monolith based immobilized enzyme reactor[J]. *Talanta*, 2011, 83:1748.
- [33] Gao M X, Deng C H, Zhang X M. Magnetic nanoparticles-based digestion and enrichment methods in proteomics analysis[J]. *Expert Rev Proteomics*, 2011, 8:379.
- [34] Lin S, Yun D, Qi D W, et al. Novel microwave-assisted digestion by trypsin-immobilized magnetic nanoparticles for proteomic analysis [J]. *J Proteome Res*, 2008(7):1297.
- [35] Liu J Y, Lin S, Qi D W, et al. On-chip enzymatic microreactor using trypsin-immobilized superparamagnetic nanoparticles for highly efficient proteolysis[J]. *J Chromatogr A*, 2007, 1176:169.
- [36] Yuan H M, Zhou Y, Xia S M, et al. Integrated platform for proteome profiling with combination of microreversed phase based protein and peptide separation via online solvent exchange and protein digestion [J]. *Anal Chem*, 2012, 84:5124.
- [37] Wang F J, Ye M L, Dong J, et al. Improvement of performance in label-free quantitative proteome analysis with monolithic electrospray ionization emitter [J]. *J Sep Sci*, 2008, 31:2589.
- [38] Wang F J, Dong J, Ye M L, et al. Integration of monolithic frit into the particulate capillary (IMFPC) column in shotgun proteome analysis [J]. *Anal Chim Acta*, 2009, 652:324.
- [39] Xue Y F, Wei J Y, Han H H, et al. Application of open tubular capillary columns coated with zirconium phosphonate for enrichment of phosphopeptides [J]. *J of Chromatography B—Analytical Tech in the Biomedical and Life Sci*, 2009, 877:757.
- [40] Qiao X Q, Sun L L, Chen L F, et al. Piperazines for peptide carboxyl group derivatization: Effect of derivatization reagents and properties of peptides on signal enhancement in matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry [J]. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2011, 25:639.
- [41] Qiao X Q, Wang L, Ma J F, et al. High sensitivity analysis of water-soluble, cyanine dye labeled proteins by high-performance liquid chromatography with fluorescence detection [J]. *Anal Chim Acta*, 2009, 640:114.

嗜热麦芽糖转葡萄糖基酶的制备及其应用综述

陆勇, 吴宗帅, 胡钟毓, 李学红

(郑州轻工业学院 食品与生物工程学院, 河南 郑州 450002)

摘要:针对目前国内外关于嗜热麦芽糖转葡萄糖基酶的制备及应用进展进行了综述:主要采用基因克隆至常温宿主细胞中,通过宿主细胞的过量表达来完成制备,其应用主要体现在淀粉的优化改性、大环糊精的制备以及功能成分的糖基化修饰等方面.未来研究将集中于酶的多功能催化机制,同时拓展糖基化改性功能成分的种类及转糖基类型.

关键词:嗜热麦芽糖转葡萄糖基酶;淀粉优化改性;糖基化改性

中图分类号:Q555⁺.4 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2012.05.002

Review of research advances on preparation and applications of amylomaltases from *thermus scotoductu*

LU Yong, WU Zong-shuai, HU Zhong-yu, LI Xue-hong

(College of Food and Bioeng., Zhengzhou Univ. of Light Ind., Zhengzhou 450002, China)

Abstract: The production of amylomaltases and its promising applications were reviewed. The preparation was carried out through gene cloning to normal temperature host cell and the host cell excessive expression and the application reflected in modification of starches, production of large-ring cyclodextrins and transglycosylation of some functional ingredients, etc. It was further pointed out that the future research will focus on multifunctional catalytic mechanism of the enzyme and increasing the varieties of glycosylation reactions as well as their functional products.

Key words: amylomaltases from *thermus scotoductu*; starch optimization modification; transglycosylation modification

0 引言

麦芽糖转葡萄糖基酶属于 α -淀粉酶超级家族第13组,是生物体内重要的淀粉代谢酶之一.麦芽糖转葡萄糖基酶主要催化葡萄糖链段在 α -葡聚糖分子内或分子间的转移,完成转糖基反应.此外,该酶还显示较低的水解葡糖苷键活性,因此也可以被

看成是一种多功能酶^[1-2].随着生物技术的发展,目前麦芽糖转葡萄糖基酶的规模制备已成为可能,又由于嗜热酶在工业应用中具有诸多的优势,近年来具有高耐热性的麦芽糖转葡萄糖基酶得到广泛的研究与开发,其催化功能及在实际领域的潜在应用越来越受到人们的关注.本文就嗜热麦芽糖转葡萄糖基酶的制备及应用进展进行综述.

收稿日期:2012-03-08

基金项目:国家自然科学基金项目(31171757)

作者简介:陆勇(1969—),男,上海市人,郑州轻工业学院工程师,主要研究方向为食品化工.

1 嗜热麦芽糖转葡萄糖基酶的制备

嗜热麦芽糖转葡萄糖基酶主要来源于生长于极端环境中的微生物,如广泛分布在温泉、堆肥、地热区土壤、火山地区以及海底火山地等地的一些细菌及古细菌中^[3]。通常此酶在原有微生物体内含量很低,直接提取难以满足研究和应用需求,所以目前其制备途径主要是通过嗜热酶基因克隆到大肠杆菌、枯草杆菌等常温宿主细胞中,通过宿主细胞的过量表达来完成。

例如,将水生栖热菌中的麦芽糖转葡萄糖基酶基因克隆在大肠杆菌中,可得到高产该耐热酶的菌株,再通过常规发酵培养即可实现酶的大量制备。该酶具有很高的转糖基活性和较低的水解活性,最适温度为 75 °C,即使在 80 °C 时仍保持催化活力的稳定^[4]。将来源于超嗜热古菌的麦芽糖转葡萄糖基酶基因 *gtpK* 在大肠杆菌上过量表达,获得的酶同样具有高转糖基活性,最适温度可达 100 °C^[5]。为确保获得的酶的安全性,还有报道将水生栖热菌的麦芽糖转葡萄糖基酶基因克隆到较为安全的枯草杆菌宿主细胞中,利用双启动子手段获得高产耐热转移酶的菌株^[6]。此外,将嗜热高温球菌、海栖热孢菌中的麦芽糖转葡萄糖基酶基因高水平表达在 *E. coli* 细胞中,分别获得了耐热及高转移酶活性麦芽糖转葡萄糖基酶的高产菌株^[7-8]。

区别于 α -淀粉酶家族其他成员,麦芽糖转葡萄糖基酶的应用价值在于其转糖基活性,因此高转移酶活性和低水解酶活性是希望拥有的酶催化特性。在新菌株的开发中,采用易错 PCR 手段对麦芽糖转葡萄糖基酶基因进行改变,敲除编码水解活性的基因片段,可获得丧失水解活性的耐热转移酶。研究表明这种只有转糖基活性的酶作用于底物,具有糖基转移反应效率高、转糖基化产物累积多的优势^[9]。

2 嗜热麦芽糖转葡萄糖基酶在食品工业上的应用

2.1 优化淀粉的分子结构

嗜热麦芽糖转葡萄糖基酶可以催化葡萄糖链段在 1,4- α -葡聚糖分子内或分子间的转移反应,具有歧化和环化的双功能机制,如果将其应用于淀

粉,可以改变淀粉的分子链结构、调整链的长度,实现淀粉的结构及理化特性的优化。研究表明,对于同时含有直链和支链的天然淀粉分子,麦芽糖转葡萄糖基酶的歧化反应占主导作用,以调整直链淀粉与支链淀粉比例及支链侧长度为主。例如,将工程菌耐热麦芽糖转葡萄糖基酶作用于大米淀粉,可以将大米淀粉中直链淀粉含量从 30% 降至 23% 左右,离子色谱分析结果显示支链淀粉侧链长度分布范围变宽,聚合度为 1—8 的较短分支和聚合度 > 19 的较长分支数量增加,特别是出现一些超长支链,同时有少量不同聚合度环状葡聚糖生成。经麦芽糖转葡萄糖基酶处理后的大米淀粉,其淀粉糊黏度下降、透明度上升,凝胶时间减短,最终的凝胶强度增加,且酶处理大米淀粉凝胶在 4 ~ 70 °C 间显示了良好的热可逆性,冻融稳定性也大为提高^[10-13]。

利用耐热麦芽糖转葡萄糖基酶处理马铃薯淀粉,发现直链淀粉部分链段被部分转移至支链淀粉上,改性后的淀粉在浓度大于 3% 时凝胶表现热可逆特性^[14]。利用该酶处理玉米淀粉,结果表明淀粉的糊化和凝胶温度下降,直链淀粉-脂类包合物的熔点峰消失,同时淀粉老化速度减缓^[15]。将来自海栖热孢菌的耐热麦芽糖转葡萄糖基酶作用于生玉米淀粉,在淀粉颗粒保持完整的情况下可以使淀粉分子量降低,颗粒表面直链淀粉量减少、支链淀粉短分支侧链增加,同时酶处理淀粉的熔点范围变宽,结晶度降低、淀粉水溶性及糊透明度上升,加热冷却实验表明该玉米淀粉凝胶具有很好的热可逆性^[16]。

2.2 制备较高聚合度范围的环状糊精

当淀粉底物含有较多直链淀粉时,麦芽糖转葡萄糖基酶以催化环化反应为主,产物为聚合度(DP)十几至上百范围的环状糊精。目前,克隆耐热微生物中麦芽糖转葡萄糖基酶基因而开发出来的一些基因工程菌株,其产生的嗜热酶可以转化直链淀粉生成主要聚合度为 22—50 的大环糊精混合物。例如,来源于水生栖热菌的麦芽糖转葡萄糖基酶作用于马铃薯直链淀粉,可以产生聚合度主要为 23—26 的大环糊精,产率达到 85% 以上。日本学者通过生物技术手段将栖热菌的麦芽糖转葡萄糖基酶基因中的水解基因剔除,用丧失水解酶活的新酶作用于直链淀粉,结果使大环糊精的转化率几乎达

到 100%^[9].

大环糊精具有不同于常见小环糊精的独有特性,诸如可包埋大分子化合物、在水中有很高的溶解性以及乳化特性等,预计在未来食品领域是一种不可多得的新型绿色品质改良剂^[17-18].

2.3 用于高分支淀粉丛的制备

高分支淀粉丛具有高水溶性、抗老化和低消化性等特点,是一种理想的功能性食品添加成分.研究表明,麦芽糖转葡萄糖基酶具有缓慢水解支链淀粉中 B2 链的作用,从而使小分支淀粉丛彼此分开游离、淀粉分子量大大降低,与此同时该酶的转糖基功能还可以对分支链长度进行调整,这就为高分支淀粉丛的制备提供了很好的途径.例如,以蜡质玉米或蜡质大米淀粉为原料,利用该酶可先使淀粉转化成小的分支淀粉丛,然后利用麦芽糖基酶对分支侧链进行水解或糖基转移优化,就可得到高度分支化的淀粉丛产品^[19].

同样,利用麦芽糖转葡萄糖基酶还可用于制备糖原.先使用异淀粉酶将淀粉去分支为短链直链淀粉,然后利用 4- α -糖基转移酶的转糖基作用将直链淀粉的短链适当延长,再利用淀粉分支酶的 α -1,6-糖苷键的生成功能将适当长度的直链淀粉合成糖原.研究表明,该途径是目前最有效的糖原制备方法,而且通过调整 3 种酶的作用条件,还可以将所得糖原的分子量控制在 $3.0 \times 10^6 \sim 3.0 \times 10^7$ 范围内^[20].

2.4 用于改善淀粉基食品的品质

面包加工过程中加入适量水生栖热菌麦芽糖转葡萄糖基酶处理,由于酶的歧化反应及限量水解导致体系低聚麦芽糖含量增多,酵母发酵速度加快,更多二氧化碳的产生使面包体积显著地增加.扫描电子显微镜观察发现,酶处理面包的微观结构显示为更加规律的多孔网状结构.由于直链淀粉含量的降低,酶处理面包在储藏期间老化速率明显减缓^[21].

年糕是由糯米及大米粉经混合调制、蒸熟而制成的一种传统食品,口感香甜滋润,耐贮藏.年糕在贮存期间容易发生老化而导致食用品质下降.在年糕加工过程中加入适量嗜热麦芽糖转葡萄糖基酶处理,质构分析结果显示,年糕的硬度、胶着性和咀嚼性变化不大,但黏度显著降低.结构分析发现,年

糕中直链淀粉含量下降,支链淀粉侧链长度分布范围变宽,而低聚麦芽糖含量增加,同时分子量显著下降.通过对年糕贮藏实验结果表明,酶处理可显著降低年糕在冷藏期间老化的发生^[22].

此外,嗜热麦芽糖转葡萄糖基酶处理的淀粉还可以作为脂肪替代物添加至蛋黄酱中,生产低脂蛋黄酱产品.有研究显示,将该酶处理后的大米淀粉制成 15% 的淀粉糊并辅以 0.1% 的黄原胶添加到蛋黄酱中,产品体系的动态流变性、黏度、稳定性、色泽及扫描电镜结果与对照组非常相似,可替代蛋黄酱中 50% 的油脂而对产品的品质不造成不良影响^[23].

2.5 用于功能组分的糖基化改性

嗜热麦芽糖转葡萄糖基酶具有切断和生成 α -1,4 糖苷键的能力,实现葡糖基的转移,而且该酶表现为对于 α -1,4 糖苷键的专一性,而对于受体专一性不强.因此,许多具有生理功能成分可以通过嗜热麦芽糖转葡萄糖基酶进行糖基化改性,以提高其理化和功能性质.

2.5.1 异黄酮类功能成分的糖基化改性 异黄酮糖苷具有抗氧化、抗癌和预防心血管疾病等诸多功能,目前得到开发的主要有大豆异黄酮、葛根素、染料木素等的葡萄糖苷.这些化合物通常水溶性较低,实际应用受到限制.研究表明,通过转糖基反应增加异黄酮糖苷糖基数量,可显著提高它们的水溶性^[24].

例如,水生栖热菌麦芽糖转葡萄糖基酶能够以可溶性淀粉为供体,将淀粉中的葡萄糖片段转移到染料木苷的葡糖基上,再利用 β -麦芽糖酶水解糖苷上的转移糖链,可得到比原来多 1 或 2 个葡糖基的染料木苷衍生物,后者在水中溶解度分别比染料木苷提高了 3 600 倍和 44 000 倍^[25].生物活性研究表明,染料木苷糖衍生物具有与染料木苷同样的对金属硫蛋白基因和 6-磷酸脱氢酶基因转录的调控作用,还原能力甚至还略微增强^[26].同样,利用麦芽糖转葡萄糖基酶还可以制备葛根素的糖基衍生物,其水溶性可增加 100 倍以上,拥有与葛根素相同的抗氧化能力,能有效降低机体低密度脂蛋白的氧化^[27-28].

2.5.2 甜菊甙的糖基化改性 甜菊糖是一种天然的甜味剂,是从甜叶菊叶子中提取的 8 种双萜糖苷

的混合物,其中的甜菊糖中的甜菊苷和甜菊双糖 C 苷约占 80%,有一定的苦味,严重影响甜叶菊糖的味质.为此,利用糖基化反应对甜菊苷结构进行改造,可有效改善甜菊糖的甜味特征.例如,以玉米淀粉为供体,利用麦芽糖转葡萄糖基酶的转糖基作用,可以将淀粉中葡糖链片段转移至甜菊糖分子上,获得葡萄糖基和麦芽糖基甜菊糖,产物中两者的比例分别为 66% 和 24%,转化率接近 100%^[29].经糖基化改性后的甜菊糖其不良甜质得到有效改善.

2.5.3 抗坏血酸的糖基化改性 抗坏血酸的性质很不稳定,容易被热和氧化剂破坏.利用麦芽糖转葡萄糖基酶的转糖基作用,可以在 L-抗坏血酸的 C2 位接入 α -D-葡萄糖基团,转化率达 60%^[30].抗坏血酸糖苷具有体外性质稳定、体内抗氧化活性高的特点,不仅可应用于食品中,应用于化妆品中还具有美白、促进胶原蛋白生成等多种功效.

3 结语

目前,我国对嗜热麦芽糖转葡萄糖基酶的研究还处于起步阶段,主要为酶的基因克隆和实验室水平的初步制备.而日本、德国和韩国等已基本能够实现该酶的高效表达与规模制备,在酶的应用方面也取得了积极的研究成果.

未来关于嗜热麦芽糖转葡萄糖基酶的研究,应主要集中于酶的多功能催化机制.通过研究淀粉底物结构对酶催化功能的影响,来揭示酶的多功能催化机理,实现酶法对淀粉分子结构的定向控制转化,达到淀粉结构的最优化改造以及大环糊精制备的产率提高.同时拓展糖基化改性功能成分的种类及转糖基类型,为嗜热麦芽糖转葡萄糖基酶这一新型的酶制剂在实际领域的开发应用起积极的促进作用.

参考文献:

- [1] Imamura H, Fushinobu S, Jeon B S, et al. Identification of the catalytic residue of *Thermococcus litoralis* 4- α -glucanotransferase through mechanism-based labeling [J]. *Biochemistry*, 2001, 40(41): 12400.
- [2] Takara T, Yanase M, Takata H, et al. Cyclic glucans produced by the intramolecular transglycosylation activity of potato D-enzyme on amylopectin [J]. *Biochem Biophys Res Comm*, 1998, 247: 493.
- [3] 李淑彬, 陆广欣, 林如妹, 等. 嗜热菌-工业用酶的新来源 [J]. *中国生物工程杂志*, 2003, 23(7): 67.
- [4] Yoshinobu T, Kazutoshi F, Takeshi T. *Thermus aquaticus* ATCC 33923 amylomaltase gene cloning and expression and enzyme characterization: production of cycloamylose [J]. *Applied and Envir Microbiology*, 1999, 65(3): 910.
- [5] Yoshihisa T, Shinsuke F, Masahiro T, et al. Cloning and expression of the 4- α -glucanotransferase gene from the hyperthermophilic archaeon *Pyrococcus* sp. KOD1 and characterization of the enzyme [J]. *J of Fermentation and Bioeng*, 1997, 83(6): 540.
- [6] Kang H K, Jang J H, Shim J H. Efficient constitutive expression of thermostable 4- α -glucanotransferase in *Bacillus subtilis* using dual promoters [J]. *World J Microbiol Biotechnol*, 2010, 26: 1915.
- [7] Imamura H, Jeon B S, Wakagi T. High level expression of *Thermococcus litoralis* 4- α -glucanotransferase in a soluble form in *Escherichia coli* with a novel expression system involving minor arginine tRNAs and GroELS [J]. *FEBS Letters*, 1999, 457(3): 393.
- [8] Kim K Y, Kim C H. Expression of *Thermotoga maritima* 4- α -glucanotransferase gene in *E. coli* and characterization of the recombinant enzyme [J]. *Agric Chem Biotechnol*, 2004, 47(3): 133.
- [9] Kazutoshi F, Hiroataka M, Yoshinobu T, et al. Use of random and saturation mutageneses to improve the properties of *Thermus aquaticus* amylomaltase for efficient production of cycloamyloses [J]. *Applied and Envir Microbiology*, 2005, 71(10): 5823.
- [10] Lee K Y, Kim Y R, Park K H, et al. Effects of α -glucanotransferase treatment on the thermo-reversibility and freeze-thaw stability of a rice starch gel [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2006, 63: 347.
- [11] Lee K Y, Kim Y R, Park K H. Rheological and gelation properties of rice starch modified with 4- α -glucanotransferase [J]. *Int J of Biological Macromolecules*, 2008, 42(3): 298.
- [12] Cho K H, Auh J H, Ryu J H. Structural modification and characterization of rice starch treated by *Thermus aquaticus* 4- α -glucanotransferase [J]. *Food Hydrocolloids*, 2009, 23: 2403.
- [13] Mun S H, Kim Y L, Kang C G. Development of reduced-fat mayonnaise using 4- α GTase-modified rice starch and xanthan gum [J]. *Int J of Biological Macromolecules*,

2009,44(5):400.

- [14] Marc J E C, Isabelle C, Euverink G W, et al. A novel thermoreversible gelling product made by enzymatic modification of starch[J]. *Starch*, 2005, 57: 465.
- [15] Park J H, Park H K. Physicochemical properties of enzymatically modified maize starch using 4- α -glucanotransferase[J]. *Food Sci and Biotech*, 2007, 16(6):902.
- [16] Oh E J, Choi S J, Lee S J. Modification of granular corn starch with 4- α -glucanotransferase from *Thermotoga maritima*: Effects on structural and physical properties[J]. *J of Food Sci*, 2008, 73(3):C158.
- [17] Ueda H. Physicochemical properties and complex formation abilities of large-ring cyclodextrins[J]. *J of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 2002, 44: 53.
- [18] Kin L L. Large cyclodextrins[J]. *J of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 2002, 43:1.
- [19] Lee C K, Le Q T, Kim Y H. Enzymatic synthesis and properties of highly branched rice starch amylose and amylopectin cluster[J]. *J Agric Food Chem*, 2008, 56(1):126.
- [20] Kajiura H, Kakutani R, Akiyama T, et al. A novel enzymatic process for glycogen production[J]. *Biocatal Biotransform*, 2008, 26:133.
- [21] Shim J H, Seo N S, Roh S A, et al. Improved bread-baking process using *Saccharomyces cerevisiae* displayed with engineered cyclodextrin glucanotransferase[J]. *J Agric Food Chem*, 2007, 55:4735.
- [22] Seo N S, Roh S A, Auh J H, et al. Structural characterization of rice starch in rice cake modified by *Thermus scotoductus* 4- α -glucanotransferase (TS α GTase)[J]. *J of Food Sci*, 2007, 72(6):C331.
- [23] Mun S, Kim Y L, Kang C G, et al. Development of reduced-fat mayonnaise using 4- α -GTase-modified rice starch and xanthan gum[J]. *Int J of Biological Macromolecules*, 2009, 44: 400.
- [24] 方继前, 郭亚平, 谢练武. 生物转化法定向结构改造难溶性药物[J]. *现代化工*, 2010, 30(8):32.
- [25] Li D, Roh S A, Shim J H, et al. Glycosylation of genistin into soluble inclusion complex form of cyclic glucans by enzymatic modification[J]. *J Agric Food Chem*, 2005, 53(16):6516.
- [26] Chung M J, Kang A Y, Lee K M, et al. Water-soluble genistin glycoside isoflavones up-regulate antioxidant metallothionein expression and scavenge free radicals[J]. *J Agric Food Chem*, 2006, 54: 3819.
- [27] Li D, Park S H, Shim J H, et al. In vitro enzymatic modification of puerarin to puerarin glycosides by maltogenic amylase[J]. *Carbohydrate Research*, 2004, 339: 2789.
- [28] Chung M J, Sung N J, Park C S, et al. Antioxidative and hypocholesterolemic activities of water-soluble puerarin glycosides in HepG2 cells and in C57 BL/6J mice[J]. *European J of Pharmacology*, 2008, 578: 159.
- [29] Abelyan V A, Balayan A M, Ghochikyan V T. Transglycosylation of stevioside by cyclodextrin glucanotransferases of various groups of microorganisms[J]. *Applied Biochemistry and Microbiology*, 2004, 40(2):129.
- [30] Markosyan A A, Abelyan L A, Adamyan M O. Transglycosylation of L-ascorbic acid[J]. *Applied Biochemistry and Microbiology*, 2007, 43(1):36.

(上接第7页)

- [42] Shen W W, Xiong H M, Xu Y, et al. ZnO-poly(methyl methacrylate) nanobeads for enriching and desalting low-abundant proteins followed by directly MALDI-TOF MS analysis[J]. *Anal Chem*, 2008, 80:6758.
- [43] Tang J, Liu Y C, Qi D W, et al. On-plate-selective enrichment of glycopeptides using boronic acid-modified gold nanoparticles for direct MALDI-QIT-TOF MS analysis[J]. *Proteomics*, 2009(9):5046.
- [44] Jiang X N, Jiang X G, Han G H, et al. Optimization of filtering criterion for SEQUEST database searching to improve proteome coverage in shotgun proteomics[J]. *BMC Bioinformatics*, 2007(8):323.
- [45] Jiang X N, Han G H, Feng S, et al. Automatic validation of phosphopeptide identifications by the MS²/MS³ target-decoy search strategy[J]. *J Proteome Res*, 2008(7):1640.
- [46] Jiang X N, Dong X L, Ye M L, et al. Instance based algorithm for posterior probability calculation by target-decoy strategy to improve protein identifications[J]. *Anal Chem*, 2008, 80:9326.
- [47] Han G H, Ye M L, Jiang X N, et al. Comprehensive and reliable phosphorylation site mapping of individual phosphoproteins by combination of multiple stage mass spectrometric analysis with a target-decoy database search[J]. *Anal Chem*, 2009, 81:5794.
- [48] Jiang X N, Ye M L, Han G H, et al. Classification filtering strategy to improve the coverage and sensitivity of phosphoproteome analysis[J]. *Anal Chem*, 2010, 82:6168.

肠道病毒71型的诊断及疫苗研究述评

董彩文¹, 张胜楠¹, 王云龙^{2,3}, 李玉林³, 孙新城¹, 王国强³, 李恒思³

(1. 郑州轻工业学院 食品与生物工程学院, 河南 郑州 450002;

2. 郑州职业技术学院 生物工程系, 河南 郑州 450121;

3. 河南省生物工程技术研究中心, 河南 郑州 450001)

摘要:对肠道病毒71型的诊断及疫苗研究进行了综述. EV71的诊断有病毒分离培养、中和抗体滴度检测、核酸检测和免疫学检测;EV71的疫苗研究主要为国内流行的C4型毒株,经过动物模型评价研发减毒活疫苗、病毒样颗粒疫苗和针对VP1位点的重组疫苗.采用两种或两种以上诊断方法联合使用为EV71的快速诊断提供一种有效方法;而建立合适的动物模型,筛选免疫原性和交叉保护水平高的毒种,以及不同类型疫苗免疫原性比较是疫苗研究的方向.

关键词:肠道病毒71型;免疫学检测;疫苗

中图分类号:Q819;R392 文献标志码:A DOI:10.3969/j.issn.2095-476X.2012.05.003

Review of diagnosis methods and vaccine research of enterovirus 71

DONG Cai-wen¹, ZHANG Sheng-nan¹, WANG Yun-long^{2,3},

LI Yu-lin³, SUN Xin-cheng¹, WANG Guo-qiang³, LI Heng-si³

(1. College of Food and Bioeng., Zhengzhou Univ. of Light Ind., Zhengzhou 450002, China;

2. Dept. of Bioeng., Zhengzhou Technical College, Zhengzhou 450121, China;

3. He'nan Biotech. Research Center, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The diagnosis method and vaccine research were summarized. There are several diagnosis methods for enterovirus 71 (EV71), such as separation and culture of virus, titer test of neutralizing antibody, nucleic acid detection and immunological assay. The main research contents of EV71 vaccine are attenuated live vaccine based on the C4 strain and evaluated through animal model, virus like particle vaccine and recombinant vaccine aimed at VP1 site. It is provided one effective method for rapid diagnosis of EV71 combined use of two or more diagnosis assay. The foundation of suitable animal model, the screening of virus strain with high immunogenicity and cross protection, and the comparison of immunogenicity for different vaccine are the direction of virus research.

Key words: enterovirus 71; immunological detection; vaccine

收稿日期:2011-12-15

基金项目:河南省科技创新杰出青年项目(114100510024)

作者简介:董彩文(1970—),男,湖北省武穴市人,郑州轻工业学院副教授,博士,主要研究方向为生物技术和食品安全检测.

0 引言

肠道病毒 71 型 EV71 (enterovirus 71) 是一种嗜神经肠道病毒,由 EV71 引起的手足口病在亚洲频繁暴发,造成很高的发病率和死亡率.为了能对 EV71 引起的手足口病做到早发现、早治疗,寻找快速诊断方法、开发有效的抗病毒药物及安全的预防疫苗已经成为科技工作者研究的重点. EV71 VP1 基因编码蛋白分布有多个磷酸化位点,具有较多的生物功能位点和潜在的抗原表位区域,是免疫诊断、药物作用研究及疫苗研制的靶抗原,可为 EV71 诊断、治疗及预防方面的应用提供重要的参考依据^[1]. 本文将就 EV71 引起的手足口病的免疫学诊断方法、疫苗的开发进行综述.

1 EV71 诊断方法的研究进展

由于肠道病毒属成员数量多,且具有相似的结构和生物学特性,因此临床诊断困难.柯萨奇病毒 A16 的爆发往往伴随着 EV71 的流行,而两者的主要症状均表现为手足口病,在临床上非常难以区分;另外, EV71 还可引起与脊髓灰质炎病毒同样的中枢神经系统症状,因此 EV71 是肠道病毒中最难鉴定的病毒之一.目前国内外的相关报道中,关于 EV71 的诊断方法主要有病毒分离培养、中和抗体滴度检测、核酸检测和免疫学检测等^[2-6].

1.1 EV71 的分离培养

病毒分离培养是 EV71 病毒常用的实验室诊断方法,也是 EV71 病毒鉴定的金标准.主要用人上皮癌细胞 (Hep-2)、绿猴肾细胞 (Vero) 和人横纹肌癌细胞 (RD) 等细胞系扩增从患者疱液、咽拭子或粪便标本中分离病毒.目前已成功从患者粪便、脑脊液、血液、咽拭子及疱疹液中分离到 EV71 病毒.

1.2 EV71 中和抗体滴度检测

比较患者恢复期血清与急性期血清中和抗体滴度,可用作肠道病毒感染的血清学诊断方法.最常用的是微量板法测定抗体滴度,作为肠道病毒感染的诊断方法之一,此法是目前最常用的人肠道病毒抗体检测方法,具有精确且特异性好等特点.当急性期血清与恢复期血清中抗体滴度为 4 倍或 4 倍以上,则证明病毒感染.

张军等^[3]在 2009 年建立了新型 EV71 中和实验方法,前期的实验操作与传统方法一致,不同的是在病毒感染细胞后 14 h 即可检测.与传统 TCID50 方法相比,新型的 EV71 中和实验方法的操作周期

较短,只需要 30 h 即可完成对 EV71 和抗体的检测,同时采用 Elispot 自动扫描检测,可避免人工操作带来的视觉差,更能够满足快速高通量筛选的要求.

1.3 EV71 的核酸检测

1.3.1 逆转录 RT-PCR 技术 目前,逆转录聚合酶链反应 (RT-PCR) 技术已经成为肠道病毒感染快速诊断的重要手段,李国兰等^[5]用 RT-巢式 PCR 快速检测 EV71 病毒核酸:肠道病毒通用引物检测阳性率为 72.6%, EV71 特异性引物检测阳性率为 58.9%. 肠道通用引物在 45 例重症患儿和 50 例轻症患儿的病毒阳性检出率分别为 68.9% 和 76.0%, $P > 0.05$, 并无显著性差异. EV71 特异性引物在 45 例重症患儿和 50 例轻症患儿的病毒阳性检出率分别为 57.8% 和 60.0%, $P > 0.05$, 并无显著性差异. 95 例患儿 CA16 引物检测结果均为阴性.

1.3.2 实时荧光定量 PCR 实时荧光定量 PCR 是在 PCR 反应体系中引入特定的荧光标记基团,通过对积累的荧光信号的收集来实现对整个 PCR 反应过程的实时监测,最后通过绘制出的标准曲线对样品中待检模板含量进行定量分析.

陈应坚等^[7]在对 16 例已收集到的患者的粪便、疱疹液标本进行检测时,用实时荧光 PCR 方法检测到 8 份阳性样本,阳性率为 50.0%, 而用逆转录聚合酶链反应方法检测到 5 份阳性样本,阳性率为 31.3%. 实时荧光 PCR 技术具有特异性强,灵敏度高的特点,且能在采样后数小时内检测到病毒的 RNA,从而达到快速诊断的目的.

1.3.3 基因芯片技术 基因芯片技术是借助一定的方法 (压电打印法、原位合成法、分子印章法等),将设计的 DNA 片段固化到一定载体 (硅片、醛基化的玻片、表面氨基化等) 表面,在特定条件下与荧光标记的样品分子进行杂交,通过激光共聚焦显微镜等设备收集信号,并用生物信息学软件对其分析,从而获得样品的遗传信息^[6].

目前国外已有公司研发出肠道病毒鉴定芯片 (EV typing chip),可快速检测出肠道病毒的型别.国内目前未见使用基因芯片对肠道病毒进行检测的相关报道.

1.4 EV71 的免疫学检测

EV71 的确诊是在临床诊断的基础上, EV71 核酸阳性、分离出 EV 71 病毒或 EV71 IgM 抗体检测阳性, EV71 IgG 抗体 4 倍以上增高或阴性转为阳性^[8]来判断的.然而,常规病毒分离培养法虽可用作 EV71 诊断的直接证据,但其操作繁琐、周期也太

长;中和抗体滴度检测具有精确且高度特异性等特点,但存在不明显的隐性感染,且对毒株的稳定性要求较高;由于EV71和柯萨奇病毒A16等其他肠道病毒基因组的核苷酸序列具有一定的同源性,因而核酸检测试剂盒在实际操作过程中容易出现假阳性。

免疫学检测主要是利用抗原和抗体的特异性反应进行检测的一种手段,并可利用同位素、酶和化学发光物质等对检测信号进行放大和显示,常被用于蛋白质、激素等微量物质的检测。常见的EV71免疫学诊断方法正是运用了酶联免疫法(ELISA)检测。杨国威等^[9]利用巴斯德毕赤酵母表达重组蛋白VP1,检测58份非病人血清和98份病人血清(其中IgM阳性血清51份,IgG阳性血清47份)。结果显示,对IgM阳性血清,其特异度为93.1%,灵敏度可达90.2%;而对IgG阳性血清,其特异度为93.1%,灵敏度高达93.6%,证实重组蛋白VP1可用于制备ELISA诊断试剂盒。S. R. Shih等^[2]曾用EV71 VP1基因的原核表达产物作为抗原诊断EV71感染,结果表明VP1既可用于检测曾感染EV71患者血清中的IgG抗体,也可用于检测急性感染期患儿血清中的IgM抗体,而且与柯萨奇病毒A16抗血清无交叉免疫反应。S. Y. Wang等^[10]将商业化的抗人EV71-IgM抗体作为包被抗原建立了早期、快速诊断EV71感染的IgM诊断试剂盒。众多研究者^[11-12]表达纯化出具有免疫活性的EV71 VP1蛋白,建立了手足口病患者抗EV71-IgM和IgG的血清学诊断方法。鉴于ELISA检测方法的深入研究,目前已有国家批准的EV71 IgM和IgG抗体诊断试剂盒用于临床诊断,成为对EV71感染者的早发现、早诊断、早治疗的一种有效手段。

2 EV71的疫苗研究

目前关于EV71抗病毒药物的研究大多为体外研究或动物实验,研发预防手足口病的EV71疫苗是首要的控制措施。近年来国内已有多家企业采用不同来源的毒株及不同工艺进行EV71疫苗研发,在疫苗毒株的筛选和确定、细胞基质的选择、灭活工艺的优化和验证、质量控制、疫苗的免疫原性、动物模型评价等方面都取得了较大进展。目前开发EV71疫苗的毒株主要为国内流行的C4型毒株,采用的细胞基质主要为Vero细胞或人二倍细胞,多选择全病毒灭活工艺,采用发酵罐、细胞工厂或转瓶工艺生产。

2.1 动物模型

在疫苗研发进入临床研究之前,动物模型是评价疫苗免疫效果的关键指标。目前用于开发EV71疫苗的动物模型主要是乳鼠模型和猴体模型,但均存在一定问题。乳鼠模型感染的日龄偏小,最多为2周^[13],而且并非所有的EV71病毒均能建立乳鼠模型。由于灵长类动物与人类的亲缘关系最为接近,猕猴或恒河猴可用于EV71病毒感染的研究模型^[14-15]。但多数实验室猴体模型存在动物来源困难、饲养环境要求高、运输条件苛刻、试验费用高等问题,给大规模的疫苗研究带来一定困难。2011年窦建林等^[16]通过病毒驯化,获得的EV71神经细胞适应毒株,可用于构建手足口病动物模型,也有助于研究EV71免疫学发病机制。就目前研究进展来看,建立一种合适的动物感染模型对于EV71疫苗仍具有重大的研究意义。

2.2 减毒活疫苗

早期的研究证明福尔马林灭活疫苗的免疫保护效果优于VP1 DNA疫苗和VP1原核表达亚单位疫苗^[17]。Y. C. Lin等^[18]的研究提出一种适宜实验室培养的减毒株YN3-4a,其优越的特性都符合制备灭活疫苗的要求。M. Arita等^[19]构建出EV71减毒株EV71(SI-3'),其研究表明EV71(SI-3')具有良好的抗原性,是一种有前景的候选疫苗。张雪梅等^[20]研究认为EV71灭活疫苗可以在恒河猴猕猴体内诱导良好的免疫反应,而且具有良好的安全性。S. C. Wu等^[21]认为改良微载体技术能使EV71灭活疫苗的生产达到工业化规模。C. C. Liu等^[22]发现无血清微载体细胞培养技术也可以有效生产EV71灭活疫苗。高孟等^[23]建立了一种特异性好、灵敏度高、重复性好、简单方便的测定EV71病毒灭活疫苗抗原滴度的检测方法。2010年,由北京微谷生物医药有限公司、中国疾病预防控制中心和中国食品药品检定研究院联合开发的EV71灭活疫苗首获国家食品药品监督管理局签发的临床研究批件,这将为我国提供安全有效的手足口病预防用疫苗,对有效控制手足口病疫情具有重要的现实意义。

2.3 病毒样颗粒疫苗

EV71病毒样颗粒(VLP)能引起较强的抗EV71免疫应答,不含病毒核酸,具有很好的安全性,有望成为预防EV71感染的疫苗^[24]。C. Y. Cheng等^[25]构建了重组杆状病毒(BAC-P1-3CD)和Bac-P1-I3CD,在较弱的巨细胞病毒和IE-1启动子下分别表达3CD蛋白。免疫印迹和ELISA分析表明,Bac-P1-

C3CD 和 Bac-P1-I3CD 会导致 VLPs 释放到 Sf-9 细胞的上清,并且增强其在 Sf-9 细胞中的产量,但却在 High FiveTM(Hi-5)细胞中 VLPs 产量极低.通过优化工艺参数后,产生的 VLPs 与从 Bac-P1-3CD 感染产生的 VLPs,不仅在密度、大小和形状方面相似,而且还会在小鼠模型中诱发强有力的抗体反应,产生的抗体可以中和同源和异源基因组的 EV71 株,同时指出 VLPs 对手足口病流行具有交叉保护潜力.该研究表明,Bac-P1-C3CD 和优化的工艺使 VLPs 大规模生产更为经济,解决了需要细胞裂解液的困难,并有希望用于将来的工业疫苗生产.

2.4 针对 VP1 位点的重组疫苗

曾有研究者表达 VP1 基因构建了 EV71 重组疫苗,也有将 VP1 基因转入小鼠或西红柿制备口服转基因疫苗,均取得一定保护效果^[26-28]. D. G. Foo 等^[29]针对 EV71 B4 亚型的外膜蛋白 VP1 设计多肽疫苗,设计出 2 个肽段 SP55 和 SP70,分别包含 VP1 的氨基酸 163—177 和 208—222,实验证实两者具有作为合成肽疫苗预防 EV71 感染的潜力,而且 SP70 可成为一种制备 EV71 疫苗的备选合成肽. S. Y. Ho 等^[30]将 3 拷贝的 SP70(208—222aa)基因插入减毒百日咳杆菌构建嵌合菌体,试验证实它具有中和病毒的作用. X. L. Li 等^[31]用 SP55 和 SP70 2 种合成肽,免疫小鼠产生单克隆抗体,并经免疫印迹分析及免疫组化验证其特异性,认为克隆 22A12 在体外中和实验中呈现强中和活性,有望用于治疗 EV71 感染.最近,中国疾病预防控制中心制成 EV71 病毒基因工程疫苗,已获得专利^[32]. W. C. Ch'ng 等^[33]用一种具有 EV71 VP1 片段(NP1-VP11-100)的重组新城疫病毒外壳蛋白感染新生小鼠模型,结果表明 NP1-VP11-100 能对 EV71 感染具有部分保护作用,可以作为抗 EV71 感染的潜在疫苗.

另外,研究发现 EV71 在不同人脑组织有交叉反应,而且这种交叉反应与病毒的 2 种结构蛋白有关,2010 年 J. N. Liu 等^[34]选择了没有交叉反应的六肽,并组合成 3 种备选疫苗,免疫幼鼠以评价其免疫效果.研究指出由结构蛋白上的肽段 P70—159, P140—249, P324—443, P746—876 组成的 Vac6,对主要由 EV71 C4 亚型引起的手足口病具有潜在预防价值.

目前虽未发现针对 EV71 重症患者的有效治疗药物,但预防疫苗的研究已有突破性进展. T. C. Wu 等^[35]研究认为 EV71 与柯萨奇病毒 A16 型有许多共同的多肽表位,针对柯萨奇病毒 A16 型的体液免

疫和细胞免疫对 EV71 感染有交叉预防作用,目前已有针对这 2 种病毒引起的手足口病疫苗获得专利.另外,鉴于国内外将免疫乳用于预防疾病的研究^[36],将纯化的基因工程抗原 EV71 VP1 免疫奶牛制备的免疫乳用于 EV71 引起的手足口病预防也是一个新的思路.

3 展望

目前,人类已经建立了很多种 EV71 的检测方法,但在临床应用上都有一定的局限性,很难同时满足准确、快速、简便、易于普及等要求.虽然 ELISA 法具有敏感、特异、廉价和快速等优点,也可满足现场检测及大规模普及等需求,但仍受两方面的限制:一方面,高病毒含量的样本采集较困难,另一方面, EV71 在人群中存在很大比例的隐性感染.随着体外诊断试剂的不断发展,国内外关于疾病的检测诊断涌现了许多新思路,主要表现在两种及两种以上诊断方法的联合使用,这样可以最大限度地利用各种检测方法的优点,这也为 EV71 的诊断提供了一条新思路.建立合适的动物模型,筛选免疫原性和交叉保护水平高的毒种,以及不同类型疫苗免疫原性比较是疫苗研究的重点.

参考文献:

- [1] 徐鸿绪,周惠玲,崔颖鹏,等.肠道病毒 71 型 VP1 基因及蛋白结构与功能的生物信息学分析[J].中华传染病杂志,2010,28(7):408.
- [2] Shih S R, Li Y S, Chiou C C. Expression of capsid protein VP1 for use as an antigen for the diagnosis of enterovirus 71 infection[J]. Medical Virology, 2000, 61(2): 228.
- [3] 张军,蔡毅君.肠道病毒分离鉴定及 EV71 快速高通量中和实验方法的建立[D].厦门:厦门大学,2009: 33-78.
- [4] 李静,蔡芳,高强,等. EV71 病毒特异性单克隆抗体的筛选及鉴定[J].细胞与分子免疫学杂志,2009, 25(7):623.
- [5] 李国兰,郭玲,李治悦,等. RT-PCR 法在快速检测肠道病毒 71 型(EV71)核酸中应用[J].安徽医学,2008, 29(4):363.
- [6] 马文丽,郑文岭. DNA 芯片技术的方法及应用[M].广州:广东科技出版社,2002.
- [7] 陈应坚,李水明,徐亚军.应用荧光定量 PCR 技术检测肠道病毒 71 型[J].现代预防医学,2010,37(2):339.
- [8] 程献,徐咏书.手足口病 EV71 的实验室诊断[J].实验与检验医学,2008,26(3):286.
- [9] 杨国威,何雅青,薛颖,等.肠道病毒 71 型外壳蛋白

- VP1 在 Pichiapastoris 酵母中的表达[J]. 病毒学报, 2003,19(2):114.
- [10] Wang Sheng-Yu, Lin Tsuey-Lih, Chen Hour-Young, et al. Early and rapid detection of enterovirus 71 infection by an IgM-capture ELISA[J]. J of Virological Methods, 2004, 119:37.
- [11] 谢婧婧, 杨桂林, 刘映霞, 等. 肠道病毒 71 型手足口病 ELISA 诊断试剂盒研制与临床应用[J]. 中华检验医学杂志, 2009, 32(11):1262.
- [12] 马洪滨, 侯俊, 李鲁平, 等. 肠道病毒 71 型血清学检测方法的建立及应用[J]. 解放军医学杂志, 2010, 35(3):239.
- [13] Chen S C, Chang H L, Yan T R, et al. An eight-year study of epidemiologic features of enterovirus 71 infection in Taiwan[J]. Am J Trop Med Hyg, 2007, 77(1):188.
- [14] Dong C, Wang J, Liu L, et al. Optimized development of a candidate strain of inactivated EV71 vaccine and analysis of its immunogenicity in rhesus monkeys[J]. Hum Vaccine, 2010, 6(12):1028.
- [15] 王晶晶, 张雪梅, 赵红玲, 等. 人肠道病毒 71 型感染免疫抑制恒河猴的分析[J]. 中国病理生理杂志, 2011, 27(7):1249.
- [16] 窦建林, 安静. EV71 型病毒驯化与手足口病动物模型的研究进展[J]. 免疫学杂志, 2011, 27(3):259.
- [17] Wu C N, Lin Y C, Fann C, et al. Protection against lethal enterovirus 71 infection in newborn mice by passive immunization with subunit VP1 vaccines and inactivated virus[J]. Vaccine, 2001, 20:895.
- [18] Lin Y C, Wu C N, Shin S R, et al. Characterization of a vero cell-adapted virulent strain of enterovirus 71 suitable for use as a vaccine candidate[J]. Vaccine, 2002, 20(20):2485.
- [19] Arita M, Nagata N, Iwata N, et al. An attenuated strain of enterovirus 71 belonging to genotype a showed a broad spectrum of antigenicity with attenuated neurovirulence in cynomolgus monkeys[J]. J of Virology, 2007, 81(17):9386.
- [20] 张雪梅, 赵红玲, 王晶晶, 等. 肠道病毒 71 型灭活疫苗在婴猴保护性实验中的病理炎症反应[J]. 中华医学杂志, 2011, 91(28):1977.
- [21] Wu S C, Liu C C, Lian W C, et al. Optimization of microcarrier cell culture process for the inactivated enterovirus type 71 vaccine development[J]. Vaccine, 2004, 22:3858.
- [22] Liu C C, Lian W C, Butler M, et al. High immunogenic enterovirus 71 strain and its production using serum-free microcarrier Vero cell culture[J]. Vaccine, 2007, 25:19.
- [23] 高孟, 周康凤, 姜云水, 等. 一种测定肠道病毒 71 型灭活疫苗抗原滴度的检测方法[P]. 中国专利: CN101881774A, 2010-06-22.
- [24] Chung Y C, Ho M S, Wu J C, et al. Immunization with virus-like particles of enterovirus 71 elicits potent immune responses and protects mice against lethal challenge[J]. Vaccine, 2008, 26:1855.
- [25] Cheng C Y, Chen C Y, Lin S Y, et al. Enterovirus 71 virus-like particle vaccine: Improved production conditions for enhanced yield[J]. Vaccine, 2010, 28(43):6951.
- [26] Tung W S, Bakar S A, Sekawi Z, et al. DNA vaccine constructs against enterovirus 71 elicit immune response in mice[J]. Genet Vaccines Therapy, 2007(5):6.
- [27] Chen H L, Huang J Y, Chu T W, et al. Expression of VP1 protein in the milk of transgenic mice a potential oral vaccine protects against enterovirus 71 infection[J]. Vaccine, 2008, 26(23):2882.
- [28] Chen H F, Chang M H, Chiang B L, et al. Oral immunization of mice using transgenic tomato fruit expressing VP1 protein from enterovirus 71[J]. Vaccine, 2006, 24:2944.
- [29] Foo D G, Macary P A, Alonso S, et al. Identification of human CD4⁺ T-Cell epitopes on the VP1 capsid protein of enterovirus 71[J]. Viral Immunology, 2008, 21(2):215.
- [30] Ho S Y, Chua S Q, Foo D G, et al. Highly attenuated Bordetella pertussis strain BPZE1 as a potential live vehicle for delivery of heterologous vaccine candidates[J]. Infection and Immunity, 2008, 76(1):111.
- [31] Li Xiuling, Mao Chunming, Ma Shujun, et al. Generation of neutralizing monoclonal antibodies against enterovirus 71 using synthetic peptides[J]. Biochemical and Biophysical Research Com, 2009, 390(4):1126.
- [32] 毕胜利, 陈斯勇, 伊瑶, 等. 预防肠道病毒 71 型感染的基因重组疫苗及其制备方法[P]. 中国专利: CN102058881A, 2011-02-25.
- [33] Ch'ng Wei-Choong, Stanbridge Eric J, Ong Kien-Chai, et al. Partial protection against enterovirus 71 (EV71) infection in a mouse model immunized with recombinant newcastle disease virus capsids displaying the EV71 VP1 fragment[J]. J of Medical Virology, 2011, 83(10):1783.
- [34] Liu Jiang Ning, Wang Wei, Duo Jian Ying, et al. Combined peptides of human enterovirus 71 protect against virus infection in mice[J]. Vaccine, 2010, 28(46):7444.
- [35] Wu T C, Wang Y F, Lee Y P, et al. Immunity to avirulent enterovirus 71 and coxsackie A16 virus protects against enterovirus 71 infection in mice[J]. J of Virology, 2007, 81(19):10310.
- [36] 孙家财, 楮庆环, 孙高英, 等. 免疫乳的研究进展[J]. 食品与药品, 2006, 8(6):24.

猕猴桃/苹果风味醋果冻的研制

徐清萍, 胡风城

(郑州轻工业学院 食品与生物工程学院, 河南 郑州 450002)

摘要:以食醋、猕猴桃、苹果等为原料,研制开发风味醋果冻.研究了风味醋果冻中混合胶复配比例和用量、复合果汁,甜味剂、食醋的用量等对风味醋果冻性能的影响.结果表明,果冻复配胶的最佳配比为鱼胶粉:黄原胶:琼脂=1:1:2;猕猴桃汁:苹果汁=3:1.通过正交试验确定了风味醋果冻的配方:复合胶粉质量分数1.0%,复合果汁体积分数20%,甜味剂(阿斯巴甜:砂糖=1:50)质量分数4.0%,白醋体积分数6.0%.成品果冻营养健康,色泽均匀,组织状态良好,口感酸甜,香气协调.

关键词:猕猴桃;苹果;风味醋果冻

中图分类号:TS255.43 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2012.05.004

Preparation of flavor vinegar jelly with kiwi and apple

XU Qing-ping, HU Feng-cheng

(College of Food and Bioeng., Zhengzhou Univ. of Light Ind., Zhengzhou 450002, China)

Abstract: Vinegar, kiwi and apple were used for making flavor vinegar jelly. The influences of the dosage of jelly powder, complex juice, sweetener, and vinegar on flavor vinegar jelly were studied. The best ratio for fish powder, xanthan gum and agar was 1:1:2 and the best ratio for kiwifruit juice and apple juice was 3:1 according to experiment. The optimal ratio for flavor vinegar jelly, which was determined by orthogonal experiments, was as follows: jelly powder 1.0%, fruit juice 20%, sweetener 4.0% (the ratio for aspartame and granulated sugar was 1:50), white vinegar 6.0%. Vinegar jelly obtained was healthy with even color, good state, sour and sweet taste, and balanced smell.

Key words: kiwi; apple; flavor vinegar jelly

0 引言

食醋除了调味以外还具有保健和医疗作用,可改善人体新陈代谢、降低血压、维持体内酸碱平衡等^[1].食醋的产品形式已由液体醋转向醋饮料、醋胶囊、粉末醋等多种产品形式.猕猴桃富含三萜、黄酮甙体等化学成分,具有抗肿瘤、抗突变、抗畸变等多种药理作用,能加速人体铅的排泄,是一种较为理想的天然排铅食品^[2-3].苹果含有丰富的糖、维生

素和矿物质等大脑必需的营养素,尤其富含锌元素,苹果中含有的多酚类物质具有很强的抗氧化和抑菌能力,对心血管舒张、动脉硬化等病症具有很好的疗效^[4].果冻是一种受儿童和青年人喜欢的休闲食品,但市场所售的果冻营养价值低,近年来相关研究开始转向各种营养保健型果冻的开发^[5-7].本文拟以食醋、猕猴桃、苹果等为原料开发一种形态介于弹性果冻和吸冻之间的风味醋果冻,以弥补只含果肉或只含果汁的胶冻类产品在营养和风味

收稿日期:2012-07-01

基金项目:河南省高等学校青年骨干教师资助计划(2010GGJS-112);河南省重点科技攻关项目(112102110125)

作者简介:徐清萍(1975—),女,山西省太原市人,郑州轻工业学院副教授,博士,主要研究方向为食品生物技术与生物化工.

上的不足.

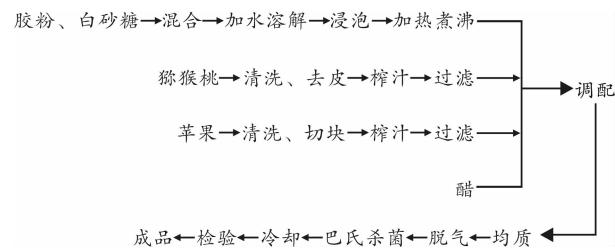
1 实验

1.1 材料与仪器

猕猴桃、苹果,新鲜,市售;白醋,上海鼎丰酿造食品有限公司产,酸度 5 g/100 mL;米醋,宝丰县冯异醋业有限公司产,酸度 6.8 g/100 mL;白醋和香醋,江苏恒顺醋业有限公司产,酸度 5 g/100 mL;鱼胶粉、黄原胶、琼脂、果胶、阿斯巴甜、山梨酸钾、白砂糖、柠檬酸,均为食品级,市售.

SE—2106 榨汁机,佛山市顺德区嘉壕实业有限公司产;BSA223S 分析天平,北京赛多利斯有限公司产.

1.2 工艺流程



1.3 操作要点

1.3.1 猕猴桃汁制备 挑选成熟、完好果实,清洗、去皮后将果肉放入榨汁机中榨汁,用 8 层纱布过滤备用.

1.3.2 苹果汁的制备 选用新鲜完好、成熟度恰当的苹果,洗净晾干,切块榨汁.

1.3.3 溶胶 将白砂糖与胶粉一起搅拌均匀,冷水溶解,静置 20~30 min. 然后加到总水量后,边搅拌边加热至沸腾,保持 10 min,至固体完全溶解.

1.3.4 调配 将阿斯巴甜和砂糖的混合物(1:50)用适量的蒸馏水溶解,加入到胶液中. 边加边搅拌,经过滤可除去微量的杂质及泡沫,得到透明、黏稠的糖胶液,冷却到 75 °C 左右迅速加入猕猴桃汁、苹果汁、白醋和 0.04% 的山梨酸钾.

1.3.5 灌装灭菌 将调配好的果冻灌装入果冻杯中,均质并及时封口. 封口后脱气,85 °C 巴氏灭菌 20 min,灭菌后应迅速冷却至室温.

1.3.6 感官评价 选择食品专业学生组成小组进行感官评分,感官评价标准见表 1.

1.4 果冻最佳配方的确定

在单因素试验的基础上,考察复配胶、复合果汁、甜味剂和白醋添加量对果冻品质的影响,采用 $L_9(3^4)$ 正交设计进行试验,如表 2 所示,通过感官评分筛选最佳配方.

表 1 感官评价标准表

项目	标准	分值
色泽	浅青色,色泽均匀一致	25
滋味及气味	酸甜可口,具有猕猴桃和苹果的特殊果香	25
组织形态	成冻完整,质地均匀,半透明,弹性韧性好,表面光滑,无气泡	25
口感	口感润滑、细腻、有韧性,酸甜可口,有咬劲	25

表 2 正交因素水平表

水平	因素			
	复配胶粉(A)	复合果汁(B)	甜味剂(C)	白醋(D)
1	0.8	20	3.6	4.0
2	1.0	25	4.0	5.0
3	1.2	30	4.4	6.0

2 结果与讨论

2.1 混合胶的选择

使用单一种类的凝胶剂制作果冻,产品的品质存在一定缺陷,而采用多种胶进行复配,胶体间的协同增效作用能使其性能达到互补,凝胶效果好. 通过前期试验,确定用于果冻制作的胶粉为鱼胶粉、黄原胶、琼脂组成的复配胶. 考察鱼胶粉、黄原胶、琼脂的复配比例对果冻凝胶性能的影响,根据感官评定,选定鱼胶粉、黄原胶、琼脂的最佳比例为 1:1:2,此时产品具有较好弹性强度,均一性和透明度都非常理想.

2.2 胶粉浓度的确定

复合胶粉(鱼胶粉:黄原胶:琼脂=1:1:2),以不同胶粉浓度进行试验,胶粉浓度对果冻风味的影响如下:胶粉浓度为 0.5%,0.8%,1.0%,1.2%,1.5% 时,感官评分分别为 52 分,74 分,90 分,80 分,72 分. 可见,当复配胶加入量为 1.0% 时,产品分值最高. 胶量少时果冻成型不好;胶量过多时,果冻口感差.

2.3 复合果汁配比的选择

不同配比的果汁对果冻的感官品质有不同影响. 复合胶粉(鱼胶粉:黄原胶:琼脂=1:1:2)1.0% 时,考察不同比例的猕猴桃汁与苹果汁对果冻感官品质的影响如下:当配比为 1:1,1:2,1:3,2:1,2:3,3:1,3:2 时,感官评分为 82 分,78 分,75 分,85 分,80 分,92 分,87 分. 可见,当猕猴桃汁与苹果汁的配比为 3:1 时,果冻的感官品质最理想.

2.4 食醋品种及添加量的确定

对不同食醋品种(米醋、白醋、香醋)对果冻感官品质的影响进行预试验,结果表明选择白醋制成

的风味醋果冻有清淡醋酸气味,色泽清晰,获得的感官效果最为理想.考察白醋添加量(体积分数)对果冻凝胶性能的影响,结果如下:当白醋添加量为4%时,凝胶强度和弹性基本不变,透明度的下降最小,达到了果冻产品的外观要求;当白醋添加量为5%时,凝胶强度和弹性的变化不明显,透明的胶体略显乳白色;当白醋添加量为6%时,凝胶强度和弹性有比较小的下降,为白色的半透明凝胶.可见,酸度为5 g/100 mL的白醋添加量为4%~6%时产品的凝胶性和口感基本令人满意.

食醋可赋予产品酸味、调节产品风味,并降低pH值,抑制细菌生长.其用量对口感和胶的稳定性影响较大,用量过低则发挥不了其应有的作用;而当用量增大时,胶发生水解,影响其凝胶性.为了避免这些影响,必须将胶液的温度降到70℃以下再添加食醋.

2.5 甜味剂最适添加量的确定

考察甜味剂(阿斯巴甜:砂糖=1:50)的添加量(质量分数)对果冻甜度的影响,结果如下:甜味剂添加量为2%时,果冻几乎没有甜味,偏酸;为3%时,果冻稍甜,偏酸;为4%时,果冻酸甜可口,表面触感滑嫩;为5%时,果冻偏甜,表面触感黏手;为6%时,果冻太甜,且表面触感黏手.可见,当复合甜味剂的添加量为4%时,甜味适宜,美味可口.果冻中单用白砂糖作甜味剂时,对果冻的胶体凝胶能力具有副作用,使果冻组织形态偏软、口感无弹性,而且会增加人体对糖的摄入.添加适量的阿斯巴甜代替部分白砂糖,既可以改善产品的质量又可消除人们担心摄入过多的糖会影响身体健康,故选用白砂糖和阿斯巴甜混合物作为复合甜味剂.

2.6 果冻最佳配方的确定

考察复配胶粉、复合果汁、甜味剂、白醋这4个主要因素对果冻品质的影响,如表3所示.

由表3可知,各因素对产品质量的影响顺序为复合果汁>甜味剂>胶粉>白醋.综合产品的感官评分,以A₂B₁C₂D₃效果最好,即胶粉用量质量分数1.0%、复合果汁体积分数20%、甜味剂质量分数为4.0%、白醋体积分数6.0%为最佳.

按照风味醋果冻的最佳配方(琼脂0.5%,鱼胶粉0.25%,黄原胶0.25%,甜味剂4.0%,白醋体积分数6.0%,猕猴桃汁体积分数15%,苹果汁体积分数5%,山梨酸钾0.04%)进行验证,其产品质地均

匀、光滑、淡青色、半透明、有弹性,凝胶状态佳,气味清新,酸甜适口,无明显析水.

表3 果冻L₉(3⁴)正交试验结果

实验号	A/%	B/%	C/%	D/%	感官评分/分
1	1	1	1	1	75
2	1	2	2	2	70
3	1	3	3	3	72
4	2	1	2	3	90
5	2	2	3	1	75
6	2	3	1	2	70
7	3	1	3	2	80
8	3	2	1	3	70
9	3	3	2	1	75
K ₁	72.333	81.667	71.667	75.000	
K ₂	78.333	71.667	78.333	73.333	
K ₃	75.000	72.333	75.667	77.333	
R	6.000	10.000	6.666	4.000	

3 结论

通过实验研究,确定了风味醋果冻的最佳配方:琼脂0.5%,鱼胶粉0.25%,黄原胶0.25%,甜味剂(阿斯巴甜:砂糖=1:50)4.0%,白醋体积分数6.0%,猕猴桃汁体积分数15%,苹果汁体积分数5%.经此工艺加工的风味醋果冻组织形态均匀,口感细腻,有弹性,酸甜适中,有猕猴桃和苹果特有的果香味,无异味.

参考文献:

- [1] 徐清萍,敖宗华,陶文沂.食醋功能研究进展[J].中国调味品,2003(11-12):42.
- [2] 崔莹.猕猴桃属植物化学成分及药理活性研究进展[J].西安文理学院学报:自然科学版,2011,14(4):21.
- [3] 李加兴,陈奇,陈双平,等.铅对儿童健康的危害及猕猴桃促进排铅机理[J].食品与机械,2006,22(2):38.
- [4] 孙建霞,孙爱东,白卫滨.苹果多酚的功能性质及应用研究[J].中国食物与营养,2004(10):38.
- [5] 张丽芳.南瓜酸奶保健果冻的工艺研究[J].食品工业,2011(10):45.
- [6] 付晓萍,朱黎明,李永强,等.风味型红枣红葡萄酒果冻的研制[J].食品工业科技,2011(7):302.
- [7] 黄丽.佛手瓜果冻的研制[J].食品与发酵工业,2011,37(3):126.

壳聚糖对鲜切苹果的保鲜效果

张伟娜¹, 代增英¹, 冯建岭¹, 李迎秋^{1,2}, 于慧慧¹

(1. 山东轻工业学院 食品与生物工程学院, 山东 济南 250353;

2. 山东省微生物工程重点实验室, 山东 济南 250353)

摘要:以鲜切苹果为实验原料,分别用1%醋酸配制不同浓度的壳聚糖溶液浸泡鲜切苹果,在0℃和25℃条件下保存,考察可滴定酸含量、褐变度、失重率.实验结果表明,在0℃条件下,壳聚糖浓度为1.63%,浸泡时间为90s时保鲜效果最佳.

关键词:壳聚糖;苹果保鲜;褐变度

中图分类号:TS205 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2012.05.005

The effect of chitosan on the preservation of fresh cut apple

ZHANG Wei-na¹, DAI Zeng-ying¹, FENG Jian-ling¹, LI Ying-qiu^{1,2}, YU Hui-hui¹

(1. College of Food and Bioeng., Shandong Polytechnic Univ., Ji'nan 250353, China;

2. Shandong Provincial Key Lab. of Microbial Eng., Ji'nan 250353, China)

Abstract: With fresh cut apple as the test raw material, different concentration chitosan solution was prepared with acetic acid of 1%. The fresh cut apple was preserved in 0℃ and 25℃ after daubing the fresh cut apple chitosan solution. Titratable acid, browning degrees, and loss ratio were measured in a certain interval of time. The results showed that the preservation effect was the best when chitosan concentration was 1.63% at 0℃ and 90 s.

Key words: chitosan; apple preservation; browning degrees

0 引言

壳聚糖是甲壳素的脱乙酰化产物,它是甲壳素重要的衍生物.在高温下使用NaOH溶液将甲壳素脱乙酰化可得到壳聚糖^[1].壳聚糖因其具有优越的生物活性,良好的成膜特性、功能性质及防腐抗菌能力,被广泛应用在生物、医药及食品方面^[1-9],引起国内外研究人员的广泛关注.目前,鲜切苹果引入餐桌遇到的最大问题是其氧化褐变快,很容易坏掉.而壳聚糖以其良好的保鲜特性对鲜切果蔬的保鲜加工起着重要作用.其保鲜机理主要是形成保护

膜质,促进生理活性.本文拟利用壳聚糖溶液在果实表面容易形成一层无色透明薄膜来实现其保鲜效果,以期在一定程度上延缓苹果氧化褐变,减少腐烂,延长贮藏期.

1 实验

1.1 材料及仪器

材料:品种、新鲜度、成熟度、机械损伤度一致的苹果,市售;壳聚糖(脱乙酰度≥90%),济南海得贝海洋生物工程有限公司产;醋酸,配制成1%(V/V)醋酸,乙醇(95%分析纯),配制成10g/L酚酞指

收稿日期:2012-05-18

基金项目:山东省科技发展计划项目(2010GNC10917,2011GGH22110)

作者简介:张伟娜(1987—),女,山东省济宁市人,山东轻工业学院硕士研究生,主要研究方向为食品生物技术.

通信作者:李迎秋(1972—),女,山东省菏泽市人,山东轻工业学院副教授,博士,主要研究方向为食品生物技术.

示剂,天津市大茂化学试剂厂家;NaOH,配制成0.01 mol/L的浓度,天津市广成化学试剂厂产.

仪器:LDZX—50KB 台式电热压力蒸汽灭菌器,上海满贤经贸有限公司产;HWS—250 型恒温箱,上海精宏实验设备有限公司产;MAPDAV—1100 可见光光度计,上海美谱仪器有限公司产;AL—204 电子天平,梅特勒—托利多仪器(上海)有限公司产.

1.2 操作方法

1.2.1 壳聚糖保鲜液的制备 预先配置1%(V/V)醋酸溶液,分别称取0.83 g,1.23 g,1.63 g的壳聚糖,加入0.1%醋酸溶液溶解,连续搅拌0.5 h后置于试验台24 h后用100 mL容量定容瓶配制成0.83%,1.23%,1.63%的壳聚糖溶液备用.

1.2.2 实验原材料苹果的预处理 把苹果洗净去皮,切成质量为5 g的正方体状,置于果盘中,罩上保鲜膜.

1.2.3 可滴定酸(TA)的测定 见参考文献[10].

1.2.4 褐变度的测定^[10] 1)每次测完滴定酸后取上步中所得滤液,用0.1%醋酸为空白,420 nm波长下用分光光度计测其吸光度.

2)褐变度用 $10 \times A_{420}$ 表示.每1 d测一次.实验方案同测定可滴定酸含量方案.

1.2.5 失重率的测定 失重率采用以下公式计算:

$$\text{失重率} = \frac{\text{贮藏前质量} - \text{贮藏后质量}}{\text{贮藏前质量}} \times 100\%$$

每天测一次.

1.2.6 壳聚糖涂膜处理的感官鉴定 由前述实验结果对鲜切苹果进行处理,测定其感官品质.每天检查涂膜的保鲜效果,并依据表1对其效果进行感官评定.

表1 鲜切苹果的感官鉴定标准

感官品质	质量等级
切面新鲜,有光泽,具有正常果味	+++
切面较新鲜,有轻微褐变,果味变淡	++
切面大部分褐变,稍有异味	+
切面褐变,发霉严重,有异味	-

2 结果与讨论

2.1 可滴定酸(TA)的测定

可滴定酸度是植物品质的重要构成性状之一,尤其是以果实为目的水果,可滴定酸与糖一样,是影响果实风味品质的重要因素.对于鲜食品种,一般来讲,要求高糖中酸,风味浓,品质优;对于加工

品种,则要求高糖高酸.

2.1.1 在0℃条件下壳聚糖对苹果TA含量的影响 0℃条件下壳聚糖对苹果TA含量的影响如图1所示.由图1可以看出:鲜切苹果在0℃条件下,空白组的TA含量在前2 d基本维持在0.200%左右,2 d后开始升高,在3 d和4 d达到最高值0.430%,以后几天保持不变;0.83%壳聚糖处理组的TA含量前2 d有个上升下降的过程,3 d时达到最高值0.497%,然后再次下降;1.23%壳聚糖浓度处理组的TA含量呈平缓上升趋势,在3 d时达到最高值,为0.464%;壳聚糖浓度为1.63%的实验组的TA含量总体在空白组之下,且整个过程中其含量基本没有变化,说明1.63%的壳聚糖浓度的保鲜效果最好.

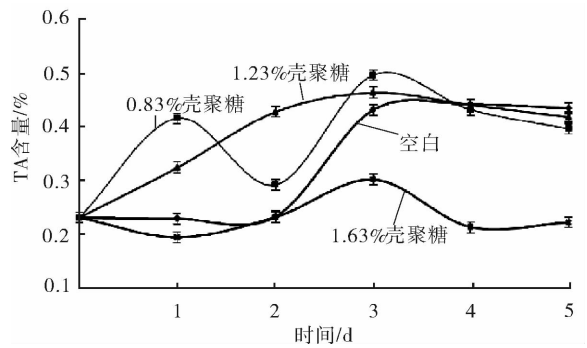


图1 0℃条件下壳聚糖对苹果TA含量的影响

2.1.2 25℃下壳聚糖对苹果TA含量的影响

25℃下壳聚糖对苹果TA含量的影响如图2所示.由图2可以看出,相比于0℃条件下贮藏,25℃条件下鲜切苹果的贮藏期缩短为3 d.在25℃条件下,苹果的各种代谢活动旺盛,加之无氧呼吸的作用,苹果中的TA含量总体呈上升趋势.其中空白组的TA含量前2 d基本保持不变,后来呈上升趋势,最高值达到0.553%;1.23%浸泡组的TA含量总体上上升最快,由开始的0.230%上升到最后的0.884%;1.63%浸泡组的TA含量总体稍有上升,开始基本不变,最后达到0.670%.

2.1.3 不同的浸泡时间对苹果TA含量的影响

本实验用1.63%壳聚糖浸泡鲜切苹果,控制温度为0℃.由初始实验知道浸泡时间太长会影响苹果的品质,进而影响苹果的贮藏时间,故把浸泡时间控制在2 min之内.不同浸泡时间对苹果TA含量的影响如图3所示.

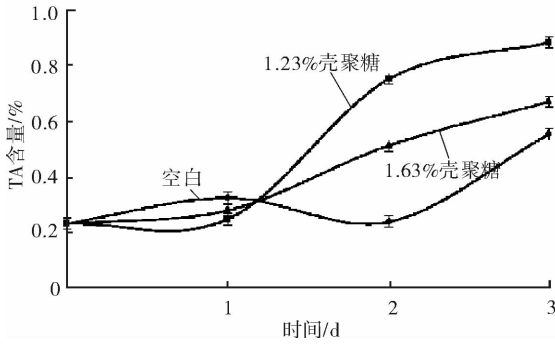


图2 25 °C下壳聚糖对苹果 TA 含量的影响

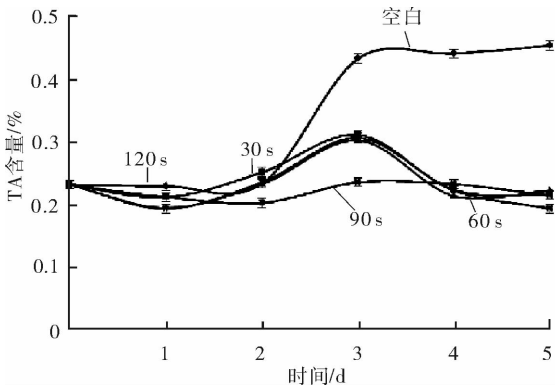


图3 不同浸泡时间对苹果 TA 含量的影响

由图3可看出,浸泡时间对苹果TA含量的影响不是很大:空白组的TA含量开始基本不变,到2d时开始上升,3d时达到0.453%;其他实验组变化趋势基本一致,开始平缓上升,在3d时有轻微的上升,在0.300%左右,最后下降到0.200%左右。总体来说在90s时保鲜效果最好,因为如果浸泡时间太短会起不到保鲜的效果,浸泡时间太长又会使苹果细胞发生破裂。

2.2 褐变度的测定

2.2.1 0 °C条件下壳聚糖对苹果褐变度的影响

在0 °C条件下,不同浓度壳聚糖浸泡对苹果褐变度的影响见图4。由图4可以看出,在鲜切苹果的贮藏过程中,苹果的褐变度总体呈上升趋势。空白组的褐变度上升速度最快,由最初的1.16上升到4.06;其他实验组的褐变度总体变化不大,有轻微的上升,但是3组相比,浓度1.63%的壳聚糖浓度时抗褐变程度最强,其褐变度一直小于其他组的褐变度,最大时在第4d时出现,为1.81。

2.2.2 25 °C条件下壳聚糖对苹果褐变度的影响

25 °C条件下,不同浓度壳聚糖浸泡对苹果褐变度的影响见图5。由图5可以看出,鲜切苹果的褐变度在室温(25 °C)条件下总体是上升的。空白组由开始

的1.16上升到2.56,其他2组由开始的1.16上升到3.80以上,且褐变速度较快。因为在室温条件下,各种酶的活性或许达到了最大。

2.2.3 不同浸泡时间对鲜切苹果褐变度的影响

浸泡时间对苹果褐变度的影响见图6。由图6可以看出,在壳聚糖浓度为1.63%,贮藏温度为0 °C的条件下,鲜切苹果的褐变度总体呈上升趋势。空白组的上升速度最大,由开始的1.16到最后的3.97;其他组的鲜切苹果褐变度基本不变,浸泡时间在

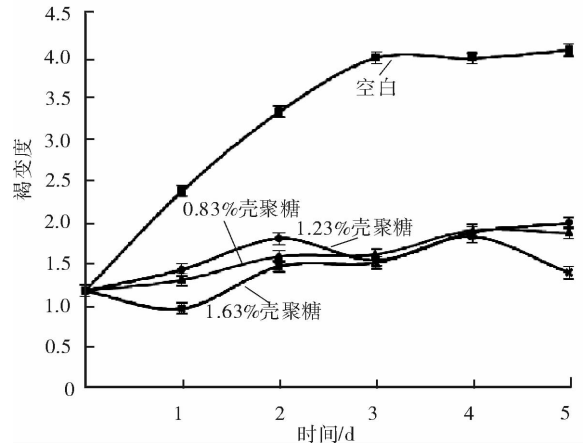


图4 0 °C下不同浓度壳聚糖浸泡对苹果褐变度的影响

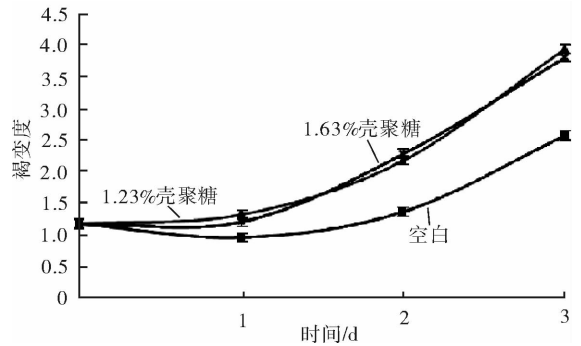


图5 25 °C下不同浓度壳聚糖浸泡对苹果褐变度的影响

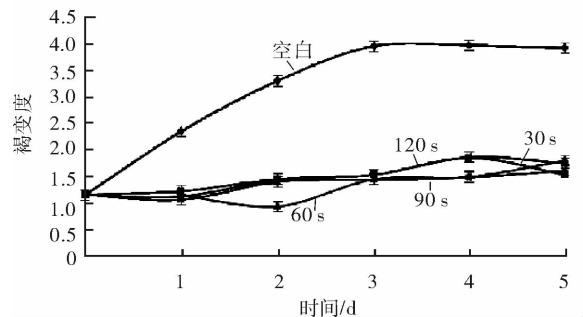


图6 浸泡时间对苹果褐变度的影响

2 min内对苹果褐变度的变化影响不大,总的来说,90 s时保鲜效果最好.

2.3 失重率的测定

各实验组的鲜切苹果质量基本不变,编号为1的实验组壳聚糖浸泡苹果的质量变化结果如下:当温度为0℃,壳聚糖浓度为0.83%,在0 d,1 d,2 d,3 d,4 d,5 d时苹果质量分别为5.001 2 g,5.007 8 g,5.049 5 g,4.992 5 g,4.964 1 g,4.962 2 g.

可见鲜切苹果块质量基本上没有变化,说明壳聚糖在防止失水方面效果很好.其他实验组基本一致.

2.4 壳聚糖涂膜处理的感官鉴定

每天检查涂膜的保鲜效果,感官鉴定结果见表2.由表2可知,在壳聚糖浓度为1.63%,保存温度为0℃的条件下,鲜切苹果感官上保持较好,说明壳聚糖的保鲜效果总体不错.

表2 鲜切苹果的感官鉴定结果

贮藏时间/d	感官质量	质量等级
0	切面新鲜,有光泽,有很浓的果香	+++
1	切面新鲜,有光泽,果味正常	+++
2	切面较新鲜,有轻微褐变,果味变淡	++
3	切面较新鲜,有褐变,果味较淡	++
4	切面较新鲜,有褐变,果味很淡	++
5	切面不太新鲜,大部分褐变,果味很淡	++

3 结论

本文以鲜切苹果为实验原料,分别用1%醋酸配制不同浓度的壳聚糖溶液浸泡鲜切苹果,在0℃条件下和25℃条件下保存,结果表明:在0℃条件下保存时,1.63%的壳聚糖溶液保鲜效果最好;在室

温条件下得到同样的结果.在0℃条件下,壳聚糖浓度为1.63%,浸泡时间为90 s时最佳.通过失重率测定和感官评价实验也得到了同样的结果.

由本次实验结果可以看出,壳聚糖具有很好的保鲜效果,且在壳聚糖浓度为1.63%是保鲜效果最佳;并且壳聚糖为无毒壳聚糖无毒、成本低、易操作,对于餐饮行业来说是一个很不错的选择.

参考文献:

[1] 刘航海,郑钢桥.壳聚糖在水果保鲜中的应用[J].湖南农业科学,2009(4):97.

[2] 白欢,祝美云.壳聚糖1-MCP处理对芒果货架期品质的影响[J].食品科学,2010,31(24):461.

[3] 张举印,饶景萍,董晓庆,等.壳聚糖复合涂膜对红富士苹果采后生理相关酶活性的影响[J].食品科技,2010,35(3):48.

[4] 祝美云,党建磊,魏征,等.壳聚糖复合涂膜保鲜鲜切莲藕的研究[J].食品与机械,2010,26(1):145.

[5] 王国武,苗厚刚,邹文娟,等.壳聚糖对无花果保鲜效果的影响[J].江苏农业科学,2010(3):337.

[6] 梁翠娥,夏杏洲,梁婉妮.壳聚糖处理对鲜切菠萝防腐保鲜效果初探[J].食品研究与开发,2007,28(5):134.

[7] 黄向红,陈曼云.壳聚糖膜保鲜四季柚的效果研究[J].四川果树,1995(4):12.

[8] 郑学勤,官明波,位绍文,等.壳聚糖衍生物对苹果和梨的贮藏保鲜效果[J].中国果树,1996(2):16.

[9] 邹良栋.壳聚糖涂膜常温保鲜草莓试验[J].北方园艺,1999(4):24.

[10] 韩雅珊.食品化学实验指导[M].北京:中国农业出版社,1992:75-77,122-126.

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.

小波变换辅助的塑料膜增塑剂含量 气相色谱-质谱同时测定

王国庆¹, 杨伟芳¹, 王素方², 师明霞², 庞文月², 孙晓丽¹, 陶海¹

(1. 郑州轻工业学院 材料与化学工程学院, 河南 郑州 450002;

2. 河南出入境检验检疫局 技术中心, 河南 郑州 450003)

摘要:以正己烷为提取剂采用均质-超声法提取 PVC 塑料膜中的增塑剂,以气相色谱-质谱法(GC-MS)同时测定9种增塑剂含量,其中邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)和邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)2种增塑剂的总离子流图所对应的色谱峰重叠严重,利用连续小波变换(CWT)对重叠严重的色谱峰进行解析,结果其色谱峰得到良好分离.CWT辅助解析重叠色谱的均质-超声提取 GC-MS 法为 PVC 膜中多种增塑剂同时测定提供了新途径.

关键词:PVC;邻苯二甲酸酯类;均质-超声提取;气相色谱-质谱;小波变换

中图分类号:065 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2012.05.006

Simultaneous determination by gas chromatographic-mass spectrometric analysis of plasticizers in plastic film assisted by continuous wavelet transform

WANG Guo-qing¹, YANG Wei-fang¹, WANG Su-fang²,

SHI Ming-xia², PANG Wen-yue², SUN Xiao-li¹, TAO Hai¹

(1. College of Material and Chem. Eng., Zhengzhou Univ. of Light Ind., Zhengzhou 450002, China;

2. Tech. Center, He'nan Entry-Exit Inspection & Quarantine Bureau, Zhengzhou 450003, China)

Abstract: Plasticizers in PVC plastic films were extracted by homogeneous-ultrasonic using hexane as the solvent. Using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) determination of nine plasticizers in PVC films, the total ion current (TIC) chromatograms of diisononyl phthalate (DINP) and diisononyl phthalate (DINP) were seriously overlapped. For resolution of the overlapped TIC chromatograms of DINP and DIDP, continuous wavelet transform (CWT) was introduced. The results showed that they overlapped peaks were well separated. The proposed CWT assisted homogeneous-ultrasonic extraction and GC-MS analysis provides an alternative novel way for simultaneous determination of multiple plasticizers in PVC films.

Key words: PVC; phthalates (PAEs); homogeneous-ultrasonic extraction; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); continues wavelet transform (CWT)

收稿日期:2012-04-28

基金项目:国家自然科学基金项目(21075113);河南省高校科技创新人才支持计划项目(2009HASTIT026)

作者简介:王国庆(1965—),男,河南省汤阴县人,郑州轻工业学院教授,博士,主要研究方向为化学计量学.

0 引言

邻苯二甲酸酯类(PAEs)增塑剂广泛应用于食品包装材料、医疗器械、儿童玩具等高分子材料中,用来改善其塑料的加工性能和强度.研究表明,PAEs增塑剂是一类环境激素,可以引起肝、肾、肺、心脏及生殖等多组织系统的中毒,其中以雄性生殖系统损害最为明显^[1].

对于PVC材料中PAEs增塑剂的检测,国内目前普遍采用的方法是超声提取,GC-MS法测定^[2],但此方法提取效率低,对于某些结构致密的PVC材料,不能确定将其中的PAEs增塑剂充分提取出来,从而有可能导致检测结果偏低.而均质-超声提取法对不同材质中添加剂均具有良好的提取效果^[3-4],由前期实验总结出超声提取30 min效果最好,目前尚未见有利用均质-超声提取和GC-MS法同时测定PVC材料中多种PAEs增塑剂的公开报道.另外,对于碳原子较多的异构体混合物邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)和邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)进行GC-MS分析时产生重叠信号导致组分定性与定量的困难.本文拟采用正己烷作溶剂,对PVC塑料膜进行均质-超声提取,有机滤膜过滤后直接用于GC-MS分析,并利用连续小波变换(CWT)^[5-7]对DINP/DIDP具有明显噪音的重叠峰进行处理以提高相关谱峰分辨率,从而实现PVC材料中多种PAEs增塑剂同时测定的目的.

1 实验

1.1 仪器与试剂

Agilent 6890/5795 GC-MS 仪,美国安捷伦科技公司产;T-25 高速均质器,克鲁格斯机械制造有限公司产;5210 超声波清洗器,美国 Branson 公司产;SK-1 快速混匀器,博宏高科试验设备有限公司产;SK-160B 双辊开炼机,上海橡胶机械厂产.

增塑剂:邻苯二甲酸二甲酯 DMP(纯度 > 99.0%),邻苯二甲酸二乙酯 DEP(纯度 > 99.5%),邻苯二甲酸二烯丙酯 DAP(纯度 > 99.0%),邻苯二甲酸二异丁酯 DIBP(纯度 > 99.0%),邻苯二甲酸二丁酯 DBP(纯度 > 99.0%),邻苯二甲酸丁苄酯 BBP(纯度 > 99.5%),邻苯二甲酸二(2-乙基)酯 DEHP(纯度 > 98.5%),邻苯二甲酸二异壬酯 DINP(纯

度 > 98.5%),邻苯二甲酸二异癸酯 DIDP(纯度 > 99.5%),德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司产;正己烷(色谱纯),美国 Fisher Scientific 公司产.

玻璃器皿的处理:玻璃器皿洗净后,使用超纯水淋洗3次,丙酮浸泡30 min,在200℃下烘烤2 h,冷却至室温备用^[2].

1.2 GC-MS 分析条件

1.2.1 色谱条件 色谱柱:HP-5 MS 石英毛细管柱(30 m × 250 μm × 0.25 μm,美国安捷伦科技公司产);载气及流速:高纯氦气(纯度 ≥ 99.999%),0.8 mL/min;进样口温度:250℃;进样方式:不分流进样,自动进样器进样,进样量 1.0 μL;色谱柱升温程序:初始温度 60℃,保持 1 min,以 20℃/min 升温至 220℃,保持 1 min,再以 5℃/min 升温至 280℃保持 13 min,运行时间为 35 min.

1.2.2 质谱条件 电离方式:电子轰击(EI);电离能量:70 eV;离子源温度:200℃;四级杆温度:150℃;质量扫描范围:50 ~ 500 amu;溶剂延迟时间:5.5 min;采集时间:5.5 ~ 35 min;检测方式:同步扫描选择离子监测/全扫描(SIM/SCAN)模式.

1.3 实验方法

1.3.1 PVC 塑料膜样品的制备 按照均匀设计表 $U_{12}(12^{10})$ 设计了含有 9 种增塑剂和一定厚度的 PVC 膜配方如表 1 所示.塑料制品中所用的增塑剂各有特色,其生产工艺也各不相同,本实验选取的配方为:PVC 粉 100 份,硬脂酸钡 2 份,硬脂酸 1 份,液体石蜡 2 份,邻苯二甲酸二酯类增塑剂若干份,开炼温度为 150℃,开炼时间为 20 min.拉片成型,制备成不同规格的塑料薄膜,备用.

1.3.2 标准储备液的制备 用正己烷分别配制 1 000 mg/L DMP, DEP, DAP, DIBP, DBP, BBP, DEHP, DINP, DIDP 的储备液,使用时用正己烷稀释至所需要的浓度.

1.3.3 PVC 膜中多种增塑剂的提取 将制做好的 PVC 材料样品剪碎至最大颗粒不大于 0.02 g 的细小颗粒,混合均匀,准确称取 0.1 g 样品(精确至 0.001 mg)于锥形瓶中,加入 10 mL 正己烷,均质 15 min,再用正己烷清洗均质器 4 次,每次 10 mL,合并所有正己烷定容至 50 mL,超声提取 30 min,过 0.22 μm 有机滤膜,稀释 2 倍后,进行 GC-MS 分析.

表1 试验中采用的PVC膜配方

序号	因素									
	DMP/份	DEP/份	DAP/份	DIBP/份	DBP/份	BBP/份	DEHP/份	DINP/份	DIDP/份	厚度/mm
1	3	3	4	4	5	5	6	7	7	0.9
2	3	4	5	6	7	8	4	5	6	0.9
3	4	5	7	8	3	5	8	3	4	0.9
4	4	6	8	4	6	8	5	7	3	0.9
5	5	7	3	6	8	4	3	5	8	0.6
6	5	8	5	8	4	7	7	3	6	0.6
7	6	3	6	3	7	4	4	8	5	0.6
8	6	4	8	5	3	7	8	6	3	0.6
9	7	5	3	7	5	3	6	4	8	0.3
10	7	6	4	3	8	6	3	8	7	0.3
11	8	7	6	5	4	3	7	6	5	0.3
12	8	8	7	7	6	6	5	4	4	0.3
空白	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.6

2 结果与讨论

2.1 GC-MS 法分析测定多种增塑剂

将上述试验步骤得到的样品进行GC-MS分析,其总离子流(TIC)色谱如图1所示,9种PAEs增塑剂的保留时间、定性定量离子及其比例见表2.

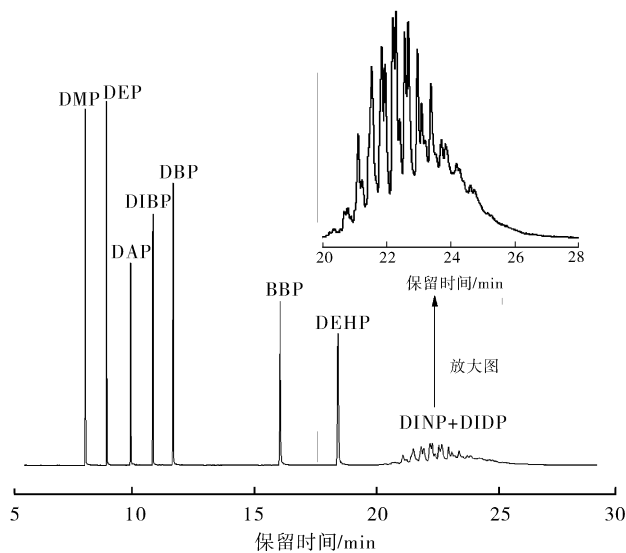


图1 9种PAEs增塑剂混合标准溶液的总离子流色谱图

从图1和表2可以看出保留时间小于20 min的7种增塑剂分离比较完全,根据保留时间与定性离子能够准确进行定性定量;保留时间处于20~27 min的DINP和DIDP的色谱图TIC响应值较低,色谱峰重叠严重,直接利用保留时间和定性离子难以对这2种增塑剂进行定性定量分析,需要提高其

分辨率和增强其信噪比.本试验方案中对前7种增塑剂通过保留时间及离子比定性,采用选择离子模式(SIM)监测,单离子外标法定量,通过提取离子峰面积进行定量;对重叠严重且信噪比较低的2种增塑剂色谱信息进行连续小波变换(CWT)处理后进行定性定量.

2.2 重叠增塑剂色谱峰解析

DINP, DIDP含有大量的同分异构体且沸程宽导致出峰存在相互重叠.本文利用CWT进行重叠峰的解析与噪音信号的扣除.图2为DINP/DIDP混合标液100 mg/L总离子流图在不同尺度因子时采用sym2小波函数CWT处理的效果.

从图2中可以看出,GC-MS分析时这2种增塑剂的总离子流色谱图严重重叠且伴有严重的噪音

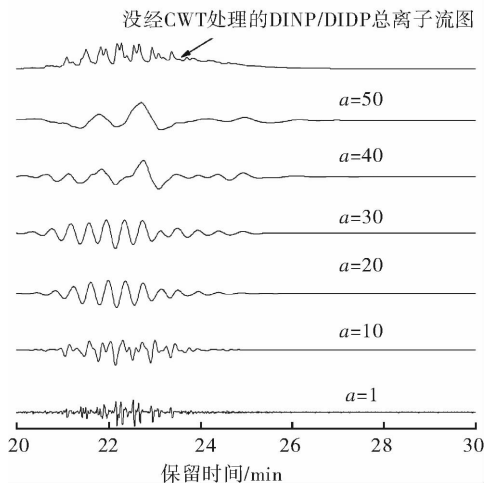


图2 不同尺度因子(a)DINP/DIDP混标总离子流图CWT处理效果

表2 9种PAEs增塑剂的基本信息

化合物	化学式	分子量	保留时间 <i>t</i> /min	定量离子 <i>m/z</i> /(%)	定性离子 <i>m/z</i> /(%)
DMP	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	194.184	8.102	163(100)	77(13),135(4.7),194(10.1)
DEP	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	222.24	8.970	149(100)	121(5),177(28.5),222(3.9)
DAP	C ₁₄ H ₁₄ O ₄	244.24	9.964	149(100)	76(21.1),132(21.5),189(35.5)
DIBP	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278.35	10.858	149(100)	167(3.4),205(2.6),223(9.1)
DBP	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278.34	11.692	149(100)	121(2.2),205(5.3),223(6.6)
BBP	C ₁₉ H ₂₀ O ₄	312.37	16.075	149(100)	91(64.2),104(15.4),206(27.8)
DEHP	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	390.56	18.430	149(100)	104(8.2),167(36.9),279(16.3)
DINP	C ₂₆ H ₄₂ O ₄	418.62	20.516~23.782	293(100)	141(59.8),149(275.6),167(78)
DIDP	C ₂₈ H ₄₆ O ₄	446.66	22.096~26.465	307(100)	141(77.8),149(245.7),167(79)

干扰.采用CWT对其处理,当选择sym2小波函数、调整尺度因子的大小时,处理后谱图的噪音水平与分辨率不同,选择较小的尺度因子(如 $a=1$)处理后的信号带有一定的噪音干扰;而选择较大的尺度因子(如 $a=50$),经CWT处理后的信号的分辨率则有所降低.通过比较选择,当 $a=20\sim 35$ 时原始信号中的噪音得到有效扣除.在本文中选定尺度因子为30,sym2小波函数对DINP/DIDP的总离子流图原始数据进行CWT处理,处理得到的图形与图1中吸收峰的位置具有较好的对应关系,在保证特征峰位不变的情况下明显提高了光谱信噪比,提高了光谱的分辨率.

本文采用sym2小波函数、尺度因子为30对测定的5个标样(5 mg/L, 50 mg/L, 100 mg/L, 200 mg/L, 250 mg/L)原始GC-MS数据进行CWT处理,采用不同浓度的峰高分别建立DINP, DIDP定量工作曲线.

2.3 方法评价

2.3.1 线性范围与检出限

表3 不同增塑剂测定时的标准工作曲线

增塑剂	标准曲线	相关系数	线性范围/(mg·L ⁻¹)	检出限/(mg·L ⁻¹)
DMP	$y = -5.39 \times 10^4 + 3.08 \times 10^5 x$	0.998 8	0.2~250	0.03
DEP	$y = 1.26 \times 10^4 + 2.88 \times 10^5 x$	0.998 7	0.2~250	0.03
DAP	$y = -2.27 \times 10^4 + 1.12 \times 10^5 x$	0.999 9	0.04~250	0.01
DIBP	$y = 4.03 \times 10^4 + 3.65 \times 10^5 x$	0.993 0	0.3~250	0.03
DBP	$y = 8.47 \times 10^4 + 4.24 \times 10^5 x$	0.999 2	0.1~250	0.03
BBP	$y = -4.87 \times 10^4 + 1.77 \times 10^5 x$	0.999 1	0.1~250	0.03
DEHP	$y = -3.18 \times 10^4 + 2.05 \times 10^5 x$	0.998 9	0.2~250	0.03
DINP	$y = -1.81 \times 10^4 + 3.58 \times 10^4 x$	0.998 7	2~250	0.05
DIDP	$y = -1.41 \times 10^4 + 2.53 \times 10^4 x$	0.998 7	2~250	0.05

注:表中 y 为增塑剂含量/(mg·L⁻¹), $x \times 10^5$ 为各增塑剂对应的峰高(其中DINP, DIDP为多种同分异构体峰高之和).

准溶液(DMP, DEP, DAP, DIBP, DBP, BBP, DEHP为1 mg/L, 10 mg/L, 20 mg/L, 30 mg/L, 50 mg/L; DINP, DIDP为5 mg/L, 50 mg/L, 100 mg/L, 150 mg/L, 250 mg/L)做标准曲线(按照2.1—2.2方法),回归分析得到各增塑剂分析测定时的工作曲线见表3.

从表3可以看出,9种增塑剂测定工作曲线线性关系良好、线性范围较宽.

2.3.2 测定方法的回收率 以表1 PVC塑料膜试验配方样品12测定为例,采用CWT辅助的均质-超声提取GC-MS分析的9种增塑剂测定时的回收率数据与采用文献[2]所述方法对应的回收率见表4.可以看出,采用本法较之文献[2]法具有更好的提取率.

2.3.3 样品测试 图3为配方12测试均质-超声提取GC-MS分析和CWT辅助的PVC塑料膜中9种增塑剂同时测定的色谱图.可以看出,空白样品不干扰增塑剂样品的测定,9种增塑剂均得到了良好分离.

表4 本法与文献[2]方法增塑剂测定回收率对比

增塑剂	回收率/%	
	本法	文献[2]法
DMP	65.8	48.4
DEP	63.6	40.4
DAP	64.7	37.5
DIBP	64.4	38.8
DBP	74.7	49.1
BBP	56.0	30.9
DEHP	47.3	21.7
DINP	84.5	54.8
DIDP	86.1	56.7

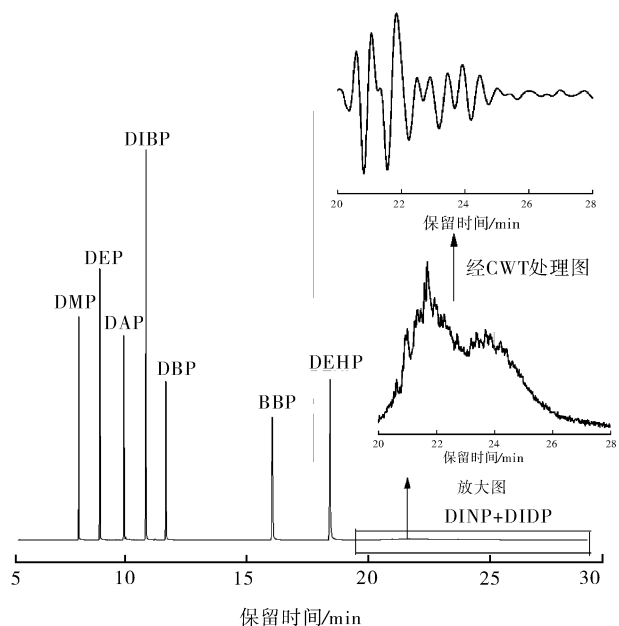


图3 CWT 辅助的样品测试色谱图

3 结论

采用均质-超声提取 PVC 塑料膜中的多种增塑剂具有较高的提取效率. CWT 辅助的 GC-MS 分析测定多种增塑剂可以解析传统方法中的重叠峰, 显著提高原始重叠色谱信号的分辨率、扣除背景信号和提高信噪比. 小波变换辅助的均质-超声提取 GC-MS 分析为塑料膜中多种增塑剂的同时测定提供了新方法.

参考文献:

- [1] 石维维, 保庭毅. 邻苯二甲酸酯类对雄性生殖系统的毒性作用[J]. 第四军医大学学报, 2006, 27(22): 2109.
- [2] GB/T 21928—2008, 食品塑料包装材料中邻苯二甲酸酯的测定[S].
- [3] Yang L, Gao Y H, Zu Y G, et al. Epigallocatechin gallate content change of the fresh tea leaf homogenates extracted by different methods in extraction and preservation[J]. J of Forestry Research, 2006, 17(4): 329.
- [4] 钟汉左, 梁勇, 胡江涌, 等. 高压均质提取山楂叶有效成分[J]. 精细化工, 2007, 24(9): 890.
- [5] 邵学广, 孙培艳, 蔡文生, 等. 小波变换及其在色谱重叠峰解析中的应用[J]. 分析化学, 1997, 23(6): 67.
- [6] 王国庆, 马威, 孙雨安, 等. 连续小波变换-纯变量法解析气相色谱-质谱重叠信号[J]. 郑州轻工业学院学报: 自然科学版, 2006, 21(1): 12.
- [7] 董进义, 孟晓玲, 王国庆. 连续小波变换-支持向量回归-紫外分光光度法测定多组分 B 族微生物素含量[J]. 河南师范大学学报: 自然科学版, 2006, 34(1): 82.

马来酸酐接枝聚丙烯乳液的成膜特征研究

陶莹莹, 党敬川, 赵科

(郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001)

摘要:在空气和 N_2 气氛下对马来酸酐接枝聚丙烯(PP-g-MAH)乳液进行了差热-热重分析,以考察其耐热稳定性;同时测试了不同固含量的乳液涂膜在不同温度下的成膜所需时间,及其对水的接触角、硬度以及涂层的附着力.结果表明,PP-g-MAH乳液在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 以内具有很好的耐热稳定性;乳胶膜的接触角和硬度均随着成膜温度的升高而呈现先增大后减小的趋势,且在成膜温度为 $165\text{ }^\circ\text{C}$ 时具有最佳的综合性能.

关键词:马来酸酐接枝聚丙烯乳液;差热-热重分析;成膜条件

中图分类号:TQ630.4 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2012.05.007

Study on film formation feature of PP-g-MAH emulsion

TAO Ying-ying, DANG Jing-chuan, ZHAO Ke

(School of Chem. and Energy Eng., Zhengzhou Univ., Zhengzhou 450001, China)

Abstract: DTA-TG analysis of PP-g-MAH emulsion in air and N_2 was conducted in order to investigate its heat stability. The film formation time of different solid content PP-g-MAH emulsion film at different temperature and the contact angle to water, the hardness and coating adhesion of they were tested. The results showed that PP-g-MAH emulsion presented very good heat stability within $200\text{ }^\circ\text{C}$. The contact angle and hardness of the film presented the trend of increasing firstly and then decreasing with the rise of temperature. And the latex film achieved the best comprehensive performance at the temperature of $165\text{ }^\circ\text{C}$.

Key words: PP-g-MAH emulsion; DTA-TG analysis; film formation condition

0 引言

马来酸酐接枝聚丙烯(PP-g-MAH)与极性聚合物、木材、金属、玻璃等具有良好的相容性,成为PP与极性物质之间连接的桥梁,应用领域广泛:作为增容剂,可提高聚丙烯和其他材料之间的混溶性,提高聚丙烯与金属的粘合力以及复合膜之间的粘合力;作为涂料使用,可广泛应用于对金属的防腐涂层上;作为偶联剂,可用于填充改性,提高聚丙烯制品的力学性能和印刷、染色性等.

实验室采用熔融法制备PP-g-MAH乳液,所用乳化组分不包含任何有机溶剂,该方法操作简单,制得的乳液均一稳定,便于实现工业化生产.将PP-g-MAH制备成水性乳液,有利于扩大应用范围.例如在复合材料的拉挤成型过程中,可以用作处理玻纤表面的胶料,有效地改善玻纤与聚丙烯基体的界面粘结状况,增加两者的相容性,提高聚丙烯对玻纤的浸润性,有利于玻纤在基体中均匀分散,从而提高复合材料的力学性能^[1],但首先要求PP-g-MAH乳液能够在玻纤表面成膜.

收稿日期:2012-02-22

作者简介:陶莹莹(1987—),女,河南省信阳市人,郑州大学硕士研究生,主要研究方向为高分子乳液的制备.

通信作者:赵科(1963—),男,湖南省岳阳市人,郑州大学副教授,博士,硕士研究生导师,主要研究方向为复合材料、乳液合成与制备.

目前国内对制备 PP-g-MAH 乳液的研究较少,研究主要集中在美国、日本等国家^[1-4],文献以专利见多,但在专利中并未见对 PP-g-MAH 乳液成膜过程特性的研究. PP-g-MAH 是半结晶性的高分子聚合物,它的结晶均以 α 晶型的形式存在^[5],导致 PP-g-MAH 乳液的成膜过程既具有聚合物乳液成膜过程的共性,又具有其独特性. 长期以来,在解决聚合物乳液涂膜性能问题时,人们习惯从成膜聚合物的结构及其配方中寻找方法^[6-7]. 实际上,聚合物乳胶膜的性能不仅取决于涂料的配方、聚合物的分子结构,而且与聚合物的成膜条件密切相关^[8]. 因此,对 PP-g-MAH 乳液的成膜过程研究就变得十分有必要. 聚合物乳液涂膜的表面性能可以通过涂膜接触角的表征来反映^[9],同时,以涂膜的硬度和附着力作为衡量乳胶膜综合性能的标准,可以得到适宜的成膜温度,这为乳液的进一步应用提供了大量的数据支撑. 本文将主要考察不同固含量的乳液涂膜在不同温度下的成膜所需时间,以及不同温度下形成的乳胶膜对水的接触角、硬度和附着力.

1 实验

1.1 材料

PP-g-MAH 乳液:中值粒径 $4.17 \mu\text{m}$,乳白色,实验室自制;去离子水,郑州大学化工与能源学院提供.

1.2 乳液涂膜的制备

1) 实验所用乳液成膜基材是载玻片,在制膜前,首先用实验室配制的 10% 硝酸清洗基材,接着用去离子水反复冲洗,然后用丙酮仔细清洗,最后置于干燥箱中干燥,待用.

2) 用去离子水将 PP-g-MAH 乳液的固含量稀释至 1%、5%、10%、15%、20% (wt).

3) 乳液涂膜的制备:将不同固含量的乳液涂覆在载玻片上,置于真空干燥箱中,然后让其在实验要求的温度下成膜.

1.3 性能测试

1.3.1 成膜所需时间的测定 成膜所需时间为乳液涂膜在某一温度下蒸干,能够得到均相和透明的薄膜所需要的时间. 实验中以 s 为单位进行记录.

1.3.2 差热-热重分析 利用日本 Shimadzu 公司制造的差热-热重分析仪 (DTG-60) 对 PP-g-MAH 乳液分别在空气气氛和 N_2 气氛中进行热重 (TG) 及差热 (DTA) 分析. 升温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 升温范围为室温 $\sim 300 \text{ }^\circ\text{C}$.

1.3.3 乳胶膜对水接触角的测试 乳液在载玻片上成膜后,采用长春市光学仪器总厂生产的 JJC-1 型润湿角测量仪测量液滴 (直径为 $1 \sim 2 \text{ mm}$) 在乳胶膜上的接触角,一般测量水在乳胶膜上的接触角要求在 1 min 内测量完毕^[10]. 选取乳液涂膜在 $155 \text{ }^\circ\text{C}$, $160 \text{ }^\circ\text{C}$, $165 \text{ }^\circ\text{C}$, $170 \text{ }^\circ\text{C}$, $175 \text{ }^\circ\text{C}$, $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 下形成的乳胶膜进行测试. 实验中取 3 个不同的点测量后取其平均值,接触角越大,耐水性越好.

1.3.4 乳液涂膜硬度的测试 乳液在载玻片上成膜后,按照 GB/T 6739-1996 中规定的涂膜硬度铅笔测定法测试涂膜的硬度. 乳液涂膜的成膜温度同上.

1.3.5 涂层附着力的测试 乳液成膜后,按照 GB/T 9286-98 中的划格法测试涂层的附着力. 乳液涂膜的成膜温度同上.

2 结果与分析

2.1 不同气氛下 PP-g-MAH 乳液的差热-热重分析

2.1.1 PP-g-MAH 乳液在空气气氛下的差热-热重分析 PP-g-MAH 乳液在空气气氛下的 TGA 和 DTA 曲线如图 1 所示.

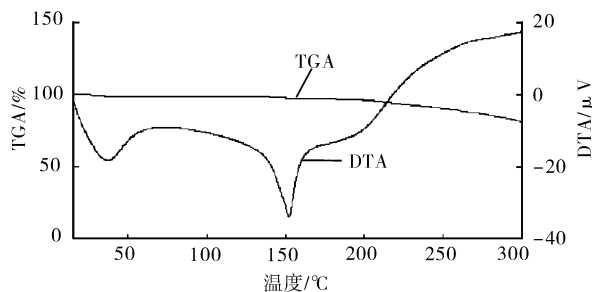


图 1 PP-g-MAH 乳液在空气气氛下的 TGA 和 DTA 曲线

由图 1 可以看出,就 TGA 曲线而言,PP-g-MAH 乳液在 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 以前整个系统未出现明显的热失重,只有少量残留的水分蒸发,表明在这之前乳液的体系是热稳定的;当温度高于 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,由于 PP-g-MAH 的热分解挥发,导致失重速率明显增加. 就 DTA 曲线而言,在 $145 \sim 160 \text{ }^\circ\text{C}$ 之间存在吸热峰,这是 PP-g-MAH 乳胶粒熔融所致;由于 PP-g-MAH 是半结晶性物质,因此其乳液的成膜温度应不低于其熔融温度,在测试乳液的成膜时间时,成膜温度的设定应不低于 $145 \text{ }^\circ\text{C}$.

2.1.2 PP-g-MAH 乳液在 N_2 气氛下的差热-热重分析 PP-g-MAH 乳液在 N_2 气氛下的 TGA 和 DTA 曲线如图 2 所示.

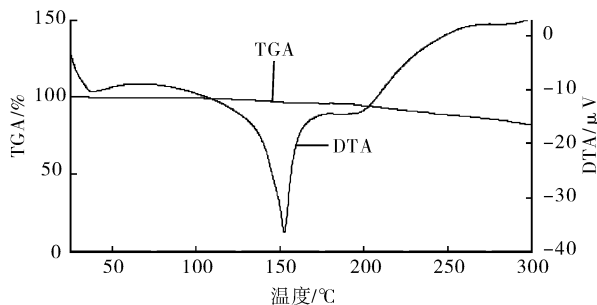


图2 PP-g-MAH 乳液在 N₂ 气氛下的 TGA 和 DTA 曲线

由图2可以看出,在 N₂ 气氛下,就 TGA 曲线而言,PP-g-MAH 乳液在 200 °C 以前乳液体系呈现热稳定状态;温度高于 200 °C 时,热失重速率明显增加.就 DTA 曲线而言,在 145 ~ 160 °C 之间存在吸热峰,仍然是 PP-g-MAH 乳胶粒熔融所致.对比空气气氛和 N₂ 气氛下的 TGA 曲线,发现两者十分相似,说明 PP-g-MAH 乳液在温度不高于 200 °C 时不会发生氧化反应,这在乳液的应用中十分重要.

2.2 PP-g-MAH 乳液成膜所需时间的测定

在乳液的成膜中,乳液的成膜温度对乳胶膜的性能产生直接影响,研究表明^[11],升温或热处理有利于乳液成膜.这是因为热既可活化高分子运动,又能增大高分子链段间的自由体积,这两方面都有利于高分子链的松弛,使分子链段相互扩散并贯穿而成膜.然而一旦成膜温度升高到一定值时,高分子链段会发生相互滑动,此时成膜速度加快,但分子链段运动却几乎没有约束,分子链段在空间构象上的物理缠绕程度会减小,导致涂膜的拉伸强度下降,因此需要控制乳液的成膜温度.不同固含量的乳液涂膜在不同温度下成膜所需时间如图3所示.

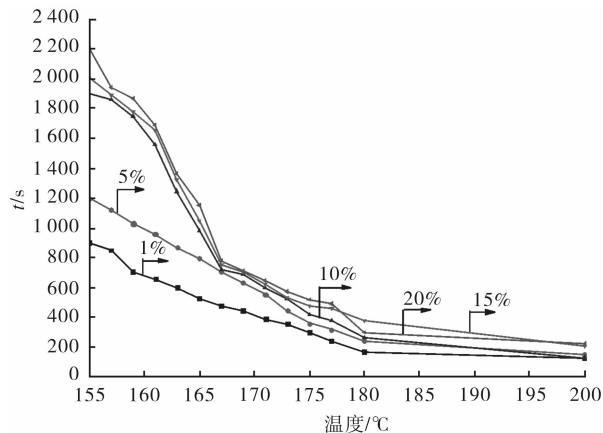


图3 不同固含量乳液涂膜在不同温度下成膜所需时间

乳液的成膜温度测试范围设定为 145 ~ 200 °C. 由于固含量较大的乳液涂膜,在低温下不能完全成膜;温度太高又不利于涂膜性能.因此,结合实际应用中对温度的要求,乳液涂膜的成膜温度测试范围选定为 155 ~ 180 °C. 当 PP-g-MAH 乳液应用于处理玻纤表面时,为了观察玻纤和基体界面上的结晶情况,需要制备复合材料薄膜,为消除热历史的影响,此时温度需要上升到 200 °C,因此,实验中同时记录了乳液涂膜在 200 °C 下成膜所需的时间.

由图3可以看出,在 155 ~ 200 °C 范围内,随着温度的升高,乳液涂膜成膜所需时间逐渐缩短,当 $T \leq 180$ °C 时,成膜所需时间的减少速率较快,而在 180 ~ 200 °C,成膜所需时间的减少速率变慢.这说明升温能够提高分子的运动速度,有利于乳液成膜,而当温度升高到一定程度时,分子的运动速度已接近最大值,乳液的成膜速率上升空间有限.在同一温度下,固含量小的乳液涂膜成膜所需时间较固含量大的乳液涂膜少,这是因为固含量大的乳液涂膜单位体积内包含的乳液颗粒较多,乳胶粒熔融时需要更多的能量;另外,随着乳液固含量的增加,乳液黏度增大,乳液涂膜的厚度会较固含量小的乳液涂膜的厚度稍微增加,因此固含量大的乳液涂膜成膜所需时间也较长.

2.3 乳胶膜对水接触角的测试

不同固含量乳液涂膜在不同温度下成膜后对水接触角的测试结果如图4所示.

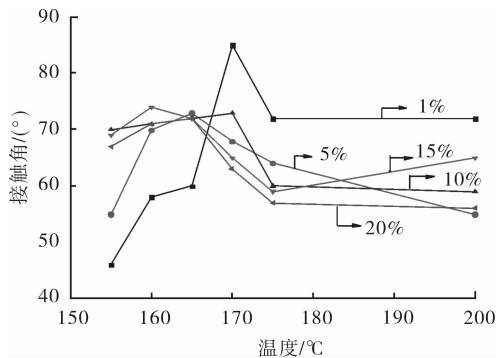


图4 不同固含量乳胶膜对水的接触角

由图4可以看出,不同固含量乳胶膜对水的接触角随着成膜温度的升高均呈现先增大后减小的趋势.这是因为随着成膜温度的升高,高分子运动加剧,表面活性剂与水的接触面积减少,因此接触角逐渐增加;当成膜温度高于一定值时,高分子链段的相互扩散运动虽然加剧,但这种扩散运动是一种无规则的运动,导致表面活性剂向内迁移的速率变小,因此接触角逐渐减小^[8].其中固含量为 1% 和

10%的乳液涂膜在170℃下成膜后对水的接触角最大;固含量为5%和20%的乳液涂膜在165℃下成膜后对水的接触角最大;固含量为15%的乳液涂膜在160℃下成膜后对水的接触角最大.接触角较大时,乳胶膜的疏水性较好,这在PP-g-MAH乳液用作涂料或用于处理玻纤表面时显得非常重要,可以保护基材或者降低复合材料的吸水性.

2.4 乳液涂膜的硬度和附着力测试

2.4.1 乳液涂膜的硬度测试

乳液涂膜的硬度测试结果见表1.

表1 乳液涂膜的硬度测试结果

温度/℃	固含量/%				
	1	5	10	15	20
155	2 H	3 H	4 H	4 H	4 H
160	2 H	5 H	4 H	4 H	4 H
165	3 H	6 H	6 H	5 H	5 H
170	2 H	3 H	3 H	2B	3 B
175	H	2B	B	3B	4 B
200	4B	2B	3B	5B	5 B

由表1可以看出,随着成膜温度的升高,不同固含量乳液涂膜的硬度均呈现先增大后减小的趋势.固含量为1%,5%,10%,15%,20%的乳液涂膜的硬度均在成膜温度为165℃时达到最大,分别为3H,6H,6H,5H,5H.这也说明了乳液的成膜温度过高时涂膜的性能会下降.

2.4.2 乳液涂层的附着力测试

乳液涂层附着力测试结果见表2.

表2 乳液涂层附着力测试结果 级

温度/℃	固含量/%				
	1	5	10	15	20
155	3	1	2	2	1
160	2	1	0	2	1
165	1	1	1	0	0
170	0	0	0	0	0
175	2	1	1	0	1
200	3	3	2	1	1

由表2可以看出,随着成膜温度的升高,不同固含量乳液涂膜的附着力呈现出先增大后减小的趋势.固含量为1%,5%,10%,15%,20%的乳液涂膜的附着力均在170℃时达到最大值0级,而在165℃时它们的附着力分别为1级、1级、1级、0级、0级.根据ISO2409规定,涂层的附着力达到0级或1级均为合格,因此,结合涂膜的硬度测试结果可以得出,不同固含量的乳液涂膜在成膜温度设定为165℃时具有最佳性能.

3 结论

本文考察了固含量为1%,5%,10%,15%,20%的PP-g-MAH乳液涂膜在不同温度下成膜所需时间,同时测定了这5种不同固含量的乳液涂膜在成膜温度为155℃,160℃,165℃,170℃,175℃,200℃下形成乳胶膜后对水的接触角,以及各自的硬度和附着力.结果表明PP-g-MAH乳液在200℃以内具有很好的热稳定性;不同固含量的乳胶膜对水的接触角随着成膜温度的升高而呈现先增大后减小的趋势,接触角越大,疏水性越好;不同固含量的乳液涂膜在成膜温度为165℃时具有最佳的硬度和附着力,因此适宜的成膜温度可选定为165℃.

参考文献:

- [1] Klosiewicz Daniel William, COE Stephen Wayne. Alicyclic carboxylic acid-containing functionalized polyolefins and functionalized polyolefin emulsions [P]. International Patent; 2006039462, 2006-04-13.
- [2] Kashikar S. Aqueous emulsification of high molecular weight functionalized polyolefins [P]. International Patent; 2004031246, 2004-04-15.
- [3] Klosiewicz Daniel W. Functionalized polyolefin emulsions [P]. US Patent; 20060069187, 2006-03-30.
- [4] 袁勇耀,赵科. 功能化聚丙烯乳液制备方法研究进展 [J]. 粘接, 2011, 32(4): 81.
- [5] 袁新恒,张隐西,张祥福. 马来酸酐接枝聚丙烯在纸粉填充聚丙烯体系中偶联作用的研究 [J]. 高分子材料科学与工程, 1999, 15(6): 112.
- [6] Casazza E, Mariani A, Ricco L, et al. Synthesis characterization and properties of a novel acrylic terpolymer with pendant perfluoropolyether segments [J]. Polymer, 2002, 43(4): 1207.
- [7] Ha J, Park I J, Kim D K, et al. Surface properties of core-shell particles containing perfluoroalkyl acrylate in shell [J]. Surface Sci, 2003(532): 328.
- [8] 秦总根,涂伟萍. 成膜温度对自交联含氟乳液成膜的影响 [J]. 高校化学工程学报, 2007, 21(5): 896.
- [9] 秦总根,涂伟萍,夏正斌,等. 含氟乳液的成膜条件对涂膜性能的影响 [J]. 华南理工大学学报:自然科学版, 2004, 32(8): 50.
- [10] 杨晓武,沈一丁. 全氟自交联型聚醋酸乙烯酯乳液的制备及其膜性能 [J]. 高分子材料科学与工程, 2010, 26(4): 139.
- [11] Winnik M A. Interdiffusion and crosslinking in thermoset latex films [J]. J of Coatings Tech, 2002, 74(925): 49.

天然多糖的提取及其在卷烟中应用述评

许春平, 杨琛琛, 高建奇, 毛多斌

(郑州轻工业学院 食品与生物工程学院, 河南 郑州 450002)

摘要:综述了天然多糖的提取及在卷烟应用中的研究进展.天然多糖的来源主要有植物多糖、海藻多糖和真菌多糖;天然多糖的提取方法有溶剂提取法、酸碱提取法、酶提取法等;在卷烟中的应用采用加香加料的形式将其添加到烟丝中,也可以作为滤嘴添加剂,或添加到卷烟的成型纸中,起到改善卷烟吸味、减轻杂气、降低刺激性以及增香保润的作用.天然多糖提取方式、活性成分检测与结构分析、热裂解特性及构效关系等方面的研究将是未来发展方向.

关键词:天然多糖;卷烟;添加方式

中图分类号:TS49 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2012.05.008

Review of extraction of natural polysaccharides and its application in the cigarette

XU Chun-ping, YANG Chen-chen, GAO Jian-qi, MAO Duo-bin

(College of Food and Bioeng., Zhengzhou Univ. of Light Ind., Zhengzhou 450002, China)

Abstract:The research progress of natural polysaccharides extraction and its application in the cigarette were reviewed. The sources were mainly plant polysaccharides, fungal polysaccharides and seaweed polysaccharides. The extraction methods included solvent extraction, acid-base extraction and enzyme extraction. The natural polysaccharides could be added to the cigarette tobacco as a feed solution, or filter tip additive, or used in cigarette paper, or humectant to improve the cigarette smoke flavor, reduce irritation, and increase moisture retention. Extraction methods, assay of bioactive components and structural analysis, pyrolysis characteristics, and structure-function relationship would be the direction of development.

Key words: natural polysaccharide; cigarette; adding manner

0 引言

目前,国内卷烟产品在香气质和感官舒适度等方面仍与国际知名品牌卷烟存在一定差距.为提高我国卷烟产品品质,烟叶原料、香精香料和加工工艺等领域的研究不断深化,特别是在新型卷烟添加剂如天然多糖的开发方面取得了诸多成果.我国植物资源丰富,其中可以作为烟用添加剂原料的物质有很多.随着21世纪人们对健康的逐步重视,营养

健康产品的开发研究也日渐增多.研究发现某些碳水化合物具备一定程度的活性功能,对人体大有裨益.例如,天然活性多糖在增强免疫力方面具有显著功效,一些天然多糖还具有明显的抗肿瘤、降血脂、抗癌等作用^[1].因此,加强对天然多糖资源的开发研究,是提高我国卷烟水平的一条有效途径.本文将从天然多糖的来源、提取方法、在卷烟中的应用形式等方面,对目前天然多糖在卷烟中的研究进展作一综述.

1 天然多糖的来源

使用在烟草中的活性天然多糖主要包括植物多糖、藻类多糖、真菌多糖等。

1.1 植物多糖

我国的植物资源丰富,尤其是中草药资源,将其有效成分提取出来应用于卷烟中,有望改善卷烟的保润性能和感官舒适度^[2]。比如,羊栖菜为药食两用植物,可以从其中提取制得羊栖菜多糖。羊栖菜多糖包括褐藻淀粉、褐藻酸及褐藻多糖硫酸酯等,对抑制甲亢、减少血液中胆固醇含量有积极作用,并且对高血压、结肠癌以及胃癌也有一定的疗效,能够在一定程度上清除烷氧自由基。将羊栖菜多糖加入到卷烟烟丝上,可以提高卷烟的吸食品质,减轻刺激性^[3]。仙人掌为热带、亚热带植物,多生长于沙漠地区,有些品种茎含水量高达90%,细胞中的多糖以一种黏液质的形式存在,表现出良好的吸湿和保湿性能。提取仙人掌多糖,将其应用在卷烟中,可增强卷烟烟丝的持水力,改善产品的保润性能^[4]。

1.2 藻类多糖

我国有着丰富的海藻资源,常见的有红藻、褐藻、绿藻以及蓝绿藻等。近年来,随着开发利用海藻资源热潮的兴起,有关海藻药理学功能与生物活性成分的研究不断扩大和深入。海藻多糖为天然藻类提取物,无毒性,在生物医药上具有清血脂作用,并且可以络合毒重金属离子^[5],降低对环境造成的污染。海藻多糖可以作为食品增稠剂,以及化妆品如香皂和洗面奶方面的稳定剂等,在卷烟上可以高效清除烟气中的氧自由基,同时对焦油也有一定的清除作用。胡有持等^[6]研究表明,海藻多糖可以应用于卷烟中,如将裙带菜粗多糖添加到卷烟中可以起到增加卷烟回甜感、降低刺激性的作用,改善卷烟的吸食品质。刘珊等^[7]将浒苔粗多糖配制成料液添加到卷烟中,不改变卷烟原有的加工工艺,却大大改善了卷烟的香气品质和感官舒适度。

1.3 真菌多糖

真菌多糖是卷烟加香中一种很重要的物质,经高温裂解或美拉德反应会产生一定的香气,添加到卷烟中有利于感官质量和综合品质的提高。真菌多糖一般是由真菌菌丝体产生,属于次级代谢产物,可以分为纯多糖和杂多糖。纯多糖是由纯粹的单糖分子通过糖苷键连接而成的不含有其他成分的多糖链;杂多糖则含有非多糖成分,如硬毛栓孔菌多糖就是一种蛋白多糖。大量的研究证实,真菌多糖

对人类而言具有多种多样的生理活性和功效。游建军^[8]研究表明,来自食用或药用的猴头菇、虫草、灵芝、羊肚菌等真菌的天然多糖,在增强免疫力方面具有明显功效,部分还具有显著的抗肿瘤、抗氧化作用^[9],在调节人体免疫功能、预防疾病和临床等方面得到了广泛的应用。王吉中等^[10]将云芝发酵多糖添加到卷烟中,经评吸发现加入云芝发酵多糖的卷烟与对照卷烟相比,刺激性降低,烟气更加圆润醇和,卷烟的谐调性得以提高。真菌多糖作为一种应用广泛的生物活性物质,在烟草中发挥清除自由基、抗癌等活性作用。

2 天然多糖的提取方法

2.1 溶剂提取法

溶剂提取法^[11]是从植物中提取多糖最常用的一种方法,选择何种溶剂是该方法的核心内容。常见的溶剂可分为3类:强极性溶剂、亲水性有机溶剂和亲脂性有机溶剂。一般根据相似相溶性的原理选择对应的溶剂,由于多糖分子是极性的,所以应该选取强极性溶剂,比如水提法和使用乙醇的醇提法等。水提法包括热水浸提和冷水浸提2种方法。伊勇涛等^[12]将巴戟天粉末采用乙醇回流提取,按照乙醇:料(m/m)=20:1的配比,在70℃条件下浸提2h,过滤、浓缩至原滤液体积的1/6,将浓缩液加入到无水乙醇中,保持乙醇的体积分数为80%,混合后静置沉析48h,过滤后即得巴戟天粗多糖,产率为13.8%。刘洋等^[4]在仙人掌多糖提取方面的研究表明,采用热水浸提法得到的仙人掌多糖更适用于卷烟,优于酶解法和冷水浸提法。仙人掌经过热水提取之后,可通过离心除去所得提取液中的不溶性成分,再利用高浓度乙醇进行沉淀提纯,干燥后,即得仙人掌粗多糖。添加到卷烟中透发性好,余味干净,整体评吸效果较好。

2.2 酸碱提取法

为了得到更高的提取率,针对不同的天然多糖需要采用不同的提取方法,如对于某些在较高pH值下难以溶解的多糖,可用乙酸使提取液成酸性,再加乙醇使多糖析出,这就是酸溶液提取法;与之类似的还有碱法提取。酸碱提取法只在一些特定的植物多糖提取中占有优势,但是在提取过程中每一阶段的pH值都有严格要求,以防止由于强酸或者强碱导致的多糖分子被破坏现象。田龙^[13]在碱性条件下对豆渣原料脱蛋白,再用质量分数为30%氢氧化钠溶液在45℃条件下提取多糖,时间为90min,以干豆渣计算,水溶性大豆多糖提取率达到了

48%。H. Katsuhiko^[14]发明了一种从绿藻中提取酸性多糖的方法,首先将绿藻粉末制成悬浮液,直接用热水提取,离心分离后,取黏稠的固状物加入碱性溶液,在 $\text{pH} \geq 10$ 的条件下进行搅拌,同时调节 pH 值至3~4,静置沉析,离心得酸性多糖。

2.3 酶解法

生物酶技术是近年来广泛应用到有效成分提取中的一项生物技术,酶解法包括单一酶解法与复合酶解法,实质是通过酶解反应强化传质过程,降低提取条件,从而缩短提取时间并提高多糖的提取率。这种优势越来越受到研究人员的关注,因此有众多关于酶在多种植物多糖提取中应用的报道,新酶的开发利用也有着广阔的发展空间。

张文超等^[15]对金针菇多糖的酶法提取工艺进行了系统化的优化研究,结果表明,用木瓜蛋白酶,在温度 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, pH 值为6.5,酶添加量为原料体积的2%,提取时间2 h条件下,金针菇多糖的得率为20.32%。徐若飞等^[16]研究了天然菌类香菇多糖的提取方法,结果表明,与常规提取方法相比,酶法提取效果更好。其中,所用的酶是由 β -葡聚糖酶、纤维素酶、半纤维素酶和果胶酶按2:2:1:1的体积比组合而成的复合酶。将酶法提取和水直接提取得到的产物分别加入到卷烟中,经评吸发现,酶法提取更适于卷烟加香,余味干净,大大提高了烟气的舒适度。由此得出,复合酶是一种理想的酶提取剂,它作用条件温和,具有很高的提取率,且蛋白含量较低。

3 在卷烟中的添加方式

天然多糖在卷烟中的添加方式有很多,应用最广泛的就是将天然多糖经水溶解后,以料液的形式加入到烟丝上,可提高卷烟的感官质量,降低烟气的干燥感,甜润度、舒适度有所提高,具有生津、保润的效果。文献[17-18]研究表明,糖类是加香作用时很重要的一种物质,比如褐色化反应的加香效果,以及糖类裂解产物或衍生物的加香效果。除此之外,天然多糖可作为滤嘴添加剂、卷烟新型保润剂,还可以应用于卷烟成型纸的生产。

3.1 在加香加料中的应用

朱尊权等^[3]将羊栖菜多糖经水溶解后以料液的形式添加到卷烟烟丝上,具体用量为烟丝质量的0.001%~0.5%。研究表明,与对照卷烟相比,加入羊栖菜多糖的卷烟在燃吸时,烟气无异味,具有生津润喉以及减害作用,主流烟气中某些有害成分如烟气的自由基、烟草特有亚硝胺等的含量均有所

降低,降幅在5%~20%之间,可提高卷烟的质量品质,且不改变卷烟的原有性能,成本不高,具有实际生产意义。李建平等^[19]从冬虫夏草中提取冬虫夏草多糖,并应用于卷烟中,经过测试,加入虫草多糖的卷烟与对照卷烟相比,卷烟主流烟气中的亚硝胺、烟气的自由基等,降低幅度在10%~35%之间,尤其是在降低卷烟烟气自由基方面效果较好,卷烟燃吸时,烟气无异味,有生津、润喉、利痰等作用。李仙等^[20]研究了羊肚菌发酵烟草多糖在卷烟中的应用,结果表明该发酵多糖中的真菌多糖含量为42.6%,主要致香成分是长链碳酸及酯类物质,添加到卷烟中具有醇和烟香,减轻刺激性,去除杂气,提高卷烟感官舒适性的效果。

天然多糖作为烟草添加剂,除了以料液的形式加入到烟丝中,还可应用于卷烟加香环节,经高温裂解或美拉德反应之后将产生一定的香气。赵国玲等^[21]发明了一种以茶多糖作为美拉德反应的糖源和氨基酸反应生成烟用香料的方法,美拉德反应产物即为该发明的烟用香料。这种烟用香料制备方法原料来源广泛,可以作为底料添加到卷烟中,增强烟气烘烤香,提高烟气生津感。

3.2 作为滤嘴添加剂

谢杰等^[22]发明了海藻多糖及其衍生物用于卷烟过滤嘴添加剂的方法,具体操作过程为:首先将海藻多糖及其衍生物用蒸馏水溶解,然后把卷烟滤嘴彻底浸透于该溶液中,在 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ~ $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘干即可。该发明涉及的海藻多糖是天然藻类提取物,没有毒性,可以由活性炭、硅藻土或分子筛等载体负载。与空白滤嘴相比,加入该清除剂的卷烟过滤嘴不会产生新的有毒物质,能够高效地抑制烷氧自由基的产生,并在一定程度上起到减少焦油量的作用。

3.3 在卷烟成型纸中的应用

何金星等^[23]发明了一种含茶多糖的卷烟成型纸用水性涂料,由水、茶多糖、羧甲基纤维素、木薯淀粉、瓜尔胶制成。茶多糖是一种酸性糖蛋白,具有降血糖、抗血栓等作用,该涂料能很好地粘附在成型纸上,能有效地确保茶多糖的活性功能,以减少卷烟烟气中的有害物质。此外,采用水做溶剂,涂布后无挥发性有机溶剂残留问题,节约能源、安全无污染、抽吸更安全。天然多糖应用在卷烟成型纸中,有利于发挥卷烟辅料的降害作用,成为烟草科技的研究方向。

3.4 作为新型卷烟保润剂

王明锋等^[24]利用苹果和枸杞为原料,经过一系列加工处理后得到2种组分,将2种组分按一定的

比例调配后得到一种多糖类的新型保润剂 BR-22。在相对干燥和潮湿的条件下,以丙二醇为参比,比较其保润性能,同时加入烟丝中进行保润效果验证,结果表明 BR-22 具有较好的保湿和防潮作用。热裂解试验表明, BR-22 的裂解产物与烟草致香成分具有较好的配伍性。

黄艳等^[25]对复方多糖保润剂的制备及其在卷烟中的应用进行研究,首先将沙参、橘梗、麦冬复方中药粉碎,加水煮沸回流提取,合并提取液,过滤;然后向提取液中加入复合蛋白酶和高温淀粉酶,酶解;自然冷却后的酶解提取液经大孔树脂柱吸附,收集流穿液;将流穿液于旋转蒸发器中浓缩到无水蒸出,得多糖保润剂;最后将多糖保润剂经水溶解后添加到烟丝上,卷烟保润效果明显改善,吸食卷烟时,卷烟干燥感降低、甜润度加强。其突出优点是:可提高卷烟的感官质量,降低烟气的干燥感,甜润度、舒适度提高,具有明显的生津、保润效果,且这一技术的应用不改变现有卷烟的加工工艺,具有实际应用价值。

4 结语

天然多糖不仅是研究加香加料作用时很重要的一种物质,而且,天然多糖经抽吸过程还可以随主流烟气进入人体,通过血液循环被人体吸收,从而发挥其抗肿瘤、抗氧化的作用,降低烟气对人体的危害性。今后可对天然多糖的提取方法、生物活性检测、活性成分结构分析、热裂解特性以及构效关系等方面进行更加深入的研究,将其有效地应用于卷烟中,以改善中式卷烟的保润性能、提高感官舒适度,在减害降焦中起到一定的作用。

参考文献:

- [1] 郭振楚. 糖类化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [2] 肖锋, 张晓凤, 戴亚. 天然药物在卷烟减害降焦中的应用[J]. 重庆工学院学报: 自然科学版, 2008, 12: 22.
- [3] 朱尊权, 胡有持, 刘惠民, 等. 羊栖菜多糖及其在烟草中的应用[P]. 中国专利: CN1962699A, 2007-05-16.
- [4] 刘洋, 刘珊, 胡军, 等. 仙人掌多糖的提取及其在卷烟中的应用[J]. 烟草科技, 2010(10): 8.
- [5] Hwang H J, Kwon M J, Kim I H, et al. The effect of polysaccharide extracted from the marine alga *Capsosiphon fulvescens* on ethanol administration[J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2008, 46: 2653.
- [6] 胡有持, 常城, 刘珊, 等. 裙带菜粗多糖的制备及其在卷烟中的应用[P]. 中国专利: CN201010204548X, 2010-06-22.
- [7] 刘珊, 胡有持, 常城, 等. 浒苔粗多糖的制备及其在卷烟中的应用[P]. 中国专利: CN102132954A, 2011-07-27.
- [8] 游建军. 我国药用真菌开发利用研究现状及展望[J]. 中国食用菌, 2009, 28(4): 3.
- [9] Li W J, Nie S P, Xie M Y, et al. *Ganoderma atrum* polysaccharide attenuates oxidative stress induced by D-galactose in mouse brain[J]. *Life Sciences*, 2011, 88: 713.
- [10] 王吉中, 耿卢婧, 席攀攀, 等. 发酵产云芝胞外多糖的分析及其在卷烟中的应用[J]. 食品工业科技, 2012(8): 140.
- [11] 韦巍, 李雪华. 多糖的研究进展[J]. 国外医学药学分册, 2005, 32(3): 179.
- [12] 伊勇涛, 范坚强, 杨振民, 等. 巴戟天粗多糖提取方法及在卷烟中的应用[P]. 中国专利: CN101357950A, 2009-02-04.
- [13] 田龙. 水溶性大豆多糖的抑菌活性研究[J]. 中国油脂, 2008, 33(12): 64.
- [14] Katsuhiko H. Preparation method of acidic polysaccharide [P]. JP:2001-288202, 2001-10-16.
- [15] 张文超, 蔡妙颜. 金针菇子实体多糖提取最佳工艺研究[J]. 食用菌, 2000, 6(3): 5.
- [16] 徐若飞, 邓国宾, 李祖红, 等. 天热菌类香菇烟用香原料的开发及应用[J]. 精细化工, 2006, 23(11): 1089.
- [17] 嵇金丽, 杨始刚. 香料前体的研究进展[J]. 化学世界, 2009(9): 564.
- [18] Talhout R, Opperhuizen A, Amsterdam Jan G C van. Sugars as tobacco ingredient: Effects on mainstream smoke composition[J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2006, 44(11): 1789.
- [19] 李建平, 赵秋蓉. 冬虫夏草多糖的提取及其在卷烟中的应用[P]. 中国专利: CN101928353A, 2010-12-29.
- [20] 李仙, 董伟, 段继铭, 等. 羊肚菌发酵烟草多糖及其在卷烟中的初步应用[J]. 中国烟草科学, 2011, 32(3): 36.
- [21] 赵国玲, 卢红兵. 一种以茶多糖作为美拉德反应的糖源生成的烟用香料及制备方法[P]. 中国专利: CN102090709A, 2011-06-15.
- [22] 谢杰, 赵跃伟, 赵井泉, 等. 海藻多糖及其衍生物用于卷烟过滤嘴添加剂的用途[P]. 中国专利: CN1682614A, 2005-10-19.
- [23] 何金星, 刘峙汶, 代家红, 等. 含茶多糖的卷烟成型纸用水性涂料[P]. 中国专利: CN101864695A, 2010-10-20.
- [24] 王明锋, 朱保昆. 多糖类新型保润剂 BR-22 的开发及应用研究[J]. 食品工业, 2010(5): 49.
- [25] 黄艳, 赵世兴, 王学娟, 等. 复方多糖保润剂的制备及其在卷烟中的应用[P]. 中国专利: CN102217796A, 2011-10-19.

保润剂对卷烟保润性能的影响

张丽^{1,2}, 张相辉², 徐丽霞², 关体青², 陶冶², 张帅³, 安毅⁴

- (1. 湖南农业大学 农学院, 湖南 长沙 410128;
2. 黑龙江烟草工业有限责任公司, 黑龙江 哈尔滨 150001;
3. 山东中烟工业公司, 山东 青岛 266001;
4. 华南农业大学 农学院, 广东 广州 510642)

摘要:选取单体保润剂以及复配样品进行保润性能试验,并对添加保润剂卷烟进行感官舒适度评价以验证其在卷烟中的应用效果.实验结果表明:单体保润剂蜂蜜保润性能优于其他单体,复配保润剂蜂蜜-丙二醇保润效果优于其他复配样;添加单体保润剂蜂蜜以及复配保润剂蜂蜜-丙二醇卷烟感官舒适度较好,主要表现为刺激性以及干燥感减轻,余味明显改善.

关键词:卷烟;保润剂;感官舒适度

中图分类号:TS452.1 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2012.05.009

Effect of humectant on moisture retention of cigarette

ZHANG Li^{1,2}, ZHANG Xiang-hui², XU Li-xia², GUAN Ti-qing²,
TAO Ye², ZHANG Shuai³, AN Yi⁴

- (1. College of Agr., Hunan Agr. Univ., Changsha 410128, China;
2. Heilongjiang Ind. Co., Ltd., Haerbin 150001, China;
3. China Tobacco Shandong Ind. Co., Qingdao 266001, China;
4. College of Agr., South China Agr. Univ., Guangzhou 510642, China)

Abstract: The monomer humectant and the additive monomer humectant were compared by moisture retention experiment, sensory comfort was evaluated by addition of humectant tobacco and proved in cigarette. The results showed that the monomer humectant honey was better than others, the additive monomer humectants honey-propylene glycol was better than others, the added monomer humectant and additive monomer humectant cigarette had the better sensory comfort, mainly for thrill and dry ensation were decreased, the taste was improved evidently.

Key words: tobacco; humectant; sensory comfort

0 引言

卷烟生产中通常需要加入一种或几种保润剂,

以达到提高卷烟物理保润性能及耐加工性能的目的.国内外一些卷烟品牌(万宝路、555)的烟丝中均不同程度加有甘油、丙二醇、山梨醇等单体保润剂,

收稿日期:2012-08-09

作者简介:张丽(1975—),女,黑龙江省哈尔滨市人,湖南农业大学硕士研究生,黑龙江烟草工业有限责任公司工程师,主要研究方向为香精香料.

通信作者:安毅(1978—),男,黑龙江省哈尔滨市人,华南农业大学博士研究生,主要研究方向为烟草化学.

其所测卷烟样品中均加有丙二醇,但用量差异极大^[1-2]。保润剂的使用是改善烟草制品保润性能的主要手段,因此卷烟产品设计人员对保润剂的选择应用也是产品研发的重要环节^[3-4]。我国北方年降雨量较少,气候常年干燥,烟支易干的问题尤为突出。如何确保选用的常规保润剂在不影响内在质量的前提下,有效地防止储存卷烟的水分流失就显得尤为重要。现有关于烟用保润剂的报道多是对卷烟保润性能的单方面影响研究,较少对卷烟感官舒适度进行研究。本文将通过对选用常规单体保润剂对产品保润性能及感官舒适度的影响等方面进行研究,以期技术人员在配方设计时合理应用保润剂提供参考。

1 实验

1.1 材料与仪器

烟丝样品,2012年龙烟(祥和)未加香加料配方烟丝,黑龙江烟草工业有限责任公司提供。葡萄糖、果糖、麦芽糖,分析纯,北京索莱宝科技有限公司产;紫云英蜂蜜,云南白塔蜂业有限公司产;丙二醇,分析纯,莱阳市双双化工有限公司产;甘油,分析纯,天津市科密欧化学试剂开发中心产;浓硫酸,优级纯,北京化工厂产。

DHG—9145A型电热鼓风干燥箱,上海一恒科技有限公司产;KBF240型恒温恒湿箱,德国宾得公司产;干燥器(器口内径300 mm,底座全高280 mm),称量瓶(60 mm×30 mm,扁形具空心磨砂玻塞),西化仪(北京)科技有限公司产;PL203型电子天平(感量0.000 1 g),瑞士梅特勒托利多公司产。

1.2 实验方法

1.2.1 烟丝样品预处理^[5] 取200 g龙烟(祥和)未加香加料配方烟丝,置于控制温度22℃,空气相对湿度60%的恒温恒湿箱48 h,以使烟丝达到充分水分平衡。取7份平衡含水率后的样品烟丝各20 g,分别喷入单体保润剂丙二醇、丙三醇、葡萄糖、果糖、蔗糖和麦芽糖各0.1 g,水1.0 g;空白对照样喷水1.1 g。然后将已处理的样品放入恒温恒湿箱中平衡48 h,最后将各样品分别放入控制空气相对湿度40%硫酸干燥器,保持温度22℃(恒温恒湿室),连续测试7 d,记录其含水率变化情况。

1.2.2 烟丝平衡含水率计算方法 试样的水分质

量百分含量,按下式进行计算:

$$W = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100\%$$

式中, W 为试样的水分质量百分含量/%, m_0 为称量瓶质量/g, m_1 为烘干前称量瓶与烟丝的总质量/g, m_2 为烘干后称量瓶与烟丝的总质量/g。

以2次平行测定的平均值作为测定结果,精确至0.01%,2次平行测定结果绝对值之总差不应大于0.10%。

1.2.3 卷烟感官舒适度评吸方法 结合卷烟国标GB 5606.4—2005^[6]及中式卷烟感官评价方法^[7],评价指标为刺激性、余味、干燥感、劲头。刺激性细化为口腔尖刺、口腔毛刺、喉部尖刺、喉部呛刺、鼻腔刺激;余味细分为涂层、残留、收敛。感官得分采用9分制。刺激性分为大、中等、小3个档次,对应分值分别为1—3分、4—6分、7—9分;刺激性越强,得分越低,刺激性越弱,得分越高;余味和干燥感指标判定与刺激性指标相同。劲头分为大、中等、小3个档次,对应值分别为7—9分、4—6分、1—3分;劲头越大,得分越高,劲头越小,得分越低。由10位具有丰富感官评吸经验的专家进行舒适度评价。首先,评吸人员按照感官舒适度评价方法对空白样品进行评吸,取平均分作为各项舒适性指标的得分;然后,用空白样品对评价人员进行评价方法训练,统一标准;最后,将试验样品各感官舒适性指标参照空白样品进行评分。

2 结果与分析

2.1 单体保润剂对烟丝保润性能影响

保润剂保润性能的差异取决于其对水分子作用力(分子间所形成的氢键)的大小,对水分子作用力越大,对水分的结合力越强,单体保润剂的保润性能越强。将各种单体保润剂添加至烟丝平衡48 h,分别放入控制空气相对湿度40%硫酸干燥器,保持温度22℃,经过7 d的解湿测试,烟丝最终达到水分平衡,测试结果见表1。由表1可知,各单体保润剂的保润性能均强于空白样,其中蜂蜜的保润性能优于其他单体保润剂,丙二醇次之,空白样最差。

2.2 单体保润剂对卷烟感官舒适度影响

将实验样品经硫酸干燥器放置7 d后,分别取上述各样品烟丝15 g,手工卷制成烟支。编号后,置于环境湿度为(60±5)%、温度为(20±2)℃的恒温恒湿箱中平衡24 h,由10位评吸专家进行评吸,

结果见表 2.

表 1 不同单体保润剂的平衡含水率
随放置时间的变化 %

单体保润剂	0 d	1 d	2 d	3 d	4 d	5 d	6 d	7 d
蜂蜜	12.62	10.93	9.98	9.61	9.47	9.27	9.34	9.31
葡萄糖	12.62	10.57	9.49	9.43	9.17	9.06	9.02	8.98
果糖	12.62	10.58	9.40	9.08	8.91	8.71	8.80	8.85
丙二醇	12.62	10.83	9.74	9.45	9.18	9.14	9.16	9.13
甘油	12.62	10.69	9.42	9.27	9.01	8.90	8.87	8.91
麦芽糖	12.62	10.43	9.39	9.10	8.84	8.73	8.76	8.79
水	12.62	10.02	8.92	8.58	8.53	8.49	8.46	8.47

表 2 添加不同单体保润剂卷烟的
感官舒适度评价 分

单体保润剂	刺激性						余味			干燥感	劲头
	口腔		喉部		鼻腔	涂层	残留	收敛			
	尖刺	毛刺	尖刺	呛刺							
水	6		6	6	6	7	7	6	6		
葡萄糖	7		7	7	7	7	7	7	6		
果糖	6		7	7	7	6	7	7	6		
麦芽糖	6		6	6	6	7	6	6	6		
蜂蜜	7		7	7	8	8	7	8	6		
丙二醇	7	7		7	7	8	7	6	5		
甘油	7	6		7	6	7	7	6	6		

从表 2 可以看出,与对照样比较,加了 0.5% 单体保润剂蜂蜜的样品香气风格基本保持不变,口腔尖刺、喉部的呛刺感以及鼻腔刺激明显降低,入喉和顺,烟气细腻柔和,余味涂层感和残留有明显改善,烟气润感加强;其中丙二醇和葡萄糖对烟丝的感官舒适度也有明显改善,而甘油、果糖和麦芽糖对烟丝感官舒适度的影响不显著。

2.3 单体保润剂复配对烟丝保润性能影响

将上述实验中保润性能表现较好的单体保润剂蜂蜜、丙二醇和葡萄糖进行复配实验. 经过不同比例的配伍,最终确定 1[#]蜂蜜: 丙二醇 = 2: 1, 2[#]蜂蜜: 葡萄糖 = 2: 1, 3[#]丙二醇: 葡萄糖 = 2: 1, 4[#]蜂蜜: 丙二醇: 葡萄糖 = 1: 1: 1 的复配样品进行保润性能比较实验,结果见表 3.

在相对空气湿度 40% 环境下,烟丝中加入 0.5% 复配保润剂 1[#]、2[#]、3[#]、4[#] 及蒸馏水后,经过解湿 7 d 达到烟丝水分充分平衡. 在测试时间内,烟丝的最终平衡含水率: 1[#] > 4[#] > 2[#] > 3[#] > 蒸馏水,说明蜂蜜 - 丙二醇保润性能表现最好,蜂蜜 - 丙二醇 -

葡萄糖次之,蒸馏水最差.

2.4 单体保润剂复配对卷烟感官舒适度影响

将经过复配的保润剂处理烟丝,经硫酸干燥器放置 7 d 后,分别取各样品烟丝 15 g,手工卷制成烟支. 编号后,置于环境湿度为 (60 ± 5)%、温度为 (20 ± 2) °C 的恒温恒湿箱中平衡 24 h,由 10 位评吸专家进行评吸,结果见表 4.

表 3 不同复配保润剂的平衡含水率
随放置时间的变化 %

复配保润剂	0 d	1 d	2 d	3 d	4 d	5 d	6 d	7 d
1 [#]	12.62	10.95	10.13	9.71	9.6	9.52	9.54	9.41
2 [#]	12.62	10.63	9.92	9.58	9.32	9.23	9.2	9.18
3 [#]	12.62	10.53	9.74	9.35	9.18	9.1	9.06	9.06
4 [#]	12.62	10.79	10.01	9.63	9.43	9.38	9.3	9.28
水	12.62	10.02	8.92	8.58	8.53	8.49	8.46	8.47

表 4 添加不同复配保润剂卷烟的
感官舒适度评价 分

复配保润剂	刺激性						余味			干燥感	劲头
	口腔		喉部		鼻腔	涂层	残留	收敛			
	尖刺	毛刺	尖刺	呛刺							
1 [#]	7			7	7	7	8	8	8	6	
2 [#]	7			7	7	7	7	7	7	6	
3 [#]	6			7	7	6	7	7	7	6	
4 [#]	7			7	7	7	8	7	7	6	

由表 4 可知,复配保润剂保持了原有卷烟的风格特征不变,加了 0.5% 复配样蜂蜜 - 丙二醇样品,口腔尖刺、喉部呛刺以及鼻腔刺激均明显降低,烟气和顺,余味涂层感有所改善,收敛感以及残留感改善效果明显,烟气干燥感减弱,烟气润感加强,对卷烟感官舒适度起到明显的改善作用. 此外,加了 0.5% 复配样蜂蜜 - 丙二醇 - 葡萄糖效果也较好,丙二醇 - 葡萄糖效果一般.

3 结论

1) 经过对添加单体保润剂的烟丝平衡含水率进行测定,在相对空气湿度 40% 环境下,单体保润剂保润性能表现为: 蜂蜜最强,丙二醇次之,蒸馏水最差. 对表现好的单体保润剂进行复配后测试,复配保润剂保润性能表现为: 蜂蜜 - 丙二醇最强,蜂蜜 - 丙二醇 - 葡萄糖次之,蒸馏水最差.

(下转第 58 页)

枫槭浸膏热裂解产物分析及其在卷烟中的应用

苏东赢

(河南中烟工业有限责任公司 技术中心, 河南 郑州 450000)

摘要:采用裂解-气相色谱-质谱联用(Py-GC-MS)模拟卷烟燃烧过程,将枫槭浸膏分别在不同温度(300℃,600℃,900℃)下进行热裂解,将热解产物直接引入气相色谱-质谱仪进行定性、定量分析,并进行卷烟加香实验.结果表明:枫槭浸膏裂解产物主要是醛类、酮类、酯类和杂环类物质,大多具有优雅的香味;随着裂解温度的升高,裂解产物变得较为复杂,这有助于提高卷烟香韵的丰富性.卷烟加香试验表明,枫槭浸膏在烟丝中的添加量宜控制在0.02%,可突出焦甜香韵和改善卷烟的抽吸品质.

关键词:热裂解;枫槭浸膏;在线裂解气相色谱/质谱联用;卷烟加香

中图分类号:TS452+.1 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2012.05.010

Pyrolysis analysis of maple concrete and its application in cigarette

SU Dong-ying

(Tech. Center, China Tobacco He'nan Ind. Co., Ltd., Zhengzhou 450000, China)

Abstract: The pyrolysis of maple concrete was performed by an on-line pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry (Py-GC-MS) for simulation cigarette combustion process. The maple concrete was pyrolyzed at different temperatures (300℃, 600℃, 900℃); the pyrolysis products were directly introduced into GC-MS to make, qualitative and quantitative analysis and cigarette flavoring experiments were carried out. The analysis results showed that the main pyrolysis products are aldehydes, ketones, esters and heterocyclic substances at different temperature, most of which have elegance flavor. The pyrolytic compounds were more and more complex with the increase of temperature. The tobacco flavoring experiment showed that the maple concrete added in the tobacco at 0.02% was appropriate, imparting a sweet, caramelic flavor to the cigarette and improving cigarette sensory quality.

Key words: pyrolysis; maple concrete; on line pyrolysis-GC-MS; cigarette flavoring

0 引言

枫槭,为槭树科,槭树属,落叶乔木,树皮呈暗灰色,片状剥落,主产区为我国长江流域各省,喜温

暖气候,适生于半荫环境、疏松、肥沃之地^[1].枫槭浸膏作为传统的卷烟加香原料,在烟草行业已得到较广泛的应用,但对其在卷烟燃吸过程中所发生的变化缺乏必要的了解和理论研究,这限制了枫槭浸

膏在卷烟中的进一步应用。

在卷烟燃吸过程中,卷烟中的添加剂(如香精香料)和烟丝化学成分会发生非常复杂的变化,对提高卷烟香韵的丰富性有重要的作用^[2-3]。分析卷烟添加剂的裂解行为及裂解产物,可以模拟卷烟添加剂在卷烟燃烧过程中化学物质变化,对卷烟加香及感官评吸具有指导意义^[4-8]。本文将采用在线裂解-气相色谱-质谱(Py-GC-MS)联用技术对枫槭浸膏的裂解产物进行定性、定量分析,结合加香评吸结果,给出枫槭浸膏在卷烟中的可应用性评价。

1 实验

1.1 试剂与仪器

枫槭浸膏,广州日化化工有限公司产;烟丝,2009年玉溪NC297;95%乙醇,AR,天津德恩化学试剂有限公司产;Agilent GC6890—MS5973N型气相色谱-质谱联用仪,美国Agilent公司产;CDS 5000热裂解仪,美国CDS公司产,配备热裂解专用石英管。

1.2 实验方法

1.2.1 裂解方法 用液体进样针(10 μL)吸取0.2 μL 枫槭浸膏样品,注入裂解专用石英管中,两端塞入石英棉,再置于热裂解仪的裂解头加热丝中。裂解升温程序为:初始温度为40 $^{\circ}\text{C}$,以20 $^{\circ}\text{C}/\text{ms}$ 升到300 $^{\circ}\text{C}$,600 $^{\circ}\text{C}$,900 $^{\circ}\text{C}$,持续15 s,在氦气氛

围中进行裂解反应,裂解产物直接导入GC-MS进行分析。

1.2.2 仪器条件 气相色谱-质谱条件:DB-5MS弹性石英毛细管色谱柱(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm);进样口温度260 $^{\circ}\text{C}$;进样量1 μL ;载气为氦气;升温程序为50 $^{\circ}\text{C}$ 保持2 min,然后以4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升到280 $^{\circ}\text{C}$,保持10 min;分流比50:1。

质谱条件:离子源温度230 $^{\circ}\text{C}$;EI源电子能量70 eV;质量扫描范围30 ~ 550 amu;传输线温度280 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.2.3 枫槭浸膏在卷烟中的感官评价 将枫槭浸膏样品用95%乙醇稀释成2%(质量比)的溶液,分别取烟丝20 g,按照0.01%,0.02%,0.05%,0.10%(样品占烟丝质量比)称取配好的枫槭浸膏乙醇溶液,用喷雾器均匀喷洒在叶组中;对照样采用等量的2%乙醇溶液处理。处理好的样品置于(60 \pm 2)%相对湿度,(22 \pm 2) $^{\circ}\text{C}$ 的恒温恒湿箱内平衡48 h,然后手工制成卷烟。评吸小组从香气量、香气质、刺激性、杂气、余味等方面进行感官评价。

2 结果与讨论

2.1 裂解产物成分分析

利用Nist11谱库对枫槭浸膏样品在300 $^{\circ}\text{C}$,600 $^{\circ}\text{C}$,900 $^{\circ}\text{C}$ 下裂解产物进行定性分析,并用面积归一法对裂解产物进行定量分析,结果见表1。

表1 不同温度下枫槭浸膏的热裂解产物测定结果

序号	化合物名称	保持时间/min	质量百分比/%			匹配度	序号	化合物名称	保持时间/min	质量百分比/%			匹配度
			300 $^{\circ}\text{C}$	600 $^{\circ}\text{C}$	900 $^{\circ}\text{C}$					300 $^{\circ}\text{C}$	600 $^{\circ}\text{C}$	900 $^{\circ}\text{C}$	
1	2-氧丙烷	1.58	—	6.03	7.01	84	63	2-甲基苯并呋喃	12.41	—	0.07	0.13	96
2	2-酮丁酸	1.77	—	—	3.69	78	64	麦芽酚	12.48	0.29	0.22	0.27	97
3	丙酮醛	1.78	—	2.60	—	89	65	β -苯乙醇	12.54	—	—	0.10	87
4	丙醇	1.96	—	—	2.94	72	66	二氢-6-甲基-2H-吡喃-3-(4H)酮	12.78	—	0.07	—	92
5	乙酸	1.97	—	2.19	—	89	67	2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4(H)吡喃-4-酮	13.39	0.40	0.68	0.75	93
6	羟基乙酸	2.02	—	1.48	1.68	80	68	2,4-二甲基苯酚	13.54	—	0.07	0.06	96
7	2-甲基呋喃	2.15	—	1.29	1.18	96	69	1-甲基-1H-茛	13.59	—	—	0.08	92
8	2,5-二氢呋喃	2.41	—	—	0.21	76	70	戊五醇	13.68	—	0.10	0.11	93
9	甲酸甲酯	2.60	—	0.26	0.84	82	71	(S)-3-羟基- γ -丁内酯	14.25	0.10	0.13	0.15	90

(续表1)

10	丙酸	2.69	—	0.31	—	90	72	2-乙基苯酚	14.82	—	—	0.10	92
11	3-己酮	2.76	—	0.18	0.23	88	73	(S)-5-羟甲基二氢呋喃-2-酮	14.93	0.07	—	—	86
12	2,5-二甲基呋喃	2.90	—	0.59	0.68	97	74	邻苯二酚	14.97	—	0.12	0.22	96
13	1,2-丙二醇	3.19	7.95	4.45	3.04	91	75	5-甲基糠醛	15.18	—	0.10	0.11	93
14	3-甲基-3-丁烯-2-醇	3.27	—	—	0.46	72	76	1,4:3,6-脱水- α -D-葡萄糖	15.30	—	0.15	—	86
15	1,4-戊二醇	3.43	—	0.32	—	92	77	5-羟甲基糠醛	16.00	7.16	11.79	13.71	89
16	反式-2-甲基-2-丁烯醛	3.43	—	—	0.40	91	78	苯乙酸	17.32	46.06	26.93	23.87	94
17	羟基丙酮	3.62	—	0.14	0.15	84	79	3,5-二羟基甲苯	17.67	—	0.17	—	88
18	4-羟基-2-丁酮	3.69	—	0.46	—	86	80	2,6-二甲基-4-吡喃酮	17.68	—	—	0.16	95
19	甲苯	3.71	—	—	3.57	95	81	5-(羟甲基)-2-呋喃-乙酮	17.78	—	0.08	0.08	92
20	丙酮酸甲酯	3.99	—	0.25	0.22	90	82	山楂花酮	18.03	—	—	0.07	86
21	叔丁基-3-烯基碳酸乙酯	4.15	—	0.28	0.31	88	83	麦芽酚	18.11	—	0.24	—	82
22	2-乙酰基呋喃	4.26	—	—	0.13	64	84	对羟基苯硫酚	18.12	—	—	0.22	89
23	2-乙基-5-甲基呋喃	4.29	—	0.13	—	62	85	苯乙酸烯丙酯	18.64	—	—	0.15	94
24	DL-甘油醛	4.61	—	0.45	0.17	78	86	胡椒醛	18.78	0.15	0.16	0.14	97
25	辛烷-1,2-二酮	4.79	—	0.09	—	91	87	顺六角-3-烯基丙酯丁二酸	19.88	—	—	0.33	95
26	糠醛	4.86	—	4.34	5.21	96	88	壬基酚(E)-2-甲基-2-烯酸乙酯	19.89	—	0.56	—	95
27	4-环戊烯-1,3-二酮	5.00	—	0.27	0.18	62	89	香草醛	20.52	3.21	2.11	1.90	97
28	甲醛,甲基(2-丙炔)脞	5.13	—	0.32	—	89	90	苯乙酸	20.69	—	0.14	0.16	90
29	糠醇	5.33	—	0.20	0.19	98	91	3-苯基-2-丙炔-1-醇	21.07	—	—	0.11	64
30	2-丁酮	5.41	—	0.12	0.10	92	92	1,6-脱水- β -D-葡萄吡喃糖	21.36	—	—	0.17	72
31	乙基苯	5.55	—	—	0.41	94	93	β -D-阿洛糖	21.38	—	0.26	—	80
32	S(-)-缩水甘油	5.61	—	0.20	—	88	94	2-脱氧-D-核糖	21.58	—	—	0.36	93
33	1,3-二氧戊环-4-甲醇	5.61	—	—	0.30	88	95	4-丁氧基丁烷-1-醇	21.66	—	0.44	—	97
34	过氧化乙酰丙酮	5.67	—	—	0.19	89	96	β -D-乳糖	21.75	—	0.12	—	87
35	1,3-二羟基丙酮	6.11	—	0.59	0.48	88	97	1,6-脱水- β -D-葡萄吡喃糖	22.36	0.10	—	—	80
36	苯乙烯	6.25	—	—	0.19	96	98	β -D-阿洛糖	22.61	—	2.00	1.62	90
37	甲基环戊烯酮	6.62	—	0.06	0.08	93	99	1,6-脱水- β -D-葡萄吡喃糖	22.82	—	0.13	—	91
38	2-乙酰基呋喃	6.74	—	0.09	0.12	90	100	苯乙酸异戊酯	23.10	24.59	11.64	9.47	72

(续表1)

39	γ -巴豆酰内酯	6.79	—	0.14	0.18	89	101	1-萘酚	23.26	—	—	0.06	70
40	2-羟基环戊-2-烯-1-酮	7.04	—	0.33	0.44	86	102	二芳基乙烷	23.52	—	—	0.45	95
41	5-甲基呋喃-2(5H)-酮	7.49	—	0.04	0.05	81	103	复盆子酮	24.23	—	0.04	0.06	81
42	3-甲基-1,2-环戊二酮	8.01	—	—	0.04	76	104	月桂酸	24.40	—	—	0.04	96
43	甲基环戊烯醇酮	8.01	—	0.04	—	88	105	乙基(苯基乙酰氧基)乙酸	24.87	0.06	—	—	72
44	5-甲基糠醛	8.16	—	1.85	2.11	95	106	1,6-脱水-D-呋喃葡萄糖	24.99	—	0.70	0.75	89
45	α -吡喃酮	8.38	—	—	0.07	96	107	硬脂酸	28.83	—	0.04	—	90
46	苯酚	8.65	—	0.11	0.25	93	108	正十四碳酸	28.84	—	—	0.06	97
47	4-甲基环己醇	8.84	—	0.10	0.10	86	109	苯乙酸苄酯	30.02	0.09	0.08	0.06	94
48	3-甲基-1,2-环戊二酮	9.96	2.46	1.49	1.19	93	110	邻苯二甲酸二异丁酯	31.17	0.12	0.07	0.17	90
49	4,5-二甲基-1,3-二氧杂环戊烯-2-酮	10.30	—	0.47	—	93	111	3-氨基-1H-吡唑-4-甲酰胺	32.87	—	0.61	0.15	90
50	4-苯基丁烯	10.50	—	—	0.16	83	112	棕榈酸	32.91	0.26	—	0.14	99
51	3-甲基-5-己酮	10.56	—	0.11	0.10	83	113	棕榈酸乙酯	33.59	0.25	0.18	0.14	97
52	2-甲酚	10.81	—	—	0.25	95	114	亚油酸	36.15	0.24	0.33	0.27	99
53	2,5-二甲基-4-羟基-3(2H)-呋喃酮	10.83	—	0.39	—	60	115	顺式-13-油酸	36.24	0.43	0.55	0.48	96
54	果糖酸	10.97	—	0.08	0.07	68	116	亚油酸乙酯	36.68	—	0.50	0.41	99
55	1-乙氧基-2-丙醇	11.18	0.13	—	—	89	117	9,12-十八碳二烯酸乙酯	36.68	0.75	—	—	99
56	糠酸	11.28	—	0.09	0.08	76	118	亚麻酸乙酯	36.80	0.69	0.42	0.35	98
57	2-羟基苯硫酚	11.43	0.19	—	—	90	119	棕榈酸酰胺	36.96	—	0.07	—	91
58	2,5-呋喃二甲醛	11.47	—	1.02	1.06	89	120	硬脂酸乙酯	37.24	0.07	0.05	0.04	95
59	菠萝酮	11.71	—	0.31	—	87	121	(2-硝基丙基)-苯	38.83	1.28	0.90	0.53	79
60	2-丁醇	11.76	0.12	—	—	93	122	油酰胺	40.05	0.18	0.21	0.25	99
61	2-(2-羰基丙基)-环戊酮	12.18	—	0.07	—	95	123	异丙醇亚油酸	41.23	0.08	0.09	—	93
62	壬醛	12.28	0.08	0.08	—	90	124	芥酸酰胺	46.38	0.43	0.38	0.41	97

注:“—”表示未检出。

由表1可知,枫槭浸膏在热裂解过程中可以释放苯乙酸异戊酯、苯乙酸、5-羟甲基糠醛、香草醛、3-甲基-1,2-环戊二酮、糠醛、5-甲基糠醛和甲基环戊烯醇酮等成分,这些成分对提高卷烟的香味特征有重要作用.例如:苯乙酸异戊酯呈可可和桦焦油香气,有甜味;苯乙酸具有花香、巧克力、蜜糖的香气;香草醛具有香茅兰香气及浓郁的奶香;糠醛、5-甲基糠醛、5-羟甲基糠醛可以增强烤烟香、甜香

及焦糖香;3-甲基-1,2-环戊二酮,稍似甘草的甜香味;甲基环戊烯醇酮具有甜的、烧焦糖味香气.

枫槭浸膏裂解产物主要是醛类、酮类、酯类、酚类和杂环类物质,随着裂解温度的升高,裂解越来越复杂.在300℃裂解温度下,检测到30种挥发性成分,占总峰面积的97.99%,大多具有香味,含量最高的物质为苯乙酸(46.06%),其次是苯乙酸异戊酯(24.59%)和5-羟甲基糠醛(7.16%).在600℃

裂解温度下,检测到 84 种裂解产物,占总峰面积的 98.12%,主要裂解产物为苯乙酸(26.93%),苯乙酸异戊酯(11.64%)含量有所降低,裂解产生了许多具有焦甜香、烘烤香的香味成分,如糠醛(4.34%)、5-甲基糠醛(1.85%)、5-羟甲基糠醛(11.79%)、甲基环戊烯醇酮(0.037%)和 5-甲基呋喃-2(5H)-酮(0.041%)等焦甜香香韵成分。在 900 °C 裂解温度下,检测到 90 种挥发性成分,占总峰面积的 99.88%,与 600 °C 的热解产物相比,苯乙酸(23.87%)、苯乙酸异戊酯(9.57%)含量减少,糠醛(5.89%)、5-甲基糠醛(2.12%)和 5-羟甲基糠醛(13.71%)含量增加,同时随着温度的增加亦产生了苯及其衍生物等物质,如裂解出甲苯(3.57%)、4-苯基丁烯(0.16%)、3-苯基-2-丙炔-1-醇(0.11%)和 1-萘酚(0.060%),说明高温下,热解产物发生了芳香化和稠和反应。

2.2 加香效果

枫槭浸膏在烟草中的加香实验评吸结果见表 2。结果表明:枫槭浸膏在烟丝中的添加量宜控制在 0.02% (占烟丝质量),可增加卷烟的焦甜香香气,烟气质好,细腻柔和,基本无刺激,余味舒适干净,口腔中生津回甜感较好。

表 2 枫槭浸膏的卷烟加香评吸结果

编号	添加量 $w/\%$	评吸结果
1	0.00	香气质中等,香气量有,杂气重,刺激性有,余味欠舒适
2	0.01	有微弱的甜香、焦香香气,杂气有,刺激性略有,余味欠舒适
3	0.02	有甜香、焦香香气,细腻柔和,烟气质好,基本无刺激,余味舒适,有回甜感
4	0.05	香气欠自然,除杂明显,余味舒适
5	0.10	谐调性稍欠,口感稍有不适

3 结论

对枫槭浸膏进行裂解实验,分别对 300 °C,600 °C,

900 °C 这 3 个温度下产生的物质进行了鉴定。枫槭浸膏在线裂解产物主要是苯乙酸异戊酯、苯乙酸、5-羟甲基糠醛、香草醛、3-甲基-1,2-环戊二酮、糠醛、5-甲基糠醛和甲基环戊烯醇酮等香味的化合物。这些裂解产物主要具有甜香、焦甜香等香味特征,能改善卷烟吸味。随着裂解温度的升高,裂解越来越复杂,这有助于提高卷烟香韵的丰富性。

枫槭浸膏在烟草中的加香实验评吸结果表明:枫槭浸膏在烟丝中的添加量宜控制在 0.02% (占烟丝质量),有焦甜香气,烟气质好,细腻柔和,基本无刺激,余味舒适干净,口腔中生津回甜感较好。

参考文献:

- [1] 谢宗万. 全国中草药汇编[M]. 北京:人民卫生出版社,1975:499-500.
- [2] Richard R, Louise J. The pyrolysis of tobacco ingredients [J]. Pyrolysis, 2004, 71: 223.
- [3] 闫克玉. 卷烟烟气化学[M]. 郑州:郑州大学出版社, 2002:2-6.
- [4] Richard R, Baker S, Liu C. Pyrolysis of saccharide tobacco ingredients: A TGA-FTIR investigation [J]. J Anal Appl Pyro, 2005, 74(2): 171.
- [5] 吴亿勤, 杨柳, 刘芳, 等. 在线裂解气相色谱-质谱法研究单琥珀酸薄荷酯的裂解行为[J]. 分析化学, 2007(7): 1035.
- [6] 倪朝敏, 毛多斌, 吴仪勤, 等. 柚皮浸膏及其热裂解产物挥发性成分分析[J]. 烟草科技, 2009(6): 39.
- [7] Senneca O, Ciravol S, Nunziata A. Composition of the gaseous products of pyrolysis of tobacco under inert and oxidative conditions [J]. J Anal Appl Pyro, 2007, 79: 234.
- [8] Bakerr R, Coburn S, Liu C. Pyrolysis of saccharide tobacco ingredients: A TGA-FTIR investigation [J]. J Anal Appl Pyro, 2005, 74(1): 171.

不同烘焙条件下白肋烟感官质量与化学成分相关性分析

徐丽霞^{1,2}, 安毅², 关体青², 杨靖¹, 毛多斌¹

(1. 郑州轻工业学院 烟草科学与工程学院, 河南 郑州 450002;

2. 黑龙江烟草工业有限责任公司, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要:研究了白肋烟在不同烘焙条件下对白肋烟致香成分、常规化学成分以及感官质量的影响。实验结果表明:碱性致香成分中吡嗪类、吡啶类、碱性致香成分总量以及常规化学成分与感官质量达到了显著相关,同时结合白肋烟感官评吸结果以及白肋烟化学成分含量确定了最佳烘焙条件:烘焙温度120℃,空气含湿量400 g/kg,终端含水率8%。

关键词:白肋烟;化学成分;感官质量;相关性分析

中图分类号:TS452.1 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2012.05.011

The correlation analysis of sensory quality of burley tobacco and its chemical constituents under different roasting conditions

XU Li-xia^{1,2}, AN Yi², GUAN Ti-qing², YANG Jing¹, MAO Duo-bin¹

(1. College of Tobacco Sci. and Eng., Zhengzhou Univ. of Light Ind., Zhengzhou 450002, China;

2. Heilongjiang Tobacco Ind. Co., Ltd., Haerbin 150001, China)

Abstract: The influence of different roasting conditions on burley tobacco aroma compounds, chemical compounds and sensory quality was studied. The results showed that pyrazine compounds, pyridine compounds, the total content of basic aroma compounds and chemical compounds had significant correlation with sensory quality. By comparing the contents of chemical compounds with sensory quality of the burley tobacco, the optimum condition for burley tobacco roasting was established. Roasting temperature 120℃, air moisture 400 g/kg and final tobacco moisture content 8% were the most suitable conditions.

Key words: burley tobacco; chemical constituents; sensory quality; correlation analysis

0 引言

白肋烟加工处理过程中,适宜的烘焙条件对白肋烟感官质量起着决定性的作用^[1-2]。对白肋烟叶

丝进行高温烘焙处理,一方面美拉德反应产生的致香成分可明显改善其香气质量,另一方面高温作用可有效去除白肋烟中的部分氨类和挥发碱等不利于烟气质量的物质,减轻杂气和刺激性,改善余

收稿日期:2012-02-17

作者简介:徐丽霞(1969—),女,黑龙江省哈尔滨市人,郑州轻工业学院硕士研究生,黑龙江烟草工业有限责任公司工程师,主要研究方向为香精香料。

通信作者:毛多斌(1962—),男,河南省桐柏县人,郑州轻工业学院教授,博士,主要研究方向为烟草化学、香精香料。

味^[3-4]。因此,如何针对实际生产的需求,调控白肋烟烘焙处理条件一直是卷烟加工中的重要研究内容。

白肋烟在烘焙处理过程中会发生非常复杂的化学反应,烘焙条件的确定旨在通过提供一定的条件(例如,温度、环境湿度和处理时间等)来促使这些反应向更有利于改善白肋烟品质的方向进行,从而达到控制烘焙处理过程中白肋烟感官质量变化的目的^[5]。关于白肋烟处理的相关研究国内有一些报道,而对白肋烟在不同加工强度条件下的化学成分变化及与感官质量之间的相关性研究缺乏。本文拟通过对湖北恩施白肋烟在烘焙加工过程感官特性与化学成分的变化进行研究,以期为企业针对白肋烟特性进行加工提供依据,为国内外其他产区白肋烟研究应用提供参考。

1 实验

1.1 材料

白肋烟,湖北恩施白肋中二,黑龙江烟草工业有限责任公司提供;吡啶、2-甲基吡啶、2-甲基吡嗪、3-甲基吡啶、2,5-二甲基吡嗪、2,6-二甲基吡嗪、2,3-二甲基吡嗪、3-乙基吡啶、三甲基吡嗪、2-乙酰基吡啶、喹啉、3-苯基吡啶和吡啶,购自Sigma公司,纯度大于98%;脯氨酸-葡萄糖 Amadori 化合物,郑州轻工业学院提供,纯度大于98%;甲醇(色谱纯)、乙腈(色谱纯)、无水甲醇(分析纯)、二氯甲烷(分析纯),天津四友精细化工有限公司产;去离子水,自制。

1.2 仪器

Waters 1525 型高效液相色谱仪,美国 Waters 公司产;Waters 2424 型蒸发光散射检测器,美国 Waters 公司产;GC6890/MS5973N 气质联用仪,美国安捷伦公司产;LA-230S 型电子天平,北京赛多利斯仪器有限公司产;DHG-9023A 电热恒温鼓风干燥箱,上海恒科有限公司产;RE-52A 旋转蒸发仪,上海亚荣生化仪器厂产;烟草对流干燥试验机,郑州烟草研究院产。

1.3 实验方法

1.3.1 白肋烟不同烘焙条件处理方法 对所选取的白肋烟样品烟叶进行加料处理,水分达到35%左右,对处理后样品进行烘焙处理,选取温度、含湿

量、烘烤终端水分含量3个影响因素进行实验(见表1)。对不同烘焙条件下样品进行化学成分测定及感官质量鉴定。

表1 白肋烟实验条件

水平	烘焙温度/℃	空气含湿量/(g·kg ⁻¹)	终端含水率/%
1	100	100	4
2	120	200	8
3	140	400	12

1.3.2 白肋烟感官质量评价方法 经不同烘焙条件处理后的白肋烟烟丝卷制成烟支,由黑龙江烟草工业有限责任公司组织9名评吸专家进行感官质量评价。其中感官评价指标主要包括:风格特征、丰满程度、透发性、杂气、浓度、劲头、细腻程度、成团性、刺激性、干燥感、干净程度等11个指标,各指标满分9分;评委打分后取各项指标平均值进行数据统计。

1.3.3 白肋烟常规化学成分的测定 采用AA3连续流动分析仪检测总糖、还原糖、总植物碱、总氮;氨基酸按照文献[6]介绍的方法进行测定。

1.3.4 白肋烟碱性香气成分的提取与分析方法^[3]

取烘焙后白肋烟样品粉碎后过40目筛,称量处理样品100g。以二氯甲烷为萃取剂,采用同时蒸馏萃取装置同蒸3h,然后将二氯甲烷溶液用5%的硫酸调节至pH=3,共洗涤3次,洗液收集后再加入5%的NaOH至pH=12。再用二氯甲烷萃取3次,用饱和食盐水洗涤二氯甲烷萃取液至中性,加入无水硫酸钠干燥过滤。然后加入0.5mL内标,内标为乙酸苯乙酯(0.25mg·mL⁻¹),浓缩至1mL放入冰箱冷藏备用。采用气质联用仪GC6890/MS5973N分析碱性香气成分。色谱柱HP-Innowax;进样口温度270℃;AUX温度260℃;进样量1μL;升温程序:50℃(保持2min),2℃/min至100℃,5℃/min至220℃(保持20min),溶剂延迟5min。

1.3.5 统计分析方法 白肋烟感官质量评价指标分为3组:第1组变量为香气特征,包括风格特征、丰满程度、透发性、杂气;第2组变量为烟气特征,包括浓度、劲头、细腻程度、成团性;第3组变量为口感特征,包括刺激性、干燥感、干净程度。将白肋烟化学成分指标分为两大类进行分析:第一类白肋烟碱性致香成分,包括吡啶类、吡嗪类、喹啉、吡啶、碱性致香成分总量;第二类白肋烟常规化学成分,包括总糖、还原糖、总氮、总植物碱、氨基酸总量。采用数据处理分析软件DPS7.05^[7]对实验数据进行统计分析。

2 结果与讨论

2.1 白肋烟感官质量评价及化学成分分析

不同烘焙条件下白肋烟的感官质量评价及常规化学成分和碱性致香成分含量分别见表2和表3。

由表2可知,白肋烟经不同烘焙条件处理后,感官质量变化明显.随着加工强度的增加,白肋烟香气特征、烟气特征、口感特征呈现出不同的变化趋势:烘焙温度100℃时,白肋烟处理强度略轻,风格特征略显,杂气较重,余味不干净;烘焙温度120℃时,白肋烟风格特征突出,杂气、劲头、刺激性明显减低;随着加工强度的进一步提升,烘焙温度140℃时,白肋烟烘焙处理略重,风格特征减弱,显露其他杂气,但此时烟气特征以及口感特征变好,刺激性

小,余味干净.

由表3可知,白肋烟处理过程中,白肋烟化学成分也发生明显变化.随着加工强度的增加,总糖、还原糖、氨基酸总量含量逐渐减低,原因是不同烘焙条件下它们参与美拉德反应而导致含量逐渐下降.同时总植物碱和总氮也呈现出下降趋势,是因为随着加工强度的增加,烘焙温度的升高,终端含水率下降,总植物碱和总氮逐渐挥发到空气中而导致其含量下降.白肋烟碱性致香成分的变化相对较为复杂,主要是碱性致香成分的前体物Amadori化合物的生成受到烘焙处理过程中的温度、湿度、时间、pH值的影响较大.由表3可知,在烘焙温度120℃,空气含湿量400g/kg,终端含水率8%时,白肋烟致香成分总量最高.

表2 不同烘焙条件下白肋烟感官质量评价

实验序号	温度/℃	空气含湿量/(g·kg ⁻¹)	终端含水率/%	香气特征/分				烟气特征/分				口感特征/分		
				风格特征	丰满程度	透发性	杂气	浓度	劲头	细腻程度	成团性	刺激性	干燥感	干净程度
1	100	100	4	6.2	6.1	6.0	6.2	6.1	5.8	6.2	6.1	5.9	6.0	6.1
2	100	100	8	6.2	6.3	6.0	6.2	6.1	5.8	6.1	6.0	6.0	6.0	6.1
3	100	100	12	5.8	5.9	5.8	6.0	6.0	5.9	6.1	6.0	6.0	6.0	6.0
4	100	200	4	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	5.7	6.0	6.0	5.8	6.0	6.1
5	100	200	8	6.2	6.2	6.1	6.2	6.1	5.9	6.0	6.1	5.8	5.9	6.1
6	100	200	12	5.7	5.8	5.8	5.9	6.0	6.0	5.9	6.0	6.0	5.8	6.0
7	100	400	4	6.2	6.2	6.2	6.2	6.2	5.9	6.0	6.2	5.8	6.1	6.2
8	100	400	8	5.9	5.9	5.8	5.9	6.0	5.9	6.0	6.0	6.1	6.0	6.0
9	100	400	12	5.6	5.7	5.7	5.8	6.0	6.0	6.0	6.1	6.1	5.9	5.8
10	120	100	4	6.3	6.2	6.2	6.2	6.2	5.6	6.2	6.4	5.6	6.3	6.3
11	120	100	8	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3	5.6	6.3	6.5	5.3	6.3	6.2
12	120	100	12	6.2	6.2	6.0	6.0	6.1	5.8	6.0	6.2	5.7	6.2	6.2
13	120	200	4	6.1	6.0	6.1	6.0	6.0	5.5	6.3	6.1	5.8	6.2	6.3
14	120	200	8	6.3	6.2	6.2	6.2	6.2	5.7	6.2	6.2	5.8	6.1	6.2
15	120	200	12	6.0	6.0	6.0	6.0	6.2	5.6	6.2	6.0	5.9	6.0	6.0
16	120	400	4	6.4	6.4	6.3	6.3	6.3	5.4	6.3	6.3	5.2	6.3	6.7
17	120	400	8	6.8	6.8	6.6	6.5	6.5	5.5	6.5	6.6	5.1	6.6	6.6
18	120	400	12	6.5	6.6	6.5	6.4	6.3	5.5	6.1	6.3	5.3	6.5	6.5
19	140	100	4	6.4	6.2	6.4	6.5	6.2	5.5	6.3	6.3	5.3	6.2	6.4
20	140	100	8	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.0	6.0	5.5	6.0	6.2	6.2
21	140	100	12	6.5	6.5	6.5	6.0	6.5	5.5	6.5	6.4	5.5	5.5	6.5
22	140	200	4	6.1	6.1	6.0	6.5	6.0	5.2	6.5	6.2	5.4	6.0	6.6
23	140	200	8	5.8	5.8	6.0	5.8	5.8	5.5	6.0	5.8	5.4	6.0	6.8
24	140	200	12	6.0	6.0	6.0	5.8	6.0	5.0	6.0	6.5	5.5	5.8	6.0
25	140	400	4	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.0	6.5	6.0	5.0	6.0	6.8
26	140	400	8	6.5	6.5	6.4	6.3	6.3	5.2	6.3	6.4	5.5	6.3	6.3
27	140	400	12	6.3	6.2	6.2	6.4	6.2	5.2	6.0	6.2	5.5	6.2	6.4

表3 不同烘焙条件下白肋烟化学成分含量

mg/g

实验序号	总糖	还原糖	总植物碱	总氮	氨基酸总量	吡嗪类	吡啶类	喹啉	吡啶	碱性香味成分总量
1	1.184 7	0.872 6	4.207 7	3.299 4	12.337 6	1.269 1	0.667 8	0.263 1	0.093 7	2.293 7
2	1.230 1	0.872 4	4.211 8	3.299 0	12.638 9	1.343 2	0.586 6	0.225 2	0.081 3	2.236 3
3	1.395 1	1.015 2	4.226 4	3.308 9	12.994 4	0.901 0	0.419 0	0.177 8	0.059 3	1.557 0
4	1.200 9	0.858 3	4.203 6	3.297 8	12.474 5	1.158 0	0.621 3	0.288 0	0.106 0	2.173 3
5	1.217 0	0.823 5	4.207 5	3.297 8	12.848 4	1.281 5	0.627 6	0.231 3	0.082 5	2.223 0
6	1.343 8	0.898 2	4.217 8	3.295 6	13.043 2	0.722 9	0.445 8	0.241 5	0.117 3	1.527 5
7	1.184 6	0.863 0	4.198 7	3.294 5	12.696 1	0.813 3	0.777 0	0.403 6	0.200 1	2.194 0
8	1.205 2	0.906 4	4.201 8	3.294 5	12.904 5	0.922 3	0.629 5	0.290 7	0.073 3	1.915 9
9	1.339 1	0.875 0	4.210 5	3.304 7	13.130 4	0.875 3	0.260 1	0.079 2	0.095 4	1.319 5
10	1.162 9	0.803 9	4.197 7	3.293 4	11.192 2	1.585 2	0.713 5	0.003 4	0.119 6	2.421 7
11	1.218 4	0.779 6	4.200 5	3.277 8	11.395 8	1.629 8	0.658 2	0.279 9	0.134 2	2.702 2
12	1.361 0	0.992 1	4.202 7	3.287 9	11.893 0	1.527 0	0.597 6	0.003 8	0.156 9	2.285 2
13	1.175 5	0.825 5	4.193 8	3.292 4	11.486 0	1.274 1	0.564 6	0.257 3	0.085 0	2.181 0
14	1.201 6	0.746 5	4.198 5	3.272 1	11.711 8	1.129 4	0.582 0	0.276 6	0.168 6	2.156 6
15	1.319 1	0.836 4	4.201 0	3.280 1	11.968 0	1.091 0	0.547 7	0.231 9	0.065 6	1.936 3
16	1.157 2	0.765 9	4.191 6	3.288 7	11.585 3	1.798 0	0.672 2	0.269 2	0.073 2	2.812 5
17	1.194 3	0.823 8	4.191 4	3.270 2	11.893 3	2.484 8	1.247 5	0.528 2	0.149 5	4.410 1
18	1.309 0	0.759 9	4.193 7	3.262 0	12.075 0	2.181 0	0.715 4	0.269 6	0.186 0	3.352 0
19	1.140 8	0.620 3	4.189 5	3.284 3	10.116 4	1.619 5	0.513 8	0.302 4	0.141 3	2.577 1
20	1.186 0	0.746 8	4.191 8	3.266 8	10.739 7	1.075 2	0.527 5	0.246 8	0.071 3	1.920 9
21	1.156 7	0.853 8	4.186 4	3.260 2	10.940 3	1.403 3	0.618 0	0.305 0	0.120 6	2.446 9
22	1.119 0	0.635 5	4.181 4	3.287 1	10.371 6	1.617 5	0.616 3	0.242 8	0.119 5	2.596 1
23	1.195 8	0.669 8	4.190 5	3.263 3	10.698 7	1.647 8	0.690 2	0.310 5	0.104 9	2.753 3
24	1.010 2	0.670 6	4.180 7	3.268 2	10.993 4	1.359 5	0.556 5	0.336 6	0.061 8	2.314 4
25	1.051 7	0.694 3	4.183 4	3.277 4	10.080 9	1.848 0	0.686 8	0.298 9	0.140 2	2.973 9
26	1.180 6	0.685 5	4.187 1	3.269 0	10.358 8	2.056 6	0.833 8	0.315 2	0.124 2	3.329 8
27	1.074 0	0.695 0	4.185 5	3.251 0	10.532 0	1.986 2	0.713 4	0.003 8	0.180 4	2.883 8

注:表3 实验序号与表2 相同者,其实验条件相同.

2.2 白肋烟致香成分与感官质量简单相关分析

各碱性香味成分与白肋烟感官质量的简单相关分析结果见表4. 表4 表明,吡嗪类香味物质、吡啶类以及碱性致香成分总量与风格特征、丰满程度、透发性、细腻程度、成团性、干燥感以及干净程度呈极显著正相关;与杂气达到显著的相关性,与刺激性达到极显著的负相关. 吡啶与风格特征、丰

满程度、透发性、杂气以及干燥感达到显著的正相关;但喹啉与感官质量没有达到显著的相关性.

2.3 白肋烟致香成分与感官质量典型相关分析

将白肋烟感官指标风格特征(x_1)、丰满程度(x_2)、透发性(x_3)、杂气(x_4)、浓度(x_5)、劲头(x_6)、细腻程度(x_7)、成团性(x_8)、刺激性(x_9)、干燥感(x_{10})、干净程度(x_{11})作为第I组变量,吡嗪类(y_1)、

表4 香味成分与感官质量的简单相关分析

香味成分	风格特征	丰满程度	透发性	杂气	浓度	劲头	细腻程度	成团性	刺激性	干燥感	干净程度
吡嗪类	0.60**	0.59**	0.58**	0.48*	0.33	-0.55**	0.53**	0.52**	-0.84**	0.63**	0.72**
吡啶类	0.64**	0.63**	0.58**	0.45*	0.41*	-0.26	0.42*	0.46*	-0.58**	0.58**	0.54**
喹啉	0.23	0.25	0.29	0.09	0.14	-0.16	0.36	0.17	-0.32	0.07	0.27
吡啶	0.43*	0.40*	0.45*	0.43*	0.33	-0.03	0.12	0.37	-0.42*	0.39*	0.36
碱性致香成分总量	0.66**	0.65**	0.64**	0.50**	0.39*	-0.49**	0.56**	0.54**	-0.83**	0.63**	0.72**

注:*表示显著相关,**表示极显著相关.

吡啶类(y_2)、喹啉(y_3)、吡啶(y_4)、碱性致香成分总量(y_5)作为第Ⅱ组变量,进行与致香成分的典型相关分析,结果见表5.

表5 致香成分与感官质量典型相关系数显著性检验

序号	相关系数	Wilks's	卡方值	df	p 值
1	0.974 7	0.008 2	84.116 5	55	0.007 0
2	0.800 0	0.163 8	31.660 2	40	0.823 9
3	0.533 0	0.455 0	13.779 5	27	0.983 3
4	0.471 0	0.635 6	7.930 0	16	0.950 9
5	0.428 0	0.816 9	3.540 1	7	0.831 0

由表5可知,第Ⅰ对典型变量的典型相关系数达到了极显著水平,具有统计学意义,且达到1%极显著水平,说明碱性致香成分对白肋烟感官质量有重要的影响.第Ⅰ对典型变量构成为

$$U_1 = -0.281 1x_1 + 0.894x_2 + 0.141 1x_3 - 0.032x_4 - 0.359 5x_5 - 0.124 1x_6 + 0.061 9x_7 - 0.150 7x_8 - 0.649 6x_9 + 0.158 4x_{10} - 0.091 2x_{11}$$

$$V_1 = 1.080 6y_1 - 0.073 6y_2 + 0.313 6y_3 + 0.116 8y_4 - 0.183 5y_5$$

由于典型变量的意义在于主要由那些载荷量较高的变量所决定,从第Ⅰ组(U_1)典型变量构成可以看出白肋烟感官质量中风格特征(x_1)、丰满度(x_2)、浓度(x_5)和刺激性(x_9)的载荷量较大,说明这些指标在感官质量评价中起重要作用.从第Ⅱ组典型变量构成可以看出,吡嗪类(y_1)、喹啉(y_3)、以及碱性香气成分总量(y_5)的载荷量较大,在碱性致香成分中起主要作用.综合第Ⅰ对典型变量主要反应出碱性致香成分中吡嗪类、喹啉以及碱性致香成分总量对感官质量评价影响较大.从典型相关系数可知,吡嗪类、喹啉以及碱性致香成分总量与风格特征、丰满度、浓度呈正相关关系,与刺激性呈负相关.

2.4 白肋烟常规化学成分与感官质量典型相关分析

与2.3一样,将白肋烟相关感官指标分为第Ⅰ组变量,总糖(y_1)、还原糖(y_2)、总植物碱(y_3)、总氮(y_4)、氨基酸总量(y_5)作为第Ⅱ组变量,进行常规化学成分与感官质量的典型相关分析,结果见表6.

由表6可知,第Ⅰ对典型变量的典型相关系数达到了极显著水平,具有统计学意义,说明白肋烟

常规化学成分对白肋烟感官质量评价起着重要的作用.第Ⅰ组典型变量构成为

$$U_1 = -1.423 1x_1 - 1.389x_2 + 0.095 5x_3 + 0.028 6x_4 - 0.176 6x_5 - 0.700 1x_6 - 0.054 5x_7 + 0.296 6x_8 + 0.152 7x_9 - 0.203 3x_{10} + 0.354 2x_{11}$$

$$V_1 = -0.364 4y_1 + 0.097y_2 - 0.183 3y_3 - 0.034 4y_4 - 0.601 3y_5$$

从第Ⅰ组(U_1)典型变量构成可以看出白肋烟感官质量中风格特征(x_1)、丰满度(x_2)、劲头(x_6)、刺激性(x_9)、干燥感(x_{10})和干净程度(x_{11})的载荷量较大,说明这些指标在白肋烟常规化学成分对感官质量评价中起重要作用.第Ⅱ组(V_1)典型变量构成中,总糖(y_1)、总植物碱(y_3)、氨基酸总量(y_5)的载荷量较大,说明总糖、总植物碱以及氨基酸总量对白肋烟感官质量评价中起重要影响.第Ⅰ组典型变量主要反应了白肋烟常规化学成分中总糖、总植物碱和氨基酸总量对感官指标中风格特征、丰满程度、劲头、刺激性、干燥感以及干净程度的影响较大,且达到显著相关.

表6 常规化学成分与感官质量典型相关系数显著性检验

序号	相关系数	Wilks's	卡方值	df	p 值
1	0.983 4	0.002 5	104.512 5	55	0.000 1
2	0.842 4	0.077 4	44.786 0	40	0.277 9
3	0.766 0	0.266 5	23.144 3	27	0.677 2
4	0.510 9	0.644 8	7.680 5	16	0.957 8
5	0.357 2	0.872 4	2.388 2	7	0.935 3

2.5 白肋烟烘焙条件的确定

白肋烟处理过程中不同烘焙条件对处理质量起着决定性的影响,不同烘焙处理条件下白肋烟感官质量以及白肋烟化学成分均发生不同程度的变化.研究表明,白肋烟化学成分中致香成分和常规化学成分均对感官质量有着重要的影响.其中致香成分中吡嗪类、吡啶类、以及白肋烟致香成分总量对白肋烟大部分感官指标呈极显著相关性;同时常规成分中总糖、总植物碱、氨基酸总量亦对感官指标达到了显著相关.因此结合白肋烟感官质量得分高低和白肋烟致香成分以及常规化学成分含量高低确定白肋烟烘焙条件.由表2可知,白肋烟烘焙条件为烘焙温度120℃,空气含湿量400g/kg,终端含水率8%时,经处理后白肋烟样品感官质量评

(下转第54页)

高沸醇溶剂法提取烟梗中木质素的研究

郑永杰, 马林, 寇霄腾, 张锐

(郑州轻工业学院 烟草科学与工程学院, 河南 郑州 450002)

摘要:以1,4-丁二醇水溶液为溶剂,采用高沸醇溶剂法从烟梗中提取木质素.其最佳提取条件为:烟梗原料50 g(干质量),采用1,4-丁二醇水溶液($V(\text{醇}):V(\text{水})=9:1$),固液比(g:mL)为1:10,加入少量浓 H_2SO_4 作为催化剂,在220℃下对烟梗进行蒸煮2 h,木质素收率最高.采用紫外光谱和红外光谱对其结构进行表征,结果表明,高沸醇溶剂法提取的烟梗木质素具有木质素类化合物的典型结构特征.

关键词:高沸醇溶剂法;1,4-丁二醇;烟梗;木质素

中图分类号:TS411 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2012.05.012

Extraction of lignin from tobacco stem with high boiling solvent

ZHENG Yong-jie, MA Lin, KOU Xiao-teng, ZHANG Rui

(College of Tobacco Sci. and Eng., Zhengzhou Univ. of Light Ind., Zhengzhou 450002, China)

Abstract: Lignin was extracted from the tobacco stem with aqueous solution of 1,4-butanediol as extracting reagent by high boiling extraction. The best extracting conditions were as follows: 50 g desiccated tobacco stem, the volume ratio of 1,4-butanediol: water 9:1, the solid-liquid ratio (g: mL) 1:10, a small amount of concentrated H_2SO_4 as catalyst, the extraction temperature 220℃, reaction time 2 h, and the yield was the highest. The chemical structure of the tobacco stem lignin was characterized by UV and FTIR. The results showed that lignin from tobacco stem using high boiling solvent had the typical characteristics of lignin compounds.

Key words: high boiling solvent (HBS); 1,4-butanediol; tobacco stem; lignin

0 引言

烟梗是烟草工业的副产物,约占烟叶质量的25%~30%^[1].其主要成分是细胞壁物质如纤维素、半纤维素、木质素以及多糖等.作为烟草生产大国,我国每年大概有数十万吨烟梗资源^[2].烟梗中木质素对烟草内在品质及风味有不利影响,抽吸时还会产生多种有害成分^[3-4],故烟梗在卷烟产品中的用量受到了很大的限制.此外,还有大量烟梗得

不到有效利用,造成资源浪费和环境污染^[5].从烟梗中分离木质素,有利于更好地研究烟梗成分,改善其质量,提高烟梗在卷烟中的使用价值.

高沸醇溶剂法 HBS (high boiling solvent) 提取木质素具有无污染、节能等优点^[6].此方法可以有效地把木质素从植物纤维中分离出来,并较好地保持了木质素原有的结构和化学活性.目前,用此方法提取烟梗中木质素的研究尚未见报道.因此,本文将

收稿日期:2012-02-29

作者简介:郑永杰(1986—),女,河南省开封县人,郑州轻工业学院硕士研究生,主要研究方向为卷烟工艺学.

通信作者:马林(1964—),男,河南省信阳市人,郑州轻工业学院教授,博士,主要研究方向为烟草生物技术和卷烟工艺.

木质素的最佳工艺条件.

1 实验

1.1 材料与试剂

烟梗,郑州卷烟厂提供;高沸醇溶剂(HBS),选用1,4-丁二醇,郑州派尼化学试剂厂产,纯度达99%以上;浓 H_2SO_4 (AR,98%),苯(AR),乙醇(AR),烟台市双双化工有限公司产.

1.2 主要仪器

CJF—1型不锈钢高压反应釜,巩义市英峪高科仪器厂产;FT—IR200型傅里叶红外分光光度计,美国尼高力产;TU—1800PC紫外可见分光光度计,北京普析通用仪器有限责任公司产;XYJ—A电动离心机,金坛市恒丰仪器厂产;DZF—6020真空干燥箱,上海鸿都电子科技有限公司产.

1.3 烟梗中木质素含量的测定

烟梗中木质素含量按YC/T 347—2010方法测定.烟梗中酸不溶木质素的含量为4.69%.

1.4 烟梗中木质素的分离提取

挑选大小均匀的烟梗,清理烟梗中的泥块、石子等杂物,在60℃下干燥至恒重,干燥后用粉碎机粉碎,过60目筛,制得干燥烟梗粉末,即实验样品,备用.

称取约50.0g烟梗粉末,置于1L不锈钢高压反应釜内.加入一定浓度的1,4-丁二醇水溶液和少量浓 H_2SO_4 (催化剂),充分混合,在相应设计的温度下,保持一定的时间,此时木质素将溶解于高沸醇中.到达预定时间后,降温,取出釜内混合物,真空过滤得滤液和滤渣.用80℃左右的水洗涤滤渣3次,以除去残留的1,4-丁二醇.将洗涤液和滤液合并,室温下加入3倍体积的水并搅拌15min,即有大量木质素沉淀出来.然后减压抽滤,并用60℃左右的热水洗滤饼3次,最后经离心脱水、真空干燥,得到棕色粉末状的木质素.滤液经减压蒸馏脱去水分,浓缩至含1,4-丁二醇90%左右,即可重新循环使用.

1.5 烟梗木质素得率的测定

将分离得到的烟梗木质素真空干燥24h,称量.木质素得率由下式计算:

$$\text{木质素得率} = \frac{\text{分离所得木质素质量}}{\text{烟梗干物质质量}} \times 100\%$$

2 结果与讨论

木质素得率通常受反应温度、萃取时间、固液比(g:mL)及1,4-丁二醇体积分数的影响.本实验通过不同试验条件下的比较、优化,以得出高沸醇提取烟梗木质素的最佳条件.

2.1 反应温度对木质素得率的影响

称取烟梗50g,料液比1:10,以1,4-丁二醇为溶剂,加入少量浓 H_2SO_4 ,混合均匀后保温2h,反应温度对木质素得率的影响见图1.

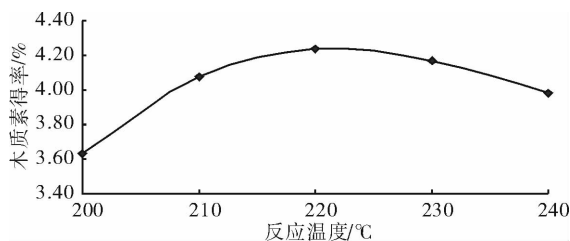


图1 反应温度对木质素得率的影响

温度是影响木质素分离提取效果的一个关键因素.从图1可以看出,反应温度为200℃~220℃时木质素的得率随着温度的升高而增大,在220℃时达到最大值,当反应温度高于220℃时,随反应温度升高木质素得率呈下降趋势.这是因为反应温度越高,所提取出来的木质素有一部分可能发生分解导致得率下降,而且温度越高,对设备的耐压要求越高,能耗越大;温度低于200℃时,木质素的得率也较低,可能是因为反应温度过低,蒸煮不彻底,造成木质素分离不完全.所以反应温度为220℃时木质素得率最大.

2.2 萃取时间对木质素得率的影响

当烟梗为50g,料液比1:10,反应温度220℃,以1,4-丁二醇为溶剂,萃取时间对提取木质素效果的影响见图2.

由图2可以看出,随保温时间的增加木质素得率先升高后下降.这可能是由于反应时间过长,发生了副反应,导致木质素得率下降^[7].所以最佳保温时间为2h,此时最高提取率为4.24%.

2.3 固液比对木质素得率的影响

在反应温度220℃,萃取时间为2h时,以1,4-丁二醇为溶剂,固液比对木质素得率的影响见图3.

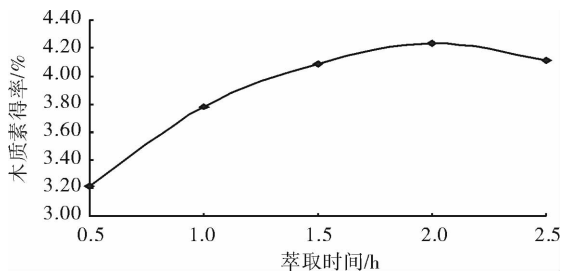


图2 萃取时间对木质素得率的影响

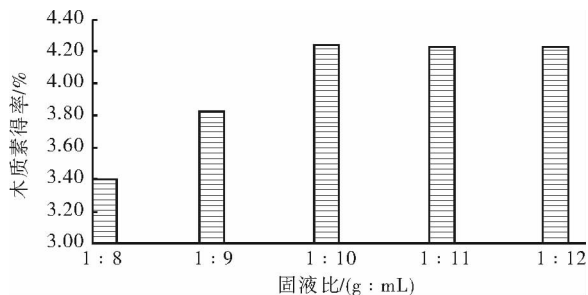


图3 固液比对木质素得率的影响

从图3可以看出,固液比为1:10时木质素得率最大,当高于此固料比时提取量没有明显变化.液体用量少,不利于溶剂与原料充分作用,影响木质素的提取,当固液比高于1:10时得率无明显变化,说明在1:10时液体已经充分与原料接触,所以增加液体用量对得率无明显作用.因此,选择固液比1:10为宜.

2.4 1,4-丁二醇体积分数对木质素得率的影响

在固液比为1:10,反应温度220℃,萃取时间为2h下,考察1,4-丁二醇体积分数对木质素得率的影响,实验结果见图4.

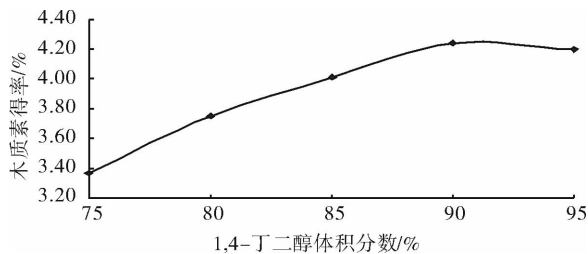


图4 1,4-丁二醇体积分数对木质素得率的影响

由图4可知,随着1,4-丁二醇体积分数增加,得率先增加后下降.相同温度条件下,1,4-丁二醇的浓度越大木质素得率越高.1,4-丁二醇的浓度较低时,对木质素的溶解不充分,导致得率下降.1,4-丁二醇体积分数超过90%时,得率也有所下降,这可能是由于醇含量过大,1,4-丁二醇水溶液的极性变小,从而降低了木质素的提取.故选择1,4-丁二醇体积分数为90%.

2.5 烟梗木质素红外光谱及紫外光谱分析

真空干燥后的HBS木质素是一种棕色粉末,可溶于高沸醇或酚类溶剂,但不溶于水.对上述最佳条件下提取的烟梗HBS木质素进行红外、紫外光谱分析,其结果如图5,图6所示.图谱与文献[8]介绍的相似,说明产品纯度较高.由表1可知,烟梗HBS木质素具有木质素类化合物的典型结构,含有甲基、酚羟基和羰基等化学活性基团.烟梗HBS木质素紫外图谱中,在210nm左右具有最强的吸收峰,是共轭烯键的吸收带,说明木质素具有较大的不饱和性.

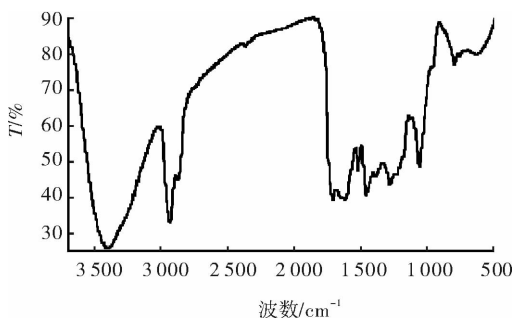


图5 烟梗木质素的红外光谱图

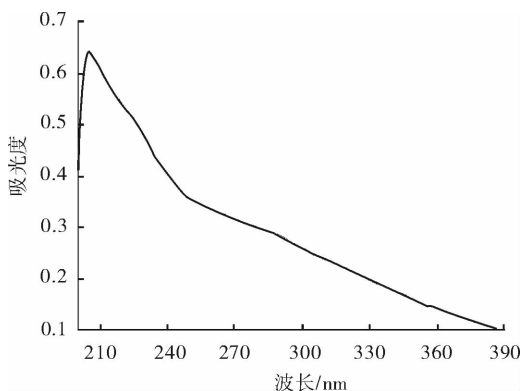


图6 烟梗木质素的紫外光谱图

表1 烟梗木质素的红外光谱分析表

吸收波数/cm ⁻¹	吸收峰归属
3426	O—H 伸缩振动
2935	甲基、亚甲基中的 C—H 伸缩振动
1708	羰基中的 C=O 伸缩振动
1610	芳香环的骨架振动(C=C 伸缩振动)
1460	甲基、亚甲基的 C—H 弯曲振动
1265	芳环上的 C—O 伸缩振动
1046	C—O—C 的伸缩振动

3 结论

采用高沸醇溶剂法提取烟梗木质素的优化工

艺条件是:绝干烟梗原料 50 g,少量浓 H_2SO_4 作为催化剂,与 90% 的 1,4-丁二醇按固液比 1:10 的比例在高压反应釜内混合,220 °C 下反应 2 h;提取液经水沉淀、过滤,真空干燥后木质素得率最高。经图谱表征,该法提取的木质素较好地保持了木质素原有的结构,可用于进一步的热裂解分析研究。

参考文献:

- [1] 唐家骏. 烟梗的利用[J]. 资源节约和综合利用,1991(2):30.
- [2] 彭靖里,马敏象,吴绍情. 论烟草废弃物的综合利用技术及其发展前景[J]. 中国资源综合利用,2001,15(8):18.
- [3] Gong C R, Yuan H T, Chen J H, et al. Studies on amylase and degradation of starch and pigment of tobacco leaf during process of flue-curing[J]. ASC,2004,3(12):921.
- [4] Eduardo R B, Gabriela M R, Marco A O, et al. Bioconver-

sion of lutein using a microbial mixture-maximizing the production of tobacco aroma compounds by manipulation of culture medium[J]. Appl Microbiol Biot,2005,68:174.

- [5] 周长春,安毅,陈晓春. 用生物技术降解木质素提高烟梗使用价值初探[C]//中国烟草学会工业专业委员会 2005 烟草化学学术研讨会,北京:中国烟草学会,2005:360-361.
- [6] Orlandi M, Canevali C, Rindone B, et al. Biominetic approach to lignin degradation: A mechanistic study of metallo-salen catalysed oxidation of lignin and lignin model compounds[C]//7th European Workshop on Lignocelluloses and Pulp, Turku: Abo Akademi, 2002:369-373.
- [7] Yuan X Z, Li H, Zeng G M, et al. Sub- and supercritical liquefaction of rice straw in the presence of ethanol-water and 2-propanol-water mixture[J]. Energy, 2007, 32(11):2081.
- [8] 蒋挺大. 木质素[M]. 北京:化学工业出版社,2008.

(上接第 50 页)

价风格特征明显,香气特征突出,烟气细腻,劲头适中,余味干净,且致香成分含量最高,常规化学成分含量适中,因此确定此条件为最佳白肋烟烘焙处理条件。

3 结论

研究了白肋烟烘焙过程中不同烘焙条件对白肋烟致香成分、常规化学成分以及感官质量的影响。简单相关分析表明:白肋烟碱性致香成分中吡嗪类、吡啶类以及碱性致香成分总量与感官指标中风格特征、丰满程度、透发性、细腻程度、成团性、干燥感以及干净程度呈极显著正相关,与刺激性达到极显著的负相关。典型相关分析表明:白肋烟碱性致香成分以及常规化学成分对白肋烟感官质量起着重要的影响,与感官指标均达不同程度的显著相关。典型相关分析结果与简单相关结果有部分结果存在差异,这种差异是由各种方法自身的局限性造成的。在分析白肋烟碱性致香成分以及常规化学成分对感官质量影响的基础上,结合白肋烟不同烘焙

条件下白肋烟化学成分含量以及感官质量得分最终确定最佳的白肋烟烘焙条件:烘焙温度 120 °C,空气含湿量 400 g/kg,终端含水率 8%。

参考文献:

- [1] 陈良元. 卷烟加工工艺[M]. 郑州:河南科学技术出版社,2002:192-197.
- [2] Matsukuar M, Takahashi K, Ishiguro S. Composition of semivolatiles from roasted tobacco[J]. Agr Biol Chem, 1983,47(10):2281.
- [3] 谢剑平,赵明月,吴鸣,等. 白肋烟重要香味物质组成的研究[J]. 烟草科技,2002(10):3.
- [4] 毕丽莎,刘志华. 美拉德反应产物的抗氧化性及在烟草中应用研究进展[J]. 云南化工,2010(1):44.
- [5] 堵劲松,王宏生,王兵,等. 白肋烟加工工艺技术研究[J]. 烟草科技,2001(6):3.
- [6] 李丹,黄龙,朱巍,等. 反相高效液相色谱法测定烟叶中的游离氨基酸[J]. 烟草科技,2003(2):20.
- [7] 唐起义,冯明光. 实用统计分析及其 DPS 数据处理系统[M]. 北京:科学出版社,2002:670-675.

真空回潮工序对造纸法再造烟叶的质量影响

高金玲, 李书芳, 朱国成, 魏甲欣

(河南中烟工业有限责任公司 许昌卷烟厂, 河南 许昌 461000)

摘要:采用对比方式,分析造纸法再造烟叶经真空回潮处理前后的感官质量、加工质量以及掺配成品烟支的烟丝结构、物理指标、化学指标、感官质量的变化趋势。结果表明:经真空回潮处理后的造纸法再造烟叶吸食品质稍有提升,但香味物质损失较大;经过真空回潮处理的再造烟叶对成品卷烟烟丝结构、理化指标和感官质量的影响不明显。

关键词:真空回潮;造纸法再造烟叶;感官质量;理化指标

中图分类号:TS411 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2012.05.013

Effects of the vacuum conditioning process on qualities of the paper-making process reconstituted tobacco

GAO Jin-ling, LI Shu-fang, ZHU Guo-cheng, WEI Jia-xin

(Xuchang Cigarette Factory, China Tobacco He'nan Ind. Co., Ltd., Xuchang 461000, China)

Abstract: A contrastive analysis was chosen to analyse the sensory quality and processing quality of paper-making process reconstituted tobacco before and after vacuum. The cut tobacco structure, physical and chemical characteristics and the sensory quality of the finished tobacco product were also analysed after blending. The results showed that the smoking quality of the paper-making process reconstituted tobacco was improved after vacuum conditioning, but the aroma components lose; There was no significant effect on the tobacco structure, physical and chemical characteristics and sensory quality of the finished cigarettes.

Key words: vacuum conditioning; paper-making process reconstituted tobacco; sensory quality; physical and chemical characteristics

0 引言

真空回潮工序是卷烟生产中的主要工序,其工艺任务是增加烟叶含水率和温度,提高烟叶耐加工性,去除部分杂气,杀虫去卵^[1]。造纸法再造烟叶具有填充值高、燃烧性能好、焦油释放量低等特性,添加在卷烟中不仅可以降低卷烟成本、节约原料,还可以改变烟气组分、降低烟支的焦油量,是卷烟降

焦的有效手段之一。近年来,国内烟草企业积极开展造纸法再造烟叶的应用研究,并取得了一定进展^[2]。再造烟叶在应用过程中需同烟叶掺配并经过一系列制丝工艺加工,其掺配的均匀性、物理及化学指标的变化等均可影响产品的品质,因此,对于造纸法再造烟叶来说,真空回潮工序的主要作用是增加再造烟叶含水率。同时,再造烟叶在真空回潮工序受热过程中会发生一系列复杂的变化,致香物

质有所损失,感官质量下降^[3].

目前对真空回潮工序的研究多集中在对烟叶质量的影响方面,而真空回潮工序对再造烟叶质量影响方面的研究鲜有报道.为了更好地指导再造烟叶在卷烟配方中的运用,为再造烟叶的生产提供依据^[4],本文选取真空回潮工序作为研究对象,对比分析真空回潮工序对造纸法再造烟叶的影响以及添加入卷烟配方后产生的影响.

1 实验

1.1 材料与仪器

黄金叶(硬帝豪)配方烟叶、造纸法再造烟叶(A类,B类)等,许昌卷烟厂提供. HP6890GC/HP5973MS 色谱/质谱联用仪,美国安捷伦公司产;SM400型20通道吸烟机,英国 Filtrona 公司产;感量1/1 000 g天平,上海仪器厂产;QTM 卷烟综合测试台,英国斯茹林公司产;AA3 流动分析仪,德国 Bran Luebbe 公司产.

1.2 实验方法

1.2.1 真空回潮工序对再造烟叶单料烟质量分析方法 取A,B两种造纸法再造烟叶样品分别进行真空回潮处理,同时取未经真空回潮处理的A,B两种造纸法再造烟叶作为对照样,对比分析试验样及对照样的感官品质、常规化学成分、香味物质含量变化.

1.2.2 经真空回潮处理的再造烟叶对成品烟质量分析方法 选取一批黄金叶(硬帝豪)配方烟叶,将A,B两种造纸法再造烟叶经真空回潮后加入到卷烟配方中,同时取未经真空回潮处理的A,B两种造纸法再造烟叶对照样加入卷烟配方,对比分析试验样和对照样成品卷烟的烟丝结构、物理指标、化学指标、感官品质.所测项目按行业标准测定^[5-11].

1.2.3 再造烟叶香味成分分析方法 将再造烟叶样品粉碎(过40目筛)后,称取25 g烟末置于1 000 mL圆底烧瓶中,加入350 mL水和36 g NaCl.准确量取40 mL二氯甲烷进行同时蒸馏萃取,萃取时间为2.5 h,将得到的二氯甲烷萃取液直接浓缩至1 mL后转移入色谱瓶中,对得到的香味成分分析样品进行GC-MS分析.

1.2.4 样品烟气GC-MS的测定 气相色谱(GC)

条件:HP—5MS(60 m×0.25 mm×0.25 μm);载气为高纯氦气,流速1 mL/min;进样口、检测器温度260 ℃;升温程序50 ℃(3 min)→280 ℃(10 min);分流比5:1,进样量1 μL.

质谱条件(MS)条件:传输线温度270 ℃;离子源温度230 ℃;四级杆温度150 ℃;电离能70 eV;质量数范围35~550 amu;载气为高纯氦气;MS谱库为NIST02标准谱库.

定性、定量方法:按上述分析条件将样品样液置于气相色谱-质谱联用仪上进行检测.对采集到的质谱图利用NIST02标准谱库进行检索,进行人工解析,并结合保留时间、质谱和匹配度等参数对各组分进行比较鉴定,确定其化学成分,同时采用峰面积归一法定量,得到各组分的相对含量.

1.2.5 卷烟感官评吸样品制备方法 将真空回潮处理前后的再造烟丝按照成品烟每支质量(0.89±0.01) g的标准进行卷制,然后将卷制好的样品平衡24 h,待平衡好后挑选平均质量±0.02 g和平均吸阻±49 Pa范围内的烟支为感官评吸及各项指标测试样品.感官评吸采用暗评法,各项分值为12位评委打分平均值.

2 结果与分析

2.1 真空回潮工序对造纸法再造烟叶的质量影响对比分析

2.1.1 感官品质对比分析 对A,B两种造纸法再造烟叶样品按照1.2.5中方法制备的样品进行感官评吸,感官品质评吸按照GB 5606.4—2005 卷烟《感官质量要求》进行^[11].评吸结果见表1.

表1 两种造纸法再造烟叶感官品质评吸结果分

样品	香气质	香气量	浓度	柔细	余味	杂气	刺激	合计	
A	对照样	3.14	3.07	4.07	6.00	4.87	4.18	5.29	30.62
	试验样	3.11	3.00	4.00	6.00	4.93	4.21	5.32	30.57
B	对照样	3.21	3.14	4.21	5.86	5.00	4.14	5.22	31.04
	试验样	3.14	3.07	4.00	5.93	4.79	4.07	5.14	30.14

由表1可知,真空回潮工序对造纸法再造烟叶的感官品质影响不明显.两类再造烟叶在真空回潮后香气均有所损失,但A类再造烟叶杂气有所减轻,余味有所改善;B类再造烟叶烟气柔细度提高,刺激性有所减轻.

2.1.2 常规化学成分对比分析 对 A, B 两种造纸法再造烟叶样品进行常规化学成分含量分析, 分析结果见表 2.

表 2 两种造纸法再造烟叶样品常规化学成分含量分析结果 %

样品	总糖	烟碱	氯	钾	
A	对照样	7.39	0.66	0.59	2.68
	试验样	8.22	0.61	0.64	2.70
B	对照样	6.96	1.08	0.71	2.85
	试验样	6.98	1.13	0.67	2.84

注: 表中所列数据为 3 组平行试验的平均值.

由表 2 可知, 两种再造烟叶经真空回潮后总糖含量均有所增加, 其余指标变化趋势不明显.

2.1.3 香味成分对比分析 采用气相色谱/质谱联用仪对样品香味成分进行分析, 共测定出烤烟中 16 种具有代表性的中性香味物质. 16 种香味物质分为 5 类: 1) 类胡萝卜素降解产物, 包括巨豆三烯酮、大马酮、二氢大马酮、六氢法尼基丙酮、香叶基丙酮、金合欢基丙酮、二氢猕猴桃内酯等; 2) 西柏烷类降解产物茄酮; 3) β -氨基苯丙酸降解产物, 包括苯甲醛、苯甲醇、苯乙醛、苯乙醇等; 4) 美拉德反应产物, 包括糠醛、乙酰吡咯、乙酰呋喃等; 5) 叶绿素降解产物新植二烯. 分析结果见表 3—表 6, 表中所列数据为 3 组平行试验的平均值; 显著性 * 为 $p < 0.05$, ** 为 $p < 0.01$.

计算中性香味成分总量, 绘制柱形图见图 1.

表 3 类胡萝卜素降解产物 $\mu\text{g/g}$

致香物质	A			B		
	对照样	试验样	显著性	对照样	试验样	显著性
二氢大马酮	0.276	0.045	**	0.120	0.067	*
大马酮	1.423	0.996	**	1.336	0.919	*
香叶基丙酮	1.526	1.066	**	1.304	0.831	*
六氢法尼基丙酮	2.556	1.632	**	2.085	1.452	*
巨豆三烯酮	6.941	4.819	**	4.866	3.724	*
金合欢基丙酮	5.473	4.562	**	6.483	4.830	**
二氢猕猴桃内酯	0.623	0.576		0.553	0.484	*

表 4 β -氨基苯丙酸降解产物 $\mu\text{g/g}$

致香物质	A			B		
	对照样	试验样	显著性	对照样	试验样	显著性
苯甲醛	0.522	0.453		0.356	0.249	*
苯乙醛	1.573	1.266	**	1.638	1.331	**
苯甲醇	5.524	4.212	**	1.638	1.308	*
苯乙醇	1.082	0.956		0.283	0.630	**

表 5 美拉德反应产物 $\mu\text{g/g}$

致香物质	A			B		
	对照样	试验样	显著性	对照样	试验样	显著性
糠醛	1.943	1.637	**	2.231	1.451	**
乙酰吡咯	0.907	0.681	*	0.511	0.393	*
乙酰呋喃	0.136	0.120	*	0.111	0.088	

表 6 西柏烷类降解产物及叶绿素降解产物 $\mu\text{g/g}$

致香物质	A			B		
	对照样	试验样	显著性	对照样	试验样	显著性
茄酮	3.043	1.943	**	4.753	3.106	**
新植二烯	74.771	24.861	**	136.342	82.414	**

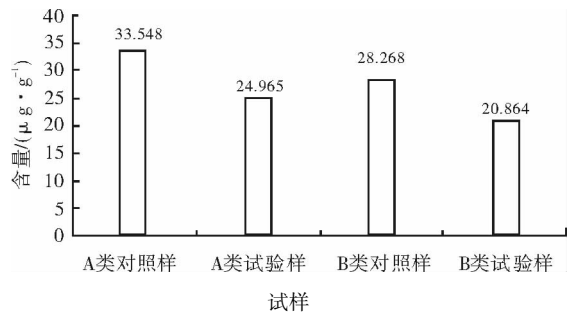


图 1 两类再造烟叶的 16 种香味成分总含量

经真空回潮工序, 两类再造烟叶的 16 种香味成分均呈降低的趋势, 其中巨豆三烯酮、金合欢基丙酮、苯乙醛、糠醛、茄酮、新植二烯等卷烟中重要的香味成分损失较大, 在处理后的再造烟叶中二氢大马酮几乎完全损失. 配对 T 检验结果显示真空回潮工序处理前后金合欢基丙酮、苯乙醛、糠醛、茄酮及新植二烯在 A, B 两种再造烟叶中均呈极显著差异. 真空回潮处理过程中, 由于处理强度较大, 在去除杂气的同时, 香味成分也有所损失.

2.2 真空回潮工序对造纸法再造烟叶成品烟的烟丝结构、卷烟物理指标、卷烟化学指标及感官品质对比分析

试验样和对照样成品卷烟的烟丝结构、卷烟物理指标、卷烟化学指标、感官品质对比分析结果见表 7—表 10.

由表 7—表 10 可知, 经真空回潮处理的再造烟叶使成品卷烟的整丝率略有提高, 含末率降低, 质量、端部落丝及焦油量都有所增加, 但变化趋势均不明显. 经真空回潮工序的再造烟叶不影响成品烟的感官品质评吸结果, 不会改变卷烟的整体风格. 两种再造烟叶处理方式对烟丝和卷烟的物理质量、理化指标和感官品质影响不明显, 说明真空回潮工

序对再造烟叶产生的影响不足以对卷烟配方形成影响.

表 7 试验样与对照样成品烟丝结构对比

样品	整丝率/%	碎丝率/%	填充值/(g·cm ⁻³)	水分/%
对照样	85.09	1.038	4.60	12.46
试验样	85.50	1.000	4.59	12.48

表 8 试验样与对照样成品卷烟物理指标对比

样品	质量/g	吸阻/kPa	端部落丝/(mg·支 ⁻¹)	含末率/%
对照样	0.9208	1.092	3.8	1.29
试验样	0.9283	1.109	4.0	1.22

表 9 试验样与对照样成品卷烟化学指标对比

样品	总糖/%	总碱/%	总氯/%	总钾/%	焦油/(mg·支 ⁻¹)
对照样	20.94	2.36	0.71	2.40	12.3
试验样	19.89	2.38	0.71	2.19	12.5

表 10 试验样与对照样成品卷烟感官品质对比分析

样品	香气	谐调	杂气	刺激	余味	合计
对照样	29.18	5.00	11.00	18.04	22.17	85.39
试验样	29.21	5.00	10.90	18.08	22.21	85.40

3 结论

1) A, B 两种造纸法再造烟叶经真空回潮处理后吸食品质稍有提升, 但致香物质损失较大, 特别是巨豆三烯酮、金合欢基丙酮、糠醛、茄酮、新植二烯等卷烟中重要的香味物质损失量较大, 其中二氢大马酮在真空回潮后的再造烟叶中含量几乎为 0. 配对 T 检验结果显示真空回潮工序处理前后, A, B 两种再造烟叶中的香味物质大多呈现显著或极显

著差异.

2) 经真空回潮处理的再造烟叶使成品卷烟的整丝率略有提高, 含末率降低, 质量、端部落丝及焦油量都有所增加, 但变化不明显. 同时, 再造烟叶经过真空回潮工序后对成品烟的感官品质呼吸结果影响不明显. 因此, 经过真空回潮处理的再造烟叶对成品卷烟烟丝结构、理化指标和感官品质的影响均不明显.

参考文献:

[1] 欧清华, 徐文兵, 韦文, 等. 真空回潮对烤后叶片结构、化学成分及感官质量的影响研究[J]. 现代食品科技, 2009, 15(12): 260.

[2] 缪应菊, 刘维娟, 刘刚, 等. 烟草薄片制备工艺的现状[J]. 中国造纸, 2009, 28(7): 55.

[3] 白晓莉, 邹泉, 董伟, 等. 工艺加工对再造烟叶致香成分有害成分和感官质量的影响[J]. 烟草科技, 2009(10): 12.

[4] 姚光明, 乔学义, 申玉军, 等. 真空回潮工序对烤烟烟叶感官质量的影响[J]. 烟草科技, 2011(3): 5.

[5] YC/T 289—2009, 卷烟《配方烟丝结构的测定》[S].

[6] GB 5606. 6—2005, 卷烟《质量综合判定》[S].

[7] YC/T 160—2002, 烟草及烟草制品. 总植物碱的测定——连续流动法[S].

[8] YC/T 159—2002, 烟草及烟草制品. 水溶性糖的测定——连续流动法[S].

[9] YC/T 173—2003, 烟草及烟草制品. 钾的测定——火焰光度法[S].

[10] YC/T 162—2002, 烟草及烟草制品. 氯的测定——连续流动法[S].

[11] GB 5606. 4—2005, 卷烟《感官质量要求》[S].

(上接第 40 页)

2) 对添加单体保润剂的烟丝进行感官舒适度评价, 添加蜂蜜的卷烟刺激性明显减弱, 余味涂层感、残留以及收敛感均有所改善, 烟气润感加强. 对添加复配保润剂的烟丝进行感官舒适度评价, 添加的蜂蜜 - 丙二醇以及蜂蜜 - 丙二醇 - 葡萄糖卷烟干燥感和刺激性减轻, 余味得到改善, 烟气和顺.

参考文献:

[1] 谢焰, 吴达, 金永明, 等. 国内外几种知名品牌卷烟化学特性比较[J]. 烟草科技, 2008(6): 33.

[2] 朱保昆, 王明锋, 李先毅, 等. 几种保润剂对“云烟”产

品感官舒适性的影响[J]. 烟草科技, 2011(10): 12.

[3] 易锦满, 文俊, 杨庆. 几种保润剂的性能比较[J]. 烟草科技, 2006(4): 9.

[4] 徐兰兰, 杨叶昆, 王保兴, 等. 提高卷烟主流烟气水分添加剂的研究[C]//中国烟草学会工业委员会烟草化学学术研讨会, 海南: 中国农业科学技术出版社, 2005: 406 - 409.

[5] 曾世通, 刘洋, 刘珊, 等. 烟叶保润性能影响因素研究[J]. 烟草科技, 2011(8): 62.

[6] GB 5606. 4—2005, 卷烟感官指标消费者评价方法[S].

[7] 武怡. 中式卷烟风格感官评价方法研究[R]. 昆明: 红河烟草(集团)有限责任公司, 2011.

立式冷藏陈列柜内食品传热模型 研究及温度预测

吕彦力, 孟志强, 曹秀琴, 马秋阳, 吴学红, 张文慧

(郑州轻工业学院 机电工程学院, 河南 郑州 450002)

摘要:考虑立式冷藏陈列柜热量传递的导热、对流和辐射3种方式,将柜内食品分为4个区域,对简化为二维形式的立式冷藏陈列柜传热模型进行了分析与修正,并应用此模型对柜内食品温度进行预测.结果显示:不同位置食品温度与试验值基本吻合,柜内下前和上后食品温度值和试验值偏差比较大;与后侧食品相比,前侧食品温度随着环境温度升高幅度更大,与实际情况相符.

关键词:食品传热模型;温度预测;立式冷藏陈列柜

中图分类号:TB657.5 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2012.05.014

Temperature prediction and heat transfer model study of food product in vertical open refrigerated display cabinet

LV Yan-li, MENG Zhi-qiang, CAO Xiu-qin, MA Qiu-yang, WU Xue-hong, ZHANG Wen-hui
(College of Mech. and Electr. Eng., Zhengzhou Univ. of Light Ind., Zhengzhou 450002, China)

Abstract: Heat transfer by conduction, convection and radiation was taken into account in an open vertical display cabinet. The load positions were divided into four regions for a heat transfer model. The heat transfer model simplified as a two-dimensional problem was analyzed and modified. Then it was used to predict the load temperature in an open vertical display cabinet. The result showed that predicted values basically fitted with the experiment results. The deviation of bottom/front and top/rear load temperature between model and experiment was larger. The front load temperature changed more than the rear with the ambient temperature increase. And the result was coincided with the fact.

Key words: heat transfer model of food product; temperature prediction; vertical open refrigerated display cabinet

0 引言

食品的温度直接关系到食品的质量和安全性.作为食品冷链的末端,冷藏陈列柜主要是使陈列柜内保持合适的温度,维持所陈列商品的温度,从而

保证商品品质^[1].从文献[2]对陈列柜冷负荷分析看,其传热包括导热、对流和辐射3种方式,而食品的温度与环境因素相关^[3].谢堃等^[4]指出合理设定环境条件可以减低陈列柜能耗,提高陈列食品品质.薛牡丹等^[5]通过试验证明了蒸发器结霜对柜内

收稿日期:2012-03-13

基金项目:国家自然科学基金项目(21076200);河南省教育厅项目(2011A470013)

作者简介:吕彦力(1955—),男,河南省确山县人,郑州轻工业学院教授,博士,主要研究方向为制冷与低温设备的节能技术.

食品温度有很大影响. O. Laguerre 等^[6]通过对家用冷柜进行传热分析,建立了传热计算模型,以预测冰箱内温度. 本文拟通过对已建立的立式冷藏陈列柜传热模型理论进行分析与修正,实现柜内食品的温度有效预测.

1 立式冷藏陈列柜试验相关数据

试验所用的立式冷藏陈列柜结构如图 1a) 所示,陈列柜为单层风幕,6 层搁架,食品尺寸为 200 mm × 100 mm × 50 mm. 冷藏陈列柜在温度为 25 °C,湿度为 60% 的恒温恒湿室运行 24 h,食品温度达到稳定状态. 食品温度分布如图 1b) 所示.

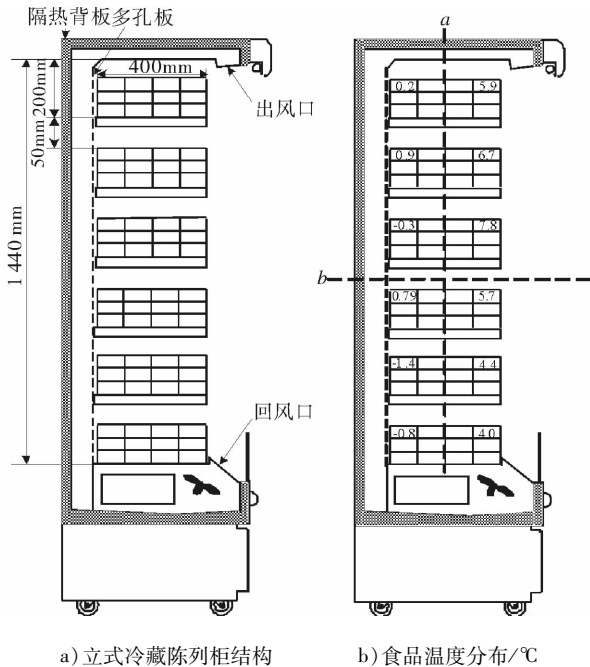


图 1 立式冷藏陈列柜结构图和食品温度分布

2 立式冷藏陈列柜传热模型

从图 1b) 可以看出,立式冷藏陈列柜内不同位置的食品温度有明显差别. 根据位置的不同,笔者用线 a 和 b 将所有食品分成 4 部分,即上前、下前、上后和下后,并将传热模型简化为二维形式.

2.1 传热模型分析及方程的建立

1) 风幕和上前食品换热方程为

$$\begin{aligned} \dot{m}C_p dT_a &= h_{i1}(T_1 - T_a) dA \Rightarrow \\ -\alpha_{i1} T_{a1} + T_{a2} + (\alpha_{i1} - 1) T_1 &= 0 \end{aligned} \quad (1)$$

其中, $\alpha_{i1} = \exp\left(\frac{-(hA)_{i1}}{\dot{m}C_p}\right)$.

2) 风幕中高位置换热方程为

$$\begin{aligned} \dot{m}C_p T_{a2} + 0.5\dot{m}_i C_p T_{a10} + 0.5\dot{m}_i C_p T_{a12} + 0.5\dot{m}_e C_p T_e &= \\ (\dot{m} + \dot{m}_i + \dot{m}_e) C_p T_{a3} \Rightarrow T_{a2} - (1 + \delta_i + \delta_e) T_{a3} + \\ 0.5\delta_i T_{a10} + 0.5\delta_i T_{a12} &= -\delta_e T_e \end{aligned} \quad (2)$$

其中,外部空气渗透率 $\delta_e = \dot{m}_e/\dot{m}$,内部空气渗透率 $\delta_i = \dot{m}_i/\dot{m}$.

3) 风幕和下前食品换热,换热方程整理后为

$$-\alpha_{b1} T_{a3} + T_{a4} + (\alpha_{b1} - 1) T_2 = 0 \quad (3)$$

其中

$$\begin{aligned} \alpha_{b1} &= \exp\left(\frac{-(hA)_{b1}}{(\dot{m} + \dot{m}_i + \dot{m}_e) C_p}\right) = \\ \exp\left(\frac{-(hA)_{b1}}{(1 + \delta_i + \delta_e) \dot{m} C_p}\right) \end{aligned}$$

4) 风道空气与下后侧食品,通过背板热损失换热,换热方程整理后为

$$T_{a5} + (\alpha_{b3} - 1) T_4 = \alpha_{b3} T_{th} \quad (4)$$

其中

$$\begin{aligned} \alpha_{b3} &= \exp\left(\frac{-(hA)_{b3}}{(\dot{m} + \dot{m}_i) C_p}\right) = \exp\left(\frac{-(hA)_{b3}}{(1 + \delta_i) \dot{m} C_p}\right) \\ T_{th} &= -2 \text{ °C} \end{aligned}$$

5) 风道空气通过背板热损失换热,换热方程整理后为

$$\alpha_{b1} T_{a5} - T_{a6} = (\alpha_{b1} - 1) T_e \quad (5)$$

其中

$$\alpha_{b1} = \exp\left(\frac{-(hA)_{b1}}{(\dot{m} + \dot{m}_i) C_p}\right) = \exp\left(\frac{-(hA)_{b1}}{(1 + \delta_i) \dot{m} C_p}\right)$$

风道空气与上后食品换热、风道空气通过背板二次热损失、风道空气通过顶板热损失的换热方程整理后分别为

$$-\alpha_{i3} T_{a6} + T_{a7} + (\alpha_{i3} - 1) T_3 = 0 \quad (6)$$

$$\alpha_{i1} T_{a7} - T_{a8} = (\alpha_{te} - 1) T_e \quad (7)$$

$$-T_{a1} + \alpha_{ul} T_{a8} = (\alpha_{ul} - 1) T_e \quad (8)$$

其中, $\alpha_{i3} = \exp\left(\frac{-(hA)_{i3}}{\dot{m}C_p}\right)$, $\alpha_{i1} = \exp\left(\frac{-(hA)_{i1}}{\dot{m}C_p}\right)$,

$\alpha_{ul} = \exp\left(\frac{-(hA)_{ul}}{\dot{m}C_p}\right)$.

6) 上层食品温度分布如图 2 所示,左侧和右侧食品的中心温度分别为 T_3^* , T_1^* ,利用差值法可得

$$T_3^* = 0.25T_1 + 0.75T_3, T_1^* = 0.75T_1 + 0.25T_3.$$

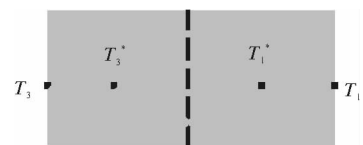


图 2 上层食品温度分布

背风板渗流的部分空气 $0.5\dot{m}_i$ 与上后食品换热, 换热方程为

$$\alpha_i T_{a6} - T_{a9} + 0.25(1 - \alpha_i) T_1 + 0.75(1 - \alpha_i) T_3 = 0 \quad (9)$$

其中, $\alpha_i = \exp\left(\frac{-(hA)_i}{0.5\dot{m}_i C_p}\right)$.

背风板渗流的部分空气与上前、下后和下前食品换热, 换热方程分别为

$$\alpha_i T_{a9} - T_{a10} + 0.75(1 - \alpha_i) T_1 + 0.25(1 - \alpha_i) T_3 = 0 \quad (10)$$

$$\alpha_i T_{a6} - T_{a11} + 0.25(1 - \alpha_i) T_2 + 0.75(1 - \alpha_i) T_4 = 0 \quad (11)$$

$$\alpha_i T_{a11} - T_{a12} + 0.75(1 - \alpha_i) T_2 + 0.25(1 - \alpha_i) T_4 = 0 \quad (12)$$

7) 后侧食品热平衡分析. 后侧食品主要与风道空气、背风板射流空气和前侧食品进行换热, 对上后食品热平衡分析可得

$$\dot{m} C_p (T_{a6} - T_{a7}) + (hA)_{i2} (T_1 - T_3) + 0.5\dot{m}_i C_p (T_{a6} - T_{a9}) = 0$$

整理后得

$$(1 + 0.5\delta_i) T_{a6} - T_{a7} - 0.5\delta_i T_{a9} + \beta_{i2} T_1 - \beta_{i2} T_3 = 0 \quad (13)$$

其中, $\beta_{i2} = \frac{(hA)_{i2}}{\dot{m} C_p}$.

对下后食品热平衡分析可得

$$T_{a5} - 0.5\delta'_i T_{a6} + 0.5\delta'_i T_{a11} - \beta_{i2} T_2 + \beta_{i2} T_4 = T_{th} \quad (14)$$

其中

$$\beta_{i2} = \left(\frac{(hA)_{i2}}{(\dot{m} + \dot{m}_i) C_p}\right) = \left(\frac{(hA)_{i2}}{(1 + \delta_i) \dot{m} C_p}\right)$$

$$\delta'_i = \frac{\dot{m}_i}{\dot{m} + \dot{m}_i} = \frac{\delta_i}{1 + \delta_i}$$

8) 前侧食品主要受到风幕空气对流换热、外界环境热辐射和后侧食品的导热, 对上前食品热平衡分析可得

$$\dot{m} C_p (T_{a1} - T_{a2}) = 0.5\dot{m}_i C_p (T_{a9} - T_{a10}) + (hA)_{i2} (T_3 - T_1) + (hA)_{ir} (T_r - T_1) + A_{il} q_{li,l} = 0$$

整理得到:

$$T_{a1} - T_{a2} + 0.5\delta_i T_{a9} - 0.5\delta_i T_{a10} - (\beta_{ir} + \beta_{i2}) T_1 + \beta_{i2} T_3 = -\beta_{ir} T_r - \Delta T_{li,l} \quad (15)$$

其中, $\beta_{ir} = \frac{(hA)_{ir}}{\dot{m} C_p}$, $\Delta T_{li,l} = \frac{A_{il} q_{li,l}}{\dot{m} C_p}$.

对下前食品热平衡分析可得

$$(\dot{m} + \dot{m}_i + \dot{m}_e) C_p (T_{a3} - T_{a4}) + 0.5\dot{m}_i C_p (T_{a11} - T_{a12}) + (hA)_{b2} (T_4 - T_2) + (hA)_{br} (T_r - T_2) + A_{bl} q_{li,b} = 0$$

整理得到:

$$T_{a3} - T_{a4} + 0.5\delta''_i T_{a11} - 0.5\delta''_i T_{a12} - (\beta_{br} + \beta'_{b2}) T_2 + \beta'_{b2} T_4 = -\beta_{br} T_r - \Delta T_{li,b} \quad (16)$$

其中

$$\beta'_{b2} = \left(\frac{(hA)_{b2}}{(\dot{m} + \dot{m}_i + \dot{m}_e) C_p}\right) = \left(\frac{(hA)_{b2}}{(1 + \delta_i + \delta_e) \dot{m} C_p}\right)$$

$$\beta_{br} = \left(\frac{(hA)_{br}}{(\dot{m} + \dot{m}_i + \dot{m}_e) C_p}\right) = \left(\frac{(hA)_{br}}{(1 + \delta_i + \delta_e) \dot{m} C_p}\right)$$

$$\Delta T_{li,b} = \frac{A_{bl} q_{li,b}}{(1 + \delta_i + \delta_e) \dot{m} C_p}$$

$$\delta''_i = \frac{\dot{m}_i}{\dot{m} + \dot{m}_i + \dot{m}_e} = \frac{\delta_i}{1 + \delta_i + \delta_e}$$

式①—⑩是求解食品温度所用方程, 其中①③④⑥分别是对上前、上后、下前、下后食品温度的预测方程.

2.2 传热模型参数取值

各位置传热模型方程对流换热系数、传热面积等参数见表1. 方程①—⑩中, T_{a1-a12} , T_{1-4} 分别是柜内不同位置流动空气温度和食品表面温度, 都是待求参数. T_r , T_{th} , T_e 三者由实验获取数据, 其他参数已知. 由此可以求解方程未知参数食品表面温度 T_{1-4} , 再根据6) 中方法即可预测到食品中心温度.

表1 传热模型相关参数

不同位置传热模型	换热系数 / (W · m ⁻² · K ⁻¹)	传热面积 / m ² · m ⁻¹
前侧和中高位置对流	$h_{i1} = h_{b1} = h_i = 22.9$	$A_{i1} = A_{b1} = 0.72$ $A_i = 0.2$
食品导热	$h_{i2} = h_{b2} = 1.2$	$A_{i2} = A_{b2} = 0.72$
前侧食品辐射	$h_{ir} = h_{br} = 4.8$	$A_{ir} = A_{br} = 0.72$
后侧食品对流	$h_{i3} = h_{b3} = 4.8$	$A_{i3} = A_{b3} = 0.72$
背顶板热损失	$h_{il} = h_{bl} = 4.8$	$A_{il} = A_{bl} = 0.72$ $A_{ul} = 0.4$
不同位置传热模型	质量流量 / (kg · s ⁻¹)	光照强度 / (W · m ⁻²)
前侧和中高位置对流	$\dot{m} = 0.0404$	$q_{li,l} = 1.2$
食品导热	$\dot{m}_i = 0.0215$	$q_{li,b} = 0.9$
前侧食品辐射	$\dot{m}_e = 0.0121$	
后侧食品对流		
背顶板热损失		

3 不同环境温度下食品温度预测

3.1 模型结果和试验对比

在图1b)中,立式冷藏陈列柜每个区域食品的温度值按照此区域所有食品温度的平均值选取.由于下前食品包温度受到风机散热影响,将 T_1 数值提高 $1\text{ }^\circ\text{C}$.故笔者对下前食品包温度进行了修正.从修正后模型的计算结果可以看出,此模型可以计算出食品的温度值和不同位置食品温度的差别,与试验结果吻合较好(如图3所示).由图3可以看出,前侧食品温度高于后侧食品温度,上层食品温度高于下层食品温度.

3.2 模型计算结果与分析

上述试验和模型计算的环境温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$,下面利用模型对不同环境温度下食品包温度进行计算,计算结果见表2.

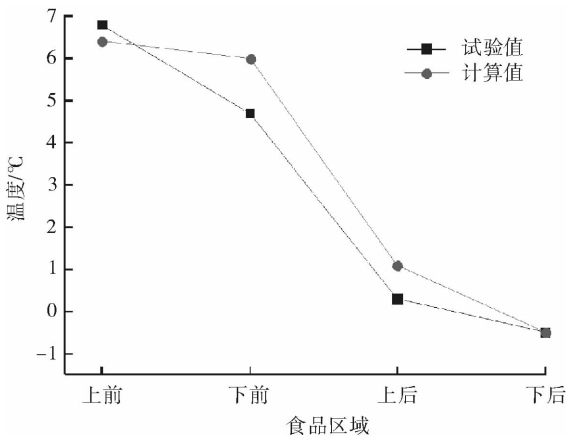


图3 模型结果与试验结果对比

表2 不同环境温度下不同位置食品包温度计算值 $^\circ\text{C}$

环境温度	不同位置食品包温度			
	上前	下前	上后	下后
21	5.7	4.7	0.8	-0.9
23	6.1	5.3	0.9	-0.7
25	6.4	6.0	1.1	-0.5
27	6.8	6.7	1.2	-0.2
29	7.2	7.3	1.4	0.0

从表2可以看出,随着环境温度的升高,柜内食品包温度都有升高,但不同位置食品温度升高幅度不同.与后侧食品相比,前侧食品受外界辐射影响大,环境温度升高时,前侧食品温度升高幅度大于后侧食品温度升高幅度.

4 结论

本文在考虑食品陈列柜热量传递的3种方式导热、对流与辐射的基础上对现有立式冷藏陈列柜传热模型进行了理论分析和修正.计算中将陈列柜内部的食品划分为4个区域(上前、上后、下前和下后),并与试验的结果进行比较.模型计算结果显示:不同位置食品温度与试验值基本吻合,柜内下前和上后食品温度值和试验值偏差比较大.最后利用该模型预测了不同环境温度下食品包的温度,计算结果表明:与后侧食品相比,前侧食品温度随着环境温度升高幅度更大,与实际情况相符.从以上的分析结果可以看出,修正后的模型可以有效地预测立式冷藏陈列柜内食品包的温度,计算简便且容易实现.

参考文献:

- [1] 孙钟皓.我国商用冷冻冷藏陈列柜的现状与发展[J].制冷技术,2005(1):14.
- [2] Faramarzi R. Efficient display case refrigeration [J]. ASHRAE Trans,1999,41(11):46.
- [3] 袁秀玲.制冷与空调装置[M].西安:西安交通大学出版社,2001.
- [4] 谢堃,陈天及,余克志,等.环境温湿度对制冷陈列柜性能影响的实验研究[J].制冷学报,2007,28(2):19.
- [5] 薛牡丹,吕彦力,石海军,等.柜外环境对立式冷藏陈列柜食品温度影响的研究[J].现代食品科技,2007,23(12):13.
- [6] Laguerre O, Flick D. Temperature prediction in domestic refrigerators: Deterministic and stochastic approaches [J]. Int J of Refrigeration, 2010, 33(1):41.

火箭尾喷焰辐射远程探测信号 随飞行参数的变化规律

尹雪梅, 闫立强, 吴学红, 龚毅, 吕彦力

(郑州轻工业学院 机电工程学院, 河南 郑州 450002)

摘要:建立了火箭尾喷焰辐射远程探测宽带 k 分布计算模型, 对不同飞行状态下尾喷焰远程探测信号的变化情况进行了考察, 并对尾喷焰辐射信号的相对数值进行了分析比较. 结果表明: 在 $8.0 \sim 11.5 \mu\text{m}$ 和 $10.0 \sim 13.4 \mu\text{m}$ 谱带内, 远程探测积分辐射强度随喷口燃气温度的增大而增大, 随海拔高度的上升而减小; 自身和探测积分辐射强度的比值都随喷口燃气温度的增大而增大, 随非计算度的增大而减小.

关键词:火箭尾喷焰; 远程探测信号; 飞行参数; 宽带 k 分布计算模型

中图分类号: TK124

文献标志码: A

DOI: 10.3969/j.issn.2095-476X.2012.05.015

The change law of remote sensing signal of rocket exhaust plume radiation with the variation of aviatic parameters

YIN Xue-mei, YAN Li-qiang, WU Xue-hong, GONG Yi, LV Yan-li

(College of Mech. and Electr. Eng., Zhengzhou Univ. of Light Ind., Zhengzhou 450002, China)

Abstract: A wide band k -distribution model was established to calculate the remote sensing signal of rocket exhaust plume, the change law of remote sensing signal with variation of aviatic parameters was investigated, and the ratios of rocket exhaust plume's radiation signal were analyzed and compared. The results showed that between the $8.0 \sim 11.5 \mu\text{m}$ and $10.0 \sim 13.4 \mu\text{m}$, the sensing integral radiation intensities increased with the increase of the nozzle exit temperature, Mach number and ratio of pressure and decreased with the altitude's increase. The own and sensing integral radiation intensities increased with the nozzle exit temperature, Mach number and altitude and decreased with the ratio's increase.

Key words: rocket exhaust plume; remote sensing signal; aviatic parameter; wide band k -distribution model

0 引言

火箭尾喷焰辐射的远程探测对飞行器的早期预警、拦截、探测、识别、跟踪等具有重要意义. 研究途径主要有理论计算和试验, 理论计算有助于试验结果的分析, 试验则能够对理论模型进行验证和修

正, 2种研究手段相结合、相互补充. 当前计算大气辐射特性的方法主要有逐线积分模式^[1]、吸收系数分布(k 分布)模式^[2]、带模式^[3]. 其中逐线积分方法最准确, 但需要巨大的计算量和计算时间, 在实际工程中并不实用; 带模式使用和传输路径相关的透过率表示辐射特性, 只能用沿射线方向求解的

收稿日期: 2011-12-23

基金项目: 国家自然科学基金项目(21006099); 郑州市科技创新团队项目(10CXTD151); 郑州轻工业学院博士基金资助项目(2008BSJJ017)

作者简介: 尹雪梅(1979—), 女, 四川省资中县人, 郑州轻工业学院讲师, 博士, 主要研究方向为气体辐射.

辐射传递方程求解法,处理多维问题较困难,对非均质大气需要用C-G近似^[4],可能会引起较大的误差.近些年发展起来的吸收系数分布(k 分布)模式在气体辐射计算中得到了成功应用^[5],但为了保证计算谱带内普朗克函数保持不变,这些模型都是在比较窄的谱带内应用的.

由于辐射传递具有容积效应,所以在辐射传递计算中可对流场结构进行适当简化而不至于引起较大的辐射计算误差^[6].本文结合文献[6]中的计算模型,对液体火箭发动机尾喷焰8.0~11.5 μm 和10.0~13.4 μm 辐射信号的相对数值进行比较分析.

1 计算模型

在辐射传递问题中,在已知介质温度分布的情况下,各波数的辐射传递过程可以单独求解.在小的谱带间隔内,普朗克函数基本不变,则辐射强度和热流只受气体吸收系数影响,而剧烈变化的光谱吸收系数数值在很小波数间隔内多次相同,每次都得到相同的辐射强度和热流. k 分布思想就是将光谱吸收系数按数值大小排列成平滑单调上升的曲线,对相同数值的吸收系数,只需求解一次辐射传递方程,从而减少辐射特性计算量,提高辐射计算速度.因其用吸收系数表示辐射特性,故能与任意辐射传递方程求解方法相容.

谱带的辐射强度

$$I = \sum_{i=1}^N w_i I_{gi}$$

其中, w_i 是Guass积分点对应的权.

假设探测器在无穷远处,则穿过尾喷焰的探测线相互平行.则尾喷焰辐射的积分辐射强度

$$I^* = \sum (I_i + I_{i+1}) \times \Delta x / 2$$

式中, I_i 是第*i*条探测线得到的辐射强度, Δx 是相邻2条探测线间的间距.

2 结果与分析

火箭发动机的参数假定如下.燃气特性参数:气体常数 $R = 352.8 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$,比热比 $\gamma = 1.25$,定压比热 $c_p = 1764 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$,喷口截面半径 $r_c = 0.2 \text{ m}$.尾喷焰周围空气特性参数:温度 $T_a = 288 \text{ K}$,密度 $\rho_a = 1.25 \text{ kg}/\text{m}^3$,定压比热 $c_{pa} = 1008 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$;各气体的摩尔分数分别为 $C_{\text{CO}} = 0.2$, $C_{\text{H}_2\text{O}} = 0.2$, $C_{\text{CO}_2} = 0.1$, $C_{\text{HCl}} = 0.1$, $C_{\text{N}_2} = 0.1$, $C_{\text{H}_2} = 0.3$.碳黑粒子的体积百分比 $f_{\text{vs}} = 1 \times 10^{-6}$,较小的 Al_2O_3 粒子

的体积百分比 $f_{\text{vps}} = 2 \times 10^{-6}$,较大的 Al_2O_3 粒子的体积百分比 $f_{\text{vpl}} = 6.8 \times 10^{-6}$,温度 $T_p = 1600 \text{ K}$.

逐线计算(LBL)是最准确的辐射特性计算模型,由于其巨大的计算量不适合工程应用,一般只作为检验其他辐射特性计算模型的基准解.结合文献[6]中的计算模型,本文将依据宽带 k 分布模型计算得到的火箭尾焰辐射信号同逐线计算结果进行比较,得到宽带 k 分布模型计算液体火箭尾喷焰探测积分辐射强度的相对误差(见表1).

在8.0~11.5 μm 和10.0~13.4 μm 谱带区间,大气吸收较弱,宽带 k 分布模型的误差较小,在火箭尾喷焰远程探测信号的工程计算中可以应用.

表1 宽带 k 分布模型计算液体火箭尾喷焰探测积分辐射强度的相对误差 %

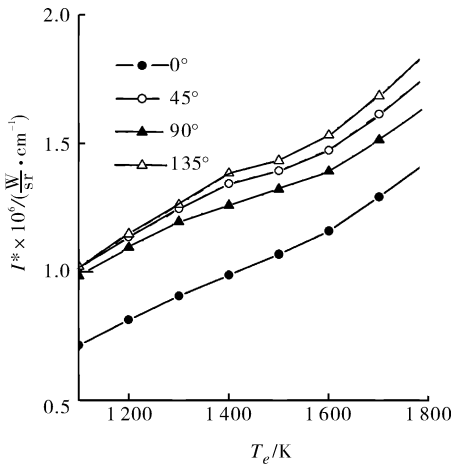
θ	谱带区间/ μm				
	10.0~13.4	8.0~11.5	4.3~5.15	3~5	8~14
0°	11.90	2.96	454.89	89.41	2.71
45°	0.04	5.19	400.22	93.24	16.24
90°	3.27	6.66	385.12	93.79	18.98
135°	1.05	6.24	391.69	93.88	17.73

下面考察火箭尾喷焰辐射远程探测信号随飞行参数的变化规律,主要考察参数为火箭喷口燃气温度 T_e ,喷口燃气马赫数 Ma_e ,非计算度 P_e/P_a 及海拔高度.

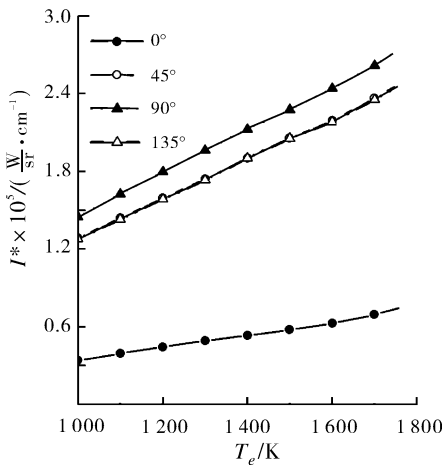
2.1 喷口燃气温度的影响

设 $p_e/p_a = 2$, $p_a = 10^5 \text{ Pa}$, $Ma_e = 3$,大的 Al_2O_3 粒子的温度 $T_p = T_e + 500 \text{ K}$.随着火箭喷口燃气温度 T_e 变化,计算得到的探测积分辐射强度如图1所示.喷口燃气温度升高,火箭尾喷焰温度上升,尾喷焰的辐射增强.在相同的探测区间,经过的行程长度相同,大气的透射率相同,因此,较大的辐射强度经过大气衰减后的辐射强度也较大.从图1可以看出,液体和固体火箭发动机尾喷焰的探测积分辐射强度都随喷口燃气温度的升高而增大.因为大的 Al_2O_3 粒子温度随喷口燃气温度的上升而上升,所以固体火箭发动机尾焰探测积分辐射强度增大的速度也很快.

图2为液体火箭尾喷焰8.0~11.5 μm 和10.0~13.4 μm 辐射信号的相对数值,图中a)是尾焰自身积分辐射强度的比值,b)是经过大气衰减后探测积分辐射强度的比值.随着温度的上升,10.0~13.4 μm 和8.0~11.5 μm 谱带的吸收系数都随温度的升高而增大,10.0~13.4 μm 谱带区间增大速度更



a) 液体火箭尾焰



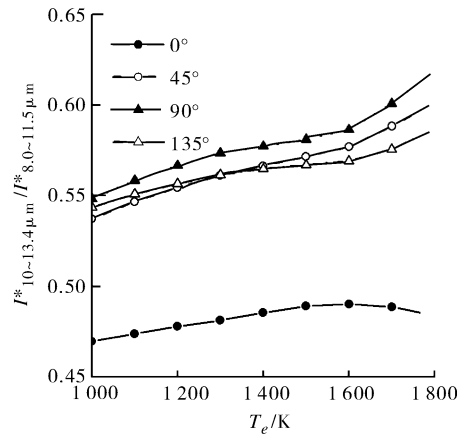
b) 固体火箭尾焰

图1 探测积分辐射强度随喷口温度变化图

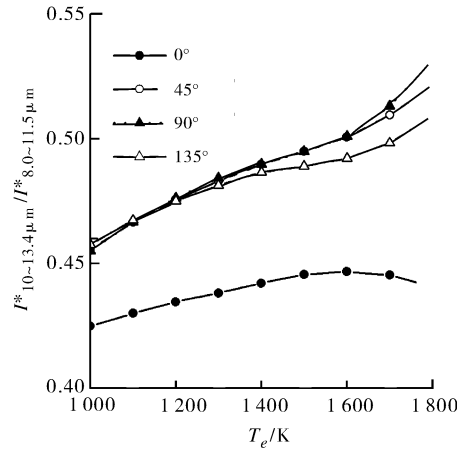
快. 喷口燃气温度上升, 尾焰温度升高, 使得尾焰自身积分辐射强度的比值随着喷口温度的升高而增大, 探测积分辐射强度的比值也随着喷口温度的升高而增大, 其数值比自身积分辐射强度的比值小, 说明 10.0 ~ 13.4 μm 谱带区间大气吸收作用比 8.0 ~ 11.5 μm 谱带区间强.

2.2 喷口燃气马赫数的影响

设 $p_e/p_a = 2, p_a = 10^5 \text{ Pa}, T_e = 1050 \text{ K}$. 图3为尾喷焰探测积分辐射强度随喷口燃气马赫数的变化情况. 可以看出: 液体和固体火箭发动机尾焰的探测积分辐射强度都随喷口燃气马赫数的增大而增大, 液体火箭增大速度快, 与尾喷焰本身的积分辐射强度随喷口燃气马赫数变化的趋势相似, 而固体火箭的变化相对平滑. 喷口燃气马赫数增大, 燃气流速增大, 马赫盘后尾焰温度升高且高温区范围增大, 火箭尾焰辐射增强, 经过相同的大气衰减后, 探



a) 自身积分辐射强度比值



b) 探测积分辐射强度比值

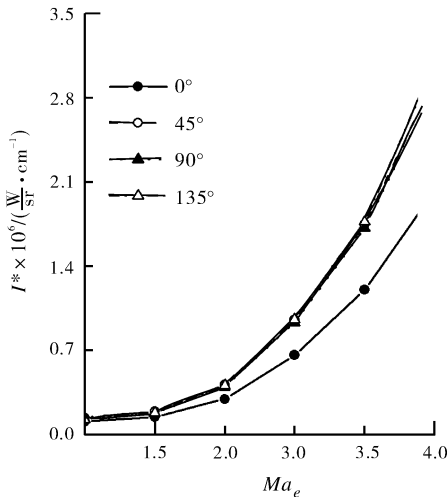
图2 8.0 ~ 11.5 μm 和 10.0 ~ 13.4 μm 积分辐射强度比值随喷口温度变化图

测积分辐射强度增大. 液体火箭和固体火箭相比较而言, 在红外探测谱带区间, 固体火箭发动机尾喷焰的辐射受大的 Al_2O_3 粒子影响大, 而本例中大粒子的温度不变, 所以固体火箭发动机尾喷焰探测辐射信号变化的速度相对较慢.

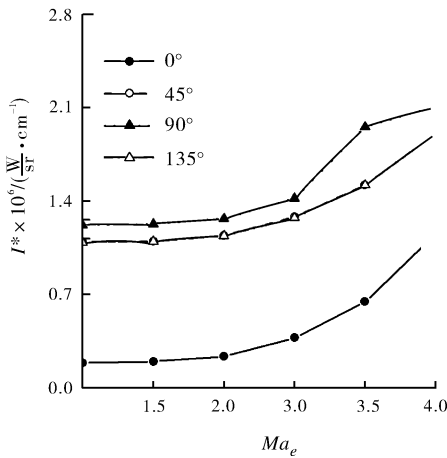
液体火箭尾喷焰 8.0 ~ 11.5 μm 和 10.0 ~ 13.4 μm 积分辐射强度比值随喷口燃气马赫数变化情况如图4所示. 喷口燃气马赫数增大使得马赫盘后的尾喷焰温度迅速升高. 温度升高, 吸收系数增大, 最大普朗克函数对应的谱带区间向短波长方向移动. 10.0 ~ 13.4 μm 谱带区间吸收系数增大速度较快和最大普朗克函数对应的谱带区间向短波长方向移动两方面作用使得尾焰自身积分辐射强度的比值变化不大, 探测积分辐射强度的比值随喷口燃气马赫数的增大而增大.

2.3 非计算度的影响

设 $Ma_e = 3, T_e = 1050 \text{ K}, p_a = 10^5 \text{ Pa}$. 图5为不

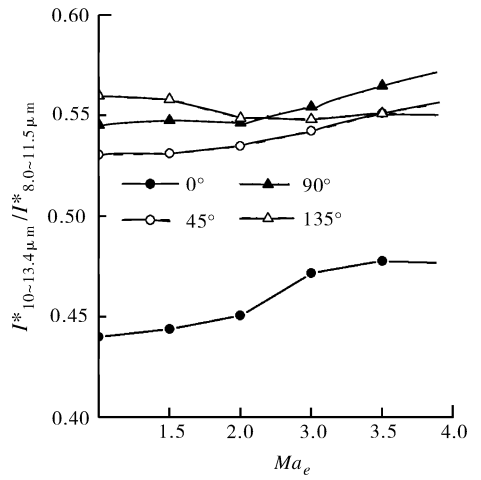


a) 液体火箭尾焰

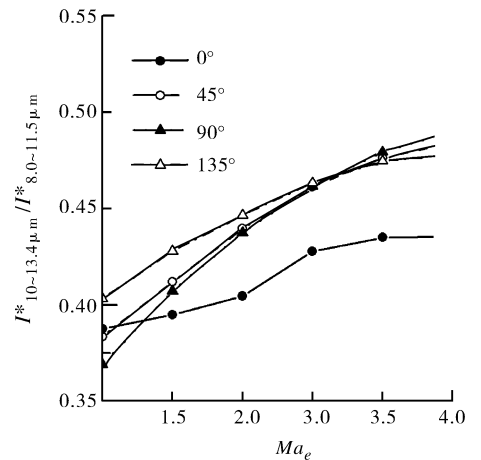


b) 固体火箭尾焰

图3 探测积分辐射强度随喷口燃气马赫数变化图



a) 自身积分辐射强度比值



b) 探测积分辐射强度比值

图4 8.0 ~ 11.5 μm 和 10.0 ~ 13.4 μm 积分辐射强度比值随喷口燃气马赫数变化图

同非计算度时火箭尾喷焰的远程探测积分辐射强度. 非计算度值增大, 燃气膨胀加快, 马赫数后尾焰温度较高且高温区增长, 火箭尾喷焰自身的积分辐射强度增大, 探测积分辐射强度随之增大. 从图5可以看出: 液体火箭发动机尾喷焰的探测积分辐射强度随着非计算度的增大而近似线性增大, 且其斜率较大. 固体火箭发动机尾喷焰的辐射强度在 8.0 ~ 11.5 μm 谱段受尾焰流场计算结果影响较小, 固体火箭发动机尾喷焰的探测积分辐射强度随着非计算度的增大稍有增大.

图6为液体火箭尾喷焰 8.0 ~ 11.5 μm 和 10.0 ~ 13.4 μm 积分辐射强度的比较图, 非计算度值增大, 火箭尾焰气体膨胀加快, 尾焰温度沿轴线方向下降加快. 温度降低, 10.0 ~ 13.4 μm 和 8.0 ~ 11.5 μm 谱带的吸收系数随温度的升高而减小, 10.0 ~

13.4 μm 谱带区间减小速度快. 导致尾焰自身积分辐射强度的比值随着非计算度的增大而减小, 探测积分辐射强度的比值随着非计算度的增大稍有减小, 但减小的速度很慢.

2.4 海拔高度的影响

图7为不同海拔高度时火箭尾喷焰的红外探测积分辐射强度, 计算条件为 $Ma_e = 3, T_e = 1050 \text{ K}, p_e = 2 \times 10^5 \text{ Pa}$. 随着海拔高度的上升, 非计算度 p_e/p_a 值增大很快, 燃气出喷口后快速膨胀使得尾喷焰温度沿轴线方向下降很快, 导致火箭尾喷焰自身积分辐射强度很快减小, 经过大气衰减, 所得的探测积分辐射强度减小. 固体火箭发动机尾喷焰的探测积分辐射强度变化较缓慢.

随着海拔高度上升, 尾焰温度沿轴线方向下降很快. 温度降低, 最大普朗克函数对应的谱带区间

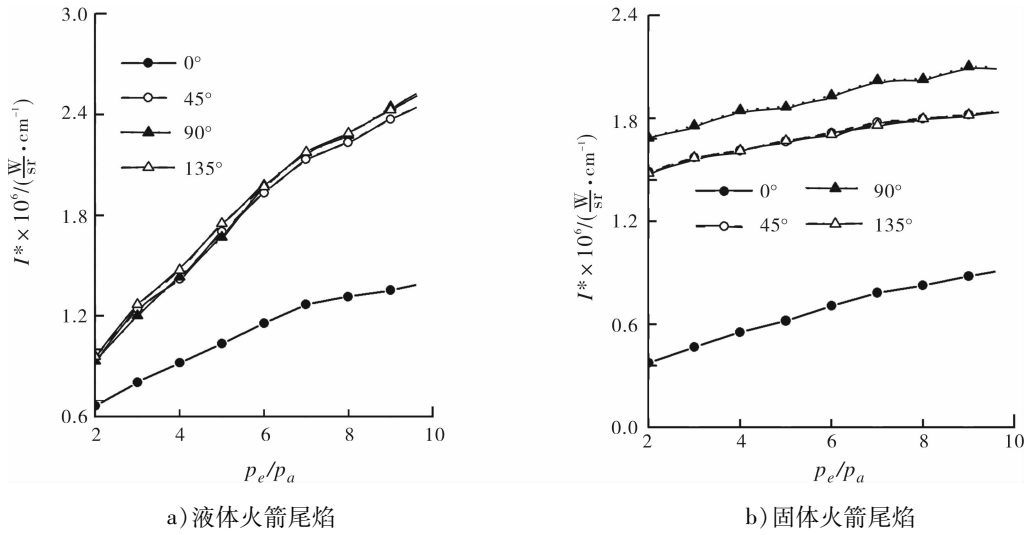


图5 探测积分辐射强度随 p_e/p_a 变化图

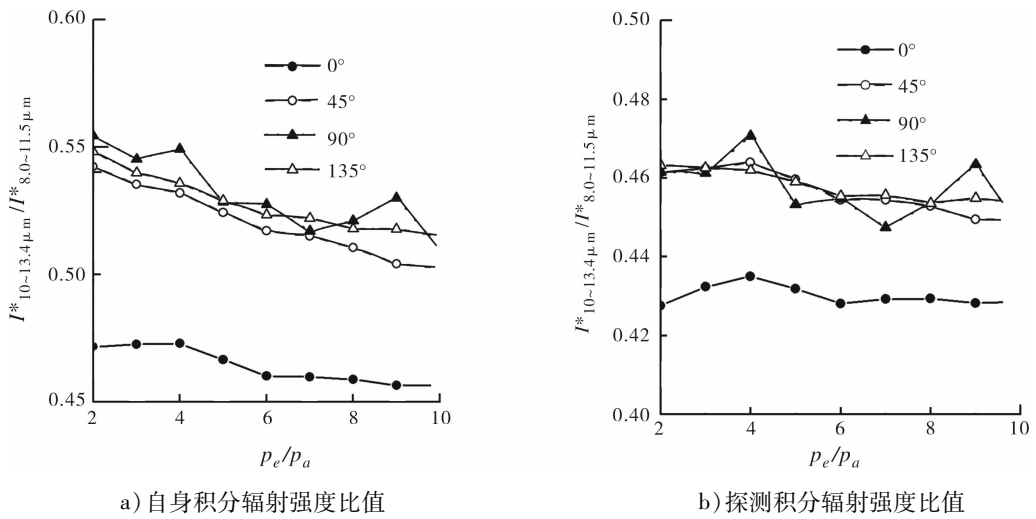


图6 8.0~11.5 μm 和 10.0~13.4 μm 积分辐射强度比值随 p_e/p_a 变化图

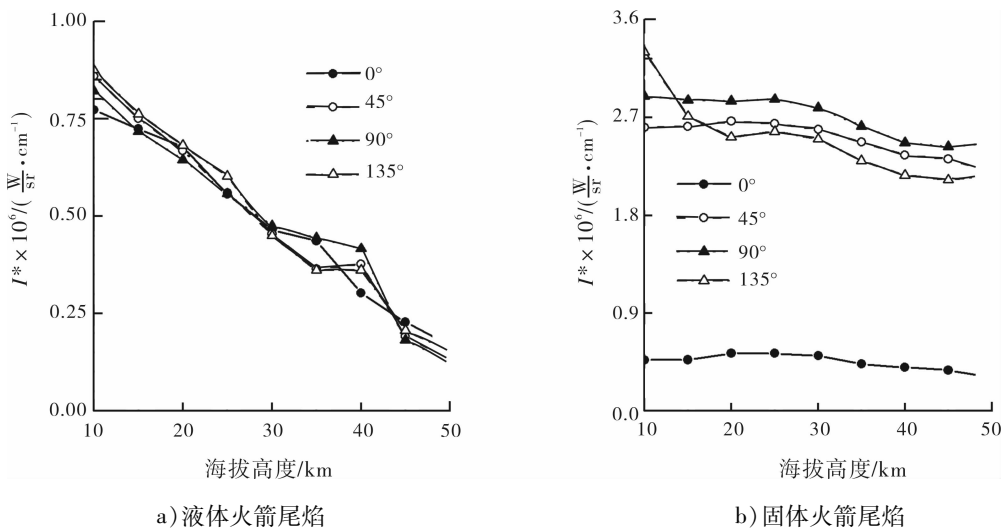


图7 不同海拔高度时探测积分辐射强度图

(下转第77页)

外伸式端板连接的蜂窝钢梁-复合焊接环式箍筋混凝土柱组合节点抗剪性能研究

马燕茹, 李升才

(华侨大学 土木工程学院, 福建 泉州 362021)

摘要:通过低周往复加载试验,研究了外伸式端板连接的蜂窝钢梁-复合焊接环式箍筋混凝土柱组合节点的抗剪性能,得到如下结论:由于焊接环式箍筋的约束,三向受压状态下节点域的混凝土抗剪能力比钢筋混凝土节点混凝土的抗剪能力显著提高;外伸式端板连接型蜂窝钢梁-混凝土柱组合节点高强螺栓预压力的存在,使得节点域的混凝土开裂较少,改善了节点域的抗剪性能。

关键词:外伸式端板连接;蜂窝钢梁;低周往复加载试验;焊接环式箍筋;抗剪性能

中图分类号:TU398.9 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2012.05.016

Study on shear behavior on honeycombed steel beam and welded compound-ring-hoop concrete column composite joint connected by extended end-plate

MA Yan-ru, LI Sheng-cai

(College of Civil Eng., Huaqiao Univ., Quanzhou 362021, China)

Abstract:The shear behaviour of honeycombed steel beam and welded compound-ring-hoop concrete column composite joint connected by extended end-plate through a low-frequency quasi-static cyclic loading experiment were investigated. The experimental results showed that because of the restriction effect of compound-ring-hoop, the shear capability of concrete in the joint region under three-directional pressure was significantly improved in contrast with the shear capability of concrete in the reinforced concrete joint region. Because of the pre-pressure of high-strength bolts, concrete cracks were fewer in the joint region and the shear behaviour of joint region was improved.

Key words: extended end-plate connection; honeycombed steel beam; low-frequency quasi-static cyclic loading experiment; welded compound-ring-hoop; shear behavior

0 引言

随着高层建筑的广泛应用,钢-混凝土组合结构这一形式得到了越来越多的重视.钢-混凝土组合结构又可以细分为钢管混凝土结构、型钢混凝土

结构、钢梁-混凝土柱结构^[1].蜂窝钢梁-焊接环式箍筋混凝土柱结构的优越性在于焊接环式箍筋约束了混凝土,不仅提高了混凝土的受压强度及塑性,而且提高了柱的强度及延性.与钢管混凝土结构相比,焊接环式箍筋混凝土柱的造价和用钢量远

收稿日期:2012-02-28

基金项目:国家自然科学基金项目(50948036);福建省科技计划重点项目(2012H0028)

作者简介:马燕茹(1988—),女,山东省德州市人,华侨大学硕士研究生,主要研究方向为结构抗震.

通信作者:李升才(1960—),男,辽宁省朝阳市人,华侨大学教授,主要研究方向为结构抗震.

比钢管混凝土小,且克服了钢管混凝土柱抗火性差和容易锈蚀的缺点.另外,焊接六边形孔蜂窝梁有刚度和承载力大、重量轻、用钢量少的优点.试验证明,该结构可以充分发挥钢材及混凝土2种材料的作用.对此,课题组曾做过4组不同连接形式的8个蜂窝钢梁-焊接环式箍筋混凝土柱组合节点的低周往复加载试验,8个节点分别是4个蜂窝梁贯通性节点、2个外伸式端板连接节点、2个平齐式端板连接节点.试验证明其中外伸式端板连接节点和平齐式端板连接节点是2种可取的组合节点形式^[2].在此基础上,本文拟通过试验研究外伸式端板螺栓连接型蜂窝钢梁-焊接环式箍筋混凝土柱组合节点的抗震性能、受力特点、传力机理及破坏形态.

1 试验

1.1 试件设计

对5个外伸式端板连接的试件进行低周反复荷载试验,研究该种连接形式下蜂窝钢梁-焊接环式箍筋混凝土柱节点的抗震性能.试件取自常规多跨多层框架结构侧向荷载作用下相邻梁柱反弯点之间的典型单元,如图1所示.

模型与原型的几何比例为1:2,梁反弯点之间距离为2.4 m,柱子反弯点之间的距离为1.8 m.其中RCSJ1为8个螺栓排成4行2列,螺栓直径为18 mm;RCSJ2为8个螺栓排成3行3列,螺栓直径为18 mm;RCSJ3为8个螺栓排成3行3列,螺栓直径为20 mm;RCSJ4为6个螺栓排成3行2列,螺栓直径为20 mm;RCSJ5为6个螺栓排成3行2列,螺栓直径为22 mm.试件的具体形式如图2所示.

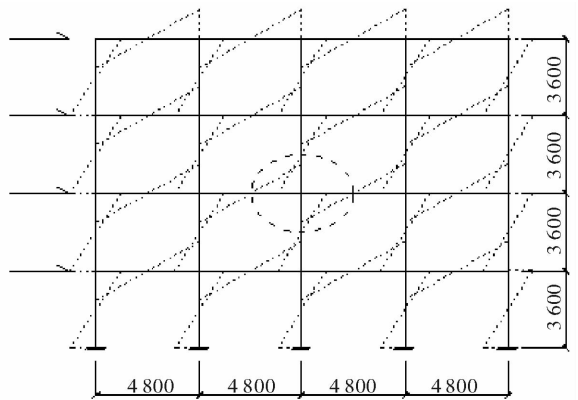
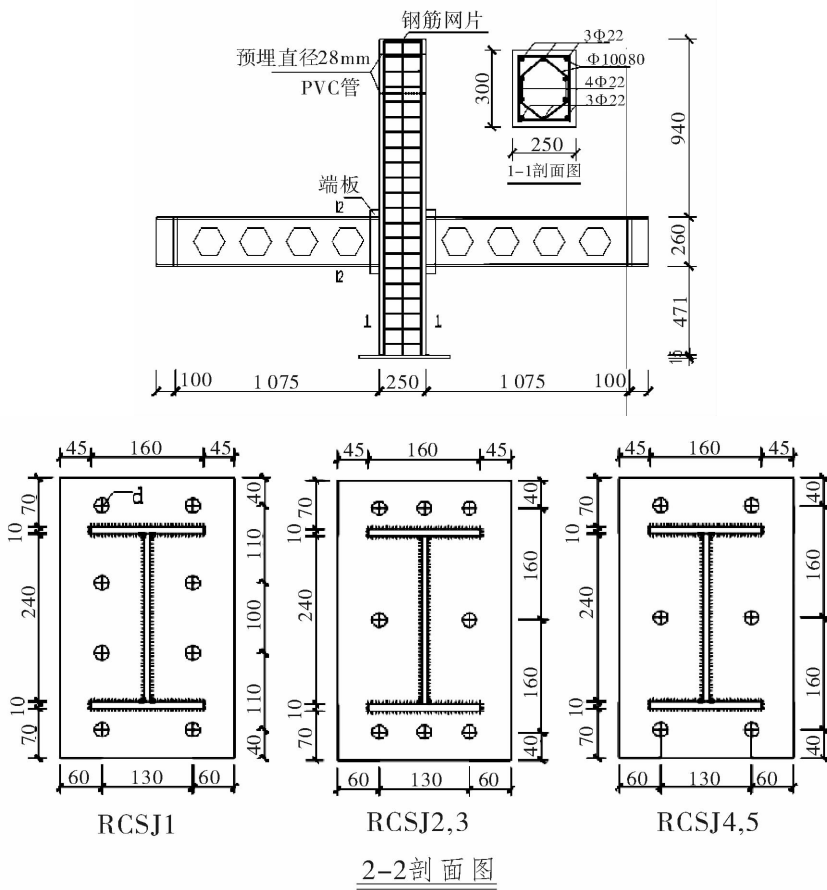


图1 梁柱组合体试件单元的截取/mm



2-2剖面图

图2 试件详图/mm

1.2 试验加载装置与加载制度

水平荷载采用的是柱端加载方式,由 MTS243—45/Flex Test GT 型 MTS 电液伺服作动器(双向最大出力为 500 kN,最大伸出位移为 500 mm)施加;竖向荷载由电动液压千斤顶(2 000 kN)通过电动超高压稳定油泵作用于柱顶,可以保证柱轴力恒定;千斤顶顶部设有低摩擦滑板,使水平加载时其与反力架接触处具有最小摩擦阻力;竖向千斤顶前端球铰允许柱顶与柱脚沿加载方向转动;梁端分别设有带上、下轴承的与台座连接的拉杆,形成可平行移动的机构;以此模拟了组合边界条件.加载过程采用位移控制.试验加载装置示意图见图 3.

根据《建筑抗震试验方法规程》(JGJ 101—96)^[3],试验前预加 500 kN 预定轴向力.通过对柱身同一截面处纵筋应变的监测,判断此时是否为轴心受力状态,检查各仪器是否正常工作,如果不能正常工作,则需要不断调整,直到满足试验要求时才正式施加预定竖向荷载,然后再将试件通过梁端上下夹板与带轴承拉杆旋紧,以防止轴压力作用造成拉杆对梁端施加初始荷载.

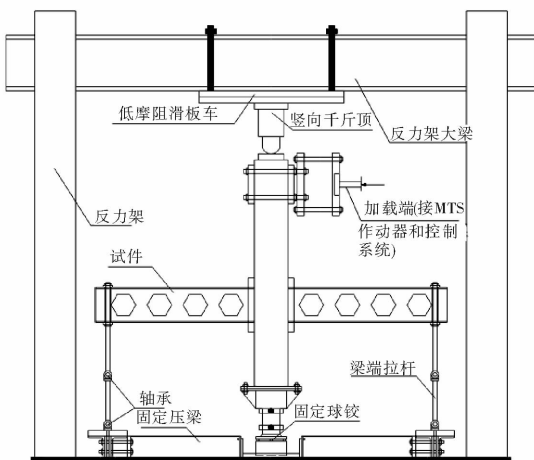


图 3 试验加载装置示意图

加载制度如图 4 所示,其中 Δ 为位移控制中的位移值, n 为循环次数.试件屈服前各位移幅值下循环 1 次,试件屈服后各位移幅值下循环 3 次,直至试件承载力降至最大荷载的 85%,停止加载.

该试验过程中主要对节点柱端荷载—位移滞回曲线、核心区混凝土变形等进行观测,采用电阻应变片,分别测量了纵筋、箍筋、钢梁顶部、钢梁腹板的应变.

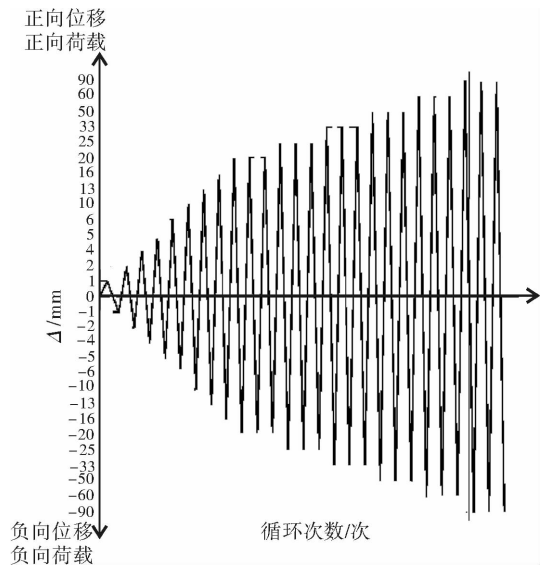


图 4 加载制度示意图

2 试验结果与分析

试件 RCSJ1—RCSJ5 及课题组做过的同种连接类型的另外 2 个编号为 RCSJ2—1, RCSJ2—2 的蜂窝钢梁—焊接环式箍筋约束混凝土柱的破坏形态描述如下.

1) RCSJ1. 当加载到极限荷载的 30% 左右时,节点核心区出现第 1 条斜裂缝.随着位移幅值的增加,出现多条平行于对角线方向的斜向交叉裂缝,并逐渐延伸成网状.核心区混凝土在钢梁端板附近只出现少量压碎裂缝.当位移幅值达到 33 mm 时,主要斜裂缝开始贯通.随后,裂缝变化情况为主裂缝增宽延伸,只出现少量新裂缝.在位移幅值为 50 mm 时,达到极限荷载 149 kN,在位移幅值为 50 mm 的第 2 个循环时,螺帽松动,试验结束.

2) RCSJ2. 当加载到极限荷载的 33% 左右时,节点核心区出现第 1 条斜裂缝.随着荷载幅值的增加,出现多条平行于对角线方向的斜向交叉裂缝,并形成网状,核心区混凝土在钢梁端板附近只出现少量压碎裂缝.当位移达到 25 mm 时,主要斜裂缝开始贯通;随后,裂缝变化情况为主裂缝增宽延伸,只出现少量新裂缝.当位移幅值达到 50 mm 时,达到极限荷载 177 kN,此后节点核心区混凝土裂缝宽度剧增,出现明显斜向剪切裂缝.当位移幅值为 90 mm 时,核心区混凝土鼓出,核心区正反面混凝土呈通裂状态,节点处箍筋屈服,混凝土保护层剥落,压碎带明显,钢梁端板附近受压区域混凝土部分被压碎.

3) RCSJ3. 当加载到极限荷载的 23% 左右时, 节点核心区出现第 1 条斜裂缝. 随着荷载的来回往复, 出现多条平行于对角线方向的斜向交叉裂缝, 核心区混凝土在钢梁端板附近只出现少量压碎裂缝. 当位移达到 25 mm 时, 主要斜裂缝开始贯通. 随后, 裂缝变化情况为主裂缝增宽延伸, 只出现少量新裂缝. 当位移达到 50 mm 时, 达到极限荷载 183 kN, 节点核心区混凝土裂缝宽度剧增, 出现明显斜向剪切裂缝, 在节点核心区还出现了部分混凝土压碎鼓出现象. 当位移幅值达到 90 mm 时, 核心区正反面混凝土呈通裂状态, 节点处箍筋屈服, 混凝土保护层剥落, 压碎带明显, 试件荷载明显下降, 刚度退化, 钢梁端板附近受压区域混凝土部分被压碎.

4) RCSJ4. 当加载到极限荷载的 33% 左右时, 节点核心区出现第 1 条斜裂缝. 随着位移幅值的增加, 出现多条平行于对角线方向的斜向交叉裂缝, 并形成网状. 当位移达到 33 mm 时, 主要斜裂缝开始贯通, 随后, 裂缝变化情况为主裂缝增宽延伸, 只出现少量新裂缝. 当位移达到 50 mm 时, 达到极限荷载 156 kN, 当位移幅值为 90 mm 时, 核心区正反面混凝土呈通裂状态, 节点处箍筋屈服, 混凝土保护层剥落, 压碎带明显, 试件荷载明显下降, 刚度退化, 钢梁端板附近受压区域混凝土部分被压碎.

5) RCSJ5. 当加载到极限荷载的 31% 左右时, 节点核心区出现第 1 条斜裂缝. 随着荷载幅值的增加, 出现多条平行于对角线方向的斜向交叉裂缝, 当位移达到 33 mm 时, 主要斜裂缝开始贯通; 随后, 裂缝变化情况为主裂缝增宽延伸, 只出现少量新裂缝. 当位移达到 50 mm 时, 达到极限荷载 144 kN, 当位移幅值达到 90 mm 时, 节点核心区形成贯通交叉主裂缝. 核心区正反面混凝土呈通裂状态, 节点处箍筋屈服, 混凝土保护层剥落, 压碎带明显, 试件荷载明显下降, 刚度退化, 钢梁端板附近受压区域混凝土部分被压碎.

RCSJ2—1. 当位移幅值达到 3.6 mm 时出现第 1 条裂缝, 开裂荷载为 34 kN. 随着位移幅值的增加, 出现多条平行于对角线方向的斜向交叉裂缝, 裂缝充分发展, 在核心区形成 X 状. 当位移幅值达到 60 mm 的时候, 核心区箍筋屈服, 屈服荷载为 145 kN. 当位移幅值达到 90 mm 的时候, 核心区混凝土鼓出并在第 2 循环时出现脱落^[4].

RCSJ2—2. 当位移幅值达到 3.6 mm 时出现第

1 条裂缝, 开裂荷载为 35 kN. 随着位移幅值的增加, 出现多条平行于对角线方向的斜向交叉裂缝, 裂缝充分发展, 在核心区形成 X 状. 当位移幅值达到 60 mm 的时候, 核心区箍筋屈服, 核心区混凝土开始鼓出, 极限荷载为 168 kN, 并开始循环加载. 在位移幅值为 90 mm 的时候, 核心区混凝土大范围脱落^[4].

3 节点核心区抗剪承载力计算值与试验值的对比

外伸式端板螺栓连接型蜂窝钢梁-焊接环式箍筋约束混凝土柱的梁柱节点中, 其抗剪承载力贡献主要由以下部分组成: 混凝土对抗剪的贡献; 节点域焊接环式箍筋对抗剪的贡献; 螺栓和端板约束对抗剪的贡献; 轴压比的影响. 由于焊接环式箍筋对混凝土具有约束作用, 因此混凝土承担的剪力比钢筋混凝土节点混凝土承担的剪力显著提高. 结合《混凝土结构设计规范》(GB 50010—2010)^[5] 第 11.6.4 款, 并依据文献[6], 对于该连接形式的节点, 考虑混凝土抗剪影响系数并且修正了节点约束系数, 得到外伸式端板螺栓连接型蜂窝钢梁-焊接环式箍筋混凝土柱梁柱节点域的极限阶段节点剪力的实测值

$$V_j \leq 1.1 \eta'_j \gamma f_{cc} b_j h_j + 0.05 \eta'_j N \frac{b_j}{b_c} + \frac{f_{yv} A_{sv} (h_0 - \alpha'_s)}{s} \quad (1)$$

式中, s 为节点核心区箍筋间距 /m; b_j 为节点核心区有效剪切宽度 /m, 可以取 $0.5(b_b + b_c)$, b_b 和 b_c 分别为梁、柱截面宽度; h_j 为节点核心区有效剪切高度 /m, 可取验算方向的柱截面高度; f_{yv} 为箍筋抗剪强度 /kPa; A_{sv} 为同一截面内各肢箍筋的总截面面积 /m²; h_0 为截面有效高度 /m, 取 $h_0 = h_b - \alpha'_s$; h_b 为梁截面高度 /m; α'_s 为受压区纵向钢筋合力点至截面受压边缘的距离 /m; N 为对应于组合剪力设计值的上柱组合轴向压力较小值 /kN, 其取值不应大于柱的截面面积和混凝土轴心抗压强度设计值乘积的 50%, 当 N 为拉力时, 取 $N = 0$. 混凝土抗剪影响系数

$$\gamma = \frac{V_j - V_{sh}}{b_j h_j f_{cc}}$$

其中, V_{sh} 为节点域箍筋所承担的剪力计算值 /kN. η'_j 为由于螺栓及外伸端板约束的抗剪能力增大系

数^[7],可表示为

$$\eta'_j = \eta_j \left[1 + \frac{n_b N_{bt}}{f_{cc} b_j h_j} \right] \quad (2)$$

其中, n_b 为节点域高强螺栓的个数; N_{bt} 为高强螺栓的预拉力/kN; η_j 取1.0; f_{cc} 为约束混凝土的强度/kPa,表示为

$$f_{cc} = \begin{cases} (1 + 5\sigma_2)f_c & \sigma_2 \leq 0.05f_c \\ (1.125 + 2.5\sigma_2)f_c & \sigma_2 \geq 0.05f_c \end{cases} \quad (3)$$

其中, σ_2 为箍筋对核心混凝土的约束应力/kPa, f_c 为混凝土的抗压强度/kPa,按下式计算^[6]:

$$\begin{cases} \sigma_2 = \frac{1}{2} \alpha_n \alpha_s \lambda_t f_c \\ \alpha_n = 1 - \frac{8}{3n} \\ \alpha_s = 1 - \frac{s}{2b_0} \\ \lambda_t = \mu_t \frac{f_{yt}}{f_c} \end{cases} \quad (4)$$

其中, n 为节点核心区箍筋围住的纵筋数量; λ_t 为矩形箍筋的约束指标, μ_t 为横向箍筋的体积配筋率, f_{yt} 为箍筋抗拉强度/kPa.

试验中对试件的节点核心区所施加的剪力,即梁端2个竖向链杆的垂直分力,以及按照式①计算的试件节点核心区的抗剪承载力值如表1所示.

表1 承载力计算值与试验值的对比

试件编号	抗剪承载力		
	V_j /kN	V_c /kN	$V_c \cdot V_j^{-1}$
RCSJ1	148.2	149.1	1.01
RCSJ2	151.6	164.1	1.08
RCSJ3	159.4	165.2	1.04
RCSJ4	140.4	149.6	1.07
RCSJ5	136.1	147.2	1.08
RCSJ2—1	133.7	147.5	1.10
RCSJ2—1	149.1	163.3	1.09

注: V_j 为抗剪承载力计算值; V_c 为低周往复试验下抗剪承载力试验值.

由表1可知,经由试验数据计算出来的抗剪承载力和由公式计算出来的抗剪承载力吻合度很高,并且由于该抗剪承载力计算值没有考虑往复动力荷载对构件承载力的贡献,所以计算值小于试验值是正确的,该试验证实了公式①的实用性,可用于指导工程设计.

4 结论

本文通过试验研究外伸式端板螺栓连接型蜂窝钢梁-焊接环式箍筋混凝土柱组合节点的抗震性能、受力特点、传力机理及破坏形态,得出了如下结论:

1)由于焊接环式箍筋的约束,三向受压状态下节点域的混凝土抗剪能力比钢筋混凝土节点混凝土的抗剪能力显著提高.

2)外伸式端板连接型蜂窝钢梁-混凝土柱组合节点高强螺栓预压力的存在,使得节点域的混凝土开裂较少,改善了节点域的抗剪性能.

3)本文验证的节点核心区受剪承载力公式可供工程实际参考.

参考文献:

- [1] 马宏伟.组合梁与连续复合螺旋箍混凝土柱节点研究[D].西安:西安建筑科技大学,2003.
- [2] 颜军,张德生,李升才,等.端板螺栓连接混凝土柱-蜂窝钢梁节点延性及耗能研究[J].嘉应学院学报:自然科学版,2010,28(11):39.
- [3] JGJ 101—96,建筑抗震试验方法规程[S].
- [4] 颜军.蜂窝钢梁-焊接环式箍筋柱节点抗震性能研究[D].泉州:华侨大学,2009.
- [5] GB 50010—2010,混凝土结构设计规范[S].
- [6] 李升才,颜军.蜂窝钢梁-焊接环式箍筋砌柱节点抗震受剪承载力[J].工程抗震与加固改造,2009,12(6):42.
- [7] 李贤,肖岩,毛炜烽,等.钢筋混凝土柱-钢梁节点的抗震性能研究[J].湖南大学学报:自然科学版,2007,34(2):1.

岩石节理法向变形的指数-双曲线组合模型研究

蔡燕燕^{1,2}, 郑春婷¹, 戚志博¹, 陈旭¹, 穆康¹

(1. 华侨大学 岩土工程研究所, 福建 厦门 361021;

2. 中国矿业大学 深部岩土力学与地下工程国家重点实验室, 江苏 徐州 221008)

摘要:针对传统的岩石节理法向变形2参数的指数模型和BB模型的局限性,通过引入参数 α ,提出一个新的3参数模型——指数-双曲线组合模型.新模型弥补了指数模型在中应力水平条件下夸大 d_n ,BB模型在中应力水平条件下 d_n 偏小且向 d_{\max} 逼近速度过慢的不足,利用花岗闪长岩的试验结果对新模型进行验证,其模拟效果优于BB模型与指数模型,验证了新模型的科学性和可行性.

关键词:岩石节理;法向变形;应力因子;指数-双曲线组合模型

中图分类号:TU452 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2012.05.017

Study on composite exponential-hyperbolic normal deformation model of rock fractures

CAI Yan-yan^{1,2}, ZHENG Chun-ting¹, QI Zhi-bo¹, CHEN Xu¹, MU Kang¹

(1. Inst. of Geotechnical Eng., Huaqiao Univ., Xiamen 361021, China;

2. State Key Lab. for Geomechanics and Deep Underground Eng., China Univ. of Mining and Tech., Xuzhou 221008, China)

Abstract: A parameter α was introduced into the new 3-parameter composite exponential-hyperbolic model on account of the defects of the conventional 2-parameter exponential model and BB model of the normal deformation of rock fractures. The new model got over the defects of the conventional models, i. e. exaggeration of d_n under medium stress level by exponential model and contraction of d_n with the low rate of approaching to d_{\max} under medium stress level by BB model. The new model was validated by the testing data of grano diorite. And the validation showed that the simulation result from new model was superior to those from the BB model and exponential model, which provided a proof of feasibility and scientificity of the new model.

Key words: rock fractures; normal deformation; stress factor; composite exponential-hyperbolic model

0 引言

研究法向压应力作用下岩石的节理变形对节

理岩体力学及岩体水力学有着重要的作用.节理变形会直接影响到岩石的裂隙分布、接触面分布及裂隙空间连通等特性,这些特性的改变则是岩体材料

收稿日期:2012-04-06

基金项目:国家自然科学基金项目(51109084);福建省自然科学基金项目(2011J01317);中国矿业大学深部岩土力学与地下工程国家重点实验室开放基金项目(SKLG DUEK1111);华侨大学高层次引进人才基金项目(11BS105)

作者简介:蔡燕燕(1982—),女,福建省晋江市人,华侨大学讲师,中国矿业大学博士研究生,主要研究方向为岩土力学与地下工程.

变形、破坏及导水特性发生变化的主要力学机制^[1]。

对于在准静态单调加载条件下岩石节理法向变形特性的研究,目前学术界已取得了一定的成果.经典的 Goodman 模型用双曲线来描述节理法向闭合量和节理法向压应力的关系. S. C. Bandis 等^[2]对闪长岩、石灰岩、砂岩、泥质粉砂岩等不同岩性岩石进行大量室内试验,发现节理法向变形与节理法向应力的对数值在整个应力域中并非呈线性关系. N. R. Barton 等^[3]又共同修正了 Goodman 模型,建立了 BB 弹性非线性模型(以下简称 BB 模型).该模型为双曲线型模型,能较好地反映岩石节理变形的非线性特性,且模型曲线简洁直观,模型参数可以通过试验结果计算获得.但是, B. Malama 等^[1]在对岩石进行试验时发现,传统模型的模拟结果与试验结果不太吻合,因而在传统指数模型的基础上提出了统一指数模型.俞绍等^[4]较深入地揭示了该统一指数模型的缺陷,提出了改进的岩石节理弹性非线性法向变形本构关系,并将其推广到循环加卸载条件^[5].此外,基于 Hertzian 接触理论, K. Matsuki 等^[6-7]也各自提出了能够反映岩石节理非线性变形特征的模型.与之前所提到模型不同的是,这些模型利用接触面积增大和接触体数量增加来反映变形的非线性。

本文拟通过数学分析,指出传统的岩石节理法向变形 2 参数指数模型和 BB 模型存在的缺点,并在克服模型缺点的基础上,提出一个新的 3 参数的指数-双曲线组合模型。

1 传统模型的分析

1.1 BB 模型与指数模型

N. R. Barton 等^[3]提出的节理法向变形本构关系 BB 模型为

$$d_n = \sigma_n / [K_{ni} + (\sigma_n / d_{\max})] \quad (1)$$

式中, d_n 为节理法向闭合量, σ_n 为节理法向压应力, K_{ni} 为节理法向初始切线刚度, d_{\max} 为节理法向最大允许闭合量. 这里规定 σ_n, d_n 以压缩为正,下同. 对式①求导可得 BB 模型节理法向切线刚度

$$K_n = K_{ni} / [1 - (d_n / d_{\max})]^2$$

B. Malama 等^[1]采用的指数模型参数与 BB 模型相同,模型方程表达式为

$$d_n = d_{\max} \left[1 - \exp\left(-\frac{\sigma_n}{K_{ni} d_{\max}}\right) \right] \quad (2)$$

对式②求导,可得指数模型节理法向刚度

$$K_n = K_{ni} / [1 - (d_n / d_{\max})]$$

上述 2 种模型虽然具有相同的节理法向初始切线刚度和节理法向最大允许闭合量,但其 $\sigma_n - d_n$ 的发展过程却不尽相同.为进一步比较 2 种模型的数学关系,现定义函数 $h(d_n)$ 为 BB 模型,函数 $g(d_n)$ 为指数模型,函数 $F(d_n)$ 为它们的差值,可得

$$F(d_n) = h(d_n) - g(d_n) = \frac{K_{ni} d_n d_{\max}}{d_{\max} - d_n} - K_{ni} d_{\max} \ln \frac{d_{\max}}{d_{\max} - d_n} \quad (3)$$

对 $\ln[d_{\max} / (d_{\max} - d_n)]$ 进行泰勒级数展开可得

$$\ln \frac{d_{\max}}{d_{\max} - d_n} = \ln \left(1 + \frac{d_n}{d_{\max} - d_n} \right) \geq \frac{d_n}{d_{\max} - d_n} \quad (4)$$

其中, $d_n = 0$ 时等号成立. 把式④代入式③可得

$$F(d_n) \geq 0 \Rightarrow h(d_n) \geq g(d_n) \quad (5)$$

由式⑤可以看出,当 2 种模型的节理法向闭合量、节理法向最大允许闭合量和节理法向初始切线刚度对应相等时, BB 模型的节理法向压应力总是不小于指数模型,即当 2 种模型具有相同的 d_{\max} 和 K_{ni} 值时, BB 模型曲线总是位于指数模型曲线的上方。

1.2 传统模型的数学缺陷分析

上述各模型只是从唯象学理论出发,基于形态相似的角度对节理法向加载试验进行建模,存在一定局限性.笔者通过引入应力因子的概念,对传统模型的误差本质缺陷进行分析.定义应力因子为:节理法向闭合量 d_n 达到节理法向最大允许闭合量 d_{\max} 的 $1/n$ 时对应的节理法向压应力 σ_n , 记作 $\sigma_{1/n}$, 其中 $n > 1$. 应力因子是通过节理法向应力揭示节理法向闭合量的发展速度的.当 n 固定时,应用因子值越小,说明 d_n 的发展速度越快,反之亦然。

若将 K_{ni} 和 d_{\max} 视为模型的 2 个特征量,不妨将 $\sigma_{1/n}$ 看作第 3 个特征量.由定义可知, BB 模型的应力因子 $\sigma_{1/n}^{\text{BB}} = K_{ni} d_{\max} / (n - 1)$; 指数模型的应力因子 $\sigma_{1/n}^{\text{EXP}} = K_{ni} d_{\max} \ln [n / (n - 1)]$. 可以看出,当这 2 种模型的 K_{ni} 和 d_{\max} 确定后, $\sigma_{1/n}$ 不可调, BB 模型与指数模型应力因子对比示意图见图 1. 所以模型中隐含了 d_n 的发展速度完全由 K_{ni} 和 d_{\max} 控制这一规律.然而,即使在 K_{ni} 和 d_{\max} 都确定的情况下,节理法向位移曲线还与岩石的岩性、风化状态、节理面匹配度、节理面粗糙微粒空间和尺度分布状态以

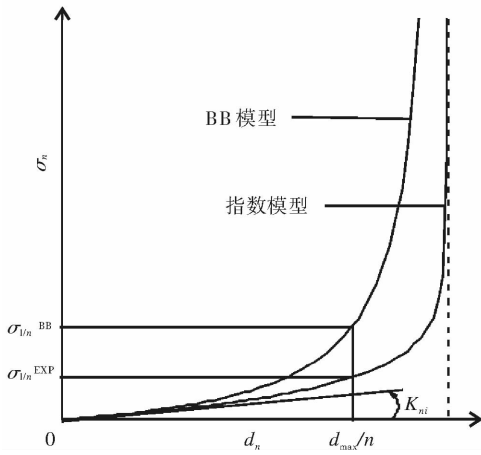


图1 BB模型与指数模型应力因子对比示意图

及接触状态等因素有关^[8],这是上述模型无法模拟的.因此,传统的BB模型和指数模型均在数学上存在一定缺陷.

理想的本构模型应该在 K_{ni} 和 d_{max} 都固定的条件下, $\sigma_{1/n}$ 仍能相对自由地随参数变动,以模拟不同的 $\sigma_n - d_n$ 发展过程.

2 指数-双曲线组合模型研究

2.1 模型的建立

由于BB模型和指数模型均为2参数模型,从数学角度分析,它们不可能具备 K_{ni} , d_{max} 和 $\sigma_{1/n}$ 这3个特征量互相独立的性质.因此,笔者引入第3个参数,提出指数-双曲线组合模型的公式为

$$\sigma_n = f(d_n) = \alpha g(d_n) + (1 - \alpha)h(d_n) = \alpha K_{ni} d_{max} \ln \frac{d_{max}}{d_{max} - d_n} + (1 - \alpha) \frac{K_{ni} d_{max} d_n}{d_{max} - d_n} \quad (6)$$

式中, α 为介于0与1之间的参数,其他符号的意义与之前相同.对式⑥求一阶导数得节理法向切线刚度为

$$\begin{cases} K_n = \frac{\partial f(d_n)}{\partial d_n} = \frac{K_{ni} d_{max} (d_{max} - \alpha d_n)}{(d_{max} - d_n)^2} > 0 \\ K_n(0) = \left. \frac{\partial f(d_n)}{\partial d_n} \right|_{d_n=0} = \alpha K_{ni} + (1 - \alpha) K_{ni} = K_{ni} \\ K_n(d_{max}) = \left. \frac{\partial f(d_n)}{\partial d_n} \right|_{d_n=d_{max}} = \infty \end{cases} \quad (7)$$

对式⑥求初值、极限值及二阶导数可得

$$\begin{cases} \sigma_n(0) = f(0) = 0 \\ \sigma_n(d_{max}) = f(d_{max}) = \infty \\ \frac{\partial^2 f(d_n)}{\partial d_n^2} = K_{ni} d_{max} (d_{max} - d_n) \cdot [2d_{max} - \alpha(d_{max} + d_n)] > 0 \end{cases} \quad (8)$$

由式⑦⑧可以看出,新模型曲线具有的数学性质为:单调递增的凹曲线,有 σ_n 轴方向的渐近线,与图1所示的BB模型曲线与指数模型曲线有相同的数学性质.且由上述分析可以看出,3种模型具有相同的 K_{ni} 和 d_{max} .

2.2 新模型与传统模型的关系

新模型除了有参数 K_{ni} 和 d_{max} 之外,还是参数 α 的函数.令式⑥对参数 α 求导,并结合式⑤可得

$$\frac{\partial f(d_n)}{\partial \alpha} = g(d_n) - h(d_n) \leq 0 \quad (9)$$

显而易见,指数-双曲线组合模型是参数 α 的递减函数.由于 α 是介于0与1之间的数,当 α 取0或1时,可以得到

$$f(d_n) |_{\alpha=0} = h(d_n) \quad f(d_n) |_{\alpha=1} = g(d_n)$$

上式说明,BB模型和指数模型是本文提出的指数-双曲线组合模型的2个特例.

2.3 模型的优势

由于BB模型和指数模型均为节理法向闭合量的单值递增函数,且由式⑨得出指数-双曲线组合模型是参数 α 的递减函数,因此,BB模型、指数模型和新模型对应的应力因子之间的关系为

$$\sigma_{1/n}^{BB} \geq \sigma_{1/n}^{COM} \geq \sigma_{1/n}^{EXP}$$

由于 $\sigma_{1/n}^{COM}$ 中含有除 d_{max} 和 K_{ni} 外的第3个参数 α ,因此, $\sigma_{1/n}^{COM}$ 可以随着参数 α 的取值变化而相对自由地改变,可以取2种传统模型应力因子之间的任意值,以弥补BB模型与指数模型 $\sigma_{1/n}$ 不可调的缺陷.这就意味着,在 K_{ni} 和 d_{max} 相同的情况下,新模型可以通过调整 α 来修正 d_n 的发展速度.

指数-双曲线组合模型的 $\sigma_n - d_n$ 关系曲线见图2,其中 $\alpha_1 < \alpha_2 < \alpha_3$.由图2可知,新模型以BB模型和指数模型为边界,随着 α 值的增大,模型曲线由BB模型逐渐向指数模型靠拢.值得注意的是,改进后的模型同样具备传统模型中 K_{ni} 与 d_{max} 这2个特征量.

2.4 模型参数的求解

对传统模型进行改进后,根据试验数据确定新模型中各参数的值便成了关键问题.

设在曲线 $\sigma_n - d_n$ 上有 k 个观测样本 (d_1, σ_1) , (d_2, σ_2) , \dots , (d_j, σ_j) , \dots , (d_k, σ_k) ,而 K_{ni} 和 d_{max} 可用节理粗糙系数 JRC 、节理壁压缩强度 JCS 和平均节理缝隙宽度 a_j 由经验公式求得^[4].将所得的 K_{ni} 和 d_{max} 值结合式⑥可求得每个观测样本对应的 α

值,最后取均值即为确定的 α 值.

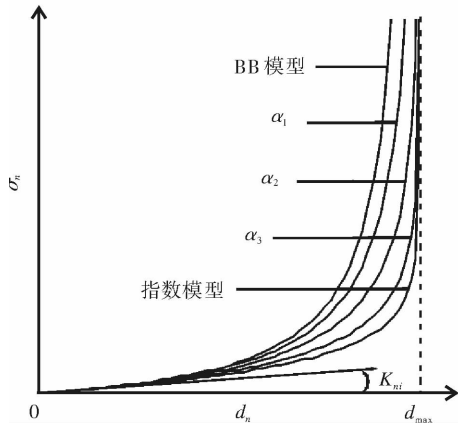


图 2 指数 - 双曲线组合模型的 $\sigma_n - d_n$ 关系曲线

3 试验数据模拟

对文献[1]中的 3 组 Arizona 花岗闪长岩试验

数据进行模拟,其中岩样基本参数见表 1,岩样试验结果和参数计算值见表 2,BB 模型、指数模型和指数 - 双曲线组合模型的模拟结果见图 3. 由图 3 可知,在中应力水平条件下,指数模型模拟 d_n 的发展速度大于试验结果,BB 模型小于试验结果;在其进入高应力水平时,BB 模型模拟 d_n 向 d_{max} 的逼近速度比试验结果慢;本文的新模型预测结果与试验结果吻合良好,能够较好地描述 K_{ni} , d_{max} 以及 d_n 的发展速度. 因此,本文提出的指数 - 双曲线组合模型相比于 BB 模型和指数模型,能更好地模拟岩石节理法向变形.

表 1 岩样基本参数值

岩样	尺寸/mm	d_{max}/mm	$K_{ni}/(MPa \cdot mm^{-1})$
Grd—1	93 × 106 × 93	0.505	4.142
Grd—2	87 × 99 × 95	0.481	4.949
Grd—3	103 × 104 × 89	0.683	3.380

表 2 岩样测试结果及参数 α 计算值

Grd—1				Grd—2				Grd—3			
σ_n/MPa	d_n/mm	α	α 均值	σ_n/MPa	d_n/mm	α	α 均值	σ_n/MPa	d_n/mm	α	α 均值
3.508 0	0.377 4	0.81	0.75	3.521 3	0.344 7	0.83	0.76	3.463 4	0.507 0	0.91	0.89
4.007 2	0.390 1	0.77		3.966 3	0.359 3	0.82		3.841 9	0.520 1	0.87	
4.520 2	0.399 5	0.73		4.855 5	0.376 9	0.76		4.242 6	0.536 9	0.86	
5.088 7	0.413 9	0.75		5.521 9	0.382 8	0.68		4.533 9	0.550 0	0.87	
5.671 1	0.423 9	0.74		6.189 0	0.397 6	0.72		4.777 9	0.561 8	0.88	
6.170 2	0.433 0	0.75		7.078 2	0.409 2	0.72		5.124 3	0.576 8	0.90	
6.891 2	0.433 0	0.67	0.75	7.744 5	0.418 0	0.73	0.76	5.612 3	0.588 3	0.89	0.89
7.542 9	0.444 7	0.72		8.633 7	0.426 8	0.75		6.053 1	0.601 7	0.91	
8.402 6	0.456 0	0.76		9.745 1	0.432 7	0.73		6.690 7	0.610 0	0.89	
9.192 9	0.459 9	0.75		11.078 5	0.444 4	0.78		7.273 2	0.619 9	0.90	
9.844 6	0.464 6	0.76		12.189 8	0.447 4	0.77		7.958 0	0.626 6	0.89	
10.718 0	0.471 5	0.79		13.524 8	0.453 2	0.79		8.446 0	0.638 3	0.92	

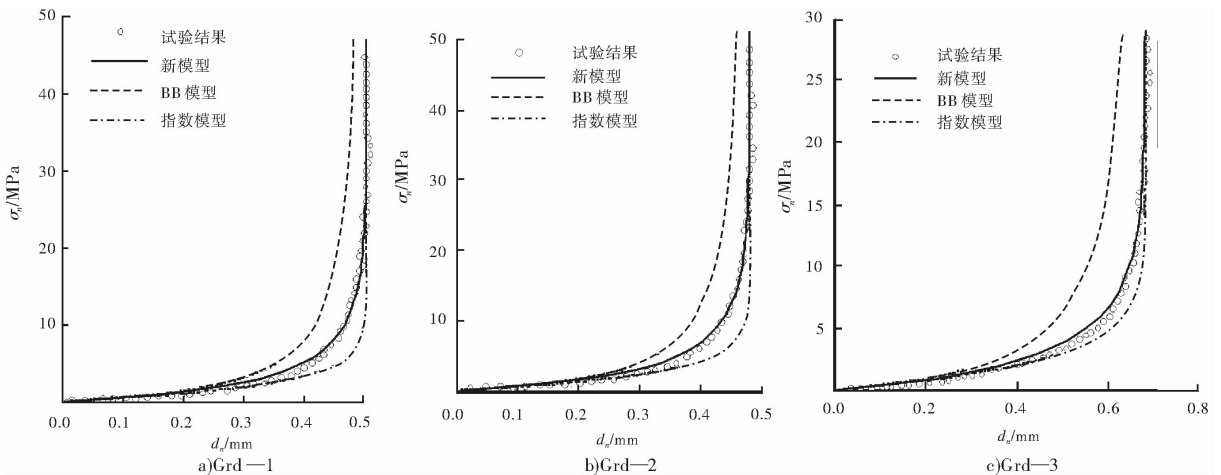


图 3 Arizona 花岗闪长岩节理法向加载试验及模型预测

4 结语

本文引入应力因子 $\sigma_{1/n}$ 的概念,探讨了 BB 模型和指数模型的数学缺陷.在此基础上,通过引入新参数 α ,提出了一种 3 参数新模型,即指数-双曲线组合模型,并建议通过试验结果求取新参数 α 的计算方法.

新模型克服了经典的 BB 模型与指数模型的数学缺陷,弥补了指数模型在中应力水平条件下夸大 d_n ,BB 模型在中应力水平条件下 d_n 偏小且向 d_{\max} 逼近速度过慢的不足.此外,通过从数学上严格证明了两者是新模型的 2 个特例,表明了新模型对 BB 模型与指数模型具有一般性.

利用文献[1]对花岗闪长岩的试验结果对新模型进行验证,结果表明新模型模拟效果优于 BB 模型与指数模型,验证了新模型的科学性和可行性.

参考文献:

- [1] Malama B, Kulatilake P H S W. Models for normal fracture deformation under compressive loading[J]. Int J of Rock Mechanics and Mining Sci, 2003, 40(6): 893.
- [2] Bandis S C, Lumsden A C, Barton N R. Fundamentals of

rock fracture deformation[J]. Int J of Rock Mechanics and Mining Sci and Geomechanics Abstracts, 1983, 20(6): 249.

- [3] Barton N R, Bandis S C, Bakhtar K. Strength deformation and conductivity coupling of rock joints[J]. Int J of Rock Mechanics and Mining Sci and Geomechanics Abstracts, 1985, 22(3): 121.
- [4] 俞缙,赵晓豹,赵维炳,等.改进的岩石节理弹性非线性法向变形本构模型研究[J].岩土工程学报,2008, 30(9): 1316.
- [5] 俞缙,林从谋,赵晓豹,等.岩体节理非线性法向循环加载本构模型的改进[J].华侨大学学报:自然科学版,2009,30(6): 694.
- [6] Matsuki K, Wang E Q, Sakaguchi K, et al. Time-dependent closure of a fracture with rough surfaces under constant normal stress[J]. Int J of Rock Mechanics and Mining Sci, 2001, 38(5): 607.
- [7] Xia C C, Yue Z Q, Tham L G, et al. Quantifying topography and closure deformation of rock joints[J]. Int J of Rock Mechanics and Mining Sci, 2003, 40: 197.
- [8] Lanaro F. A random field model for surface roughness and aperture of rock fractures[J]. Int J of Rock Mechanics and Mining Sci, 2000, 37: 1195.

(上接第 67 页)

向长波方向移动.尾焰自身积分辐射强度的比值随着海拔高度的升高而增大,探测积分辐射强度的比值也随海拔高度的升高而增大.

3 结论

本文采用工程算法求解火箭发动机尾喷焰的流场,利用宽带 k 分布模型对不同飞行状态下液体和固体火箭尾喷焰 8.0 ~ 11.5 μm 和 10.0 ~ 13.4 μm 谱段远程探测信号的变化情况进行了考察,并对液体火箭发动机尾喷焰 8.0 ~ 11.5 μm 和 10.0 ~ 13.4 μm 辐射信号的相对数值进行了分析比较.计算结果表明:

1)液体和固体火箭发动机尾喷焰的远程探测积分辐射强度都随喷口燃气温度的升高而增大,液体火箭发动机尾喷焰自身积分辐射强度的比值和探测积分辐射强度的比值随喷口燃气温度的升高而增大.

2)液体和固体火箭发动机尾喷焰的远程探测积分辐射强度都随燃气马赫数的增大而增大,液体火箭发动机尾喷焰自身积分辐射强度的比值和探测积分辐射强度的比值随燃气马赫数的增大而增大.

3)液体和固体火箭发动机尾喷焰的远程探测积分辐射强度都随非计算度的增大而增大,液体火箭发动机尾喷焰自身积分辐射强度的比值和探测积分辐射强度的比值随非计算度的增大而减小.

4)液体和固体火箭发动机尾喷焰的远程探测积分辐射强度都随海拔高度的上升而减小,液体火箭发动机尾喷焰自身积分辐射强度的比值和探测积分辐射强度的比值随海拔高度的上升而增大.

参考文献:

- [1] Schenker N G, Keller B. Line-by-line calculations of the absorption of infrared radiation by water vapor in a box-shaped enclosure filled with humid air[J]. Int J of Heat and Mass Transfer, 1995, 38(17): 3127.
- [2] Liou K N. An Introduction to Atmospheric Radiation[M]. 2nd Ed. Los Angeles: Elsevier Science, 2002.
- [3] 石广玉.大气辐射学[M].北京:科学出版社,2007.
- [4] Modest M F. Radiative Heat Transfer[M]. New York: McGraw-Hill Press, 2002.
- [5] 周建波,魏合理,陈秀红,等.相关 k 分布法在水汽强吸收带计算中的应用[J].激光技术,2009,33(2): 176.
- [6] 尹雪梅,刘林华.气体宽带 k 分布模型及其在远程探测中的应用[J].红外与激光工程,2008,37(3): 420.

不同温度下层合板胶接头力学性能的试验研究

王毅^{1,2}, 蒋志强², 王佩艳¹

(1. 西北工业大学 力学与土木建筑学院, 陕西 西安 710072;
2. 郑州航空工业管理学院 机电工程学院, 河南 郑州 450015)

摘要:采用试验方法对3组不同温度下层合板胶接头(T100/T500)的拉伸破坏力学性能进行了研究. 试验结果表明,高温试样初始破坏载荷约为室温试样的1/2,但最终破坏载荷均值为室温试样的1.79倍,而低温试样的最终破坏载荷的均值为室温试样的72.64%. 因此,胶接头(T100/T500)在高温条件下的力学性能要优于常温和低温条件下的力学性能.

关键词:层合板胶接头;力学性能;拉伸强度;初始破坏载荷;最终破坏载荷

中图分类号:TB332 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2012.05.018

Experimental study on mechanical property of composite laminate cementing under different temperature

WANG Yi^{1,2}, JIANG Zhi-qiang², WANG Pei-yan¹

(1. School of Mech. and Civil. & Architecture, Northwestern Polytech. Univ., Xian 710072, China;
2. College of Mech-Electr Eng., Zhengzhou Inst. of Aeronautical Ind. Manage., Zhengzhou 450015, China)

Abstract: The tensile crippling mechanical property of composite laminate cementing (T100/T500) under three different temperatures were studied by experiment. The results of the experiment proved that the first crippling load of the high temperatures was only half of the room temperature specimens, the ultimate failure load reached 1.79 fold of the room temperature specimens, and the average maximum load of the low temperatures specimens was 72.64% of the room temperature specimens. The mechanical property of the cementing (T100/T500) under the high temperature was superior to the others.

Key words: composite laminate cementing; mechanical property; tensile strength; first crippling load; ultimate failure load

0 引言

树脂基层合板由于具有比强度高、比模量大、可设计性强等优点,在航空、航天、汽车、运动器械

等领域应用广泛^[1-2]. 层合板的主要连接方式有胶接和机械连接2种:机械连接需要在层合板上开孔,这会导致孔周围的应力集中以及层合板纤维断裂引起的内部损伤,这些缺点导致了机械连接应用的

收稿日期:2012-02-25

基金项目:航空科学基金项目(2010ZF56016);河南省基础与前沿技术研究计划项目(072300440080,11230041003);河南省重点科技攻关项目(072102190013,082102210016)

作者简介:王毅(1975—),男,河南省南阳市人,郑州航空工业管理学院副教授,西北工业大学博士研究生,主要研究方向为复合材料层合板的力学性能.

局限性^[3-4];胶接的优势在于其不损伤连接的层合板,不占用额外空间,因此其在层合结构的连接中有着广泛的应用^[5],但其局限性在于连接性能受胶层性能影响较大.胶层性能易受温度的影响,这种影响主要体现在低温条件下胶层的冷脆性和高温条件下胶层的热熔性,国内外已经对此开展研究并取得了一些成果^[5-6].本文拟对 T100/T500 搭接胶接头在不同温度环境下的拉伸力学性能进行实验研究,通过对比胶接头在不同温度下所能承担载荷的实验结果,为层合板胶接性能的研究提供参考.

1 T100/T500 拉伸试验

1.1 试验材料与设备

缝纫层合板 T100 与 T500 通过胶层搭接,试样尺寸如图 1 所示.2 个缝纫层合板尺寸均为 $48\text{ mm} \times 35\text{ mm} \times 5.5\text{ mm}$,搭接面积为 $15\text{ mm} \times 35\text{ mm}$.试验标准参照 HB 7071—94^[7]:碳纤维复合材料层合板边缘分层拉伸试验方法.室温试验在 CSS88100 电子万能试验机上完成,试验环境为 $20 \sim 21\text{ }^{\circ}\text{C}$,相对湿度为 $28\% \sim 32\%$.高温测试环境为 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$,低温测

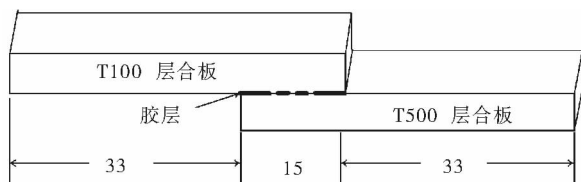


图 1 试样尺寸/mm

试环境为 $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$. 高低温试验均在英国 Instron 公司的 2382 型电子万能试验机上完成,试验采用重庆五环试验仪器有限公司 MT7006L 型环境箱,该环境箱适用温度范围为 $-70 \sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

1.2 试验方法

在试验开始前,先对试件进行编号,并用测量精度为 0.01 g 的电子天平对试件进行称量,然后利用精度为 0.02 mm 的游标卡尺测量试件任意 3 处的宽度和长度,取平均值进行计算.加装时,在试件两侧粘贴不同厚度的垫块,使试件在装夹过程中保证其对中性.调整试验机的相对位置,安装试件.3 种温度下的加装图如图 2 所示.对于低、高温环境试验,需要设定环境箱的温度,当达到需要温度后,保温 $10 \sim 15\text{ min}$.所有工作完成后,对试验机进行清零调整,然后以 1 mm/min 的速度开始试验,直至试件破坏.

2 试验结果与分析

2.1 破坏载荷

由于低温试验中环境箱的密封程度很高,所以在试验过程中没有监听到试样的初始破坏响声,室温与高温初始破坏载荷见图 3.从图 3 可以看出,室温条件下试样的初始破坏载荷数值约为高温环境下的 2 倍左右,这是由高温条件下连接胶层呈现一定的热熔性造成的.3 组试验的最终破坏载荷见图 4.

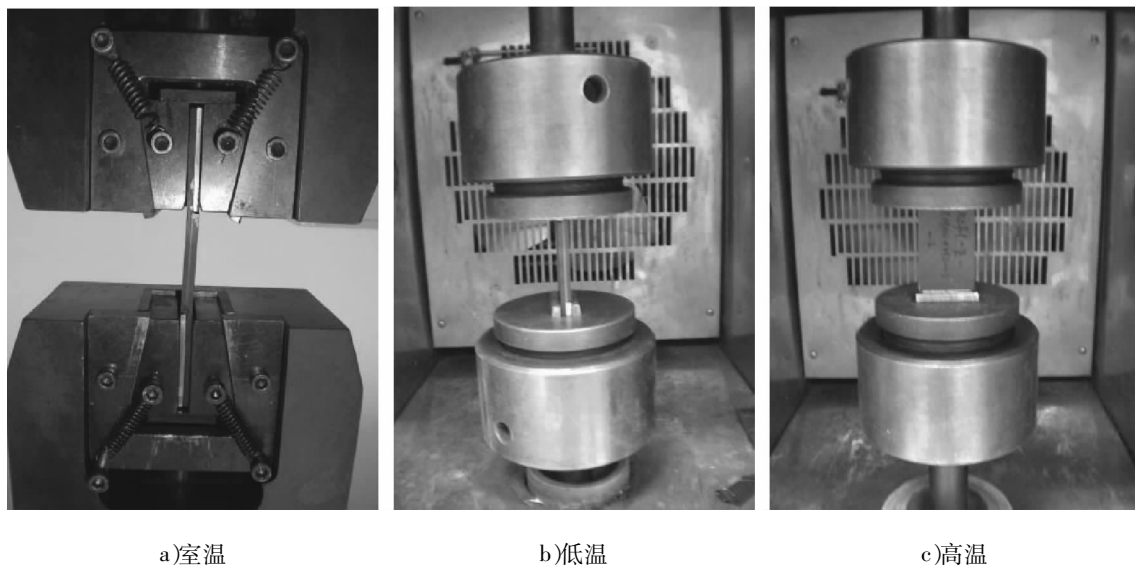


图 2 试样加装图

从图 4 可以看出,高温环境下,最终破坏载荷数据要远大于室温和低温环境,而低温环境试验数据略小于室温环境.这说明尽管在高温试验初期热熔性导致了初始破坏载荷降低,但在 70 °C 条件下,胶层仍能保持较好的粘结性能,使得胶接头的最终力学性能要优于常温环境.从 3 组试验最终破坏载荷的均值可以看出,高温环境试样最终破坏载荷均值约为室温环境试样的 1.79 倍,而低温环境试样的最终破坏载荷均值仅为室温环境试样的 72.64%.这说明在低温试验中,胶层材料冷脆性造成胶接头性能下降十分明显.

2.2 载荷 - 位移曲线

图 5 给出了 3 种不同温度条件下试样的载荷 - 位移曲线.在初始加载阶段,图 5a) 给出的常温试验名义弹性模量的数值要明显高于另外 2 种试验条件,这是由于在加载初期胶层性能受温度条件影响较大,而随着载荷增加,胶层的性能趋于稳定.而低温条件下的载荷 - 位移曲线在破坏前体现出了明显的非线性特征,这说明低温环境下,胶层的力学

性能发生了重大改变,已经偏离了原有本构.

2.3 破坏试样

3 种温度下的最终破坏试样如图 6 所示.与室温及低温 2 种条件下的接头破坏断口相比,高温条件下的断口出现了明显的针状毛刺,这说明在 70 °C 环境条件下,胶接层出现了明显的热熔.

3 结论

通过对比缝纫层合板 T100/T500 胶接头在 3 种不同温度条件下拉伸力学性能的试验结果,得出如下结论:

- 1) 高温条件下的初始破坏载荷相对于室温环境有所降低,约为室温条件下的 1/2.
- 2) 高温条件下的接头最终破坏载荷为室温条件下的 1.79 倍左右,而低温条件下的接头最终破坏载荷仅为室温条件下的 72.64%.
- 3) 胶接头 (T100/T500) 在高温条件下的力学性能要优于常温和低温条件下的力学性能.

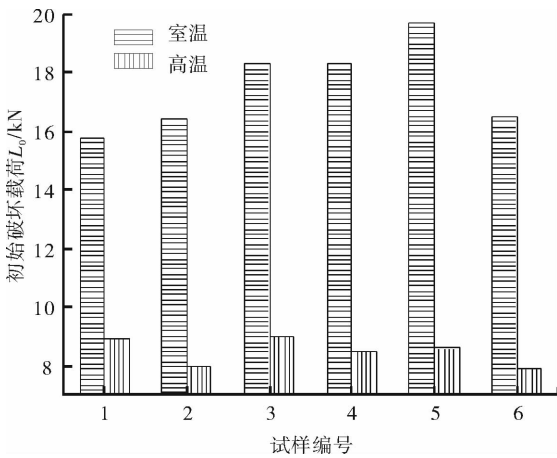


图 3 初始破坏载荷

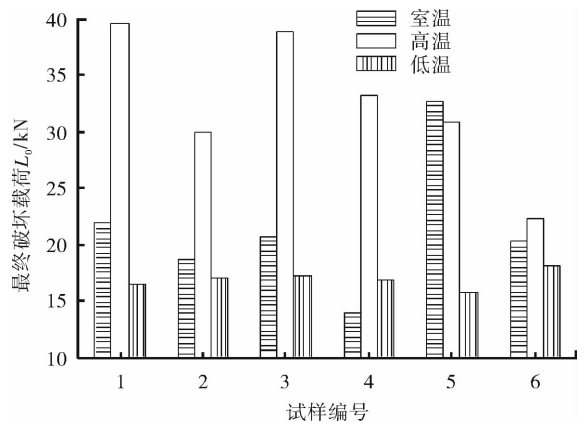


图 4 最终破坏载荷

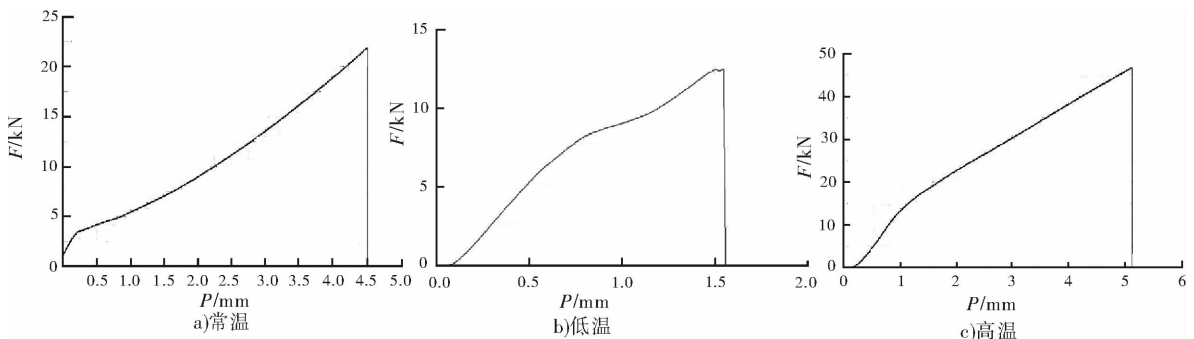


图 5 3 种温度条件下试样的载荷 - 位移曲线

基于 Duffing 振子的微弱信号检测

孙玉胜, 詹小霞, 石军, 胡智宏

(郑州轻工业学院 电气信息工程学院, 河南 郑州 450002)

摘要:针对相轨迹图是一种无明显规律的阵发混沌现象,仅从相轨迹图很难进行目测识别,因而无法直接用于工程实践的问题,在基于 Duffing 振子的微弱信号检测中,以 Hu 式不变矩作为定量指标对相轨迹图进行识别,从而快速得出一个准确的量化测度.该方法便于计算机自动识别,具有工程实践应用价值.

关键词:Duffing 振子;微弱信号检测;Hu 式不变矩;相轨迹图

中图分类号:TM93 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2012.05.019

Weak signal detection based on Duffing oscillator

SUN Yu-sheng, ZHAN Xiao-xia, SHI Jun, HU Zhi-hong

(College of Electr. and Infor. Eng., Zhengzhou Univ. of Light Ind., Zhengzhou 450002, China)

Abstract: Aiming at the problem that it was difficult to visual test phase trajectories form as a law intermittency phenomenon, and which could not be used in engineering practice directly. The phase trajectories was identified through Hu type invariant moment as quantitative indicator in the detection of weak signal characteristics based on the Duffing oscillator. A rapid and accurate quantitative measure was obtained to facilitate the automatical recognition of computer which could be applied to engineering practice.

Key words: Duffing oscillator; weak signal detection; Hu type invariant moment; phase trajectories

0 引言

微弱信号检测是近代信息理论的一个重要内容,自 1940 年代提出以来,经过几十年的发展已经日臻成熟.传统的检测方法主要是抑制噪声和放大被测信号,如累积、取样积分、相关检测、谱分析都是基于抑制噪声的方法,在抑制噪声的时候会不可避免地对被测微弱信号造成一定的影响.基于混沌振子相轨迹变化对微弱信号进行检测是一种信号提取技术,混沌系统具有较高的测量灵敏度,对任何零均值噪声均具有很强的免疫力,这一特点决定

了混沌测量方法特别适合复杂混合噪声背景下和低信噪比条件下微弱信号的测量,而这正是常规信号测量方法中一直未能得到很好解决的尖端问题和信号处理领域中研究的焦点问题^[1].

基于 Duffing 振子相轨迹变化实现对强噪声背景下微弱信号进行检测的方法是一种基于非线性系统的信号检测技术.混沌系统对特定频率的微弱周期信号的灵敏度极高,但是对噪声却不敏感,任何零均值噪声都不会对系统状态产生影响.所以, Duffing 混沌系统很适合用来测量强噪声背景、低信噪比条件下的微弱信号.在基于混沌系统的微弱信

收稿日期:2012-03-08

基金项目:河南省科技攻关项目(0623031800)

作者简介:孙玉胜(1964—),男,河南省郑州市人,郑州轻工业学院教授,主要研究方向为测试计量及仪器、微控制研究及应用、电机电器及其控制.

号检测中,系统输出是否由混沌临界状态转变到稳定周期状态是判定系统输入的待测信号中是否含有已知周期信号的关键依据. 所以,系统从混沌临界状态跃迁到稳定周期状态的阈值的确定是该检测方法的关键环节. 目前,确定混沌系统状态转变的方法主要有李亚普诺夫指数法、Poincare 截面法、相轨迹直接观察法、分维数法、Kolmogorov 熵、分形理论分析法以及梅尔尼科夫方法等. 其中相轨迹直接观察法较为常用,但是相轨迹图是一种无明显规律的阵发混沌现象,无法直接运用到工程领域. 因此,在利用 Duffing 振子进行微弱信号检测时,相变的判断需要可靠的量化测度. 本文拟以不变矩作为定量指标,对相轨迹图进行定量识别.

1 Duffing 振子检测微弱信号的原理和仿真

1.1 Duffing 振子检测的基本原理

在非线性动力学系统中,Duffing 方程是研究比较充分的混沌模型系统之一. Duffing 振子既具有幅值的敏感性,也具有好的频率敏感性,利用这 2 个特性可调节驱动力,实现对强噪声背景下微弱信号的柔性检测.

1.2 Duffing 振子检测仿真实验

本文采用 Homles 型的 Duffing 方程作为检测系统^[2-4],Duffing 方程的特点之一就是方程等号右边加一周期的驱动力,形成自制方程. 它是由 1 个二阶微分方程描述的,具体形式为

$$x''(t) + kx'(t) - x(t) + x^3(t) = \gamma\cos(\omega t) \quad (1)$$

其中, ω 为角频率. 为了可以检测任意频率的周期信号,令 $t = \omega\tau$,将其变形如下状态方程:

$$\begin{cases} x' = \omega y \\ y' = \omega[-ky + x - x^3 + \gamma\cos(\omega\tau)] \end{cases} \quad (2)$$

当加入被测微弱周期信号和外部噪声后,式 (2) 变为

$$\begin{cases} x' = \omega y \\ y' = \omega[-ky + x - x^3 + \gamma\cos(\omega t) + \gamma_1\cos(\omega\tau) + bN(t)] \end{cases}$$

ω 为内部周期驱动力的角频率, θ 为被测微弱周期信号的相位, $N(t)$ 为服从正态分布的随机噪声.

由于系统状态随 γ 变化而规律地变化,当 $\gamma = 0$ 时,相轨迹将最终停在相平面的两焦点之一. $\gamma \neq 0$ 时,非自治系统表现出复杂的动力学形态(同宿轨

道、异宿轨道状态,倍周期分叉状态、混沌状态、大尺度周期运动状态). 当待测信号与驱动力信号一致时,相轨迹图由混沌临界状态进入大周期状态.

仿真模型如图 1 所示,该实验使用 Matlab 中的 Smlink 进行仿真,将待测信号作为周期驱动力并入系统,即系统的总驱动由预置驱动力和被测驱信号组成. γ 从 0 逐渐增加至超过某一阈值再增加至超过另一个阈值的过程中,振子的时间历程图及相位图将出现变化(见图 2,图中 x, y 为输入信号在系统中的变化轨迹,无量纲),变化规律在相空间上显示为倍周期分叉状态 \rightarrow 混沌状态 \rightarrow 大周期状态^[5].

利用 Duffing 方程的相位图随 γ 变化特性,结合式 (3),在已知被测微弱周期信号频率的前提下,将

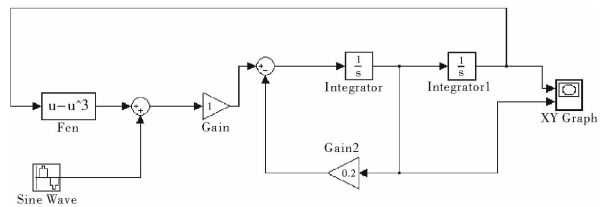
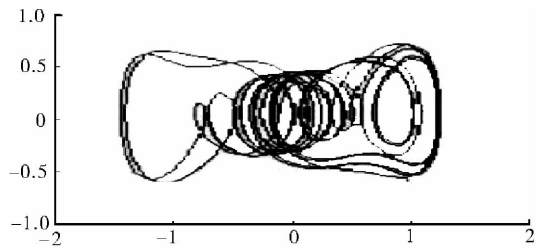
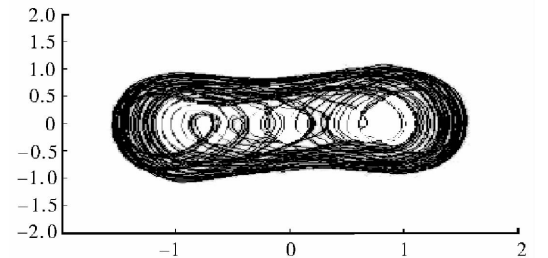


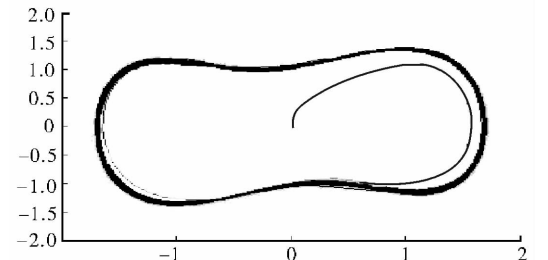
图 1 仿真模型图



a)倍周期分叉状态相轨迹图



b)混沌状态时间相轨迹图



c)大周期状态时间相轨迹图

图 2 相位图的变化趋势

内部驱动力的频率设为被测信号的频率. 设 γ 略小于阈值, 振子处于混沌状态, 当把同频率同振幅的周期信号加入振子时, 振子就会发生从混沌状态到大周期状态的变化. 辨识振子状态的变化就可以判断被测信号中是否存在频率等于 ω 的周期与驱动力相同的待测信号^[6].

2 Duffing 振子相轨迹图的自动识别

在工程实践中, 微弱信号淹没在强背景噪声中时, 系统的相变演化是渐进的, 经过一个由混沌到阵发混沌再到大尺度周期的运动过程, 仅对相轨迹图或时域波形进行目测很难识别. 当相轨迹图是一种无明显规律的阵发混沌现象时, 振子并未发生相变, 如果按理想情况分析就会得出输入信号中不存在上述频率微弱周期信号的错误结论. 因此, 基于 Duffing 振子的微弱信号检测中, 相变的判断需要可靠而快速的量化测度.

不变矩是一种提取灰度图像特征的方法, 由 Ming-Kuei Hu 于 1962 年首先提出, 并给出了连续函数矩的定义和关于矩的基本性质, 随后 R. Y. Wong 进一步给出了离散情况下的各阶矩的计算方法.^[7] 不变矩算法是一种通过提取具有平移、旋转和比例因子不变性的数学特征来解决集合失真问题的方法^[8]. 因此, 根据 Hu 氏不变矩的特性, 结合 Duffing 振子相轨迹图的特征, 根据不同条件下状态发生明显变化对相轨迹图进行定量识别^[9-11].

2.1 Hu 式不变矩的平移、伸缩、旋转不变性

设一个二维模式 $f(x, y)$, 对于任意整数 p, q , 则 $f(x, y)$ 在 R^2 平面上的 $p + q$ 阶矩为

$$m_{pq} = \iint_{\gamma} x^p y^q f(x, y) dx dy$$

式中, $f(x, y)$ 为图形在坐标点 (x, y) 上的灰度.

对于二值图像, 在 R^2 平面上的 $p + q$ 阶矩为

$$m_{pq} = \sum_y \sum_x x^p y^q f(x, y) \quad (3)$$

m_{pq} 依赖图像在坐标中的位置, 不具备平移不变性, $p + q$ 阶中心矩 μ_{pq} 满足平移不变性, 其定义为

$$\mu_{pq} = \sum_y \sum_x (x - \bar{x})^p (y - \bar{y})^q f(x, y) \quad (4)$$

式中, (\bar{x}, \bar{y}) 代表图像的质心.

对 μ_{pq} 进行正规化处理得

$$\eta_{pq} = \frac{\mu_{pq}}{\mu_{00}^{1+\frac{p+q}{2}}} \quad p + q \geq 2 \quad (5)$$

η_{pq} 满足了平移不变性和伸缩不变性, 但不满足旋转不变性, Hu 通过研究分析得到了 7 个完备的 2

阶和 3 阶不变矩:

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= \eta_{20} + \eta_{02} \\ \varphi_2 &= (\eta_{20} - \eta_{02})^2 + 4\eta_{11}^2 \\ \varphi_3 &= (\eta_{30} - 3\eta_{12})^2 + (3\eta_{21} - \eta_{03})^2 \\ \varphi_4 &= (\eta_{30} + \eta_{12})^2 + (\eta_{21} + \eta_{03})^2 \\ \varphi_5 &= (\eta_{30} - 3\eta_{12})(\eta_{30} + \eta_{12}) \cdot \\ & \quad [(\eta_{30} + \eta_{12})^2 - 3(\eta_{21} + \eta_{03})^2] + \\ & \quad (3\eta_{21} - \eta_{03})(\eta_{21} + \eta_{03}) \cdot \\ & \quad [3(\eta_{30} + \eta_{12})^2 - (\eta_{21} + \eta_{03})^2] \\ \varphi_6 &= (\eta_{20} - \eta_{02})[(\eta_{30} + \eta_{12})^2 - (\eta_{21} + \eta_{03})^2] + \\ & \quad 4\eta_{11}(\eta_{30} + \eta_{12}) \\ \varphi_7 &= (3\eta_{21} - \eta_{03})(\eta_{30} + \eta_{12}) \cdot \\ & \quad [(\eta_{30} + \eta_{12})^2 - 3(\eta_{21} + \eta_{03})^2] + \\ & \quad (3\eta_{21} - \eta_{03})(\eta_{21} + \eta_{03}) \cdot \\ & \quad [3(\eta_{30} + \eta_{12})^2 - (\eta_{21} + \eta_{03})^2] \end{aligned}$$

φ_1 是表示图像发散程度的度量指标, 图像的发散程度越大, φ_1 越大; φ_2 是表示图像对称性的度量指标, 图像对称性越好, φ_2 越小.

2.2 仿真数据分析

根据矩的平移、伸缩、旋转不变性, 选用 φ_1 不变矩作为自动识别相位图的量化指标. 对于混沌相位图这样的二维图像, 在计算不变矩时, 可以认为 R^2 平面上相位图经过的各坐标点的灰度都相同 ($f(x, y) = 1$), 相位图没有经过的坐标点的灰度为 0 (即 $f(x, y) = 0$), 然后代入式 (3)(4)(5) 中, 计算混沌相位图的不变矩 φ_1 .

首先让 Duffing 振子系统中只有参考信号, 设置不同大小的幅值, 与图 2 中的仿真条件相同, 得到 Duffing 振子在不同状态时 Hu 式不变矩的数值: 当 $\gamma = 0.25$ 时, 系统处于倍周期分叉状态, $\varphi_1 = 0.067$; $\gamma = 0.64$, 系统处于混沌状态, $\varphi_1 = 1.2949$; $\gamma = 0.68$, 系统处于大周期状态, $\varphi_1 = 2.4720$. 特别是当 γ 从 0.64 增大到 0.68 时, 不变矩值的变化量是 1.1771, 远远大于 γ 的变化量 0.04.

噪声的强度是否会影响不变矩的大小, 笔者通过仿真进行分析比较. 对于式 (2), 采用 4 阶 Runge-Kutta 法进行求解, 初始值 $x(0) = 0, y(0) = 0, c = 0.5$, 仿真得到的不变矩 φ_1 趋势图见图 3.

从图 3 可以看出, 在 $\gamma < 0.65$, 不变矩 $\varphi_1 < 2.4$ 时, φ_1 变化很快; 而当 $\gamma > 0.65$, 不变矩值 $\varphi_1 < 2.4$ 时, 变化就很缓慢了, 这个阶段也正是相位图处于大尺度周期状态. 所以, 能确定该混沌振子系统 φ_1 的阈

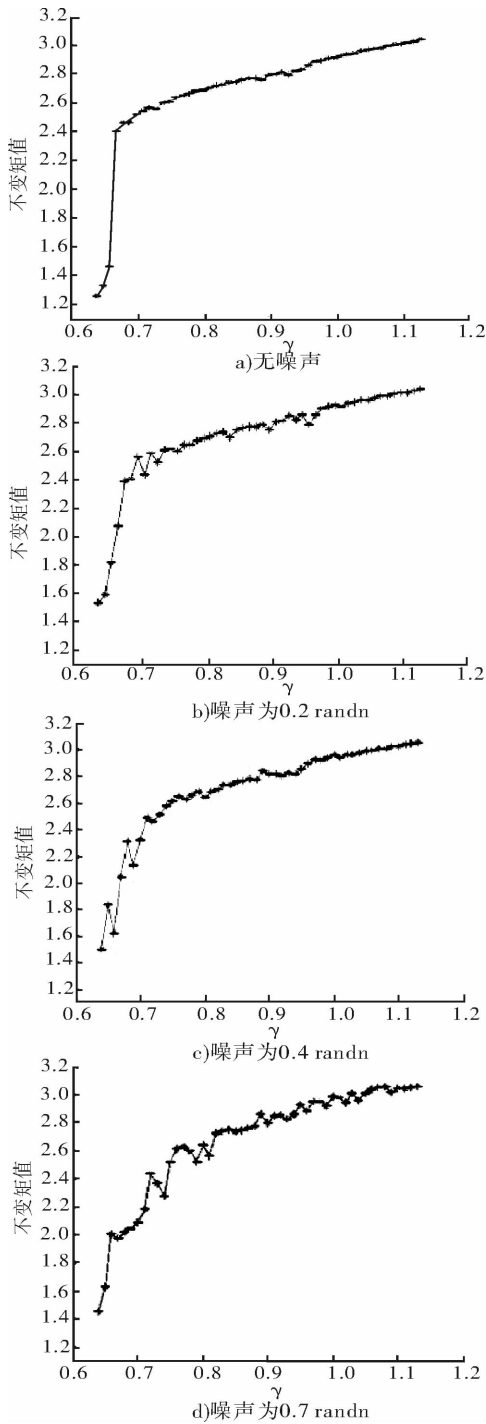


图3 不同强度噪声下的不变矩值趋势图

值为 2.4, 只要 $\varphi_1 > 2.4$, 则可认为系统处于大尺度周期状态. 同时, 可以发现, 当噪声强度(实验加入的为高斯白噪声, 单位为 randn) 较大时, 不变矩值趋势图出现明显的波动(见图 3d), 此时利用不变矩值来定量检测可能会产生一定的误差. 通过大量仿真发现, 相位图在不同的状态具有不同的 φ_1 , 并且

其变化具有一定的规律性, 在混沌状态下和大尺度周期下的 φ_1 区别很明显, 从而可以定量识别相位图的状态, 达到自动识别的目的.

3 结论

本文提出一种利用混沌振子的相轨迹法进行微弱信号检测的方法, 以 Hu 式不变矩作为识别混沌振子系统相轨迹变化的一个量化指标, 通过分析 Hu 式不变矩数值随着参考信号的幅值而变化的趋势图发现, 相轨迹图从混沌状态变化至大尺度周期状态时, Hu 式不变矩数值会有一个明显的跃迁, 并且信号在一定的信噪比范围内的变化趋势比较稳定, 这个特征便于计算机自动识别. 该方法的提出对于混沌振子微弱信号检测的进一步推广和应用有积极的意义.

参考文献:

- [1] 张健, 王竹萍, 吕宁, 等. 基于混沌理论的检测进展[J]. 电子器件, 2005, 28(2): 307.
- [2] 李月, 杨宝俊. 混沌振子检测引论[M]. 北京: 电子工业出版社, 2004.
- [3] 张琪昌, 王洪礼, 竺致文, 等. 分岔与混沌理论及应用[M]. 天津: 天津大学出版社, 2005.
- [4] Misra S, Chopra S. Phase stability via nonlinear optimization: A case Study [J]. The Leading Edge, 2010, 29(11): 1338.
- [5] 徐艳春. 基于混沌振子的微弱光电信号检测技术研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010.
- [6] Liu X C, Liu X L. Weak signal detection research based on Duffing oscillator used for downhole communication[J]. J of Comp, 2011, 6(2): 359.
- [7] 何金群. 基于 Duffing 振子的低速重载设备故障诊断方法及应用[D]. 北京: 北京工业大学, 2009.
- [8] 丁明跃, 常金玲, 彭嘉雄. 不变矩算法研究[J]. 数据采集与处理, 1992, 7(1): 1.
- [9] 万书亭, 彭学志. 发电机转子轴心轨迹形状自动识别方法的研究[J]. 华北电力大学学报, 2004, 31(5): 26.
- [10] 万书亭, 李永刚, 李和明. 基于不变矩特征和新型关联度的轴心轨迹自动识别[J]. 热能动力工程, 2005, 20(3): 239.
- [11] 李亚峻, 李月, 卢金, 等. 微弱信号混沌检测系统混沌阈值的确定[J]. 吉林大学学报: 信息科学版, 2004, 22(2): 106.

软件无线电系统建模与仿真分析

田永毅

(陕西工业职业技术学院 电气工程学院, 陕西 咸阳 712000)

摘要:针对传统软件无线电系统无法兼顾系统性能与设计复杂度的问题,采用级联滤波的方法建立了一种新的系统模型,并以该模型为平台,在 Matlab 环境下仿真分析系统传输的有效性和可靠性. 仿真结果表明,该模型在保证系统性能的前提下能有效降低计算的复杂度.

关键词:软件无线电系统;数字下变频;积分梳状滤波器;半带滤波器;级联滤波

中图分类号:TN924 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2012.05.020

Modeling and simulating analysis for software radio system

TIAN Yong-yi

(College of Electr. Eng., Shaanxi Polytechnic Inst., Xianyang 712000, China)

Abstract: Aiming at the problem between system performance and design complexity in the traditional software radio system, a new model was made by cascade filtering method. Based on this model, the validity of transmission and system reliability were analysed by computer simulation on Matlab. The simulation results showed that the model could reduce design complexity on the premise of specified performance.

Key words: software radio system; digital down-conversion; cascaded integrator-comb filter; half-band filter; cascade filtering

0 引言

目前,由于各种无线通信系统的工作频段、调制方式、波形结构、通信协议等在原理或结构上普遍存在差异,极大地限制了不同系统间的互通,这种不兼容性给硬件为主的无线通信带来了不便.而软件无线电的出现为这些问题的解决提供了可能.文献[1-2]提出了几种软件无线电系统模型,虽然都实现了系统性能的提高,但存在计算复杂度较高的缺点,很难满足实际要求.鉴于此,本文拟建立一种软件无线电系统模型,以期在保证系统性能的前提下有效降低计算复杂度.

1 系统描述

软件无线电的中心思想是^[3-4]:构造一个具有开放性、标准性的模块化通用硬件平台,将各种功

能(如工作频段、调制解调类型、数据格式、加密模式、通信协议等)用软件来实现,并使宽带 D/A 和 A/D 转换器尽可能靠近天线,即由基带移到中频甚至射频,以研制出具有高度灵活性和开放性的新一代无线通信系统.

软件无线电系统由软件无线电发射机和接收机组成,其基本结构如图 1 所示.

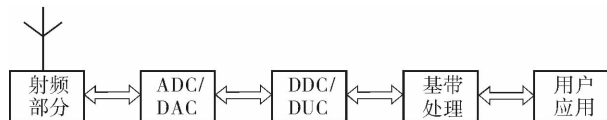


图 1 软件无线电系统结构

软件无线电发射机的主要功能是把需发射或传输的用户信息(语音、数据或图像)经基带处理(完成诸如 FM, AM, FSK, PSK, MSK, QAM 等调制)后上变频和 D/A,再调制到规定的载频(中心频率)

上,通过功率放大后送至天线,把电信号转换为电磁波.

软件无线电接收机的主要功能是:接收天线将电磁波信号转换为电信号,再通过射频前端模块完成信号滤波和放大,然后通过 A/D 进行数字化处理(A/D 和 D/A 尽可能靠近天线是为了减少模拟环节,尽可能使所有的信号处理都在数字域内完成),数字化后输出的高速数字中频信号再经数字下变频器、抽取和低通滤波处理之后变为低速的基带信号,最后对基带信号进行解调、解码、抗干扰、抗衰落、自适应均衡等基带处理.

2 软件无线电系统数学模型

2.1 软件无线电发射机数学模型

任何一个无线电信号均可表示为

$$S(t) = a(t) \cos[2\pi f_0 t + \varphi(t)] \quad (1)$$

式中, $a(t)$, $\varphi(t)$ 分别表示该信号的幅度调制信息和相位调制信息; f_0 为信号载波频率.

对式 (1) 进行数字化,可得

$$S(nT_s) = a(nT_s) \cos[2\pi f_0 nT_s + \varphi(nT_s)] \quad (2)$$

式中,采样间隔 $T_s = 1/f_s$, 式 (2) 可简写为

$$S(n) = a(n) \cos[\omega_0 n + \varphi(n)] \quad (3)$$

式中,数字角频率 $\omega_0 = 2\pi f_0 T_s$. 为了便于信息调制,通常将式 (3) 进行如下正交分解:

$$S(n) = I(n) \cos(\omega_0 n) + Q(n) \sin(\omega_0 n)$$

式中

$$I(n) = a(n) \cos\varphi(n), Q(n) = -a(n) \sin\varphi(n).$$

正交基带信号 $I(n)$, $Q(n)$ 的采样率与输出信号的采样率是一致的,应比最高载频高 2 倍以上. 而 $I(n)$, $Q(n)$ 的带宽仅为信号带宽,与载频相比要小很多,也就是说 $I(n)$, $Q(n)$ 并不需要产生高速的数据流,只需要输出大于 2 倍信号带宽的数据流即可. 但为了使产生的基带信号与后面的采样速率相匹配,在进行正交调制(与 2 个正交本振混频)之前必须通过内插把低数据率的基带信号提升到采样频率上.

考虑到器件处理速度的限制,软件无线电发射机很难获得较高的工作频率. 因此,可以采用内插技术实现数字上变频,使中低速采样率的发射机能够产生更高频率的信号,其实现原理如下:对 $S(n)$ 进行 I 倍内插,即对 $S(n)$ 每隔 1 个采样点插入 $(I-1)$ 个零点,得到的内插信号为 $S_i(n)$. 内插后的数字谱不仅包含了原信号的基带谱,同时还有处于 $[(m-1)f_s/2, mf_s/2]$ ($m = 1, 2, \dots, I$) 各频带内的各次镜频分量. 这些镜频分量的频谱与基带信号的

谱结构完全一样,只是中心频率不同^[3]. 这样只要一个带通滤波器滤出第 m 次镜频,就得到了载频为基带载频 m 倍的高频信号,这也就相当于把图 2 所示的发射机最高工作频率扩大了 I 倍. 图 2 中的第 2 个内插器只插入零点,不含滤波,而 FIR 滤波器即为用于镜频滤波的数字带通滤波器.

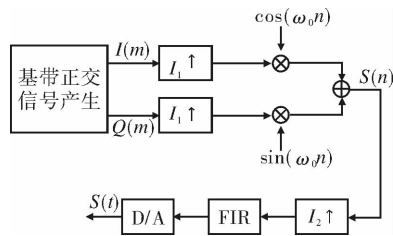


图 2 基于内插的无线电发射机数学模型

2.2 软件无线电接收机数学模型

图 3 是一个典型的基于正交混频的数字下变频(DDC)结构^[5]. 将 A/D 变换后的信号分成 2 路,1 路信号乘以正弦序列(称为同相分量),下变频至零中心频率上,通过低通滤波器、 D 倍抽取滤波形成与原信号相位相同的信号;另 1 路信号乘以经过 90° 相移的正弦序列(称为正交分量),同样是下变频至零中心频率上,再通过相同的低通滤波器、 D 倍抽取滤波,形成与原信号正交的信号. 最后,对 DDC 输出的低速率、零中频的正交的 2 路信号进行信号识别、解调等基带信号处理.

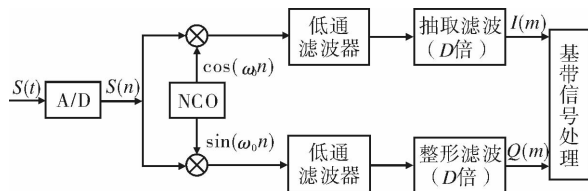


图 3 基于正交混频的数字下变频(DDC)结构

根据多速率信号处理理论,抽取后的信号 $I(m)$, $Q(m)$ 不会改变原有信号的谱结构,而其数据率(采样率)却降低了 D 倍,对减轻后续信号处理的负担是非常有利的.

3 高效数字滤波器设计

软件无线电系统的关键是数字变频,而数字变频是通过采样率的变换实现的. 一般意义上,采样率越大,混叠误差越小,但系统运算量越大^[6]. 因此,设计一种既满足抽取(降低采样率的变换)和内插(提高采样率的变换)要求,而且抗混叠性能好、计算效率高的数字滤波器,是软件无线电系统设计

的关键。

3.1 半带滤波器

半带滤波器在多速率信号处理中非常重要,因为这种滤波器特别适合于实现 $D = 2^M$ 倍的抽取,而且计算效率高,实时性强。

半带滤波器是指其频率响应 $H(e^{j\omega})$ 满足以下关系的 FIR 滤波器:

$$\omega_A = \pi - \omega_C \quad \delta_p = \delta_s$$

式中, ω_C 为通带截至频率, ω_A 为阻带起始频率, $\delta_p = \delta_s$ 为通带波动, δ_s 为阻带衰减。也就是说半带滤波器的阻带宽度 $\pi - \omega_C$ 与通带宽度 ω_C 相等,且通带波纹与阻带波纹也相等。

这种滤波器的冲激响应除了零点外,在其余偶数点均为 0,因此用半带滤波器实现取样率变换时,只需一半计算量,尤其适宜实时性处理。

下面讨论用半带滤波器实现 2 倍抽取所需的阶数。

半带滤波器的过渡带宽

$$\Delta F = \frac{\omega_A - \omega_C}{\pi} = \frac{\pi - \omega_C - \omega_C}{2\pi} = \frac{\pi - 2\omega_C}{2\pi} \quad (4)$$

若设 $\omega_C = a \cdot 2\pi$, 代入式(4)有

$$\Delta F = \frac{\pi - 4a\pi}{2\pi} = \frac{1 - 4a}{2}$$

所以半带滤波器所需的阶数

$$N = \frac{-20\lg\delta - 7.95}{14.36\Delta F} = \frac{-20\lg\delta - 7.95}{14.36(1 - 4a)} \times 2$$

式中, a 为半带滤波器通带宽度 ω_C 确定的一个比例系数, δ 为阻带衰减,取 $\delta = 0.001$, 代入可得

$$N = \frac{7.25}{1 - 4a}$$

当 $a \ll 1$ 时, $N \approx 7$, 即用一个 7 阶半带滤波器就可实现 2 倍抽取。

考虑到设计的复杂度和计算效率,对于 $D = 2^M$ 的抽取,可以用 M 个半带滤波器级联来实现(见图 4)。

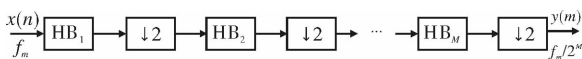


图 4 多级半带滤波器级联

3.2 积分梳状滤波器

当抽取因子为 2 的幂次方时,用若干个半带滤波器就可以解决滤波问题。但是,一般实际的抽取系统中,抽取因子 D 往往不会恰好是 2 的幂次方,而是表现为 $D = m \cdot 2^M$ 的形式($m \neq 2$),这时可以先进行第 1 级的整数抽取,然后再用半带滤波器进行

2^M 抽取。第 1 级的整数抽取可以用积分梳状滤波器来实现。

积分梳状滤波器的冲击响应应具有以下形式^[7]:

$$h(n) = \begin{cases} 1 & 0 \leq n \leq M - 1 \\ 0 & \text{其他} \end{cases} \quad (5)$$

其中, M 既是 FIR 滤波器的长度,也是抽取器的抽取倍数。由式(5)可求出幅频响应

$$|H(e^{j\omega})| = \left| \frac{\sin\left(\frac{\omega M}{2}\right)}{\sin\left(\frac{\omega}{2}\right)} \right|$$

其误差容限要求为

$$\delta_s \geq Df_s/F_0 \quad \delta_p \geq \frac{1}{6}(D\pi f_p/F_0)^2$$

其中, δ_p 为通带误差容限, δ_s 为阻带误差容限, f_p 为通带上限边缘频率, f_s 为阻带边缘频率, F_0 为输入信号的样点速率。

该滤波器的阻带衰减较小(约为 13.46 dB),常常无法满足抗混叠的要求。为了获得足够的阻带衰减,可采用多级级联结构。此时对应的传递函数为

$$H(z) = \left[\frac{1 - z^{-M}}{1 - z^{-1}} \right]^L \quad (6)$$

其中, L 为级联的数目。当 $L = 5$ 时,滤波器具有 67 dB 左右的阻带衰减,基本能满足实际要求。在具体实现时,可以将式(6)分解为独立的 L 阶高速积分和低速微分的过程。多级级联积分梳状抽头滤波器如图 5 所示。该结构不但具有很强的抗混叠作用,而且只需要加减运算,能极大地减小计算量,从而有效地降低硬件实现难度。

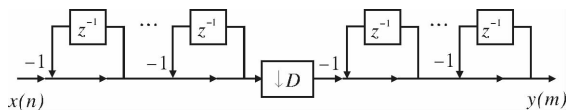


图 5 多级级联积分梳状抽头滤波器

4 系统仿真

4.1 信号传输与系统可靠性估计模型

根据软件无线电系统数学模型,结合级联积分梳状滤波器和半带滤波器,建立了一个可实现的软件无线电系统数学模型,如图 6 所示。

4.2 仿真参数

多级级联积分梳状滤波器抽取/内插倍数 $D_1 = 25$;半带滤波器抽取/内插倍数 $D_2 = 2$,阶数为 7。系统总的抽取/内插倍数等于各级滤波器抽取/内插倍数的乘积。

7 阶半带滤波器系数为: $h(0) = -0.031\ 303$, $h(1) = 0$, $h(2) = 0.281\ 280$, $h(3) = 0.499\ 954$,

$h(4) = 0.281\ 280, h(5) = 0, h(6) = -0.031\ 303.$

4.3 仿真结果与分析

系统信号传输波形如图7和图8所示.可见,判决后的I路、Q路信号与原基带码元基本保持一致,从而证明该系统能保证传输的有效性.

采用QPSK差分相干解调算法实现调制与解

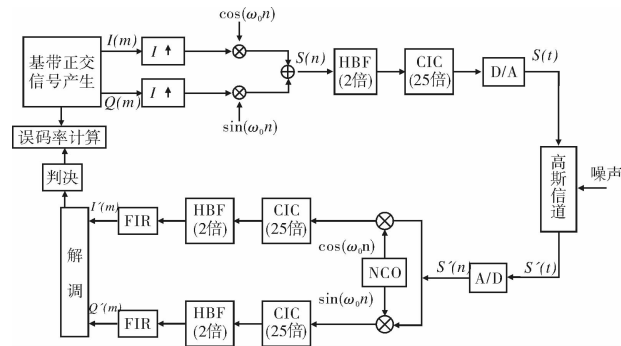


图6 可实现的软件无线电系统模型

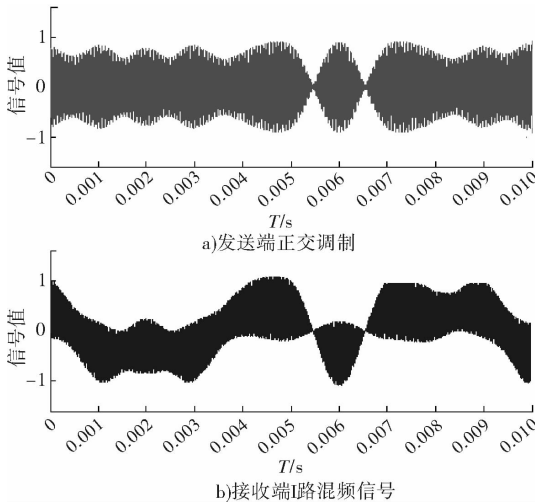


图7 系统调制后波形与接收端I路混频信号波形

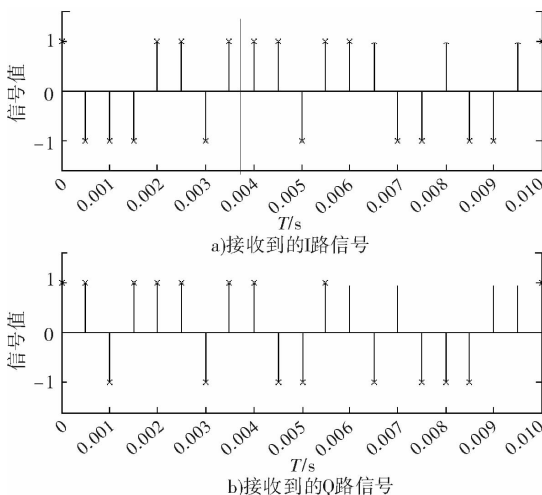


图8 判决后的I路、Q路信号

调时,系统误码率曲线如图9所示.由图9可见,系统在输入信噪比较高的情况下,能够获取较好的误码性能.

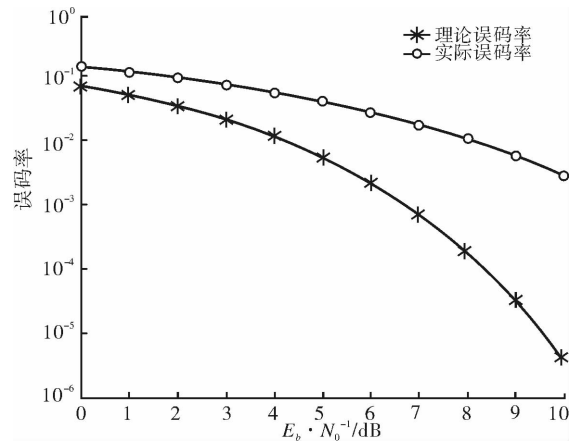


图9 系统误码率曲线

5 结语

本文研究并建立了一种软件无线电系统模型,并在Matlab环境下从基带信号的产生到上变频、D/A、A/D、抽取、滤波、解调过程进行了系统仿真.仿真结果表明,该模型在保证系统性能的前提下能有效降低计算的复杂度,为设计软件无线电的软硬件平台打下了基础.

参考文献:

- [1] Schwingshackl D, Kubin G. Polyphase representation of multirate nonlinear filters and its applications[J]. Signal Proc IEEE Trans, 2007, 55(5): 2145.
- [2] 江春燕, 周胜源, 陈星. 基于软件无线电多相滤波的数字正交变换技术[J]. 电子设计工程, 2010(6): 89.
- [3] Ulversoy T. Software defined radio: challenges and opportunities[J]. Com Surveys & Tutorials IEEE, 2010, 12(4): 531.
- [4] Cruz P, Carvalhon B, Remley K. Designing and testing software-defined radios[J]. Microwave Magazine IEEE, 2010, 11(4): 83.
- [5] Buracchini E. The software radio concept[J]. IEEE Com Magazine, 2008, 38(9): 138.
- [6] 肖明波, 杨光松. 通信系统仿真原理与无线应用[M]. 北京: 机械工业出版社, 2005.
- [7] Abu-Al-Saud W A, Stuber G L. Modified CIC filter for sample rate conversion in software radio systems[J]. IEEE Signal Proc Letters, 2003, 10(5): 152.

基于 GPRS 网络的农村电网监测系统设计

张劲松

(许昌县电业公司 安全监察部, 河南 许昌 461100)

摘要:设计了一种基于 GPRS 网络的农村电网监测系统. 该系统利用 STC12C5410AD 单片机片内定时器测量频率和相位差, 与采样、放大、精密整流和滤波电路配合, 通过瞬时采样法测量电压、电流有效值, 并把正常运行信息和故障信息通过 GPRS 无线通信模块传送给数据中心. 该系统具有体积小、价格低、功耗低、方便实用、稳定可靠等特点, 是电网参数远程监测的一个有效的解决方案.

关键词:瞬时采样; 农村电网; 监控系统; 通用分组无线业务(GPRS)

中图分类号:TP216 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2012.05.021

Design on a monitoring system of rural power grids based on GPRS

ZHANG Jin-song

(Dept. of State Security, Electrical Company of Xuchang County, Xuchang 461100, China)

Abstract: A monitoring system of rural power grids based on GPRS was designed. In this system, the difference of frequency and phase was measured via the internal timer of MCU STC12C5410AD. The normal running information and fault information through GPRS wireless communication module would be sent to data center by instantaneous sample of effective value voltage and current to cooperate with sampling, magnifying, precision rectifier and filter circuit. The system had features such as small volume, low price, low power consumption, convenience, stability and reliability. It would be an effective solution to remote monitoring of parameters of power system.

Key words: instantaneous sampling; monitoring system of rural power grids; general packet radio service (GPRS)

0 引言

目前,对电网进行实时监控,及时得到现场的基本参数和运行状况,对电网的安全运行是非常必要的. 针对电网运行的安全性研究主要集中在对电网运行参数的正确采集和各种电网运行故障的检测方案. 随着电力系统规模越来越大,监测点越来越多,要求实现不同供电点甚至多个供电系统的集中监测成为发展趋势. 电能质量的监测除了满足在线监测、实时分析的需求外,还要满足网络化、信息化和标准化的要求,高精度地采集电网参数是实现

电网故障检测的基础,传统的8位单片机已不能满足系统的需要. 在我国的农网配电系统中,普遍存在着变压器容量小,自动化程度低,保护配置简单等问题,且基本上都没有配备监控系统,这使得农网配电系统运行可靠性差,故障维护反应慢,变压器运行信息得不到及时上传. 针对上述问题,本文提出一种基于通用分组无线业务 GPRS (general packet radio service) 的电网参数远程监测系统,使远程用户不需要安装任何客户端软件就可以通过 IE 浏览器在 Web 页面上实现对电网参数进行远程监测.

1 系统总体结构

该系统是基于 GPRS 网络建立起来的,由 3 部分组成,分别是数据的采集单元和发送单元、覆盖范围很广的 GPRS 网络和接收数据的后台服务器或电力部门工作人员的手机. 系统整体结构如图 1 所示,信号采集处理电路分为电压信号处理和电流信号处理. 电压信号通过电压互感器转为小信号,再通过放大器将小信号放大后送给 AT7022; 电流信号如果是正常小电流则直接送给 AT7022,如果是大电流则经过自动档位切换后经电流互感器再送给 AT7022,通过计量芯片转换器后送给单片机进行处理,然后把这些数据信息通过无线模块送给服务器. 对于故障信息,则实时地传送给后台计算机监控中心或电业部门工作人员的手机,实现正常数据的定时传输和故障信息的实时传输. 计算机监控中心也可以通过 GPRS 网络向现场的数据采集电路发送短消息来命令其工作和修改校准值,从而达到监控输电线路工作情况的目^[1].

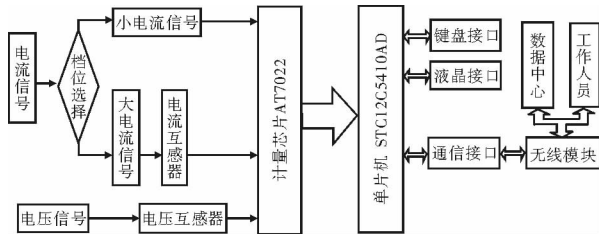


图 1 系统整体结构图

2 系统硬件设计

2.1 模拟输入电路设计^[2]

电压可以通过电压互感器进行转换,也可通过大电阻实现分压,但使用电压互感器电压变换精度更高,图 2 为电压采样输入电路. 通过电压互感器采集其中的 1 相,互感器输出端输出约 0.5 V 的电压信号送给 AT7022.

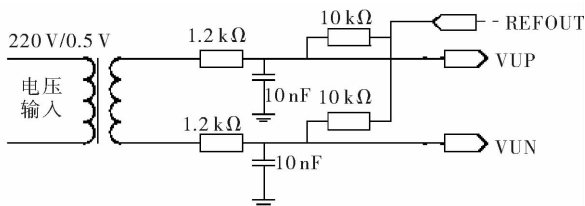


图 2 电压采样输入电路图

电流采样可以采用电流互感器方式,也可以采用采样差分输入方式和单端输入方式,本文采用的是电流互感器方式(见图 3).

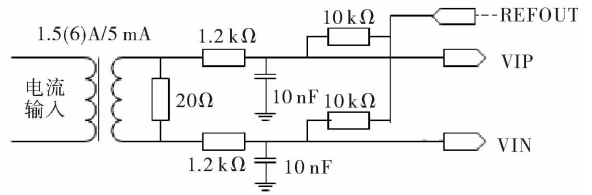


图 3 电流采样输入电路图

2.2 电参数采集单元设计

本系统电量采集部分采用高精度的三相电能专用计量芯片 AT7022 进行前端的电能测量. 该芯片集成了 7 路二阶 $\Sigma-\Delta$ ADC, 参考电压电路以及功率、能量、有效值、功率因数和频率测量等数字信号处理电路,适用于三相三线和三相四线制应用,它可以测量各相及合相的包括基波、谐波和全波的有效功率、无功功率、视在功率、有功电能和无功电能,还可测量电压电流的有效值、频率、功率因数等诸多参数; AT7022 提供了一个长度为 240 B 的原始采样数据缓存区,读取这些数据并对它们进行适当的运算便可进行谐波的测量. AT7022 支持软件校表,并且提供相应的校表脉冲输出,校正后的有功测量精度可达 0.5 s,无功精度可达 2 级. 电能采集计量系统工作原理见图 4. 电网三相电压和电流信号通过取样电路转变成符合电能计量芯片 A/D 采样范围的小信号,所有电能参数的计算均由电能计量芯片 AT7022 完成. 计算结果通过中断方式由 SPI 接口送至单片机,再由单片机转换为 RS485 或者 CAN 总线方式送至上位管理单元^[3].

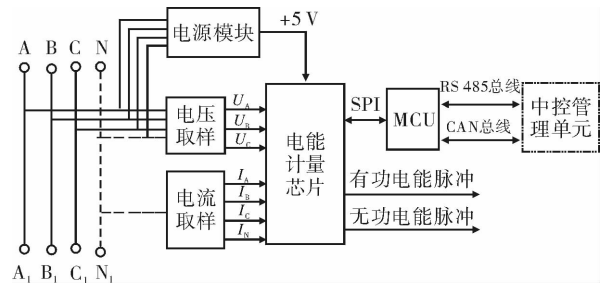


图 4 电能采集计量系统图

3 系统软件设计

该系统软件由系统应用层协议栈、硬件系统单片机软件、服务器监控软件构成.

3.1 系统应用层协议栈

GPRS 是在现有 GSM 系统上发展而来的一种新的承载业务,目的是为 GSM 用户提供分组形式的数据业务. GPRS 采用与 GSM 同样的无线调制标准、频带、突发结构、跳频规则和 TDMA 帧结构,这种新的分组数据信道与当前电路交换的话音业务信道极其相似. 因此,现有的基站子系统(BSS)从一开始就可提供全面的 GPRS 覆盖. GPRS 允许用户在端到端分组转移模式下发送和接收数据,而不需要利用电路交换模式的网络资源,从而提供了一种高效、低成本的无线分组数据业务. 特别适用于间断的、突发性的、频繁的、少量的数据传输,也适用于偶尔的大数据量传输.

系统应用层协议是项目中的上层通信协议,运行在 GPRS 网络之上,是为了规范应用层的数据交换而制定的协议. 系统的无线发送模块具有自动进网的能力,服务器能够感受新设备的进入并对其进行相关的初始化. 该系统支持广播数据传送和点对点的数据传送. 结合电网工作现场的实际应用环境,该软件可以实时监控电网的工作状态,并进行故障报警, GPRS 通信部分流程见图 5. GPRS 通信部分的软件功能是通过主板的单片机 STC12C5410AD 来控制 DTU 进行数据发送的,通过与上位机的通信实现监控线路和监控中心的通信^[4-5].

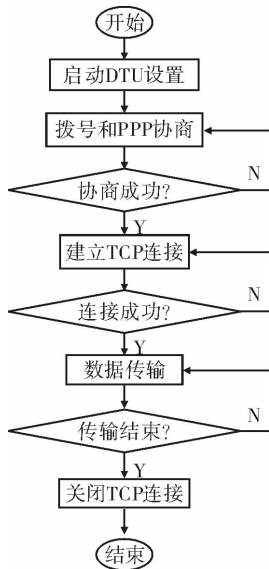


图5 GPRS 通信流程图

3.2 单片机系统软件

单片机软件是基于 Keil uVision 平台开发的,

Keil uVision 的编辑器跟 VC++ 开发环境类似,支持语法检查、代码高亮等,支持汇编和 C51 混合编程. 单片机主要用于电网信息采集、数据处理和实时数据传输. 软件采用 C 语言编写,程序采用模块化结构设计^[6],主要分为数据采集模块、数据发送模块、存储器模块、显示模块等,单片机主程序流程如图 6 所示.

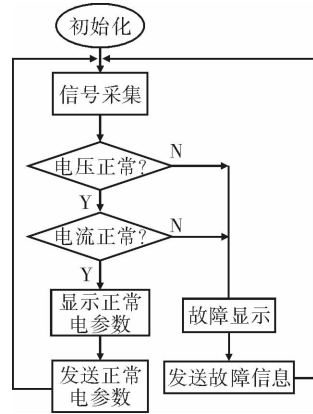


图6 单片机系统软件流程图

4 结论

本文基于 GPRS 网络,利用 STC12C5410AD 单片机设计了农村电网监测系统. 仿真测试结果表明该系统具有较高的精度和灵敏的反应速度,将该设计方案固化在嵌入式系统中可大大降低应用成本,非常适合在电网传输系统中大规模部署应用,具备较强的实用价值.

参考文献:

- [1] 王俊杰,顾冬华. 基于 STC12C5410AD 单片机的单相电参数测量仪设计[J]. 郑州轻工业学院学报:自然科学版,2010,25(1):57.
- [2] 王秋云. 基于 AD7750 的电能自动测量系统[J]. 电子技术,2006,30(4):68.
- [3] 黄鹤松,刘奎,齐俊清,等. 基于 AT7022B 的多功能电能表系统的设计[J]. 电测与仪表,2011,48(8):63.
- [4] 张虹,陈堂. GPRS 技术在电力负荷管理系统中的应用[J]. 江苏电机工程,2006(6):22.
- [5] 郝方舟. GPRS 远程多功能电能表的设计与应用[J]. 江西电力,2011,35(4):21.
- [6] 吴艳敏,王俊杰,邓玮,等. ERP 环境下汽车衡 GPRS 计量监控系统的开发[J]. 工矿自动化,2011(8):22.

基于 Ontology 的应急知识库的知识表示

金保华, 林青, 付中举

(郑州轻工业学院 计算机与通信工程学院, 河南 郑州 450002)

摘要:针对应急知识库的构建与知识表达中的结构化知识表示问题,采用 RDF/OWL 技术及 Protégé 本体编辑工具构建了应急知识库,设计了基于 Ontology 的应急知识库语义模型.结果表明该应用研究能够为应急知识库中知识的表达提供良好的技术支持,也可为后续的知识推理工作奠定基础.

关键词:应急知识库;Ontology 模型;知识表示;语义模型

中图分类号:TP18 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2012.05.022

Knowledge representation of emergency knowledge base based on Ontology

JIN Bao-hua, LIN Qing, FU Zhong-ju

(College of Comp. and Com. Eng., Zhengzhou Univ. of Light Ind., Zhengzhou 450002, China)

Abstract: To solve the problem of establishment of emergency knowledge base and structural knowledge representation, the emergency knowledge base model based on Ontology was designed. RDF/OWL technology and Protégé ontology editor tool were used to establish emergency knowledge base, the semantic model of emergency knowledge base was designed based on Ontology. The result showed that the research provided great technical support to knowledge representation in emergency knowledge base. Moreover, it also laid the foundation to the following reasoning work.

Key words: emergency knowledge base; Ontology model; knowledge representation; semantic model

0 引言

随着各类突发事件的频繁发生,应急指挥过程中形成的策略和采取的措施的重要性日益突显.为了能够在海量的数据和应急信息面前,有效地实现应急决策,应急知识库的构建势在必行.应急知识库的知识表示是应急知识库的核心,也是构建应急知识库的基础.

知识表示是人工智能中的经典问题,是指对知识的一种描述或者约定,即将知识能够通过编码等方式转化为固定的数据结构表示出来.从国内外研究情况来看,现有的应急知识领域模型研究大都侧

重于某一领域突发事件(如洪水、地震等).在应急管理信息系统知识建模的过程中,较为典型的有:SAIDA 系统知识模型、基于情景的知识建模和基于 CommonKADS 方法的知识建模等.而在应急知识库的知识表示、推理方面,已经有一定数量的文献对此进行了相关的研究.刘征等^[1]将应急知识库的建立分解为若干个简单问题的求解,并通过推理机提供应急必要的知识与解决方案,侧重的是系统在多领域的求解.姚金国等^[2]以汉语自然语言文本为研究对象,采用词典驱动的规则匹配方法从应急领域文本中提取应急领域因果知识,侧重基于规则类的知识工程研究.本文拟引入 Ontology 模型,对

收稿日期:2012-06-09

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

Ontology建模中的基础性描述^[3]、对应急知识库中的知识表示进行研究,以期为更好地表达突发事件领域的应急知识提供新的思路。

1 基于 Ontology 的应急知识库的知识表示模型设计

应急知识库的涵盖面广,其应用范围包含了以应急决策支持系统为服务中心的各个层面. 应急知识库的描述包含以下要素:

- 1) 突发事件中有哪些事件以及这些事件的本质及其分类;
- 2) 说明什么情况下会出现该情况,即突发事件的触发机理;
- 3) 作为集体或个人如何预防;
- 4) 要解决如何应急处置;
- 5) 如何恢复突发事件造成的后果,特别是不利的后果.

以上要素的主要功能是进一步地为应急决策人员提供决策依据. 因此,应急知识库作为应急决策支持系统的核心构成部分,其重要的作用是在突发事件发生过程中连接应急决策系统各子系统,相互调用传输时提供共同的数据支持,并利用其内部处理机制反馈合理的专业知识给相应的子系统. 本文把 Ontology 建模引入应急知识库的构建,便于应急人员在处理突发事件时进行知识交流与知识共享. 本文设计的基于 Ontology 的应急知识库整体规划图如图 1 所示. 数据层的服务主要由系统所采用的数据库提供支持,业务逻辑层将由相应的 JAVA 开发软件在 B/S 模式上架构开发且与下层交互. 本文重点针对语义层领域的 Ontology 知识库构建、应急规则描述和基于规则的推理展开研究.

2 应急知识库 Ontology 的构建与知识表示

2.1 Ontology 模型定义与描述语言

Ontology 的本质是对某领域静态概念模型的描述,用公认的术语集和这些术语之间的关系来反映该领域内的知识和知识结构,具有概念性、明确性、形式性和共享性 4 个特性. 钟秀琴等^[4]认为知识表示形式将直接影响到知识库系统的性能. 为了更好地描述 Ontology,已经出现了众多 Ontology 描述语言^[5-6],例如, XOL, SHOE, OML, OIL, RDF/RDFS 与 OWL 等. OWL 是建立在 RDFS 的基础之上,吸取了

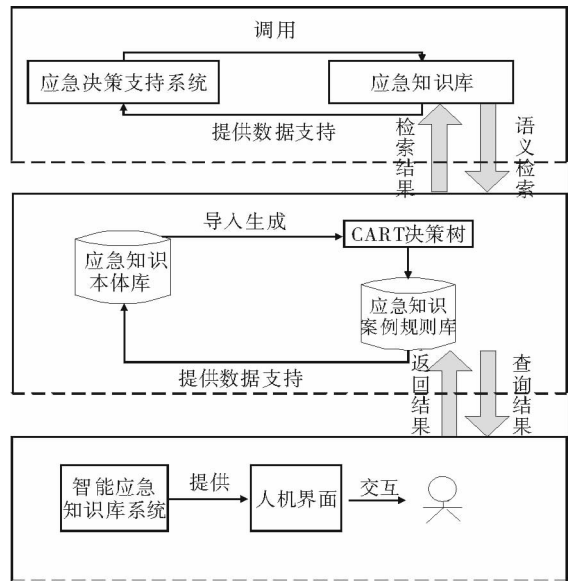


图 1 基于 Ontology 的应急知识库整体规划图

DAML + OIL 的优点而形成的 Ontology 语言,其最新版本在 2010 年 8 月由 W3C 组织正式发布并推荐使用^[7]. 相比其他的 Ontology 语义语言,OWL 语义机制的优势更为突出,因此,本文的研究实验以 RDF/RDFS 与 OWL 语言为主.

2.2 应急知识库 Ontology 的概念词、层次关系和属性

根据 Ontology 的定义可知,应急知识库 Ontology 应形式化地表示应急知识领域中知识的基本概念、内在关系、个体实例和推理规则. 因此,定义应急知识库本体模型为四元的应急本体模型,表示为 $Ontology ::= \langle Concepts, Relations, Individuals, Rules \rangle$.

在分析应急知识领域的知识记录的基础上,通过机器学习的方法从应急预案、应急管理规定以及大量的突发事件案例中抽取应急管理领域(涵盖应急预案、应急案例、应急组织以及应急资源等)相关的术语和定义、缩略语、标准行话、常用同义词等,构建一个应急知识领域词典. 其中,核心概念词应依据本体个体的最小单位(即知识记录),选定为事件定义、触发条件、预防措施、应急方案、事后恢复办法、知识来源.

在获取了领域以内的概念词之后,需要进行类的定义,并将这些概念词归类到不同的类下以构成良好清晰的可复用的架构关系. 根据国家突发事件知识层次分类标准,将突发事件知识分成自然灾害、事故灾难、公共卫生事件以及社会安全事件

4 类,并细分各子类. 在 OWL 中自定义得到的类都是 owl:Thing 的一个子类,整个本体的根节点由 owl:Thing 为起始. 例如,将自然灾害设定为应急知识的分类,然后将水旱灾害设定为自然灾害的子类,其核心代码为

```
<owl:Class rdf:ID="Emergency_Knowledge"/>
<owl:Class rdf:ID="Nature_Calamity"/>
<rdfs:subClassOf rdf:resource="#Emergency_Knowledge"/>
</owl:Class>
<owl:Class rdf:ID="Floods_and_Droughts">
<rdfs:subClassOf rdf:resource="#Nature_Calamity"/>
</owl:Class>
```

根据 OWL 的语义表达规则,子类与父类之间是具有传承性的. 也就是说,以上代码已经包含了水旱灾害,是应急知识分类的一种. 但为了更精确地定义应急知识资源以及其之间的关系,引入定义属性^[8]. 一个属性是一个二元关系,它包括对象属性和数据属性. 2 种属性都是通过属性的域和属性的取值范围来对作用范围进行限制. 属性的域描述了该属性的主体可以是哪些类或类的实例,而属性的取值范围则描述了该属性的客体可以是哪些类或实例. 例如,为法律法规类建立一个名为《中华人民共和国防汛》的实例,并创建一个名为知识类别的属性,利用这一属性将《中华人民共和国防汛》归为水旱灾害类法律法规. 按照 OWL 的语法,核心代码为

```
<owl:ObjectProperty rdf:ID="hasKnowledgeType">
<rdfs:domain rdf:resource="#Emergency_Event"/>
```

```
<rdfs:range rdf:resource="#Emergency_Knowledge"/>
</owl:ObjectProperty>
<owl:Class rdf:ID="Law_And_Regulation"/>
<Law_And_Regulation rdf:ID="Flood Control Regulations of the People's Republic of China">
<hasKnowledgeType rdf:resource="#Flood_And_Drought"/>
</Law_And_Regulation>
```

3 基于 Ontology 的应急知识库的实现

Protégé 软件是斯坦福大学基于 Java 语言开发的本体编辑和知识表示软件,属于开放源代码软件. 这个软件主要用于语义网中本体的构建,是语义网中本体构建的核心开发工具.

本实验是在 CPU 主频 2.50 GHz 的条件下完成,采用 Protégé 软件最新的 4.2 版本作为构建应急知识库本体的实现工具并使用 OWL 进行描述,具体的实体知识表示如图 2 所示. 法律法规颁布时间 hasPublishtime 设定为 hasLaws_and_Regulations 的子属性,设定其定义域为 Law_and_Regulation,值域设定为数量上只有 1 个的 Planpublishtime 数值型属性,在对应的数值属性定义窗口将其设定为 dateTimeStamp 类型.

基于 Ontology 的应急知识库在 Protégé 软件中呈现层次化的结构分布,很好地完成了知识表示工作. 以这种方式不仅能够便于用户在构建知识库中能够清晰地了解应急知识库的结构设定以及资源的相关属性,而且便于用户在相应接口编程中的维护工作.

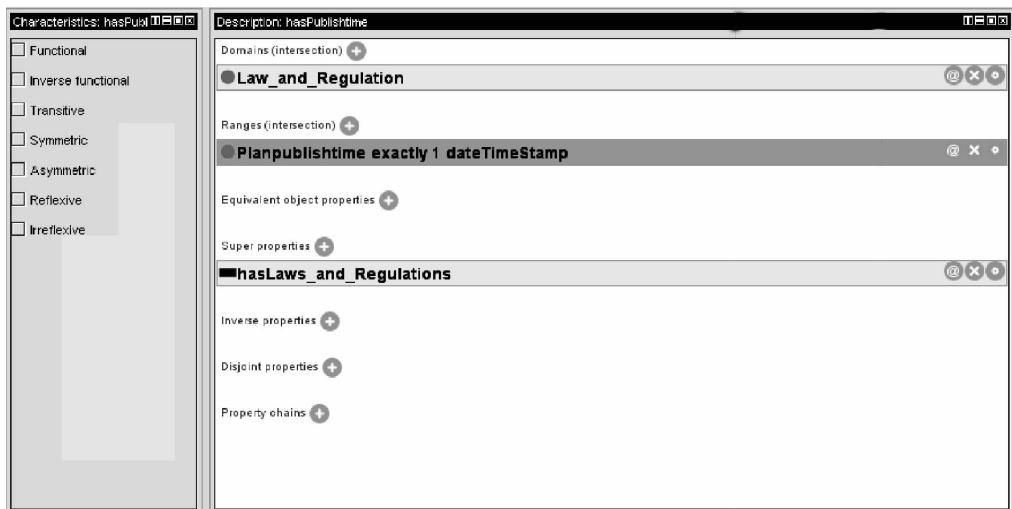


图 2 Law_and_Regulation 的实例与继承的匿名类

二维封闭空间声传播系统仿真建模与实现

冯媛, 蔡增玉, 甘勇, 李娜娜

(郑州轻工业学院 计算机与通信工程学院, 河南 郑州 450002)

摘要:针对声传播过程难以实际测量的问题,建立了基于麦克斯韦波动方程的二维封闭空间声波传播模型,并基于奈奎斯特抽样定理实现了波动方程离散化,在此基础上得到了二维封闭空间声传播的仿真算法,用 Matlab 进行了实现. 仿真结果表明本算法能够直观地显示声波在封闭空间传播情况,记录封闭空间声场内各点随时间的变化,便于实现对二维封闭空间声传播过程的观察和测量.

关键词:计算机仿真;声传播系统;封闭空间;中心差分方程

中图分类号:TP391.9 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2012.05.023

Simulation modeling and implementation of two-dimensional enclosed space sound propagation system

FENG Yuan, CAI Zeng-yu, GAN Yong, LI Na-na

(College of Comp. and Com. Eng., Zhengzhou Univ. of Light Ind., Zhengzhou 450002, China)

Abstract: Aiming at the difficulty in actual measurement of sound propagation, the two-dimensional enclosed space model of sound propagation system based on Maxwell's wave equation was established, the wave equation was discretized using Nyquist theory. The simulation arithmetic of two-dimensional enclosed space sound propagation system was built and realized using Matlab. The results showed that it can intuitively show of sound in a enclosed space condition, record enclosed space acoustic field each point changing with time, and it is easy to realize for two-dimensional enclosed space sound propagation process observation and measurement.

Key words: computer simulation; sound propagation system; enclosed space; central difference equation

0 引言

声波无处不在,与人类息息相关.但在声传播系统工程和科研中,有些现象很难进行直接观察和测量,例如,人民大会堂后部的共振噪声,回音壁的声传播原理等.如果要对它们进行精确分析,就需要建立数学模型,由计算机实现仿真,找出问题的具体解决方法.因此,利用计算机仿真声场直观地

显示声场的特性,获得声场分布的有效结果,在建筑设计、海声学、汽车设计和超声检测等很多领域都有应用^[1-4].已有声传播仿真的研究主要集中在水声、噪声、管道环境和粮食介质等特定环境,而关于最为基本和典型的二维封闭空间声传播系统的研究很少,且已有的仿真模型十分复杂,实现起来比较困难.本文将通过一个具体的二维封闭空间声传播系统的仿真设计和实现,来说明建立实际的声

收稿日期:2012-08-05

基金项目:“十一五”国家科技支撑计划项目(2006BAK01A38);河南省2010年基础与前沿技术研究计划项目(102300410110)

作者简介:冯媛(1978—),女,河南省平顶山市人,郑州轻工业学院讲师,主要研究方向为计算机仿真、数字信号处理.

传播仿真系统的过程.

1 二维封闭空间声波传播数学模型

1.1 问题分析

当声音在空气中传播时,会引起空气分子的振动,使空气分子产生位移^[5]. 本文将研究在空间中任一点上空气分子随时间变化的振动状态.

由麦克斯韦波动方程可知,要研究上述问题,只需要研究任一点上空气分子的位移 $u(x,y,z,t)$ 或速度 $v(x,y,z,t)$ 或加速度 $a(x,y,z,t)$ 或压力 $P(x,y,z,t)$ 中的 1 个量即可,其中 x,y,z 表示三维空间坐标, t 表示时间.

1.2 数学模型

假设在一个封闭的矩形空间中,空间内部全是空气,无其他介质,而边界对声音产生全反射,即当声波碰到边界时,被全部反弹回去,不被边界吸收,没有能量衰减,且只有一个声源,如图 1 所示.

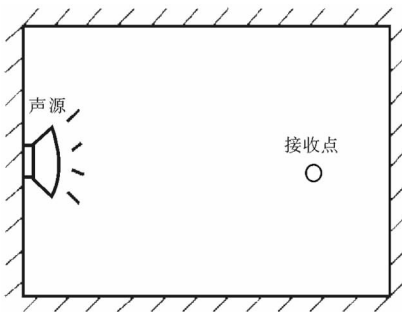


图 1 封闭矩形空间的声传播系统模型

这里,空间区域为 $\Omega:0 \leq x \leq X, 0 \leq z \leq Z$,时间区域为 $\tau:0 \leq \tau \leq T$. 接收点接收到的信号是从多个方向传播过来的声波共同作用的结果(除直线传来的声波外,还有从边界反弹过来的声波). 根据麦克斯韦的波动方程(在此只考虑二维的情况),有

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = 0 \tag{1}$$

其中, v 表示声波在介质中的传播速度,介质不同,该速度取不同的值. 环境对声音传播的影响就体现在对 v 的影响上.

在该空间区域内的声速为 $v(x,z), x,z \in \Omega$,且

$$\frac{\partial v}{\partial t} = 0 \tag{2}$$

假设声源的坐标为 (x_0, z_0) , 在 t 时刻发出一个冲激,即 $u(x_0, z_0, t) = \delta(t)$. 因为当采用冲激信号

时,它的频带宽度为无穷大,冲激响应可以得到系统完整的频域特性,相当于包括了所有的声源性质,并且不失一般性.

当声波传播过程中碰到边界壁时,声波被全反射,即边界条件为

$$u(0, z, t) = u(X, z, t) = u(x, 0, t) = u(x, Z, t) = 0 \tag{3}$$

这样,可得所要研究模型的数学方程式

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = 0 \\ u(x_0, z_0, t) = \delta(t) \\ u(0, z, t) = u(X, z, t) = u(x, 0, t) = u(x, Z, t) = 0 \end{cases} \tag{4}$$

2 二维封闭空间声波传播仿真算法

2.1 波动方程离散化

式①—④都为连续时间和空间的方程,由于在计算机中只能进行离散数学运算,所以应将连续方程离散化,使之能在计算机中运行. 根据奈奎斯特抽样定理,只要取样点足够密,就可以把连续空间中未被取样的其他点的状态完全恢复出来,即在满足奈奎斯特抽样定理的条件下,可用一个离散化的方程来等价代换与之对应的连续方程^[6]. 波动方程的离散化分为下面 4 个步骤.

1) 用 δ 作空间分割,用 Δ 作时间分割,并且定义 $\frac{X}{\delta} = M, \frac{Z}{\delta} = N, \frac{T}{\Delta} = L$.

由此可得与原连续空间区域 Ω 相对应的离散的空间区域 $\tilde{\Omega} = \{i\delta, j\delta\}$ 和离散的时间区域 $\tilde{\tau} = \{k\Delta\}$,从而在这个空间上的速度 v 及声场 u 变为:
 $v(x,z) \Rightarrow v(i\delta, j\delta), u(x,z,t) \Rightarrow u(i\delta, j\delta, k\Delta)$, 其中 $i = 0, 1, \dots, M, j = 0, 1, \dots, N, k = 0, 1, \dots, L$. 可将速度及声场简化表示为 v_{ij} 和 u_{ijk} .

2) 二阶导数的二阶中心差分公式可以表示为

$$f''(x) = \frac{1}{\delta^2} [f(x+\delta) - 2f(x) + f(x-\delta)] + o(\delta^2) \tag{5}$$

其中 $o(\delta^2)$ 表示 $f(x)$ 的高阶无穷小.

3) 可以由式④和⑤得到表达式

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} \Rightarrow \frac{u_{ij(k+1)} - 2u_{ijk} + u_{ij(k-1)}}{\Delta^2} \\ \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \Rightarrow \frac{u_{(i+1)jk} - 2u_{ijk} + u_{(i-1)jk}}{\delta^2} \\ \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \Rightarrow \frac{u_{i(j+1)k} - 2u_{ijk} + u_{i(j-1)k}}{\delta^2} \end{cases} \tag{6}$$

4)将式⑥代入波动方程①式中,得到离散化的波动方程式

$$u_{ij(k+1)} = 2u_{ijk} - u_{ij(k-1)} + v^2 \Delta^2 \left[\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right] =$$

$$2u_{ijk} - u_{ij(k-1)} + \frac{v^2 \Delta^2}{\delta^2} [u_{(i+1)jk} - 2u_{ijk} +$$

$$u_{(i-1)jk} + u_{i(j+1)k} - 2u_{ijk} + u_{i(j-1)k}] + o(\Delta^2, \delta^2) \quad (7)$$

其中, $i = 1, 2, \dots, M - 1; j = 1, 2, \dots, N - 1; k = 1, 2, \dots, L - 1$.

该公式的物理意义为:可以用一个位置点过去的状态、现在的状态和与它相邻的4个位置点现在的状态来推导该位置点将来的状态。

同理,得出离散化的初始条件和边界条件:

初始条件

$$u_{ijk} = \begin{cases} 1 & k = 1, i = i_s, j = j_s \\ 0 & k = 1, (i, j) \neq (i_s, j_s) \\ 0 & k = 0 \end{cases} \quad (8)$$

边界条件

$$u_{0jk} = u_{Mjk} = u_{i0k} = u_{iNk} = 0$$

2.2 仿真算法

根据上述数学模型的分析以及得到的离散化的方程式,在计算机上进行二维封闭空间内声传播仿真,其算法的具体步骤为:

- 1)对模型参数赋值,如声传播速度为 330 m/s,令 $v_{ij} = 330$,其中 $i = 0, 1, \dots, M; j = 0, 1, \dots, N$.
- 2)声波位移场赋初值⑧.
- 3)对声波场位移作递推计算,即用过去与当前值计算下一时刻的值(式⑦).
- 4)采样,即每做完步骤3)的计算后,对声波场位移值记一次盘 u_{ijk} .
- 5)令 k 变为 $k + 1$,重复步骤3)和4),直到 $k = L$ 为止.

3 实验结果与分析

本文利用 Matlab 仿真二维封闭空间环境,设 $\nu = 330$ m/s, $\lambda = 0.33$ m. 根据抽样定理空间抽样间隔为 $\delta = 0.165$ m;根据系统仿真要求,时间抽样间隔为 $\Delta = 0.0002$ s.

仿真时设离散的空间区域 $M = 50, N = 50$,并设声源的坐标为 $(i_s, j_s) = (1, 1)$,声源在时刻 $k = 1$ 时发出一个冲激.图2至图5依次给出了 $k = 50, k =$

$120, k = 140, k = 1000$ 时通过计算机仿真得到的二维封闭空间中各点的振动状态.

声传播初期,取 $k = 50$ 时各点的振动状态如图2所示;声波恰好传到密闭空间边界,即 $k = 120$ 时各点振动状态如图3所示;声波发生全反射后,取 $k = 140$ 时各点振动状态如图4所示;当观察时刻接

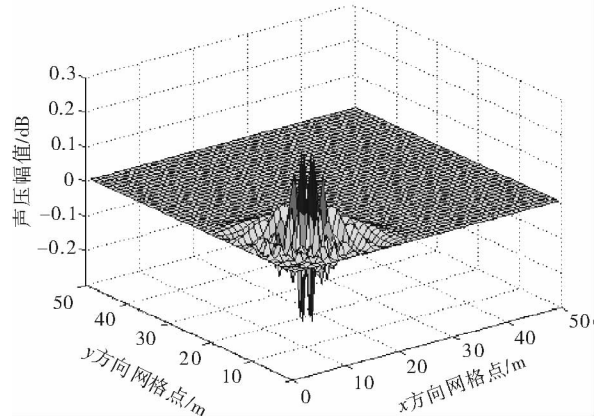


图2 $k = 50$ 时仿真波形

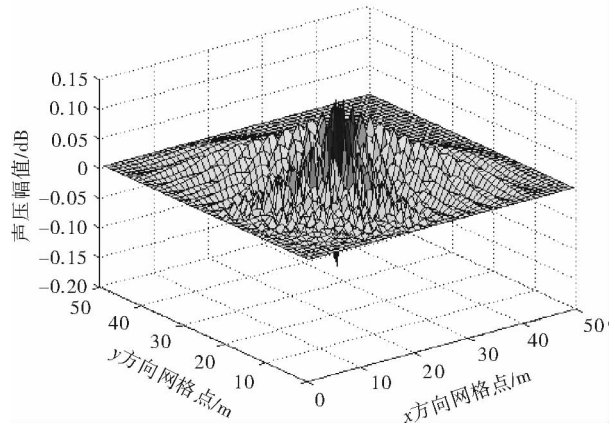


图3 $k = 120$ 时仿真波形

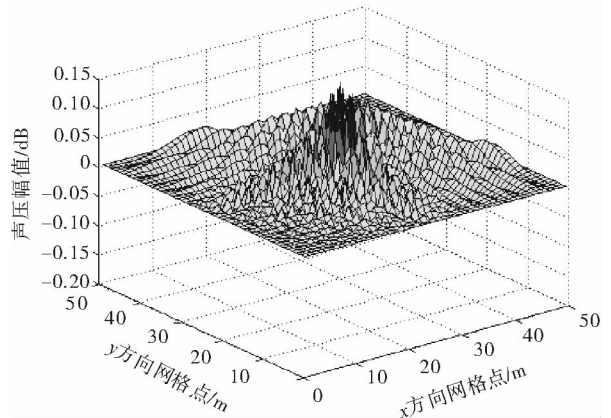


图4 $k = 140$ 时仿真波形

近无穷时,这里取 $k = 1\ 000$ 各点的振动状态如图 5 所示,说明了当观察时刻趋于无穷时,封闭空间各点的振动趋于稳定.为了观察更清晰,图 6 给出了 $k = 140$,即声波传播发生全反射后的仿真波形的侧视图,可以清楚地看到波形反射并叠加后的效果.

仿真结果表明,本文实现的二维封闭空间仿真

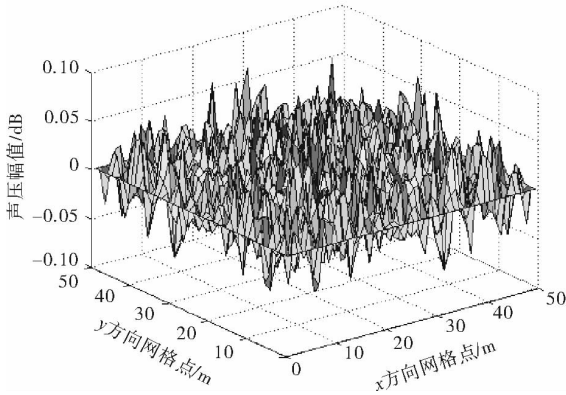


图 5 $k = 1\ 000$ 时仿真波形

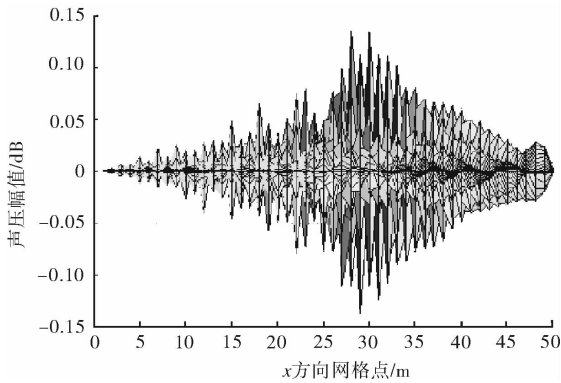


图 6 $k = 140$ 时的仿真波形侧视图

系统能够直观地显示声波在封闭空间传播情况,记录封闭空间声场内各点随时间的变化,便于实现对二维封闭空间声传播过程的观察和测量.

4 结语

本文通过分析声波在封闭空间中的传播特性,建立了基于麦克斯韦波动方程的二维封闭空间声波传播模型,并通过抽样实现了模型的离散化,在此基础上得到了二维封闭空间声传播的仿真算法.本文的研究表明,对于大多数的声波传播问题,可参照上述建模过程和算法进行计算机仿真模拟,得到实际问题空间点的振动状态,而且运行仿真速度较快.

参考文献:

- [1] 谭同德,史晓菲,赵新灿,等.基于声线跟踪法的室外声场仿真[J].计算机工程与应用,2010,46(14):241.
- [2] 卢晓亭,张林.水声传播建模研究现状综述[J].海洋技术,2010,29(4):48.
- [3] 王彬星,郑四发,周林,等.驾驶室声场响应面仿真模型的构建及应用[J].噪声与振动控制,2011(6):60.
- [4] 樊振军,张吉堂.三维超声波声场建模仿真在无损检测中的应用[J].煤矿机械,2011,32(7):257.
- [5] Rabenstein R,Zayati A. Sound field simulation by computational acoustics(Part I): Simulation algorithm[J]. Int J of Adaptive Control and Signal Proc,2000(14):663.
- [6] Berezovski A,Engelbrecht J,Maugin G A. Numerical simulation of two-dimensional wave propagation in functionally graded materials[J]. European J of Mechanics A/Solids,2003,22:257.

(上接第 94 页)

4 结论

本文通过对 Ontology 模型及其描述语言 RDF/OWL 进行深入研究,给出了基于 Ontology 的应急知识库的知识表示,并应用 Protégé 编辑工具对其进行了仿真实验.结果表明,应急知识库本体的构建能够很好地满足应急知识库中知识表达的需求,而且扩展性佳、易于维护,能够实现知识实体间关系属性的科学完备的知识表示.

参考文献:

- [1] 刘征,鲁娜.基于问题方案共进模型的设计知识获取方法[J].中国机械工程,2011,22(10):1207.
- [2] 姚金国,代志龙.基于文本分析的知识获取系统设计

与实现[J].计算机工程,2011,37(2):157.

- [3] 肖甜,宋磊,余曙光,等.基于本体的高速公路应急预案知识库系统构建[J].产业与科技论坛,2011,10(5):71.
- [4] 钟秀琴,符红光,余莉,等.基于本体的几何学知识获取及知识表示[J].计算机学报,2009,33(1):167.
- [5] Uschold M,Grüniger M. Ontologies: principles, methods and application[J]. The Knowledge Eng Review,1996,11(2):93.
- [6] 钟秀琴,刘忠,丁盘苹.基于混合推理的知识库的构建及其应用研究[J].计算机学报,2012,35(4):761.
- [7] Zhou X,Wu Z,Yin A,et al. Ontology development for unified traditional Chinese medical language system[J]. Artificial Intelligence in Medicine,2004,32(1):15.
- [8] He Q,Ling T W. An ontology based approach to the integration of entity-relationship schemas[J]. Data & Knowledge Eng,2006,58(3):299.

高速移动信道中的 OFDM 载波频偏估计

陈东华

(华侨大学 信息科学与工程学院, 福建 厦门 361021)

摘要:为了提高时变信道中 OFDM 载波频偏的估计性能,在相邻符号之间插入短时重复训练序列进行载波频偏估计,进而通过缩短相关间隔来降低信道时变对载波频偏估计的影响.仿真结果表明,当时变信道归一化多普勒频率大于 0.1 时,短时序列估计方法的性能优于传统循环前缀方法;而当信道变化加快时,短时序列估计方法的性能优势更加明显,更适宜高速移动环境中的载波频偏估计.

关键词:正交频分复用;载波频偏估计;时变信道

中图分类号:TN911 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2012.05.024

Carrier frequency offset estimation for OFDM in highly mobile channels

CHEN Dong-hua

(College of Infor. Sci. and Eng., Huaqiao Univ., Xiamen 361021, China)

Abstract: In order to improve the estimation performance of carrier frequency offset (CFO) for OFDM systems in time-varying channel, the short repetitive training sequences were inserted between any two OFDM symbols and then were used to estimate the CFO. The impact of time-varying channel on the estimation of CFO was thus reduced by decreasing the correlation interval. Simulation results showed that when the normalized Doppler frequency of time-varying channel was above 0.1, the short training sequence based method was superior in performance to the conventional cyclic prefix based one, especially so when the channel varies faster, and thus was more applicable in high mobility environments.

Key words: orthogonal frequency division multiplexing (OFDM); carrier frequency offset estimation; time varying channel

0 引言

随着无线通信的快速发展,信息传输速率的增加与可用频谱资源的稀缺之间的矛盾日益凸显^[1]. 为了实现高速的信息传输,高效传输技术受到越来越多的关注. 正交频分复用 (OFDM) 利用子载波间正交性提高频谱利用效率,是一种频谱有效的传输

技术^[2];同时,该技术分别使用了快速傅里叶正变换和逆变换 (FFT/IFFT) 实现信号的发射和接收,是一种可实时实现的传输方案. 经过多年的研究,学术界和产业界已经把 OFDM 作为多种移动通信标准的物理层传输方案^[3],如无线局域网标准 IEEE802.11a,无线广域网标准 WiMAX 和第四代蜂窝移动网标准 LTE-A 等.

收稿日期:2012-07-10

基金项目:中央高校基本科研业务费专项资金资助(11QZR02);福建省自然科学基金项目(2012J05119);广西无线宽带通信与信号处理重点实验室 2011 年度主任基金项目(21104);华侨大学科研基金资助项目(12BS222)

作者简介:陈东华(1977—),男,安徽省濉溪县人,华侨大学讲师,博士,主要研究方向为宽带移动通信.

OFDM 技术之所以具有诸多优点,其根本原因在于 OFDM 子信道之间具有正交性.然而在实际的通信过程中,收发信机之间的载波震荡频率将会出现偏差,称为载波频偏(CFO).即使标称频率相同,通常也会存在 0.000 01% ~ 0.000 1% 的偏差,这种偏差将会破坏 OFDM 子信道之间的正交性.由移动台移动导致的收发信机之间的位置变化也会产生 CFO,不仅如此,移动台移动还会产生信道随时间的变化,从而产生时间选择性衰落^[4].

为了补偿 CFO,接收机必须获得 CFO 的精确估计.针对 OFDM 系统的 CFO 估计,目前已有大量文献研究. CFO 估计技术可分为时域方法和频域方法 2 大类,前者在接收机对接收信号 FFT 之前进行,而后者在接收机 FFT 之后进行.时域估计方法主要用于分数倍频偏估计,而频域估计方法主要用于整数倍频偏估计,分数倍频偏的估计更具挑战性.采用循环前缀(CP)^[5-6]和重复时隙(RS)^[7-8]估计 CFO 是 2 种较为常见的时域 CFO 估计方法,这类方法均是基于相关原理的思想.由于相关运算计算简单,此类估计方法在实际系统中应用广泛.现有基于相关原理的 CFO 估计均是在静态信道环境条件下进行的,时变信道环境中基于相关原理的 CFO 估计性能目前还未见报道.因此本文拟探讨这种情况下的 CFO 估计问题,研究适用于信道时变并采用相关原理的 CFO 估计方法.

1 OFDM 系统模型

发射机首先根据调制方式把待传输比特流映射为频域调制符号 $X(k)$,不失一般性,本文采用 QPSK 调制方式,频域调制符号再经过串并转换后送入 IFFT 模块进行 OFDM 调制. OFDM 调制后的时域信号输出为

$$x(n) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k=0}^{N-1} X(k) \exp(j2\pi kn/N) \quad n = 0, 1, \dots, N-1$$

其中, N 和 $X(k)$ 分别为以子载波数计的符号长度和第 k 个子载波数据.为了克服信道频率选择性,时域信号序列 $\{x(n), n = 0, 1, \dots, N-1\}$ 在增加长度为 G 的循环前缀(如图 1 所示)后送入信道中传输.

在接收端,接收机接收到的时域信号可表示为

$$r(n) = e^{j2\pi n \varepsilon} \sum_{l=0}^{L-1} h(n, l) x(n-l) + w(n)$$

$$n = -G, \dots, N-1 \quad (1)$$

其中, ε 为收发信机之间的 CFO, $h(n, l)$ 为 n 时刻第 l 条传输路径对应的信道脉冲响应(CIR), L 为最大信道传输路径数, $w(n)$ 是均值为零、方差为 σ^2 的加性高斯白噪声(AWGN).在静态信道环境中 $h(n, l) = h(l), n = -G, \dots, N-1$, 此时 (1) 式变为

$$r(n) = e^{j2\pi n \varepsilon} \sum_{l=0}^{L-1} h(l) x(n-l) + w(n) \quad (2)$$

为了解调接收信号,接收机需要补偿载波频偏,为此需首先得到 CFO 的估计.

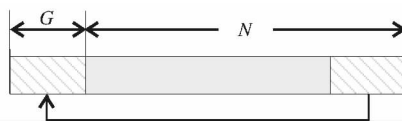


图 1 OFDM 符号格式

2 时域 CFO 估计方法

2.1 基于 CP 的 CFO 估计

由 (1) 式或 (2) 式,载波频偏 ε 使得接收信号产生 $2\pi n \varepsilon / N$ 的相位旋转,这也正是基于 CP 的 CFO 估计的出发点.具体来说,长度为 G 的循环前缀和有效符号最后 G 个对应样值之间的相位差包含了 CFO 的信息,通过提取该相位差进而达到估计 CFO 的目的.由图 1 可知,循环前缀样值是有效符号最后 G 个样值的复制,在静态信道假设下,再由 (2) 式,有效符号最后 G 个样值对应的接收信号与 CP 对应的接收信号之间的数学关系式为

$$r(n+N) = e^{j2\pi n \varepsilon} r(n) = e^{j2\pi \varepsilon} r(n) \quad n = -G, \dots, N-1 \quad (3)$$

由 (3) 式不难看出,有效符号最后 G 个接收样值相对于 CP 接收样值产生了 $2\pi \varepsilon$ 的相位差,如果能够提取该相位差,即可得到 ε 的估计.为了提取该相位差,对 2 个部分接收信号对应样值做相关运算可得

$$R_{n, n+N} = \sum_{n=-G+L}^{-1} r^*(n) r(n+N) = A e^{j2\pi \varepsilon} \quad (4)$$

其中, A 为与相位无关的正实数,且可表示为

$$A = \sum_{n=-G+L}^{-1} r^*(n) r(n) = \sum_{n=-G+L}^{-1} |r(n)|^2$$

对 (4) 式两边取反正切函数并取主值得 CFO 的估计为

$$\varepsilon = \arg\{R_{n, n+N}\}$$

相关运算即 (4) 式舍去了 CP 的最初 L 个样值,这

是为了避免因多径信道引入的前一个符号对当前符号 CP 的干扰。

有效符号最后 G 个样值对应的接收信号与 CP 对应的接收信号之间的关系式 (3) 是在静态信道假设下得到的,然而在时变信道下,该关系式不再成立,此时基于 CP 的 CFO 估计算法的性能将会严重恶化.为了降低信道时变的影响,利用短时训练序列来估计 CFO,从而达到提高时变信道中 CFO 的估计精度的目的。

2.2 基于短时训练序列的 CFO 估计

RS 估计方法是另一类 CFO 估计方法,它把 OFDM 符号分割成若干个重复的短时段,通过重复的短时段之间的相关运算来估计 CFO. RS 方法最初应用于扩展 CFO 的估计范围,受 RS 方法的启发,本文将短时重复序列应用于时变信道的 CFO 估计。

基于短时重复序列的信号传输结构如图 2 所示, M 个 OFDM 连续符号组成一个传输帧,在连续 2 个符号之间插入短时训练序列,短序列由 2 部分长度为 P 的相同序列通过复制而构成,且短序列的长度 $2P = N$. 在移动应用环境中,由于信道随时间是缓慢渐变的随机过程,因此短时间观察范围内,信道响应值近似相等或可认为信道是时不变的;在较长观察范围内,信道响应的变化非常剧烈,此时不可假设信道时长不变.具体到 CFO 估计问题,由于短序列长度 $2P$ 很小,因此在短序列持续时间间隔内,信道响应可近似认为是不变的,从而相对于基于 CP 的较长观察时间范围而言可望获得较好的 CFO 估计性能。

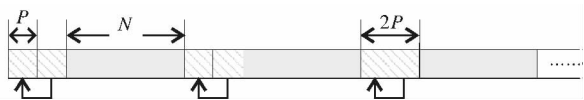


图 2 OFDM 传输帧格式

RS 估计方法是在 OFDM 符号内进行序列的重复,即整个 OFDM 符号都为训练序列,而本文是独立于 OFDM 符号的短训练序列,因此从训练开销上来说本文序列更有优势。

基于短序列的 CFO 估计算法推导:假设前半段短序列接收信号为 $\{y(n), n = 0, 1, \dots, P-1\}$, 则后半段接收序列可表示为

$$y(n+P) = e^{j2\pi\frac{\epsilon}{N}n}y(n) \quad n = 0, 1, \dots, P-1$$

利用与 2.1 节相同的方法可得 CFO 的估计为

$$\hat{\epsilon} = \frac{N}{2\pi P} \arg \left\{ \sum_{n=L}^{P-1} y^*(n)y(n+P) \right\} \quad (5)$$

为了降低单个短序列 CFO 估计误差,将各个短序列对应的 CFO 估计出来之后,再对这些 CFO 估计值进行平均,从而减小单个序列 CFO 估计值的随机偏差。

3 仿真分析

为了衡量时变信道环境中 2 种方法的估计性能,对上述 2 种算法进行了系统仿真研究. 仿真参数:OFDM 符号含有 256 个调制复符号,即 $N = 256$; 循环前缀包含 16 个样值,即 $G = 16$; 系统采用 QPSK 调制,短时训练块的长度参数 $P = 16$; 多径信道由 4 条独立衰落的等增益时变路径组成,每径的时变抽头按 Jakes 模型产生;信道变化快慢用归一化多普勒频率(多普勒频率对 OFDM 子载波间隔归一化)^[4] 来表示,记为 f_d ,归一化多普勒频率越大则信道变化越快,反之则越慢, $f_d = 0$ 时信道不随时间变化。

图 3 比较了在 2 种信噪比 (SNR) 条件下 2 种 CFO 估计方法的均方误差 (MSE) 随 f_d 变化的性能曲线. 由图 3 可以看出,随着归一化多普勒频率的增加,信道时变逐渐加快,基于循环前缀估计方法的 MSE 急剧增加,性能恶化严重,而采用短序列方法的 MSE 变化缓慢,在所考虑的多普勒频率范围内基本保持不变. 这是由于循环前缀方法的观察时间间隔为 OFDM 符号长度 N ,短序列方法的观察时间间隔为 P ,而 $P \ll N$,所以短序列方法中信道响应时变的影响较小,而循环前缀方法中信道响应时变的影响较为严重。

图 4 仿真了固定归一化多普勒频率时 2 种方法的 MSE 性能随 SNR 变化的关系曲线. 由图 4 可知,在信道变化较快时,基于循环前缀方法的 MSE 随 SNR 基本保持不变,这说明信道变化导致的误差对 CFO 估计造成的影响远远超过噪声对 CFO 估计的影响,即信道时变对循环前缀方法的影响非常严重. 同时可以看到,在高 SNR 区域和在相同的多普勒频率时,短序列方法的 MSE 性能均优于循环前缀方法,例如,在信噪比为 40 dB、时变信道归一化多普勒频率为 0.3 时,前后 2 种方法的估计 MSE 分别为 0.002 3 和 0.1,这进一步证实了之前的分析。

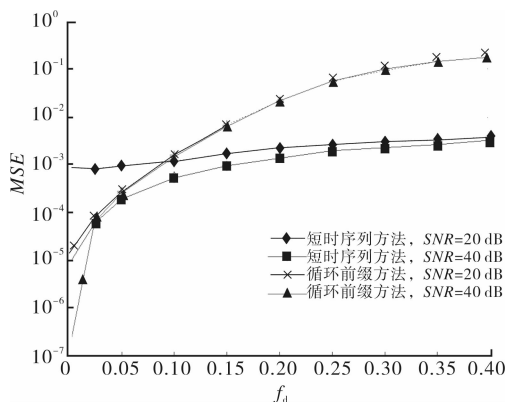


图3 MSE随 f_d 变化的性能曲线

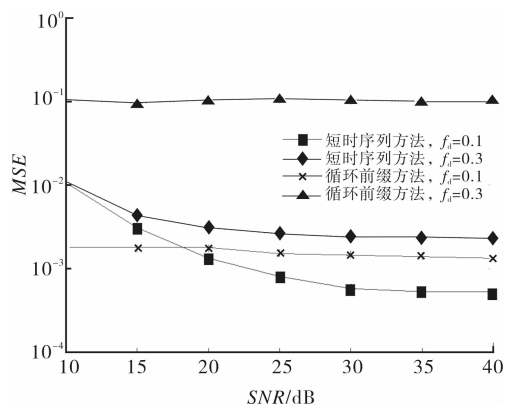


图4 MSE性能随SNR变化的关系曲线

另一方面,图3和图4仿真结果都显示,在低SNR区域和小多普勒频率条件下,循环前缀方法要优于短时序列方法,这是由于小多普勒频率对应信道变化非常缓慢的情况.当多普勒频率为0时,信道在所有观察长度范围内都不随时间变化,因此信道时变对2种方法的影响都很小,这种情况下循环前缀方法之所以优于短时序列方法,要归结为短时序列方法的噪声放大效应.由⑤式可知,短时训练方法的CFO估计值比循环前缀估计方法多了一个放大因子 N/P ,该放大因子放大了噪声影响,因此在信道变化极为缓慢或时不变信道条件下,短时训练方法的性能要低于循环前缀方法的性能.为了验证这一结论,图5仿真了在多普勒频率为0(即静态信道)时2种估计方法的MSE性能,图中结果明显地证明了前述观点.

4 结论

研究了采用短时重复训练序列进行载波频偏估

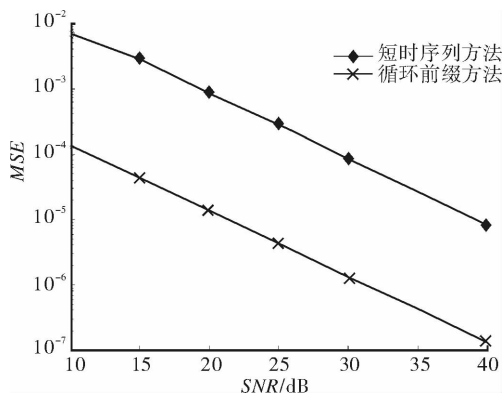


图5 静态信道时的MSE性能

计的方法,该方法通过减小相关间隔来降低信道时变对载波频偏估计的影响.研究表明,尽管在静态信道条件下循环前缀方法的性能优于短时序列方法的性能,然而在高速移动环境中,后者却比前者有显著的性能优势,这说明短时序列方法在时变信道CFO的估计中是行之有效的.

参考文献:

- [1] Badoi C I, Prasad N, Croitoru V, et al. 5G based on cognitive radio[J]. Wireless Personal Com, 2011, 57(3): 441.
- [2] Zhou X, Fang Y, Wang M. Compressed sensing based channel estimation for fast fading OFDM systems[J]. J of Syst Eng and Electr, 2010, 21(4): 550.
- [3] 朱颜锐,田斌,安全坤,等.一种快速OFDM调制信号识别算法[J].西安电子科技大学学报,2012,39(1):17.
- [4] Gupta P, Mehra D K. A novel technique for channel estimation and equalization for high mobility OFDM systems[J]. Wireless Personal Com, 2009, 49(4): 613.
- [5] Lashkarian N, Kiaei S. Class of cyclic-based estimators for frequency-offset estimation of OFDM systems[J]. IEEE Trans on Com, 2000, 48(12): 2139.
- [6] Tsai Y R, Li X S, Wei C Y. Data-carrier aided carrier frequency offset estimation for OFDM systems[C]//IEEE Vehicular Techn Conf, [s. n.]: IEEE Press, 2008: 898-902.
- [7] Morelli M, Mengali M. An improved frequency offset estimator for OFDM applications[J]. IEEE Com Letters, 1999, 3(3): 75.
- [8] Ghogho M, Ciblat P, Swami A, et al. Training design for repetitive-slot-based CFO estimation in OFDM[J]. IEEE Trans on Signal Proce, 2009, 57(12): 4958

一类离散模糊双线性切换系统的 H_∞ 控制

毛北行¹, 周长芹¹, 卜春霞²

(1. 郑州航空工业管理学院 数理系, 河南 郑州 450015;
2. 郑州大学 数学系, 河南 郑州 450001)

摘要:研究了一类基于 T-S 模型的离散模糊双线性切换系统的 H_∞ 控制问题:通过 Lyapunov 函数得到系统稳定的条件和切换律设计方案,并把最终结果转化为线性矩阵不等式. 通过数值算例说明了该方法的有效性.

关键词:离散模糊双线性切换系统; H_∞ 控制;线性矩阵不等式

中图分类号:TP13 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2012.05.025

The H_∞ control for discrete-time fuzzy bilinear switched system

MAO Bei-xing¹, ZHOU Chang-qin¹, BU Chun-xia²

(1. Dept. of Mathe. and Phy., Zhengzhou Inst. of Aeronautical Ind. Manage., Zhengzhou 450015, China;
2. Dept. of Mathe., Zhengzhou Univ., Zhengzhou 450001, China)

Abstract:The H_∞ control problem of a kind of discrete-time fuzzy bilinear switched systems based on T-S model was studied. The stable condition and switching laws design method were concluded based on Lyapunov function. The conclusion was given in linear matrix inequality. The method validity was testified through numerical example.

Key words:discrete-time fuzzy bilinear switched system;the H_∞ control;linear matrix inequality

0 引言

模糊控制是研究非线性系统较成功的方法之一,目前已经取得了丰硕的成果^[1-4]. 对于非线性系统,用 T-S 模型不能描述时,有时可用双线性系统模型来建模^[5],双线性模型是基于 T-S 模型的,其模糊控制引起了控制界的广泛关注^[6]. 但如果一个系统建模为模糊双线性切换系统,关于这类控制系统的研究成果还很少见. 鉴于此,本文基于模糊 T-S 模型,根据平行补偿算法,研究一类离散模糊双线性切换模型的 H_∞ 控制问题,以期通过 Lyapunov 函

数得到系统稳定的条件,并把最终结果转化为线性矩阵不等式.

1 系统描述

由 T-S 模型描述的模糊双线性系统,其第 i 条规则为:

$$R^i: \text{假如 } \xi_1(k) \text{ 是 } M_{\sigma_1}^i \cdots \text{ 和 } \xi_p(k) \text{ 是 } M_{\sigma_p}^i, \text{ 那么}$$

$$\begin{cases} x(k+1) = A_{\sigma_i}x(k) + B_{\sigma_i}u(k) + \\ N_{\sigma_i}x(k)u(k) + D_{\sigma_i}\omega(k) \\ z(k) = C_{\sigma_i}x(k) \end{cases}$$

收稿日期:2012-03-18

基金项目:国家自然科学基金项目(51072184);郑州航空工业管理学院青年基金项目(2012113004)

作者简介:毛北行(1976—),男,河南省洛阳市人,郑州航空工业管理学院副教授,硕士,主要研究方向为切换系统与模糊系统.

其中, $i \in I = \{1, 2, \dots, s\}$ 为模糊规则数; $M_{\sigma_j}^i$ 是模糊集合; $\xi_j(t) \in R^p$ 是模糊前件变量; $x(t) \in R^n$ 是状态变量; $u(t) \in R^m$ 是系统的控制输入; $\omega(t)$ 为外部扰动; $A_{\sigma_i}, B_{\sigma_i}, C_{\sigma_i}, D_{\sigma_i}, N_{\sigma_i}$ 为适当位数的常数矩阵.

本文考虑依赖状态的切换信号 $\sigma = \sigma(x(k))$, 设 $\{\tilde{\Omega}_1, \dots, \tilde{\Omega}_l\}$ 是 R^n 的一个分割, 即 $\bigcup_{i=1}^l \tilde{\Omega}_i = R^n \setminus \{0\}$, 且 $\tilde{\Omega}_i \cap \tilde{\Omega}_j = \emptyset, i \neq j$, 当 $x(k) \in \tilde{\Omega}_\sigma$, 切换信号为 $\sigma = \sigma(x(k))$, 切换信号可由函数

$$v_\sigma(x(k)) = \begin{cases} 1 & x(k) \in \tilde{\Omega}_\sigma \\ 0 & x(k) \notin \tilde{\Omega}_\sigma \end{cases}$$

描述. 通过单点模糊化、乘积推理和中心平均反模糊化方法, 模糊系统的总体模型为

$$\begin{aligned} x(k+1) &= \sum_{\sigma=1}^l \sum_{i=1}^s v_\sigma(x(k)) h_i(\xi(k)) [A_{\sigma_i} x(k) + B_{\sigma_i} u(k) + N_{\sigma_i} x(k) u(k) + D_{\sigma_i} \omega(k)] \\ z(k) &= \sum_{\sigma=1}^l \sum_{i=1}^s v_\sigma(x(k)) h_i(\xi(k)) C_{\sigma_i} x(k) \end{aligned} \quad (1)$$

系统的状态反馈控制律可以表示为

$$u(k) = \frac{\rho_i F_{\sigma_i} x(k)}{\sqrt{1 + x^T(k) F_{\sigma_i}^T F_{\sigma_i} x(k)}} = \rho_i \sin \theta_i$$

其中, F_{σ_i} 为待求的控制器增益, ρ_i 为待定的标量,

$$\begin{aligned} \sin \theta_i &= \frac{F_{\sigma_i} x(k)}{\sqrt{1 + x^T(k) F_{\sigma_i}^T F_{\sigma_i} x(k)}}, \\ \cos \theta_i &= \frac{1}{\sqrt{1 + x^T(k) F_{\sigma_i}^T F_{\sigma_i} x(k)}}, \theta_i \in \left[-\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}\right]. \end{aligned}$$

全局控制律可表示为

$$\begin{aligned} u(t) &= \sum_{\sigma=1}^l \sum_{i=1}^s v_\sigma(x(k)) h_i(\xi(k)) \cdot \frac{\rho_i F_{\sigma_i} x(k)}{\sqrt{1 + x^T(k) F_{\sigma_i}^T F_{\sigma_i} x(k)}} = \\ &= \sum_{\sigma=1}^l \sum_{i=1}^s v_\sigma(x(k)) h_i(\xi(k)) \rho_i \cos \theta_i F_{\sigma_i} x(k) \end{aligned} \quad (2)$$

当 $\omega(k) = 0$ 时, 在控制律 (2) 的作用下, 整个闭环系统的方程可表示为

$$\begin{aligned} x(k+1) &= \sum_{\sigma=1}^l \sum_{i=1}^s v_\sigma(x(k)) h_i(\xi(k)) \Lambda_{\sigma_i} x(k) \end{aligned} \quad (3)$$

其中 $\Lambda_{\sigma_i} = A_{\sigma_i} + \rho_i \sin \theta_i N_{\sigma_i} + \rho_i \cos \theta_i F_{\sigma_i}$.

引理 1 对适当维数的矩阵 X, Y , 下式成立

$$X^T Y + Y^T X \leq \varepsilon^{-1} X^T X + \varepsilon Y^T Y$$

引理 2 (Schur 补) 对给定的对称矩阵 $s =$

$$\begin{bmatrix} s_{11} & s_{12} \\ s_{21} & s_{22} \end{bmatrix}$$

和方阵 s_{11} , 下列 3 个条件等价:

- 1) $s < 0$;
- 2) $s_{11} < 0, s_{22} - s_{12}^T s_{11}^{-1} s_{12} < 0$;
- 3) $s_{22} < 0, s_{11} - s_{12} s_{22}^{-1} s_{12}^T < 0$.

2 主要结果

定理 1 当 $\omega(k) = 0$ 时, 对给定的常数 ρ_i , 如果存在对称正定的矩阵 P_{σ_i} 和矩阵 F_{σ_i} , 假设存在同时非负或者非正的实数 $\beta_{\sigma\lambda} (\sigma = 1, \dots, l; \lambda = 1, \dots, s_\sigma)$, 则矩阵 $P_{\sigma_i} > 0, P_{\lambda_i} > 0, i \in I$, 且满足不等式

$$\begin{bmatrix} -P_{\sigma_i} + \sum_{\lambda=1, \lambda \neq \sigma}^l \beta_{\sigma\lambda} (P_{\lambda_i} - P_{\sigma_i}) & \Lambda_{\sigma_i}^T \\ \Lambda_{\sigma_i} & -P_{\sigma_i}^{-1} \end{bmatrix} < 0$$

则闭环系统 (3) 渐近稳定.

证明 不失一般性, 假设 $\beta_{\sigma\lambda} \geq 0$, 显然对任意的 $x(k) \in R^n \setminus \{0\}$, 至少存在一个 $\sigma \in M$, 使得 $x^T(k) (P_{\lambda_i} - P_{\sigma_i}) x(k) \geq 0$, 令 $\Omega_\sigma = \{x \in R^n \mid x^T(k) (P_{\lambda_i} - P_{\sigma_i}) x(k) \geq 0, \forall x(k) \neq 0\}$, 则 $\bigcup_\sigma \Omega_\sigma = R^n \setminus \{0\}$, 构造集合

$$\tilde{\Omega}_1 = \Omega_1, \tilde{\Omega}_2 = \Omega_2 - \tilde{\Omega}_1, \dots, \tilde{\Omega}_\sigma = \Omega_\sigma - \bigcup_{i=1}^{\sigma-1} \tilde{\Omega}_i$$

显然有 $\bigcup_{i=1}^l \tilde{\Omega}_i = R^n \setminus \{0\}$ 且 $\tilde{\Omega}_i \cap \tilde{\Omega}_j = \emptyset, i \neq j$. 构造切换律 $\sigma(x(k)) = \sigma$, 当 $x(k) \in \tilde{\Omega}_\sigma, \sigma \in M$, 选取 Lyapunon 函数 $V(k) = x^T(k) P_{\sigma_i} x(k)$, 很容易得到定理 1.

定理 2 当 $\omega(k) = 0$ 时, 对给定的常数 ρ_i , 如果存在对称正定的矩阵 P_{σ_i} 和矩阵 F_{σ_i} , 满足不等式

$$\begin{bmatrix} \Omega & A_{\sigma_i} & N_1 & N_2 & N_2 & N_1 & N_3 \\ * & N_4 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ * & * & N_4 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ * & * & * & N_4 & 0 & 0 & 0 \\ * & * & * & * & -\varepsilon_2 I & 0 & 0 \\ * & * & * & * & * & -\varepsilon_1 I & 0 \\ * & * & * & * & * & * & N_5 \end{bmatrix} < 0$$

其中, $N_1 = \rho_i N_{\sigma_i}, N_2 = \rho_i F_{\sigma_i}, N_3 = P_{\sigma_i} A_{\sigma_i}, N_4 = -P_{\sigma_i}^{-1}, N_5 = -(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)^{-1} I, \Omega = -P_{\sigma_i} + \sum_{\lambda=1, \lambda \neq \sigma}^l \beta_{\sigma\lambda} (P_{\lambda_i} - P_{\sigma_i})$, 则闭环系统 (3) 渐近稳定.

证明 引入 Lyapunon 函数

$$V(k) = x^T(k) P_{\sigma_i} x(k)$$

$$\begin{aligned} \Delta V(x(k)) &= x^T(k+1) P_{\sigma_i} x(k+1) - \\ &= x^T(k) P_{\sigma_i} x(k) = x^T(k) [\Lambda_{\sigma_i}^T P_{\sigma_i} \Lambda_{\sigma_i} - P_{\sigma_i}] x(k) \end{aligned}$$

其中

$$\Lambda_{\sigma i} = A_{\sigma i} + \rho_i \sin \theta_i N_{\sigma i} + \rho_i \cos \theta_i F_{\sigma i}$$

$$\Delta V(x(k)) = x^T(k) \{ (A_{\sigma i} + \rho_i \sin \theta_i N_{\sigma i} + \rho_i \cos \theta_i F_{\sigma i})^T \cdot$$

$$P_{\sigma i} (A_{\sigma i} + \rho_i \sin \theta_i N_{\sigma i} + \rho_i \cos \theta_i F_{\sigma i}) - P_{\sigma i} \} x(k) \leq$$

$$x^T(k) \{ A_{\sigma i}^T P_{\sigma i} A_{\sigma i} - P_{\sigma i} + \rho_i \sin \theta_i A_{\sigma i}^T P_{\sigma i} N_{\sigma i} +$$

$$\rho_i \cos \theta_i A_{\sigma i}^T P_{\sigma i} F_{\sigma i} + \rho_i \sin \theta_i N_{\sigma i}^T P_{\sigma i} A_{\sigma i} +$$

$$\rho_i \cos \theta_i F_{\sigma i}^T P_{\sigma i} A_{\sigma i} + \rho_i^2 \sin^2 \theta_i N_{\sigma i}^T P_{\sigma i} N_{\sigma i} +$$

$$\rho_i^2 \cos^2 \theta_i F_{\sigma i}^T P_{\sigma i} F_{\sigma i} + 2\rho_i^2 \sin \theta_i \cos \theta_i N_{\sigma i}^T P_{\sigma i} F_{\sigma i} \} x(k) \leq$$

$$x^T(k) \{ (A_{\sigma i}^T P_{\sigma i} A_{\sigma i} - P_{\sigma i}) + (\varepsilon_1 + \varepsilon_2) P_{\sigma i} A_{\sigma i}^T A_{\sigma i} P_{\sigma i} +$$

$$\varepsilon_1^{-1} \rho_i^2 N_{\sigma i}^T N_{\sigma i} + \varepsilon_2^{-1} \rho_i^2 F_{\sigma i}^T F_{\sigma i} +$$

$$\rho_i^2 (N_{\sigma i}^T P_{\sigma i} N_{\sigma i} + F_{\sigma i}^T P_{\sigma i} F_{\sigma i}) \} x(k)$$

由引理2很容易得到 $\Delta V(x(k)) < 0$.

定理3 对给定的常数 ρ_i , 如果存在对称正定的矩阵 $P_{\sigma i}$ 和矩阵 $F_{\sigma i}$, 满足不等式

$$\begin{bmatrix} \Omega & N_1 & A_i & N_2 & N_3 & 0 & 0 & C_i & N_2 & N_3 & N_4 \\ * & N_{10} & 0 & 0 & 0 & D_{\sigma i} & N_5 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ * & * & N_{11} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ * & * & * & N_{11} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ * & * & * & * & N_{11} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ * & * & * & * & * & -I & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ * & * & * & * & * & * & N_6 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ * & * & * & * & * & * & * & -I & 0 & 0 & 0 \\ * & * & * & * & * & * & * & * & N_7 & 0 & 0 \\ * & * & * & * & * & * & * & * & * & N_8 & 0 \\ * & * & * & * & * & * & * & * & * & * & N_9 \end{bmatrix} < 0$$

则系统①具有 H_∞ 性能 γ .

$$N_1 = D_{\sigma i}^T P_{\sigma i} A_{\sigma i} \quad N_2 = \rho_i N_{\sigma i} \quad N_3 = \rho_i F_{\sigma i}$$

$$N_4 = P_{\sigma i} A_{\sigma i} \quad N_5 = P_{\sigma i} D_{\sigma i} \quad N_6 = -(\varepsilon_3 + \varepsilon_4)^{-1} I$$

$$N_7 = -(\varepsilon_1^{-1} + \varepsilon_3^{-1})^{-1} I \quad N_8 = -(\varepsilon_2 + \varepsilon_4)^{-1} I$$

$$N_9 = -(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)^{-1} I \quad N_{10} = -\gamma^2 I \quad N_{11} = -P_{\sigma i}^{-1}$$

$$\Omega = -P_{\sigma i} + \sum_{\lambda=1, \lambda \neq \sigma}^l \beta_{\sigma \lambda} (P_{\lambda i} - P_{\sigma i})$$

证明 在控制律②的作用下, 整个闭环系统的方程可表示为

$$x(k+1) = \sum_{\sigma=1}^l \sum_{i=1}^s v_\sigma(x(k)) h_j(\xi(k)) \cdot [\Lambda_{\sigma i} x(k) + D_{\sigma i} \omega(k)]$$

不失一般性, 假设 $\beta_{\sigma \lambda} \geq 0$, 显然对任意的 $\eta(k) = [x^T(k), \omega^T(k)]^T \in R^n \setminus \{0\}$, 至少存在一个 $\sigma \in M$ 使得 $\eta^T(k) (P_{\lambda i} - P_{\sigma i}) \eta(k) \geq 0$, 令

$$\Omega_\sigma = \{ \eta \in R^n \mid \eta^T(k) (P_{\lambda i} - P_{\sigma i}) \eta(k) \geq 0, \forall \eta(k) \neq 0 \}$$

则 $\cup_{\sigma} \Omega_\sigma = R^n \setminus \{0\}$, 构造集合

$$\tilde{\Omega}_1 = \Omega_1, \tilde{\Omega}_2 = \Omega_2 - \tilde{\Omega}_1, \dots, \tilde{\Omega}_\sigma = \Omega_\sigma - \bigcup_{i=1}^{\sigma-1} \tilde{\Omega}_i$$

显然有 $\bigcup_{i=1}^l \tilde{\Omega}_i = R^n \setminus \{0\}$ 且 $\tilde{\Omega}_i \cap \tilde{\Omega}_j = \emptyset, i \neq j$. 构造切换律 $\sigma(x(k)) = \sigma$, 当 $\eta(k) \in \tilde{\Omega}_\sigma, \sigma \in M$, 引入 Lyapunov 函数

$$V(k) = x^T(k) P_{\sigma i} x(k)$$

$$z^T(k) z(k) - \gamma^2 \omega(k)^T \omega(k) + \Delta V(x(k)) \leq$$

$$\begin{bmatrix} x(k) \\ \omega(k) \end{bmatrix}^T \begin{bmatrix} \Psi & D_{\sigma i}^T P_{\sigma i} A_{\sigma i} \\ * & \Pi \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x(k) \\ \omega(k) \end{bmatrix} < 0$$

$$\Psi = A_{\sigma i}^T P_{\sigma i} A_{\sigma i} - P_{\sigma i} + C_{\sigma i}^T C_{\sigma i} + (\varepsilon_1 +$$

$$\varepsilon_2) P_{\sigma i} A_{\sigma i}^T A_{\sigma i} P_{\sigma i} + (\varepsilon_1^{-1} + \varepsilon_3^{-1}) N_{\sigma i}^T N_{\sigma i} + (\varepsilon_2^{-1} +$$

$$\varepsilon_4^{-1}) \rho_i^2 F_{\sigma i}^T F_{\sigma i} + \rho_i^2 (N_{\sigma i}^T P_{\sigma i} N_{\sigma i} + F_{\sigma i}^T P_{\sigma i} F_{\sigma i}) +$$

$$\sum_{\lambda=1, \lambda \neq \sigma}^l \beta_{\sigma \lambda} (P_{\lambda i} - P_{\sigma i})$$

$$\Pi = D_{\sigma i}^T D_{\sigma i} + (\varepsilon_3 + \varepsilon_4) P_{\sigma i} D_{\sigma i}^T D_{\sigma i} P_{\sigma i} - \gamma^2 I$$

利用 Schur 补引理很容易得到定理3.

当 $\omega(k) = 0$ 时, 很容易得到系统渐稳, 所以系统①具有 H_∞ 性能 γ .

3 数值算例

$$A_{11} = \begin{bmatrix} -96 & -56 \\ 52 & -100 \end{bmatrix} \quad A_{12} = \begin{bmatrix} -102 & -10 \\ 50 & -50 \end{bmatrix}$$

$$A_{21} = \begin{bmatrix} -45 & -7.9 \\ 43 & -28 \end{bmatrix} \quad A_{22} = \begin{bmatrix} -87 & -30 \\ 10 & -50 \end{bmatrix}$$

$$N_{11} = \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad N_{12} = \begin{bmatrix} 1 & 2 \\ 0 & -4 \end{bmatrix}$$

$$N_{21} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad N_{22} = \begin{bmatrix} 1 & 2 \\ 1 & -1 \end{bmatrix}$$

$$B_{11} = \begin{bmatrix} -1 \\ 1 \end{bmatrix} \quad B_{12} = \begin{bmatrix} 5 \\ 1 \end{bmatrix}$$

$$B_{21} = \begin{bmatrix} 2 \\ 1 \end{bmatrix} \quad B_{22} = \begin{bmatrix} 5 \\ 1 \end{bmatrix}$$

$$D_{11} = \begin{bmatrix} -5 & 0 \\ 5 & -1 \end{bmatrix} \quad D_{12} = \begin{bmatrix} -2 & 2 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$$

$$D_{21} = \begin{bmatrix} 3 & 5 \\ 1 & -1 \end{bmatrix} \quad D_{22} = \begin{bmatrix} 1 & 3 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$$

$$C_{11} = [1 \quad 2] \quad C_{12} = [2 \quad -1]$$

$$C_{21} = [1 \quad -1] \quad C_{22} = [1 \quad 1]$$

求解得矩阵

$$F_{11} = [-1.067 \quad 1] \quad F_{12} = [-0.462 \quad 6]$$

$$F_{21} = [-1.205 \quad 7] \quad F_{22} = [-1.632 \quad 8]$$

2 个子系统初始值为

$$x_{10} = [-1.5 \quad 1.8]^T$$

$$x_{20} = [-1.7 \quad 2.6]^T$$

4 结语

本文研究了一类离散的基于 T-S 模型模糊双线性切换系统的 H_∞ 控制问题,利用 Lyapunov 稳定性理论和线性矩阵不等式处理方法给出了系统稳定的充分条件和切换律的设计方案,并通过数值算例说明了该方法的有效性.

参考文献:

[1] Souza F O, Mozelli L A, Palhares R M. On stability and stabilization of T-S fuzzy time-delay systems [J]. IEEE Trans Fuzzy Syst, 2009, 17(6): 1450.

[2] Tsai S H, Li T H S. Robust fuzzy control of a class fuzzy bilinear systems with time-delay [J]. Chaos Solitons and Fractals, 2009, 39(15): 2028.

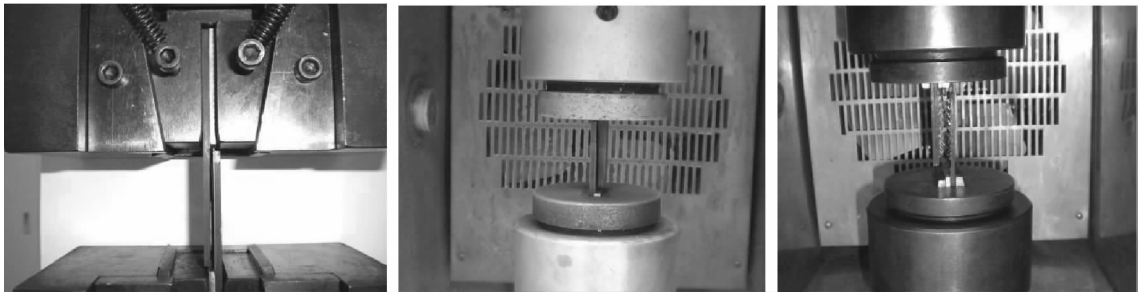
[3] 毛北行, 喻军, 孟晓玲, 等. 一类切换模糊时滞系统的 H_∞ 鲁棒控制 [J]. 河南科学, 2011, 29(5): 508.

[4] 王建军, 毛北行, 卜春霞. 一类时滞离散模糊切换系统的 H_∞ 控制 [J]. 河南科学, 2011, 29(3): 256.

[5] Li T H S, Tsai S H. T-S fuzzy bilinear model and fuzzy controller design for a class of nonlinear systems [J]. IEEE Trans Fuzzy Syst, 2007, 15(3): 494.

[6] Peng Chen, Yue Dong, Yang Taicheng, et al. On delay-dependent approach for robust stability and stabilization of T-S fuzzy systems with constant delay and uncertainties [J]. IEEE Trans on Fuzzy Syst, 2009, 17(5): 1143.

(上接第 80 页)



a)常温

b)低温

c)高温

图 6 3 种温度下的最终破坏试样

参考文献:

[1] Tita V, Carvalho J, Vandepitte D. Failure analysis of low velocity impact on thin composite laminates: Experimental and numerical approaches [J]. Composite Structures, 2008, 83(4): 413.

[2] Wang W X, Takao Y, Matsubara T, et al. Improvement of the interlaminar fracture toughness of composite laminates by whisker reinforced interlamination [J]. Composites Sci and Tech, 2002, 62(6): 767.

[3] Mosallam A S. Strength and ductility of reinforced concrete moment frame connections strengthened with quasi-isotropic laminates [J]. Composites (Part B): Engineer-

ing, 2000, 31(6/7): 481.

[4] Marshall I H, Arnold W S, Wood J. Observations on bolted connections in composite structures [J]. Composite Structures, 1989, 13(2): 133.

[5] Shu X P, Soldatos K P. An accurate de-lamination model for weakly bonded laminates subjected to different sets of edge boundary conditions [J]. Int J of Mech Sci, 2001, 43(4): 935.

[6] Dano M L, Hyer M W. SMA-induced snap-through of unsymmetric fiber-reinforced composite laminates [J]. Int J of Solids and Structures, 2003, 40(22): 5949.

[7] HB 7071—94, 中华人民共和国航空工业标准 [S].

四元数自共轭矩阵的一个性质

徐继军¹, 任喜凤²

(1. 郑州师范学院 数学系, 河南 郑州 450044;

2. 郑州轻工业学院 数学与信息科学系, 河南 郑州 450002)

摘要:讨论了四元数自共轭矩阵的一个性质,利用该性质把 n 阶四元数正定(半正定、负定)自共轭矩阵的定义予以简化,得到了与四元数自共轭矩阵的相同结论.

关键词:四元数;自共轭矩阵;正定

中图分类号: O151.21 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.2095-476X.2012.05.026

A property of quaternion self-conjugate matrix

XU Ji-jun¹, REN Xi-feng²

(1. Dept. of Mathe., Zhengzhou Normal Univ., Zhengzhou 450044, China;

2. Dept. of Mathe. and Infor. Sci., Zhengzhou Univ. of Light Ind., Zhengzhou 450002, China)

Abstract: A property of quaternion self-conjugate matrix was discussed. The definition of n order quaternion positive definite (positive semi-definite, negative definite) self-conjugate matrix was simplified using this property and the same conclusions with quaternion self-conjugate matrix were drawn.

Key words: quaternion; self-conjugate matrix; positive definite

0 引言

四元数是复数的推广.随着刚体力学理论的发展,人们发现四元数和四元数矩阵在许多问题中有广泛的应用^[1-2].实四元数矩阵研究的主要难点是四元数乘法具有不可交换性,四元数自共轭矩阵的研究是四元数代数理论的主要方面,这也促使人们对四元数自共轭矩阵问题展开研究^[3-4].本文拟讨论四元数自共轭矩阵的一个性质,并利用该性质把 n 阶四元数正定(半正定、负定)自共轭矩阵的定义予以简化,以期得到与四元数自共轭矩阵的相同结论.

1 预备知识

本文的 R, Q, C 分别实数集、四元数体和复数集. U 表示 $m \times n$ 阶四元数体上的矩阵集,若 $A \in U$,

则 A 是 n 阶正定(半正定、负定)自共轭矩阵.

定义 1 设

$$x = a + bi + cj + dk \quad \text{①}$$

其中, $a, b, c, d \in R; i, j, k$ 满足 $i^2 = j^2 = k^2 = -1, ij = -ji = k, jk = -kj = i, ki = -ik = j$, 则称形为式①的 x 为四元数.当 $c = d = 0$ 时,式①表示的四元数就是复数;当 $b = c = d = 0$ 时,式①表示的四元数就是实数.

对于数的加法和乘法来说,实数集和复数集都能够成域,而对于四元数则不构成域,因为它不是交换环,故一般称为四元数体,记为 Q .

定义 2 设矩阵 $A = (a_{ij})_{m \times n}, a_{ij} \in Q$, 则称 A 为四元数矩阵.

定义 3 设 A 为 n 阶四元数矩阵,若对任意非零 n 维四元数行向量 X, XAX' 均为实数,则 A 为自共轭矩阵. X' 是 X 的转置,它是任意非零 n 维四元数列向量.

定义 4 设 A 是四元数体 Q 上的一个 n 阶自共轭矩阵, 如果对 Q 上任意非零行向量 $X = (x_1, x_2, \dots, x_n)$ 恒有 $XAX' > 0$, 则 A 是一个正定 (或半正定、负定) 的自共轭矩阵.

定义里包含了 2 个前提条件: 1) A 是 n 阶四元数自共轭矩阵; 2) 对于任意非零 n 维四元数行向量 X , 恒有 $XAX' > 0$ (≥ 0 或 < 0).

其实, 定义里第 1 个条件中, 要求 A 是自共轭矩阵是多余的, 笔者可以证明.

2 定理及证明

定理 1 设 A 为 n 阶四元数矩阵, 则 A 为自共轭矩阵的充要条件是: 对任意非零 n 维四元数行向量 X , 有 XAX' 均为实数.

证明 (充分性) 设四元数矩阵 $A = (a_{st})_{nm}$, 取 $X = (0, \dots, 0, 1, 0, \dots, 0)$

$$(S)$$

则 $XAX' = (0, \dots, 0, 1, 0, \dots, 0)(a_{st})(0, \dots, 0, 1, 0, \dots, 0)' = a_{ss}$ ①

$$(S) \quad (S)$$

为实数. 其中, $s = 1, 2, \dots, n$.

又取 $X = (0, \dots, 0, 1, 0, \dots, 0, 1, 0, \dots, 0)$

$$(S) \quad (t)$$

其中, $1 \leq s < t \leq n$. 则 $XAX' = (0, \dots, 0, 1, 0, \dots, 0, 1, 0, \dots, 0)(a_{st}) \cdot$

$$(S) \quad (t)$$

$(0, \dots, 0, 1, 0, \dots, 0, 1, 0, \dots, 0)' = a_{ss} + a_{st} + a_{ts} + a_{tt}$

已证 a_{ss}, a_{tt} 为实数, 于是 $a_{st} + a_{ts}$ 必须为实数.

设 $a_{ts} = a_1 + b_1i + c_1j + d_1k$
 $a_{st} = a_2 + b_2i + c_2j + d_2k$

其中, $a_1, b_1, c_1, d_1, a_2, b_2, c_2, d_2$ 均为实数; i, j, k 为四元数的虚单位, 则

$$a_{ts} + a_{st} = (a_1 + a_2) + (b_1 + b_2)i + (c_1 + c_2)j + (d_1 + d_2)k$$

为实数, 因而必须有

$$b_1 = -b_2 \quad c_1 = -c_2 \quad d_1 = -d_2 \quad \text{②}$$

再取 $X = (0, \dots, 0, 1, 0, \dots, 0, i, 0, \dots, 0), 1 \leq s < t \leq n$, 则 $XAX' = a_{ss} - ia_{ts} + ia_{st} + a_{tt}$ 为实数. 已证

a_{ss}, a_{tt} 为实数, 于是 $-ia_{ts} + ia_{st}$ 必须是实数, 即

$$-ia_{ts} + ia_{st} = -i(a_1 + b_1i + c_1j + d_1k) + i(a_2 + b_2i + c_2j + d_2k) = -a_1i + b_1 - c_1k + d_1j + a_2i - b_2 - c_2k + d_2j =$$

$$(b_1 - b_2) + (a_2 - a_1)i + (d_1 + d_2)j - (c_1 + c_2)k$$

必须为实数, 从而必须有

$$a_1 = a_2 \quad d_1 = -d_2 \quad c_1 = -c_2 \quad \text{③}$$

综合①②③可得 $a_{ts} = a_{st} (s, t = 1, 2, \dots, n)$, 即 A 是自共轭矩阵, 充分性获证. 必要性是显然的, 证明过程略. 同理可推出 n 阶复矩阵为变 Hermitian 矩阵的充要条件.

定理 2 该 A 为 n 阶复矩阵, 则 A 为 Hermitian 矩阵的充要条件是: 对任意非零 n 维复向量 X , XAX' 均为实数.

证明过程略.

由定理 2 可知, 复正定 (半正定、负定) 矩阵定义中, 关于 Hermitian 矩阵的这个条件也是多余的.

3 结论

利用上述定理, 显然可以把 n 阶四元数正定 (半正定、负定) 自共轭矩阵以及复正定 (半正定、负定) 矩阵的定义予以简化. 但对于实正定 (半正定、负定) 对称矩阵的定义, “矩阵 A 为实对称矩阵”这一条件是不可缺少的. 因为存在非对称实矩阵 A , 使得对任意非零 n 维实向量 X , XAX' 均为实数, 即使要求 $XAX' > 0$, 也仍然有这样的实矩阵存在.

参考文献:

[1] 张树青, 邹媛媛. 四元数矩阵的复表示与四元数矩阵之迹[J]. 烟台师范学院学报: 自然科学版, 2003, 19 (2): 16.

[2] 伍俊良, 邹黎敏, 陈香萍. 四元数体上斜自共轭矩阵的几个定理[J]. 辽宁师范大学学报: 自然科学版, 2008, 31 (1): 23.

[3] 李艳君, 任秋萍, 张权. 自共轭四元数矩阵空间的保行列式加法映射[J]. 高师理科学刊, 2009 (5): 38.

[4] 张树清. 关于“四元数自共轭矩阵的几个定理”的注记[J]. 鲁东大学学报, 2006 (4): 19.