

# 浓香型烟叶分切区位钾含量的变化研究

王根发<sup>1</sup>, 梁娅<sup>2</sup>, 张书伟<sup>1</sup>, 李强<sup>2</sup>, 陈伟<sup>1</sup>,  
苗晨琳<sup>2</sup>, 胡丹丹<sup>2</sup>, 杨永峰<sup>1</sup>, 张峻松<sup>2</sup>

(1. 河南中烟工业有限责任公司 技术中心, 河南 郑州 450000;  
2. 郑州轻工业学院 食品与生物工程学院, 河南 郑州 450001)

**摘要:**以河南省三门峡卢氏浓香型的初烤烟叶为研究对象,进行10段分切后,研究了烟叶叶片不同区位的钾含量.结果表明:30个烟叶分切样品的钾含量在1.14%~2.39%之间,平均值为1.52%;同一片烟叶不同区位的钾含量差异性为极显著,从叶尖到叶基呈现增加的趋势;不同部位烟叶叶片钾含量存在显著差异:下部>中部>上部;各部位相对应的区位钾含量分布规律是:叶尖部分<叶中部分<叶基部分.根据这一认识,可通过聚类分析和类平均法合并小类的方法,以不同区位钾含量的差异性为评价指标,将浓香型烟叶叶片连续分为3段进行后续加工.

**关键词:**浓香型烟叶;钾含量;分切区位;差异性分析

**中图分类号:**TS41<sup>+</sup>1 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2014.06.001

## Study of influence of cutting location on potassium content in robust flavor style flue-cured tobacco

WANG Gen-fa<sup>1</sup>, LIANG Ya<sup>2</sup>, ZHANG Shu-wei<sup>1</sup>, LI Qiang<sup>2</sup>,  
CHEN Wei<sup>1</sup>, MIAO Chen-lin<sup>2</sup>, HU Dan-dan<sup>2</sup>, YANG Yong-feng<sup>1</sup>, ZHANG Jun-song<sup>2</sup>

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

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

**Abstract:** Using He'nan roast flavor style flue-cured tobacco leaf as research object, potassium content from different parts of tobacco leaf after cutting into 10 sections was studied. The results showed that the potassium content of 30 samples ranged from 1.14% to 2.39%, which held an average value of 1.52%. In terms of the same tobacco leaf, the potassium content of each section held significant differences, which showed an increasing trend from the tips of the leaf to the bases. The contents of potassium between different parts differed from each other obviously and showed a trend like lower > middle > upper. The distribution of potassium content in same section of different parts tended to be: tip sections < middle sections < base sections. By the method of cluster analysis and group-average cluster analysis, roast flavor style flue-cured tobacco leaves were cut into three sections consecutively, which based on the differences of potassium content in different parts of tobacco leaves.

**Key words:** robust flavor style flue-cured tobacco leaf; potassium content; cutting location; differences analysis

收稿日期:2014-09-15

作者简介:王根发(1974—),男,河南省新郑市人,河南中烟工业有限责任公司工程师,主要研究方向为烟叶质量控制.

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

# 0 引言

烟草是喜钾作物,充足的钾素供应不仅可保证烟株生长代谢的正常进行和烟株的健壮生长,而且对改善烟叶品质尤为重要.钾可使烟叶成分适中,弹性和柔性增加,叶色呈橘黄色,烟叶燃烧力和持火力显著改善<sup>[1]</sup>,还能降低焦油和 CO 等有害成分的含量.因此,钾对烟叶品质和可用性都是有利因素,钾含量的高低是评价烟叶品质的重要指标之一<sup>[2-4]</sup>.

由于同一叶片在生长过程中受光照等因素的影响有一定差异,因此同一叶片不同区位的品质必然会有差异,其钾含量亦有差异.而目前对烟叶原料的加工和研究在一定程度上忽略了这一差异性,也鲜见对同一叶片不同区位间钾含量差异性研究的相关报道,这对烟叶原料的加工、利用率提高、品质的彰显形成制约.

本文拟以河南省三门峡卢氏的烟叶为研究对象,利用原子吸收法<sup>[5-9]</sup>研究不同区位烟叶样品钾含量的差异性,旨在为烤烟原料的分切加工和合理使用提供参考依据和理论支撑.

## 1 材料与方 法

### 1.1 材料和仪器

材料:烟叶样品是由河南中烟工业有限责任公司提供的 2012 年卢氏产豫烟 11 初烤烟叶,烟叶等级为 B2F,C3F 和 X2F.

试剂:钾元素标准溶液(1 000 μg/mL),北京中治京科标准样品有限公司产;65% HNO<sub>3</sub> 和 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (优级纯),上海振企化学试剂有限公司产;氯化钼(分析纯),天津市科密欧化学试剂有限公司产.

仪器:AA240FS 型火焰原子吸收光谱仪,美国瓦里安中国公司产;MWS-3+型微波消解仪,德国 Berghof 公司产;EL204 型电子天平,梅特勒-托利多仪器公司产;ST-07B 型多功能粉碎机,上海树立仪器仪表有限公司产.

### 1.2 实验方法

**1.2.1 烟叶叶片分切方法** 利用切刀将烟叶分段,其中叶基部分切 7 cm 舍弃,其余部分均分为 10 段,从叶尖到叶基分别编号 1<sup>#</sup>—10<sup>#</sup>,如图 1 所示.

将分切后的样品梗叶分离,用粉碎机粉碎,对分切后的烟叶样品进行编号.从上部烟叶的叶尖开始,依次为 HN-1,HN-2,⋯,HN-30(重复实验分

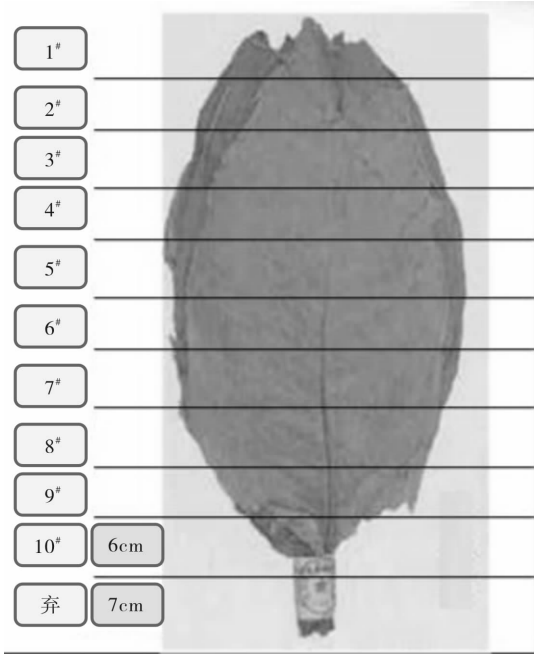


图 1 烟叶分切示意图

别编号为 1-1,1-2,2-1,2-2,⋯,30-1,30-2).

**1.2.2 烟叶样品中钾含量的测定** 按文献[5-9]的方法,利用微波消解-火焰原子吸收光谱仪测定烟叶样品中的钾含量.

## 2 结果与讨论

### 2.1 烟叶分切部位对钾含量的显著性分析

首先根据检测数据对 30 个烟叶分切样品中钾含量进行基本描述统计分析,结果见表 1.由表 1 可知,30 个烟叶分切样品的钾含量在 1.14%~2.39% 之间,平均值为 1.52%.

对不同分区部位的钾含量进行单因素方差分析,

表 1 分切样品的钾含量的基本统计分析表

区位	N	均值 / %	标准偏差	标准误差	均值的 95% 置信区间		极小值 / %	极大值 / %
					下限 / %	上限 / %		
1	9	1.21	0.000 5	0.000 3	1.08	1.34	1.16	1.27
2	9	1.32	0.001 1	0.000 6	1.04	1.59	1.25	1.45
3	9	1.35	0.002 4	0.001 4	0.76	1.93	1.14	1.60
4	9	1.36	0.001 3	0.000 7	1.05	1.68	1.22	1.46
5	9	1.43	0.001 7	0.001 0	1.02	1.84	1.26	1.59
6	9	1.53	0.002 1	0.001 2	1.01	2.04	1.30	1.70
7	9	1.56	0.002 2	0.001 3	1.00	2.12	1.31	1.74
8	9	1.65	0.002 5	0.001 4	1.03	2.27	1.37	1.85
9	9	1.81	0.002 6	0.001 5	1.17	2.45	1.52	1.98
10	9	2.02	0.004 2	0.002 5	0.97	3.08	1.56	2.39
总数	90	1.52	0.003 0	0.000 6	1.41	1.64	1.14	2.39

结果见表2. 由表2可知,  $p$  值为0.008, 远小于0.05, 由此可见河南省浓香型烟叶不同分切部位之间钾含量的差异是极显著的, 说明同一叶片中不同区位的钾含量是有显著差异的, 同时亦表明不同区位的浓香型烟叶内在品质上有较大的不同, 这为后续浓香型烟叶的分切加工提供了依据.

表2 各区位钾含量的方差分析表

组别	平方和	自由度	均方	方差	概率值
组间	0.000	9	0.000	3.576	0.008
组内	0.000	20	0.000		
总数	0.000	29			

### 2.2 不同区位分切烟叶样品中钾含量的对比分析

对不同区位烟叶样品中钾含量的平均值作折线图, 结果如图2所示. 由图2可知, 对于同一叶片的不同分切区位, 从叶尖到叶基钾的含量呈现增大的趋势: 叶尖部分 < 叶中部分 < 叶基部分.

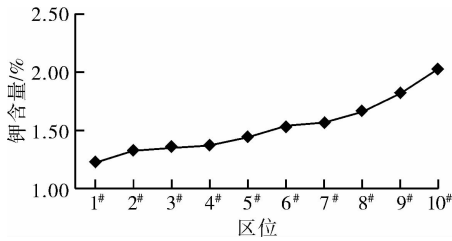


图2 不同区位分切烟叶样品中钾含量平均值的分布图

### 2.3 不同部位烟叶的分切样品中钾含量的比较分析

对不同部位的烟叶各区位钾含量的平均值作折线图, 结果如图3所示. 由图3可知, 不同部位的分切样品钾含量大小的顺序是下部 > 中部 > 上部. 下部、中部和上部钾含量分布规律大小顺序都是叶尖部分 < 叶中部分 < 叶基部分. 这与总体结论一致.

### 2.4 不同区位钾含量的聚类分析

由以上研究结果可知, 浓香型烟叶不同区位的钾

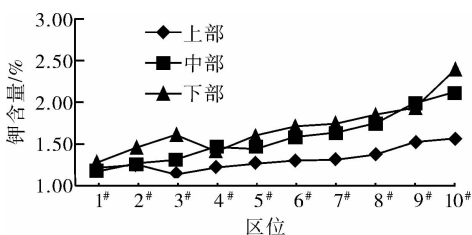


图3 不同部位烟叶各区位钾含量平均值的分布图

含量差异明显, 这为浓香型烟叶的分切加工提供了依据. 考虑到烟叶加工的可操作性, 以分切样品的钾含量作为不同分切部位差异性的考量因素来确定分切方案, 采用欧氏距离度量两个样本之间的距离, 用类平均法(UPGMA)合并小类, 应用 DPS 7.05 数据处理系统进行系统聚类分析, 聚类结果见图4.

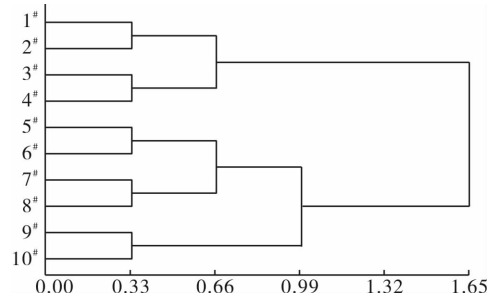


图4 不同区位烟叶钾含量的聚类效果图

从图4可以看出, 若分为2类, 则1#—4#为第一类, 5#—10#为第二类. 若分为3类, 则1#—4#为第一类, 5#—8#为第二类, 9#和10#为第三类. 若分为4类, 则有两种分法: 一是1#和2#为第一类, 3#和4#为第二类, 5#—8#为第三类, 9#和10#为第四类; 二是1#—4#为第一类, 5#和6#为第二类, 7#和8#为第三类, 9#和10#为第四类.

从加工的分切操作可行性和分切的简化性考量, 为使分割区域连续, 以钾离子含量为考量因素, 应优先考虑用 DPS 7.05 数据处理系统的有序样本最优分割的聚类分析, 聚类结果见表3.

表3 有序样本最优分割的聚类分析结果

分类数	误差函数	最优分割结果
2	0.246 9	1#—5#, 6#—10#
3	0.111 1	1#—4#, 5#—7#, 8#—10#
4	0.061 7	1#—3#, 4#和5#, 6#和7#, 8#—10#
5	0.030 9	1#和2#, 3#和4#, 5#和6#, 7#和8#, 9#和10#
6	0.024 7	1#和2#, 3#, 4#和5#, 6#和7#, 8#和9#, 10#

由图4和表3可知, 若对烟叶进行3段分切, 这两种分切的结果基本一致, 其他几种分类差别也相对接近. 在此, 优先选择有序样本最优分割的3段式分类: 第一段烟叶钾含量的范围是1.14% ~ 1.60%; 第二段烟叶钾含量的范围是1.26% ~ 1.74%; 第三段烟叶钾含量的范围是1.37% ~ 2.39%.

### 3 结论

本文系统分析了河南省三门峡卢氏的浓香型烟叶 10 个不同区位的 30 个烟叶分切样品中钾含量的差异性. 结果表明:

1) 烟叶分切样品的钾含量在 1.14% ~ 2.39% 之间, 平均值为 1.52% ;

2) 河南浓香型烟叶不同分切部位之间的钾含量的差异是极显著的, 从叶尖到叶基钾含量呈现增大的趋势;

3) 不同部位烟叶区位的钾含量有一定差异, 大小顺序是下部 > 中部 > 上部; 下部、中部和上部钾含量分布规律都是叶尖部分 < 叶中部分 < 叶基部分;

4) 通过聚类分析和类平均法合并小类, 根据不同区位烟叶钾含量的差异, 优选分切方式为: 将浓香型烟叶叶片连续分为 3 段, 第一段烟叶钾含量的范围是 1.14% ~ 1.60%, 第二段烟叶钾含量的范围是 1.26% ~ 1.74%, 第三段烟叶钾含量的范围是 1.37% ~ 2.39% .

综上所述, 对于不同区位的浓香型烟叶, 其内在品质有较大的不同, 此结果可为烤烟原料的加工

和合理使用提供参考依据和理论支撑.

#### 参考文献:

- [1] 马中仁. 提高河南烤烟钾含量的技术措施[J]. 烟草科技, 2000(5):38.
- [2] 周冀衡, 朱小平, 王炎亭, 等. 烟草生理与生物化学[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1996.
- [3] 刘博, 张艳, 李茂松. 火焰原子吸收法测定烟草中钾含量研究[J]. 安徽农学通报, 2011, 17(15):62.
- [4] 闫克玉. 烟草化学[M]. 郑州: 郑州大学出版社, 2002.
- [5] 杨志忠, 虞爱旭, 徐子刚. 火焰原子吸收法快速测定烟草中的 13 种金属离子[J]. 中国卫生检验杂志, 2005, 15(8):935.
- [6] 胡秋芬, 张艳宏, 王森, 等. 微波消化原子吸收法测定卷烟中的钾、钠、钙、镁、铜、铁、锌、铅的研究[J]. 玉溪师范学院学报, 2007, 23(3):48.
- [7] 林坚, 林雪飞, 张秋菊, 等. 用原子吸收法测定烟叶中的中微量元素[J]. 烟草科学研究, 2003(5):52.
- [8] 聂根新, 罗林广. 微波消解原子吸收法测定烟叶中铜铁锰锌钙镁钾含量[J]. 江西农业学报, 2004, 16(2):43.
- [9] 方力, 李媛. 烟草中钾含量的分析方法研究[J]. 烟草科技, 1996(4):35.

# 用于烟梗木质素降解的漆酶的分离纯化研究

张锐<sup>1,4</sup>, 李元实<sup>2</sup>, 寇霄腾<sup>3</sup>, 朱良华<sup>2</sup>, 余翔<sup>1</sup>, 马林<sup>1</sup>

- (1. 郑州轻工业学院 烟草科学与工程学院, 河南 郑州 450001;
2. 吉林烟草工业有限责任公司 生产技术中心, 吉林 延吉 133000;
3. 安徽中烟工业有限责任公司 原料研究部, 安徽 蚌埠 233000;
4. 云南中烟再造烟叶有限责任公司 技术中心, 云南 昆明 650000)

**摘要:**通过云芝菌发酵得到的漆酶粗酶液经超滤浓缩后,以硫酸铵为盐析剂进行分级盐析沉淀,利用DEAE-Sephrose-F. F.柱层析对漆酶的发酵液进行分离纯化.SDS-PAGE电泳分析证明获得了电泳纯漆酶,其分子量约为64.4 kD.分离纯化过程中酶被纯化了22.80倍,酶活的回收率为36.32%,表明云芝菌产漆酶得到了很好的分离纯化.将漆酶液用于烟梗木质素的降解,实验结果表明,经此降解处理过的烟梗其内在品质得到了一定的提高:杂气和刺激性明显降低,木质气明显减弱,香气和余味均有改善.

**关键词:**烟梗木质素;漆酶;分离纯化;云芝菌

**中图分类号:**TS41<sup>+</sup>3 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2014.06.002

## Separation and purification of laccase used for tobacco stem lignin degradation

ZHANG Rui<sup>1,4</sup>, LI Yuan-shi<sup>2</sup>, KOU Xiao-teng<sup>3</sup>, ZHU Liang-hua<sup>2</sup>, YU Xiang<sup>1</sup>, MA Lin<sup>1</sup>

- (1. College of Tobacco Science and Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;
2. Production and Technical Center, Jilin Tobacco Industry Co., Ltd., Yanji 133000, China;
3. Department of Materials Research, China Tobacco Anhui Industry Co., Ltd., Bengbu 233000, China;
4. Technology Center, China Tobacco Yunnan Reconstituted Tobacco Co., Ltd., Kunming 650000, China)

**Abstract:** After the laccase crude enzyme which was obtained by fermenting *Coriolus versicolor* had been concentrated and hyperfiltrated, grading salting precipitation and DEAE-Sephrose-F. F. column chromatography had been taken to separate and purify the laccase fermented liquid with ammonium sulfate as the salting-out agent. SDS-PAGE electrophoresis results showed that pure laccase could be obtained, the molecular weight was about 64.4 kD, enzyme was purified for 22.80 times by the purification process, the enzyme activity recovery rate was 36.32%. These proved that the laccase which was produced by *Coriolus versicolor* could be well purified. Using the enzyme solution in the experiment stem lignin degradation, the results showed that the intrinsic quality of the processed tobacco stems had been improved to some extent, miscellaneous gases and irritating significantly reduced, wood gas also significantly reduced, aroma and aftertaste slightly improved.

**Key words:** tobacco stem lignin; laccase; separation and purification; *Coriolus versicolor*

**收稿日期:**2014-04-22

**作者简介:**张锐(1988—),男,云南省昆明市人,郑州轻工业学院硕士研究生,云南中烟再造烟叶有限责任公司助理工程师,主要研究方向为烟草薄片质检.

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

## 0 引言

烟梗的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.烟梗中的木质素对烟草内在品质及风味有不利影响,抽吸时会产生多种有害成分,故烟梗在卷烟产品中的应用受到了很大的限制.从烟梗中分离木质素,运用漆酶对其进行降解,可改善烟梗的品质.

漆酶是一种含铜离子的多酚氧化酶,与植物抗坏血酸氧化酶和哺乳动物血浆铜蓝蛋白同属于铜蓝蛋白家族<sup>[1]</sup>.它最早在日本紫胶漆树的渗出液中被发现<sup>[2]</sup>,后在真菌中被发现<sup>[3-4]</sup>,在豆腐菌中普遍存在,少数低等真菌和植物中也产生漆酶<sup>[5]</sup>.目前,使用较广泛的产漆酶菌株有杂色云芝菌(*Coriolus versicolor*)、彩绒革盖菌(*Trametes versicolor*)等.在纯系培养中漆酶能有效地将木质素分解为CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O,但由于漆酶发酵周期长、原料成本高、酶活力较低,因而此种分解方法还未能实现大规模的工业化生产.为了更好地利用云芝菌产漆酶,本文拟通过研究漆酶粗酶液经过分离纯化后的酶活力变化情况,将纯化的漆酶应用于烟梗木质素的降解,从而改善烟梗品质,提高烟梗在卷烟中的使用价值.

## 1 材料和方法

### 1.1 实验仪器和材料

菌种:云芝菌由郑州轻工业学院生物实验室保存,菌丝体于4℃保存在PDA斜面培养基上.

材料:牛肉膏、蛋白胨、琼脂等(生化试剂),北京奥博星生物技术有限责任公司产;氯化钙、硫酸亚铁、氯化钠、磷酸二氢钾、磷酸氢二钠、硫酸镁、硫酸铵等(AR级),天津大茂化学试剂厂产;葡萄糖,广东汕头市西陇化工厂产.

PDA固体培养基:马铃薯提取液20%,葡萄糖20.0g/L,蛋白胨4.0g/L, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 3.0g/L, MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 1.5g/L, MnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 500mg/L, ZnSO<sub>4</sub> 500mg/L,琼脂20.0g/L.

PDA液体产酶优化培养基:马铃薯提取液20%,葡萄糖20.0g/L,蛋白胨5.0g/L, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 3.0g/L, MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 1.5g/L, MnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 500mg/L, ZnSO<sub>4</sub> 500mg/L, CuSO<sub>4</sub> 1.0mmol/L, 维生素B<sub>1</sub>微量.

测酶活试剂:0.5mmol/L的2,2-连氮-二(3-乙基苯并噻唑-6-磺酸)(ABTS)溶液;醋

酸-醋酸钠缓冲溶液(pH=4.5).

实验仪器见表1.

表1 实验仪器

仪器	型号	生产厂家
双人单面超净工作台	JJ-CJ-1D	苏州金净设备有限公司
立式圆形压力蒸汽灭菌器	LDZX-30KBS	上海申安医疗器械厂
离子交换柱	DEAE-Sephrose-F.F.	美国GE公司
紫外可见分光光度计	TU-1800PC	北京普析通用仪器有限公司
高速离心机	MicroCL17	美国热电
电热恒温培养箱	DHP-600	北京永光明医疗仪器厂
全温振荡培养箱	HZQ-F160	太仓市实验设备厂
凝胶成像仪	MiniBIS Pro	以色列DNR成像系统有限公司

### 1.2 实验方法

**1.2.1 漆酶粗酶提取液的制备** 将保藏的云芝菌种转接于固体的PDA培养基上,于30℃下培养6d.将生长得到的菌丝平面制成直径约为10mm的菌片,然后在无菌条件下将3块菌片接入发酵培养基.在云芝菌液体发酵产漆酶的最适发酵条件下(摇床转速150r/min,初始pH=5.0,发酵温度28℃)培养7d,取发酵液于离心管中,在12000r/min下离心10min,得到上清液,即为粗酶液.

**1.2.2 漆酶酶活力和蛋白质含量的测定** 在一定条件下,1min氧化1.0μmol的底物所需要的酶量定义为1个酶活力单位(U).实验以ABTS(0.5mmol/L)为底物,于25℃,在2.5mL缓冲液(0.1mol/L醋酸-醋酸钠,pH=4.5)中加入0.4mL ABTS,然后加入0.1mL的粗漆酶液体启动反应,在420nm下测定3min内吸光值的变化,以按照同样方法处理加热失活的酶液作空白对照.

蛋白质含量的测定采用考马斯亮蓝R-250比色法<sup>[6]</sup>.

**1.2.3 漆酶粗酶液的超滤浓缩** 在最佳的发酵条件下制得300mL粗酶液,并在4℃,10000r/min的条件下离心15min,取上清液用0.22μm的滤膜过滤,然后在4℃下进行超滤浓缩,直至体积为150mL左右.

**1.2.4 硫酸铵分级沉淀** 准确量取100mL漆酶粗酶液,缓慢加入研磨的硫酸铵粉末,缓慢搅拌至其完全溶解,取少量上清液和沉淀,测定酶活和蛋白质含量.每隔10%为1个硫酸铵饱和样点,确定沉淀所用的最佳饱和浓度.在粗酶液中加入硫酸铵饱和溶液至饱和度为40%,缓慢搅拌至混合均匀,然后在4℃下静置4h,使蛋白质充分沉淀.在4℃,

18 000 r/min 的条件下离心 20 min, 取上清液. 在上清液中继续加入硫酸铵粉末至二级饱和度, 缓慢搅拌至均匀, 4 ℃ 静置过夜, 离心后收集沉淀溶于 20 mL 乙酸钠缓冲液 (10 mmol/L, pH = 4.5) 中, 在 4 ℃ 环境下保存备用.

**1.2.5 透析** 将透析袋 (透析膜截留相对分子质量为  $1.5 \times 10^3$ ) 剪成 15 cm 长的片断放入盛有 2% 碳酸氢钠和 1 mmol 乙二胺四乙酸 (EDTA) 溶液的烧杯中煮沸 10 min. 然后用蒸馏水洗涤后再煮沸 10 min, 将冷却后的透析袋浸入蒸馏水中, 在 4 ℃ 下存放于 95% 乙醇中备用. 将适量的酶液装入透析袋, 放入蒸馏水中透析 24 h, 每隔 6 h 更换 1 次缓冲液.

**1.2.6 酶液浓缩** 在透析袋外涂布聚乙二醇粉末, 放置冰箱内片刻后取出, 然后更换干燥的聚乙二醇粉末继续浓缩, 直至酶样品体积浓缩到 5 mL 左右.

**1.2.7 酶液 DEAE - Sepharose - F. F. 离子交换层析及分子量的测定** 将经过透析、浓缩后的酶液上样于预装好的 DEAE - Sepharose - F. F. 离子交换柱 (3.0 cm × 20 cm), 然后用 0.1 ~ 0.5 mol/L 的 NaCl 溶液进行梯度洗脱, 洗脱流速为 2.0 mL/min. 用自动分步收集器收集洗脱液, 每管收集 4 mL, 检测每管洗脱液的蛋白质含量及酶活力, 收集具有酶活力的组分洗脱液并将收集的酶液透析、浓缩后, 在 4 ℃ 条件下保存备用.

采用 SDS-PAGE 电泳检测漆酶的纯度及分子量<sup>[6]</sup>. 分离胶浓度为 10%, 浓缩胶浓度为 4%. 电泳条件为恒压, 浓缩胶 80 V, 分离胶 120 V. 电泳后用考马斯亮蓝 R - 250 进行染色. 根据标准蛋白 Marker 在 SDS-PAGE 中的相对迁移率对相对分子质量作图, 求出该漆酶的相对分子质量, 测定样品和标准蛋白的相对迁移率  $R_f$  值, 求得其纯酶的相对分子质量.

**1.2.8 漆酶降解烟梗中的木质素** 准确称取 2 g 烟梗粉末置于三角瓶中, 加入酶解液 (酶液、缓冲溶液和水) 100 mL, 每组重复 3 个平行样, 置于恒温振荡培养箱中进行酶解, 使烟梗末与酶液充分混合. 到达规定时间后取出, 过滤处理液并洗净样品, 用灭活后的酶解液作为对照, 其他处理条件同上. 然后用 Klason 法<sup>[7]</sup> 测定经过酶液处理前后烟梗中木质素含量, 并将降解前后的烟梗制成梗丝进行感官评吸鉴定. 其中木质素的降解率计算公式为

$$\text{木质素的降解率}/\% =$$

$$\frac{\text{酶解前烟梗中木质素含量} - \text{酶解后烟梗中木质素含量}}{\text{酶解前烟梗中木质素含量}} \times 100\%$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 硫酸铵分级沉淀

硫酸铵分级沉淀过程中上清液漆酶活力及蛋白质含量的变化情况如图 1 所示.

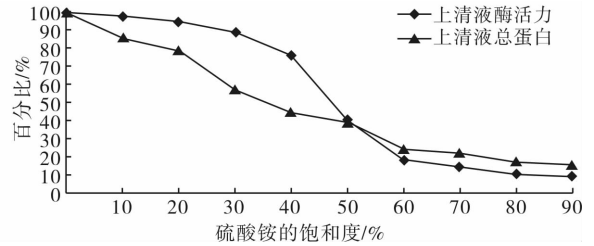


图 1 硫酸铵沉淀上清液漆酶活力及蛋白质含量变化曲线

从图 1 可以看出, 当硫酸铵饱和度 < 30% 时, 上清液中漆酶活力变化不明显, 约 44% 的蛋白质沉淀下来; 当硫酸铵饱和度在 40% ~ 60% 之间时, 上清液漆酶活力迅速下降; 当硫酸铵饱和度继续增加时, 上清液中漆酶活力变化不大, 此时上清液中的漆酶活力已经很低, 而在此过程中, 上清液中蛋白质含量的变化呈现缓慢下降的趋势. 综合硫酸铵分级沉淀过程中漆酶活力和蛋白质含量的变化情况, 选取饱和度为 40% 的硫酸铵为其分级沉淀的一级饱和度.

### 2.2 离子交换柱层析

将硫酸铵分级沉淀后的酶液, 经过透析和聚乙二醇粉末浓缩至 5 mL 后, 利用 DEAE - Sepharose - F. F. 层析柱, 对漆酶液进行提纯, 然后用 0.1 ~ 0.5 mol/L 的 NaCl 溶液进行梯度洗脱, 结果如图 2 所示.

由于蛋白质在 280 nm 处有光谱吸收, 故利用紫外可见分光光度计在 280 nm (A<sub>280</sub>) 处测量酶液的吸光值 (Abs). 由图 2 可以看出, 在整个洗脱阶段出现了两个大小不等的蛋白质峰. 检测洗脱液各管的漆酶活力后, 结果显示第 28<sup>#</sup>—40<sup>#</sup> 管的蛋白质峰较高, 与漆酶酶活峰相一致, 表示该蛋白质即为漆酶酶蛋白.

### 2.3 漆酶纯化过程中酶活力及总蛋白的变化情况

漆酶纯化过程中酶活力及总蛋白变化结果见表 2. 由表 2 可知, 在漆酶纯化过程中, 经过超滤浓缩、硫酸铵分级沉淀, 以及 DEAE - Sepharose - F. F. 柱层析的逐级分离后, 漆酶粗酶液得到了纯化, 且效果较好. 在分离纯化过程中漆酶被纯化了

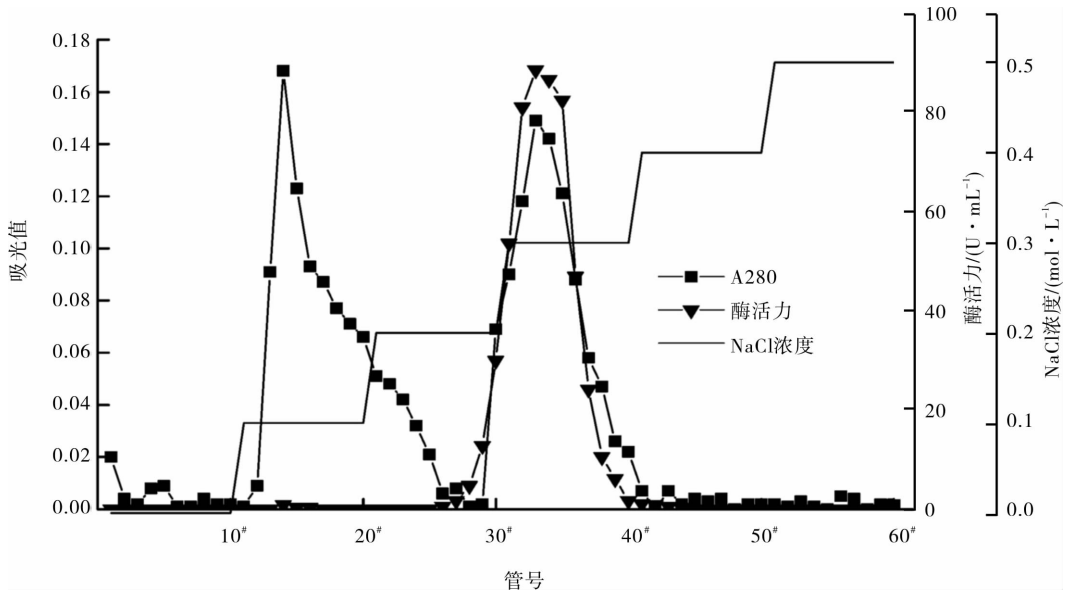


图 2 云芝菌漆酶的 DEAE - Sepharose - F. F. 层析图

22.80 倍,酶活的回收率为 36.32%.

### 2.4 漆酶纯度及分子量测定

云芝菌漆酶 SDS - PAGE 电泳图见图 3. 经过盐析和 DEAE - Sepharose - F. F. 柱层析纯化后所得的漆酶为单一区带,说明样品达到电泳纯. 根据标准蛋白的相对迁移率对相对分子量作图,求出该酶的分子量为 64.4 kD.

表 2 漆酶纯化过程中酶活力及总蛋白变化结果

纯化步骤	体积 /mL	酶活力 / (U · mL <sup>-1</sup> )	总蛋白 /mg	比活力 / (U · mg <sup>-1</sup> )	回收率 /%	纯化倍数
粗酶液	300	78.20	397.60	59.00	100.00	1.00
超滤液	150	74.95	169.03	66.51	95.84	1.91
硫酸铵分级沉淀	20	51.78	14.76	70.16	66.21	2.90
柱层析	52	28.41	6.34	233.02	36.32	22.80

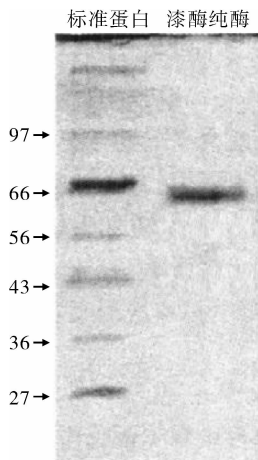


图 3 云芝菌漆酶 SDS - PAGE 电泳图

### 2.5 木质素的降解对烟梗内在品质的影响

用酶液对烟梗中的木质素进行降解,结果见表 3. 将降解前后的烟丝进行感官评吸,结果见表 4.

表 3 烟梗中木质素降解结果 %

样品	酶解前木质素含量	酶解后木质素含量	木质素降解率
烟梗 - 1	4.85	4.03	16.9
烟梗 - 2	4.78	3.99	16.5
烟梗 - 3	4.73	3.94	16.7

表 4 木质素降解对烟梗内在品质的影响

梗丝	香气	杂气	刺激性	余味	劲头
对照	尚充实,略粗糙	较重	较大	不干净,不舒适	小
处理	充实,略粗糙	稍重	有	欠干净,略舒适	小

由表 3 可知,在漆酶的作用下,烟梗中木质素的降解率最高可达 16.9%. 从表 4 明显看出,木质素降解后烟梗的内在品质均得到了一定的提高,杂气和刺激性明显降低,木质气明显减弱,香气和余味略有改善.

## 3 结论

本文通过超滤浓缩、硫酸铵盐析、透析、DEAE - Sepharose - F. F. 柱层析、NaCl 梯度洗脱等一系列的纯化步骤,对云芝菌产漆酶的分离纯化进行了研究,在分离纯化过程中漆酶被纯化了 22.80 倍,酶活的回收率为 36.32%. SDS - PAGE 电泳分析证明,获得了电泳纯漆酶,确定了漆酶的分子量约为 64.4 kD,

(下转第 12 页)



# 气相色谱-质谱联用法测定水基胶中邻苯二甲酸酯含量的方法改进

章平泉, 徐光忠, 杜秀敏, 李青, 于小红

(江苏中烟工业有限责任公司 淮阴卷烟厂, 江苏 淮安 223002)

**摘要:**为了提高检测效率,同时又避免仪器的损伤,采用测试水基胶中苯系物含量的毛细管色谱柱建立了测定水基胶中邻苯二甲酸酯含量的改进方法.实验结果表明,该法重复测定的变异系数小于6%,平均回收率为88.06%~104.26%,具有较好的重现性和准确性.该方法的检测限和定量限范围分别为0.002~0.027  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 和0.007~0.089  $\mu\text{g}/\text{mL}$ .对比检测表明,使用本法与使用行业标准法的测试结果之间不存在显著性差异,表明该法可适用于水基胶中邻苯二甲酸酯含量的测定.

**关键词:**邻苯二甲酸酯;水基胶;气相色谱-质谱联用法

**中图分类号:**TS41 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2014.06.003

## Improvement of gas chromatography-mass spectrometry method for determination of phthalates in water-based adhesive

ZHANG Ping-quan, XU Guang-zhong, DU Xiu-min, LI Qing, YU Xiao-hong  
(Huaiyin Cigarette Factory, China Tobacco Jiangsu Industrial Co., Ltd., Huai'an 223002, China)

**Abstract:** In order to raise efficiency and avoid equipment damage, the same capillary column of the benzene series in water-based adhesive was used to establish the method of determining phthalates content in water-based adhesive. The results showed that the method had good reproducibility and accuracy, the variation coefficient was less than 6% and the average recovery ratio was 88.06%~104.26%. The range of detection limit and quantification limit were 0.002~0.027  $\mu\text{g}/\text{mL}$  and 0.007~0.089  $\mu\text{g}/\text{mL}$  respectively. There was not significant difference between the method and industry standard method, and the method could be used to determine the phthalates content in water-based adhesive.

**Key words:** phthalates; water-based adhesive; gas chromatography-mass spectrometry method

## 0 引言

苯、甲苯和二甲苯有较大毒性,可引起皮肤和神经系统等疾病<sup>[1-2]</sup>,邻苯二甲酸酯是国际上重点监控的内分泌干扰激素,可导致人的细胞突变,最终致畸、致癌<sup>[3]</sup>.因此,水基胶中可能存在的苯系物和邻苯二甲酸酯<sup>[4-5]</sup>均是卷烟中须重点监控的化学

成分,其含量的高低对卷烟品质的安全有较大的影响.目前,邻苯二甲酸酯的检测一般采用气相色谱法(GC)<sup>[6-7]</sup>和气相色谱-质谱联用法(GC-MS)<sup>[8-10]</sup>,苯系物测定采用顶空-气质联用法和GC-MS<sup>[4,11]</sup>.苯系物及邻苯二甲酸酯的检测均采用烟草行业标准,但所配置的毛细管色谱柱不一致,因此,对一些仪器配置不足的实验室,需要频繁更

换色谱柱,从而极易导致质谱检测器接口损坏,从而付出较高的检测成本,同时需要较长的时间才能使质谱检测器的真空度满足实验要求,严重影响检测效率.因此,本文尝试采用检测苯系物的毛细管色谱柱对水基胶中邻苯二甲酸酯成分进行测定,以规避上述不利因素,提高检测效率.

## 1 材料与方法

### 1.1 材料和仪器

材料:选用日常检验的水基胶样品 13 个,其中包装胶和接嘴胶样品均为 4 个,搭口胶样品 5 个(淮阴卷烟厂提供).邻苯二甲酸甲酯(DMP)(纯度 > 99%)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)(纯度 > 99%)、邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)(纯度 > 98%)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)(纯度 > 99%)、邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)(纯度 > 99%)、邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP)(纯度 > 98%)、邻苯二甲酸正二辛酯(DNOP)(纯度 > 98%)和苯甲酸苄酯(IS,内标,纯度 > 99%),美国 chemService 公司产;正己烷(色谱级),美国 J. T. Baker 公司产.

仪器:AE163 电子天平,瑞士 Mettler 公司产;Agilent6890A/5975 气相色谱-质谱联用仪,美国 Agilent 公司产;D-78224 数显超声波清洗机,德国 Elma 公司产.

### 1.2 样品处理与分析

称取 0.2 g(精确至 0.000 1 g)水基胶样品,加入 2 mL 超纯水,分散样品后,加入 10 mL 萃取液(含内标),密封并在超声波下萃取 30 min 后,取适量萃取液于离心管中离心 10 min,取上层清液,进样分析.

GC-MS 条件:色谱柱为 DB-FFAP 熔融石英毛细管柱(30 m × 0.25 mm i. d. × 0.25 μm d. f.);进样口温度为 240 °C;进样量为 1.0 μL;分流比为 30:1.

升温程序为:150 °C(保持 1 min)→220 °C(10 °C/min,保持 10 min)→240 °C(5 °C/min 保持 15 min);载气为 He,流速为 1.0 mL/min. 电离方式为电子轰击(EI),电离能量为 70 eV;质量数范围为 35~350 amu;离子源温度为 230 °C;传输线温度为 240 °C;四级杆温度为 150 °C,溶剂延迟为 5 min;检测方式为选择离子监测(SIM).

## 2 结果与讨论

### 2.1 定性分析

采用 NIS98 和 Wiley 谱库检索并结合标样和目

标物的特征质谱碎片对邻苯二甲酸酯进行定性分析.邻苯二甲酸酯类和苯甲酸苄酯的保留时间和特征离子峰见表 1.标准样品的典型选择离子色谱图(见图 1)表明所采用的色谱条件使 7 种邻苯二甲酸酯与内标色谱峰分离良好.

表 1 邻苯二甲酸酯类和苯甲酸苄酯保留时间和特征离子峰

序号	化合物	保留时间/min	特征离子峰
1	DMP	7.65	163,77
2	DEP	8.19	149,177
3	DIBP	9.80	149,223
4	IS	11.06	105,212
5	DBP	11.87	149,223
6	DEHP	22.76	149,167
7	BBP	31.24	149,91
8	DNOP	32.65	149,279

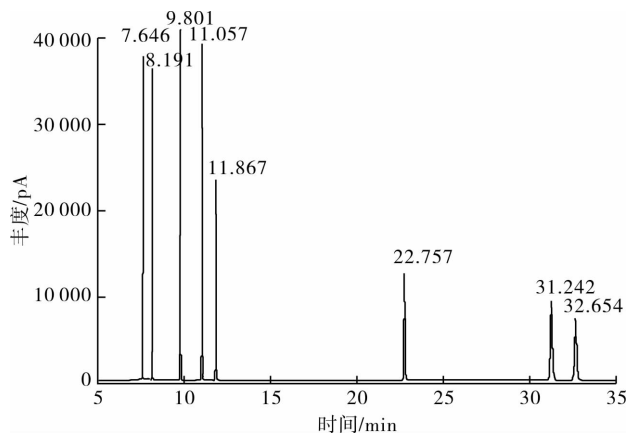


图 1 标准样品典型选择离子色谱图

### 2.2 标准曲线

1)称取 0.1 g(精确至 0.000 1 g)苯甲酸苄酯,正己烷定容至 100 mL.

2)称取 0.1 g(精确至 0.000 1 g)7 种邻苯二甲酸酯,正己烷定容至 100 mL,得 100 μg/mL 的标准储备溶液,然后分别准确移取 5 μL,10 μL,20 μL,30 μL,40 μL,50 μL 上述标准储备溶液,正己烷(含内标)萃取液定容至 10 mL,进样分析.经 GC-MS 分析后,根据邻苯二甲酸酯类标样峰面积与内标物峰面积比及各标样浓度,由 Excel 按照最小二乘法得到邻苯二甲酸酯类的标准曲线方程和决定系数(见表 2).结果表明,在所测定的质量浓度范围内,所得到的邻苯二甲酸酯标准曲线线性关系较好.

### 2.3 方法精密度

在相同测试条件下,空白样品中加入一定量的

标准溶液连续进行6次平行试验,测试样品中邻苯二甲酸酯类的含量,并计算测试结果平均值和变异系数  $CV/\%$  (见表3)。结果表明,7种邻苯二甲酸酯成分的变异系数均在6%以内,表明本方法的重现性很好。

## 2.4 回收率、检测限及定量限

按照低、中、高3个含量水平,分别在空白样品中加入3种不同浓度的邻苯二甲酸酯标准工作溶液,根据分析结果计算本方法的加标回收率(见表4)。结果表明,7种邻苯二甲酸酯的平均回收率为88.06%~104.26%,由于水基胶中邻苯二甲酸酯含量很低甚至不存在,故认定该测定结果比较准确,适合对水基胶中邻苯二甲酸酯成分的测定。

取最低标准工作溶液连续平行测试10次,计算各组分的标准偏差,并分别以3倍和10倍标准偏差对应的含量为该组分的检出限和定量限(见表5)。

表2 邻苯二甲酸酯类的

标准曲线方程和决定系数  $\mu\text{g/mL}$

名称	曲线方程	决定系数 $R^2$
DMP	$y=0.07877x-0.01477$	0.9998
DEP	$y=0.08007x-0.01591$	0.9998
DIBP	$y=0.06781x-0.05206$	0.9992
DBP	$y=0.06292x-0.02486$	0.9989
DEHP	$y=0.10027x-0.01848$	0.9991
BBP	$y=0.11636x-0.01253$	0.9997
DNOP	$y=0.08477x-0.00100$	0.9995

表3 本方法精密度试验  $\mu\text{g/mL}$

名称	1	2	3	4	5	6	均值	$CV/\%$
DMP	0.1893	0.2108	0.2061	0.1931	0.2141	0.1881	0.2003	5.72
DEP	0.1896	0.1998	0.2104	0.2069	0.1997	0.2029	0.2016	3.56
DIBP	0.1949	0.2107	0.2158	0.2146	0.2242	0.2083	0.2114	4.61
DBP	0.1909	0.1893	0.2136	0.1963	0.2109	0.1937	0.1991	5.27
DEHP	0.1956	0.1882	0.2011	0.1985	0.1876	0.2006	0.1953	3.09
BBP	0.2127	0.2107	0.2143	0.1984	0.2062	0.1927	0.2058	4.18
DNOP	0.2018	0.1861	0.1905	0.2038	0.2130	0.1851	0.1967	5.69

表4 本方法的加标回收率试验  $\%$

名称	低水平	中水平	高水平	平均值
DMP	84.68	92.32	87.63	88.21
DEP	82.99	95.88	88.92	89.26
DIBP	87.47	91.76	101.21	93.48
DBP	93.90	82.63	87.64	88.06
DEHP	96.89	105.34	110.60	104.26
BBP	95.06	103.92	91.65	96.88
DNOP	95.27	93.15	98.45	95.62

表5 本方法的检测限和定量限  $\mu\text{g/mL}$

名称	检测限	定量限
DMP	0.002	0.007
DEP	0.003	0.010
DIBP	0.008	0.026
DBP	0.005	0.018
DEHP	0.015	0.049
BBP	0.027	0.089
DNOP	0.011	0.036

## 2.5 测试结果与标准方法的对比

分别用本方法和标准方法测定邻苯二甲酸酯含量,并对结果(见表6)进行  $t$  检验。 $t$  临界值为1.78,查  $t$  分布表得  $t_{0.05}(12) = 2.18$ ,可知  $t < t_{0.05}(12)$ ,表明使用本方法和使用行业标准法测试的结果之间没有显著差异。

表6 本方法和标准方法所测邻苯二甲酸酯含量和相对偏差

样本号	本方法 $/(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	标准方法 $/(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	相对偏差/ $\%$
包装胶1 <sup>#</sup>	2.43	2.38	2.10
包装胶2 <sup>#</sup>	2.39	2.41	-0.83
包装胶3 <sup>#</sup>	2.05	2.07	-0.97
包装胶4 <sup>#</sup>	1.60	1.57	1.91
接嘴胶1 <sup>#</sup>	1.96	2.02	-2.97
接嘴胶2 <sup>#</sup>	1.22	1.18	3.39
接嘴胶3 <sup>#</sup>	0.46	0.46	0.00
接嘴胶4 <sup>#</sup>	0.28	0.29	-3.45
搭口胶1 <sup>#</sup>	0.27	0.25	8.00
搭口胶2 <sup>#</sup>	1.99	2.03	-1.97
搭口胶3 <sup>#</sup>	2.01	1.99	1.01
搭口胶4 <sup>#</sup>	1.07	1.04	2.88
搭口胶5 <sup>#</sup>	0.86	0.83	3.61

注:上述测试值为样品中7种邻苯二甲酸酯含量之和。

## 3 结论

为了提高检测效率,同时又避免仪器的损伤,采用测试水基胶中苯系物含量的毛细管柱建立了测定水基胶中邻苯二甲酸酯含量的改进方法。用该方法测定水基胶中邻苯二甲酸酯含量,具有变异系数小( $<6\%$ )、重复性较好的特点,平均回收率为88.06%~104.26%。该方法的检测限和定量限范围分别为0.002~0.027  $\mu\text{g/mL}$  和0.007~0.089  $\mu\text{g/mL}$ 。测定结果与行业标准之间没有显著差异,说明该方法有效可行,可用于水基胶中邻苯二甲酸酯含量的测试。在日常工作中,本方法规避了不同指标检测

时需频繁更换色谱柱带来的仪器损耗,提高了检测效率.同时日常检测结果表明,水基胶中苯系物(在120℃之前苯系物从色谱柱中全部流出)并不会对邻苯二甲酸酯含量的测试结果带来较大的影响.

#### 参考文献:

- [1] 何凤生. 中华职业医学[M]. 北京:人民卫生出版社, 1999:434-533.
- [2] 周国泰. 危险化学品安全技术全书[M]. 北京:化学工业出版社, 1997:17-18.
- [3] 王民生. 邻苯二甲酸酯(塑化剂)的毒性及对人体健康的危害[J]. 江苏预防医学, 2011, 22(4):68.
- [4] YC/T 333—2010, 烟用水基胶·邻苯二甲酸酯的测定·气相色谱-质谱联用法[S].
- [5] YC/T 334—2010, 烟用水基胶·苯、甲苯及二甲苯的测定·相色谱-质谱联用法[S].
- [6] 刘泽春, 黄华发, 刘江生, 等. 异丙醇萃取-气相色谱法同时测定烟用接装纸和包装纸中邻苯二甲酸酯类化合物[J]. 分析仪器, 2010(2):30.
- [7] 韩云辉, 李旭华, 叶长文, 等. 烟用拉线中邻苯二甲酸酯类物质的测定[J]. 郑州轻工业学院学报:自然科学版, 2012, 27(1):26.
- [8] 郑向华, 林立毅, 方恩华, 等. 固相萃取-气相色谱-质谱法测定食品中23种邻苯二甲酸酯[J]. 色谱, 2012, 30(1):27.
- [9] GB/T 21928—2008, 食品塑料包装材料中邻苯二甲酸酯的测定[S].
- [10] 李志伟, 纪朋, 马慧丽. 塑料中邻苯二甲酸酯类化合物的GC/MS分析方法[J]. 郑州轻工业学院学报:自然科学版, 2009, 24(5):12.
- [11] 黄惠贞, 梁晖, 刘秀彩. 顶空-气质联用法分析水基胶中的苯系物[J]. 安徽农业科学, 2012, 27(40):13598.

(上接第8页)

实验结果显示,云芝菌产漆酶得到了很好的分离纯化.将纯化的漆酶应用于烟梗木质素的降解中,可提高烟梗的可用性,将处理后的烟梗应用到卷烟的生产中,可以在很大程度上提高卷烟制品的品质.本文为烟梗在卷烟制品中的应用提供了较好的理论基础.

#### 参考文献:

- [1] 刘淑珍, 钱世钧. 担子菌漆酶的分离纯化及其性质研究[J]. 微生物学报, 2003, 43(1):73.
- [2] Yosiida H. Chemistry of lacquer(Urusht)[J]. Chem Soc, 1883, 43:172.
- [3] Bertrand G. Sur la presence simultanee de la laccase et de la tyrosinase dans le suc de quelques champignons [J]. C R Hebd Seances Acad Sci, 1987, 123:463.
- [4] Laborde J. Sur lacasse des vins [J]. C R Hebd Seances Acad Sci, 1896, 123:1074.
- [5] Reinhannar B. Laccase in Copper Proteins and Copper Enzymes[M]. Boca Raton Fla: CRC Press, 1984.
- [6] 汪家政, 范明. 蛋白质技术手册[M]. 北京:科学出版社, 2000:243-260.
- [7] Ryan S, Schnitzhofer W, Tzanov T, et al. An acid-stable laccase from Sclerotium rolfsii with potential for wool dye decolourization[J]. Enzyme and Microbial Technology, 2003, 33:766.

# 烟气水分、感官舒适性 与烘丝工艺参数的关系研究

李永生, 何文苗, 李石头, 张勇刚, 吴继忠,  
廖付, 吴键, 夏琛, 张立立

(浙江中烟工业有限责任公司 技术中心, 浙江 杭州 310008)

**摘要:**为了研究烘丝工艺参数对烟气水分的影响,对KLD滚筒烘丝机和HDT气流烘丝机的工艺参数进行了试验和评价.结果表明:1)干燥感、涩口感与烟气水分之间存在着极显著的正相关关系,刺激性与烟气水分之间存在着显著的正相关关系.2)经过KLD滚筒烘丝机处理的样品,其烟气水分大于HDT气流烘丝机的样品之烟气水分;KLD滚筒烘丝机的工艺参数中,烟气水分随着热风温度的增加而增加,随着蒸汽流量和热风风速的变化而发生明显变化,但不随着烘前水分的变化而发生明显变化;HDT气流烘丝机的工艺参数中,烟气水分随着烘前水分和排潮负压的增加而增加,随着蒸汽流量、风机转速的变化而发生明显变化.

**关键词:**烘丝工艺参数;烟气水分;感官舒适性

中图分类号:TS452<sup>+</sup>.3 文献标志码:A DOI:10.3969/j.issn.2095-476X.2014.06.004

## Study on the relationship between the moisture content in cigarette smoke, sensory comfortability and cut tobacco drying processing parameter

LI Yong-sheng, HE Wen-miao, LI Shi-tou, ZHANG Yong-gang,  
WU Ji-zhong, LIAO Fu, WU Jian, XIA Chen, ZHANG Li-li  
(Technology Center, China Tobacco Zhejiang Industrial Co., Ltd., Hangzhou 310008, China)

**Abstract:** In order to study the influence of cut tobacco drying parameters on moisture content in cigarette smoke, a test and evaluation was carried out using KLD and HDT drier. The results showed that: 1) There was the extremely significant positive correlation between the dry, astringent taste and moisture content in cigarette smoke, there was the significant positive correlation between stimulus and moisture content in cigarette smoke. 2) The moisture content in cigarette smoke of KLD samples was higher than HDT samples; during the process parameter of KLD drier, the moisture content in cigarette smoke increased with the increase of air temperature, changed along with the steam flow and the air velocity obviously but not with moisture content of tobacco; during the process parameter of HDT drier, the moisture content in cigarette smoke increased with the increase of the moisture content of tobacco and the moisture exhaust pressure, changed along with the steam flow and the fan speed vary obviously.

**Key words:** cut tobacco drying processing parameter; moisture content in cigarette smoke; sensory comfortability

收稿日期:2014-10-08

作者简介:李永生(1987—),男,河南省新郑市人,浙江中烟工业有限责任公司助理工程师,主要研究方向为卷烟产品叶组配方.

## 0 引言

研究发现,烟气水分对卷烟的感官舒适度,尤其是干燥感和刺激性差异有显著影响,制丝过程中的工艺参数的变化对卷烟的感官质量也产生一定的影响<sup>[1-2]</sup>。目前,有关烟气水分的研究集中在通过香精香料的添加来提高烟气水分<sup>[3]</sup>,对卷烟感官质量和工艺参数之间关系的研究也多集中在工艺参数的调整对感官质量的影响变化<sup>[4]</sup>,鲜见通过研究工艺参数对烟气水分变化影响感官质量的文献报道。

本文拟通过对滚筒烘丝(KLD)和气流烘丝(HDT)两种烘丝模式参数调整,运用对感官评价结果和烟气水分结果进行数据分析的方法,来探寻烘丝工艺参数与烟气水分之间的关系,以期为企业合理设计工艺参数和合理利用烟叶资源提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

以湖南 B2F 等级为主的配方模块. KLD - 2/32Z型滚筒烘丝机, HDT - FX 气流烘丝机, 虹霓公司产; KBF720 (E5. 2) 型恒温恒湿箱, 宾得公司产; ZJ112 型卷接机组, 常德烟草机械有限责任公司产; RM200 型转盘式吸烟机, 博瓦特凯希(中国)有限公司产。

### 1.2 方法

**1.2.1 烟丝取样点的确定和取样** 烟丝取样点位于烘丝机后端风选冷却出口处, 生产过程稳定且出口水分达到设定值 5 min 后, 取 1 箱(高架库木桶箱)叶丝, 单箱约为 100 kg 重。

**1.2.2 烘丝机工艺参数的设定** 分别选择滚筒烘丝机烘前水分、蒸汽流量、热风温度、热风风速、排潮负压 5 个可控参数和气流烘丝机烘前水分、蒸汽流量、风机转速、排潮负压 4 个可控参数。每个批次试验只调整 1 个参数, 在保证物料流量相对稳定的条件下进行试验, 试验参数设置见表 1 和表 2。

**1.2.3 样品的制备与评价** 烟丝样品在烟丝高架库放置 4 h 后, 在杭州卷烟厂 ZJ112 型卷接机组上进行卷制取样, 样品分别用于感官评吸和烟气水分检测。评吸小组由浙江中烟技术中心人员组成, 按照参数设置将其分为 9 组, 采用暗评打分的方

式进行评价。评价项目为干燥感、刺激性和涩口感<sup>[5-6]</sup>, 各单项值均采用 9 分制, 判断标准见表 3。

**1.2.4 烟气水分测定** 烟气水分检测采用 YC/T 157—2001 规定的方法, 在浙江中烟技术中心质量监测站内进行测定。

## 2 结果与分析

各个样品按照工艺参数设置分为 9 组, 感官评价和烟气水分检测结果见表 4。

表 1 滚筒烘丝机试验参数设置

样品编号	烘前水分/%	蒸汽流量/(kg·h <sup>-1</sup> )	热风温度/℃	热风风速/(m·s <sup>-1</sup> )	排潮负压/Pa
20140609S101	18.5	66	110	0.3	-2.0
20140609S102	18.5	66	110	0.5	-2.0
20140611S101	18.5	66	95	0.4	-2.0
20140611S102	18.5	66	110	0.4	-2.0
20140611S103	18.5	66	125	0.4	-2.0
20140616S201	18.5	56	110	0.4	-2.0
20140616S202	18.5	76	110	0.4	-2.0
20140617S101	21.0	66	110	0.4	-2.0
20140618S101	18.5	66	110	0.4	-1.0
20140618S102	18.5	66	110	0.4	-3.0
20140707S101	19.5	66	110	0.4	-2.0

表 2 气流烘丝机试验参数设置

样品编号	烘前水分/%	蒸汽流量/(kg·h <sup>-1</sup> )	风机转速/(r·min <sup>-1</sup> )	排潮负压/Pa
20140623S102	18.5	55	2 470	-1.0
20140626S101	20.5	35	2 470	-0.5
20140630S101	20.5	35	2 000	-0.5
20140630S102	20.5	35	2 250	-0.5
20140702S101	20.5	35	2 470	-1.0
20140702S102	20.5	45	2 470	-1.0
20140702S103	20.5	55	2 470	-1.0
20140707S102	20.5	35	2 470	-0.7

表 3 感官舒适性指标 9 分制赋值标准

指标赋值	干燥感	刺激性	涩口感
9	很弱	无	很轻
8	弱	似有	轻
7	较弱	微有	较轻
6	稍弱	稍有	稍轻
5	中等	有	中等
4	稍强	略大	稍重
3	较强	较大	较重
2	强	大	重
1	很强	很大	很重

表4 样品感官评价和烟气水分检测结果表

烘丝方式	样品名称	工艺参数	参数值	感官舒适性				烟气水分/%
				干燥感	刺激性	涩口感	总分	
KLD	20140611S102	烘前水分/%	18.5	6.00	6.00	6.00	18.00	2.94
	20140707S101		19.5	6.00	5.50	5.50	17.00	2.93
	20140617S101		21.0	6.00	5.50	5.50	17.00	2.95
	20140616S201	蒸汽流量/(kg·h <sup>-1</sup> )	56.0	5.70	6.00	5.50	17.20	2.77
	20140611S102		66.0	6.00	6.00	6.00	18.00	2.94
	20140616S202		76.0	5.80	5.80	5.90	17.50	2.84
	20140611S101	热风温度/℃	95.0	6.10	6.00	6.00	18.10	2.94
	20140611S102		110.0	6.00	6.00	6.00	18.00	2.94
	20140611S103		125.0	6.40	6.14	6.10	18.64	2.99
	20140609S101	热风风速/(m·s <sup>-1</sup> )	0.3	5.80	5.84	6.00	17.64	2.84
	20140611S102		0.4	6.00	6.00	6.00	18.00	2.94
	20140609S1012		0.5	5.80	5.80	5.70	17.30	2.89
	20140618S101	排潮负压/Pa	-1.0	6.00	5.90	5.70	17.60	2.91
	20140611S102		-2.0	6.00	6.00	6.00	18.00	2.94
	20140618S102		-3.0	5.90	6.00	6.00	17.90	2.90
20140702S101	蒸汽流量/(kg·h <sup>-1</sup> )	35.0	5.50	5.70	5.80	17.00	2.79	
20140702S102		45.0	5.40	5.60	5.50	16.50	2.64	
20140702S103		55.0	5.40	5.50	5.34	16.24	2.76	
20140623S102	烘前水分/%	19.0	5.20	5.70	5.20	16.10	2.48	
20140702S103		21.0	5.40	5.60	5.50	16.50	2.76	
20140630S101		2000.0	5.10	5.60	5.20	15.90	2.51	
20140630S102	风机转速/(r·min <sup>-1</sup> )	2250.0	5.20	5.50	5.10	15.80	2.64	
20140626S101		2470.0	5.10	5.60	5.10	15.80	2.52	
20140626S101		-0.5	5.10	5.60	5.10	15.80	2.52	
20140702S102	排潮负压/Pa	-0.7	5.30	5.60	5.40	16.30	2.64	
20140702S101		-1.0	5.40	5.60	5.50	16.50	2.79	

## 2.1 烟气水分与烘丝工艺参数的关系

两种烘丝机工艺参数与烟气水分的关系如图1和图2所示。由图1,图2和表4可以看出,两种烘丝机的工艺参数对烟气水分的影响呈现如下规律性:

- 1) 经过 KLD 滚筒式烘丝机处理的样品,其烟气水分大于 HDT 气流式烘丝机的样品之烟气水分;
- 2) KLD 滚筒式烘丝机的工艺参数中,随着热风温度的增加,烟气水分逐渐增加;
- 3) KLD 滚筒式烘丝机的工艺参数中,烟气水分不会随着烘前水分的变化而发生明显变化;
- 4) KLD 滚筒式烘丝机的工艺参数中,烟气水分随着蒸汽流量和热风风速的变化而发生明显变化;
- 5) KLD 滚筒式烘丝机的工艺参数调整,可通过提高热风温度来提高样品的烟气水分;
- 6) HDT 气流式烘丝机的工艺参数中,随着烘前

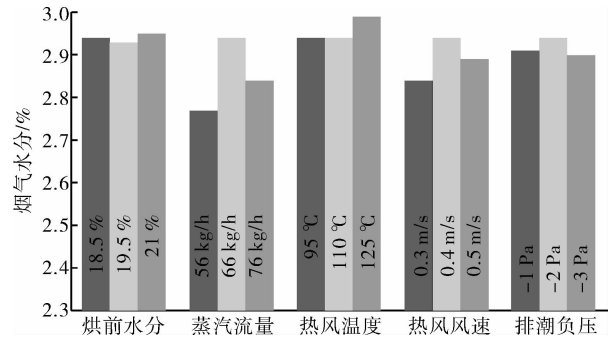


图1 KLD 滚筒式烘丝机工艺参数与烟气水分的关系

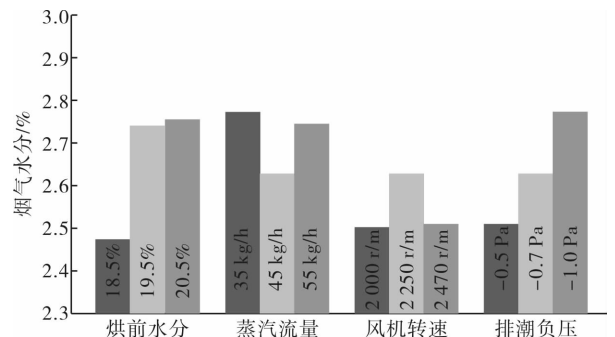


图2 HDT 气流式烘丝机工艺参数与烟气水分的关系

水分、排潮负压的增加,烟气水分逐渐增加;

7) HDT 气流式烘丝机的工艺参数中,烟气水分随着蒸汽流量、风机转速的变化而发生明显变化;

8) HDT 气流式烘丝机可通过提高烘前水分、排潮负压来提高样品的烟气水分。

## 2.2 烟气水分与感官舒适性的关系

多项研究发现<sup>[1-2]</sup>:当烟气水分适宜时,卷烟感官舒适性较好,干燥感和刺激性较低;当烟气水分较低时,卷烟感官舒适性较差,干燥感和刺激性增加。对干燥感、刺激性、涩口感和合计分值的数据经 SPSS 软件的  $w$  检验发现,所有数据符合正态分布。用 SPSS 软件对上述指标进行相关性分析,分析结果显示:烟气水分与干燥感的相关系数为 0.918\*\*,与刺激性的相关系数为 0.473\*,与涩口感的相关系数为 0.744\*\*,与感官舒适性总分的相关系数为 0.825\*\* (上标\*表示达到显著水平,  $p < 0.05$ ; 上标\*\*表示达到极显著水平,  $p < 0.01$ )。

综上,烟气水分与干燥感、涩口感、感官质量总分均呈极显著正相关关系,与刺激性呈显著正相关关系,其中以干燥感与烟气水分的相关系数最高,为 0.918。

### 2.3 烟气水分、感官舒适性与烘丝工艺参数之间的关系

通过以上分析发现,烟气水分、感官舒适性与烘丝工艺参数之间存在着如下关系:烟气水分越高,产品感官舒适性越高;KLD 滚筒烘丝方式可有效提高烟气水分;KLD 滚筒烘丝参数中热风温度提高会增加产品的烟气水分;HDT 气流烘丝参数中烘前水分和排潮负压的提高会增加产品的烟气水分。

## 3 结论

本文通过对 KLD 滚筒烘丝和 HDT 气流烘丝 2 种烘丝模式参数的调整,运用对感官评价结果和烟气水分结果进行数据分析的方法,来探寻烘丝工艺参数与烟气水分之间的关系,结果如下:

1) 干燥感、涩口感与烟气水分之间存在着极显著的正相关关系,刺激性与烟气水分之间存在着显著的正相关关系,感官舒适性总分也与烟气水分之间呈极显著的正相关关系。

2) 两种烘丝机的工艺参数对烟气水分的影响呈现如下规律性:经过 KLD 滚筒式烘丝机处理的样品,其烟气水分要大于 HDT 气流式烘丝机的样品之

烟气水分;KLD 滚筒式烘丝机的工艺参数中,烟气水分随着热风温度的增加而增加,随着蒸汽流量和热风风速的变化而发生明显变化;HDT 气流式烘丝机的工艺参数中,烟气水分随着烘前水分和排潮负压的增加而增加,随着蒸汽流量、风机转速的变化而发生明显变化。

### 参考文献:

- [1] 杨凯,张朝平,余苓,等. 卷烟烟气水分对感官舒适度的影响[J]. 烟草科技,2009(7):9.
- [2] 肖文平,许增龙,陈冉. 卷烟水分对吸味的影响试验研究[J]. 云南烟草,2002(1):39.
- [3] 叶春文,杨明权,王兵,等. 烘丝工艺参数对卷烟感质量的影响[J]. 烟草科技,2005(11):7.
- [4] 卢彦华,张峻松,于录,等. 滚筒烘丝工艺参数优化研究[J]. 郑州轻工业学院学报:自然科学版,2009,24(1):5.
- [5] 申玉军,邓国栋,陈良元,等. 一种烟草感官评价分析方法的建立及应用[J]. 烟草科技,2011(5):15.
- [6] 李洪勋,潘文杰,李建伟,等. 烤烟内在化学成分含量与感官评吸指标的关系分析[J]. 湖北农业科学,2013,52(8):1836.



# 造纸法再造烟叶萃取和涂布液工艺研究综述

孙德坡<sup>1,2</sup>, 尚善斋<sup>1</sup>, 赵伟<sup>1</sup>, 刘东辉<sup>2</sup>, 陈永宽<sup>1</sup>, 刘志华<sup>1</sup>

(1. 云南中烟工业有限责任公司 云南省烟草化学重点实验室, 云南 昆明 650231;

2. 昆明理工大学 化学工程学院, 云南 昆明 650093)

**摘要:**综述了造纸法再造烟叶萃取工艺条件的选择、优化及涂布液处理工艺的研究进展,认为利用微生物、美拉德反应、膜技术、中草药等手段对涂布液成分进行调控和重组,以开发出新型低害再造烟叶,将是未来再造烟叶开发的趋势所在。

**关键词:**造纸法再造烟叶;萃取工艺;涂布液

**中图分类号:**TS452 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2014.06.005

## Review of extraction progress and coating liquid of paper-making reconstituted tobacco

SUN De-po<sup>1,2</sup>, SHANG Shan-zhai<sup>1</sup>, ZHAO Wei<sup>1</sup>, LIU Dong-hui<sup>2</sup>, CHEN Yong-kuan<sup>1</sup>, LIU Zhi-hua<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Tobacco Chemistry of Yunnan, China Tobacco Yunnan Industry Co., Ltd., Kunming 650231, China;

2. School of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

**Abstract:** The research progress of the extraction condition choice and optimization of paper-making reconstituted tobacco, and coating liquid treatment process were summarized. The coating liquid constituents were regulated and restructured by using microorganisms, the Maillard reaction, membrane technology, herbal and other technologies, so as to develop a new low-harm reconstituted tobacco will be the future trends.

**Key words:** paper-making reconstituted tobacco; extraction process; coating liquid

## 0 引言

再造烟叶是将烟叶收获、复烤及卷烟过程中产生的烟梗、烟末和次级烟叶等,按照物理方法或化学方法进行重组而成的产品,其生产方法包括辊压法、稠浆法和造纸法。造纸法再造烟叶相比于其他方法,可塑性强、填充性好,受到卷烟企业的青睐。开发再造烟叶最初是为了节约成本,而目前在降低卷烟焦油、提高烟草制品吸食安全性和香味等方面也发挥着重要作用<sup>[1-2]</sup>。1965年, E. L. Wynder等<sup>[3]</sup>

首次报道再造烟叶可以降低烟叶中致癌成分,文献[4-6]随后几年对再造烟叶烟气成分的研究证明了此观点,再造烟叶烟气总粒相物中焦油、苯并[a]芘、烟碱、多环芳烃都明显降低。造纸法再造烟叶生产工艺中,萃取是将烟草主要致香成分转移到提取液,从而减少加工过程中烟草成分的损失,而对提取液浓缩后所得的涂布液进行处理,可以有针对性地改变涂布液中各组分的含量,提升再造烟叶抽吸品质。本文拟综述目前造纸法再造烟叶原料萃取和涂布液处理工艺取得的进展,以期改进再造烟叶

收稿日期:2014-03-06

基金项目:中国烟草总公司科技重大专项项目(110201301025JH-06)

作者简介:孙德坡(1990—),男,安徽省淮北市人,云南中烟工业有限责任公司助理工程师,昆明理工大学硕士研究生,主要研究方向为烟草化学。

通信作者:刘志华(1974—),男,云南省勐腊县人,云南中烟工业有限责任公司研究员,主要研究方向为烟草化学。

萃取工艺,解决其木质气重、刺激性大、口感差等问题,增加香吃味、改善抽吸口感等提供参考。

## 1 原料萃取

再造烟叶的原料萃取原则是高效、安全、经济、可行。选择合适的萃取剂、优化萃取条件和改进萃取方法是提高萃取率、保证安全、降低成本、提高工业可行性的有效途径。

在再造烟叶的工业化生产中,水是萃取剂的最佳选择,有研究者尝试在水中添加一定量的助提剂,以期提高原料萃取率。孙霞等<sup>[7]</sup>将表面活性剂聚氧乙烯山梨醇酐单油酸醋(Tween-80)添加到再造烟叶原料中,实验时烟末和烟梗各加入10%的Tween-80,料液比1:5,烟末萃取温度50℃,萃取时间50 min,萃取率54.82%,烟梗萃取温度60℃,萃取时间70 min,萃取率49.67%。刘志昌等<sup>[8]</sup>通过单因素试验和正交试验验证了尿包萃取的可行性,同时优化烟梗、烟末的萃取条件,从而提高造纸法再造烟叶生产中烟梗、烟末的萃取率。尿包剂能形成一个中间有500 pm通道的筒状螺旋体,可以将溶于水的有效成分包裹起来,有利于这些成分由固体向液体溶剂迁移,同时使溶于水的有效成分更难向固体原料扩散。实验表明,尿包剂添加量为2%,料液比为1:5,萃取温度在100℃,萃取时间在100 min时,烟梗的萃取率最高达到54.12%;尿包剂添加量为3%,料液比为1:5,萃取温度在80℃,萃取时间在100 min时,烟末的萃取率最高达到56.36%。以上研究表明,加入助提剂对萃取率有一定的影响,选择合适的助提剂以提高萃取率需要进一步研究。

优化萃取条件、改进萃取方法是提高水萃取再造烟叶原料中有效成分的最佳方法。常纪恒等<sup>[9]</sup>用正交试验法研究萃取时间、萃取温度、料液比、萃取次数、脱水等对烟末和烟梗萃取效果的影响。结果表明,采用3步逆向法萃取时,烟末第1次萃取料液比为1:10,第2次、第3次料液比为1:5,萃取温度为30~40℃,萃取时间为20 min时,萃取率可达90%;烟梗第1次萃取料液比为1:10,第2次、第3次料液比为1:7,萃取温度为60℃,萃取时间为40 min时,萃取率可达86%。严新龙等<sup>[10]</sup>采用正交试验对影响再造烟叶萃取工序萃取率的主要因素进行了分析,结果表明,根据优化的萃取参数,设计模拟3级逆流萃取过程,烟梗和烟末的相对萃取率可达85%~90%。凌秀菊等<sup>[11]</sup>对造纸法再造烟叶

热水浸提工艺条件进行优化,其最佳条件为:料液比1:10,萃取温度80℃,萃取时间1.5 h;烟梗热水浸提最佳条件:料液比1:8,萃取温度80℃,萃取时间1 h。此外,将原工艺中的多效浓缩改为膜浓缩,新工艺除杂效果明显,芳香物质回收率显著提高。杨彦明等<sup>[12]</sup>研究了烟梗、烟末萃取工艺。结果表明,烟梗萃取最佳条件为:萃取温度60℃,萃取时间40 min,料液比1:8;烟末萃取温度60℃,萃取时间20 min,料液比1:10。一次萃取即得较高的萃取率,并且萃取液可重复萃取新原料。目前随着超声波萃取技术在萃取分离方面的广泛应用,利用超声波高效、安全地萃取烟草有效成分,已成为烟草成分萃取的一个重要研究方向<sup>[13]</sup>,但是超声波萃取技术应用到再造烟叶原料萃取的工艺条件仍需要深入研究。

作为再造烟叶关键工艺中的第1步,萃取率的高低直接影响再造烟叶的品质。水作为环境友好的萃取溶剂,通过优化萃取时间、萃取温度、料液比,可使萃取率达85%以上;同时随着新型技术的涌现,如超声波萃取等,不仅可以提高萃取效率,还可以更大程度上节约成本、保护环境。

## 2 涂布液处理

涂布液是烟草萃取液的浓缩物,在后续工序中将其涂布到片基上制成再造烟叶。涂布液有效成分的调控决定了再造烟叶的烟气品质,是整个再造烟叶工艺过程中质量调控的关键步骤之一。用一定方法处理涂布液,降低产生不良烟气成分的前体,添加有助于改善烟气成分的物质,可达到调控再造烟叶烟气品质的目的。

### 2.1 微生物及酶

涂布液中经过微生物及酶降解,蛋白质、果胶、木质素等大分子物质生成了易溶于水的还原糖、氨基酸等,可解决再造烟叶刺激性大、木质气重、口感差等问题。戴丽君等<sup>[14]</sup>利用酵母菌对烟梗原料的涂布液进行处理。在优化条件下,烟梗萃取浓缩液糖含量降至空白对照的一半,再造烟叶成品糖含量明显下降,糖碱比趋于合理。一般认为烤烟糖氮比在(6~10):1,糖碱比在10:1为最好<sup>[15]</sup>。对处理后再造烟叶进行感官质量评吸,整体吃味质量明显提高。郑勤安<sup>[16]</sup>利用增香菌、活性干酵母和蛋白酶配制成发酵增质剂,对烟草原料的涂布液进行处理。发酵后涂布液糖含量明显降低,pH值下降,经过发酵处理生产的造纸法再造烟叶,成品糖含量明显降

低,蛋白质含量有所下降,糖碱比(9.75:1)和糖氮比(9.64:1)更趋于合理.微生物发酵增质剂对造纸法再造烟叶整体香味、吃味质量提高作用明显.程昌合等<sup>[17]</sup>利用醇化技术处理涂布液,将烟梗和烟末涂布液分别在特制的醇化罐中恒温搅拌3~5 d,在再造烟叶原料自带微生物的作用下,涂布液中的果胶、蛋白质、可溶性多糖等大分子化合物降解为小分子的氨基酸和单糖,并通过美拉德反应生成致香物质,从而提高再造烟叶的品质.

河汉平等<sup>[18]</sup>从30余种市售和自制的酶制剂(包括不同来源的蛋白酶、果胶酶、淀粉酶等)中选择若干种不同性质的酶,组成不同的复合酶体系,从中筛选最佳的复合酶体系来处理造纸法再造烟叶涂布液,涂布液中蛋白质、果胶等生物大分子明显降解,应用于再造烟叶后,烟气的刺激性、香气和余味等明显改善,烟气中主要致香成分的含量均有不同程度的提高.吕斌峰等<sup>[19]</sup>用果胶酶、蛋白酶处理涂布液,同时用蛋白酶及酸的醇溶液处理浆料,所制得的再造烟叶抽吸品质有所改善.马东萍等<sup>[20]</sup>将酸性蛋白酶、复合果胶酶、复合中性纤维素酶和中性脂肪酶配制成改性添加剂,用以处理烟梗萃取液中的果胶、蛋白质等.经生物酶降解、转化,涂布液中致香物显著增加.安瑞等<sup>[21]</sup>利用白腐菌的粗酶液处理烟梗盘磨机械浆(RMP),处理条件为酶液用量15 IU/g,处理时间为3 h时,获得的烟梗RMP的木质素降解率为33.48%,抗张指数为9.13 N·m/g,柔软度为518 mN.与未经粗酶液处理的烟梗RMP配抄的烟草薄片相比,经粗酶液处理的烟梗RMP配抄的烟草薄片木质气减少,刺激性降低,品质得到提升.

## 2.2 美拉德反应

美拉德反应<sup>[22-25]</sup>是将涂布液中原有的或人工添加的还原糖和氨基酸反应生成特殊致香物,产生新的烟草香气风格<sup>[26-27]</sup>,但是其生成致香物条件要严格控制在避免反应产物带来负面影响<sup>[28-31]</sup>.刘伟等<sup>[32]</sup>在涂布液中加入1种或2种以上的酶制剂(蛋白酶、脂肪酶、淀粉酶、果胶酶等)进行生物降解,生成的氨基酸和单糖等小分子化合物发生美拉德反应,生成了大量的致香物,提高了再造烟叶的香味、吃味品质,减少了杂气.葛少林等<sup>[33]</sup>先用酸性蛋白酶、果胶酶、淀粉酶等对再造烟叶原料进行生物降解,以提高烟叶提取物中美拉德反应底物含量,然后加入催化剂在线促进涂布液进行美拉德反应,所制得的再造烟叶刺激性和杂气轻、香味谐调、

抽吸舒适度高.闫亚明等<sup>[34]</sup>在烟草原料中加入1种或由几种酶制剂(蛋白酶、脂肪酶、淀粉酶、果胶酶或糖化酶等)复合而成的酶制剂,然后在涂布液中添加尿素和磷酸二氢铵等,以促进美拉德反应,使涂布液中产生更多烟草特有的致香物质.

为了增加烟气香味成分含量和种类,可在涂布液中外加一定量美拉德反应原料或产物,以改善抽吸口感.林宏图等<sup>[35]</sup>将D-葡萄糖和L-氨基酸的美拉德反应产物添加2%到再造烟叶上,再造烟叶的抽吸品质明显得到改善.吴亦集等<sup>[36]</sup>将涂布液经醇沉淀、浓缩后加入不同还原糖和氨基酸,发生美拉德反应,制得不同香型的再造烟叶,可降低焦油量、增加卷烟香气,提升抽吸品质.

## 2.3 膜技术

涂布液中易溶性大分子物质可以利用膜技术分离出来,以提升再造烟叶品质.膜分离技术<sup>[37]</sup>是以选择性透过膜为分离介质,当膜两侧存在某种推动力(如压力差、浓度差、电位差等)时,原料液侧某组分可选择性地透过滤膜,以达到分离、提纯的目的.杜锐等<sup>[38]</sup>用M50( $\phi$ 50 nm)微滤膜、GU超滤膜1(标称截留分子量50 000 Da)和GM超滤膜2(标称截留分子量100 000 Da)对烟梗、烟末提取物进行过滤处理.处理后涂布液中的总氮分别下降62.5%和67.8%,果胶物质基本去除;经处理后的再造烟叶感官品质有所提高,且微滤膜+GU超滤膜1处理的效果最好.

## 2.4 中草药及香精香料

涂布液中加入中草药萃取物可以制成具有一定功能的再造烟叶,添加香精香料可以弥补再造烟叶本身香气不足的缺陷,提高再造烟叶品质.郑勤安等<sup>[39]</sup>研究了一种含中草药成分的造纸法再造烟叶的制备工艺.将中草药成分和烟草混合萃取后,中草药(人参、银杏叶、橘梗、黄芩等)与烟草的混合萃取液经低温真空浓缩处理后涂布到片基上,中草药掺用量在5%~15%时,能体现并保持以烟香为主的卷烟风格,且烟香与药香的协调性较好.郑松明等<sup>[40]</sup>在浸泡或可溶物萃取液的调制过程中添加1种或多种功能型成分,如中草药、薄荷,使造纸法再造烟叶具有保健功能或薄荷吸味,或同时具有保健功能和薄荷吸味.程栋等<sup>[41]</sup>将金钱草萃取液添加于再造烟叶中,当添加量为0.5%时可以改善其口感,起到生津止渴的作用,并达到除杂、减刺和增香的目的,进而提高和改善再造烟叶的品质和使用价值.范运涛等<sup>[42]</sup>用鸢尾根致香成分进行了造纸法再

造烟叶加香试验,结果表明,鸢尾根致香成分能改善造纸法再造烟叶的烟气品质,并具有降低刺激的作用,加香后的造纸法再造烟叶在卷烟中应用也具有相同的效果.晋普照等<sup>[43]</sup>以茶叶萃取液为添加物,涂布到再造烟叶片基上,烟气中主要香气成分含量均有所增加.天然多糖具有抗肿瘤、降血脂、抗氧化、保润性等特点,应用在卷烟工艺中不仅有加香的作用,更对改善卷烟吸味、减轻杂气、降低刺激性、增香保润等具有积极的作用<sup>[44]</sup>.在造纸法再造烟叶生产中,可以将多糖添加到涂布液中以开发出低害、高抽吸品质的再造烟叶.

另外,添加一定的香料可以改善再造烟叶的品质,如啤酒花酊、杏子酊、洋梨汁、无花果浸膏、麦芽浸出液、桂酸苜酯、氧化异佛尔酮,对减少杂气、降低木质气有明显作用;烟草浸膏、胡萝卜籽油、红茶酊、香叶基丙酮等,可以协调烟香、增浓烟味;干草粉、乙酸龙脑酯、椒样薄荷油和薄荷酯类香料,可清爽口腔、改善余味;转化糖、麦芽糖、焦糖香膏等,可弥补再造烟叶含糖量的不足;在再造烟叶中加入一定量的烟碱,可弥补再造烟叶自身烟碱含量低的缺点,提高劲头、增加烟味,使之与天然烟叶相似<sup>[45]</sup>.

### 2.5 催化、吸附材料

刘维涓等<sup>[46]</sup>综述了利用催化材料降低烟草及再造烟叶中CO的方法和技术手段,并对开发适宜于再造烟叶的催化剂材料性能要求进行了总结,这类材料需要考虑催化氧化性能和增加氧气释放量等,以及材料的安全性、较适宜的比表面积和分散性等要求.此外,在开发催化剂时,还要考虑开发相应的烟丝补香技术和手段,包括应用具有香气载体功能的新材料和其他有效的功能性烟草添加剂.

聂聪等<sup>[47]</sup>将萃取液先通过吸附材料吸附烟草中的有害成分,再经过浓缩施加到烟草片基上,生产的烟草薄片中的亚硝酸胺等有害成分如NNN, NAT, NAB, NNK等的含量比现有造纸法生产烟草薄片的含量明显降低.烟叶丝中存在的金属类物质,特别是镁,促进苯并芘、氰化氢、丙烯醛、氮氧化物( $\text{NO}_x$ )和氨基萘等在主流烟中的产生.乌伺康二等<sup>[48]</sup>将萃取液与侧链中具有能够俘获金属镁的官能团聚合物接触,制得镁含量降低的萃取液,从而从天然烟草的提取液中除去包括镁的金属,又不明显地除去其他组分,尤其是烟碱.美国专利US:3616801公开了一种方法<sup>[49]</sup>,通过阳离子交换树脂与烟草的水性提取液接触,降低水性烟草提取液中金属离子(镁、钙、钾等)的含量,以改善烟草的燃烧性质、香味和灰

分特性.通过将金属离子含量降低的烟草提取液添加到片基上,可以得到烟草的燃烧特性、香味和灰分特性均获改善的再造烟叶.

## 3 展望

造纸法再造烟叶化学组分重组和调控是国内外烟草行业的一项前沿高新技术,也是行业内外探索研究的重点.基于近10年来国内外在造纸法再造烟叶工艺中萃取剂、萃取条件、萃取技术的选择和优化及涂布液处理工艺等方面的研究进展,笔者认为,利用微生物、酶、美拉德反应等技术对涂布液成分进行调控和重组,以开发低害、多功能、高品质的再造烟叶,是未来再造烟叶开发的趋势所在.

### 参考文献:

- [1] 邱晔.法国摩迪与意大利高比优公司技术考察报告[J].烟草科学研究,2005(4):77.
- [2] 邱晔.中国造纸法烟草薄片发展研究报告[J].科学研究员月刊(香港),2006(12):186.
- [3] Wynder E L, Hoffmann D. Reduction of Tumorigenicity cigarette smoke an experimental approach [J]. JAMA, 1965 (192):88.
- [4] Dontenwill W, Flmenhorst H, Harke H P. Experimentelle untersuchungen über die tumorerzeugende wirkung von zigarettenrauch-kondensaten an der mäusehaut [J]. Z Krebsforsch, 1970(73):265.
- [5] Halter T M, Ito T I. Reconstituted tobacco-smoking and health possibilities [J]. J Natl Cancer Inst, 1972 (48):1867.
- [6] Schlotzhauer W S, Chortyk O T. Comparison of pyrolytic products from flue-cured tobacco leaf and a reconstituted tobacco sheet [J]. Beitr Tabakforsch, 1975, 8(2):53.
- [7] 孙霞, 苏文强. Tween-80 在造纸法烟草薄片萃取工艺中的应用 [J]. 造纸化学品, 2010, 22(6):25.
- [8] 刘志昌, 孙海辉, 孙德平, 等. 尿包萃取在造纸法烟草薄片生产中的应用研究 [J]. 化学与生物工程, 2009 (10):83.
- [9] 常纪恒, 牛聪阳, 张彩云, 等. 造纸法烟草薄片萃取技术初探 [J]. 烟草科技, 2002(1):14.
- [10] 严新龙, 陈加林, 陆挺. 造纸法再造烟叶萃取工艺研究实验初报 [C] // 中国烟草学会工业委员会烟草工艺学术研讨会论文集, 郑州: [s. n.], 2006:107-112.
- [11] 凌秀菊, 吴正奇, 万端极. 造纸法生产烟草薄片的新工艺研究 [J]. 湖北造纸, 2007(2):21.
- [12] 杨彦明, 唐自文, 付宇, 等. 造纸法再造烟叶浸取工艺研究 [J]. 应用化工, 2007, 38(2):425.
- [13] 郭青, 林文强, 牟定荣, 等. 超声波萃取技术在烟草成

- 分分离中的应用研究综述[J]. 郑州轻工业学院学报:自然科学版,2011,26(5):96.
- [14] 戴丽君,黄申元,郑彬,等. 酵母在造纸法再造烟叶中的初步应用研究[J]. 江西农业学报,2011,23(1):18.
- [15] 江豪,陈朝阳. 打顶、留叶对 K326 烟叶产量及质量的影响[J]. 福建农业大学学报:自然科学版,2001,30(3):11.
- [16] 郑勤安. 造纸法再造烟叶生产过程中微生物增质剂的应用研究[J]. 浙江工业大学学报:自然科学版,2004,32(4):442.
- [17] 程昌合,吴继忠,廖付,等. 浓缩液醇化处理对烟草薄片致香成分及感官质量的影响[J]. 安徽农学通报,2011,17(1):142.
- [18] 何汉平,贺世梁,蔡冰. 造纸法烟草薄片萃取浓缩液酶法降解与增香[C]//2005年中国烟草学会工业专业委员会烟草化学学术研讨会论文集,海口:[s.n.],2005:56-59.
- [19] 吕斌峰,赵震毅,罗昌荣. 烟草薄片的制备工艺及制得的烟草薄片[P]. 中国:101438852A,2009-05-27.
- [20] 马东萍,卫青,周瑾,等. 一种再造烟叶改性添加剂及其制备和使用方法[P]. 中国,CN200610048738,2006-10-23.
- [21] 安瑞,谢益民,王磊,等. 白腐菌粗酶液处理对烟梗糠P木素含量及烟草薄片物理性能的影响[J]. 中国造纸,2012,31(7):35.
- [22] Waller G R, Feather M S. The Maillard Reaction in Foods and Nutrition[M]. Washington:ACS,1983.
- [23] Fujimaki M, Namiki M, Kato H. Developments in Food Science V 13: Amino-Carbonyl Reactions in Food and Biological Systems[M]. Amsterdam:Elsevier,1986.
- [24] Hodge J E. Dehydrated foods, chemistry of browning reactions in model systems [J]. J Agric Food Chem, 1953(1):928.
- [25] 肖怀秋,李玉珍,林亲录. 美拉德反应及其在食品风味中的应用研究[J]. 中国食品添加剂,2005(2):27.
- [26] 孙凤玲,蔡妙颜,李冰. Maillard 反应及其产物在烟草加香中的作用[J]. 广东化工,2005(1):26.
- [27] 韩晓哲,丁永乐,何澎,等. 湖南与河南烤烟烟叶中挥发性致香物质的对比分析[J]. 中国农学通报,2008,24(10):137.
- [28] Glaty H, Schneider H, Liu Y V. A cell line for the sensitive detection of genotoxic effects induced by carbohydrate pyrolysis products and other food-borne chemicals [J]. Mutat Res, 2005, 580:41.
- [29] Yaylayan V A. Precursors, formation and determination of furan in foods [J]. J Verbrauch Lebensm, 2006(1):5.
- [30] Efsa. Report of the scientific panel on contaminants in the food chain on provisional findings of furan in food [J]. EFSA Journal, 2004, 137:1.
- [31] 曾稳稳,刘玉环,阮榕生,等. 美拉德反应所引起的食品安全问题的研究进展[J]. 食品工业科技,2011,32(7):447.
- [32] 刘伟,李庆廷,李庆龙,等. 一种造纸法烟草薄片的制备工艺[P]. 中国:200410040665,2004-09-08.
- [33] 葛少林,徐迎波,王程辉,等. 造纸法烟草薄片的制造方法[P]. 中国:101695407,2010-04-21.
- [34] 闫亚明,常纪恒,罗登山,等. 造纸法再造烟叶浸取、浓缩工艺[P]. 中国:6200610017685,2006-04-24.
- [35] 林宏图,刘德海,彭少伟,等. D-葡萄糖与L-亮氨酸棕化反应物制备及在烟草薄片中的应用[J]. 食品科技,2006,31(9):177.
- [36] 吴亦集,陶红. 一种基于造纸法的烟草薄片制备方法和应用[P]. 中国:101637299A,2010-02-03.
- [37] 时钧,袁权,高从堵,等. 膜技术手册[M]. 北京:化学工业出版社,2001.
- [38] 杜锐,李猷,袁润蕾,等. 膜技术提高造纸法再造烟叶的感官品质[J]. 烟草科技,2008(2):39.
- [39] 郑勤安,周强,王建军,等. 含中草药成分造纸法再造烟叶的制备[J]. 烟草科技,2004(6):6.
- [40] 郑松明,段煌,郑松辉. 一种功能型造纸法再造烟叶的生产工艺[P]. 中国:03142802,2003-06-13.
- [41] 程栋,王学文,王承明,等. 金钱草提取液化学组分的GC-MS分析及在卷烟加香中的应用[J]. 农产品加工,2011(4):31.
- [42] 范运涛,张世东,张碰元,等. 鸢尾根致香成分分析及在造纸法再造烟叶中的应用[J]. 光谱实验室,2010,27(1):312.
- [43] 晋照普,牛津桥,宋豪,等. 茶叶再造烟叶对卷烟烟气挥发性香气成分的影响[J]. 郑州轻工业学院学报:自然科学版,2013,28(1):38.
- [44] 许春平,杨琛琛,高建奇,等. 天然多糖的提取及其在卷烟中应用述评[J]. 郑州轻工业学院学报:自然科学版,2012,27(5):34.
- [45] 杨辉. 加料技术在薄片生产中的应用[J]. 烟草科技,1999(3):21.
- [46] 刘维涓,王亚明,刘刚,等. 催化材料降低烟草及再造烟叶CO的研究进展[J]. 分析实验室,2009,28(S):265.
- [47] 聂聪,彭斌,赵乐,等. 降低造纸法烟草薄片中有毒成分的方法[P]. 中国:200810049440,2008-03-31.
- [48] 鸟饲康二,武藤广通. 处理烟草提取液以除去镁离子的方法和制备再生烟草材料的方法以及再生的烟草材料[P]. 中国:200580031915,2005-08-19.
- [49] Hind John D. Process for the treatment of tobacco to effect ion removal[P]. US:3616801 A,1971-11-02.

# 蒸汽膨胀技术用于烟丝膨胀的效果研究

廉成哲<sup>1</sup>, 刘广洲<sup>1</sup>, 金哲<sup>1</sup>, 杨东亚<sup>2</sup>, 郑飞<sup>3</sup>, 王永金<sup>4</sup>

- (1. 吉林烟草工业有限责任公司 延吉卷烟厂, 吉林 延吉 133001;
2. 安徽中烟工业有限责任公司 阜阳卷烟厂, 安徽 阜阳 236000;
3. 湖北中烟工业有限责任公司 武汉卷烟厂, 湖北 武汉 430051;
4. 智思控股集团有限公司 技术中心, 江苏 常州 213164)

**摘要:**通过对河南襄县、贵州遵义和云南楚雄3个地区的B2F烟叶的膨胀率、膨胀烟丝结构和膨胀烟丝品质的比较研究,发现:蒸汽膨胀技术尤其适合于上部烟叶的处理,可提高上部烟叶的填充能力,去除杂气和刺激性,使上部烟叶优良的品质特性充分地体现出来.用蒸汽膨胀技术处理的烟丝,其成熟烟香增加,地方性杂气减少,烟气浓度提升,与用常规工艺处理的烟丝有较好的配伍性.研究表明,云南楚雄B2F烟叶相对更适合蒸汽膨胀技术对烟丝的加工.

**关键词:**蒸汽膨胀技术;烟丝膨胀;膨胀率;整丝率;碎丝率

**中图分类号:**TS43 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2014.06.006

## Study on tobacco expansion effect using steam expansion technology

LIAN Cheng-zhe<sup>1</sup>, LIU Guang-zhou<sup>1</sup>, JIN Zhe<sup>1</sup>, YANG Dong-ya<sup>2</sup>, ZHENG Fei<sup>3</sup>, WANG Yong-jin<sup>4</sup>

- (1. Yanji Cigarette Factory, Jilin Tobacco Industry Co., Ltd., Yanji 133001, China;
2. Fuyang Cigarette Factory, China Tobacco Anhui Industry Co., Ltd., Fuyang 236000, China;
3. Wuhan Cigarette Factory, China Tobacco Hubei Industry Co., Ltd., Wuhan 430051, China;
4. Technology Center, Zhisi Group Holding Co., Ltd., Changzhou 213164, China)

**Abstract:** The comprehensive comparative study of expansion rate of B2F tobacco, the structure and the quality of expanded tobacco from three areas including Xiang county in He'nan, Zunyi in Guizhou and Chuxiong in Yunnan was carried out. The results showed that steam expansion technique was particularly suitable for the treatment of upper leaves, improving the filling ability of upper leaves and getting rid of odor and irritation, so that the excellent quality characteristics of upper leaves fully reflected. The process of steam expansion technique, it could increase the mature aroma of tobacco smoke, reduce local hybrid gas and lift flue gas concentrations. It had good compatibility with conventional treatment process of tobacco. The results showed that the tobacco from Chuxiong area was more suitable for steam expansion tobacco technology.

**Key words:** technology of steam expansion; tobacco expansion; expansion rate; ratio of cut tobacco; ratio of broken tobacco

## 0 引言

蒸汽膨胀技术以过热蒸汽为介质,利用对烟丝增温增压和压力释放,使烟丝膨胀.蒸汽膨胀烟丝是烟丝气室热压释放效应产生的结果,其技术原理是:依靠烟叶气室气体的膨胀力,促使烟丝组分中纤维物质的结构变性,从而使之具有网状组织结构特征<sup>[1]</sup>.蒸汽膨胀技术处理的烟丝膨胀率为50%左右,其膨胀程度介于CO<sub>2</sub>膨胀烟丝与气流干燥烟丝之间<sup>[2-3]</sup>,蒸汽膨胀烟丝技术处理的烟丝成熟烟香增加,地方性杂气减少,烟气浓度提升.与CO<sub>2</sub>膨胀烟丝相比,蒸汽膨胀烟丝与常规工艺处理烟丝具有更好的配伍性.

蒸汽膨胀技术作为一种新型的烟丝膨胀技术,开始应用于处理上部烟叶丝.蒸汽膨胀技术装备研究也得到了相应的发展,主要包括连续生产蒸汽膨胀技术装备和间隙生产蒸汽膨胀技术装备.连续生产蒸汽膨胀技术装备以智思控股集团有限公司的SP82烟丝膨胀系统为代表;间隙生产蒸汽膨胀技术装备主要结构为带有进料和排空阀的压力罐,常用作实验设备.蒸汽膨胀技术应用于烟丝膨胀,丰富了中式卷烟加工工艺核心技术,是中式卷烟制丝生产线重大专项在关键主机设备方面的技术创新.

蒸汽膨胀技术处理不同部位烟叶、不同地区烟叶所切烟丝的膨胀效果不同.烟叶受不同的生长环境、品种和种植技术等因素的影响,内含物质差异较大,烟叶细胞大小、结构和排列存在很大差别<sup>[4-5]</sup>,其烟丝的膨胀特性和膨胀品质不同,膨胀后烟丝的可用性也不同.本文拟基于蒸汽膨胀烟丝技术装备SP82A型烟丝膨胀系统,以国产烟叶为原料,研究不同部位烟叶、不同地区烟叶所切烟丝在过热蒸汽介质环境的膨胀效果,以期在卷烟产品设计的烟丝材料选择和烟丝加工工艺过程两方面丰富烟草分组加工的内容.

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

河南襄县 B2F 烟叶;贵州遵义 B2F 烟叶;云南楚雄 B2F 烟叶.

### 1.2 仪器与设备

SP82A 型烟丝膨胀系统(流量为 1 000 kg/h),智思控股集团有限公司产;DD60 填充测定仪,德国 Borgwalt 公司产;TM710 型红外水分仪,美国 DNC

公司产;CJ301 烟丝振动分选筛,郑州烟草研究院产;AS200 筛分仪,德国 RETSCH 莱驰产;AA3 连续流动分析仪,德国布朗卢比公司产;Agilent 6890/5973N 气相色谱/质谱联用仪,Borgwaldt 200A 转盘吸烟机,德国 Borgwalt 公司产.

### 1.3 实验方法

烟丝膨胀采用的工艺流程如图 1 所示.

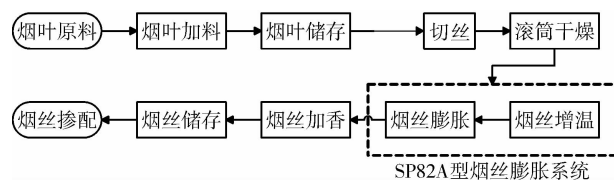


图1 蒸汽膨胀烟丝技术工艺流程图

工艺流程中烟叶来自主线预混柜,根据产品工艺要求对烟叶进行加料和切丝处理.在蒸汽介质膨胀烟丝前,通过滚筒烘丝机对烟丝预烘干燥,调节烟丝含水率,使烟丝松散.SP82A 烟丝膨胀系统包含烟丝增温和烟丝膨胀两个工序,通过 HT 对烟丝增温至 80 ℃左右,然后送入烟丝膨胀器,控制膨胀气锁工作蒸汽的压力、温度和时间,实现适当的烟丝膨胀率.膨胀后的烟丝进行加香处理,按配方比例掺配到主线.

烟丝进入 SP82A 烟丝膨胀系统前的指标参数为:流量 1 050 kg · h<sup>-1</sup>,含水率 16%,切丝宽度 1.0 mm.SP82A 烟丝膨胀系统的主要工艺参数如下:HT 蒸汽流量 100 kg · h<sup>-1</sup>,膨胀蒸汽压力 0.6 MPa,膨胀蒸汽温度 220 ℃,膨胀气锁频率 45 Hz(对应烟丝增压时间为 1.5 s),干燥热风温度 120 ℃.

## 2 结果与分析

### 2.1 不同部位烟叶的烟丝膨胀实验

对同一地区不同部位的烟叶进行膨胀实验,根据不同部位烟叶膨胀前后的物理特性和化学成分变化情况,分析不同部位烟叶的膨胀效果.实验结果见表 1 和表 2.

根据测试结果,上中下 3 个部位烟叶的烟丝膨胀率排序为上部烟 > 下部烟 > 中部烟;从全过程的抗造碎比较,膨胀后造碎排序为上部烟 > 下部烟 > 中部烟.膨胀前后常规化学成分分析,上部烟还原糖含量增加 23.44%,中部烟增加 5.23%,下部烟减少 11.96%;上部烟烟碱含量降低 23.98%,中部烟降低 23.45%,下部烟增加 10.86%.

一般来说,中部烟组织结构疏松、填充能力弱,

表 1 不同部位烟叶之烟丝膨胀实验结果

烟叶部位	切丝后				膨胀后				跑条烟丝				整丝转化率			碎丝率增加		膨胀率 %
	含水率	填充值/率	整丝率	碎丝率	含水率	填充值/率	整丝率	碎丝率	含水率	填充值/率	整丝率	碎丝率	膨胀过程	风送卷接过程	全过程	膨胀过程	全过程	
上部	19.81	3.87	91.38	1.46	12.24	5.76	84.36	2.85	11.86	5.26	73.65	4.28	92.32	87.30	80.60	1.39	2.82	48.84
中部	19.47	3.85	92.75	1.48	12.23	5.55	82.79	2.67	11.79	5.39	76.45	3.60	89.26	92.34	82.43	1.19	2.12	44.16
下部	19.88	3.76	93.34	1.42	12.22	5.56	84.12	2.65	11.88	5.34	76.23	3.66	90.12	90.62	81.67	1.23	2.24	47.87

表 2 不同部位烟叶之烟丝膨胀前后常规化学成分测试结果

部位	工艺	还原糖	挥发碱	氯	钾	总氮	烟碱
上部	膨胀前	13.44	0.41	0.26	2.48	5.78	5.17
	膨胀后	16.59	0.31	0.35	2.95	4.46	3.93
中部	膨胀前	15.87	0.37	0.29	2.66	5.23	4.52
	膨胀后	16.70	0.28	0.41	3.32	4.94	3.46
下部	膨胀前	19.14	0.28	0.43	3.17	4.76	3.50
	膨胀后	16.85	0.29	0.36	3.06	4.88	3.88

但是油分较足、香气好、杂气少、刺激性小、余味舒适<sup>[3]</sup>。其烟丝膨胀后会降低中部烟叶的感官质量,可用性下降,降低了烟叶原料的使用价值,因此中部烟叶其烟丝不适用于膨胀。下部烟叶油分少、弹性差、香气少,固有的填充能力较强<sup>[5]</sup>,但是其烟丝膨胀率不如上部烟叶高。上部烟叶填充能力差,还原糖含量较低,烟碱含量高,劲头、杂气和刺激性较大,但是上部烟组织结构疏松<sup>[6]</sup>,其烟丝膨胀率较高,膨胀后,能够提高上部烟(烟丝)的还原糖含量,可在一定程度上改善卷烟的感官质量,因此膨胀原

料应以上部烟为主。

### 2.2 不同地区烟叶的烟丝膨胀实验

根据不同部位烟叶之烟丝膨胀实验结果,选定河南襄县、贵州遵义和云南楚雄 3 个地区的 B2F 烟叶之烟丝进行膨胀实验,研究不同地区同一部位烟叶之烟丝膨胀前后物理特性和化学成分的变化情况,以选定适合膨胀的烟叶品种。

不同地区烟叶之烟丝膨胀实验结果见表 3。不同地区烟叶之烟丝膨胀前后常规化学成分变化测试结果见表 4。

由表 3 可知,云南楚雄 B2F 膨胀率为 51.63%,高于河南襄县和贵州遵义的 B2F 烟叶;云南楚雄 B2F 的全过程整丝率变化率为 83.71%,高于河南襄县 B2F 的 80.57% 和贵州遵义 B2F 的 79.73%。由表 4 可知,膨胀后河南襄县 B2F 还原糖含量下降 3.90%,贵州遵义 B2F 下降 14.20%,云南楚雄 B2F 上升 4.00%;河南襄县 B2F 烟碱上升 10.09%,贵州遵义 B2F 上升 7.86%,云南楚雄 B2F 下降 11.32%。

表 3 不同地区烟叶之烟丝膨胀实验结果

实验烟叶	切丝后				膨胀后				跑条烟丝				整丝转化率			碎丝率增加		膨胀率 %
	含水率	填充值/率	整丝率	碎丝率	含水率	填充值/率	整丝率	碎丝率	含水率	填充值/率	整丝率	碎丝率	膨胀过程	卷接过程	全过程	膨胀过程	全过程	
河南襄县 B2F	19.74	3.75	95.77	1.34	11.69	5.53	84.33	2.93	12.56	5.55	77.16	3.34	88.05	91.50	80.57	1.59	2.00	47.47
贵州遵义 B2F	19.451	3.66	95.56	1.23	11.59	5.38	85.45	2.55	12.40	5.52	76.38	3.65	89.42	89.39	79.93	1.32	2.42	46.99
云南楚雄 B2F	19.75	3.68	93.44	1.62	11.79	5.58	85.92	2.53	12.13	5.39	78.22	3.25	91.95	91.04	83.71	0.91	1.63	51.63

表 4 不同地区烟叶之烟丝膨胀前后常规化学成分测试结果

烟叶名称	工艺	还原糖	挥发碱	氯	钾	总氮	烟碱
河南襄县 B2F	膨胀前	17.97	0.29	0.19	1.42	4.58	3.17
	膨胀后	17.27	0.33	0.32	1.5	4.74	3.49
贵州遵义 B2F	膨胀前	22.82	0.33	0.31	1.21	4.90	3.69
	膨胀后	19.58	0.35	0.43	1.92	5.05	3.98
云南楚雄 B2F	膨胀前	21.99	0.42	0.48	2.46	5.41	4.86
	膨胀后	22.87	0.37	0.49	2.27	5.13	4.31

云南楚雄 B2F 烟叶作为膨胀原料有利于改善烟叶的感官质量,相对更适合采用蒸汽膨胀技术进行处理。

### 3 结论

蒸汽膨胀烟丝技术可以实现烟叶的差异化加工,显著提升烟叶原料品质。该技术尤其适合上部烟叶的处理,可提高上部烟叶的填充能力,去除杂

(下转第 32 页)



# 胶体磨处理对鲜枣浆黏度特性的影响

纵伟<sup>1</sup>, 张丽华<sup>1</sup>, 张沙沙<sup>1</sup>, 董宇<sup>1</sup>, 赵光远<sup>1</sup>, 毕素梅<sup>2</sup>

(1. 郑州轻工业学院 食品与生物工程学院, 河南 郑州 450001;

2. 好想你枣业股份有限公司, 河南 郑州 450000)

**摘要:**在不同胶体磨处理次数、不同枣浆浓度和不同温度的条件下,考察胶体磨处理对鲜枣浆黏度特性的影响,实验结果表明:鲜枣浆的果肉颗粒随胶体磨处理次数的增加而变小,鲜枣浆的黏度与果肉颗粒的尺寸有密切的关系;胶体磨处理对不同浓度鲜枣浆黏度的影响可以用方程  $\eta = K(C)^A$  和  $\eta = K\exp(AC)$  来表示;胶体磨处理对不同温度鲜枣浆黏度的影响可用方程  $\eta = K_0\exp(E_a/RT)$  来表示.上述结果表明,胶体磨处理条件对控制鲜枣浆的黏度具有重要作用.

**关键词:**鲜枣浆;胶体磨处理;黏度

中图分类号:TS255.36 文献标志码:A DOI:10.3969/j.issn.2095-476X.2014.06.007

## Effects of colloid mill processing on viscosity properties of fresh jujube pulp

ZONG Wei<sup>1</sup>, ZHANG Li-hua<sup>1</sup>, ZHANG Sha-sha<sup>1</sup>, DONG Yu<sup>1</sup>, ZHAO Guang-yuan<sup>1</sup>, BI Su-mei<sup>2</sup>

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

2. Haoxiangni Jujube Co., Ltd., Zhengzhou 450000, China)

**Abstract:** On the different condition of colloid processing times, concentration and temperature, the effect of colloid mill processing on the viscosity properties of fresh jujube pulp was studied. Results showed that grain size of pulp decreased with the increase of colloid processing times, viscosity of pulp had closely related with grain size. The influence of concentration on viscosity properties of fresh jujube pulp could be expressed as  $\eta = K(C)^A$  and  $\eta = K\exp(AC)$ . The influence of temperature on viscosity properties of fresh jujube pulp could be expressed as  $\eta = K_0\exp(E_a/RT)$ . All these indicated that colloid mill processing condition had important role on viscosity properties of fresh jujube pulp.

**Key words:** fresh jujube pulp; colloid mill processing; viscosity

## 0 引言

冬枣是一种深受消费者喜爱的水果,其口感酥脆,且含有丰富的多糖、黄酮、三萜、维生素 C 和矿物质等营养和功能成分<sup>[1-4]</sup>,但不耐储存,容易腐败变质.因此,将鲜枣进行加工,对冬枣的开发利用具

有重要意义.

冬枣浆产品是冬枣加工产品中的重要种类,枣浆的黏度对枣浆的质量特性具有重要影响.因此,研究枣浆黏度特性的影响因素对枣浆产品的开发具有重要的理论指导作用.

关于加工条件对果蔬浆黏度特性的影响,已有

一些研究成果报道,如莫培芝<sup>[5]</sup>采用胶体磨处理西番莲果浆,发现通过胶体磨处理结合添加果胶、阿拉伯胶作为增稠剂,可制成均一、无沉淀的西番莲果浆;纵伟等<sup>[6]</sup>研究了胶体磨处理对红枣浆黏度的影响,发现胶体磨磨齿间隙为 5  $\mu\text{m}$  时,红枣浆的黏度增加.但胶体磨处理对鲜枣制备的枣浆黏度特性的研究,目前还鲜见报道.因此,本文拟用胶体磨对鲜枣浆进行处理,研究不同处理次数、不同枣浆浓度、不同温度等对鲜枣浆黏度特性的影响,以期对鲜枣浆的加工提供理论指导.

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

材料:冬枣,采自河南省新郑市好想你枣业股份有限公司枣园,挑选大小基本一致、无机械伤、无病虫害、白熟状态的枣作为原料.

仪器:DMM130 胶体磨,温州胶体磨厂产;DMBA300-L 生物显微镜,麦克奥迪实业集团有限公司产;Brookfield DV-II 黏度计,美国 Brookfield 公司产;HH-2 数显恒温水浴锅,金坛市华峰仪器有限公司产;WYT 糖度计,成都豪创光电仪器有限公司产.

### 1.2 实验方法

**1.2.1 鲜枣浆制备** 鲜枣清洗,沸水中热烫 1 min,加适量水打浆,制备浓度为 30%~50% 的鲜枣浆,将其在磨齿间隙为 5  $\mu\text{m}$  的胶体磨中按实验设定的条件进行胶磨处理.

**1.2.2 鲜枣浆黏度测定** 选择合适的转子置于不同温度的鲜枣浆中,保持液体的液面高于转子的液面刻度线,测定不同处理次数、不同浓度的鲜枣浆的黏度(测定转速为 60 r/min).

**1.2.3 鲜枣浆颗粒显微结构测定** 利用显微镜观察鲜枣浆颗粒的形状和尺寸.

**1.2.4 统计分析** 采用 SPSS 11.5 软件进行统计分析和回归分析.

## 2 结果与讨论

### 2.1 胶体磨处理次数对鲜枣浆黏度的影响

图 1 为胶体磨处理次数对鲜枣浆黏度的影响.由图 1 可以看出,随着胶体磨处理次数的增加,鲜枣浆的黏度先降低后增加,胶体磨处理 2 次时,黏度最低.

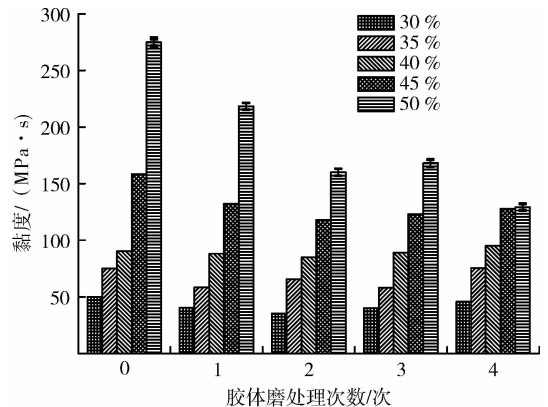


图 1 胶体磨处理次数对鲜枣浆黏度的影响

图 2 为不同胶体磨处理次数下浓度为 50% 鲜枣浆的结构图.由图 2 可以看出,果肉颗粒随胶体磨处理次数的增加而变小.

结合图 1 和图 2 可知,前两次的胶体磨处理对枣浆产生剪切作用,导致黏度降低,但继续增加胶体磨处理次数,枣果肉颗粒破碎,粒度减小,颗粒数目增加,比表面积增大,颗粒之间的摩擦和碰撞的机会增加,颗粒间的相互作用力增大,由此引起的流动阻力变大,黏度也随之增加.

### 2.2 胶体磨处理对不同浓度鲜枣浆黏度的影响

鲜枣浆浓度分别为 30%, 35%, 40%, 45%, 50%, 于 20  $^{\circ}\text{C}$ , 30  $^{\circ}\text{C}$ , 40  $^{\circ}\text{C}$ , 50  $^{\circ}\text{C}$  且胶体磨处理 2 次的条件下,测得鲜枣浆的黏度(见图 3).由图 3 可知,随着鲜枣浆浓度的增加,鲜枣浆的黏度逐渐增大;温度越高,浓度对鲜枣浆黏度的影响越大.目前,

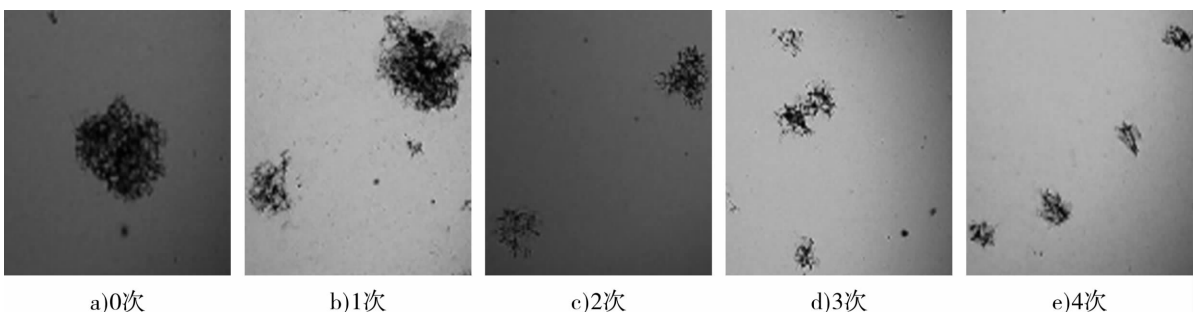


图 2 不同胶体磨处理次数下浓度为 50% 鲜枣浆的结构图(40 $\times$ )

浓度对果浆黏度的影响有以下两种模型<sup>[7]</sup>.

$$\eta = K(C)^A \quad \text{①}$$

$$\eta = K \exp(AC) \quad \text{②}$$

式中,  $A, K$  为常数;  $C$  为浓度/%. 用式①②分别对图3的数据进行回归分析, 结果见表1. 由表1可知, 幂函数的  $R^2$  均大于 0.961, 指数函数的  $R^2$  均大于 0.964, 幂函数和指数函数都可以用来描述鲜枣

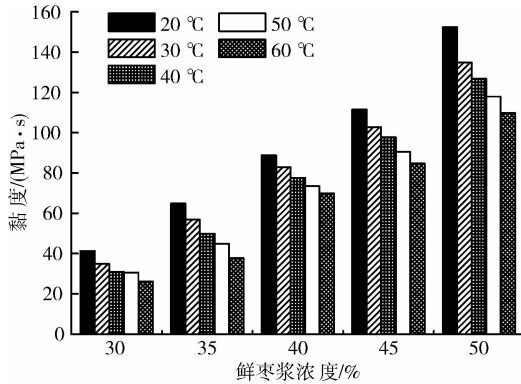


图3 胶体磨处理对不同浓度和温度鲜枣浆黏度的影响

表1 胶体磨处理对不同浓度鲜枣浆黏度的影响的回归分析结果

模型	参数	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C
$\eta = K(C)^A$	$K \times 10^{-3} / (\text{mPa} \cdot \text{s})$	9.12	5.24	2.70	3.41	1.41
	$A$	2.484	2.604	2.761	2.68	2.893
	$R^2$	0.995	0.991	0.992	0.990	0.979
$\eta = K \exp(AC)$	$K / (\text{mPa} \cdot \text{s})$	5.34	4.18	4.24	3.09	6.70
	$A$	0.066	0.07	0.068	0.073	0.063
	$R^2$	0.974	0.974	0.977	0.964	0.985

表2 胶体磨处理对不同温度鲜枣浆黏度的影响的回归分析结果

参数	30%	35%	40%	45%	50%
$K_0 / (\text{mPa} \cdot \text{s})$	1.27	0.84	11.99	11.86	10.70
$E_a / [\text{Cal} / (\text{g} \cdot \text{mol})]$	2.014	2.537	1.166	1.306	1.540
$R^2$	0.952	0.992	0.999	0.995	0.990

### 3 结论

以鲜冬枣为原料, 考察胶体磨处理对鲜枣浆的黏度特性的影响, 结果发现: 鲜枣浆的果肉颗粒随着胶体磨处理次数的增加而变小, 鲜枣浆的黏度与果肉颗粒的尺寸有密切的关系; 鲜枣浆的黏度随着其浓度的升高而降低, 胶体磨处理对不同浓度鲜枣浆黏度的影响可以用幂函数方程式  $\eta = K(C)^A$  和指数方程式  $\eta = K \exp(AC)$  来表示; 鲜枣浆的黏度随着其温度的升高而降低, 胶体磨处理对不同温度鲜枣浆黏度的影响可用 Arrhenius 方程  $\eta = K_0 \exp(E_a / RT)$  来表示. 由此可见, 胶体磨处理条件对控制鲜枣浆的黏度具有重要作用.

浆黏度与浓度的关系.

### 2.3 胶体磨处理对不同温度鲜枣浆黏度的影响

目前, 温度对果浆黏度的影响采用阿累尼乌斯方程(Arrhenius 方程)模型<sup>[8]</sup>:

$$\eta = K_0 \exp(E_a / RT)$$

式中,  $K_0$  为常数/ $(\text{mPa} \cdot \text{s})$ ;  $E_a$  为流体活化能/ $[\text{Cal} / (\text{g} \cdot \text{mol})]$ ; 气体常数  $R = 1.987 \text{ Cal} / (\text{g} \cdot \text{mol})$ ;  $T$  为绝对温度/ $\text{K}$ . 对图3 中的数据进行回归分析, 结果见表2. 由表2 可知, 方程式中的相关系数  $R^2 > 0.95$ , 说明 Arrhenius 方程能够准确反映胶体磨处理对不同温度鲜枣浆黏度的影响.

因此, 鲜枣浆黏度随温度升高而降低, 可能有两方面原因: 一是温度升高时, 液体分子间距变大, 分子间作用力会减弱, 流动时分子间的摩擦减少, 从而导致黏度降低; 二是温度升高后, 液体本身体积变大, 而相同液体体积中的分子数减少, 从而导致黏度下降.

### 参考文献:

- [1] 陈宗礼, 高小娜, 张向前, 等. 狗头枣多糖提取工艺研究[J]. 天津农业科学, 2012, 18(4): 15.
- [2] 赵志永, 蒲彬, 贺玉凤, 等. 响应面法优化新疆红枣总黄酮乙醇提取工艺[J]. 中国酿造, 2012, 31(1): 88.
- [3] 赵光远, 常杨. 复合酶法生产红枣澄清汁工艺研究[J]. 郑州轻工业学院学报: 自然科学版, 2013, 28(3): 5.
- [4] 孟君, 任向莉, 蒋玲. 用 ICP-AES 法测定不同地域枣中铁含量[J]. 郑州轻工业学院学报: 自然科学版, 2010, 25(4): 32.
- [5] 莫培芝. 西蕃莲果浆的保鲜抗沉研究[J]. 食品工业科技, 2002, 23(1): 48.
- [6] 纵伟, 张青锋, 赵光远, 等. 湿法超微粉碎对红枣浆理化性质的影响[J]. 江苏农业科学, 2006(6): 374.
- [7] Giner J, Ibarz A, Garza S, et al. Rheology of clarified cherry juices[J]. Journal of Food Engineering, 1996, 30(1): 147.
- [8] Kaya A, Belibal K B. Rheology of solid gaziantep pekmez[J]. Journal of Food Engineering, 2002, 54(3): 221.

# 大米低聚异麦芽糖的润肠通便研究

周慧, 易翠平

(长沙理工大学 化学与生物工程学院, 湖南 长沙 410114)

**摘要:**以8周龄SPF级C57BL/6雄性小鼠为实验对象,采用复方地芬诺酯建立小鼠药物便秘模型组,同时建立麻仁丸阳性对照组、空白对照组,以及大米低聚异麦芽糖低、中、高3个剂量组.通过单因素试验对各组实验小鼠灌胃前后体重变化、排首粒黑便时间、8h内排黑便粒数、8h内所排黑便的质量、8h内所排黑便的含水率及小肠墨汁推进率进行方差分析.结果表明:便秘模型组与阳性对照组、空白对照组有显著性差异,便秘模型组建立成功;大米低聚异麦芽糖能缩短便秘小鼠排首粒黑便的时间,提高其8h内所排黑便的质量、8h内所排黑便的含水率及小肠墨汁推进率,且中剂量组的润肠通便效果较好.

**关键词:**大米低聚异麦芽糖;复方地芬诺酯;润肠通便

**中图分类号:**TS245.5;R285.5 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2014.06.008

## Aperient bowel function for rice isomalto-oligosaccharide

ZHOU Hui, YI Cui-ping

(School of Chemistry and Biological Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410114, China)

**Abstract:** The 8-week-old SPF class C57BL/6 male mice were used as experimental object, the compound diphenoxylate was adopted to establish the constipation model. At the same time, three groups were established maren pills positive control group, blank control group and rice isomalto-oligosaccharide low, medium, and high dose groups. The body weight change of experimental mice gavage before and after, the mice first defecation time, 8 h defecation number, 8 h defecation quality, 8 h defecation moisture content and small intestine propulsion rate were analyzed through single factor experiment. The results showed that there were significant differences between the constipation model group and positive control group, blank control group. Constipation model group was established successfully; rice isomalto-oligosaccharide could shorten the mice first defecation time, improve 8 h defecation quality, 8 h defecation moisture content and small intestine propulsion rate, and the aperient bowel effect of medium dose group was better.

**Key words:** rice isomalto-oligosaccharide; compound diphenoxylate; aperient bowel

## 0 引言

大米低聚异麦芽糖是采用全酶法生产的一种

功能性低聚糖,目前在乳制品(活性奶)、酒类、糖果、饮料、保健品等食品中均有应用<sup>[1-3]</sup>,其主要成分是异麦芽糖、异麦芽三糖、潘糖和异麦芽四糖,具

收稿日期:2014-10-22

基金项目:国家自然科学基金青年基金项目(31301404)

作者简介:周慧(1979—),女,湖南省衡阳市人,长沙理工大学讲师,博士,主要研究方向为粮食加工.

通信作者:易翠平(1973—),女,湖南省靖州县人,长沙理工大学教授,博士,主要研究方向为粮食加工.

有促进双歧杆菌增殖、改善肠道功能特性等作用。文献[4-6]表明,在培养基中添加适量低聚异麦芽糖(IMO)后,将双歧杆菌等菌株接种至该培养基中,观察菌群变化情况,IMO对有益菌(双歧杆菌、乳杆菌等)有增殖作用。文献[7-8]以小鼠为实验对象,在连续给予IMO受试物一段时间后,跟踪采集小鼠粪便并对其进行培养,分析各菌群生长状况,结果也表明IMO具有促进小鼠肠道双歧杆菌增殖、改善小鼠胃肠道的功能。但关于大米低聚异麦芽糖润肠通便作用的量效关系的研究还较少,其功能效果没有足够的支撑,具有不确定性,这使大米低聚异麦芽糖在保健食品中的应用受到制约。郑倩等<sup>[9]</sup>采用复方地芬诺酯建立的小鼠药物便秘模型针对非特异性便秘,对动物无毒副作用,实验动物无需特殊喂养条件,符合动物正常状态的生理活动规律,这与万锦州等<sup>[10]</sup>将小鼠禁食12 h后,按50 mg/kg一次灌胃复方地芬诺酯溶液的研究模型类似。

本文拟以8周龄SPF级C57BL/6雄性小鼠为实验对象,采用复方地芬诺酯建立便秘模型组、麻仁丸建立阳性对照组、空白对照组,以及大米低聚异麦芽糖低、中、高3个剂量组,分析并测定各组小鼠排首粒黑便时间、8 h内排黑便粒数、8 h内所排黑便的质量、8 h内所排黑便的含水率和小肠墨汁推进率,以考察大米低聚异麦芽糖的润肠通便效果,为其在食品中的应用奠定理论基础。

## 1 材料与方法

### 1.1 主要材料

SPF级C57BL/6雄性小鼠,8周龄左右,体质量23~28 g,购自湖南斯莱克景达实验动物有限公司;D900型大米低聚异麦芽糖(食品级,以优质大米为原料),江西精诚糖醇有限公司产;复方地芬诺酯片(批号0811081),江苏平光制药有限公司产;麻仁丸,武汉太福制药有限公司产。

### 1.2 小鼠便秘模型的建立及分组

便秘模型的建立:1)药物型便秘模型组(阴性对照组),以复方地芬诺酯灌胃;2)通便阳性对照组,以麻仁丸灌胃<sup>[11]</sup>;3)空白对照组,以蒸馏水灌胃;4)对3个剂量组,均以大米低聚异麦芽糖溶液灌胃。

阴性对照组、阳性对照组和空白对照组小鼠每天灌胃蒸馏水0.2 mL/只;低、中、高3个剂量组小鼠每天分别灌胃5 g/L,25 g/L,250 g/L的大米低聚异麦芽糖溶液0.2 mL/只(按体质量计算大米低

聚异麦芽糖灌胃量约为0.04 g/kg·bw,0.4 g/kg·bw,4.0 g/kg·bw)。实验期间自由进食,记录各组小鼠体质量的变化。

### 1.3 小鼠排便实验

对各组实验小鼠,连续灌胃受试样品21 d后,禁食不禁水20 h,之后对其进行灌胃:阴性对照组、阳性对照组和3个剂量组小鼠灌胃复方地芬诺酯溶液0.2 mL/只(按体质量计算约为10 mg/kg),空白对照组小鼠灌胃蒸馏水0.2 mL/只。在0.5 h后,空白对照组和阴性对照组小鼠灌胃蒸馏水与墨汁滤液各0.2 mL/只,阳性对照组小鼠灌胃麻仁丸溶液和墨汁过滤液各0.2 mL/只,低、中、高剂量组小鼠分别灌胃5 g/L,25 g/L,250 g/L的低聚异麦芽糖溶液0.2 mL/只,墨汁过滤液0.2 mL/只。

小鼠均单笼饲养(笼底铺上铁丝网,网格面积约为1 cm<sup>2</sup>,便于观察排便),室温设定为25℃,灌胃结束后,正常饮水进食。从灌胃墨汁开始,记录每只小鼠排首粒黑便时间、8 h内排黑便粒数、8 h内所排黑便的质量。收集8 h内小鼠所排黑便,在105℃下烘干至质量恒定,称量粪便烘干后恒重,按式①计算粪便含水率<sup>[12-13]</sup>。

$$\text{粪便含水率}/\% = \left(1 - \frac{\text{粪便烘干后质量}}{\text{粪便烘干前质量}}\right) \times 100\% \quad \text{①}$$

### 1.4 小肠推进实验

各组实验小鼠在灌胃受试样品35 d后,禁食不禁水20 h,之后对其进行灌胃,灌胃方案同1.3,灌胃结束后,小鼠正常饮水进食,并在灌胃结束后30 min,按灌胃次序,立即脱颈椎处死小鼠,打开腹腔分离肠系膜,剪取上端自幽门、下端至回盲部的肠管,置于白瓷盘上,不加牵引轻轻将小肠平铺成直线,测量从幽门至墨汁运动前沿位移,即为墨汁推进长度,肠管全长度为小肠总长度,按式②计算墨汁推进率<sup>[12-13]</sup>。

$$\text{墨汁推进率}/\% = \frac{\text{墨汁推进长度}}{\text{小肠总长度}} \times 100\% \quad \text{②}$$

### 1.5 数据处理

实验数据采用SPSS 17.0软件进行统计分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 大米低聚异麦芽糖对小鼠体重的影响

表1为各组实验小鼠灌胃前后体重变化结果。由表1可知,低剂量组、中剂量组小鼠在饲喂受试样品21 d和35 d后,体重变化均无显著性差异( $P > 0.05$ ),而高剂量组小鼠体重变化则有极显著差异

( $P < 0.01$ ); 空白对照组小鼠喂养 21 d, 体重变化有显著差异( $P < 0.05$ ); 阴性对照组、阳性对照组、空白对照组小鼠喂养 35 d, 体重变化有极显著差异( $P < 0.01$ ). 这表明适当剂量的大米低聚异麦芽糖有减缓小鼠体重增加的作用, 且低剂量的效果更明显, 而高剂量无明显效果. 这可能是由于大米低聚异麦芽糖属于水溶纤维, 难以被胃酶消化, 相对于一般食物热值低, 但摄入一定量后, 其产热值与其他一般食物等同. 金宗濂等<sup>[7-8]</sup>的研究表明, IMO 有利于小鼠润肠通便, 但对小鼠体重无明显影响. 关于大米低聚异麦芽糖对小鼠体重的影响作用及机理, 尚有待更深入的研究.

表 1 各组实验小鼠灌胃前后体重变化结果( $\bar{x} \pm s, n=9$ ) g

组别	首重	21 d 称重	35 d 称重
低剂量组	27.05 ± 1.15	27.77 ± 0.69	27.82 ± 1.32
中剂量组	24.22 ± 0.83	24.92 ± 1.53	25.55 ± 1.86
高剂量组	25.29 ± 0.64	26.09 ± 0.69**	27.33 ± 0.73**
阴性对照组	24.43 ± 0.25	25.08 ± 0.92	26.20 ± 0.46**
阳性对照组	24.16 ± 0.87	25.71 ± 1.46	26.08 ± 0.87**
空白对照组	24.44 ± 0.44	25.94 ± 0.59*	26.44 ± 0.71**

注: 表中\*表示差异显著, \*\*表示差异极显著.

## 2.2 大米低聚异麦芽糖对便秘小鼠排黑便的影响

### 2.2.1 大米低聚异麦芽糖对便秘小鼠排首粒黑便时间的影响

表 2 为各组实验小鼠的排首粒黑便时间单因素方差分析结果. 阴性对照组与空白对照组小鼠的排首粒黑便时间有极显著性差异( $P < 0.01$ ), 与阳性对照组小鼠的排首粒黑便时间有显著性差异( $P < 0.05$ ), 表明便秘模型建立成功; 低、中、高 3 个剂量组均与阴性对照组、阳性对照组小鼠的排首粒黑便时间, 无显著性差异, 表明低、中、高剂量的大米低聚异麦芽糖有类似于阳性对照组所用麻仁丸使便秘小鼠排首粒黑便时间提前的效果, 但均不及通便药物麻仁丸效果明显.

表 2 各组实验小鼠排首粒黑便时间单因素方差分析结果( $\bar{x} \pm s, n=9$ )及多重比较

组别	排首粒黑便时间/min	差异显著性	
		显著	极显著
低剂量组	166.7 ± 10.4	ab	A
中剂量组	162.7 ± 4.0	ab	A
高剂量组	166.7 ± 4.2	ab	A
阴性对照组	176.7 ± 7.1	a	A
阳性对照组	161.3 ± 7.1	b	A
空白对照组	53.0 ± 14.1	d	B

### 2.2.2 大米低聚异麦芽糖对便秘小鼠 8 h 内排黑便粒数的影响

对各组实验小鼠 8 h 内排黑便粒数进行单因素方差分析, 结果见表 3. 由表 3 可知, 阴性对照组与空白对照组、阳性对照组小鼠 8 h 内的排黑便粒数, 均有极显著性差异, 表明便秘模型建立成功; 低、中、高 3 个剂量组与阴性对照组小鼠 8 h 内的排黑便粒数, 均有显著性差异, 与阳性对照组小鼠 8 h 内的排黑便粒数, 均无显著性差异, 表明低、中、高剂量的大米低聚异麦芽糖与阳性对照组所用麻仁丸均有使便秘小鼠通便粒数增加的效果, 且效果无明显区别; 低、中、高 3 个剂量组和阳性对照组与空白对照组小鼠 8 h 内的排黑便粒数, 均有极显著性差异, 表明低、中、高剂量的大米低聚异麦芽糖和麻仁丸对便秘小鼠的排黑便粒数增加效果不明显; 低、中、高 3 个剂量组小鼠 8 h 内的排黑便粒数, 两两组间无显著性差异, 但与阴性对照组小鼠 8 h 内的排黑便粒数, 差异显著性依次为  $P_1 = 0.039, P_2 = 0.016, P_3 = 0.021, P_2 < P_3 < P_1$ , 表明不同剂量的大米低聚异麦芽糖, 对便秘小鼠排黑便粒数增加的效果由强到弱, 依次为中剂量、高剂量、低剂量.

表 3 各组实验小鼠 8 h 内排黑便粒数单因素方差分析结果( $\bar{x} \pm s, n=9$ )及多重比较

组别	8 h 内排黑便粒数	差异显著性	
		显著	极显著
低剂量组	21.67 ± 2.52	b	BC
中剂量组	22.67 ± 2.52	b	BC
高剂量组	22.33 ± 3.06	b	BC
阴性对照组	17.00 ± 2.00	c	C
阳性对照组	25.67 ± 2.08	b	B
空白对照组	35.33 ± 2.52	a	A

### 2.2.3 大米低聚异麦芽糖对便秘小鼠 8 h 内所排黑便的质量的影响

表 4 为各组实验小鼠 8 h 内所排黑便的质量单因素方差分析结果. 由表 4 可知, 阴性对照组与空白对照组、阳性对照组小鼠 8 h 内所排黑便的质量, 均有极显著性差异, 表明便秘模型建立成功; 低、中、高 3 个剂量组与阴性对照组小鼠 8 h 内所排黑便的质量, 均有显著性差异, 与阳性对照组均无显著性差异, 表明低、中、高大米低聚异麦芽糖与阳性对照组所用麻仁丸有相似的提高便秘小鼠排黑便质量的效果, 且效果均无明显区别; 低、中、高 3 个剂量组和阳性对照组与空白对照组小鼠的排黑便质量均有极显著性差异, 表明低、中、高剂量的大米低聚异麦芽糖和麻仁丸提高便秘小鼠排

黑便质量的效果不明显;低、中、高3个剂量组小鼠8 h内所排黑便的质量,两两组间无显著性差异,但与阴性对照组小鼠8 h内所排黑便的质量,差异显著性依次为 $P_1 = 0.018$ ,  $P_2 = 0.012$ ,  $P_3 = 0.030$ ,  $P_2 < P_1 < P_3$ ,表明不同剂量的大米低聚异麦芽糖,其提高便秘小鼠排黑便质量的效果由强到弱,依次为中剂量、低剂量、高剂量。

表4 各组实验小鼠8 h内所排黑便的质量( $\bar{x} \pm s, n=9$ )单因素方差分析结果及多重比较

组别	8 h内所排黑便的质量/g	差异显著性	
		显著	极显著
低剂量组	0.263 2 ± 0.008 4	b	BC
中剂量组	0.264 2 ± 0.004 4	b	BC
高剂量组	0.262 0 ± 0.002 3	b	BC
阴性对照组	0.250 8 ± 0.006 4	c	C
阳性对照组	0.268 1 ± 0.003 5	b	B
空白对照组	0.395 7 ± 0.006 2	a	A

**2.2.4 大米低聚异麦芽糖对便秘小鼠8 h内所排黑便的含水率的影响** 表5为各组实验小鼠8 h内所排黑便的含水率单因素方差分析结果. 阴性对照组与空白对照组、阳性对照组小鼠8 h内所排黑便的含水率,均有极显著性差异,表明便秘模型建立成功;低、中、高3个剂量组与阴性对照组小鼠8 h内所排黑便的含水率,均有极显著性差异,与阳性对照组均无显著性差异,表明低、中、高剂量的大米低聚异麦芽糖和阳性对照组所用麻仁丸均有相似的提高便秘小鼠粪便含水率的效果,且效果无明显区别;低、中、高3个剂量组和阳性对照组与空白对照组小鼠8 h内所排黑便的含水率,均有极显著性差异,表明低、中、高剂量的大米低聚异麦芽糖和麻仁丸提高便秘小鼠粪便含水率的效果不明显;中剂量组与低、高剂量组小鼠8 h内所排黑便的含水率有显著性差异,且中剂量组较低、高剂量组小鼠8 h内所排黑便的含水率均较高,表明中剂量的大米低聚异麦芽糖对提高便秘小鼠排黑便含水率的效果更好。

表5 各组实验小鼠8 h内所排黑便的含水率单因素方差分析结果( $\bar{x} \pm s, n=9$ )及多重比较

组别	粪便含水率/%	差异显著性	
		显著	极显著
低剂量组	30.38 ± 1.41	c	BC
中剂量组	31.96 ± 0.95	b	B
高剂量组	29.20 ± 0.95	c	C
阴性对照组	26.85 ± 0.84	d	D
阳性对照组	30.74 ± 0.30	bc	B
空白对照组	34.18 ± 0.37	a	A

## 2.3 大米低聚异麦芽糖对便秘小鼠小肠墨汁推进率的影响

表6为各组实验小鼠的小肠墨汁推进率单因素方差分析结果. 阴性对照组与空白对照组、阳性对照组小鼠小肠墨汁推进率,均有极显著性差异,表明便秘模型建立成功;低、中、高3个剂量组与阴性对照组及阳性对照组小鼠小肠墨汁推进率,均有显著性差异,表明低、中、高剂量的大米低聚异麦芽糖具有促进便秘小鼠小肠墨汁推进率的作用,但不及阳性对照组所用麻仁丸效果明显;低、中、高3个剂量组和阳性对照组与空白对照组小鼠的小肠墨汁推进率均有极显著性差异,表明低、中、高剂量的大米低聚异麦芽糖和麻仁丸均具有促进便秘小鼠小肠墨汁推进率的作用,但效果不明显;低、中、高3个剂量组小鼠的小肠墨汁推进率,两两之间均无显著性差异,但与阴性对照组小鼠小肠墨汁推进率差异显著性明显,依次为 $P_1 = 0.036$ ,  $P_2 = 0.009$ ,  $P_3 = 0.020$ ,  $P_2 < P_3 < P_1$ ,表明中剂量的大米低聚异麦芽糖对促进便秘小鼠小肠墨汁推进率的效果更好。

表6 各组实验小鼠小肠墨汁推进率单因素方差分析结果( $\bar{x} \pm s, n=9$ )及多重比较

组别	小鼠小肠墨汁推进率/%	差异显著性	
		显著	极显著
低剂量组	58.27 ± 1.57	c	CD
中剂量组	60.39 ± 6.33	c	C
高剂量组	59.17 ± 4.30	c	CD
阴性对照组	51.52 ± 2.38	d	D
阳性对照组	77.19 ± 2.50	b	B
空白对照组	100.00 ± 0.00	a	A

## 3 结论

本文以8周龄SPF级C57BL/6雄性小鼠为实验对象,采用复方地芬诺酯建立了小鼠药物便秘模型组,通过单因素试验分析研究了大米低聚异麦芽糖对便秘小鼠润肠通便的效果. 结果表明,低、中、高剂量的大米低聚异麦芽糖均能改善便秘小鼠润肠通便的功能,其中,中剂量的大米低聚异麦芽糖效果较好,说明大米低聚异麦芽糖是良好的润肠通便保健食材,长期摄入一定量的大米低聚异麦芽糖能达到缓解便秘的效果. 大米低聚异麦芽糖对改善便秘小鼠润肠通便的机理、适宜摄入量及食用时间还有待继续研究。

### 参考文献:

[1] 卢庭婷. 低聚异麦芽糖的生产和发展应用研究[J]. 轻

- 工科技,2012(8):6.
- [2] 韩叙,郭月红,赖晓英,等. 功能性低聚异麦芽糖及其在食品中的应用[J]. 中国食品添加剂,2005(3):96.
- [3] Crittenden R G, Playne M J. Production, properties and applications of food-grade oligosaccharides[J]. Trends in Food Science and Technology,1996,7(11):353.
- [4] Vernazza C L, Gibson G R, Rastall R A. Carbohydrate preference, acid tolerance and bile tolerance in five strains of Bifidobacterium[J]. Journal of Applied Microbiology, 2006,100(4):846.
- [5] 符琼. 大米淀粉酶法制备低聚异麦芽糖的研究[D]. 长沙:中南林业科技大学,2011.
- [6] Rycroft C E, Jones M R, Gibbon G R, et al. A comparative in vitro evaluation of the fermentation properties of prebiotic oligosaccharides[J]. Journal of Applied Microbiology,2001,91(5):878.
- [7] 金宗濂,王政,陈文,等. 低聚异麦芽糖改善小鼠胃肠道功能的研究[J]. 食品科学,2001,22(6):72.
- [8] 王少光,张晓峰,韩萍,等. 低聚异麦芽糖对小鼠肠道菌群及其代谢产物的影响[J]. 河南工业大学学报:自然科学版,2012,33(5):75.
- [9] 郑倩,徐华. 便秘动物模型的研究进展[J]. 临床消化病杂志,2012,24(3):189.
- [10] Wan J Z, Ma J X, Liu H. A kind of simple and easy constipation model in mice[J]. Chin Pharm Bull, 1994, 10(1):71.
- [11] 吴怡,宋凤武,张志奇,等. 麻仁软胶囊药理和临床研究进展[J]. 中草药,2010,41(9):1575.
- [12] 丁圣,蒋菁莉,刘松玲,等. 长双歧杆菌 BBMN68 对便秘模型小鼠的通便作用[J]. 食品科学,2011,32(3):195.
- [13] 黄觉非,刘晋,唐振闯,等. 小麦戊聚糖润肠通便功能的实验研究[J]. 食品研究与开发,2012,33(8):20.

(上接第24页)

气和刺激性,使上部烟叶的优良品质特性得以充分体现,而不良品质特性被抑制和去除. 通过对河南襄县、贵州遵义和云南楚雄这3个地区的B2F烟叶的膨胀率、膨胀烟丝结构和膨胀烟丝品质的比较研究发现,云南楚雄B2F烟叶相对更适合蒸汽膨胀技术的加工.

#### 参考文献:

- [1] 张祖立,刘晓峰,李永强,等. 农作物秸秆膨化技术及膨化机理分析[J]. 沈阳农业大学学报,2001,32(2):128.
- [2] 李慧,任宏杰,姚二民. KC-2A 膨胀介质对烟丝化学成分和感官品质的影响[J]. 郑州轻工业学院学报:自然科学版,2011,26(2):21.
- [3] 张俊岭,李书芸,李晓,等. HXD 气流干燥对卷烟综合质量的影响[J]. 郑州轻工业学院学报:自然科学版,2013,28(5):35.
- [4] 杨力佳,黄海涛,杨伟祖,等. 干冰膨胀烟丝有机酸变化分析[J]. 云南化工,2002,29(4):39.
- [5] 尹启生,陈江华,王信民,等. 2002 年度全国烟叶质量评价分析[J]. 中国烟草学报,2003,9(S1):59.
- [6] 罗玲,杨杰,许自成,等. 四川烤烟烟碱和总氮含量分布特点及对评吸质量的影响[J]. 郑州轻工业学院学报:自然科学版,2012,27(1):33.



# 水杨酸对盐胁迫下菠菜叶表皮气孔开度的调节

陈冠男<sup>1</sup>, 刘金香<sup>2</sup>, 曹宇<sup>1</sup>, 王红星<sup>3</sup>

- (1. 河南师范大学 生命科学学院, 河南 新乡 453007;
2. 南京师范大学 生命科学学院, 江苏 南京 210046;
3. 周口师范学院 生命科学与农学院, 河南 周口 466001)

**摘要:**以日本大叶菠菜为材料,采用土培法,研究了不同浓度水杨酸(SA)对盐胁迫下菠菜叶表皮气孔开度的调节作用.利用扫描电镜、普通光学显微镜及蒽酮法对菠菜叶表皮气孔形态、气孔开度及可溶性糖含量进行测试和表征.实验结果表明:随着SA浓度的增大,叶表皮气孔形态由细长线形逐渐变成椭圆形;叶表皮气孔开度逐渐增大,当SA浓度为200 mg/L时,气孔开度最大;叶表皮可溶性糖含量呈先增加后降低的变化趋势,当SA浓度为150 mg/L时,可溶性糖含量达到最大,比盐胁迫下的含量增加了28.9%.因此,SA的加入可以调节菠菜叶表皮的气孔形态和气孔开度,提高其光合效率,改善其渗透调节作用,从而增强菠菜的抗盐性.

**关键词:**菠菜;气孔开度;盐胁迫;水杨酸

**中图分类号:**Q945 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2014.06.009

## The adjustment of salicylic acid on stomatal aperture of *Spinacia oleracea* L leaf epidermis under salt stress

CHEN Guan-nan<sup>1</sup>, LIU Jin-xiang<sup>2</sup>, CAO Yu<sup>1</sup>, WANG Hong-xing<sup>3</sup>

- (1. College of Life Sciences, He'nan Normal University, Xinxiang 453007, China;
2. College of Life Sciences, Nanjing Normal University, Nanjing 210046, China;
3. College of Life Sciences and Agriculture, Zhoukou Normal University, Zhoukou 466001, China)

**Abstract:** *Spinacia oleracea* L was used as materials to study the effect of salicylic acid(SA) with different concentrations on stomatal aperture of spinach leaf epidermis in the condition of salt stress. Epidermis stomatal morphology, stomatal aperture and soluble sugar content were characterized and tested by scanning electron microscope(SEM), ordinary optical microscope and anthrone method. Results presented that with the increase of SA concentration, leaf epidermis stomatal morphology by slender line gradually became oval; the leaf epidermis stomatal aperture gradually increased, when the SA concentration was 200 mg/L, the stomatal aperture achieved maximum; leaf soluble sugar content presented the trend of increase firstly, then lower, when SA concentration was 150 mg/L, soluble sugar content achieved maximum, and the content increased by 28.9% than that under salt stress. The addition of SA could adjust the stomatal morphology and stomatal aperture of spinach leaf epidermis, and enhance its photosynthetic efficiency and osmotic regulation effect, thus improve the salt resistance of spinach.

**Key words:** *Spinacia oleracea* L; stomatal aperture; salt stress; salicylic acid

## 0 引言

在蒸发强烈的干旱和半干旱地区,地下水位下降,将水中所含盐分残留在土壤表层,由于这些地区的降水量偏低,淋溶也不能排走土壤表层的盐分,最终导致土壤表层盐分( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ 等)越积越多. 在一些沿海地区,由于地下水位过高或海水倒灌,也会有较多  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{NaCl}$  等盐分积累在土壤表层. 这些现象会造成土壤盐碱化,使土壤溶液的渗透压增大,土壤的通透性变差,养分不能顺利进入植物体内,影响植物正常生长,降低作物产量及品质,给农业生产带来很大的损失<sup>[1]</sup>. 高浓度的  $\text{Na}^+$  可置换细胞膜结合的  $\text{Ca}^{2+}$ , 导致膜结构遭到破坏,功能发生改变,细胞内的有机溶质  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{K}^+$  外渗. 高浓度的  $\text{Na}^+$  也会降低大豆和葡萄等的蛋白质合成速率,相对加速贮藏蛋白质的水解,抑制棉花、洋葱等的光合速率;气孔关闭也可使大麦、小麦和棉花等的呼吸速率下降,从而使植物缺乏营养<sup>[2]</sup>.

水杨酸(SA)是一种简单的小分子酚类化合物,普遍存在于植物体内,被认为是一种新型的植物内源激素<sup>[3]</sup>,对植物生长发育过程有调控作用,可以延缓多种果实成熟衰老进程. 近年,SA在调节植物抗逆性方面的作用引起了人们的特别关注<sup>[4-6]</sup>. 很多研究表明,SA是一种诱导植物对非生物逆境产生抗逆反应和发生抗病反应的信号分子,能提高植物对非生物逆境的抗性,同时还具有延缓植物衰老的效果. 有研究表明,SA能诱导植物系统抗病性,提高植物的抗热性、抗旱性、抗盐性、抗冷性等<sup>[7-8]</sup>. 植物抗病研究发现,SA及其类似物往往通过调节植物一系列生化过程,如降低叶片蒸腾强度、诱导气孔关闭、提高硝酸还原酶(NR)活性等,来诱导植物产生抗病性状<sup>[9]</sup>. 另有一些关于SA调节气孔开度的研究报道,例如,J. S. Lee<sup>[10]</sup>研究表明1 mmol/L的SA可以将鸭跖草气孔开度缩小75%. I. C. Mori等<sup>[11]</sup>用200  $\mu\text{mol/L}$ 外源SA处理蚕豆叶片表皮5 min,10 min,30 min后发现,蚕豆气孔开度分别缩小14%,26%,43%. 气孔开度与植物的光合作用和蒸腾作用关系密切,适度地减小气孔开度可能有利于减轻干旱条件下的蒸腾失水而不影响光合作用. 但气孔开度的过度减小会使光合作用和蒸腾作用大幅度下降,从而使植物的生长受到抑制. 但SA能否通过调节植物叶表皮气孔开度来缓解盐对植物

的胁迫作用,还未见相关报道. 本文拟以日本大叶菠菜为材料,采用土培法,探究不同浓度的SA对盐胁迫下菠菜叶表皮气孔开度的影响,旨在为寻求盐胁迫对农作物造成伤害的解决方法提供一定的理论依据.

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

材料:日本大叶菠菜种子,购于河南省周口市农业科学研究院;NaCl(分析纯),天津鼎盛鑫化工有限公司产;NaClO(分析纯),天津宏达化学品有限公司产;SA(分析纯),山东嘉虹化工有限公司产;萘酚(分析纯),东莞乔科化学有限公司产.

仪器:CML0.01测微尺,苏州欧卡精密光学仪器有限公司产;ZYS-80普通光学显微镜,上海兆仪光电科技有限公司产;722型分光光度计,上海天普分析仪器有限公司产;Phenom Pro扫描电镜,复纳科学仪器(上海)有限公司产.

### 1.2 材料处理

挑选籽粒饱满的菠菜种子,用1%的NaClO消毒15 min,清水冲洗3次,然后置于清水中室温下浸种24 h进行催芽. 将生芽的种子分块播种于实验园地,每块地(面积50 cm × 100 cm)均匀播种100粒种子,对处理组进行盐胁迫处理:取适量的NaCl水溶液(7 g/L)缓慢地注入土壤当中,以模拟盐胁迫环境,对照组用等量的清水代替,将两组均置于自然条件下进行培养,根据土壤墒情适当浇水. 待幼苗长出4片真叶时,用清水(对照组)和不同浓度梯度(0 mg/L,50 mg/L,100 mg/L,150 mg/L,200 mg/L,250 mg/L)的SA(处理组)各50 mL进行诱导处理,用小喷壶均匀喷洒幼苗叶片,24 h后重复喷施1次,3 d后采样进行实验.

### 1.3 测定方法

用扫描电镜观察菠菜叶片表皮气孔的形态变化:用蒸馏水将菠菜叶片冲洗干净,自然风干,用刀片切取5 mm × 5 mm的叶片小块,置于样品台上,喷金后分别在800倍和3 000倍下观察叶片表皮细胞及气孔的形态.

气孔开度的测定:为了使菠菜叶片气孔开度不受外界条件的影响(如光照、温度等),将菠菜幼苗置于培养箱中(温度25  $^{\circ}\text{C}$ ,光照强度7 500 LX). 从每组处理的幼苗中挑选长势相同的10棵幼苗,取每

棵菠菜幼苗的第3片叶子(由根部向上数),参照 J. S. Lee 等<sup>[12]</sup>的方法,用镊子撕下叶片背面主脉附近的表皮组织,然后将叶片切成 5 mm × 10 mm 的小块置于载玻片上,滴 1 滴蒸馏水,制成临时装片.用普通光学显微镜(100 倍)观察叶片气孔开度,用测微尺测量气孔大小,每个叶片上测量 10 个气孔,并分析气孔变化.

可溶性糖含量的测定采用蒽酮法<sup>[13]</sup>:以葡萄糖为标准品制作标准曲线,精确称取 1 g 菠菜叶片,研磨成匀浆,并进行适当稀释,取 1 mL 稀释液加入 5 mL 蒽酮,反应后测定 620 nm 处的 OD 值,根据公式计算可溶性糖含量.

#### 1.4 数据分析

采用 Excel 2007, DPS 专业版 3.01 软件对实验数据进行处理.

## 2 结果与分析

### 2.1 不同 SA 浓度处理下菠菜叶表皮气孔形态变化

图 1 为对照组菠菜叶表皮 SEM 图(a 表示保卫细胞, b 表示气孔, c 表示表皮细胞,下同).扫描电镜下观察,菠菜表皮细胞形态不规则,细胞之间镶嵌着一对对半月形的保卫细胞,由保卫细胞组成的气孔复体为不规则形,无副卫细胞.气孔在上下表皮均有分布,且在下表皮分布较多.从图 1 可以看出,对照组菠菜叶表皮气孔分布较密集、开度较大,呈椭圆形.图 2 为盐胁迫下外施 SA 浓度为 0 mg/L 时菠菜叶表皮 SEM 图,与对照组相比,气孔数量较少且开度大幅度减小呈细长形;图 3—图 7 分别为

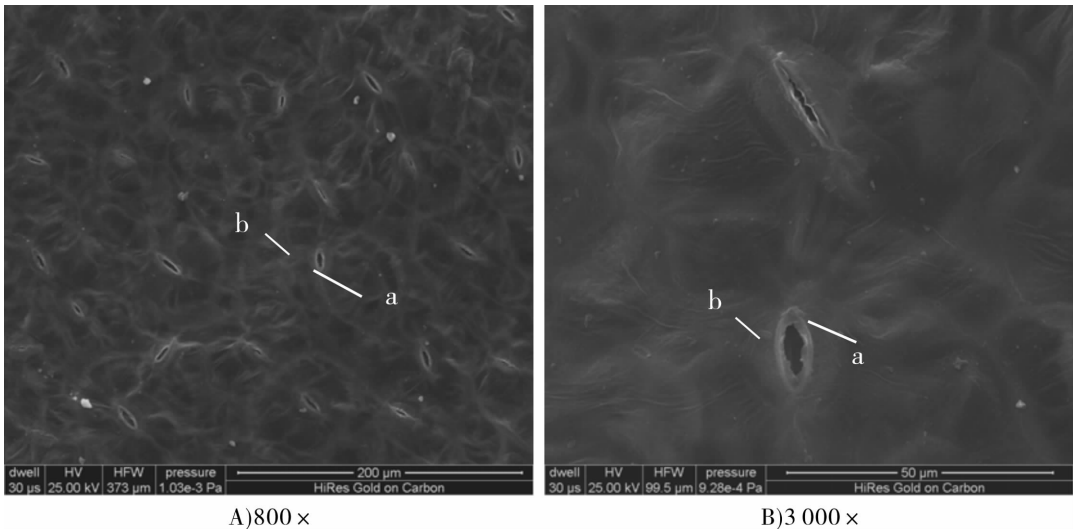


图 1 对照组菠菜叶表皮 SEM 图

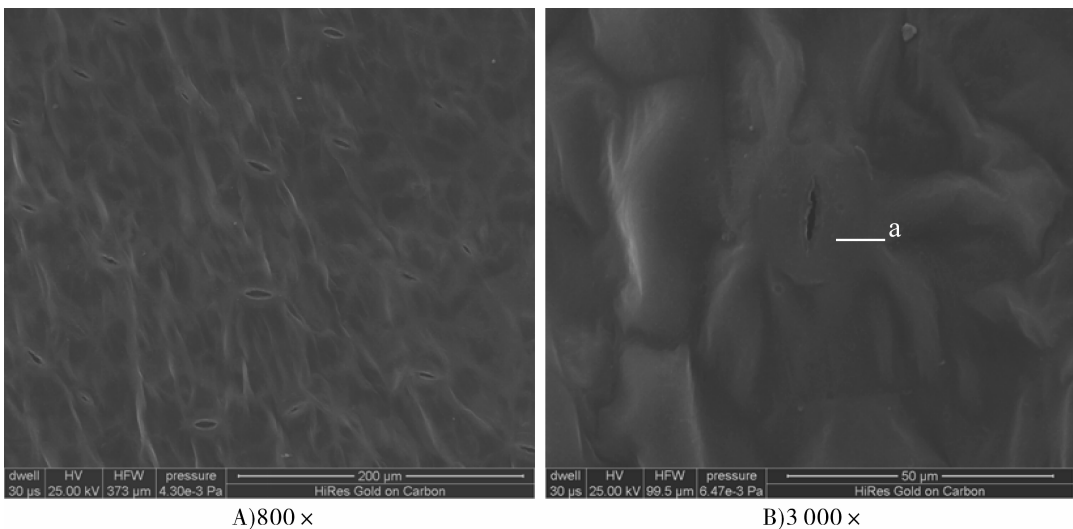


图 2 盐胁迫下外施 SA 浓度为 0 mg/L 时菠菜叶表皮 SEM 图

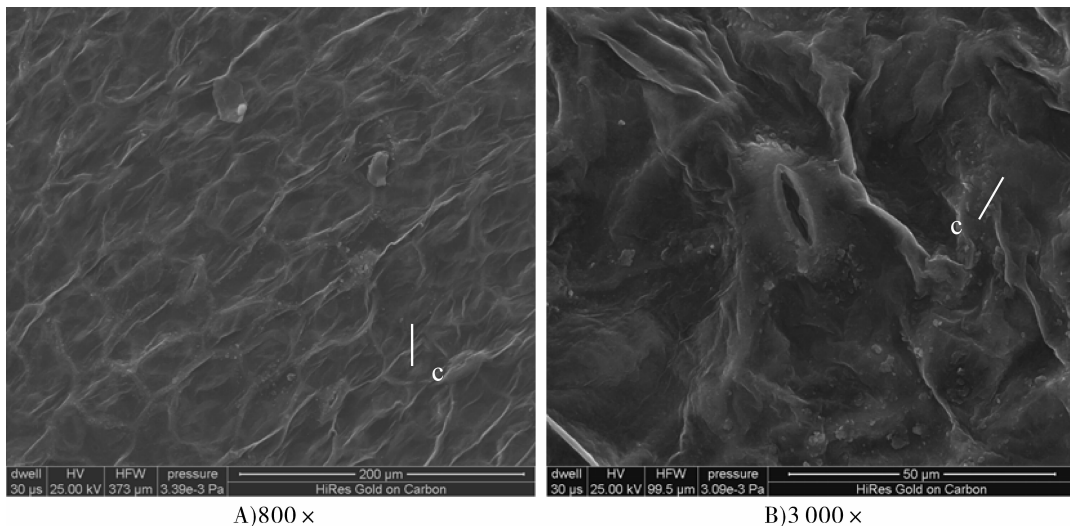


图 3 盐胁迫下外施 SA 浓度为 50 mg/L 时菠菜叶表皮 SEM 图

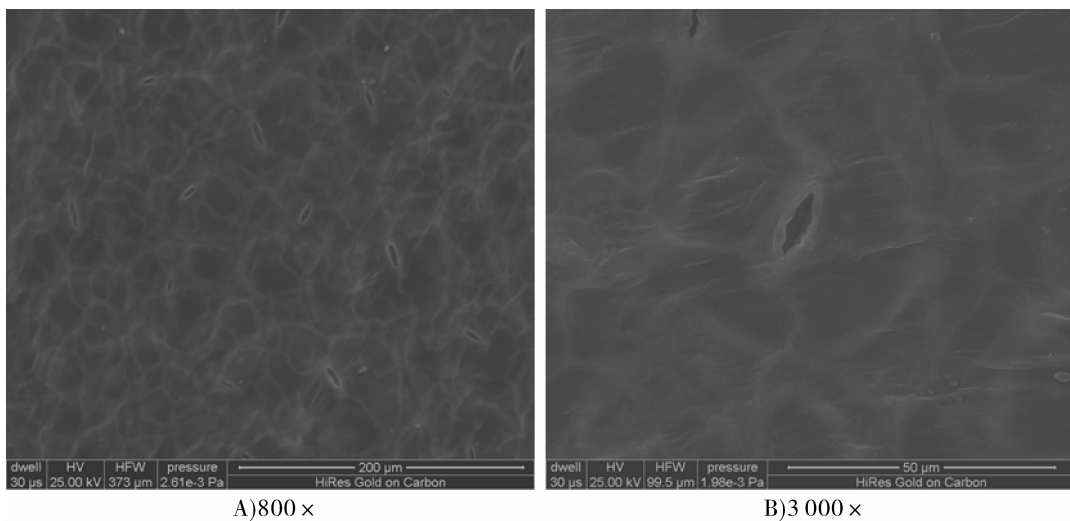


图 4 盐胁迫下外施 SA 浓度为 100 mg/L 时菠菜叶表皮 SEM 图

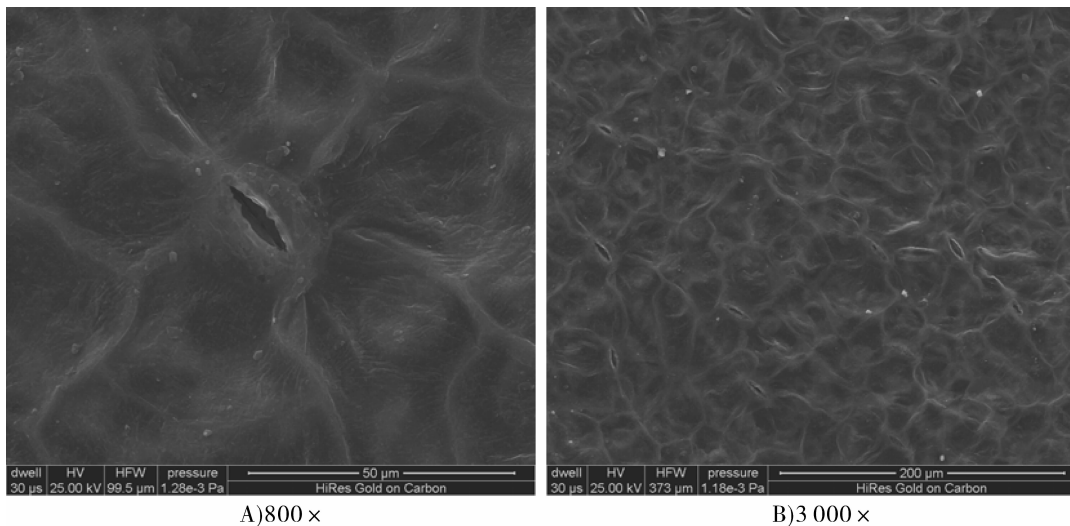


图 5 盐胁迫下外施 SA 浓度为 150 mg/L 时菠菜叶表皮 SEM 图

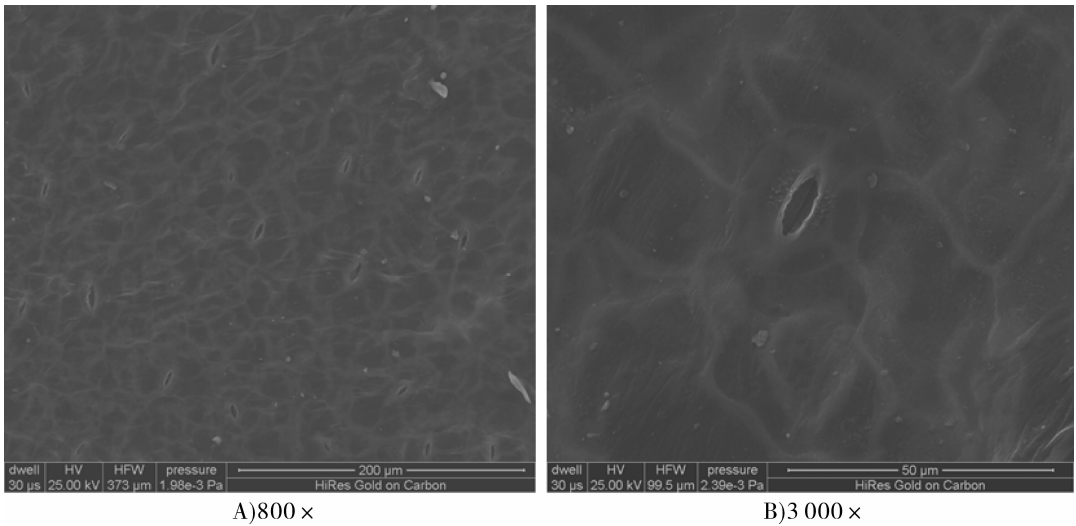


图 6 盐胁迫下外施 SA 浓度为 200 mg/L 时菠菜叶表皮 SEM 图

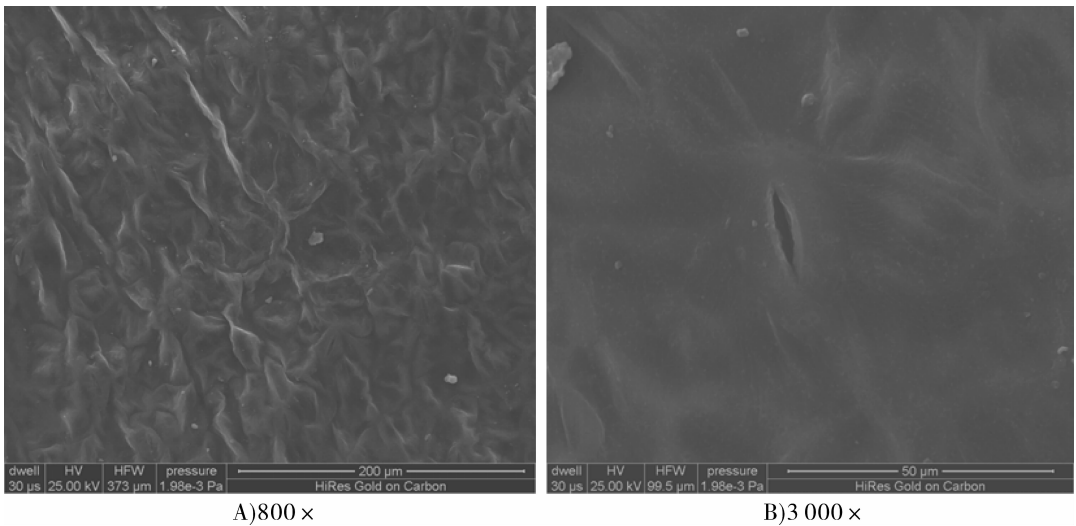


图 7 盐胁迫下外施 SA 浓度为 250 mg/L 时菠菜叶表皮 SEM 图

盐胁迫下外施 SA 浓度为 50 mg/L, 100 mg/L, 150 mg/L, 200 mg/L, 250 mg/L 的 SEM 图。由图 3—图 7 可知,随着 SA 浓度的增大,菠菜叶表皮气孔数量有所增加,开度也随之增大,气孔形态由细长线形逐渐变成椭圆形;当 SA 浓度为 250 mg/L 时,叶表皮气孔数量减少,气孔开度急剧减小,呈细长的梭形,但较 SA 浓度为 0 mg/L 时大些。综上可知:盐胁迫下,对菠菜叶片外施不同浓度的 SA,可调节菠菜叶片气孔开度,当 SA 浓度为 200 mg/L 时,气孔开度最大。

## 2.2 不同 SA 浓度处理下菠菜叶表皮气孔开度的变化

气孔是植物与生存环境之间进行  $\text{CO}_2$  和水分交换及病原菌侵染的主要通道。气孔开闭直接影响  $\text{CO}_2$  和水分的交换,进而影响植物的生长发育和生

物产量,乃至植物个体的生命活动。图 8 为不同 SA 浓度对盐胁迫下菠菜叶表皮气孔开度的影响。从图 8 可知,对照组的菠菜幼苗叶表皮气孔开度最大,盐胁迫处理后的叶表皮气孔开度缩小,与对照组相比气孔开度减小了 17.7%。盐胁迫下外施不同浓度 SA 处理的菠菜幼苗叶,随着其浓度的增大,气孔开度逐渐增大,当 SA 浓度为 200 mg/L 时,气孔开度达到最大,比盐胁迫下增大了 18.5%;当 SA 浓度为 250 mg/L 时,气孔开度急剧缩小,接近盐胁迫的气孔开度水平。因此,外施适宜浓度的 SA 能够增大盐胁迫下菠菜叶表皮气孔的开度。

## 2.3 不同 SA 浓度处理下菠菜叶可溶性糖含量的变化

可溶性糖是细胞中的渗透调节物质,含量的增加可以提高细胞液渗透压,利于植物在受到逆境胁

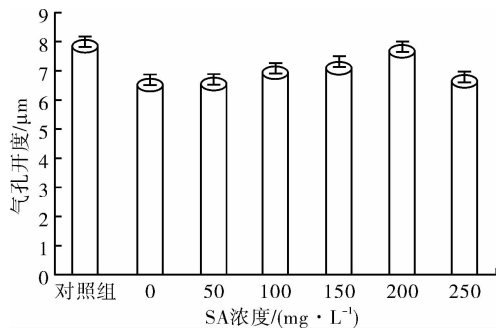


图8 不同SA浓度对盐胁迫下菠菜叶表皮气孔开度的影响

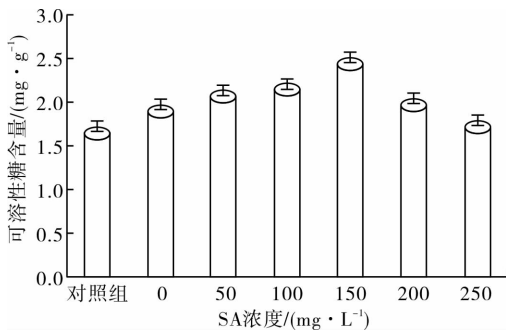


图9 不同SA浓度对盐胁迫下菠菜叶可溶性糖含量的影响

胁迫时对水分的吸收,防止细胞缺水死亡。

图9为不同SA浓度对盐胁迫下菠菜叶可溶性糖含量的影响,从图9可知:用清水处理的菠菜幼苗叶片可溶性糖含量最少,盐胁迫处理后叶片中可溶性糖含量增加14.5%;外施SA处理盐胁迫下的菠菜叶片,随着SA浓度的增加,叶片可溶性糖含量变化呈先增加后降低的趋势,当SA浓度为150 mg/L时,可溶性糖含量达到最大,比盐胁迫下的含量增加了28.9%。因此,外施适宜浓度的SA能够促进菠菜叶片可溶性糖含量的积累,提高盐胁迫下细胞的渗透压,从而提高菠菜的抗盐性。

### 3 结论

本文以日本大叶菠菜为材料,采用土培法,研究了不同浓度SA对盐胁迫下菠菜叶表皮气孔开度的调节作用,实验结果表明:

1)随着SA浓度的增大,叶表皮气孔形态由细长线形逐渐变成椭圆形,且SA浓度为200 mg/L效果最好,当SA浓度为250 mg/L时,气孔形态呈细长的梭形。

2)随着SA浓度的增大,叶表皮气孔开度逐渐

增大,当SA浓度为200 mg/L时,气孔开度最大,当SA浓度为250 mg/L时,气孔开度再次减小。这与气孔形态随SA浓度变化趋势一致。

3)随着SA浓度的增大,叶表皮可溶性糖含量呈先增加后降低的变化趋势,当SA浓度为150 mg/L时,可溶性糖含量达到最大,比盐胁迫下的含量增加了28.9%。

因此,在盐胁迫的条件下,外施适宜浓度的SA可以调节菠菜叶表皮气孔的开度,增强其光合效率的渗透调节作用,从而提高菠菜的抗盐性。

### 参考文献:

- [1] 潘瑞炽,王小菁,李焱辉. 植物生理学[M]. 北京:高等教育出版社,2001.
- [2] 杜磊,王长彪. 盐胁迫下甜瓜种子萌发及幼苗生长特性研究[J]. 郑州轻工业学院学报:自然科学版,2014,29(2):19.
- [3] 孟雪娇,邸昆,丁国华. 水杨酸在植物体内的生理作用研究进展[J]. 中国农学通报,2010,26(15):207.
- [4] 张林青. 水杨酸浓度对盐胁迫下番茄幼苗形态建成的影响[J]. 江苏农业科学,2012,40(6):139.
- [5] 张凤银,陈禅友,胡志辉,等. 外源水杨酸对盐胁迫下菜豆种子萌发和幼苗生理特性的影响[J]. 东北农业大学学报:自然科学版,2013,44(10):39.
- [6] 池春玉,连永权,赵岩,等. 水杨酸浸种对紫羊茅抗冷性的影响[J]. 中国农学通报,2009,25(14):186.
- [7] 王晓玲,张玉星,刘鸿儒. 水杨酸对植物的抗性诱导[J]. 北方园艺,2008(9):48.
- [8] 丁晓波,周钰,谭春华,等. 水杨酸对离体青稞叶片衰老的缓解效应[J]. 河南农业科学,2010(4):30.
- [9] Pean C H, Albrecht T, Prat S, et al. Aspirin prevents wound-induced gene expression in tomato levels by blocking jasmonic acid biosynthesis [J]. Planta, 1993, 191(1):123.
- [10] Lee J S. Effects of salicylic acid and its analogues on stomatal closing in *Commelina communis* L[J]. Journal of the Korean Environment Science Society, 1995(4):317.
- [11] Mori I C, Pinontoan R, Kawano T, et al. Involvement of superoxide generation in salicylic acid-induced stomatal closure in *Vicia faba* [J]. Plant and Cell Physiology, 2001, 42(12):1383.
- [12] Lee J S, Bowling D J F. Effect of the mesophyll on stomatal opening in *Commelina communis* L[J]. Journal of Experimental Botany, 1992, 43(252):951.
- [13] 刘萍,李明军. 植物生理学实验技术[M]. 北京:科学出版社,2007.

# 离子液体/壳聚糖复合膜的制备及性能研究

蔡立芳<sup>1</sup>, 何领好<sup>2</sup>, 宋锐<sup>1</sup>

(1. 郑州轻工业学院 材料与化工学院, 河南 郑州 450001;

2. 郑州轻工业学院 河南省表界面重点实验室, 河南 郑州 450001)

**摘要:**通过溶液蒸发铸膜法制备壳聚糖膜及离子液体/壳聚糖复合膜. 利用傅里叶红外光谱仪、原子力扫描探针显微镜和动态热机械分析等测试手段分析了样品的结构、形貌和动态力学性能. 结果表明,壳聚糖中加入离子液体形成复合膜,离子液体加入壳聚糖不仅是简单的物理混合,两者之间有氢键等作用力存在;离子液体对壳聚糖膜结晶形貌有较大影响,纯壳聚糖膜结晶为细长针状,且分散均匀,样品表面比较平整;加入离子液体后,呈球形颗粒状,且随着其加入量的增多,颗粒尺寸呈先增大后减小的趋势. 当加入量为20%时,颗粒尺寸最大,表面粗糙度达267.74 nm;复合膜的储能模量达到最大,约是纯壳聚糖膜储能模量的1.5倍;但离子液体的加入并未明显改变其玻璃化转变温度.

**关键词:**壳聚糖;离子液体;复合膜;动态力学性能

**中图分类号:**TB332 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2014.06.010

## Study of preparation and properties of ionic liquid/chitosan composite membrane

CAI Li-fang<sup>1</sup>, HE Ling-hao<sup>2</sup>, SONG Rui<sup>2</sup>

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

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

**Abstract:** The ionic liquid/chitosan composite membrane was prepared by solution casting. Structure, morphology and mechanical properties of the composites were analyzed by FT-IR, AFM and DMA. The results showed that there existed significant physical interactions such as hydrogen bond between the ionic liquid and chitosan. There was a great impact on the crystal morphology of the chitosan with the addition of ionic liquids. The pure chitosan looked like slender needle with good distribution and its surface was flat. Whereas the spherulites particles were observed and the particle size increased firstly, then decreased. When adding content was 20%, the particle size was the largest, and corresponding surface roughness was 267.74 nm; the storage modulus of composite membrane achieved maximum, about 1.5 times than that of the pure chitosan film. But with the addition of ionic liquids, there was no obvious change of chitosan membrane glass transition temperature.

**Key words:** chitosan; ionic liquid; composite membrane; dynamic mechanical property

收稿日期:2014-09-05

基金项目:河南省教育厅科学技术研究重点项目(14A150003);郑州轻工业学院博士基金项目(2012BSJJ006);郑州轻工业学院青年骨干教师资助项目(2014XGGJS005)

作者简介:蔡立芳(1978—),女,河南省新乡市人,郑州轻工业学院讲师,硕士,主要研究方向为高分子材料及加工.

通信作者:何领好(1979—),女,河南省焦作市人,郑州轻工业学院副教授,博士,主要研究方向为功能高分子材料.

## 0 引言

壳聚糖,学名(1,4)-2-乙酰氨基-2-脱氧- $\beta$ -D-葡萄糖,是由甲壳素脱乙酰后得到的一种天然生物多聚物,甲壳素是地球上除蛋白质外数量最大的含氮天然有机化合物<sup>[1]</sup>.壳聚糖具有无毒、无副作用、生物相容性好、可生物降解、不会造成环境污染等优点,可制作超滤膜、分离膜、可食用膜、生物降解膜、医用膜、食品保鲜膜等<sup>[2]</sup>.因用途广泛,壳聚糖膜成为业界当前研究和开发的热点<sup>[3]</sup>.但壳聚糖膜脆性大、力学性能差,目前国内外对其的研究主要是利用壳聚糖分子上的活性氨基和羟基,引入新的化学基团,以达到改善壳聚糖膜性能的目的<sup>[4-7]</sup>,但关于加入离子液体来改善壳聚糖膜性能的研究,报道很少.离子液体是由一种含氮杂环的有机阳离子和一种无机阴离子组成的盐,具有较宽的液态范围、良好的溶解性和导电性、较好的热稳定性,能使聚合物基体具有多功能性<sup>[8]</sup>.本文拟采用溶液蒸发铸膜法,制备壳聚糖膜和离子液体/壳聚糖复合膜,研究烷基取代的咪唑离子液体1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([BMIM]PF<sub>6</sub>)的加入对壳聚糖膜表面形貌和动态力学性能的影响,为开发出新型的具有独特结构和较好韧性的生物降解材料奠定理论基础.

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂和仪器

试剂:壳聚糖,生化试剂,脱乙酰度 $\geq 92\%$ ,上海华硕精细化学品有限公司产;[BMIM]PF<sub>6</sub>(分析纯),中科院化学研究所产;冰醋酸(优级纯),天津市华东试剂厂产.

仪器:Tensor 27型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR),德国Bruker公司生产;Nanoscope IIIA型原子力扫描探针显微镜(AFM),日本DI公司生产;Q 800型动态热机械分析仪(DMA),美国TA公司产.

### 1.2 离子液体/壳聚糖复合膜的制备

准确称取壳聚糖0.40 g于小烧杯中,加入40 mL自制的乙酸溶液,磁力搅拌至壳聚糖完全溶解.然后滴加一定量的[BMIM]PF<sub>6</sub>,配置5%的混合溶液,磁力搅拌2 h.将上述溶液倒入培养皿中,并将其置于60℃真空干燥箱中24 h,以除去溶剂,得到离子液体/壳聚糖复合膜.用同样的方法分别制备5%、10%、20%、30%、40%的复合膜和纯壳聚糖膜.

### 1.3 材料表征

采用FT-IR对纯壳聚糖膜和复合膜进行化学结构表征,分辨率为 $4\text{ cm}^{-1}$ ,测试模式为单次反射,扫描次数32次.薄膜的表面形貌采用AFM进行分析,用双面胶将小片的样品粘到AFM的样品台上,选用单晶硅微悬臂探针,针尖直径为10 nm,针尖弹簧常数为42 N/m,探针振动频率为30 Hz,扫描速率为0.8 Hz,在轻敲模式下进行样品测试.动态力学性能测试采用DMA,升温速率为 $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,频率为1 Hz,温度范围为30~300℃,样品尺寸为 $(30\times 5\times 0.15)\text{ mm}^3$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外光谱分析

图1所示为纯壳聚糖膜的红外光谱图,其中 $2930\text{ cm}^{-1}$ 、 $2847\text{ cm}^{-1}$ 为C—H伸缩振动峰; $1635\text{ cm}^{-1}$ 和 $1541\text{ cm}^{-1}$ 分别为酰胺谱带和—NH<sub>2</sub>的特征吸收峰; $1441\text{ cm}^{-1}$ 为酰胺II带N—H的特征吸收峰; $1151\text{ cm}^{-1}$ 、 $1066\text{ cm}^{-1}$ 、 $1021\text{ cm}^{-1}$ 是C—O—C、C—OH的伸缩振动吸收峰<sup>[9]</sup>.

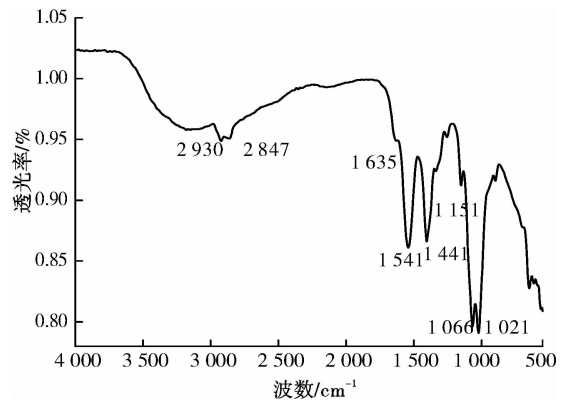


图1 纯壳聚糖膜的红外光谱图

图2为纯壳聚糖膜和不同比例离子液体/壳聚糖复合膜的红外光谱图.由图2可看出,加入离子液体后,复合膜除了壳聚糖吸收峰外,出现了对应离子液体的部分吸收峰( $1666\text{ cm}^{-1}$ 处C—N伸缩振动吸收峰, $828\text{ cm}^{-1}$ 处P—F伸缩振动吸收峰),而且随着离子液体加入量的增加,这些峰逐渐增强.同时也能观察到,壳聚糖的部分吸收峰随着离子液体加入量的增多而减弱( $1441\text{ cm}^{-1}$ 处N—H的特征吸收峰),并向低波数偏移 $2\sim 8\text{ cm}^{-1}$ .这可能是由于离子液体中的P和F原子易与壳聚糖分子中的一OH和—NH<sub>2</sub>形成氢键的缘故.



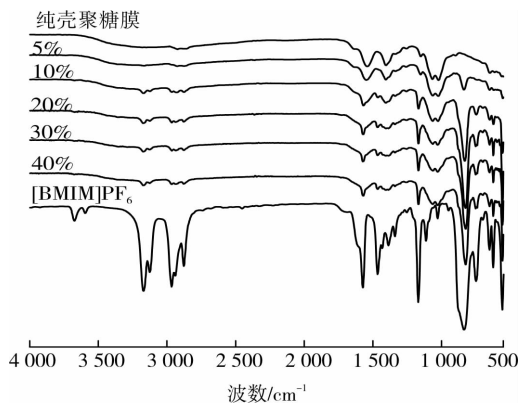


图2 纯壳聚糖膜和不同比例的离子液体/壳聚糖复合膜的红外光谱图

## 2.2 形貌表征

图3是纯壳聚糖膜的AFM图,图4是不同比例离子液体/壳聚糖复合膜的AFM图.由图3可看出,纯壳聚糖膜表面形态呈细长的针状,且分散均匀,样品表面比较平整,表面粗糙度为38.137 nm.由图4可知,随着离子液体的加入,样品表面形态呈现球形颗粒状结构.当加入离子液体的量分别为5%,10%,20%,30%时,样品表面球状颗粒呈先增大后减小趋势,表面粗糙度也分别为135.89 nm,171.74 nm,267.74 nm,173.48 nm.壳聚糖是一种典型的刚性分子,在溶液诱导下,形成了类似针状的结晶,相关结论已有报道<sup>[10]</sup>.由于离子液体和壳聚糖两相的相容性较差,故壳聚糖中加入离子液体后,在溶液挥发过程中两相向着各自聚集的趋势进行,这种迁移导致复合膜产生了较大的球晶;红外测试结果也表明离子液体与壳聚糖之间形成氢键等作用力,这种相互作用也会影响壳聚糖的分子排列,从而改变其结晶形貌.

## 2.3 动态力学性能分析

图5为纯壳聚糖膜和不同比例离子液体/壳聚糖复合膜的储能模量-温度关系曲线.由图5可知,随着离子液体的加入,离子液体/壳聚糖复合膜的储能模量呈先升高后降低的趋势,当离子液体的加入量为20%时,当离子液体的加入量为40%时,复合膜的储能模量低于纯壳聚糖膜的储能模量.因此,加入量控制在一定范围内,离子液体的加入可改善壳聚糖膜的动态力学性能,使其储能模量有所提高.

图6为纯壳聚糖膜和不同比例离子液体/壳聚糖复合膜的损耗因子-温度关系曲线.由图6可看出,离子液体的加入有利于壳聚糖膜力学性能的提高.在损耗因子曲线上,纯壳聚糖膜在175℃左右有一个 $\alpha$ 转变,即壳聚糖的玻璃化转变温度( $T_g$ ).总体来说,加入离子液体对壳聚糖膜的玻璃化转变温度没有显著的改

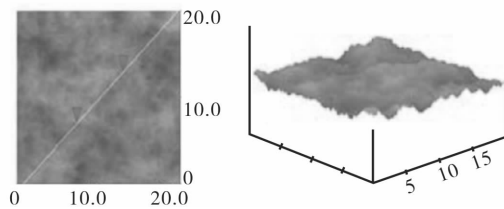


图3 纯壳聚糖膜的AFM图/ $\mu\text{m}$

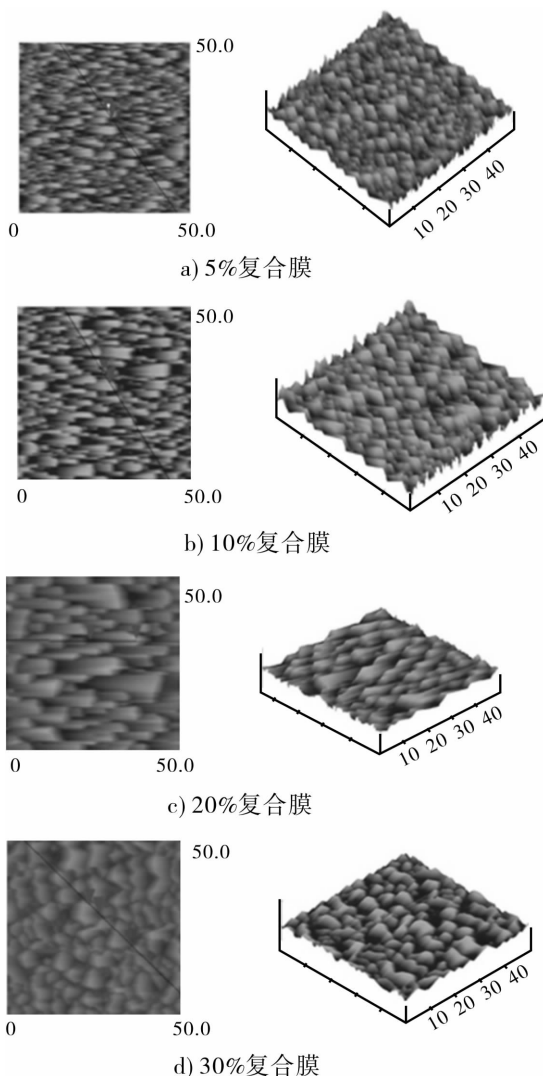


图4 不同比例离子液体/壳聚糖复合膜的AFM图/ $\mu\text{m}$

变,均在170℃左右.

## 3 结论

本文采用溶液蒸发铸膜法制备了壳聚糖膜和离子液体/壳聚糖复合膜,利用FT-IR,AFM和DMA对两者的结构、形貌和动态力学性能进行了表征和分析.结果表明,离子液体/壳聚糖复合膜出现离子液体的部分特征吸收峰,与纯壳聚糖膜相比,其有

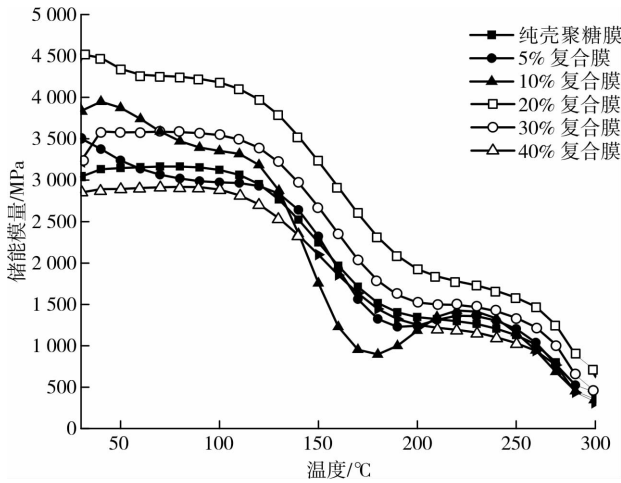


图 5 纯壳聚糖膜和不同比例离子液体/壳聚糖复合膜的储能模量 - 温度关系曲线

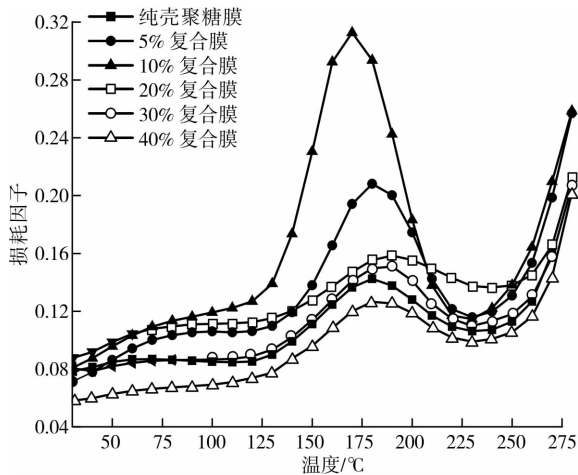


图 6 纯壳聚糖膜和不同比例离子液体/壳聚糖复合膜的损耗因子 - 温度关系曲线

一部分吸收峰变弱并发生了偏移,说明离子液体和壳聚糖之间存在氢键等相互作用。纯壳聚糖表面形态呈细长针状,且分散均匀,样品表面比较平整;随着离子液体加入量的增多,表面球形颗粒呈先增大后减小的趋势,加入量为 20% 时,颗粒尺寸最大,表面粗糙度达 267.74 nm,这说明离子液体的加入对

壳聚糖膜的结晶有一定的影响。动态力学性能分析发现:离子液体/壳聚糖复合膜的储能模量随着离子液体加入量的增多,呈先升高后降低的趋势,离子液体加入量为 20% 时,复合膜的储能模量最大,约是纯壳聚糖膜储能模量的 1.5 倍;但加入离子液体对壳聚糖膜的玻璃化转变温度没有显著的改变,均在 170 °C 左右。

参考文献:

[1] Montebault A, Viton C, Domard A. Rheometric study of the gelation of chitosan in a hydroalcoholic medium [J]. *Biomaterials*, 2005, 26(14): 1633.

[2] Lü R Q, Zhang H Y, Qiu G M, et al. The theoretical study of adsorption of metal ions on chitosan [J]. *Chinese Journal of Reactive Polymers*, 2005, 14(1/2): 76.

[3] Montebault A, Viton C, Domard A. Physico-chemical studies of the gelation of chitosan in a hydroalcoholic medium [J]. *Biomaterials*, 2005, 26: 933.

[4] Bicak N. A new ionic liquid: 2-hydroxy ethylammonium formate [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2005, 116(1): 15.

[5] 于建香, 杨武芳, 王小瑜, 等. 羟丙基壳聚糖接枝聚乳酸的合成与表征 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2013, 29(8): 1.

[6] 陈彰旭, 辛梅华, 李明春. 组氨酸改性壳聚糖多孔支架的制备与表征 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2013, 29(9): 152.

[7] 苏玲, 李珊珊, 方桂珍. 碱木质素壳聚糖反应膜的制备与性能 [J]. *功能材料*, 2013, 44(9): 1353.

[8] Kim K S, Choi S, Demberelnyamba D, et al. Ionic liquids based on N-alkyl-N-methylmorpholinium salts as potential electrolytes [J]. *Chemical Communication*, 2004, 4(7): 828.

[9] 沈德言. 红外光谱法在 高分子研究中的应用 [M]. 北京: 科学出版社, 1982: 50 - 72.

[10] Mo X M, Wang P, Zhou G E, et al. Solid state structure and properties of chitin/chitosan [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities-Chinese*, 1998, 19(6): 989.

# 丙烯酸酯类聚氨酯材料耐候性的研究

李敏, 周立明, 高丽君, 王刚强, 方少明

(郑州轻工业学院 河南省表界面科学重点实验室, 河南 郑州 450001)

**摘要:**以异佛尔酮-二异氰酸酯(IPDI)、聚四氢呋喃1000(PTMEG-1000)、聚乙二醇400(PEG-400)、甲基丙烯酸- $\beta$ -羟乙酯(HEMA)为基本原料,合成了一类丙烯酸酯类聚氨酯大单体,然后用偶氮二异丁腈(AIBN)引发大单体聚合制备了一种高透明性的耐候性聚氨酯(PU)材料.利用FT-IR, XRD对所制备的PU材料进行表征和分析;通过冷冻和紫外光老化处理实验,研究了PU材料的耐候性.结果表明,PTMEG-1000含量的增加能显著提高PU材料的光学性能和热稳定性,PU材料在冷冻和紫外光照射条件下,综合性能与常温下相差不大,表明其具有良好的耐候性.其中PU-3材料的综合性能较佳,其常温下透光率为92.1%,拉伸强度为13.1 MPa;在-26℃下透光率为84.7%,拉伸强度为15.7 MPa;经紫外光辐射后其透光率为74.3%,拉伸强度为11.5 MPa.

**关键词:**丙烯酸酯类聚氨酯;耐候性;透明性

中图分类号:O633.4;TB34 文献标志码:A DOI:10.3969/j.issn.2095-476X.2014.06.011

## Research on the weathering resistance of poly(urethane-methacrylate) materials

LI Min, ZHOU Li-ming, GAO Li-jun, WANG Gang-qiang, FANG Shao-ming

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

**Abstract:** Poly(urethane-methacrylate) macromonomers were synthesized based on isophorone diisocyanate (IPDI), poly(tetrahydrofuran) 1000 (PTMEG-1000), poly(ethylene glycol) 400 (PEG-400) and  $\beta$ -hydroxyethyl methacrylate (HEMA). Then high transparent poly(urethane-methacrylate) materials with weathering resistance were prepared by the polymerization of the macromonomers using 2,2-azo-bis-iso-butyro-nitrile (AIBN) as initiator. The obtained PU materials were characterized by FT-IR and XRD. The weathering resistance of PU materials was characterized under the condition of freezing and UV-irradiation. The results showed that the thermal stability and optical performance of PU materials increased with increasing PTMEG-1000 content, and comprehensive performance in freezing and UV-irradiation conditions were almost the same results as at room temperature, which indicated the materials owned good weatherability. PU-3 exhibited outstanding performance. The tensile strength and the transmittance of PU-3 were 13.1 MPa and 92.1% at room temperature, respectively. Its tensile strength and transmittance were

收稿日期:2014-09-05

基金项目:国家自然科学基金项目(21271159);河南省基础与前沿技术研究计划项目(112300410143,132300410182);郑州轻工业学院博士基金项目(2011BSJJ003)

作者简介:李敏(1991—),女,河南省确山县人,郑州轻工业学院硕士研究生,主要研究方向为功能高分子材料.

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

15.7 MPa and 84.7% at  $-26\text{ }^{\circ}\text{C}$ , respectively. And its tensile strength and transmittance were 11.5 MPa and 74.3% after UV-irradiation, respectively.

**Key words:** poly(urethane-methacrylate); weathering resistance; transparent

## 0 引言

聚氨酯(PU)是由多元醇为柔性链段(软段)与二异氰酸酯和低分子扩链剂等为刚性链段(硬段)交替缩合而成的嵌段聚合物.通过调节软段与硬段的比例可以获得从软质到硬质力学性能不同的产品<sup>[1]</sup>.丙烯酸酯类聚氨酯材料中含有丰富的—COO—, —NH—, —O—等极性基团<sup>[2]</sup>,其高聚物分子链间能形成多种氢键,该种材料具有聚氨酯的高耐磨性、黏附力、柔韧性、高剥离强度和优良的耐低温性能,以及聚丙烯酸酯卓越的光学性能和耐候性,是一种综合性能优良的耐候性材料.

聚醚类多元醇常用于制备通用聚氨酯泡沫塑料、胶黏剂和弹性体等,在聚氨酯工业中具有极其重要的地位.以聚四氢呋喃(PTMEG)为软段的PU材料具有极佳的低温力学性能及柔韧性<sup>[3-4]</sup>;以聚乙二醇(PEG)为软段的PU材料具有较好的吸湿性能及生物相容性,但力学性能相对较差<sup>[5-7]</sup>.若将两种软段混合从而制备出一种新型PU材料,可以预见具有更广阔的应用前景.目前,关于混合软段制备丙烯酸酯类聚氨酯材料的报道很少.本文拟选取丙烯酸酯类聚氨酯作为基材,在合成PU材料中选用PTMEG-1000代替部分PEG-400,研究PTMEG-1000在聚醚多元醇中的含量对PU材料耐候性的影响.

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂与仪器

试剂:异佛尔酮-二异氰酸酯IPDI(工业级),上海和氏璧化工有限公司产;PTMEG-1000(分析纯),上海思域化工科技有限公司产;PEG-400(工业级),广东隆博科化有限公司产;甲基丙烯酸- $\beta$ -羟乙酯HEMA(化学纯),天津市化学试剂研究所产;二月桂酸二丁基锡DBTL(化学纯),中国远航试剂厂(上海)产;偶氮二异丁腈AIBN(化学纯),天津市福晨化学试剂有限公司产.

仪器:XYZ-12型万能制样机,承德市金建检测仪器制造厂产;CMT-6104型电子拉力机,深圳市新三思计量技术有限公司产;WGT-S型透光率/

雾度测定仪,上海精密科学仪器有限公司产;Q800型动态粘弹谱(DMA)仪,美国TA公司产;D8 Advance型X射线粉末衍射(XRD)仪,德国Bruker公司产;Nicolet 5700型傅里叶变换红外光谱(FT-IR)仪,美国Thermo Nicolet仪器公司产;Diamond TG/DTA型综合热分析仪,美国Perkin Elmer公司产;UB-1型紫外光照射箱,东莞宏展仪器有限公司产.

### 1.2 PU材料的合成

原料控制—NCO与—OH摩尔比为1:1.在250 mL的单口烧瓶中加入计量的IPDI,PTMEG-1000,PEG-400,所需原料配比见表1.然后加定量的催化剂DBTL,在 $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下搅拌反应0.5 h,得到IPDI封端的预聚体.将AIBN和HEMA加入到预聚体中继续搅拌反应0.5 h,得到丙烯酸酯类聚氨酯大单体.大单体经真空脱泡后灌入自制的玻璃模具中,分阶段升温固化,开模得到丙烯酸酯类聚氨酯板材.

表1 PU材料合成实验配方 g

组别	IPDI	PTMEG-1000	PEG-400	HEMA
PU-1(空白)	22.23	0.00	20.00	13.01
PU-2(0.2 PTMEG)	22.23	10.00	16.00	13.01
PU-3(0.4 PTMEG)	22.23	20.00	12.00	13.01
PU-4(0.6 PTMEG)	22.23	30.00	8.00	13.01
PU-5(0.8 PTMEG)	22.23	40.00	4.00	13.01
PU-6(1.0 PTMEG)	22.23	50.00	0.00	13.01

### 1.3 PU材料拉伸性能的测试

对PU材料的冷冻处理:将所有需要测试的PU板材用保鲜膜包好(防止变潮)之后放于 $-26\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的冰箱中,48 h后取出测其拉伸性能.

对PU材料的紫外光辐射处理:将所有需要测试的PU板材放在紫外光辐射箱中,72 h之后取出测其拉伸性能.

## 2 结果与讨论

### 2.1 PU材料的FT-IR分析

利用FT-IR对不同PTMEG-1000含量的PU材料进行分析,结果见图1.由图1可看出,不同PTMEG-1000含量的PU材料的红外光谱基本一

致,这是由于 PEG 和 PTMEG 结构类似<sup>[8]</sup>. 在  $2\ 200 \sim 2\ 400\ \text{cm}^{-1}$  附近没有出现  $\text{—NCO}$  的特征吸收峰,说明 PU 材料中没有残余的  $\text{—NCO}$  存在,在丙烯酸酯类聚氨酯大单体制备过程中体系反应比较完全. 在  $1\ 530\ \text{cm}^{-1}$  附近出现了  $\text{N—H}$  的弯曲振动和  $\text{C—H}$  的伸缩振动混合峰,  $1\ 710\ \text{cm}^{-1}$  为  $\text{—C=O}$  的特征吸收峰<sup>[9]</sup>, 在  $1\ 107\ \text{cm}^{-1}$  附近出现  $\text{—O—}$  的特征吸收峰,说明该体系 PU 材料中有氨基基团生成. 在  $1\ 550 \sim 1\ 650\ \text{cm}^{-1}$  附近没有出现  $\text{C=C}$  双键的特征吸收峰,说明后期反应中, HEMA 完全反应,大单体交联固化完全.

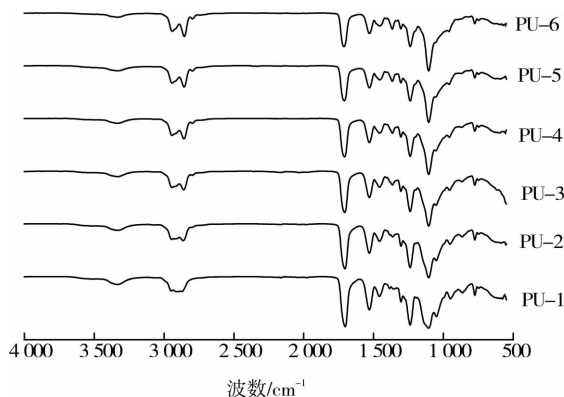


图1 不同 PTMEG-1000 含量的 PU 材料的红外谱图

将不同 PTMEG-1000 含量的 PU 材料置于紫外光老化箱中,在  $55\ ^\circ\text{C}$  下,距离光源  $18\ \text{cm}$  处放置  $72\ \text{h}$ , 然后进行红外光谱测试,所得结果见图 2. 由图 2 可看出,紫外光辐射后不同 PTMEG-1000 含量的 PU 材料的红外光谱基本一致. 与图 1 相比,在  $3\ 323\ \text{cm}^{-1}$  处峰的强度有所增强,这是老化后产生醇羟基的缘故. 但变化并不明显,表明大单体结构基团没有发生变化,也说明 PU 耐紫外光性能较好.

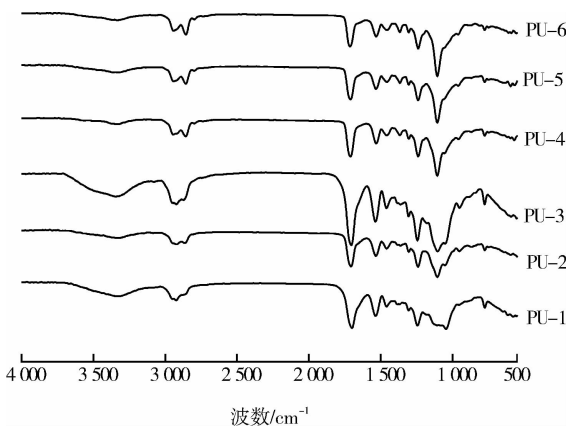


图2 紫外光照射后的不同 PTMEG-1000 含量的 PU 材料的红外谱图

## 2.2 PU 材料的透光率

图 3 为室温下不同 PTMEG-1000 含量 PU 材料实物照片图(样品厚度为  $4\ \text{mm}$ , 从左到右依次为 PU-1, PU-2, PU-3, PU-4, PU-5 和 PU-6). 由图 3 可看出, PU 材料透光率很高,这是由 PU 本身结构决定的<sup>[9]</sup>, 聚醚作为柔性链段,不易结晶,光线在通过 PU 材料时,几乎不发生折射和反射,所以透光率高. 表 2 为不同 PTMEG-100 含量的 PU 板材分别在室温、 $-26\ ^\circ\text{C}$  冰箱中放置  $48\ \text{h}$ 、在紫外光辐射箱中放置  $72\ \text{h}$  条件下的透光率结果. 由表 2 可知,常温下 PU 材料的透光率均在  $90\%$  以上,具有优异的透明性. 与室温条件下相比,冷冻后的 PU 材料透光率下降约  $7\% \sim 10\%$ , 而紫外光辐射后的 PU 材料透光率下降约  $9\% \sim 19\%$ . 通常情况下, PU 吸收  $290 \sim 400\ \text{nm}$  紫外线后发生降解,导致聚合物链断裂和交联. 同时,降解所形成的发色团,引起 PU 材料的颜色加深变黄,透光率下降. 冷冻条件下,由于测试时空气水分遇冷液化形成水雾附在材料表面,导致透光率测试结果偏低,因此, PU 材料适合在低温条件下使用.

## 2.3 XRD 分析

图 4 和图 5 分别为不同 PTMEG-1000 含量的 PU 材料经紫外光照射前后的 XRD 图谱. 从图 4 和

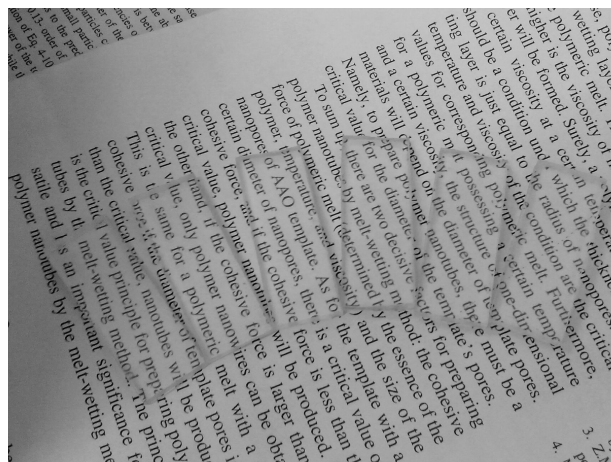


图3 室温下 PU 材料在自然光下的实物图

表2 不同 PTMEG-1000 含量的 PU 板材在不同条件下的透光率 %

条件	PU-1	PU-2	PU-3	PU-4	PU-5	PU-6
室温	90.8	90.5	92.1	93.6	94.7	95.9
$-26\ ^\circ\text{C}$ 冷冻	83.8	89.6	84.7	84.2	85.4	85.6
紫外光照射	81.3	72.6	74.3	76.1	75.9	78.4

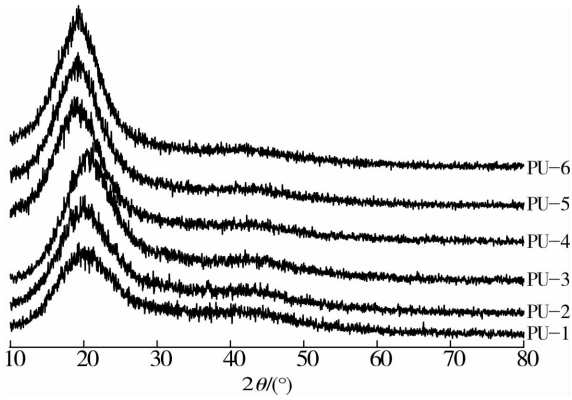


图 4 不同 PTMEG - 1000 含量的 PU 材料的 XRD 图谱

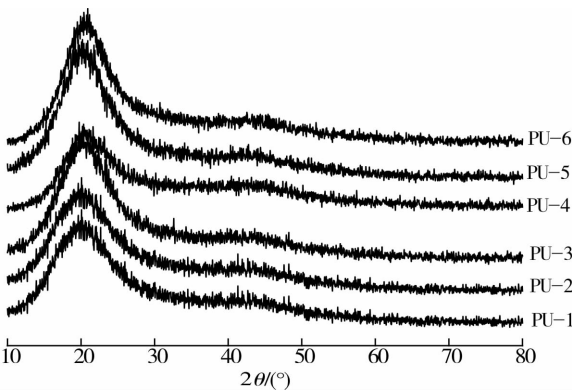


图 5 不同 PTMEG - 1000 含量的 PU 材料经紫外光照射后的 XRD 图谱

图 5 可看出,几种 PU 材料在紫外光照射前后均没有特殊的衍射峰,表明这几种复合材料均为无定形态,且照射前后结构基本没发生变化.

### 2.4 PU 材料的热稳定性

图 6 为不同 PTMEG - 1000 含量的 PU 材料的 TG 曲线.由图 6 可看出,不同 PTMEG - 1000 含量的 PU 材料降解趋势相似,热分解温度均在 250 °C 以上,250 °C 之前几乎没有失重,说明 6 种 PU 材料聚合反应都比较完全,没有残余小分子;材料的降解分两个阶段进行,分别为 PU 材料的氨酯键和碳碳键的降解.随着 PTMEG - 1000 含量的增加,PU 材料的外延起始热降解温度逐渐升高.这是由于 PTMEG - 1000 较 PEG - 400 分子链多了两个 -CH<sub>2</sub> 基团,氨酯键的比例降低,所以分子链更加不易断裂,材料的热稳定性增加.总体来说,所制得的 PU 材料具有较好的热稳定性.

### 2.5 PU 材料的玻璃化转变温度

图 7 为不同 PTMEG - 1000 含量的 PU 材料的损耗因子 - 温度曲线.由图 7 可看出,损耗因子随着

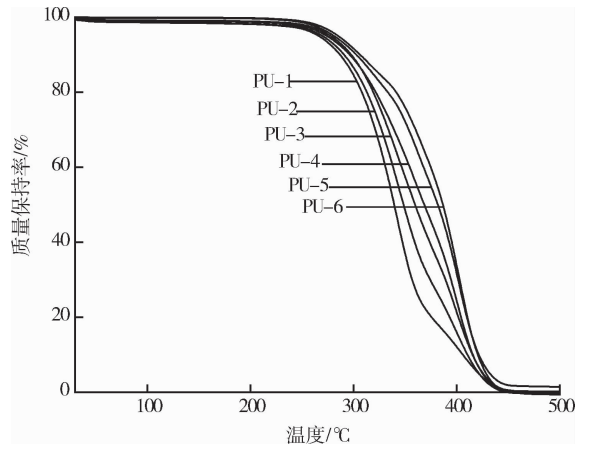


图 6 不同 PTMEG - 1000 含量的 PU 材料的 TG 曲线

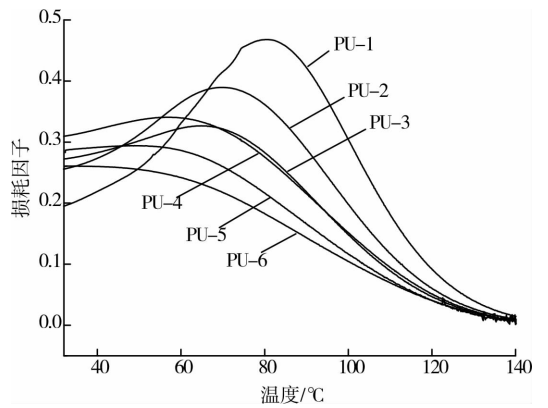


图 7 不同 PTMEG - 1000 含量的 PU 材料的损耗因子 - 温度曲线

温度的升高呈先增加后下降的趋势.损耗因子峰值所对应的温度为材料的玻璃化转变温度.随着 PTMEG - 1000 含量的增加,玻璃化转变温度向低温移动,损耗因子峰值降低. PU - 1 至 PU - 6 的玻璃化转变温度分别为 80.5 °C, 70.4 °C, 64.9 °C, 57.0 °C, 48.6 °C, 32.6 °C.这是由于 PTMEG - 1000 分子链较长,柔顺性较好,随着 PTMEG - 1000 的加入,软段比例增大,所得材料柔韧性增加,从而使 PU 材料的链段更容易运动,致使其玻璃化转变温度降低.

综合 PU 材料的热稳定性和玻璃化转变温度测试结果可知,PU - 3 既有效好的热稳定性又有较高的玻璃化转变温度,综合性能较佳.

### 2.6 PU 材料的拉伸性能

不同 PTMEG - 1000 含量的 PU 材料在常温、冷冻和紫外光辐射条件下的拉伸强度对比曲线见图 8.由图 8 可看出,随着 PTMEG - 1000 的加入,PU 材料的拉伸强度逐渐降低.这是由于随着 PTMEG - 1000 含量的增加,柔性链段比例提高,硬段比例降

低,不利于大量氢键的形成,致使氢键数量减少,降低了分子之间的物理作用.因此,材料的拉伸强度逐渐降低.对PU材料在常温、冷冻和紫外光辐射条件下的拉伸性能分析可看出,冷冻后的PU材料的拉伸强度与常温下PU材料的拉伸强度相比有明显提高;而紫外光照射后PU材料的拉伸强度有所下降,但下降幅度不是很大,表明合成的PU材料可应用于低温条件下的工作领域.

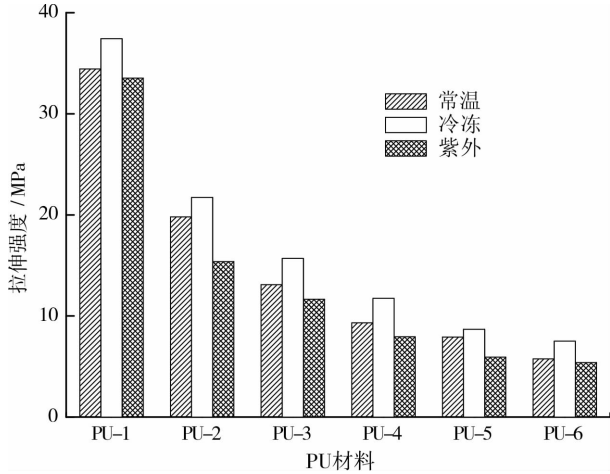


图8 不同PTMEG-1000含量的PU材料在常温、冷冻和紫外光辐射条件下的拉伸强度对比曲线图

### 3 结论

本文以IPDI,PEG-400,PTMEG-1000,HEMA为基本原料,利用大分子单体合成技术,制备了一类具有优异透明性的耐候性丙烯酸酯类聚氨酯材料.PTMEG-1000的加入对PU材料的透光率、热稳定性和拉伸强度均有较大的影响.PTMEG-1000含量的增加能显著提高PU材料的光学性能和热稳定性,且在冷冻和紫外光照射条件下,综合性能与

常温下相差不大,表明其具有良好的耐候性.PU-3材料的综合性能较佳,其常温下透光率为92.1%,拉伸强度为13.1MPa;在-26℃下透光率为84.7%,拉伸强度为15.7MPa;经紫外光辐射后其透光率为74.3%,拉伸强度为11.5MPa.

### 参考文献:

- [1] 张军瑞,戴子林,涂伟萍,等.高性能透明聚氨酯的研究进展[J].材料导报,2013,27(17):91.
- [2] 方少明,周立明,张留城,等.IPDI/HEMA/PEG大单体的合成及其聚合物的制备[J].高分子材料科学与工程,2004,20(5):109.
- [3] Harrison J R. The use of PTMEG in polyurethane coatings [J]. Journal of Elastomers and Plastics,1985,17(1):6.
- [4] Yi Y H, Ma R Y. Study of the main influence factors on compression set of PTMG based polyurethane elastomer [J]. Advanced Materials Research,2012,630:67.
- [5] Daud F N, Ahmad A, Badri K H. Preparation and characterization of plasticized palm-based polyurethane solid polymer electrolyte [J]. AIP Conference Proceedings, 2013, 1571:775.
- [6] Bonfi M, Sirkecioglu A, Bingol-Ozakpinar O, et al. Castor oil and PEG-based shape memory polyurethane films for biomedical applications [J]. Journal of Applied Polymer Science,2014,131(15):686.
- [7] Decker C, Masson F, Schwalm R. Weathering resistance of waterbased UV-cured polyurethane-acrylate coatings [J]. Polymer Degradation and Stability,2004,83(2):309.
- [8] 王鹏,罗建斌,杜民慧,等.以PEG和PTMG为混合软段的聚氨酯的合成、表征及血液相容性研究[J].生物医学工程学杂志,2005,22(4):734.
- [9] 方少明,高丽君,周立明,等.聚醚的种类对丙烯酸酯类聚氨酯材料性能的影响[J].塑料,2005,34(3):46.

# 某装备光学镜筒局部着黑色工艺设计

李俊英, 彭刚

(中国电子科技集团公司 第二十七研究所, 河南 郑州 450047)

**摘要:**为解决某装备光学镜筒局部导电、局部硫酸阳极氧化着黑色的工艺技术难题,筛选出一套适合该装备光学镜筒局部表面处理的工艺方法,采用某涂覆液经3~5次涂覆成型,遮蔽层厚度为120 μm,固化温度为93 ℃,固化时间为35 min.通过遮蔽层对导电表面与硫酸阳极氧化溶液的有效隔离,实现了对光学镜筒导电表面进行保护的目的,满足了该装备光学镜筒局部导电、局部硫酸阳极氧化着黑色的特殊使用要求.

**关键词:**光学镜筒;着黑色;遮蔽层

**中图分类号:**TQ153 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2014.06.012

## The process design on the partial blackening of equipment optical lens

LI Jun-ying, PENG Gang

(The 27th Research Institute, China Electronics Technology Group Corporation, Zhengzhou 450047, China)

**Abstract:** In order to solve technical problems about partial conduction on the surface of equipment optical lens, a series of process method which adapted to the partial surface of equipment optical lens was screened out, the paint category of shielding film coating process was determined, the thickness of shielding film was 120 μm, the curing temperature was 93 ℃, the curing time was 35 min. The shielding film could protect optical lens based on effective isolation between conductive surface and sulfuric acid anodic oxidation solution through shielding film. It could realize the purpose of protecting the conductive surface of optical lens, and satisfy the request of the particular use of partial conduction and partial blackening after sulfuric acid anodic oxidation on the surface of equipment optical lens.

**Key words:** optical lens; blackening; shielding film

## 0 引言

铝件经硫酸阳极氧化着黑色表面处理后,其基体表面具有多孔性<sup>[1]</sup>、绝缘性强、硬度高、耐腐蚀性强、耐磨性好<sup>[2]</sup>、结合强度高<sup>[2]</sup>等优良特性,从而使铝件可满足多种使用要求.笔者参与研制的某装备光学镜筒表面处理要求特殊:其接触部位要求导电以满足设备电磁屏蔽、静电防护等使用要求;其余部位要求经硫酸阳极氧化着黑色以满足设备出光率、

三防等使用要求.该镜筒初期样件采用的局部阳极氧化着黑色工艺方法为:对需要局部导电的部位进行两次机械加工,第一次机械加工后,该部位尺寸预留余量,待整个光学镜筒全部阳极氧化着黑色后,第二次加工除去导电部位氧化发黑层,并加工余量使之达到要求尺寸.此加工方法会出现以下问题:本应一次加工到位的导电部位却被重复加工,从而增加工时,造成浪费,同时加大了周转、管理等难度;周转及二次机械加工过程中可能出现光学镜



筒划伤、表面沾染油污,影响产品的防护和外观装饰效果;二次机械加工造成的同轴度等形位公差增大、光路偏移也会给装配调试带来困难。

光学镜筒是该装备的一个关键部件,其作用是降低杂光对主要光源的干涉<sup>[3]</sup>,提高光的分辨率,加强光的发射强度.其表面处理质量直接影响产品的形位公差和设备出光率等性能指标,最终影响产品的信号输出.该光学镜筒基材为硬铝合金 2A12,其外观如图 1 所示。

铝件的硫酸阳极氧化是在硫酸溶液中,将铝件作为阳极,在外加电流的作用下进行电解反应,使铝件表面沉积一层氧化膜<sup>[4]</sup>.硫酸溶液通电后,阳极反应为: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$ ,  $2\text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} + [\text{O}]$ ,  $2\text{Al} + 3[\text{O}] \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$ ,在铝件表面生成氧化膜的同时,由于溶液中硫酸的作用,膜又不断地被溶解: $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ ;阴极反应为: $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2 \uparrow$ .如果在铝件与硫酸阳极氧化溶液之间涂覆一层具有特殊性能的绝缘遮蔽层<sup>[5]</sup>,就可以阻断电解反应,实现铝件表面局部导电、局部硫酸阳极氧化着黑色.裴钧<sup>[6]</sup>介绍了金属局部电镀件绝缘方法,包括倒置工艺程序绝缘法、圆形件端头帽套式绝缘法、镀硬铬件孔眼内部绝缘法、涂料绝缘法、仿形夹具法.王洪奎<sup>[7]</sup>研究了可剥塑料胶在不锈钢餐具局部镀金工艺中的应用.同时,需考虑工件基材型号、结构复杂程度、表面处理类型等因素对局部表面处理工艺的影响.鉴于此,本文拟通过工艺试验设计一套适合该装备光学镜筒局部表面处理的工艺方法,同时选择合适的遮蔽层涂覆液,以解决该光学镜筒局部导电、局部硫酸阳极氧化着黑色的工艺难题。

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂与仪器

试剂: $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,乙酸钴,均为分析纯,北京化工厂产;NaOH(分析纯),天津市西尔斯化工有限公司

产; $\text{HNO}_3$ (分析纯),郑州派尼化学试剂厂产;硫化铵(分析纯),台山市粤侨试剂塑料有限公司产。

仪器:GDJS 型可编程高低温湿热试验箱,上海林频科技发展有限公司产;QND-4C 型黏度计,天津市精科材料试验机厂产;MPORL 涂层测厚仪,德国菲希尔公司产。

### 1.2 方法

**1.2.1 工艺流程** 表面前处理→涂覆遮蔽层→遮蔽层干燥固化→硫酸阳极氧化→染色→剥离遮蔽层

**1.2.2 表面前处理** 用汽油将光学镜筒表面油污清洗干净,于 20%~25% 的 NaOH 溶液中,在 85~90 °C 下,腐蚀掉光学镜筒表面氧化物,用去离子水清洗干净,于 30%  $\text{HNO}_3$  中出光,用去离子水清洗干净.将光学镜筒放入烘箱于  $(90 \pm 2)$  °C 干燥 10 min<sup>[8-9]</sup>.

**1.2.3 涂覆遮蔽层** 将光学镜筒需要导电的表面经涂覆遮蔽层进行保护,待其余表面经硫酸阳极氧化处理后再将其剥离去除.为筛选出适合该装备光学镜筒局部着黑色工艺使用的涂覆液,对可剥阻镀漆、阻镀漆、XXX 保护膜 3 种涂覆液分别进行涂覆试验.涂覆液用专用溶剂调整涂覆黏度为 30~40 s(采用涂-4 杯测试),测试时涂覆液试样温度为  $(25 \pm 1)$  °C,必须在第 1 次刷涂遮蔽层干燥后才可进行第 2 次刷涂<sup>[8]</sup>,刷涂 3~5 次涂覆成型。

**1.2.4 遮蔽层干燥固化** 遮蔽层涂覆完成后于室温下晾置 12 min,以手指按压遮蔽层无指纹、不起皱为准,每次刷涂时间间隔约 15~20 min.待遮蔽层表面干燥后,将光学镜筒放入烘箱.遮蔽层固化完成后,观察遮蔽层表面是否有针孔、气泡和划伤等缺陷,若有缺陷用涂覆液修补,多余涂覆液可用专用溶剂擦除干净.用磁性测厚仪测量遮蔽层厚度。

**1.2.5 硫酸阳极氧化着黑色** 将光学镜筒置于 90 mL/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $d = 1.84 \text{ g/cm}^3$ ) 溶液中,21~25 °C,电流密度、电压分别为  $1.6 \text{ A/dm}^2$  和 21~25 V 条件下,阳极氧化处理 30~60 min.然后将其置

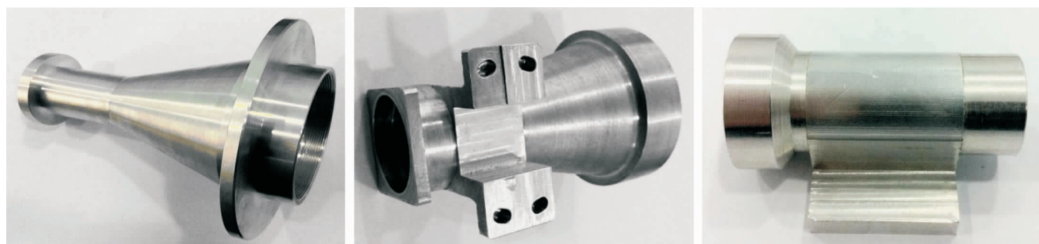


图 1 光学镜筒图

于 150 ~ 300 g/L 乙酸钴溶液中浸泡 15 min, 用去离子水将其清洗干净, 在 20 ~ 40 g/L 硫化铵溶液中浸 10 min, 用去离子水清洗干净<sup>[9]</sup>.

## 2 结果与分析

光学镜筒表面油污会使遮蔽层的附着力降低, 导致漏蚀甚至遮蔽层脱落; 表面氧化物则会使遮蔽层附着力过高, 导致剥离困难. 为了保证遮蔽层对光学镜筒附着的均匀性, 使光学镜筒的表面状态一致, 对光学镜筒表面进行适当的前处理是必要的, 前处理质量是遮蔽层涂覆和剥离的关键因素之一.

### 2.1 涂覆液种类的确定

在硫酸阳极氧化过程中, 遮蔽层需均匀、牢固地附着在铝件需要导电的表面上, 以保证硫酸阳极氧化过程中遮蔽层既不漏蚀, 又能在阳极氧化后易被剥离去除, 即遮蔽层的耐酸性和可剥离性都要好. 为筛选出适合该装备光学镜筒局部着黑色工艺使用的涂覆液, 分别对可剥阻镀漆、阻镀漆、XXX 保护膜 3 种涂覆液进行试验. 3 种涂覆液局部着黑色结果见表 1.

表 1 不同涂覆液局部着黑色结果

种类	硫酸阳极氧化状态	遮蔽效果	槽液状态	可剥离性
可剥阻镀漆	正常	遮蔽层下无氧化膜产生	无变化	易于去除
阻镀漆	正常	遮蔽层下无氧化膜产生	无变化	难以去除
XXX 保护膜	正常	漏蚀	无变化	易于去除

由表 1 可知, 阻镀漆作为遮蔽层涂覆液局部着黑表面处理后, 遮蔽层难以去除; XXX 保护膜作为遮蔽层涂覆液局部着黑表面处理后, 有漏蚀现象产生; 可剥阻镀漆作为遮蔽层涂覆液局部着黑表面处理效果最好, 既起到了局部保护的作用, 又不影响局部硫酸阳极氧化着黑色处理. 综合考虑, 选用可剥阻镀漆涂覆液对光学镜筒需要导电部位进行涂覆保护. 涂覆遮蔽层时需注意: 涂覆液黏度过高时, 涂刷不便, 涂层过厚, 溶剂挥发不完全, 加热干燥固化时会引起遮蔽层起泡; 涂覆液黏度过低, 则涂刷时容易引起流挂; 若采用涂刷 1 次成型, 遮蔽层过厚则附着

力差, 容易引起遮蔽层脱落, 故采用 3 ~ 5 次涂覆成型. 该装备光学镜筒遮蔽层成型后如图 2 所示.

### 2.2 可剥阻镀漆遮蔽层厚度、固化温度、固化时间的确定

基于对局部着黑色表面处理工艺的分析, 选取可剥阻镀漆遮蔽层厚度、固化温度、固化时间 3 个因素进行水平正交试验. 选用  $L_9(3^4)$  表安排本批试验, 正交试验结果见表 2.

由表 2 可知, 合格率最高的为 6 号试验, 其合格率为 98.4%, 组合为  $A_3B_2C_1$ . 将各列比较可知, 对于可剥阻镀漆遮蔽层厚度, 三位级最好; 固化温度, 二位级最好; 固化时间, 一位级最好, 故其最佳组合为  $A_3B_2C_1$ . 按照极差  $R$  的大小, 把各因素的主次顺序及选用的位级进行排列, 结果也为  $A_3B_2C_1$ .

通过正交试验确定最优工艺参数为: 可剥阻镀漆遮蔽层厚度 120  $\mu\text{m}$ , 固化温度 93  $^\circ\text{C}$ , 固化时间 35 min.

### 2.3 可剥阻镀漆遮蔽层局部着黑色效果

将可剥阻镀漆涂覆在该装备光学镜筒要求导电部位表面后, 可形成一层耐水、耐油、耐腐蚀、耐高温和绝缘性较强的可剥离遮蔽层, 通过该遮蔽层对导电表面与硫酸阳极氧化溶液的有效隔离, 实现了光学镜筒局部导电、局部氧化着黑色的特殊要求. 选用可剥阻镀漆作为遮蔽层涂覆液对光学镜筒进行局部着黑色处理, 其效果如图 3 所示. 由图 3 可看出, 光学镜筒表面有氧化膜部位和无氧化膜部位交界整齐、清晰, 着黑色处理部位和着黑色处理后的表面导电部位颜色黑白分明.

## 3 结论

采用可剥阻镀漆作为遮蔽层涂覆液, 有效解决了该装备光学镜筒局部导电、局部硫酸阳极氧化着黑色表面处理的工艺难题, 提高了该课题产品防护及外观装饰效果, 保证了装备的形位公差和出光率等性能指标. 通过正交试验确定了最优工艺参数:



图 2 遮蔽层成型图

表2 正交试验结果

试验号	可剥阻镀漆遮蔽层厚度 A	固化温度 B	固化时间 C	合格率/%
1	1(100 μm)	1(90 °C)	3(40 min)	95.7
2	2(110 μm)	1	1(35 min)	96.5
3	3(120 μm)	1	2(37 min)	97.1
4	1	2(93 °C)	2	95.9
5	2	2	3	97.7
6	3	2	1	98.4
7	1	3(95 °C)	1	96.5
8	2	3	2	97.7
9	3	3	3	97.1
$K_1$	288.1	289.3	291.4	
$K_2$	291.9	292.0	290.7	
$K_3$	292.6	291.3	290.5	
极差 R	4.5	2.7	0.9	

可剥阻镀漆遮蔽层厚度 120 μm,固化温度 93 °C,固化时间 35 min. 该装备交付使用后,跟踪检查发现,光学镜筒的功能层完好如初,着黑色处理部位无发黑膜失色现象,这充分证明了遮蔽层既起到了局部保护的作用,又不影响局部硫酸阳极氧化着黑色处理. 此局部着黑色表面处理工艺技术的应用,确保了该产品的质量和性能.

#### 参考文献:

- [1] 姜家亮,李子威,许勤芳,等. 多孔阳极氧化铝膜形成机理的研究[J]. 新疆大学学报:自然科学版,2009,26(2):178.
- [2] 王振林,唐丽文,杨惠. 铝的阳极氧化工艺与氧化膜性能[J]. 轻合金加工技术,2010,38(2):45.
- [3] 苗健宇,张立平,吴清文,等. 测绘相机光学镜筒设计、加工及装配[J]. 光学精密工程,2008,16(9):1648.
- [4] 许旋,林国辉,陈子超,等. 影响铝合金阳极氧化膜质量因素的研究[J]. 电镀与涂饰,2005,24(2):7.
- [5] 郑瑞庭. 局部电镀件的绝缘[J]. 电镀与涂饰,2002,21(3):59.
- [6] 裘钧. 局部电镀件绝缘工艺及方法初探[J]. 中国新技术新产品,2011(13):118.
- [7] 王洪奎. 不锈钢餐具局部镀金工艺[J]. 电镀与精饰,2005,27(5):35.
- [8] 叶扬祥,潘肇基. 涂装技术使用手册[M]. 2版. 北京:机械工业出版社,2003.
- [9] 孙春文,唐致远,郭鹤桐,等. 铝件黑色处理新工艺[J]. 新技术新工艺,1999(4):39.



图3 光学镜筒局部着黑色处理效果图

# 计算机视觉在智能交通系统中的应用研究综述

夏永泉<sup>1,3</sup>, JO Kang-hyun<sup>2</sup>, 甘勇<sup>1,3</sup>, 金保华<sup>1,3</sup>, 钱慎一<sup>1,3</sup>

- (1. 郑州轻工业学院 计算机与通信工程学院, 河南 郑州 450001;
2. 蔚山大学, 韩国 蔚山 680-749;
3. 郑州轻工业学院 应急平台信息技术河南省工程实验室, 河南 郑州 450001)

**摘要:**对计算机视觉在自主车、机器人定位、车辆检测、辅助驾驶、智能交通视频监控、行人检测以及人脸识别等方面的应用研究情况进行了综述,指出提高视觉传感器在恶劣天气情况下的检测和识别率,以及解决视觉传感器产生的大数据量和计算机视觉处理方法对大量计算资源的需求等问题在今后的研究中值得关注。

**关键词:**智能交通系统;计算机视觉;机器人定位;车辆检测;人脸识别;图像处理

**中图分类号:**TP391.41;U491 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2014.06.013

## Review of intelligent transportation system based on computer vision

XIA Yong-quan<sup>1,3</sup>, JO Kang-hyun<sup>2</sup>, GAN Yong<sup>1,3</sup>, JIN Bao-hua<sup>1,3</sup>, QIAN Shen-yi<sup>1,3</sup>

- (1. College of Computer and Communication Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;
2. University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea;
3. Information Technology Engineering Laboratory of He'nan Emergency Management, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** The application of computer vision in autonomous vehicles, robot localization, vehicle detection, driving assistance, intelligent traffic monitoring, human detection, face recognition, and so on was summarized. It pointed out that improving detection and recognition rate of visual sensor under bad weather conditions and solving the problems such as large amount of data processing produced by visual sensor, the need for a large amount of computing resources of computer vision method are the focus in the future research.

**Key words:** intelligent transportation system; computer vision; vehicle detection; robot localization; face recognition; image process

## 0 Introduction

Nowadays, a significant increase of the number of road vehicles is accompanied by a buildup of road

infrastructure. Simultaneously various traffic control systems have been developed in order to increase road traffic safety, road capacity and travel comfort. However, even as technology significantly advanced, traffic

收稿日期:2014-06-27

基金项目:国家自然科学基金项目(61302118);河南高校青年骨干教师资助计划项目(2010GGJS-114)

作者简介:夏永泉(1972—),男,辽宁省绥中县人,郑州轻工业学院副教授,博士,主要研究方向为图像处理、计算机视觉、模式识别与人工智能。

accidents still take a large number of human fatalities and injuries.

To reduce the amount of annual traffic accidents, a large number of different systems has been researched and developed. Such systems are part of road infrastructure or road vehicles (horizontal and vertical signalization, variable message signs, driver support systems, etc.). Vehicle manufactures have implemented systems such as lane detection and lane departure systems, parking assistants, collision avoidance, adaptive cruise control, etc. Main task of these systems is to make the driver aware when leaving the current lane. These systems are partially based on computer vision algorithms that can detect and track pedestrians or surrounding vehicles<sup>[1]</sup>. Development of computing power and cheap video cameras enables today's traffic safety systems to include more and more cameras and computer vision methods. Cameras are used as part of road infrastructure or in vehicles. They enable monitoring of traffic infrastructure, detection of incident situations, tracking of surrounding vehicles, etc.<sup>[2]</sup>.

Intellectualization, high speed, high precision, and multi-application scope are the development trend of intelligent transportation system (ITS) based on computer vision. The intelligent traffic device and processing method based on computer vision will become more and more advanced with the development of signal processing theory and technologies. In addition, high computation speed of CPU and large volume memory provide the complex algorithms and device with strong computation ability and memory resource. All of the most important is that the development CCD cameras and computer vision hardware allow for efficient and inexpensive use of vision sensors as a component of a larger system. The goal of this paper is to make a review of existing computer vision technologies applied to ITS. Emphasis is on computer vision methods that can be used in systems building in vehicles to assist the driver and increase traffic safety.

## 1 Computer vision in ITS

Computer vision is the process of using an image sensor to capture images, then using a computer processor to analyze these images to extract information of

interest. A simple computer vision system can indicate the physical presence of objects within view by identifying simple visual attributes such as shape, size, or color of an object. More sophisticated computer vision systems may establish not only the presence of an object, but can increasingly identify (or classify) the object based upon the requirements of an application. In ITS, computer vision technology is broadly applied to either detect objects and events that may represent safety risks to drivers, or detect hindrances to mobility or otherwise improve the efficiency of road networks.

Computer vision's advantages over many other detection sensors or location technologies are generally twofold. First, computer vision systems are relatively inexpensive and can be easily installed on a vehicle or road infrastructure element, and they can detect and identify objects without the need for complementary companion equipment such as transponders. Second, computer vision systems can capture a tremendous wealth of visual information over wide areas, often beyond the longitudinal and peripheral range of other sensors such as active radar. Through continual innovations in computer vision processing algorithms, this wealth of visual data can be exploited to identify more subtle changes and distinctions between objects, enabling a wide array of ever more sophisticated applications.

The key advantage of computer vision in transportation applications is its non-intrusiveness. In other words, computer vision systems do not need to have devices embedded, physically printed, or externally attached to the objects targeted for detection. In this way, computer vision ostensibly has operational advantages over radio frequency identifier (RFID) tags, barcodes, and wireless access points, which require additional installation of complementary readers, scanners, and wireless modems, respectively. Furthermore, upgrading image sensors does not impose upgrade costs on others. Converting to new image sensor hardware or image processing algorithms does not require upgrading tags, identifiers, or transponders devices on vehicles. For infrastructure-based image sensors, image capturing devices are very easy to mount, remove, replace, and upgrade without extensive lane closures.

## 2 Application of computer vision in ITS

Computer vision technology also plays many other roles in improving productivity and safety in traffic management and other transportation operations. Many surveillance cameras have been mounted along freeways and main intersections for public safety, traffic incident detection, ramp metering, and traffic signal timing. They have also been used as backup to calibrate or diagnose problems with other traffic sensors such as loop detectors. With the wide deployment of roadside surveillance cameras and computer-aided analysis of traffic surveillance video, transportation planners and researchers have the ability to extract traffic parameters and patterns beyond just speed and flow, such as vehicle lane changing or acceleration patterns. In addition, computer vision systems can help staff in traffic management centers monitor more operational scenes concurrently and act more quickly in response to emergencies such as crashes or other adverse traffic incidents. The applications of computer vision in ITS are shown in Fig. 1. as follows.

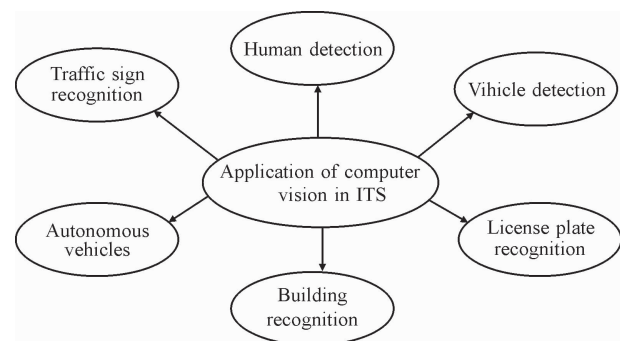


Fig. 1 Application of computer vision in ITS

### 2.1 Human detection

In video surveillance, the cameras are static and usually look down to the ground. According to different installing places of the cameras, the surveillance traffic scenes in which pedestrians participate can be roughly divided into outdoor and indoor<sup>[3-5]</sup>. Outdoor scenes include non-motorized road sections, pedestrian crossings, sidewalks, bus stops, etc<sup>[6-9]</sup>. Environmental factors such as weather and illumination must be considered for algorithms in outdoor surveillance. Besides, other moving objects will exist in the surveillance video, especially in Chinese mixed transportation system. These objects can bring trouble to the detection task.

Indoor traffic surveillance scenes include subway station, railway station, etc. We can consider less of the surroundings factors and other moving objects in indoor environment. Some typical surveillance images in traffic scenes can be seen in Fig. 2 and the detection results are shown in Fig. 3.

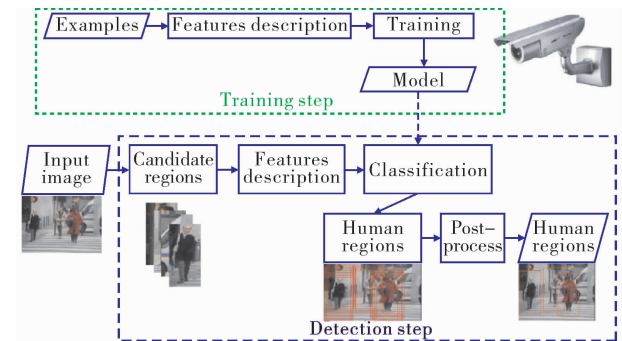


Fig. 2 Human detection system

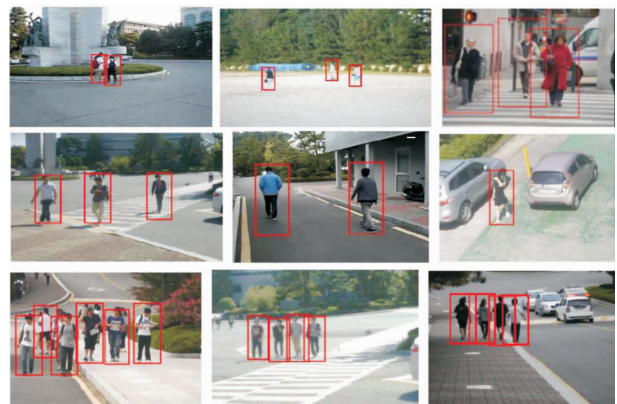


Fig. 3 Human detection examples

### 2.2 Vehicle detection

Increasing congestion on freeways and problems associated with existing detectors has spawned an interest in new vehicle detection technologies<sup>[10-15]</sup>, such as video image processing. Existing commercial image processing system works well in free-flowing traffic but the system has difficulties with congestion, shadows and lighting transitions. These problems stem from vehicles partially occluding one another and the fact that vehicles appear divergently under various lighting conditions<sup>[16-20]</sup>. Instead of tracking entire vehicles, vehicle features are tracked to make the system robust to partial occlusion. The system is fully functional under changing lighting conditions because the most salient features at the given moment are tracked. After the features exit the tracking region, they are grouped into dis-

create vehicles using a common motion constraint<sup>[21-24]</sup>. The groups represent individual vehicle trajectories which can be used to measure traditional traffic parameters as well as new metrics suitable for improved automated surveillance. The detection system is shown in Fig. 4 and the detection example is shown in Fig. 5.

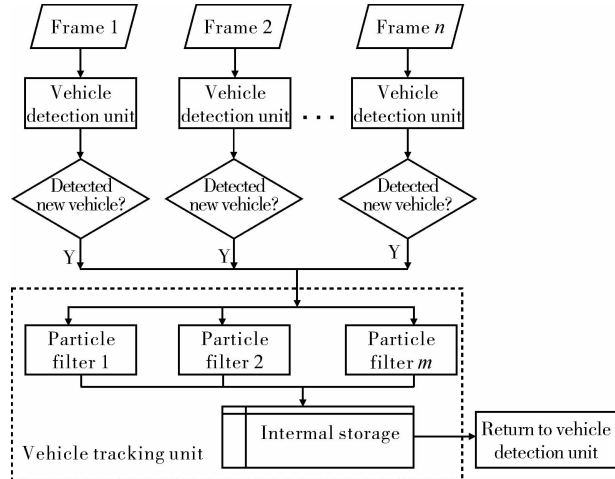


Fig. 4 Vehicle detection system



Fig. 5 Vehicle detection example

### 2.3 Traffic sign recognition

Traffic sign recognition gets considerable interest lately. The interest is driven by the market for intelligent applications such as autonomous driving<sup>[25]</sup>, advanced driver assistance systems (ADAS)<sup>[26]</sup>, mobile mapping<sup>[27]</sup>, and the recent releases of larger traffic signs datasets such as Belgian<sup>[28]</sup> or German<sup>[29]</sup> datasets. TSR covers two problems: traffic sign detection (TSD) and traffic sign classification (TSC). TSD is meant for the accurate localization of traffic signs in the image space, while TSC handles the labeling of such detections into specific traffic sign types or subcatego-

ries. For TSD and TSC numerous approaches have been developed. The traffic sign examples are shown in Fig. 6 and the traffic sign recognition examples are shown in Fig. 7.



Fig. 6 Traffic sign examples

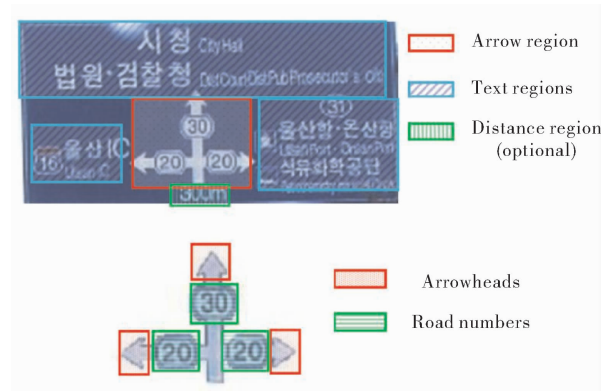


Fig. 7 Traffic sign recognition examples

### 2.4 License plate recognition

Automatic license plate recognition (LPR) plays an important role in numerous applications such as unattended parking lots, security control of restricted areas, traffic law enforcement, congestion pricing, and automatic toll collection<sup>[30-33]</sup>. Due to different working environments, LPR techniques vary from application to application. Most previous works have in some way restricted their working conditions, such as limiting them to indoor scenes, stationary backgrounds, fixed illumination, prescribed driveways, limited vehicle speeds, or designated ranges of the distance between camera and vehicle<sup>[34-39]</sup>. The aim of this study is to

lessen many of these restrictions.

Of the various working conditions, outdoor scenes and no stationary backgrounds may be the two factors that most influence the quality of scene images acquired and in turn the complexity of the techniques needed. In an outdoor environment, illumination not only changes slowly as daytime progresses, but may change rapidly due to changing weather conditions and passing objects (e. g., cars, airplanes, clouds, and overpasses). In addition, paintable cameras create dynamic scenes when they move, pan or zoom. A dynamic scene image may contain multiple license plates or no license plate at all. Moreover, when they do appear in an image, license plates may have arbitrary sizes, orientations and positions. And, if complex backgrounds are involved, detecting license plates can become quite a challenge. The license plate recognition examples are shown in Fig. 8.

	<b>P7577</b>	P7577
	<b>G4402</b>	G4402
	<b>DU3403</b>	DU3403
	<b>GG 4025</b>	GG4025
	<b>CX0166</b>	CX0166
a)	b)	c)

Fig. 8 License plate recognition examples

## 2.5 Building recognition

With the wide dissemination of digital cameras and various navigational aids for ITS, the position of a building is very important for autonomous vehicle. The aim of the building recognition is to localize the building position and provide the ITS with useful information<sup>[40]</sup>.

The localization problems as considered in this application comprises two phases: location recognition and relative pose recovery of the camera with respect to the query view. In the present work, we focus on the recognition aspect and point the reader to some standard techniques for pose recovery. The problems of location and building recognition have been addressed by several authors in the past, mostly considering outdoors

scenes. Authors in [41] used vanishing direction for alignment of a building view in the query image to the canonical view in the database and proposed matching using descriptors associated with interest regions, followed by the relative pose recovery between the views from planar homographs. Authors in [42] proposed to extract invariant regions and used a set of color moment invariants to represent them. Recognition was based on the number of matched regions. The recognition part in [43] was achieved by matching line segments and their associated descriptors. False matches were rejected by imposing epipolar geometry constraint. An alternative approach was proposed in work of [44] on context-based place recognition. The representation of individual locations was in this case obtained by integrating responses of the bank of filters over coarse spatial regions and fitting a Gaussian Mixture Model to the responses. This method enabled coarse classification of locations and also exploited spatial relationships between locations captured by Hidden Markov Model. The proposed location model did not allow for actual pose recovery of the camera with respect to the scene, person in the urban area. This can be achieved in a two-stage process, by first acquiring a database of buildings and/or locations of a particular area from different viewpoints, followed by recognition of a new query view by matching it to the closest model in the database. From the application standpoint this problem is of interest for above mentioned navigation task. This problem is also interesting as an instance of object recognition problem. The class of buildings possesses many similarities, while at the same time calls for the techniques which are capable of fine discrimination between different instances of the class. From the perspective of applications the natural concern is efficiency and scalability, which will be addressed in this paper. The building recognition examples are shown in Fig. 9.

## 2.6 Autonomous vehicles

An autonomous car<sup>[45]</sup>, also known as a driverless car<sup>[46]</sup>, driver-free car<sup>[47]</sup>, self-driving car or robot car<sup>[48]</sup>, is an autonomous vehicle capable of fulfilling the human transportation capabilities of a traditional car. As an autonomous vehicle, it is capable of sensing



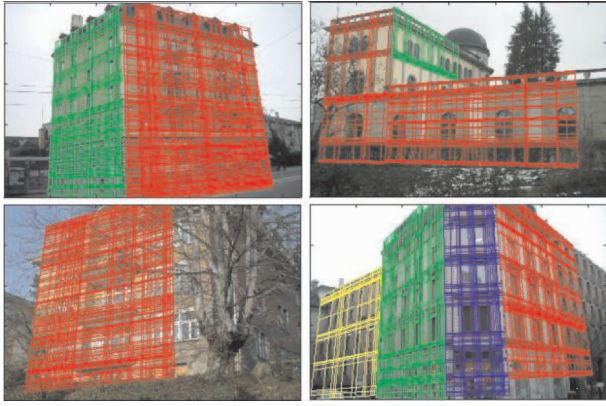


Fig. 9 Building recognition examples

its environment and navigating without human input. Robotic cars exist mainly as prototypes and demonstration systems. Currently, the only self-driving vehicles commercially available are open-air shuttles for pedestrian zones that operate at 12.5 miles per hour (20.1 km/h)<sup>[49]</sup>.

Autonomous vehicles sense their surroundings with such techniques as radar, lidar, GPS, and computer vision. Advanced control systems interpret sensory information to identify appropriate navigation paths, as well as obstacles and relevant signage<sup>[50]</sup>. Some autonomous vehicles update their maps based on sensory input, allowing the vehicles to keep track of their position even when conditions change or when they enter uncharted environments.

Some quasi-autonomous demonstration systems date back to the 1920s and the 1930s<sup>[51]</sup>. Since the 1980s, when Mercedes-Benz and Bundeswehr University Munich built a driverless car through the Eureka Prometheus Project<sup>[52]</sup>, significant advances have been made in both technology and legislation relevant to autonomous cars. Numerous major companies and research organizations have developed working prototype autonomous vehicles, including Mercedes-Benz, General Motors, Continental Automotive Systems, Autoliv Inc., Bosch, Nissan, Toyota, Audi, Volvo, Vislab from University of Parma, Oxford University and Google<sup>[53-59]</sup>. In 2010, four electric autonomous vans successfully drove 8 000 miles from Italy to China. The vehicles were developed in a research project backed by European Union funding, by Vislab of the University of Parma, Italy.<sup>[60-61]</sup> In July 2013, Vislab world-premiered BRAiVE, a vehicle that moved autonomously on

a mixed traffic route open to public traffic<sup>[62]</sup>. As of 2013, four U. S. states have passed laws permitting autonomous cars: Nevada, Florida, California, and Michigan<sup>[63-67]</sup>. In Europe, cities in Belgium, France and Italy are planning to operate transport system for driverless cars<sup>[68-69]</sup>. The Fig. 10 shows the autonomous vehicles examples from [70].



Fig. 10 Autonomous vehicles examples

### 3 Conclusion

ITS is advanced applications without embodying intelligence, such as aim to provide innovative services relating to different modes of transport and traffic management and enable various users to be better informed and make safer, more coordinated, and smarter use of transport networks.

Computer vision is a field that includes methods for acquiring, processing, analyzing, and understanding images and, in general, high-dimensional data from the real world in order to produce numerical or symbolic information, e. g., in the forms of decisions. A theme in the development of this field has been to duplicate the abilities of human vision by electronically perceiving and understanding an image. This image understanding can be seen as the disentangling of symbolic information from image data using models constructed with the aid of geometry, physics, statistics, and learning theory. Computer vision has also been described as the enterprise of automating and integrating a wide range of processes and representations for vision perception.

In most transportation scene, there are many image sensors. We can get much information from the image sensors. As a result, the computer vision theory or methods can be applied in the ITS, with the development of the signal processing, high speed DSP circuits, many approaches based on computer vision could be applied to ITS.

[ **Acknowledgment** ] The authors gratefully acknowledge the Prof. Kang-hyun Jo, University of Ulsan, Ulsan, Korea, the idea and the part content, figures of this paper are referenced from the report "Computer Vision for the Real Application in the Near Future", which was reported by Prof. Jo Kang-hyun at Zhengzhou University of Light Industry in April, 29, 2014.

## References:

- [1] Kristian K, Edouard I, Hrvoje G. Computer vision systems in road vehicles: A review [C]//Proceedings of 2nd Croatian Computer Vision Workshop, Croatian: University of Zagreb Faculty of Electrical Engineering and Computing, 2013:25.
- [2] Elkosantini S, Darmoul S. Intelligent public transportation systems: A review of architectures and enabling technologies [C]//Proceedings of the 2013 International Conference on Advanced Logistics and Transport, Piscataway: IEEE Press, 2013:233.
- [3] Junior J C, Musse S R, and Jung C R. Crowd analysis using computer vision techniques [J]. IEEE Signal Processing Magazine, 2010, 27(5):27.
- [4] Geronimo D, Lopez A M, Sappa A D, et al. Survey of pedestrian detection for advanced driver assistance systems [J]. IEEE Trans on Pattern Analysis and Machine Intelligence, 2010, 32:1239.
- [5] Candamo J, Shreve M, Goldgof D B, et al. Understanding transit scenes: A survey on human behavior-recognition algorithms [J]. IEEE Trans on Intelligent Transportation Systems, 2010(11):206.
- [6] Enzweiler M, Gavrilu D M. Monocular pedestrian detection: survey and experiments [J]. IEEE Trans on Pattern Analysis and Machine Intelligence, 2009, 31:2179.
- [7] Zhan B, Dorothy N, Monekosso P R, et al. Crowd analysis: A survey [J]. Machine Vision and Applications, 2008, 19:345.
- [8] Paisitkriangkrai C S S, Zhang J. Performance evaluation of local features in human classification and detection [J]. IET Computer Vision, 2008(2):236.
- [9] Munder S, Gavrilu D M. An experimental study on pedestrian classification [J]. IEEE Trans on Pattern Analysis and Machine Intelligence, 2006, 28:1863.
- [10] Sivaraman S, Trivedi M M. Looking at vehicles on the road: A survey of vision-based vehicle detection, tracking, and behavior analysis [J]. IEEE Transactions on Intelligent Transportation Systems, 2013, 14(4):1773.
- [11] Misnan M F, Arshad N H M, Shauri, et al. Real-time vision based sensor implementation on unmanned aerial vehicle for features detection technique of low altitude mapping [C]//Proceedings of the 2013 IEEE Conference on Systems, Process & Control, Piscataway: IEEE Press, 2013:289.
- [12] Giseok K, Cho J S. Vision-based vehicle detection and inter-vehicle distance estimation [C]//Proceedings of the 2012 12th International Conference on Control, Automation and Systems, Piscataway: IEEE Press, 2012:625.
- [13] Li X, Guo X S. Vision-based method for forward vehicle detection and tracking [C]//Proceedings of the 2013 International Conference on Mechanical and Automation Engineering, Piscataway: IEEE Press, 2013:128.
- [14] Sivaraman S, Trivedi M M. A review of recent developments in vision-based vehicle detection [J]. Intelligent Vehicles Symposium, 2013, 6(3):310.
- [15] Minkyu C, Lee W, Yoon C Y, et al. Vision-based vehicle detection system with consideration of the detecting location [J]. IEEE Transactions on Intelligent Transportation Systems, 2012, 13(3):1243.
- [16] Tsai Y M, Tsai C C, Huang K Y, et al. An intelligent vision-based vehicle detection and tracking system for automotive applications [C]//Proceedings of the 2011 IEEE International Conference on Consumer Electronics, Piscataway: IEEE Press, 2011:113.
- [17] Liu X, Sun Z P, He H G. On-road vehicle detection fusing radar and vision [C]//Proceedings of the 2011 IEEE International Conference on Vehicular Electronics and Safety, Piscataway: IEEE Press, 2011:150.
- [18] Wang X Y, Bo W, Lu S. Real-time on-road vehicle detection algorithm based on monocular vision [C]//Proceedings of the 2012 2nd International Conference on Computer Science and Network Technology, Piscataway: IEEE Press, 2012:772.
- [19] Chi F H, Huo C L, Yu Y H, et al. A robust tracking approach for vision-based forward vehicle detection [C]//Proceedings of the 2012 International Conference on Fuzzy Theory and Its Applications, Piscataway: IEEE Press, 2012:244.
- [20] Liu Y L, Tian B, Chen S H, et al. A survey of vision-based vehicle detection and tracking techniques in ITS [C]//Proceedings of the 2013 IEEE International Conference on Vehicular Electronics and Safety, Piscataway: IEEE Press, 2013:72.
- [21] Hu Y P, He Q, Zhuang X B, et al. Algorithm for vision-based vehicle detection and classification [C]//Proceedings of the 2013 IEEE International Conference on Robotics and Biomimetics, Piscataway: IEEE Press, 2013:568.
- [22] Arshad N M, Razak N A. Vision-based detection technique for effective line-tracking autonomus vehicle [C]//Proceedings of the IEEE 8th International Colloquium on Signal Processing and its Applications, Piscataway: IEEE Press, 2012:441.
- [23] Chen Y L, Wu B F, Huang H Y, et al. A real-time vision

- system for nighttime vehicle detection and traffic surveillance [ J ]. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 2011, 58(5) :2030.
- [24] Nguyen V D, Nguyen T T, Nguyen D D, et al. Toward real-time vehicle detection using stereo vision and an evolutionary algorithm [ C ]//*Proceedings of the IEEE 75th Vehicular Technology Conference, Piscataway: IEEE Press, 2012:1.*
- [25] Levinson J, Askeland J, Becker J, et al. Towards fully autonomous driving: Systems and algorithms [ C ]//*Proceedings of the IEEE Symposium-IV in Intelligent Vehicles Symposium, Piscataway: IEEE Press, 2011:163.*
- [26] Timofte R, Prisacariu V A, Van G L, et al. Combining Traffic Sign Detection with 3d Tracking Towards Better Driver Assistance [ M ]. Singapore: World Scientific Publishing, 2011 :76.
- [27] Timofte R, Zimmermann K, Gool L V. Multi-view traffic sign detection, recognition, and 3rd localization [ J ]. *Machine Vision and Applications*, 2014, 25(3) :633.
- [28] Stallkamp J, Schlipsing M, J Salmen, et al. Man vs. computer: Benchmarking machine learning algorithms for traffic sign recognition [ J ]. *Neural Networks*, 2012, 32:323
- [29] Møgelmoose A, Trivedi M M, Moeslund T B. Vision based traffic sign detection and analysis for intelligent driver assistance systems: Perspectives and survey [ J ]. *IEEE Transactions on Intelligent Transportation Systems*, 2012, 13(4) :1484.
- [30] Adorni G, Bergenti F, Cagnoni S. Vehicle license plate recognition by means of cellular automata [ C ]//*Proceeding of the IEEE International Conference on Intelligent Vehicles, Piscataway: IEEE Press, 1998, 689.*
- [31] Cowell J R. Syntactic pattern recognizer for vehicle identification numbers [ J ]. *Image and Vision Computation*, 1995, 13(1) :13.
- [32] Davies P, Emmott N, Ayland N. License plate recognition technology for toll violation enforcement [ C ]//*IEEE Colloquium on Image Analysis for Transport Applications, UK: IET Press, 1990:71.*
- [33] Draghici S. A neural network based artificial vision system for license plate recognition [ J ]. *Neural Systems*, 1997 (8) :113.
- [34] Emiris D M, Koulouriotis D E. Automated optic recognition of alphanumeric content in car license plates in a semi-structured environment [ C ]//*Proceeding of the International Conference on Image Processing, Piscataway: IEEE Press, 2001:50.*
- [35] Miyamoto K, Nagano K, Tamagawa M I, et al. Vehicle license plate recognition by image analysis [ C ]// *Proceeding of the International Conference on Industrial Electronics, Control and Instrumentation, Piscataway: IEEE Press, 1991:1734.*
- [36] Naito T, Tsukada T, Yamada K, et al. Robust license-plate recognition method for passing vehicles under outside environment [ J ]. *IEEE Transactions On Vehicle Technology*, 2000, 49:2309.
- [37] Parisi R, Claudio E D, Lucarelli G, et al. Car plate recognition by neural networks and image processing [ C ]// *Proceedings of the IEEE International Symposium on Circuits and Systems, Piscataway: IEEE Press, 1998:195.*
- [38] Sirithinaphong T, Chamnongthai K. The recognition of car license plate for automatic parking system [ C ]//*Proceedings of the 5th International Symposium on Signal Processing and its Applications, Piscataway: IEEE Press, 1998:455.*
- [39] Yamaguchi K, Nagaya Y, Ueda K, et al. A method for identifying specific vehicles using template matching [ C ]//*Proceedings of the IEEE International Conference on Intelligent Transportation Systems, Piscataway: IEEE Press, 1999:8.*
- [40] Zhang W, Kosecka J. Localization based on building recognition [ C ]//*Proceedings of IEEE Computer Society Conference on Computer Vision and Pattern Recognition-Workshops, Piscataway: IEEE Press, 2005:2.*
- [41] Robertson D, Cipolla R. An image-based system for urban navigation [ C ]//*Proceedings of the 15th Annual British Machine Vision Conference, Piscataway: IEEE Press, 2004:8.*
- [42] Shao H, Svoboda T, Tuytelaars T, et al. Hpat indexing for fast object/scene recognition based on local appearance [ J ]. *Computer Lecture Notes on Image and Video Retrieval*, 2003, 2728:71.
- [43] Goedeme T, Tuytelaars T. Fast wide baseline matching for visual navigation [ C ]//*Proceedings of the 2004 IEEE Computer Society Conference on Computer Vision and Pattern Recognition, UK: IET Press, 2004:24.*
- [44] Torralba A, Murphy K, Freeman W, et al. Context-based vision system for place and object recognition [ C ]// *Proceedings of the Ninth IEEE International Conference on Computer Vision, Piscataway: IEEE Press, 2003:273.*
- [45] Gehrig S K, Stein F J. Dead reckoning and cartography using stereo vision for an autonomous car [ C ]//*Proceedings of the IEEE/RSJ International Conference on Intelligent Robots and Systems, Piscataway: IEEE Press, 1999:507.*
- [46] Wisegeek. What is a driverless car? [ EB/OL ]. ( 2014 - 06 - 12 ) [ 2014 - 07 - 05 ]. <http://www.wisegeek.com/what-is-a-driverless-car.htm>.
- [47] Governor. Thrun on udacity, online education, driver-free car [ EB/OL ]. ( 2013 - 11 - 14 ) [ 2014 - 07 - 05 ]. <http://www.fastcompany.com/3021473/udacity-sebas>

tian-thrun-uphill-climb.

- [48] Kelly H. Self-driving cars now legal in California [EB/OL]. (2012-10-30) [2014-07-5]. <http://edition.cnn.com/2012/09/25/tech/innovation/self-driving-car-california/index.html>.
- [49] Lavrinc D. Nissan's robot car passes its license test [EB/OL]. (2014-01-02) [2014-07-05]. <http://www.wired.com/2013/09/nissan-autonomous-license/>.
- [50] Maisto M. Induct now selling navia, first self-driving commercial vehicle [EB/OL]. (2014-01-07) [2014-07-05]. <http://www.eweek.com/innovation/induct-now-selling-navia-first-self-driving-commercial-vehicle.html/>.
- [51] Edward L. The beginning of the end of driving [EB/OL]. (2013-01) [2014-07-05]. [http://www.motortrend.com/features/auto\\_news/2012/1301\\_the\\_beginning\\_of\\_the\\_end\\_of\\_driving/](http://www.motortrend.com/features/auto_news/2012/1301_the_beginning_of_the_end_of_driving/).
- [52] Wikipedia. Autonomous car [EB/OL]. (2014-07-02) [2014-07-05]. [http://en.wikipedia.org/wiki/Driverless\\_car#gridlock](http://en.wikipedia.org/wiki/Driverless_car#gridlock).
- [53] Schmidhuber J. Schmidhuber's highlights of robot car history [EB/OL]. (2011-03-19) [2014-07-05]. <http://people.idsia.ch/~juergen/robotcars.html>.
- [54] Evan A. Video Friday: Bosch and Cars, ROVs and Whales, and Kuka Arms and Chainsaws [EB/OL]. (2013-01-25) [2014-07-05]. <http://spectrum.ieee.org/automation/robotics/industrial-robots/video-friday-875243152>.
- [55] Wikipedia. Audi of America > news > pool > reaffirmed mission for autonomous audi TTS pikes peak [EB/OL]. (2012-04-28) [2014-07-05]. <http://www.audiusa.com/us/brand/en/tools/news/pool/2010/07>.
- [56] Tim S. Nissan car drives and parks itself at ceatec [EB/OL]. (2013-01-04) [2014-07-05]. <http://www.bbc.com/news/technology-19829906>.
- [57] Julie B. Toyota sneak previews self-drive car ahead of tech show [EB/OL]. (2013-01-04) [2014-07-05]. <http://www.bbc.com/news/technology-20910769>.
- [58] Geordie G. Doing the school run just got easier! Nissan unveils new car that can drive itself on short journeys [EB/OL]. (2013-02-14) [2014-07-05]. <http://www.dailymail.co.uk/sciencetech/article-2278725/The-car-drives--using-iPad-Oxford-University-unveils-robot-car.html#ixzz2KtzUvWhy>.
- [59] J. Rosen R. Google's self-driving cars: 300,000 miles logged, not a single accident under computer control [EB/OL]. (2012-08-09) [2014-07-05]. <http://www.theatlantic.com/technology/archive/2012/08/googles-self-driving-cars-300-000-miles-logged-not-a-single-accident-under-computer-control/260926/>.
- [60] AP News. 8,000 miles driverless test begins [EB/OL]. (2010-07-20) [2014-07-05]. <http://www.mnn.com/green-tech/transportation/stories/8000-mile-driverless-test-drive-begins>.
- [61] VisLab. Intercontinental autonomous challenge: Inaugural Ceremony Milan, Italy [EB/OL]. (2010-07-21) [2014-07-05]. <http://manonthemove.com/2010/07/21/vislab-intercontinental-autonomous-challenge-inaugural-ceremony-milan-italy/>.
- [62] Vislab. Public road urban driverless-car test 2013 [EB/OL]. (2013-07-12) [2014-07-05]. <http://vislab.it/proud-en/>.
- [63] Muller J. With driverless cars, once again it is california leading the way [EB/OL]. (2013-03-12) [2014-07-05]. <http://www.greencarcongress.com/2011/06/ab511-20110625.html>.
- [64] GCC. Nevada enacts law authorizing autonomous (driverless) vehicles [EB/OL]. (2011-06-25) [2014-07-05]. <http://www.greencarcongress.com/2011/06/ab511-20110625.html>.
- [65] Alex K. Nevada passes law authorizing driverless cars [EB/OL]. (2011-06-22) [2014-07-05]. <http://www.forbes.com/sites/alexknapp/2011/06/22/nevada-passes-law-authorizing-driverless-cars/>.
- [66] John M. Google lobbies nevada to allow self-driving cars [EB/OL]. (2013-08-15) [2014-07-05]. <http://www.pdfio.com/k-6367409.html>.
- [67] Wikipedia. Autonomous vehicles. Nevada enacts law authorizing autonomous (driverless) vehicles [EB/OL]. (2014-07-02) [2014-07-05]. <http://www.dmvnv.com/autonomous.htm>.
- [68] Rip E. Driverless cars take to the road [EB/OL]. (2013-01-21) [2014-07-05]. [http://cordis.europa.eu/result/rief/cn/10263\\_en.html](http://cordis.europa.eu/result/rief/cn/10263_en.html).
- [69] Snyder O. self-driving vehicles on Michigan's roads [EB/OL]. (2013-12-29) [2014-07-5]. <http://www.freep.com/article/20131229/NEWS06/312290143/1001/>.
- [70] Gehrig S K, Stein F J. Dead reckoning and cartography using stereo vision for an autonomous car [C]// Proceedings of IEEE/RSJ International Conference on Intelligent Robots and Systems, Piscataway: IEEE Press, 1999: 1507.

# 基于像素位置和 RGB 亮度值双重置乱的彩色图像加密算法

何冰, 王菊霞, 苏变玲

(渭南师范学院 物理与电气工程学院, 陕西 渭南 714099)

**摘要:**为了有效改进现有置乱算法所存在的不足,提出了一种基于像素位置置乱和色彩空间 RGB 亮度值置乱的双重加密算法.该算法首先利用新构造的位置置乱方法将二维矩阵中行和列映射到一维向量中,再采用 Logistic 映射产生一组伪随机序列,将伪随机序列由小到大进行排序,把排序后的每个元素对应的位置以集合序列的形式记录下来,形成密钥流;然后对一维向量按照密钥流形成的索引值进行重新排列,并将重排后的一维向量转换为与原始图像大小相同的二维矩阵即得到位置置乱后的加密图像.实验结果表明:该算法具有密钥空间大、加密后的图像直方图分布具有白噪声的特性,而且图像相邻像素的相关性更小,从而可大大提高抵抗不法攻击的能力,增加了图像的安全性.

**关键词:**彩色图像加密算法;像素位置置乱;RGB 亮度值置乱;Logistic 映射

**中图分类号:**TP309.7 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2014.06.014

## A new color image encryption algorithm based on dual scrambling about pixel position scrambling and RGB intensity value

HE Bing, WANG Ju-xia, SU Bian-ling

(College of Physics and Electronic Engineering, Weinan Normal University, Weinan 714099, China)

**Abstract:** In order to improve the deficiencies of the existing scrambling algorithm effectively, a new image encryption algorithm based on dual scrambling about pixel position scrambling and RGB color space intensity value was proposed. Firstly, the rows and columns of 2D matrix would be mapped into 1D vector by making use of new proposed scrambling method based on pixel position. Then a set of pseudo sequence was generated by using the Logistic mapping, and it was ranked from small to large. The position that corresponding to each element was recorded by group sequence, which was called key stream. Finally, the corresponding pixel position of 1D vector was scrambled by index value which was formed by key stream. The encrypted image was obtained by 1D vector rearranged into a new 2D matrix. The experimental results showed that the proposed method had a large key space, and the scrambled image had a histogram distribution of white noise. The correlation of image pixel values was smaller. It greatly improved the ability to resist the illegal attack and increased the safety of encrypted image.

**Key words:** color image encryption algorithm; pixel position scrambling; RGB intensity value scrambling;

收稿日期:2014-06-28

基金项目:陕西省自然科学基金项目(2013JM1006);渭南市科技局自然科学基金(2012KYJ-7);渭南师范学院重大学科建设(光电检测实验平台项目);渭南师范学院教育教学改革研究项目(JG201316)

作者简介:何冰(1982—),男,陕西省合阳县人,渭南师范学院讲师,硕士,主要研究方向为图像处理、数字水印和信息隐藏.

## 0 引言

随着网络技术的发展和普及,信息如何能够安全、有效地传输成为研究热点.据统计,通过视觉获取的信息占人们获取的所有信息的75%,而图像又是人类从事一切活动的重要信息源.因此,如何保证图像数据在网络传输中的安全性和保密性,成为信息安全学术领域研究和探讨的焦点.虽然传统的加密方式,如公开密钥密码体制(RSA)、数据加密标准(DES)已经成熟地应用在网络安全领域,但网络非法攻击者和黑客的解密手段也层出不穷,一些传统的加密方式已不适用于所有信息的加密.对图像来说,使用DES加密的图像其相邻像素之间的相关性很大,若黑客使用统计分析的穷举攻击,加密图像很容易被破解.图像置乱是图像加密的一种有效方式,近几年来成为图像加密领域研究的热点,置乱后的图像不仅可以作为信息隐藏的一种手段,而且可以应用到数字水印嵌入前的预处理操作.

现有的图像置乱算法可以分为空间域<sup>[1-4]</sup>和变换域<sup>[5-7]</sup>两类,也可以分为基于像素位置置乱、基于图像色彩亮度值置乱,或由这两者结合构成的双重置乱.文献[1]提出了3种图像置乱算法:基于Arnold变换的数字图像位置置乱算法,变换周期较短,导致加密可利用的密钥较小;基于RGB色彩空间的图像置乱算法,对于不同位置的同一种颜色无法进行置乱,置乱后的图像会出现原始图像的轮廓;基于数字图像行、列的RGB色彩空间置乱算法,改进了第二种算法,置乱后的图像不会出现原始图像的轮廓,但其计算较复杂且易受穷举攻击.文献[3]中提出的置乱算法涉及海量的密钥计算,算法的时间复杂度较高,经过多次迭代运算后才能够达到较优的置乱结果.文献[4]提出了一种基于仿射变换的数字图像置乱技术,该变换计算较快,其算法求逆变换也较容易,然而该算法只对像素位置做了变换,置乱后图像的直方图与原始图像的直方图几乎完全相同,安全性能不高.

针对以上算法存在的不足,本文拟结合像素位置置乱和色彩空间RGB亮度值置乱,提出一种基于像素位置和亮度值双重置乱的彩色图像加密算法,以期在不涉及较为复杂的数学理论和推导过程的基础上,弥补上述算法的不足,实现过程简单、安全性能高的目标.

## 1 改进的双重置乱加密算法

本文提出一种基于改进的像素位置和RGB亮度值的双重置乱彩色图像加密算法,其具体置乱流程如图1所示.

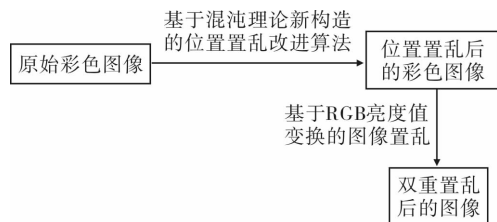


图1 彩色图像双重置乱流程图

该算法首先利用本文新构造的位置置乱方法将二维矩阵中行和列映射到一维向量中,然后采用Logistic映射产生一组伪随机序列(该伪随机序列的大小与一维向量大小相同),将伪随机序列由小到大进行排序,将排序后每个元素对应的位置以集合序列的形式记录下来,形成密钥流;之后按照密钥流形成的索引值对一维向量进行重新排列,重排后的一维向量转换为与原始图像大小相同的二维矩阵即得到位置置乱后的加密图像.将新构造的位置置乱算法扩展到彩色图像 $R, G, B$ 这3个分量中,即可实现基于彩色图像像素位置和亮度值的双重置乱效果.

### 1.1 改进的位置置乱算法

#### 1.1.1 新构造的位置置乱算法

**定义1** 设 $D(r, c)$ 表示大小为 $M \times M$ 的二维原始图像矩阵, $r, c$ 分别表示图像在二维矩阵中的行和列,其中 $0 \leq r \leq M-1, 0 \leq c \leq M-1$ ;  $L(i)$ 表示二维原始图像矩阵转换形成的一维向量, $i$ 表示一维向量的坐标位置, $i = 0, 1, 2, \dots, M \times M - 1$ .

令 $S = M - |r - c|$ , 则

$$\text{If } r \geq c \ \& \ \text{mod}(S, 2) = 1$$

$$i = S(S-1)/2 + S - \min(r, c) - 1;$$

$$\text{Else If } r \geq c \ \& \ \text{mod}(S, 2) = 0$$

$$i = S(S-1)/2 + S + \max(r, c) - M;$$

$$\text{Else If } r < c \ \& \ \text{mod}(S, 2) = 1$$

$$i = N(N+1)/2 + (N+M)(N-M-1)/2 +$$

$$M - \min(r, c) - 1;$$

$$\text{Else } r < c \ \& \ \text{mod}(S, 2) = 0$$

$$i = N(N+1)/2 + (N+M)(N-M-1)/2 +$$

$$M + \max(r, c) - N.$$

在实际的图像处理中,图像矩阵一般都为非方阵,此时只需将本算法扩展至  $M \times N$  的矩阵即可. 具体的扩展方法如下.

步骤1 首先将  $M \times N$  ( $M \neq N$ ) 的图像扩展为最接近其大小的  $W \times W$  方阵 ( $W = \text{ceil}(\text{sqrt}(M \times N))$ ).

步骤2 对  $M \times N$  的图像矩阵进行 Z 字型扫描,将形成的一维向量按行顺序排列转成  $W \times W$  方阵. 由于一维向量与  $W \times W$  方阵之间并非一一映射关系 ( $W \times W > M \times N$ ), 所以当一维向量里的值传至  $W \times W$  方阵后, 方阵里剩余未传值的位置统一填充“-1”(图像的灰度值一般取 0 ~ 255).

步骤3 按照定义 1 将  $W \times W$  方阵转换成一维向量,并保存其值为 -1 的位置下标所组成的下标索引流(可作为置乱逆算法中的加解密密钥之一).

步骤4 将步骤 3 中形成的一维向量舍弃元素值为 -1 的值,按行顺序扫描转换为  $M \times N$  大小的置乱矩阵.

本文构造的位置置乱算法可看作是对图像二维矩阵里的位置做有规律的重新排列,而一般图像矩阵大小都是有限的,经过若干次迭代之后,图像矩阵又变回原始矩阵的状态,即定义 1 给出的位置置乱算法具有周期性. 对于一幅  $M \times N$  的图像,  $M \times N$  个元素的全部组合排列为  $(M \times N)!$ , 故其周期必然满足  $T \leq (M \times N)!$ . 与 Arnold 变换、排列变换、仿射变换的周期相比,本算法的置乱周期要大得多,因而有效地提高了算法的安全性和保密性.

### 1.1.2 基于混沌理论的新构造的位置置乱算法

由定义 1 可知,新构造的位置置乱算法周期较大,在加密时可选择的密钥空间就相对比较大. 然而如果被置乱图像确定后,矩阵的宽和高的信息就固定下来,采用定义 1 算法转换成一维向量后,二维矩阵的行和列映射到一维向量的位置序号总是固定的,对于保密性和安全性要求较高的行业,该算法存在一定的不足. 为了提高定义 1 中算法的安全性,本文提出一种基于混沌理论的新构造的位置置乱改进算法. 混沌理论从数学角度来看是一个简单的混沌映射,其数学表达式为

$$x_{n+1} = u \cdot x_n(1 - x_n) \quad 0 < u \leq 4, x_n \in [0, 1] \quad \textcircled{1}$$

其中,  $u$  为 Logistic 控制系数. 当  $u$  确定后,由任意初值  $x_0 \in [0, 1]$ , 可迭代出一个确定的序列  $x_0, x_1, x_2, \dots, x_n$ , 对于不同的  $u$  值,式①将呈现不同的特性. 随

着参数  $u$  的变化,混沌系统将不断地经历倍周期分叉,最终达到混沌. 当  $u \rightarrow 4$  时,系统稳定点的周期达到无限长,即进入混沌状态.

令原始图像  $I$  的大小为  $M \times N$  ( $M$  为图像的高度,  $N$  为图像的宽度),其改进算法具体步骤如下.

步骤1 将原始图像  $I$  按照定义 1 转换成一维向量  $R(i), i \in (1, 2, 3, \dots, M \times N)$ .

步骤2 选取合适的参数  $u$  和初值  $x_0$  作为 Logistic 映射的密钥,根据原始图像的大小生成一维混沌序列  $L = \{x_1, x_2, x_3, \dots, x_{M \times N}\}$ .

步骤3 对一维混沌序列  $L$  按照从小到大的顺序排列,同时记录其排列的索引值到索引集合  $T$ .

步骤4 将一维向量  $R(i)$  按照索引集合的顺序重新排列生成新的一维向量  $R'(i)$ .

步骤5 将  $R'(i)$  按照定义 1 及其推论中提出的算法还原为  $M \times N$  大小的矩阵,该矩阵即为改进置乱矩阵.

## 1.2 基于 RGB 亮度值变换的图像置乱

通常一幅彩色图像主要是由  $R, G, B$  这 3 个分量构成,分量的亮度值由 0 ~ 255 之间的正整数表示,即  $V_{RGB} = \{(R, G, B), R, G, B = 0, 1, \dots, 255\}$ . 将每个像素点对应位置的亮度值置乱,即可充分打乱彩色图像的色彩统计特性以及直方图的分布,进一步增强图像在传输过程中的安全性和保密性.  $R, G, B$  这 3 个分量的亮度值可以用 8 位二进制数来表示,则彩色图像的某一点位置上的亮度值可以表示为元素值为 0 或 1 的二进制矩阵,对此二进制矩阵使用定义 1 及其推论进行变换,即可得到彩色图像亮度值的置乱.

图像还原是置乱过程的逆过程,其过程与置乱过程刚好相反,即将图像构造算法的正向过程替换为反向过程. 因其非本文主旨,这里不再给出逆算法的具体实现步骤.

## 2 实验结果与分析

为了验证作者所提出之算法的有效性和安全性,本文采用 Matlab R2012a 软件平台对所提出的置乱算法分别从灰度差异度、直方图相似性、相邻像素相关性 3 个方面进行比较分析. 实验环境: Intel CPU 双核 2.96 GHz, 2 G 内存, 独显.

### 2.1 视觉分析

图 2—图 5 给出了改进后位置置乱算法与 Arnold 变换、仿射变换置乱经过若干次迭代之后的

结果;图6给出了本文双重置乱算法与 Arnold 变换、仿射变换置乱后的图像的比较结果(以 Baboon 彩色图像为原始图像).由图2可以看出,使用1次变换置乱周期后 Arnold 变换置乱、仿射变换置乱仍

能从变换后的图像清晰看出原始图像的概貌,而本文置乱后的图像已不能看出原始图像的任何信息;由图3—图5可以看出,经过3~5次 Arnold 变换、仿射变换置乱后,虽然原始图像的概貌已不清晰,

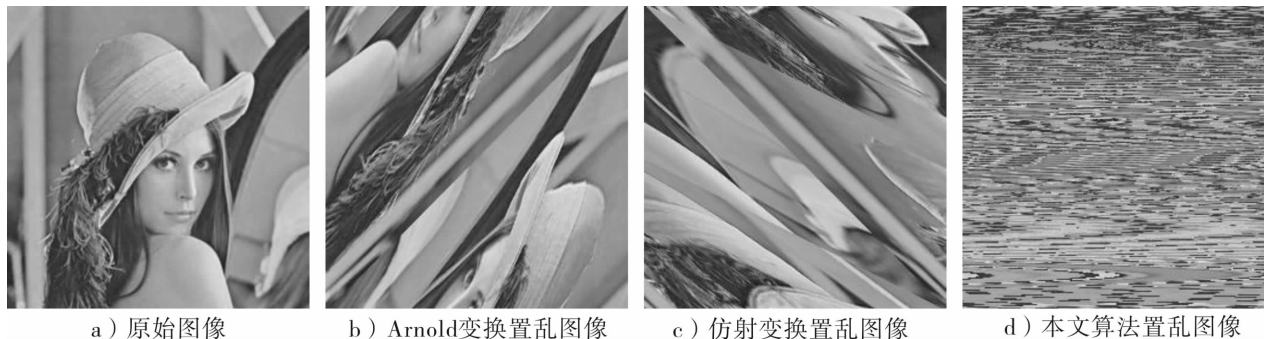


图2 不同置乱算法经过  $N=1$  次迭代之后的置乱图像

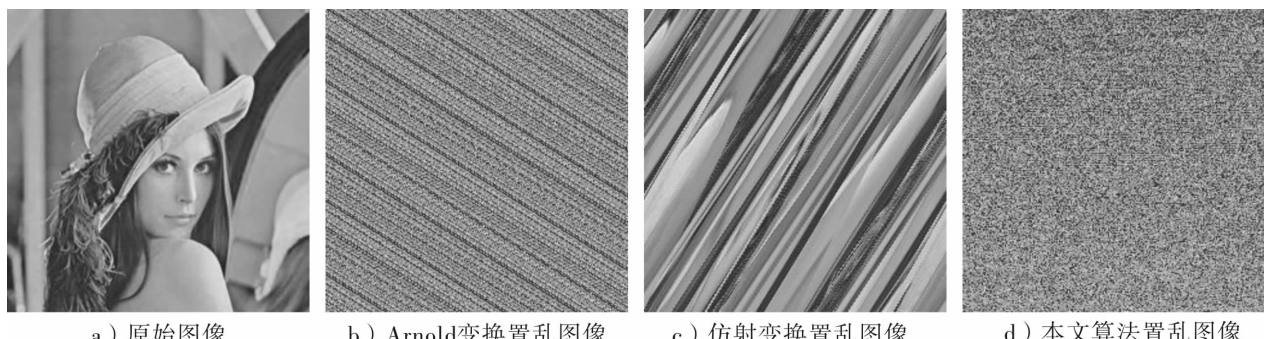


图3 不同置乱算法经过  $N=3$  次迭代之后的置乱图像

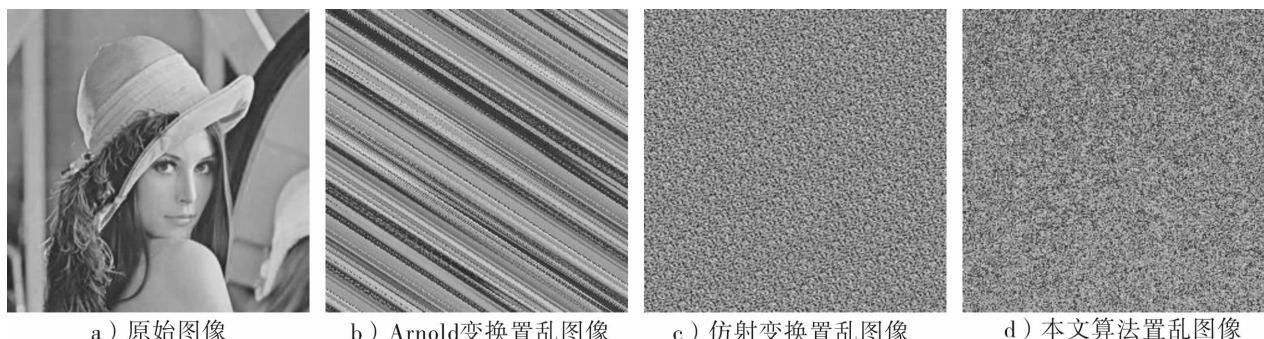


图4 不同置乱算法经过  $N=5$  次迭代之后的置乱图像

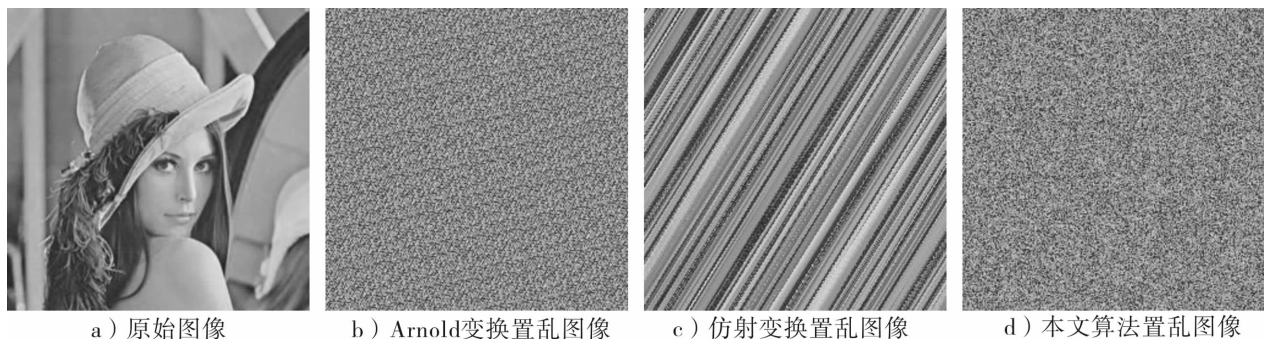


图5 不同置乱算法经过  $N=15$  次迭代之后的置乱图像



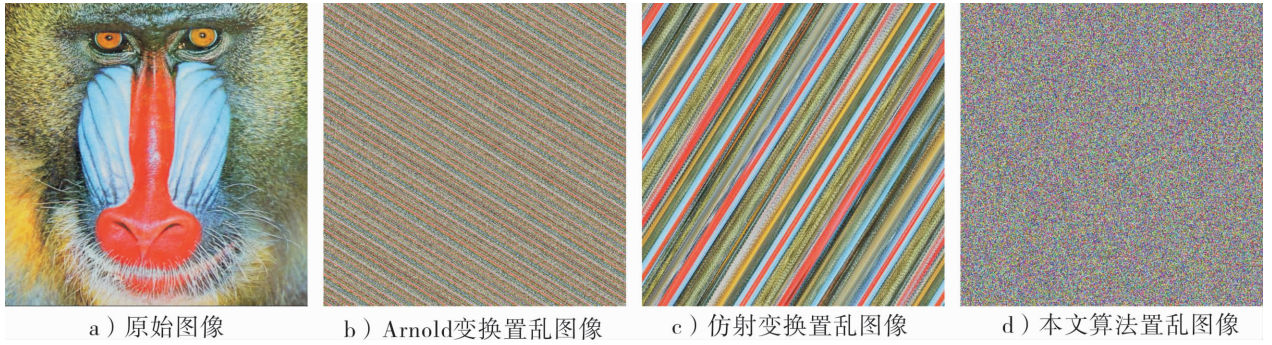


图6 Baboon 彩色图像位置空间迭代5次、RGB 亮度空间迭代5次置乱后的结果

但置乱后的图像像素颗粒比较粗糙(像素之间相关性很大);而本文算法经过3~5次变换置乱后已达到较优置乱效果,图像像素颗粒均匀、细腻.

### 2.2 灰度差异度分析

一幅图像相邻两个像素的灰度差异为

$$D(x,y) = ([G(x,y) - G(x-1,y)]^2 + [G(x,y) - G(x+1,y)]^2 + [G(x,y) - G(x,y-1)]^2 + [G(x,y) - G(x,y+1)]^2)/4$$

其中, $G(x,y)$  表示坐标 $(x,y)$  位置的灰度值. 整幅图像的平均相邻像素差异为

$$W_{aver} = \frac{\sum_{x=2}^{M-1} \sum_{y=2}^{N-1} D(x,y)}{(M-2)(N-2)}$$

原始图像与置乱图像的平均相邻灰度绝对差异为

$$S_{gap} = \left| \frac{W'_{aver} - W_{aver}}{W'_{aver} + W_{aver}} \right|$$

其中, $W_{aver}$  和  $W'_{aver}$  分别表示原始图像和置乱图像的平均相邻像素差异.

像为测试图像). 由图7可见,与 Arnold 变换、仿射变换置乱算法相比,本文算法只需少量迭代就能达到较优的置乱效果,而且在不同迭代次数下图像灰度差异度变化不大,更接近于1,加密后的效果更好.

### 2.3 直方图分析

一幅图像的概貌可以通过其灰度直方图来描述,图8为原始图像及3种置乱图像灰度直方图. 由图8可见,Arnold 变换和仿射变换之后置乱图像的直方图和原始图像的直方图保持一致,而本文算法得到的灰度直方图其分布更接近白噪声(分布比较均匀),具备这一特点则很难使用统计分析和差分分解破解加密图像,也就增强了图像在传输过程中的安全性.

### 2.4 相关性分析

检测原始图像和加密后图像的相邻像素的相关性,相关计算公式为

$$E(x) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i$$

图7为3种置乱算法的灰度差异度(以Lena图

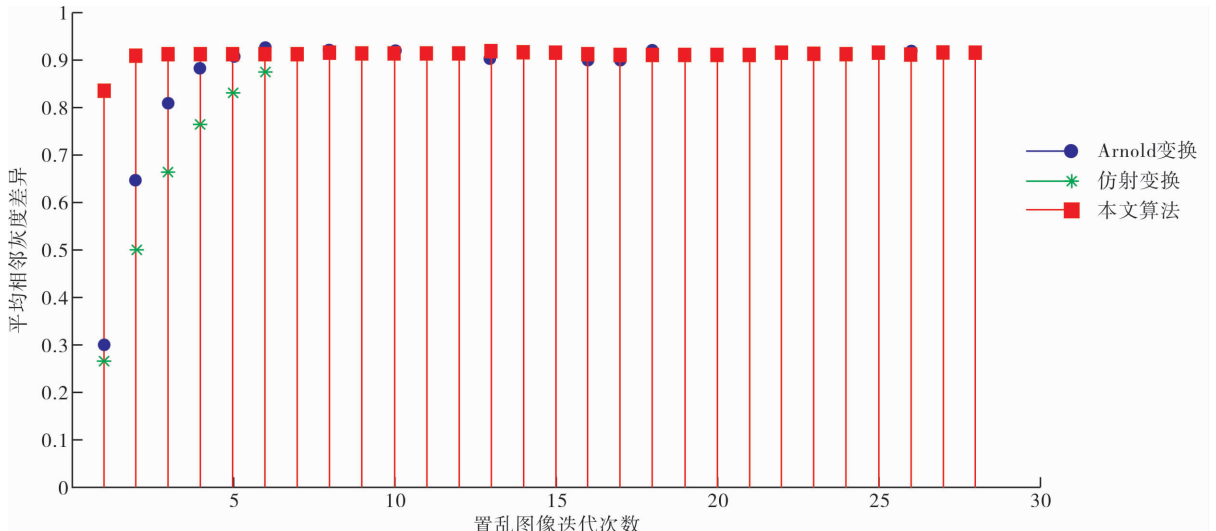


图7 3种置乱算法的灰度差异度

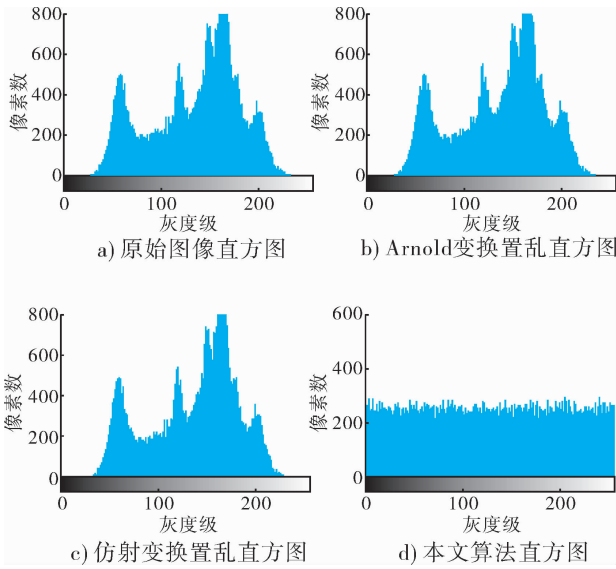


图8 原始图像及3种置乱图像灰度直方图

$$D(x) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - E(x))^2$$

$$\text{cov}(x, y) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - E(x))(y_i - E(y))$$

$$R_{xy} = \frac{\text{cov}(x, y)}{\sqrt{D(x)D(y)}}$$

分别选取 Lena 图像中垂直、水平、对角线方向的 500 对相邻像素进行分析. 表 2 的实验结果显示, 本文改进算法的置乱图像, 相邻像素的相关性分析的数值接近于 0.

### 3 结论

本文提出了一种基于像素位置和 RGB 亮度值双重置乱的彩色图像加密算法: 将像素位置置乱改进算法扩展到彩色图像的亮度空间上, 根据密级级

表 2 不同置乱算法相关性的比较结果

算法	水平方向	垂直方向	对角线方向
原始图像	0.953 2	0.968 4	0.935 6
Arnold 变换	0.053 6	0.085 6	0.071 2
仿射变换	0.043 8	0.059 6	0.063 6
本文算法	0.000 6	0.004 5	0.001 5

别要求较高行业的需要对所提出的算法使用 Logistic 映射进行了改进设计. 实验结果表明, 所提出的算法具有很大的密钥空间、良好的直方图分布特性, 具有较高的安全性和保密性. 如何解决基于位置置乱和亮度值双重置乱的时效问题, 将是下一步研究的重点.

### 参考文献:

- [1] 孙晓龙, 王正勇, 何小海. Arnold 变换在非方阵图像置乱中的应用[J]. 太赫兹科学与电子信息学报, 2014, 12(2): 249.
- [2] 黄慧青. 基于混沌系统的图像隐藏技术[J]. 计算机系统应用, 2013, 22(11): 183.
- [3] 邢益良, 马良, 韩宝如, 等. 基于骑士巡游的匀速移动图像置乱算法[J]. 计算机与现代化, 2014, 224(4): 256.
- [4] 李银华, 叶瑞松. 一种基于仿射变换的图像置乱处理的水印算法[J]. 汕头大学学报: 自然科学版, 2014, 12(1): 9.
- [5] 戴琳琳. 基于矩阵变换的图像加密算法研究[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2013.
- [6] 黄雨青, 王友仁. 基于分数阶小波变换的图像加密方法[J]. 科学技术与工程, 2013, 36(8): 18.
- [7] 赵刚, 李建平, 唐真, 等. 基于小波变换和 Feistel 密码结构的图像置乱技术[J]. 后勤工程学院学报, 2008, 6(3): 75.

# 基于超混沌理论的小波域分块图像加密算法

李红凯, 裘国永

(陕西师范大学 计算机科学学院, 陕西 西安 710100)

**摘要:**针对目前图像加密算法复杂性较高的问题,提出了一种新的小波域分块加密算法.该算法先将原始图像用小波函数进行多分辨率分解,并将分解后的低频系数进行分组,应用超混沌系统产生的加密模板,对分组的低频小波系数进行分块置乱;小波逆变换后,应用超混沌系统产生的伪随机系列与图像异或运算,实现了图像的加密变换.实验结果证明,加密后的图像已隐藏原始图像的灰度信息,且密钥空间大,安全性能高;此算法加密置乱后的图像具有良好抵抗统计攻击及差分攻击能力.

**关键词:**图像加密;离散小波变换;超混沌系统;分块加密

**中图分类号:**TP309 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2014.06.015

## An image block encryption algorithm of wavelet domain based on hyperchaotic theory

LI Hong-kai, QIU Guo-yong

(College of Computer Science, Shaanxi Normal University, Xi'an 710100, China)

**Abstract:** Aiming at the problem of high complexity of image encryption algorithm at present, a new wavelet domain block encryption method was proposed. First, the algorithm decomposed the original image into multiple different resolution images using DWT (discrete wavelet transform), and the low-frequency coefficients of the image were scrambled by the hyperchaotic system. After IDWT (inverse discrete wavelet transform), bitwise XOR was performed on the reconstructed image with a sequence generated using hyperchaotic system. The experimental results verified that the grey information of the original image was hidden, this encrypting method had a large space of keys and high safety performance; and the scrambled image had good performance of the resisting statistic attack and differential cryptanalysis.

**Key words:** image encryption; DWT (discrete wavelet transform); hyperchaotic system; block encryption

## 0 引言

随着网络技术的不断进步,网络安全越来越受到人们的重视,而多媒体作为人们获取信息的主要途径,传输的安全性尤为重要.图像作为多媒体信

息传输的主要方法,其安全保密性就有了更高的要求.图像加密技术是信息加密的主要手段,也可用于数字水印的前期或后期处理.加密方法主要分为时域变换和频域变换2类.时域变换直接对人眼可视的图像做置乱算法变换,变换后的图像鲁棒性较

收稿日期:2014-04-21

基金项目:陕西省自然科学基金资助项目(2010JM8039)

作者简介:李红凯(1989—),男,河南省新乡市人,陕西师范大学硕士研究生,主要研究方向为网络信息安全.

通信作者:裘国永(1964—),男,浙江省嵊州市人,陕西师范大学副教授,博士,主要研究方向为智能信息处理、信息技术.

差,对图像的扰动较小;频域变换<sup>[1]</sup>是先将预处理图像用离散余弦变换(DCT)、离散傅里叶变换(DFT)或小波变换(DWT)等变换到频域,再进行置乱处理的方法.由于图像信息量大且冗余度高,传统的针对一维数据的加密技术如DES受到很大限制,而早期对图像的加密主要是在时域对图像像素的置乱,相应的方法有Arnold变换<sup>[2]</sup>、Hilbert曲线变换<sup>[3]</sup>、幻方变换等.但上述这些对像素的置乱加密的方法密钥空间小、具有一定的周期性且无法隐藏图像灰度信息.

混沌系统产生的伪随机序列具有密钥空间大、初值敏感性、遍历性等特点,因此基于混沌理论的加密技术日益受到关注<sup>[4]</sup>,但低维混沌加密方案已有很多攻击方法可以将其破解<sup>[5]</sup>,因此如文献[6-7]所示,混沌系统也在不断地改进,文献[8-10]中应用超混沌系统加密图像的方法已成为主流加密方案.由于图像的大部分信息都集中在低频部分<sup>[11]</sup>,而离散小波分解具有多分辨率的特性,对分解后的低频系数作处理就可以达到加密的目的,提高图像加密的效率,增强图像中低频部分重要信息的安全性能.文献[12]中应用小波域加密凸显出了小波域下加密方法的优越性.文献[9]的算法多次采用逐行加密,将加密后信息反馈修正密钥的方法,影响了算法的高效执行;文献[10,13]都用混沌系统生成伪随机序列,将所有随机数一起排序获取索引作为加密模板的方法,增加了算法的时间消耗.鉴于此,本文拟提出一种基于超混沌理论的小波域分块图像加密算法,以增加图像加密的安全性并提高加密效率.

## 1 小波变换与混沌理论

### 1.1 小波变换

小波变换是一种信号的时频分析方法,它具有多分辨率分析的特点,而且在时频两域都具有表征信号局部特性的能力,是一种时间窗和频率窗都可以改变的时频局部化分析方法.离散小波对图像的两层分解过程如图1所示,其中, $L_i, H_i, V_i, D_i$ 分别表示分解第 $i(i=1,2)$ 层的低频分量、水平高频分量、垂直高频分量和对角方向高频分量.

在对图像进行小波变换过程中,不同小波基函数的选取会对整个加密算法的性能有一定的影响. Haar小波是最简单的小波基函数,其定义为

$$\Psi_H = \begin{cases} 1 & 0 \leq x \leq 1/2 \\ -1 & 1/2 \leq x \leq 1 \\ 0 & \text{其他} \end{cases}$$

Haar小波是具有紧支撑的正交小波函数,它对原始图像进行小波包分解后具有良好的重构性能<sup>[14]</sup>.本文算法中选取的小波基函数 $W$ 为Haar小波,运用Haar小波对图像进行分解与重构.

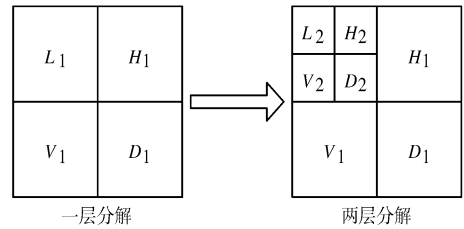


图1 离散小波对图像的两层分解图

### 1.2 超混沌动力模型与分析

在三维Lorenz自治系统的基础上引入新变量,可扩展为四维的超混沌系统模型<sup>[15]</sup>.文中使用的四维Lorenz超混沌系统模型的动力学方程为

$$\begin{cases} \dot{x} = a(y-x) + w \\ \dot{y} = cx - xz \\ \dot{z} = xy - bz \\ \dot{w} = dw - yz \end{cases} \quad (1)$$

其中, $x, y, z, w$ 为系统的状态变量; $\dot{x}, \dot{y}, \dot{z}, \dot{w}$ 分别为 $x, y, z, w$ 对时间 $t$ 的导数; $a, b, c, d$ 为系统参数.当 $a=10, b=8/3, c=16, d \in [-0.1, -0.8]$ 时,系统有2个正的李雅普诺夫指数,系统是超混沌的<sup>[16]</sup>.此时超混沌系统 $y(t), z(t), w(t)$ 3个方向构成的超混沌吸引子如图2所示.由图2可知,此时四维的超混沌系统表现出比一般混沌系统更加复杂的动力学特征.系统输入初始密钥 $x_0, y_0, z_0, w_0$ 后,根据四阶龙格-库塔算法对式(1)迭代可产生4个混沌序列 $\{x^*\}, \{y^*\}, \{z^*\}, \{w^*\}$ .超混沌系统的系统初值选取和迭代后产生的序列均可作为加密算法的密钥,由超混沌系统产生的密钥空间远远大于低维混沌系统,具有更高的安全性能.

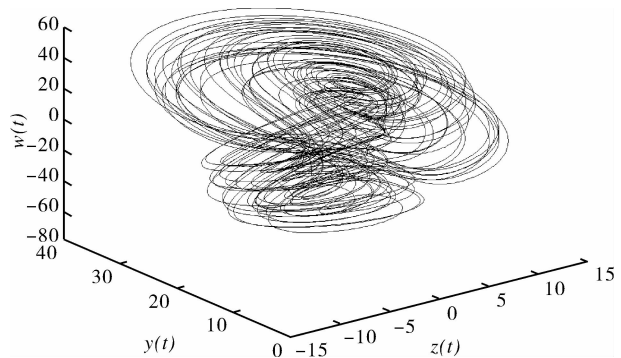
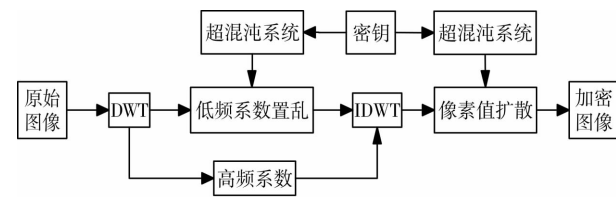


图2 Lorenz超混沌系统吸引子

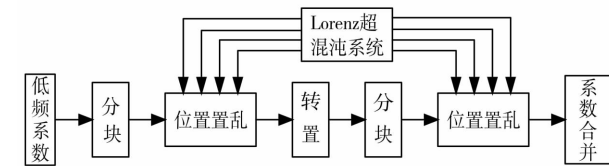
## 2 算法设计与实现

本文选取小波域下以超混沌系统产生的伪随机序列为模板对低频系数加密,加密过程中应用对低频系数应用分块加密的思想,通过2次分块加密,间接将低频系数扩散至整个图像小波分解后的低频区间,以增强加密的安全性;通过对分块的加密模板信息单独排序来获取索引的方法,以提高算法的执行效率.分块方法简单易操作,能有效提升算法的密钥空间.

本文提出的加密算法的整体框架如图3a)所示,小波分解后低频系数分块加密过程如图3b)所示.图像的加密过程分为低频子带系数置乱和图像扩散2个过程,可对大小为 $M \times N$ 的图像进行加密.首先,原始图像经DWT变换后的低频系数分为4块,分别以超混沌系统产生的4个混沌序列的奇数位为模板,置乱低频系数,4块低频系数顺序合并并转置后,再分的4块低频率序列以超混沌序列的偶数位为模板置乱加密,低频系数合并后替换原系数并进行小波重构,完成低频系数置乱的过程;最后,用另一混沌系统生成的序列值经处理后与重构后的图像异或运算,以实现图像的扩散加密过程.整个解密过程是加密过程的逆过程.



a)加密算法的整体框架图



b)低频系数分块加密结构图

图3 加密算法框架图与低频系数置乱图

### 2.1 低频子带系数置乱过程

步骤1 对原始图像 $I_{M \times N}$ 用Haar小波函数 $L_0 = 2$ 层分解,得到低频子带系数 $L_{m \times n}$ 和其他高频系数.

步骤2 设定超混沌系统的初值 $x_0, y_0, z_0, w_0$ ,并从原始图像信息中获取 $\mu$ 作为辅助加密参数,对超混沌系统的初始值修正为 $x_0 + \mu, y_0 + \mu, z_0 + \mu, w_0 + \mu$ ,其中辅助加密参数

$$\mu = \text{mod} \left( \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^N I_{M \times N}, 256 \right) / 256$$

步骤3 将初始参数代入超混沌系统,迭代产生4个混沌序列,使得每个序列包含 $L_{m \times n} / 2 + 100$ 个数值,舍去前100个值后的序列记为 $\{x^*\}, \{y^*\}, \{z^*\}, \{w^*\}$ ;间隔取每个序列中奇数位和偶数位的值,使分成 $\{x_1\}, \{y_1\}, \{z_1\}, \{w_1\}$ 和 $\{x_2\}, \{y_2\}, \{z_2\}, \{w_2\}$ ,并对2组混沌序列按照排序的索引函数进行排序操作:

$$\begin{cases} [l_x, f_x] = \text{sort}(x) \\ [l_y, f_y] = \text{sort}(y) \\ [l_z, f_z] = \text{sort}(z) \\ [l_w, f_w] = \text{sort}(w) \end{cases} \quad (2)$$

其中 $f_x, f_y, f_z, f_w$ 分别是对 $x, y, z, w$ 升序排列后得到的新序列; $l_x, l_y, l_z, l_w$ 分别是 $f_x, f_y, f_z, f_w$ 的索引值.排序后的2组索引序列为 $\{f_{x1}\}, \{f_{y1}\}, \{f_{z1}\}, \{f_{w1}\}$ 和 $\{f_{x2}\}, \{f_{y2}\}, \{f_{z2}\}, \{f_{w2}\}$ .

步骤4 按列分割低频子带系数矩阵为 $H_0 = M/4 \times N$ 的4块,并分别以索引序列 $\{f_{x1}\}, \{f_{y1}\}, \{f_{z1}\}, \{f_{w1}\}$ 为模板置乱低频系数.

步骤5 顺序合并置乱后的系数矩阵得到系数矩阵为 $M$ ,转置后得到 $M^*$ .

步骤6 以 $\{f_{x2}\}, \{f_{y2}\}, \{f_{z2}\}, \{f_{w2}\}$ 为模板对按列再分割后的低频系数置乱,合并得到低频系数得到 $N$ .

步骤7 用 $N$ 替代 $L_{m \times n}$ ,对小波系数进行重构得到低频置乱图像 $I'_{M \times N}$ .

### 2.2 图像扩散过程

将重构后图像像素灰度大于255和小于0的值分别映射到255和0,以步骤2中修正后的值作为超混沌映射的初始密钥,生成混沌序列并按照公式(2)改变混沌序列的值,记为 $\{K_{M \times N}\}, I'_{M \times N}$ 与 $K_{M \times N}$ 对应元素异或运算得到最终加密图像 $I''_{M \times N}$ .

$$K(i) = \text{mod}(f_{ix}(k(i) \times 10^{12}), 256)$$

### 2.3 解密过程

整个解密过程为加密过程的逆过程:首先加密图像与序列 $K_{M \times N}$ 异或运算;小波分解后,用相应的解密密钥作为超混沌系统的初始值,可产生与加密模板相同的混沌序列,对分块后的低频系数重新排序,将矩阵合并、转置、分块后重新排序再合并,并替换低频系数,经小波逆变换即可恢复出明文图像.

### 3 算法仿真结果与分析

#### 3.1 视觉分析

实验在 Matlab 7.7.0 (R2008b) 仿真环境下,对 256 像素 × 256 像素的 Lena 灰度图像进行加密与解密仿真测试. 超混沌系统公式 ① 的系统参数取  $a = 10, b = 8/3, c = 16, d = -0.3$ ; 系统状态初始值为  $x_0 = 4, y_0 = -8, z_0 = 15, w_0 = -12$ ; 微分方程组的时间步长  $t = 0.01$ ; 辅助密钥  $\mu$  由原始图像生成. 由上述密钥对图像加密的效果如图 4 所示.

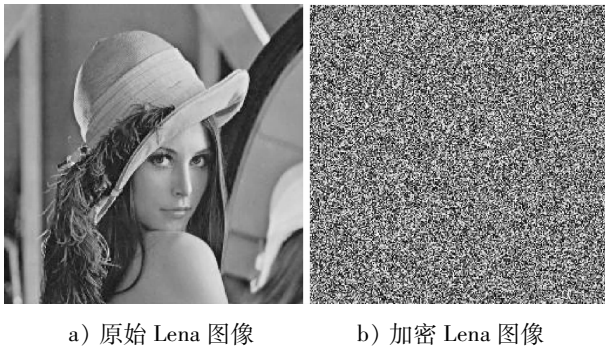


图 4 图像加密效果

#### 3.2 直方图分析

直方图可表征图像像素灰度的分布频率,描述 2 幅图像的统计相关性. 图像加密前后灰度直方图见图 5. 由图 5 可知,加密后的图像灰度直方图具有均匀分布的类噪声特性,可有效地掩盖原始图像的灰度信息,解密后可恢复原始图像的直方图信息,表明该算法能够有效地抵御统计分析攻击.

#### 3.3 信源熵

信源熵  $H(m)$  可反应信源的平均信息量,其计算公式为

$$H(m) = \sum_{i=1}^{2^N-1} P(m_i) \log_2 \frac{1}{P(m_i)}$$

其中,  $P(m_i)$  表示  $m_i$  符号的概率. 由文献[9,17]可知,含有 28 个符号等概率出现的信源,理论上随机信源的熵  $H(m) = 8$ . 仿真实验表明,3 种算法分别加密后图像的信源熵依次为 7.996 7<sup>[9]</sup>, 7.997 0<sup>[17]</sup>, 7.997 4 (本文算法),可见本文算法的信源熵更接近理论值 8,说明本文算法加密效果能更有效地抵御外来的熵攻击.

#### 3.4 密钥空间分析

优良的加密算法应具有足够大的密钥空间,可抵御敌手的暴力破解. 本算法的密钥主要由超混沌

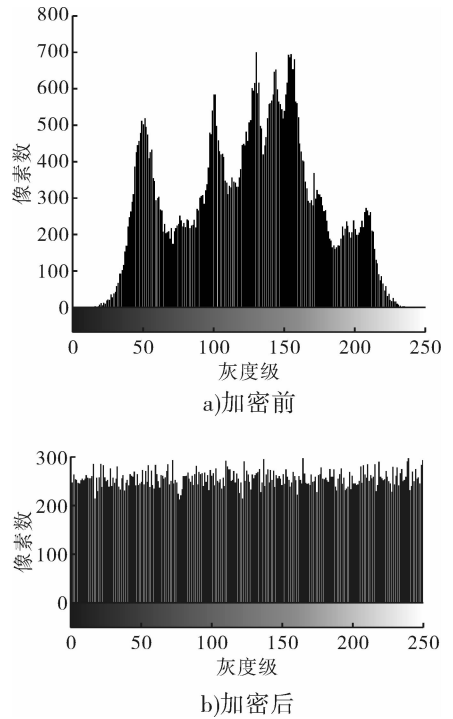


图 5 图像加密前后灰度直方图

系统的初值  $\{x_0, y_0, z_0, w_0\}$  组成,混沌系统的 4 个初始值均可精确到小数点后 14 位,总的密钥空间  $K > 10^{14} \times 10^{14} \times 10^{14} \times 10^{14} \times 10^{14} \approx 2^{223}$ ,具有较高的保密性能,足以抵御敌手对密钥的穷举攻击.

#### 3.5 相关性分析

原始图像相邻像素间存在一定的相关性,降低图像的相关性是提高置乱效果的有效途径. 因此,图像相邻像素的相关性是评价图像置乱效果的一项重要指标,可以用相关系数来评价图像相邻像素的相关性,相关系数的计算公式为

$$E(x) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i$$

$$D(x) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [x_i - E(x)]^2$$

$$\text{cov}(x, y) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [x_i - E(x)][y_i - E(y)]$$

$$r_{x,y} = \text{cov}(x, y) / [\sqrt{D(x)} \sqrt{D(y)}]$$

其中,  $x$  和  $y$  为相邻像素的灰度值,  $D(x)$  为  $x$  的方差,  $D(y)$  为  $y$  的方差,  $\text{cov}(x, y)$  为  $x$  与  $y$  的协方差,  $r_{x,y}$  为相邻像素的相关系数. 为测试图像相邻像素的相关性,分别从明文图像和密文图像的水平、垂直和对角方向随机选取 1 024 对相邻像素点,绘出对应的分布图. 测试明文图像和密文图像在水平、垂直和对角方向上相邻像素的分布情况如图 6

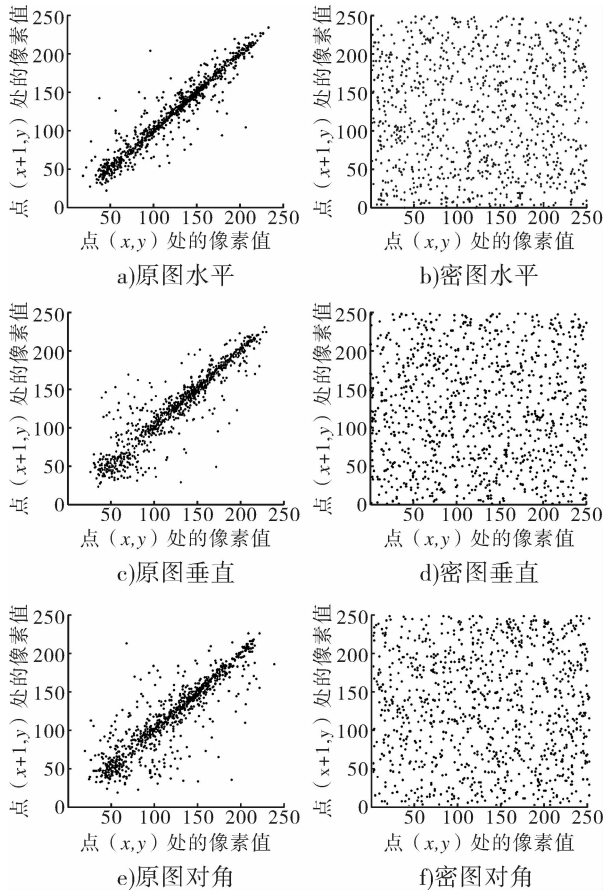


图6 图像相邻像素相关性

所示.表1为本文算法与文献[18]算法在水平、垂直和对角方向上相邻像素点的相关系数对比.

加密前后相邻像素相关系数对比见表1.由表1可知,原始图像相邻像素高度相关,加密图像相邻的2个像素的相关系数接近0,说明原始图像的统计特征已经很好地扩散到加密图像中;本文算法加密图像的相邻像素相关系数比文献[18]的算法更接近0,表明该算法具有更好的扩散性能.

表1 加密前后相邻像素相关系数对比

图像	水平方向	垂直方向	对角方向
原图	0.959 74	0.938 29	0.907 23
文献[18]算法加密图	-0.026 80	0.003 50	0.054 50
本文算法加密图	0.001 50	-0.003 50	-0.001 20

### 3.6 密钥敏感性分析

密钥敏感性分析是将已加密图像的密钥做微小改动,再作为解密密钥,用来测试解密图像密钥对密钥的敏感性和对明文图像的敏感性.图7a)为正确密钥解密图,b)为与正确密钥 $x_0$ 相差 $10^{-14}$ 的密钥对加密后的Lena图像进行解密后的结果,对 $y_0, z_0$



图7 正确密钥与错误密钥的解密结果

图7 正确密钥与错误密钥的解密结果

和 $w_0$ 误差 $10^{-14}$ 的密钥分别进行测试,均不能解密出原图,表明该算法对加密密钥高度敏感.

### 3.7 差分攻击分析

像素变化率(NPCR)和归一化平均变化强度(UACI)是衡量图像加密算法抵抗差分攻击性能的重要指标,用来检测1个随机像素的改变对密文的影响.若某一像素的改变很大程度地改变了加密图像,则说明该算法具有较强的抵抗差分攻击的能力.

记密文图像 $C_1$ 和 $C_2$ 是对应着仅有1个像素不同的2个明文图像,定义矩阵 $D$ 与 $C_1$ 和 $C_2$ 具有相同的大小,当 $C_1(i, j) = C_2(i, j)$ 时, $D(i, j) = 0$ ;反之, $D(i, j) = 1$ .则NPCR和UACI的计算公式如下:

$$NPCR = \frac{\sum_{i=0}^{M-1} \sum_{j=0}^{N-1} D(i, j)}{M \times N} \times 100\%$$

$$UACI = \frac{1}{M \times N} \times$$

$$\left[ \sum_{i=0}^{M-1} \sum_{j=0}^{N-1} \frac{|C_1(i, j) - C_2(i, j)|}{255} \right] \times 100\%$$

其中, $M$ 和 $N$ 分别表示矩阵 $D$ 的长和宽,以Lena图像的加密结果为 $C_1$ ,改变1个随机像素后的Lena图像加密结果为 $C_2$ .按照文献[13]中方法,先后改变(1,1)和(50,80)2点的最低有效位后,计算NPCR和UACI,并与文献[13,16]中的结果做对比,结果表明,本文中加密算法更接近NPCR和UACI的理想值0.996和0.334,对比结果见表2.实验结果表明,原始图像进行微小改动会导致加密图像很大的变化,故本文加密方案具有更强的抗差分攻击能力.

## 4 结论

本文提出小波域图像加密中新的分块加密方法,以小波系数的分块迁移和图像像素的扩散为基础来实现图像的加密.小波域下对图像低频系数的

表2 像素变化率和归一化平均变化强度

对比指标	对比算法	对比位置	
		(1,1)	(50,80)
NPCR	文献[13]	0.995 970	0.997 150
	文献[16]	0.995 617	0.996 030
	本文	0.995 990	0.996 020
UACI	文献[13]	0.335 430	0.337 350
	文献[16]	0.334 590	0.336 160
	本文	0.333 400	0.333 400

分块方法的灵活性和对加密模板划分方法的多样化增强了加密信息的安全性,结合超混沌理论的类随机特性与初值敏感性等特点,扩大了密钥空间.仿真结果与理论分析一致,充分验证了本文提出的小波域图像分块加密算法的有效性,通过多次分块间接扩大像素可置换空间的思想方法对图像处理及其他相关领域有一定的借鉴意义.

#### 参考文献:

- [1] 谭良,吴波,刘震.一种基于混沌和小波变换的大容量音频信息隐藏算法[J].电子学报,2010,38(8):1812.
- [2] 丁玮,闫伟齐,齐东旭.基于Arnold变换的数字图像置乱技术[J].计算机辅助设计与图形学学报,2001,13(4):338.
- [3] 王笋,徐小双.Hilbert曲线扫描矩阵的生成算法及其MATLAB程序代码[J].中国图象图形学学报,2006,11(1):119.
- [4] Fridrich J. Image encryption based on chaotic maps[J]. IEEE Transaction on Consumer Electronics,1997,40(1):1105.
- [5] Rhouma R, Belghith S. Cryptanalysis of a new image encryption algorithm based on hyperchaos [J]. Physics Letters(A),2008,372(38):5973.
- [6] Chen D Y, Shi L, Chen H T, et al. Analysis and control of a hyperchaotic system with only one nonlinear term[J]. Nonlinear Dynamics,2012,67(3):1745.
- [7] Mahmoud E E. Dynamics and synchronization of new

- hyperchaotic complex Lorenz system [J]. Mathematical and Computer Modelling,2012,55(7):1951.
- [8] Zhu C X. A novel image encryption scheme based on improved hyperchaotic sequence [J]. Optics Communications,2012,285(1):29.
- [9] 罗玉玲,杜明辉.基于量子Logistic映射的小波域图像加密算法[J].华南理工大学:自然科学版,2013,41(6):53.
- [10] 王静,蒋国平.一种超混沌图像加密算法的安全性分析及其改进[J].物理学报,2011,60(6):060503-1.
- [11] Datta K, Gupta I S. Partial encryption and watermarking scheme for audio files with controlled degradation of quality [J]. Multimedia Tools and Applications,2013,64(3):649.
- [12] Ye G D, Zhang J. A block image encryption algorithm based on wave transmission and chaotic systems [EB/OL]. (2013-5-21) [2013-9-9]. <http://link.springer.com/article/10.1007/s11071-013-1074-6/fulltext.html>.
- [13] 朱从旭,胡玉平.基于超混沌系统伪随机序列的图像加密算法[J].华中科技大学学报:自然科学版,2012,40(S1):337.
- [14] Ulo L, Hein H. Solving PDEs with the aid of two-dimensional Haar wavelets[J]. Computer and Mathematics with Applications,2011,61(7):1873.
- [15] Li D M, Lu J A, Wu X Q, et al. Estimating the ultimate bound and positively invariant set for the Lorenz system and a unified chaotic system[J]. Journal of Mathematical Analysis and Application,2006,323(2):844.
- [16] Ye G D, Wong Kwok-Wo. An efficient chaotic image encryption algorithm based on a generalized Arnold map [J]. Nonlinear Dynamics,2012,69(4):2079.
- [17] 钟厚桥,李建民,林振荣,等.基于混沌序列的图像加密方案[J].计算机应用研究,2013,30(10):3110.
- [18] Bhatnagar G, Wu Q W J, Raman B. Image and video encryption based on dual space-filling curves [J]. Computer Journal,2012,55(6):667.



# 一种混沌块加密算法

危锋

(河南经贸职业学院 信息管理系, 河南 郑州 450046)

**摘要:**针对混沌理论在密码学应用中的安全问题,基于离散耦合映像格子和渐进确定性随机理论,设计了一种混沌块加密算法.该算法使用渐进确定性随机产生的密钥对明文进行扩散,并通过对离散耦合映像格子的迭代而进行加密.对其进行有效性测试及敏感度分析和抵抗统计分析,结果表明,该混沌加密算法具有较高的安全性.

**关键词:**混沌块加密算法;混沌分组密码;离散耦合映像格子;渐进确定性随机

**中图分类号:**TP301.6 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2014.06.016

## A chaotic block encryption algorithm

WEI Feng

(Department of Information Management, He'nan Economy and Trade Vocational College, Zhengzhou 450046, China)

**Abstract:** Aiming at the security problem of chaos theory in cryptography application, a chaotic block encryption algorithm was designed based on the theory of discrete coupled map lattice and asymptotic deterministic randomness. The algorithm used asymptotic deterministic randomness key to diffuse the plaintext, and through the iteration of the discrete coupled map lattice the plaintext was encrypted. Then the validity, sensitivity and resistance of algorithm were tested and analyzed. The results showed that the security of chaotic encryption algorithm was higher.

**Key words:** chaotic block encryption algorithm; discrete coupled map lattice; asymptotic deterministic randomness

## 0 引言

混沌理论的一些特性与密码学中扩散和混乱的行为极具相似性,这些特性包括遍历性、初值敏感性和近似随机性.文献[1-3]论证了混沌理论和密码学之间的相似关系,并对混沌理论用于密码学的可行性进行了论证.文献[4-5]分别从不同角度进行了混沌理论与密码学结合的算法设计,具有很强的实用性和参考价值.近年来应用混沌构建加密系统的研究已取得了可喜的进展<sup>[6-7]</sup>.但是,混沌理论在密码学应用中的安全问题一直是研究热点,且久攻不下,亟待解决.鉴于此,本文拟提出一种基于

离散耦合映像格子和渐进确定性随机的安全混沌块加密算法,以期对混沌理论在密码学应用中安全问题的研究提供参考和借鉴.

## 1 离散耦合映像格子和渐进确定性随机

### 1.1 离散耦合映像格子

耦合映像格子 CML (coupled map lattice) 是一种动力学系统,能够描述非线性系统的行为. CML 在时域和空域离散,在状态域连续,通常包含一组方程(耦合的或非耦合的)、有限数量的变量、一种全局或者局部耦合的方法以及相关的耦合项. K.

Kaneko<sup>[8]</sup>于1984年提出了一个典型的  $N$  点耦合映像格子模型:

$$x_{n+1}^i = (1 - e)f_i(x_n^i) + e/2[f_{i-1}(x_n^{i-1}) + f_{i+1}(x_n^{i+1})]$$

其中,  $x_n^i$  为每个格点对应状态,  $f_i : I \rightarrow I$  是区间  $I = [a, b]$  上的单峰映射函数(如 Logistic, Skewed Tent 映射等),  $e$  表示耦合系数, 时间步数  $n = 1, 2, \dots, i = 1, 2, \dots, N$  表示格子的位置. 定义  $F$  为每个格点的生成函数  $f_i$ , 同时定义  $A$  为耦合矩阵, 则 CML 可以改写为

$$x_{n+1} = H(x_n)$$

其中,  $H = A \circ F, H : I^N \rightarrow I^N$ .

对于 CML, 可以使用耦合矩阵  $A$  与单峰映射  $f_i(x)$  进行映射. 将使用高维的 Cat 映射对离散 Skewed Tent 映射进行耦合, 并以此来构造离散耦合映像格子与其逆函数. 一个典型的二维 Cat 映射矩阵可表示为

$$A = \begin{bmatrix} 1 & a \\ b & 1 + ab \end{bmatrix}$$

其中, 控制参数  $a$  和  $b$  都是负整数. 可以根据方程  $AA = A_{12}A_{13}A_{14}A_{23}A_{24}A_{34}$  生成 1 个四维的 Cat 映射矩阵.

考虑任意四维向量  $X = [X_1, X_2, X_3, X_4]^T$ , 其中  $X_i \in \{1, 2, \dots, M-1\}, i = 1, 2, 3, 4$ , 则  $X$  的离散耦合映像格子  $G(X)$  可以表示为

$$G(X) = AA = \begin{bmatrix} F_A(X_1) \\ F_A(X_2) \\ F_A(X_3) \\ F_A(X_4) \end{bmatrix} \text{mod } M \quad \textcircled{1}$$

其中, 函数  $F_A$  为离散 Skewed Tent 映射, 可以推导得该离散耦合映像格子的逆函数为  $G^{-1}(X) =$

$$\begin{bmatrix} F_A^{-1}(\tilde{X}_1) \\ F_A^{-1}(\tilde{X}_2) \\ F_A^{-1}(\tilde{X}_3) \\ F_A^{-1}(\tilde{X}_4) \end{bmatrix}, \text{其中} \begin{bmatrix} \tilde{X}_1 \\ \tilde{X}_2 \\ \tilde{X}_3 \\ \tilde{X}_4 \end{bmatrix} = AA^{-1} \begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \\ X_4 \end{bmatrix} \text{mod } M, AA^{-1} \text{ 是}$$

四维 Cat 映射矩阵  $AA$  的逆矩阵.

### 1.2 渐进确定性随机

考虑表达式  $x_n = p(\theta Tz^n)$ , 其中,  $p(t)$  是周期函数,  $z$  是整数,  $\theta$  定义了初始状态,  $T$  是函数  $p(t)$  的周期. 当  $p(t) = \sin^2(t)$  并且  $z = 2$  时, 则该表达式即为一维 Logistic 映射的显式解. 接下来以  $x_n = \sin^2(\theta Tz^n)$  为例进行分析, 令  $\theta = \theta_0 + q^m k$ , 且  $z$  是有理数,  $z = p/q$ , 其中,  $p$  和  $q$  都是质数,  $m$  和  $k$  都是整数. 给定序列  $x_0, x_1, x_2, \dots, x_m$ , 该序列由式  $x_n =$

$\sin^2(\theta Tz^n)$  产生, 序列中下个元素  $x_{n+1}$  的取值有  $q$  种可能(这种情形被称为多值对应), 导致序列在短时间内不可预测. 为了与确定性混沌有所区别, 这种现象被称为确定性随机<sup>[9-10]</sup>.

文献[9-11]利用分段线性或非线性映射和不可逆非线性变换来构造确定性随机系统, 并对其进行了研究. 本文主要针对文献[9]中的如下系统进行分析和研究:

$$x_{n+1} = h(a, x_n) \quad y_n = h(b, x_n) \quad \textcircled{2}$$

其中,  $h(a, t) = \text{mod}(a \times t, 1)$ . 当  $a = p/q > 2$  为互质假分数, 并且  $b = q^N$  时,  $y_n$  和  $y_{n+m} (m = 1, 2, \dots, N)$  可以与  $p^m : q^m$  形成完整的多值对应关系, 这类映射系统被称为李沙育映射 II. 产生确定性随机的内在因素是初始值不同, 产生的序列也不同, 但是这些序列具有相同的前一项和不同的后一项. 比如方程  $x_n = \sin^2(\theta Tz^n)$ , 当初始值  $\theta = \theta_0 + q^m k$  可以等概率地选取时, 下一项的值也等概率地具有不同的选择. 假设  $y_n = Y$  由李沙育映射 II 产生, 由于序列  $\{x_n\}$  在区间  $[0, 1]$  上等概率分布, 则初始值  $x_n = \frac{Y+i}{b}, i = 0, 1, \dots, b-1$  可以由相同的概率产生.

## 2 混沌块加密算法

针对上述分析和讨论, 笔者提出了一种基于离散耦合映像格子和渐进确定性随机的混沌块加密算法. 本加密算法利用渐进确定性随机产生密钥序列, 并通过离散耦合映像格子对明文进行迭代得到密文.

现代计算机数据储存和传输一般用字节为基本单位, 为便于加密计算机数据, 本算法仍以字节为基本单位, 每个字节单位使用其相应的十进制数值表示. 这样明文可以表示为  $P = p_1, p_2, \dots$ , 密文可以表示为  $C = c_1, c_2, \dots$ . 为了利用式①所示的四维离散耦合映像格子, 将每 4 个字节作为一个分组, 则第  $i$  个分组的消息可以表示为  $\{p_{1+i \times 4}, p_{2+i \times 4}, p_{3+i \times 4}, p_{4+i \times 4}\}, i = 0, 1, \dots$ . 对于每一个 4 字节分组, 该块加密方案主要步骤如下:

步骤 1  $B_j = p_{j+i \times 4} \oplus c_{j+(i-1) \times 4}, j = 1, 2, 3, 4;$

步骤 2  $B_j = B_j \oplus k_{j+i \times 4}, j = 1, 2, 3, 4$ , 然后  $[B_1, B_2, B_3, B_4]^T = G(B_1, B_2, B_3, B_4)$ , 通过上述运算得到的  $B_j$  用于下一轮运算;

步骤 3  $B_j = B_j \oplus k_{j+1+i \times 4}, j = 1, 2, 3, 4$ , 然后  $[B_1, B_2, B_3, B_4]^T = G(B_1, B_2, B_3, B_4)$ , 通过上述运算得到的  $B_j$  用于下一轮运算;

步骤4  $B_j = B_j \oplus k_{j+2+i \times 4}, j = 1, 2, 3, 4$ , 然后  $[B_1, B_2, B_3, B_4]^T = G(B_1, B_2, B_3, B_4)$ , 通过上述运算得到的  $B_j$  用于下一轮运算;

步骤5  $B_j = B_j \oplus k_{j+i \times 4}, j = 1, 2, 3, 4$ , 然后  $[B_1, B_2, B_3, B_4]^T = G(B_1, B_2, B_3, B_4)$ , 通过上述运算得到的  $B_j$  用于下一轮运算;

步骤6  $B_j = B_j \oplus k_{j+1+i \times 4}, j = 1, 2, 3, 4$ , 然后  $[B_1, B_2, B_3, B_4]^T = G(B_1, B_2, B_3, B_4)$ , 通过上述运算得到的  $B_j$  用于下一轮运算;

步骤7 最后  $B_j = B_j \oplus k_{j+2+i \times 4}, j = 1, 2, 3, 4$ , 接着将  $G(B_1, B_2, B_3, B_4)$  的运算结果作为第  $i$  个分块的密文  $(c_{1+i \times 4}, c_{2+i \times 4}, c_{3+i \times 4}, c_{4+i \times 4})$ .

上述加密方案中, 非线性方程  $G$  是离散耦合映像格子. 加密用的密钥序列  $\{k_i\}$  由渐进确定性随机产生, 产生序列的方法是对式②进行反复迭代. 为了避免暂态的影响, 密钥序列的前 100 次迭代结果不被使用. 此时, 迭代得到的序列不能直接使用, 需要用式  $k_i = [256 \cdot y_{i+100}]$ ,  $i = 1, 2, \dots$  对其进行处理, 使其序列值位于区间  $[1, 255]$ , 且为整数. 易知, 解密算法是加密算法的逆过程.

在进行加密算法编写时, 有一点需要注意, 在通过离散耦合映像格子迭代进行加密时, 式①的离散 Skewed Tent 映射的定义域为  $[1, 256]$ , 而计算机中 8 位无符号整型值区间为  $[0, 255]$ , 且加密字节在通过异或操作后可能等于 0. 因此在通过离散 Skewed Tent 映射前需要先将加密字节进行类型转换后再加 1, 解密时, 在通过离散 Skewed Tent 逆映射后对计算值减 1.

在本加密方案中, 使用了 3 组参数: 第 1 组用于产生四维 Cat 映射矩阵  $\{a_{12}, b_{12}\}, \{a_{13}, b_{13}\}, \dots, \{a_{34}, b_{34}\}$ ; 第 2 组是离散 Skewed Tent 映射的控制参数  $A$ ; 第 3 组用于产生密钥序列的初始值  $x_0$ .

### 3 实验结果与分析

测试对象是一段 16 位 8 kHz 采样的语音, 加解密语音见图 1.

#### 3.1 有效性测试

测试中所使用的参数如下: 初始值  $x_0 = 0.125$ ; 离散 Skewed Tent 映射的控制参数  $A = 25$ ; 四维 Cat 映射

$$\{a_{i,j}\}_{i,j=1,2,3,4} \text{ 是 } \mathbf{AA} = \begin{bmatrix} 1 & 54 & 3\ 362 & 20\ 445 \\ 7 & 379 & 23\ 598 & 143\ 504 \\ 8 & 434 & 27\ 025 & 164\ 344 \\ 9 & 308 & 18\ 816 & 114\ 464 \end{bmatrix}, \text{ 其}$$

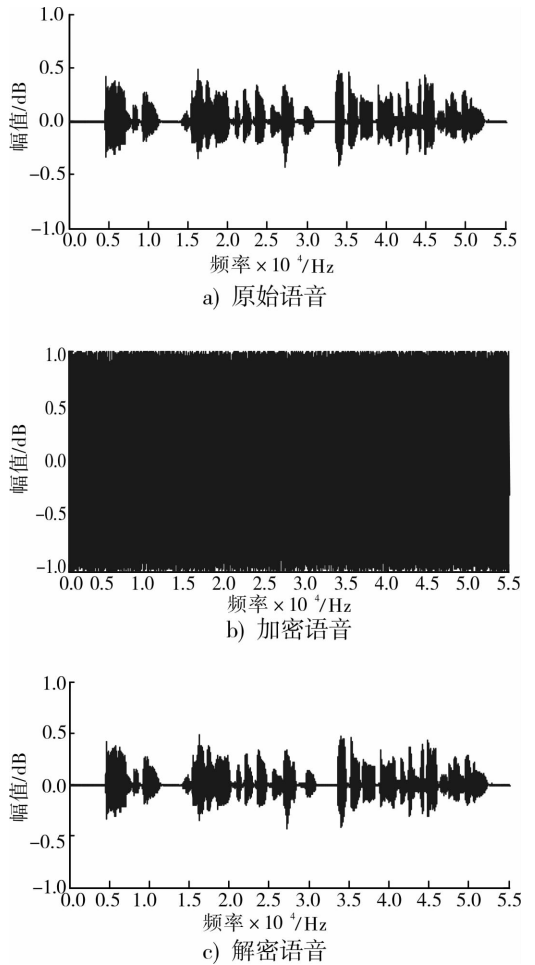


图 1 加解密语音

中产生矩阵四维 Cat 映射的参数是

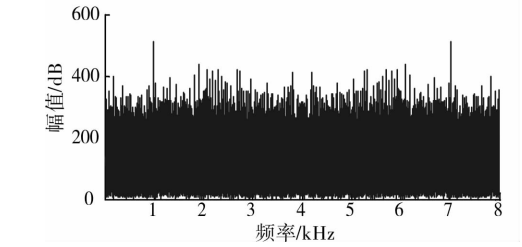
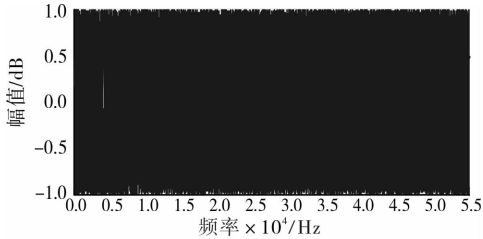
$$\begin{bmatrix} b_{34} & a_{12} & a_{13} & a_{14} \\ b_{24} & b_{23} & a_{23} & a_{24} \\ b_{14} & b_{13} & b_{12} & a_{34} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 12 & 1 & 2 & 3 \\ 11 & 10 & 4 & 5 \\ 9 & 8 & 7 & 6 \end{bmatrix}$$

由图 1 可见, 原始语音经本方案加密后, 从加密语音中无法获取有用信息, 解密后可获得原始语音. 由此可证明本方案有效可行.

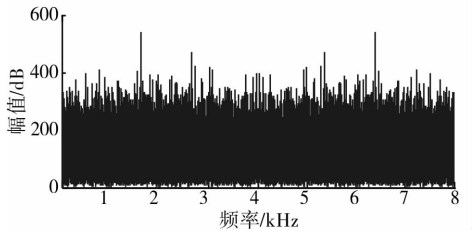
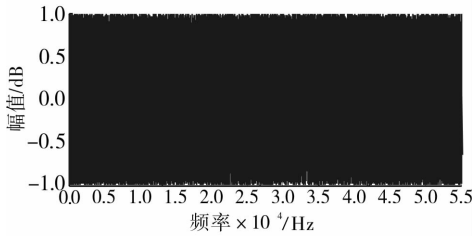
#### 3.2 密钥敏感度分析

在 Matlab 软件平台下, 利用函数 wavread() 对语音信号进行采样, 获取采样频率和采样位数,  $[z1, fs, bits] = \text{wavread}('D:\text{语音采样}\backslash\text{fan.wav}')$  运行结果:  $fs = 8\ 000$ ,  $bits = 16$ . 对采样的语音样本进行了密钥敏感度测试. 首先, 给定产生密钥的参数  $\{a_{i,j}\}_{i,j=1,2,3,4}$ ,  $A$  和  $x_0$ , 接着使用本文提出的块加密算法对语音进行加密, 然后改变其中某个参数, 保持另外两个参数不变, 利用改变参数的加密算法重新对语音进行加密. 改变参数后, 对使用不同参数

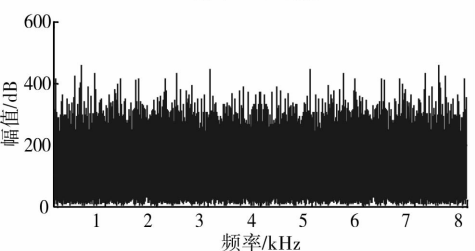
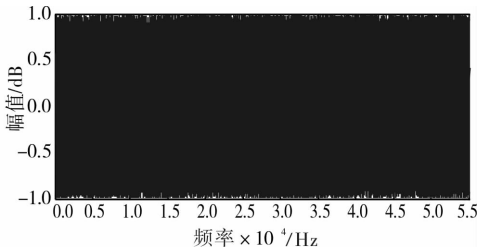
的加密语音的频谱进行比较,以测试密钥敏感度,结果见图 2.



a) 错误密钥  $x'_0 = 0.125 + 2^{-50}$  解密的语音及其频谱图



b) 错误密钥  $A' = 24$  解密的语音及其频谱图



c) 错误密钥  $AA' = 24$  解密的语音及其频谱图

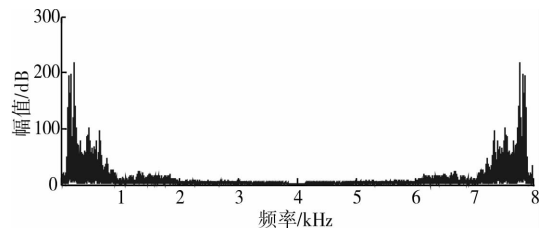
图 2 密钥敏感度测试

从图 2 可以看出,密钥只作很细微的改变,加密语音就无法被解密. 同样可以看到,使用错误密码对加密语音进行解密,错误解密后的语音频谱近似服从均匀分布. 因此,该加密算法具有很高的密钥敏感度.

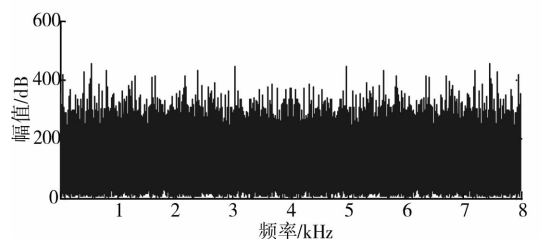
### 3.3 抵抗统计分析

为了抵抗统计分析,“信息论之父”香农建议任何加密系统都应该引入扩散和混乱. 本文提出的加密算法使用了渐进确定性随机产生的密钥对明文进行扩散,然后使用离散耦合映像格子进行迭代处理. 图 3 为原始语音与加密语音频谱分析. 由图 1b) 和图 3b) 可知,加密语音的波形及频谱近似于均匀分布,这就使得基于统计的攻击变得很困难.

除此之外,对原始语音和加密语音的相关性,以及使用不同密钥加密的加密语音之间的相关性进行测试. 原始语音和使用不同密钥  $x_0 \in [0.12, 0.13]$  加密的加密语音之间的相关性如图 4a) 所示,对  $x_0 = 0.125$  的加密语音和  $x_0 \in [0.12, 0.13]$  的加密语音进行相关性测试,测试结果如图 4b) 所示. 由图 4a) 可知,明文和密文的相关曲线近似于一条等于 0 的曲线,表明明文和密文几乎是不相关的;由图 4b) 可知,使用  $x_0 = 0.125$  的加密语音和使用  $x_0 \in [0.12, 0.13]$  的加密语音的相关曲线仅在  $x_0 = 0.125$  处表现为一个冲击,其他各点近似等于 0,原因是区间  $x_0 \in [0.12, 0.13]$  包含了  $x_0 = 0.125$ ,由此表明使用不同密钥加密的密文是互相独立的. 以上分析表明,原始语音与加密语音之间没有可探测的相关性,即明文与密文之间的相关性非常小. 因此,该加密方案能够很好地抵抗基于统计的攻击.

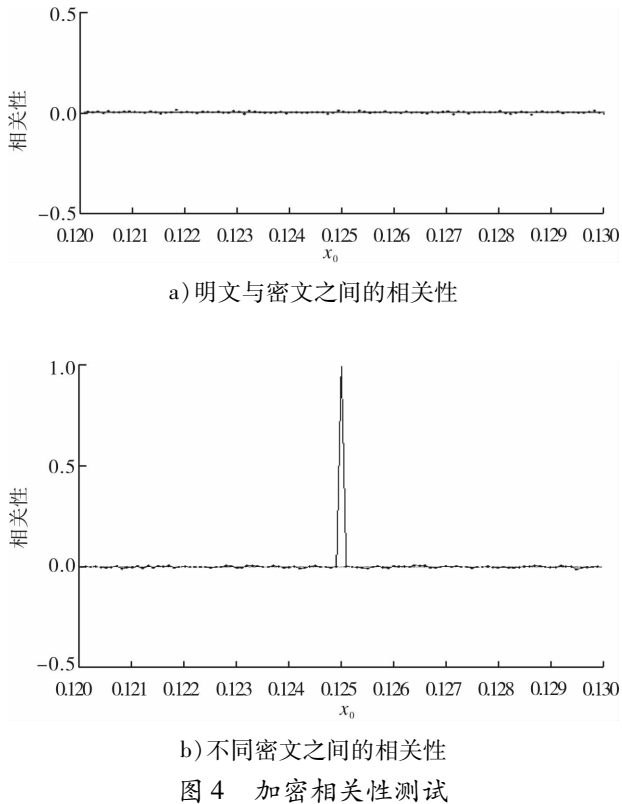


a) 原始语音频谱图



b) 加密语音频谱图

图 3 原始语音与加密语音频谱分析



## 4 结论

本文基于对混沌理论和密码学的研究和分析,提出一种基于离散耦合映像格子和渐进确定性随机的混沌块加密算法.该算法利用渐进确定性随机产生密钥序列,并通过离散耦合映像格子对明文进行迭代得到密文.仿真实验及安全性能分析表明,该算法在安全性上有突出的特点,能够为学界提供有益的参考和借鉴.

## 参考文献:

- [1] 盛苏英,吴新华.基于耦合映像格子的混沌图像加密算法研究[J].微电子学与计算机,2014(1):32.
- [2] Kinzel W,Englert A,Kanter I. On chaos synchronization and secure communication [J]. Phil Trans R Soc (A), 2010,368(1911):379.
- [3] Olivares F,Plastino A,Rosso O A,Contrasting chaos with noise via local versus global information quantiers [J]. Phys Lett(A),2012,376:1577.
- [4] Kocarev L,Lian S G. Chaos-based Cryptography: Theory, Algorithms and Applications[M]. Berlin:Springer,2011.
- [5] Lozi R. Emergence of randomness from chaos[J]. International Journal of Bifurcation and Chaos,2012,22(2):15.
- [6] Pareek N K,Patidar V,Sud K K. A random bit generator using chaotic maps [J]. International Journal of Network Security,2010,10(1):32.
- [7] Wang K,Pei W J,Zou L H, et al. The asymptotic deterministic randomness [J]. Phys Lett(A),2007,368:38.
- [8] Kaneko K. Period-doubling of kink-antikink patterns,quasi-periodicity in antiferro-like structures and spatial intermittency in coupled logistic lattice [J]. Progress of Theoretical Physics,1984,72(3):480.
- [9] Wang K,Pei W J,Xia H S, et al. Pseudo-random number generator based on asymptotic deterministic randomness [J]. Phys Lett(A),2008,372:4388.
- [10] Wang K,Pei W J,Gonzalez J A, et al. Statistical independence in nonlinear maps coupled to non-invertible transformations [J]. Phys Lett(A),2008,372:6593.
- [11] Wang K,Pei W J,Hou X B, et al. Discrete asymptotic deterministic randomness for the generation of pseudorandom bits [J]. Phys Lett(A),2009,373:653.

# 基于深度数据的三维人脸识别

黄敏, 宫秋萍, 曾莎

(郑州轻工业学院 计算机与通信工程学院, 河南 郑州 450001)

**摘要:**为了进一步提高三维人脸识别效率,在 Fisherface 和局部二值模式(LBP)的基础上,提出了基于深度数据的三维人脸识别方法:先提取人脸的深度数据,再将深度数据与 LBP 相结合提取人脸特征,然后采用 Fisherface 方法进行识别.实验结果表明,相对于单一的特征识别方法,基于 LBP\_深度数据和 Fisherface 特征融合的方法更能提高三维人脸识别效率.

**关键词:**三维人脸识别;局部二值模式;Fisherface 方法;深度数据

**中图分类号:**TP391.41 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2014.06.017

## 3D face recognition based on depth data

HUANG Min, GONG Qiu-ping, ZENG Sha

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

**Abstract:** In order to improve the efficiency of 3D face recognition, a 3D face recognition method based on Fisherface and LBP (local binary pattern) was put forward. The face depth data was firstly extracted, then the feature of 3D face was extracted by combining the depth data with LBP, finally the Fisherface method was used for identification. The experimental results showed that comparing with single recognition method, the efficiency of 3D face recognition increased using Fisherface method based on LBP\_depth data.

**Key words:** 3D face recognition; LBP; Fisherface method; depth data

## 0 引言

二维人脸识别方法经过多年的研究和发 展已经非常成熟,但在现实生活中,由于受到光照、姿态、妆容、表情的影响,使得二维人脸识别率还不尽如人意<sup>[1]</sup>.相对于二维人脸数据,三维数据信息含量丰富,且对上述影响因素有较好的鲁棒性,近些年来得到广泛的研究和快速发展.

在三维人脸识别过程中,需要对由激光扫描仪获取的三维点云进行人脸切割预处理.通常使用点云插值算法<sup>[2]</sup>生成人脸深度图,但该方法复杂度

高,生成速度慢.目前,研究者将人脸表达识别分为整体和局部两个部分进行.用于整体识别的方法主要有主成分分析法(PCA)和线性判别分析法(LDA).从研究现状来看,PCA 虽然能够表达三维人脸信息,但不能有效地鉴别和区分人脸模型;LDA 比较适合模式识别,能够有效地鉴别和区分人脸,但在实际操作中,若训练样本数不充足,就无法保证类内离散度矩阵满秩,导致无法求解. Belhumeur 等提出了将 PCA 和 LDA 相结合的 Fisherface 方法,取得了较好的结果<sup>[3-4]</sup>.用于局部识别的方法有 Gabor 描述子<sup>[3]</sup>、局部二值模式 LBP 特征描述子等,尤其是 Ahonen 等提出

收稿日期:2014-07-02

基金项目:国家自然科学基金青年科学基金项目(61201447);河南省基础与前沿技术研究计划项目(102300410266, 122300410287)

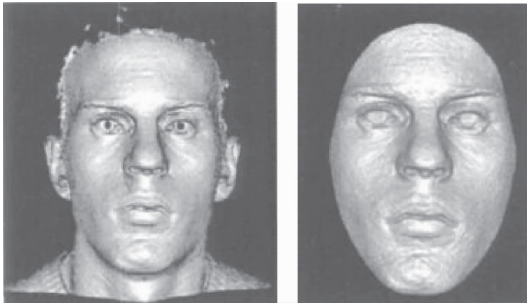
作者简介:黄敏(1972—),男,河南省郑州市人,郑州轻工业学院副教授,主要研究方向为图像处理.

的基于 LBP 的人脸表达方法得到了广泛的应用<sup>[4]</sup>. 当采用单一的 LBP 算子时,人脸的分块数是一个重要的因素,分块数越高、特征越明显,匹配效率就越高,但这会影响识别速度. 本文拟在前人研究的基础上首先提取三维人脸深度图,然后将深度图 LBP 算子化得到 LBP\_深度数据,最后采用 Fisherface 方法进行识别,以期获得较高的识别效率.

## 1 LBP\_深度数据

### 1.1 预处理

为了减少运算量,提高识别效率,首先需要对面脸点云数据进行预处理. 由人脸的几何约束可知,鼻尖点  $p(x_1, y_1, z_1)$  处具有最大  $z$  值,根据这个特性,可以很快确定鼻尖点位置,然后以经验值 95 mm 为半径、鼻尖点为圆心画球体(包含有效人脸区域). 人脸图像切割示意图如图 1 所示.



a) 原始人脸      b) 切割后人脸

图 1 原始人脸与切割后的人脸示意图

### 1.2 提取深度数据

将预处理后的人脸点云  $p(x, y, z)$  投影到  $xoy$  平面上,并将阴影区域等分为  $100 \times 100$  的网格,记作  $\varphi$ .

1) 计算  $\varphi$  水平宽度  $\alpha = \max(x) - \min(x)$ , 垂直高度  $h = \max(y) - \min(y)$ .

2) 计算单位网格宽度  $\Delta x = \alpha/100$ , 高度  $\Delta y = h/100$ .

3) 确定点云中每个点  $p(x, y, z)$  与其对应网格  $\varphi(m, n)$  的映射关系  $f: p(x, y, z) \rightarrow \varphi(m, n)$ . 其中,  $m = [(x - \min(x))/\Delta x] + 1, n = [(y - \min(y))/\Delta y] + 1, [x]$  表示不大于  $x$  的整数,  $\varphi(m, n)$  表示网格中从上到下、从左到右第  $(m, n)$  个网格.

4) 统计映射到每个网格中的点数,对这些点云数据  $z$  坐标值求均值.

5) 对漏洞网格进行双立方插值,采用最大-最小法则对插值后的矩阵实现归一化处理,最后得到深度值(0~255),大小  $100 \times 100$  的深度图像. 图 2

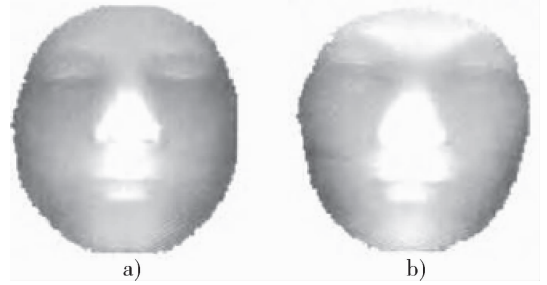


图 2 两个不同人脸的深度图

为两个不同人脸的深度图.

### 1.3 LBP 算子化深度数据

为了进一步精确人脸局部信息,提高识别效率,将得到的人脸深度数据 LBP 算子化,更能反映三维人脸的深度变化. LBP 基本思想:设窗口中心像素灰度值  $p$  为指定阈值,将其邻域像素点的灰度值与  $p$  作比较,若灰度值大于阈值,则置 1, 否则置 0; 然后按照顺时针方向排列,得到一个 0/1 二进制串,转换成十进制,记为中心像素  $p$  的标记<sup>[5]</sup>. 为使提取的人脸特征更为准确,便于匹配,将深度数据与 LBP 算子相结合:将人脸深度图分割成 16 个互不重叠的区域  $R_0, R_1, \dots, R_{15}$ , 对这 16 个深度图区域实现 LBP 算子化,得到 LBP 图谱  $f_{0bp}(x, y), f_{1bp}(x, y), \dots, f_{15bp}(x, y)$ , 最后对 LBP 算子化深度图  $f_{ibp}(x, y) (i = 0, 1, \dots, 15)$  作整体直方图:

$$H_{ij} = \sum_{x,y \in R_j} I\{f_{ibp}(x,y) = i\}$$

$$i = 0, 1, \dots, 255 \quad j = 0, 1, \dots, 15$$

## 2 Fisherface 方法

Fisherface 方法主要是将 PCA 和 LDA 结合,以实现空间降维,提取具有判别能力的低维特征<sup>[6]</sup>. PCA 旨在保证与原模型相近的基础上降低空间维数,其基本思想是:建立一个低维特征空间,然后将训练集的图像集合投影到该空间得到投影向量,对训练集中的每张人脸实现降维处理,最后通过计算投影向量在此空间的距离来达到识别的目的. LDA 判别分析是通过线性映射将人脸样本数据映射到特征空间,以此来分类样本模型. LDA 方法的主要目标是找到一个最佳投影方向,使得类间分开,类内聚集, LDA 反映了不同类别之间的差异性特征空间<sup>[7]</sup>.

## 3 融合策略

基于 LBP\_深度数据结合 Fisherface 方法的人脸识别过程如图 3 所示.

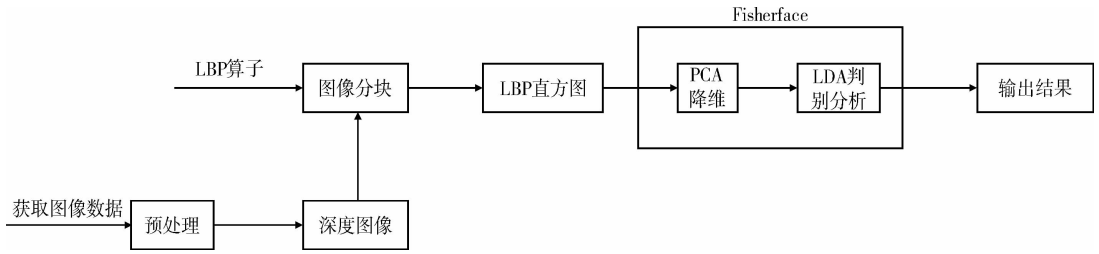


图 3 基于 LBP\_深度数据结合 Fisherface 方法的人脸识别过程

第 1 步:进行预处理,以得到深度图像数据.

第 2 步:将深度图像分割成大小相等的 16 个方块,通过 LBP 算子提取特征数据,得到各分块的 LBP 直方图.

第 3 步:对直方图进行 PCA 降维处理,以各分块的 LBP 直方图为计算单位,求取平均向量,构建协方差矩阵,计算特征值和特征向量,取前  $K$  个较大特征值所对应的特征向量构成 PCA 投影子空间  $W_{pca}$ .

第 4 步:LDA 判别分析,通过计算  $S_i$  (类内散布矩阵)和  $S_A$  (类间散布矩阵)的广义特征值和特征向量,保留最大前  $K-1$  个特征向量,构成 LDA 最佳分类子空间  $W_{lda}$ .

第 5 步:特征融合,通过 Fisherface 方法变换最优投影子空间:  $W^T = W_{lda}^T W_{pca}^T$ . 那么人脸特征表达  $\varepsilon = W_{lda}^T W_{pca}^T s$  ( $s$  是人脸样本向量). 最后通过最近邻分类器判别样本相似度.

### 4 实验结果

本文采用 FERET 人脸库检验算法,FERET 人脸库中包含 1 199 个人的 14 051 张灰色图像,图像包含标准正面  $f_a$  集;标准正脸条件下的不同表情  $f_b$  集;不同光照条件下的  $f_c$  集;年龄  $dup_1$  集,相对于  $f_a$  集 0~18 月以后拍摄;年龄  $dup_2$  集,相对于  $f_a$  集超过 18 个月<sup>[8]</sup>. 实验抽取 200 人,抽取每个人 3 张图像作为训练样本集  $f$ ,该训练集图像是分别从  $f_a, f_b, dup_1$  集各抽取 1 张,  $dup_2$  作为测试样本集. 将图像提取 LBP\_深度数据后投影到 Fisherface 算法构造的融合特征空间,进行降维和判别分析后,利用最近邻分类器进行识别. 实验结果如图 4 所示.

由图 4 可知,在深度点云数据的基础上,采用 LBP\_深度数据结合 Fisherface 方法,要比传统的 LBP 和 Fisherface 方法识别效率高.

### 5 结语

本文提出了基于深度数据的三维人脸识别方

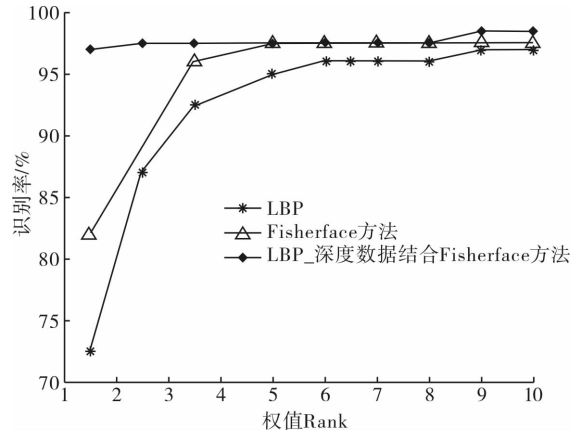


图 4 3 种识别方法的实验结果

法,将得到的人脸深度图 LBP 算子化,进一步强化人脸特征,然后再采用 Fisherface 进行特征识别,去掉冗余信息,精确定位特征点. 该方法相较于 LBP 方法和 Fisherface 方法,提高了三维人脸识别效率.

### 参考文献:

- [1] Smeets D, Keustermans J, Vandermeulen D. Local surface features for 3D face recognition under expression variations and partial data [J]. Computer Vision and Image Understanding, 2013, 117(2):158.
- [2] Tang H, Yin B, Sun Y. 3D face recognition using local binary patterns [J]. Signal Processing, 2012, 93(8):2190.
- [3] 王丽娟. 基于 Gabor 变换和 BP 神经网络的人脸检测算法的 Matlab 实现 [J]. 郑州轻工业学院学报:自然科学版, 2010, 25(2):82.
- [4] 刘丹华. 三维人脸数据获取及识别技术研究 [D]. 厦门:厦门大学, 2012.
- [5] 黄海波, 全海燕, 谢鹏. 一种融合模块 2DPCA 与 PCA 的人脸识别方法 [J]. 郑州轻工业学院学报:自然科学版, 2013, 28(6):81.
- [6] 胡步发, 王金伟. 双模态及语义知识的三维人脸表情识别方法 [J]. 仪器仪表学报, 2013, 34(10):873.
- [7] Xu G L, Bajaj C. Regularization of B-spline objects [J]. Computer Aided Geometric Design, 2011, 28(1):38.
- [8] 杜兴, 龚卫国, 张睿. 一种仿生的人脸不变特征识别方法 [J]. 仪器仪表学报, 2011, 32(4):813.



# 基于车联网的3G远程车载尾气监测系统的设计与实现

马英

(天津光电高斯通信工程技术股份有限公司, 天津 300000)

**摘要:**针对汽车尾气传统检测方法周期长、操控繁杂、精确度低的问题,构建了基于车联网的3G远程车载尾气监测系统.该系统引入电化学传感器与尾气进行化学反应,以获取相应气体浓度的电极信号值;采用CAN总线实时采集传感器节点的电信号值,进而通过中控软件计算相应气体浓度值;设计3G远程通信系统实时监测区域内相关车辆的尾气浓度值,为大气污染的防控提供有效参考数据.实验结果表明,该系统提升了传统监测系统的智能性、实时性和精确性,解决了传统尾气监测系统发展的瓶颈问题.

**关键词:**车联网;汽车尾气监测;电化学传感器

**中图分类号:**TP391      **文献标志码:**A      **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2014.06.018

## Design and implementation of 3G remote vehicle exhaust monitoring system based on IOV

MA Ying

(Tianjin Optical Electrical Gaosi Communication Engineering Technology Co., Ltd., Tianjin 300000, China)

**Abstract:** Aiming at the problem of the long cycle, complex manipulation, and low accuracy of the traditional automobile exhaust detection method, 3G remote vehicle exhaust detection system based on IOV was proposed. In order to obtain a signal value corresponding to the electrode-gas concentration, electrochemical sensors were introduced for a chemical reaction with the exhaust gas; CAN bus was used for the real-time acquisition of the electrical signal of the sensor node to calculate the corresponding gas concentration through the control software; the 3G remote communication system was designed to detect the vehicle exhaust concentration within certain area, which could provide effective reference data for prevention and control of air pollution. The result showed that the system improved the intelligent, real-time and accuracy of the traditional monitoring, and solved the development bottleneck of traditional exhaust gas monitoring system.

**Key words:** IOV; vehicle exhaust monitoring; electrochemical sensor

收稿日期:2014-07-29

基金项目:河南省科技攻关项目(112102210120)

作者简介:马英(1983—),女,河南省商丘市人,天津光电高斯通信工程技术股份有限公司高级项目经理,硕士,主要研究方向为车载嵌入式系统、物联网应用。

# 0 引言

汽车作为普及度较高的现代家庭交通工具,不仅在安全性和便捷性方面达到了前所未有的高度,而且在人性化和绿色化方面也进行着积极的探索.汽车尾气包含大量的碳化物、氮化物和其他有害颗粒物,极易对人体和环境造成危害,而传统车辆离线尾气分析仪很难实时准确地统计车辆尾气对环境污染的影响指数.

近年来,针对传统车辆尾气监测周期长、操控繁杂、精确度低等方面的缺憾,研究者进行了积极的探索和研究.2010年,曹卫锋等<sup>[1]</sup>采用 JN5121 无线模块和 Zigbee 软件开发包设计了无线传感器网络终端设备节点和协调器节点的软硬件,通过 Visual Studio C#开发车辆尾气监测软件,在一定程度上提升了汽车尾气检测的灵活性.2011年,王险峰<sup>[2]</sup>在汽车尾气远程监测系统研究与开发中,选用 TMS32 处理器,在实现主控模块对各子模块的控制、3G 模块的无线传输和 LCD 模块的正常显示等方面进行了研究,其方案增加了车辆尾气监测的可靠性、灵活性和实时性.2012年,汪峥等<sup>[3]</sup>针对车载物联网车辆节点在全方向复杂路况下行驶,以及道路环境对无线信号存在阻挡、叠加干扰等影响,构建了车载物联网蠕虫传播模型,改进了物联网复杂环境中无线信号的品质.但以上几种监测方案仍存在成本、安全和效率等方面的缺陷,而且处于探索阶段,离实践应用尚存一定距离.

鉴于此,本文拟设计一个以车联网 Telematics 技术为核心理念的远程车载尾气监测系统,采用 3G 无线远程通信技术,将远程尾气监控中心与车载终端连为一体,以期为车辆的实时尾气排放监控、防治大气污染提供参考依据.

## 1 系统整体架构

整个系统包括车载中控尾气监测端和远程监控服务端.车载端负责尾气的采集、分析和处理;服务端负责与中控端进行远程通信,并对尾气各成分浓度进行统计学分析,以各种统计图方式形象展示.

车载端硬件模块主要包括 CAN 收发器模块、传感器模块、GPRS 模块.其核心处理流程为:首先,车载尾气浓度采集器对车辆尾气进行实时浓度采样,

并与其内置的电化学传感器进行反应,引起电极信号强度的变化<sup>[4]</sup>;其次,将采集的电极信号强度进行放大和滤波,以 ECU 为单元,通过 CAN 总线实时传输到中控终端<sup>[5]</sup>;最后,电极信号经中控软件分析处理后,尾气各成分浓度信息由中控台 LCD 显示出来,同时,通过 3G 远程无线通信系统实时发送到远程监控服务端.系统的整体架构如图 1 所示.

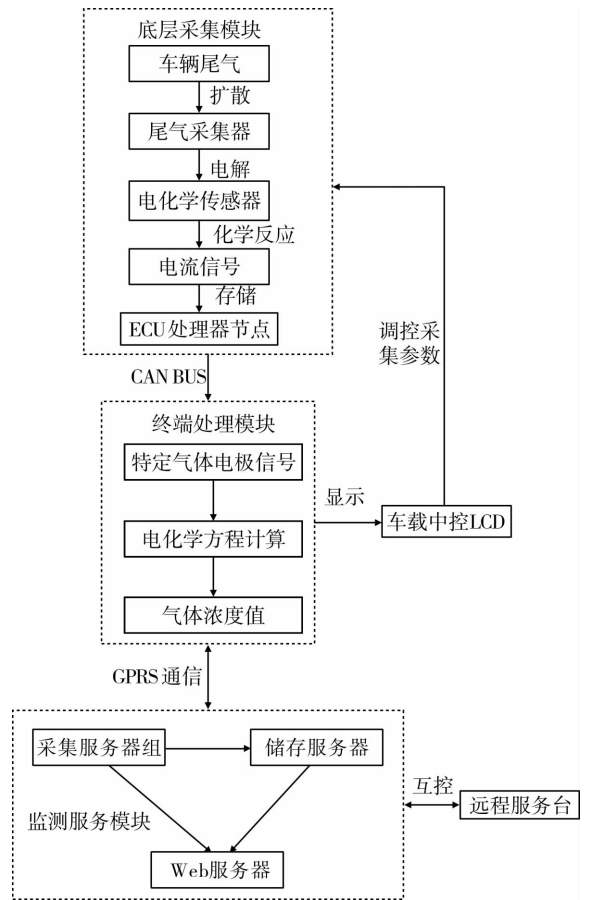


图 1 尾气监测系统整体架构图

车辆尾气远程监控系统通过电化学传感器、CAN 总线和 3G 通信系统,将远程服务端与车载尾气监测端进行了无缝对接,做到了对车辆尾气各成分浓度的全天候实时跟踪监测,为车辆的绿色化进程和大气污染的防治提供了可靠的参考数据.

## 2 尾气浓度监控

### 2.1 终端采集

车载尾气采集主要通过电化学传感器、CAN 总线和中控分析软件协同完成,各组成单元的核心工作原理如下.

1) 电化学传感器主要由膜电极和电解液组成,

其核心工作原理是:尾气与电极表面发生氧化还原反应,将电解液分解成阴阳带电离子,进而产生通路电流,使气体离子移动到两个电极.由于电极信号强度与气体浓度成正比,是线性关系,故可通过外电路的负荷电阻测量相应气体浓度.

2)CAN 总线是一种有效支持分布式和实时控制的串行通信网络,以报文为单位对数据进行收发.线的两端分别由 CAN 收发器和控制器组成,主要负责数据的收发,并与 ECU 进行数据交互.

3)中控分析软件主要通过电极信号与气体浓度的比例,按化学离子方程式进行分析,计算相应气体的浓度值,并将计算结果显示和发送到远程服务端.

尾气采集处理逻辑如图 2 所示.

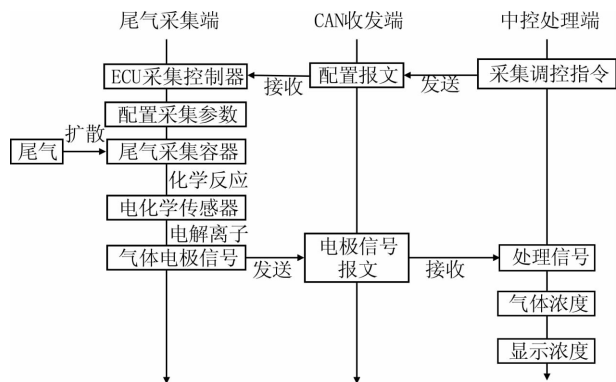


图 2 尾气采集处理逻辑图

尾气采集处理逻辑比较简单,不仅具有低成本、短周期和便捷性等优势,而且充分利用了 CAN 总线的各种传输特性,有效保证了数据传输的安全性、稳定性和实时性.同时,在整个处理流程中,可根据节点的优先级调整系统的响应速度,并采用仲裁和重传机制以避免数据的丢失.

### 2.2 远程监控

远程监控主要通过车载端的 GPRS 核心模块与服务端进行无线对等通信<sup>[6]</sup>,进而实现对车辆尾气浓度的实时监测.车载端作为尾气浓度采集处理的核心,既需要在中控 LCD 实时显示当前发动机尾气的浓度值,也需要通过 GPRS 将实时尾气浓度信息发送到远程服务器端.

本系统远程服务中心主要包括采集服务器、存储服务器和 Web 服务器<sup>[7]</sup>,其主要任务如下:

1)采集服务器通过 3G 模块与车载尾气监测端

进行远程无线对等通信,将采集到的数据存储到存储服务器,同时,发送来自 Web 服务器的相关指令到车载终端;

2)存储服务器存放所有车辆的用户配置信息及与此对应的尾气各成分浓度值,以便于 Web 服务器对其实时访问;

3)Web 服务器可以通过访问存储服务器或采集服务器,获取某车辆尾气各组成部分的浓度值,并利用 Web 浏览器将相关信息以统计图模式显示出来.

另外,采集服务器利用分布式设计模式,每个 GPRS 单元模块可同时与多个车载 3G 终端模块互连,当所用服务器过载时,负载均衡器会请求新的采集服务器均衡负载.存储服务器主要用来存储用户静态配置信息和车辆动态参数.Web 服务器以 ASP 动态网页供终端客户查询车辆尾气浓度信息和配置信息,进而实现对采集服务器和存储服务器的间接访问.

远程尾气监控服务器的核心处理流程为:车载端与采集服务器通过 TCP/IP 协议建立通信连接,采用套接字完成数据的收发;采集服务器与存储服务器间通过 Oracle 数据库架构管理存储大数据;Web 服务器可直接与采集服务器和存储服务器进行数据交互,并通过浏览器将车辆动态实时数据以图形化模式展示给用户.远程服务器尾气监测处理逻辑如图 3 所示.

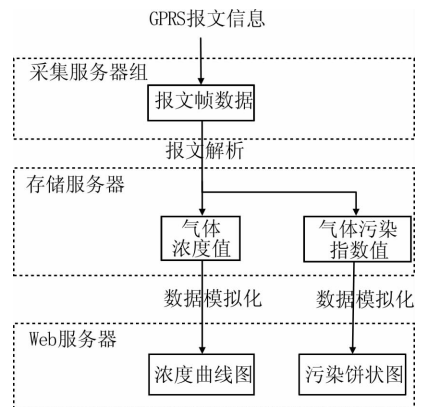


图 3 远程服务器监测处理逻辑

尾气浓度信息经远程服务器采集后,经过综合分析运算,给出当前尾气污染指数信息,并与历史记录对比.同时,当同辆车的尾气波动出现较大偏差时,远程服务器会及时向车载端发出警示信

息,以方便驾驶员及时检修车辆,进而确保车辆运行的安全稳定.

### 3 监测软件实现

软件实现的核心流程如下:首先,CAN 总线初始化并唤醒 GPRS 模块,根据三次握手协议与远程服务器建立连接;其次,尾气处理软件实时接收 CAN 报文数据,对报文数据进行解析和数字化处理,采用化学方程式计算相应气体浓度值;最后,气体浓度值被模拟显示到中控 LCD,同时,实时传输到远程服务器端.

软件处理的伪代码如下:

```
void exhaustMonitor ( )
{
    initCanReceiver(); //初始化 CAN 收发器
    link = createLink(port, ip); //3G 互连
    revThread(); //多线程接收 CAN 报文数据
    //判断共享缓冲中是否有报文数据
    while(1)
    {
        if( hasData)
        {
            //实时处理报文数据
            processPackets (buffData);
            if( state == LCD)
            {
                //报文数据抽象化
                translatePackets(buffData);
                //车载中控台显示报文数据
                renderGraphic (buffData );
                diplayMonitorInfo();
                state = SERVER;
            }
            else if( state == SERVER)
            {
                //判断两端 GPRS 连接状态
                if( isLink)
                {
                    //发送连接请求
                    requestLink ( port );
                }
            }
        }
    }
}
```

```
else
{
    //发送尾气浓度报文数据到远程服务器
    sendPacketsToServer( Data );
    //接收服务器发送的控制指令
    receiveInstructions();
}
}
}
//释放申请的空间
free( buffData );
}
```

其中,每次进行远程通信前,都要检查 GPRS 连接状态是否完好,否则及时请求重连,以保障远程通信的可靠性.

### 4 实验结果与分析

系统选用飞思卡尔 i. MX6Q 系列处理器完成中控终端相关尾气信息的处理和计算,其核心参数信息如下: CPU 主频 1 GHz, DDR3 为 400 MHz, 数字图像接口为两路 LVDS, 采用 OpenGL ES 2.0 和 OpenVG 1.0 作为图像处理的底层引擎, 显卡集成了 GPU 可编程管线处理单元. 软件平台采用以实时性和安全性著称的 QNX 车规级系统, 以及与其配套的集成开发环境 IDE 6.0.

以广汽集团提供的 XXX 型概念车为实验对象, 利用传统离线尾气监测仪和本文在线实时尾气监测系统进行比较实验, 结果见表 1. 由表 1 可知, 由于传统方式按法规进行定期监测, 所以检测周期远大于本系统; 二者精度系数相差超过了 20%, 传统监测流程比较繁琐, 必须进行停车离线检测, 易给车主留下作弊机会, 所以精确度很难得到保障, 不利于对问题车辆的发现和大气污染的防控, 而本方案利用车联网设计车辆尾气在线实时检测系统<sup>[8]</sup>, 可准确、客观地反应车辆的瞬时浓度值; 从实时性来看, 传统监测方法须经 60 s 以上时间才能得到结果, 车辆主要采用红外线光谱分析原理对气体浓度进行统计, 其相应度和灵敏度都较低, 实时性较差, 而本系统采用新型的电化学传感器, 10 s 内即可计算出当前尾气各成分浓度值; 同时, 由于本系统实现了远程服务和车载终端尾气信息的互连和共

享,极大提升了车辆尾气监测的便捷性和人性化,便捷指数高出传统方法近70%。远程控制台综合实验效果如图4所示。

可见,本文所做研究突破了传统设计理念和发  
展瓶颈,从车辆物联网和绿色环保的高度设计车辆  
尾气远程实时监测系统,其性能优于传统监测系统。

表1 车辆尾气离线和在线监测对比

监测模式	周期	精度 系数	实时 性/s	便捷 指数
传统离线模式	1月	>0.85	>60	0.28
本文在线模式	10s	<0.62	<10	0.93

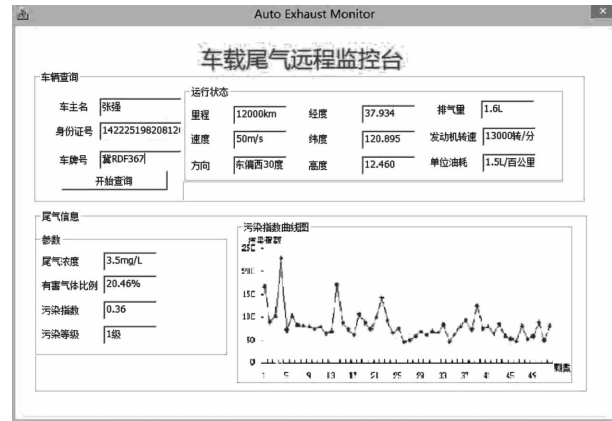


图4 远程控制台实验效果图

## 5 结论

本文设计了一个基于车联网的3G远程车载尾

气检测系统,实现了车载端、服务器端和决策端三位一体的无缝对接,不仅在监测的实时性和精确度方面有了新的突破,而且为环保部门的大气污染防治决策提供了有力的参考数据。研究方案已被广汽XXX型概念车集成试用,处于集成试验阶段。下一步工作是进行尾气浓度值与发动机故障间关系的研究。

## 参考文献:

- [1] 曹卫锋,石军,常亚军. 基于JN5121的无线汽车尾气在线检测系统设计[J]. 计算机测量与控制,2010,18(7):1497.
- [2] 王险峰. 汽车尾气远程监测系统研究与开发[D]. 重庆:重庆大学,2011.
- [3] 汪峥,钱焕延,汪婧雅,等. 车载物联网中蠕虫传播模型构建与仿真[J]. 计算机科学,2012,39(3):28.
- [4] 刘超,王燕刚,唐诗飞,等. 基于电化学的固态CO<sub>2</sub>传感器研究进展[J]. 传感器与微系统,2012,31(6):1.
- [5] 张雪玲. 基于CAN总线的数据采集、传输及监控系统设计[D]. 上海:复旦大学,2007.
- [6] 刘宪鹏,吴长贵,凌筱清. 基于GPRS远程显示系统的设计与实现[J]. 微计算机信息,2011,27(1):22.
- [7] 崔丽群,张明杰. 嵌入式瘦Web服务器的设计与研究[J]. 计算机科学,2013,40(Z1):236.
- [8] 熊卫东. 基于物联网的冷链食品安全监控系统的设计与实施[J]. 郑州轻工业学院学报:自然科学版,2011,26(3):96.

# 基于 DNA 链置换和亚分子瓦的 可控 4 臂 DNA 分子瓦自组装

姚莉娜, 赵涛涛, 李蒙蒙, 崔光照, 王延峰

(郑州轻工业学院 电气信息工程学院, 河南 郑州 450002)

**摘要:**提出了用 DNA 链置换电路控制亚分子瓦(sub-tile)自组装 4 臂 DNA 分子瓦的模型,在亚分子瓦原型基础上设计了亚分子瓦的分解结构,通过修改链置换反应中“小支点”的反应速率,观察“小支点”反应速率对这种可控的 DNA 自组装时间响应的影响. Visual DSD 仿真结果表明,通过提高控制链与其他反应链的比值及“小支点”的反应速率,可以加快 DNA 亚分子瓦自组装的反应速度,同时也证实了在室温下实现可控的 DNA 亚分子瓦自组装的可能性.

**关键词:**DNA 亚分子瓦;4 臂 DNA 分子瓦;可控亚分子瓦自组装;室温自组装

**中图分类号:**TB383;TP309;TP18 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2014.06.019

## Controllable 4-arm DNA tile self-assembly based on DNA strand displacement and sub-tile

YAO Li-na, ZHAO Tao-tao, LI Meng-meng, CUI Guang-zhao, WANG Yan-feng

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

**Abstract:** A controllable 4-arm DNA tile self-assembly based on DNA sub-tile and DNA strand displacement (DSD) was proposed based on original sub-tile. The impacts on time responses of this design was studied by designating new reaction rates to toeholds. Visual DSD results showed that increasing the population ratio-active strands to arm strands and assigning higher reaction rates of toeholds could accelerate DNA tile self-assembly. These simulation results could convince the possibility of implementing controllable DNA tile self-assembly at room temperature in laboratory.

**Key words:** DNA sub-tile; 4-arm DNA tile; controllable DNA tile self-assembly; self-assembly at room temperature

## 0 引言

电子计算机的出现促进了各学科研究的飞速

发展,相关学科的发展又对计算机科学的发展起到了促进作用,其中电子计算机的微型化就依赖相关学科先进的工艺和技术.目前为了进一步突破计算

收稿日期:2014-09-24

基金项目:国家自然科学基金项目(61472372,61272022,60773122,61070238);河南省科技创新人才计划(杰出人才)项目(124200510017);郑州市科技人才队伍建设计划(科技领军人才)项目(131PLJRC648)

作者简介:姚莉娜(1979—),女,河南省息县人,郑州轻工业学院讲师,硕士,主要研究方向为电气工程与信息化技术.

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

机微型化的瓶颈,研究人员把注意力投向了生物技术,特别是新发展起来的 DNA 纳米技术和纳米材料前沿交叉学科.其中,DNA 计算是以 DNA 链为材料、结合相关的 DNA 生物酶、基于分子生物学,可求解复杂计算问题和构建可计算装置的新型算法. DNA 链分为单链和双链,由 4 种碱基(A,T,C,G)构成.4 种碱基的排列组合使得 DNA 链种类多样,因而 DNA 链具有海量信息存储能力、生化反应过程高度并行性等自然特性. DNA 链生物分子是以信息为基础且组织有序的纳米结构,这些纳米结构组成了智能的细胞、器官和生物体,它们能够流畅地调整内部变化,机智地与外部环境进行交互作用<sup>[1]</sup>. DNA 技术包括聚合酶链式反应(PCR),DNA 自组装技术和 DNA 链置换反应,同时应用纳米颗粒、荧光、生物素和链霉亲和素的标记手段在原子力显微镜或荧光显微镜下进行检测,也可不用标记直接用原子力显微镜和投射电镜观察.

在 DNA 自组装技术方面,N. C. Seeman 教授 1982 年首先提出 DNA 分子可以作为一种精巧的部件来构筑完美的微观材料.研究者基于 DNA 链构造的分子结构有双交叉分子瓦(DX tile)、三交叉分子瓦(TX tile)、平行交叉分子瓦(PX tile)、多臂结、DNA 折纸术、短链 DNA 分子瓦(SST)和亚分子瓦(sub-tile)<sup>[2-8]</sup>. X. L. Shi 等<sup>[8]</sup>提出的亚分子瓦结构是基于双交叉分子瓦设计的新型分子瓦,采用二级黏性末端,以便于 2 臂、3 臂、4 臂、5 臂、6 臂等多臂结构的可编程自组装.另一方面,DNA 链置换技术实现了与门、或门逻辑功能<sup>[9]</sup>、“翘翘板”式双轨逻辑电路模型<sup>[10]</sup>、三输入多数决定逻辑门<sup>[11]</sup>和四路“结”驱动 DNA 链置换模型<sup>[12]</sup>. 2013 年,Winfree 等为研究自组装的可编程的动力学控制系统,整合了 DNA 分子瓦自组装<sup>[13]</sup>和 DNA 链置换电路这两种技术,基于双交叉分子瓦和 DNA 链置换实现了室温下对双交叉分子瓦形成 DNA 纳米管的控制,也实现了将基于 DNA 链置换的 DNA 电路作为主控单元和基于双交叉分子瓦作为被控对象的理念<sup>[1]</sup>. DNA 自组装技术是通过加温退火处理实现的,在这个过程中把所有相关的 DNA 链溶液加热到约 95 °C,然后慢慢冷却到室温<sup>[1]</sup>. 随后,出现了基于一些 DNA 分子瓦模型和特异性作用机制的分子自组装技术,即 DNA 分子瓦自组装技术<sup>[13]</sup>. 另一方面,用作 DNA 计算的 DNA 链置换实现的过程是自主的<sup>[14-16]</sup>:一旦

把输入链(单链 DNA)和门极链(半双链 DNA)一起加入到试管中,计算过程在没有任何其他人为干预的情况下开始,直到输入链或者门极链消耗殆尽<sup>[15]</sup>. DNA 链置换的动力来自门极链的结构,这个动力促进链置换并生成惰性产物,置换过程在实验室试管中进行并且只需要 DNA 大分子的参与,不需要有机原料、酶和转录/翻译原料<sup>[15]</sup>.

根据 Winfree 等人的思路,本文拟提出用 DNA 链置换电路控制亚分子瓦自组装 4 臂 DNA 分子瓦的模型,然后在亚分子瓦的原型基础上设计亚分子瓦的分解结构,利用 Visulal DSD 的仿真证实室温下实现可控的 DNA 亚分子瓦自组装具有可能性.

## 1 设计方法

### 1.1 亚分子瓦的结构

亚分子瓦结构由 3 条 DNA 单链组成(见图 1)<sup>[8]</sup>,它们分别是 Arm-a1, Arm-a2 和 Arm-a3. Arm-a1 由 6 个不同的 DNA 序列区域组成,分别是 n1, da1\*, da2\*, a4, a5 和 a6; Arm-a2 由 5 个不同的 DNA 序列区域组成,分别是 a4\*, link1, a5\*, link2 和 ab2; Arm-a3 由 4 个不同 DNA 序列区域组成,分别是 m2, a6\*, link3 和 ab1. 这些 DNA 序列区域中,a4 与 a4\*, a5 与 a5\*, a6 与 a6\* 的碱基互补配对,其中\*表示相同数字和字母的标记互补配对.这 3 条链在溶液中经过一段时间的退火处理后,可以自组装成图 1 右边所示的亚分子瓦结构,4 个这样的亚分子瓦结构就可以形成一个 4 臂 DNA 分子瓦结构(见图 2).

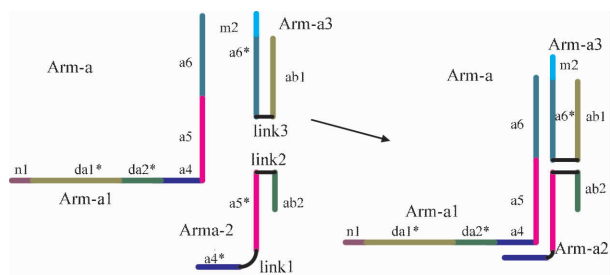


图 1 亚分子瓦的结构组成

### 1.2 模型设计

模型设计方法是,采用 4 个 DNA 链置换反应来控制 4 个亚分子瓦,自组装成为 4 臂 DNA 分子瓦, DNA 控制链与亚分子瓦结构之间的关系如图 3 所示. 4 条 DNA 控制链有 Active1A, Active2A, Active3A 和 Active 4A,经过链置换反应分别控制 Arm-A, Arm-B, Arm-C 和 Arm-D 亚分子瓦结构,这 4 种亚分

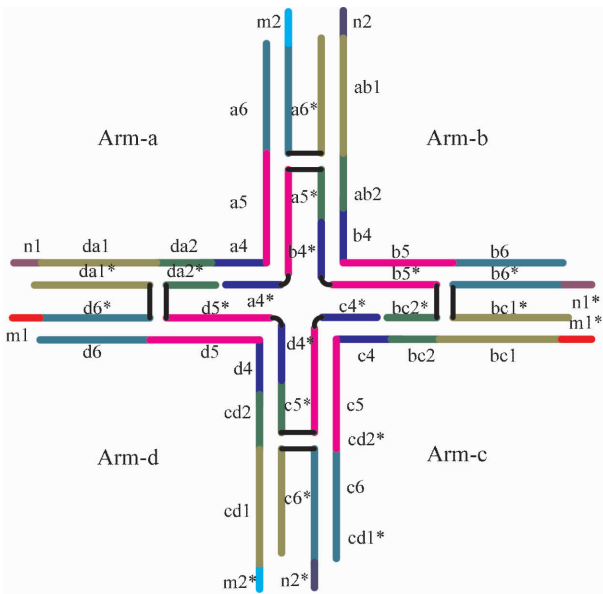


图2 4个亚分子瓦组成的一个4臂DNA分子瓦结构

表示最终产物. 同样地, Arm-Z 表示中间产物 Arm-CD, Arm-CDA 和 Arm-CDAB. 在图3中, 红色箭头表示链置换, 即用 DNA 控制链去链置换 Arm-A, Arm-B, Arm-C 和 Arm-D 的保护链; 黑色箭头表示不同亚分子瓦之间进行自组装; 黑色虚线箭头表示中间产物进一步自组装成为最终产物4臂DNA分子瓦.

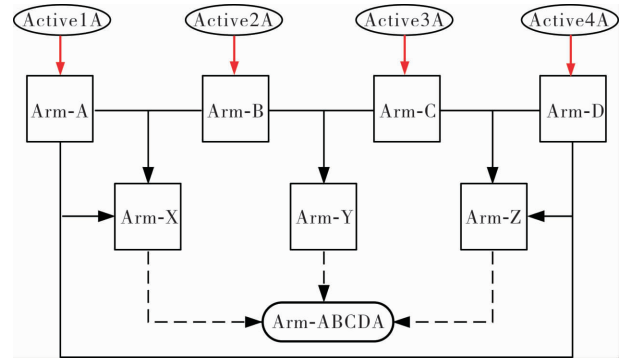


图3 DNA控制链与亚分子瓦结构之间的关系

子瓦结构的黏性末端分别由4条DNA单链保护起来, 并且这4条DNA单链分别和控制链 Active1A, Active2A, Active3A 和 Active4A 互补配对. 把4个被保护的亚分子瓦溶于溶液中, 4个亚分子瓦是不可以自主结合生成4臂DNA分子瓦结构的, 因为一段被称为黏性末端<sup>[1]</sup>的单链DNA区域被保护起来. 如果这个时候再加入4条DNA控制链, 那么亚分子瓦结构的黏性末端会被DNA控制链置换出来. 接下来, 被激活的黏性末端会与相邻的亚分子瓦结构结合, 形成中间产物1臂、2臂和3臂的结构. 这个过程最终的理想产物是4臂DNA分子瓦结构. 在图3中, DNA控制链 Active1A, Active2A, Active3A 和 Active4A 用椭圆形表示, 亚分子瓦 Arm-A, Arm-B, Arm-C 和 Arm-D 用正方形表示. 另外, 被激活的亚分子瓦能够生成中间产物 Arm-X, Arm-Y 和 Arm-Z. Arm-X 可以表示中间产物 Arm-AB, Arm-ABC 和 Arm-AB-CD; Arm-AB 表示 Arm-A 和 Arm-B 结合生成的中间产物; Arm-ABC 表示 Arm-AB 和 Arm-C 形成的中间产物; Arm-ABCD 表示 Arm-ABC 和 Arm-D 形成的中间产物. 需注意的是 Arm-ABCD 并不表示最终产物, 因为它只形成了4臂DNA分子瓦中的3个臂. 要形成最终产物, 对于 Arm-ABCD 来说, 必须让 Arm-A 与 Arm-D 结合起来才能形成完整的4臂结构 Arm-ABCD. Arm-Y 表示中间产物 Arm-BC, Arm-BCD 和 Arm-BCDA. 要形成4臂结构, 需要让 Arm-A 与 Arm-B 结合起来形成 Arm-BCDAB, 从其结构上看和 Arm-ABCD 是一样的, 因此可以只用 Arm-ABCD

### 1.3 亚分子瓦的分解结构

本模型将在 Visual DSD 中仿真, 但仿真软件只支持DNA链置换的仿真, 不支持DNA自组装等二级结构<sup>[17]</sup>方面的仿真, 因此需要把亚分子瓦分解成3个部分, 用这3个部分共同表示一个亚分子瓦结构, 如图4所示. 图4中(A)按5'-3'的顺序显示了 Arm-a1 DNA 序列区域 n1, da1 和 da2, 然后把 Arm-a1 修饰为 Arm-A1A. 要注意的是, Arm-A1A 中 Ah1<sup>^</sup>, Aa12<sup>^</sup>和 At1<sup>^</sup>表示“小支点”<sup>[18]</sup>区域, 用不同的颜色来表示, 另外从DNA链置换角度看, 亚分子瓦的黏性末端需要称为“小支点”; 而像 At, Aa 和 Aa1 这样的区域, 碱基数比较多, 则被看作普通的区域, 用灰色来表示. (B)中 Arm-a2 DNA 序列区域以5'-3'<sup>[1,8]</sup>的顺序显示在图中为 ab2\* 和 ab1\*, 被称作 Arm-A2A 复合DNA链. (C)区域 m2 被修饰为 Arm-A3A, 可用于多个4臂DNA分子瓦之间的自组装.

保持臂链有相同单位的数量或者浓度, 就可以保证原始的1个亚分子瓦和3个亚分子瓦的分解结构之间的等价性, Arm-A, Arm-C 和 Arm-D 都是这样定义和描述的. 这里的注释规则同样适用后面相关链的注释.

本模型采用的DNA控制链有4种, 如图5所示.

## 2 仿真结果与分析

在 Visual DSD 仿真软件中, 按照修改后的亚



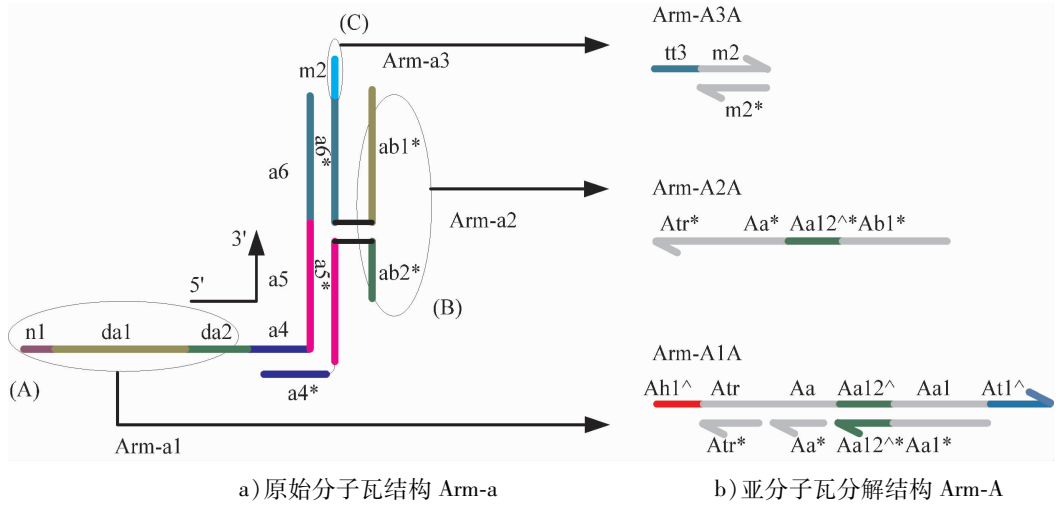


图4 亚分子瓦结构

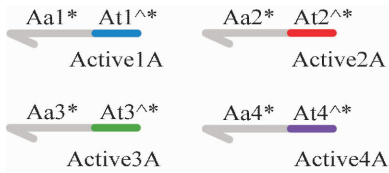


图5 4种DNA控制链

分子瓦分解结构编写程序、编译并仿真. 首先加入 DNA 控制链 Active1A,加入 Active1A 后的链置换反应如图6所示. 仿真结果显示,加入 Active1A 的置换反应形成了4臂DNA分子瓦中的1个臂. 加入另外3种DNA控制链的反应过程与加入 Active1A的反应过程类似,不同的只是某些DNA链的区域不同. 一次性加入4种DNA控制链 Active1A, Active2A, Active3A 和 Active4A, 仿真结果中臂链产生的数量随时间变化的曲线如图7—图9所示.

仿真结果展示了 Arm-AB 在加入 DNA 控制链后经过一系列反应形成的过程,这表明可以在室温下进行基于 DNA 链置换的亚分子瓦的自组装<sup>[1,10,19-20]</sup>. 这一点的突破在于:一方面亚分子瓦可以在室温下自组装;另一方面亚分子瓦自组装的初始阶段会受到 DNA 控制链的影响——DNA 控制链加入到被保护的亚分子瓦溶液中后,开始 DNA 链置换反应;反应结束后被保护的亚分子瓦的黏性末端被暴露出来,以便与相邻的亚分子瓦结合形成臂链结构.

由图7和图8可以看出,提高DNA控制链与其他反应链的比值可以缩短生成目标产物所用的时间. 目标产物生成的时间的标准是产物数量达到90个

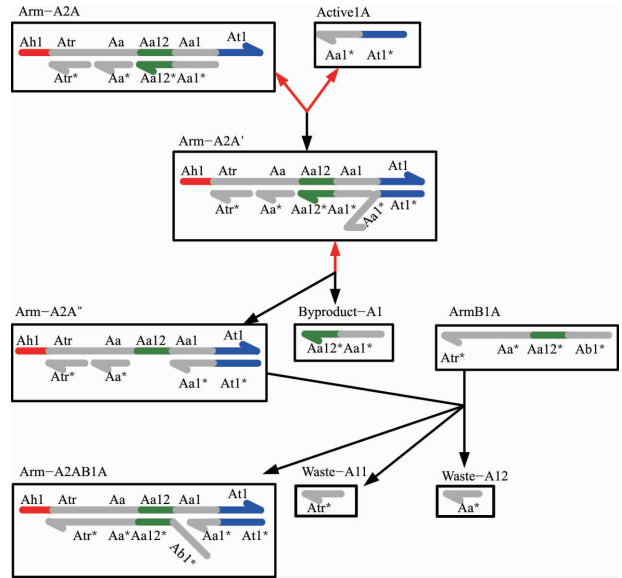


图6 加入 Active1A 后的链置换反应图

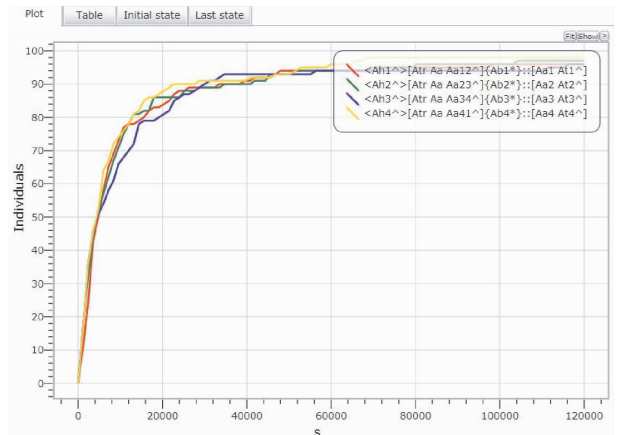


图7 同时加入4种DNA控制链后4种臂链数量随时间变化的仿真曲线 (DNA控制链与亚分子瓦结构的数量比为10:1)

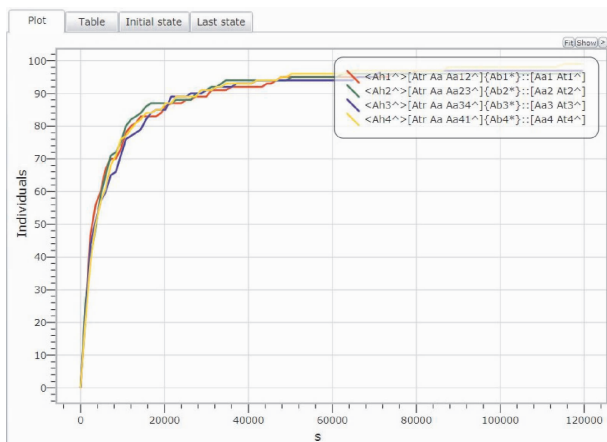


图8 目标产物数量随时间变化的仿真曲线  
(DNA控制链与亚分子瓦的数量比例为100:1)

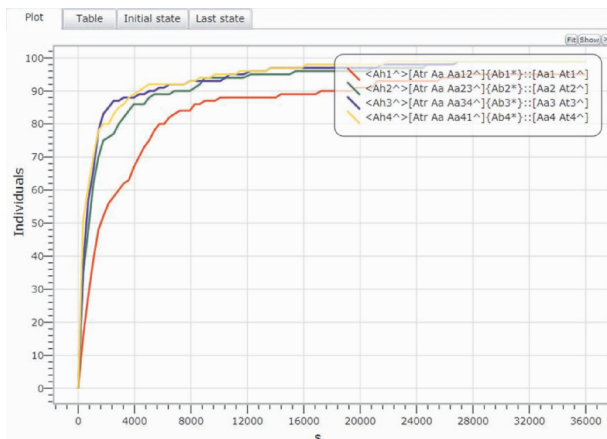


图9 最终产物数量随时间变化的仿真曲线  
(DNA控制链与亚分子瓦数量比例为100:1,  
改变反应过程中“小支点”反应速率)

所需的时间.图7中,目标产物数量达到90个所用的时间为40 000 s(约11.11 h).图8中,目标产物数量达到90个所用的时间为30 000 s(约8.3 h).DNA控制链与亚分子瓦数量比例提高10倍后,生成目标产物所用的时间缩短了近3 h.这表明,可以通过改变DNA控制链的数量来改变亚分子瓦自组装成4臂DNA分子瓦所用的时间.也就是说,这个模型可以改变亚分子瓦自组装的速度.

另外,改变DNA链置换反应中“小支点”的反应速率对目标产物产生所用时间的影响如图9所示.图9中红色曲线表示生成Arm-AB,绿色曲线表示生成Arm-BC,蓝色曲线表示生成Arm-CD,黄色曲线表示生成Arm-DA.参与生产Arm-AB,Arm-BC,Arm-CD和Arm-DA的“小支点”的反应速率依次增大.由图9可以看出,Arm-AB的数量达到90个所需

时间为20 000 s左右;Arm-BC的数量达到90个所需时间约为8 000 s;Arm-CD的数量达到90个所需时间约为5 600 s;而Arm-DA的数量达到90个所需时间为4 200 s.溶液中这4种臂链的数量越多,形成4臂DNA分子瓦的数量越多、用时越短.这表明,“小支点”的反应速率越快,越能缩短产生目标产物所需要的时间.在仿真中,可以方便地设定“小支点”的参数,在实验室中要想改变“小支点”的反应速率,需要改变“小支点”的序列长度,因为“小支点”的反应速率与其序列长度成指数关系<sup>[10,19]</sup>.

这个模型可以控制4种亚分子瓦自组装为4臂DNA分子瓦的开始时间,但是4个臂的形成顺序是不确定的,所以出现了图3中的中间产物Arm-X,Arm-Y和Arm-Z.这表明自组装结束后,溶液中有可能存在一部分不完整的4臂DNA分子瓦,即中间产物,这会影响自组装的产率.如果能确保4条DNA分子瓦的臂完整地自组装在1个4臂的分子瓦上,就能提高DNA分子瓦的成型率.这是下一步研究基于DNA链置换的可控型DNA自组装的方向.另外,本模型中的DNA控制链设计的是4种不同的DNA链.如果设计成相同的DNA链,一次性加入DNA控制链就可以控制亚分子瓦进行自组装.如果有必要,可以做一个催化电路<sup>[1]</sup>.催化电路的产物正好是DNA控制链,可以接下来进行本模型的其他反应.这样做的好处是,采用少量的DNA激活链即可激活催化电路,产生大量的DNA控制链,然后置换出亚分子瓦的黏性末端,为其自组装做好准备.

### 3 结论

本文提出了用DNA链置换电路控制亚分子瓦自组装4臂DNA分子瓦的模型,然后在亚分子瓦原型的基础上设计了亚分子瓦的分解结构,在Visual DSD仿真软件中仿真本次设计的模型,并观察了亚分子瓦等价结构的反应时间曲线.最后,在仿真中修改了链置换反应中“小支点”的反应速率,观察“小支点”反应速率对这种可控的DNA自组装时间响应的影响.从仿真结果看出,在加入控制DNA链后,开始出现4臂DNA分子瓦,通过增加控制链与其他反应链的比例和提高“小支点”的反应速率来提高DNA自组装的反应速度.

DNA链置换和DNA自组装的结合,使得动态型DNA技术和结构型DNA技术结合起来,有望产生更多有一定动态性能的复杂空间结构,这向更复杂、更精密的纳米智能结构前进了一步,也为研究

DNA 自组装提供了新方法. 以前自组装都是采用先升温后退火的方法使 DNA 链进行互补配对. 这是一种热处理方式,要求 DNA 溶液的温度变化. 而动态型和结构型 DNA 技术的结合能够在室温下完成自组装. 这在 DNA 自组装技术方面也是一个新的突破. 采用这种技术将可以产生更多更加智能的纳米结构、纳米机器人等.

### 参考文献:

- [1] Zhang D Y, Hariadi R F, Winfree E, et al. Integrating DNA strand-displacement circuitry with DNA tile self-assembly[J]. *Nature Communication*, 2013(4):1965.
- [2] Fu T J, Seeman N C. DNA double-crossover molecules [J]. *Biochemistry*, 1993, 32:3211.
- [3] LaBean T H, Yan H, Seeman N C, et al. Construction, analysis, ligation and self-assembly of DNA triple crossover complexes[J]. *Journal of American Chemistry Society*, 2000, 122:1848.
- [4] Shen Z, Yan H, Seeman N C, et al. Paranemic crossover DNA: a generalized holliday structure with applications in nanotechnology[J]. *Journal American Chemistry Society*, 2004, 126:1666.
- [5] Wang X, Seeman N C. Assembly and characterization of 8-arm and 12-arm DNA branched junctions [J]. *Journal American Chemistry Society*, 2007, 129:8169.
- [6] Rothmund P W. Assembly and characterization of 8-arm and 12-arm DNA branched junctions [J]. *Nature*, 2006, 440:297.
- [7] Wei B, Dai M J, Yin P. Complex shapes self-assembled from single-stranded DNA tiles[J]. *Nature*, 2012, 485:623.
- [8] Shi X L, Lu W, Wang Z Y, et al. Programmable DNA tile self-assembly using a hierarchical sub-tile strategy [J]. *Nanotechnology*, 2014, 1038:0957.
- [9] Frezza B M, Cockroft S L, Ghadiri M R. Modular multi-level circuits from immobilized DNA-based logic gates [J]. *Journal American Chemistry Society*, 2007, 129:14875.
- [10] Qian L L, Winfree E. A simple DNA gate motif for synthesizing large-scale circuits [J]. *Journal of the Royal Society Interface*, 2011, 70:5347.
- [11] Li W, Yang Y, Yan H, et al. Three-input majority logic gate and multiple input logic circuit based on DNA strand displacement [J]. *American Chemical Society Nano Letters*, 2013, 13:2980.
- [12] Zhu J B, Zhang L B, Wang E K, et al. Four-way junction-driven DNA strand displacement and its application in building majority logic circuit [J]. *American Chemical Society Nano*, 2013(7):10211.
- [13] Wang Y F, Wei D H, Cui G Z, et al. Arithmetic computation using self-assembly of DNA tiles: Subtraction in the method of complements [J]. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 2013(10):306.
- [14] Seelig G, Soloveichik D, Zhang D Y, et al. Enzyme-free nucleic acid logic circuits [J]. *Science*, 2006, 314:1585.
- [15] Cardelli L. Two-domain DNA strand displacement [J]. *Mathematical Structures in Computer Science*, 2013, 23:247.
- [16] Green S J, Lubrich D, Turberfield A J. DNA hairpins: Fuel for autonomous DNA devices [J]. *Biophysical Journal*, 2006, 91:2966.
- [17] Dirks R M, Pierce N A. A partition function algorithm for nucleic acid secondary structure including pseudoknots [J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2003, 24:1664.
- [18] Zhang D Y, Winfree E. Control of DNA strand displacement kinetics using toehold exchange [J]. *Journal American Chemistry Society*, 2009, 131(47):17303.
- [19] Muscat R A, Bath J, Turberfield A J. A programmable DNA molecular robot [J]. *Nano Letters*, 2011(11):982.

# 采用动态阈值和随机梯度的带噪声混沌系统的识别方法

马照瑞<sup>1</sup>, 栗娜<sup>2</sup>, 甘琤<sup>1</sup>, 李霞<sup>1</sup>, 朱训林<sup>3</sup>

- (1. 郑州轻工业学院 计算机与通信工程学院, 河南 郑州 450001;
2. 西亚斯国际学院 电子信息工程学院, 河南 新郑 451150;
3. 郑州大学 数学与统计学院, 河南 郑州 450001)

**摘要:**为了提高对带噪声混沌系统识别的准确性,结合小波神经网络,提出了基于动态阈值和随机梯度的识别方法.该方法将动态变化的阈值作用于小波系数,并与神经网络训练过程紧密结合,依据误差函数,采用随机梯度下降方法反向动态修改阈值,使系统误差更接近于理想输出.实验结果表明,该方法能合理去除混沌信号中的噪声,识别结果更为准确.

**关键词:**混沌系统;动态阈值;随机梯度;小波神经网络

**中图分类号:**TP391.4 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2014.06.020

## Identification of chaotic system with noise via dynamic threshold and stochastic gradient

MA Zhao-rui<sup>1</sup>, LI Na<sup>2</sup>, GAN Cheng<sup>1</sup>, LI Xia<sup>1</sup>, ZHU Xun-lin<sup>3</sup>

- (1. College of Computer and Communication Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;
2. School of Electronic Information Engineering, Sias International University, Xinzheng 451150, China;
3. School of Mathematics and Statistics, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** In order to improve identification exactness of chaotic system with noise, a new identification method based on wavelet neural network was presented, which was integrated with dynamic threshold and stochastic gradient. The method made dynamic threshold to affect wavelet coefficients, the train process was closely integrated with neural network and the threshold was dynamically and inversely modified based on error function and stochastic gradient, so the error was increasingly shrinking and approaching to the ideal output. The result showed that the method could reduce the noise of chaotic system and finally acquire better exactness.

**Key words:** chaotic system; dynamic threshold; stochastic gradient; wavelet neural network

## 0 引言

混沌系统普遍存在于自然界和社会中,其运动

对初始条件极为敏感.混沌系统的识别直接影响人们对于各种混沌状态研究的有效性和精确性,因此构建准确的识别方法是混沌系统研究中非常重要

收稿日期:2014-09-04

基金项目:国家自然科学基金项目(61174085,61374063);河南省教育厅科技攻关项目(14A520017,14A520059)

作者简介:马照瑞(1978—),男,河南省辉县人,郑州轻工业学院讲师,硕士,主要研究方向为计算机网络、无线传感.

的内容。

近年来,对于混沌系统的研究越来越广泛,其识别模型层出不穷,以小波神经网络 WNN (wavelet neural network) 为基础的研究更成为热点. 它以小波空间作为模式识别的特征空间,通过将小波基与信号向量的内积加权和来实现信号的特征提取和识别<sup>[1]</sup>. 结合遗传算法对参数的优化,李逊等<sup>[2]</sup>利用小波神经网络更准确地实现了混沌系统的识别,但也出现了新的问题,就是需要进一步研究各参数与预测能力的关系. 利用小波神经网络,对钢铁企业的能耗也可以进行很好的预测,进而指导企业的合理运转<sup>[3]</sup>. 在煤矿安全领域,赵金宪等<sup>[4]</sup>利用小波包和神经网络诊断并识别瓦斯传感器故障,给井下安全施工提供了一定的依据和保障. 赵劲松等<sup>[5]</sup>利用小波变换和神经网络,在传感器发生故障后,识别出了正常的模拟信号,有效完成了故障诊断,并判断出传感器的故障类型. 但大部分方法都较少涉及对于噪声的有效去除,虽然 B. Krishna 等<sup>[6]</sup>研究了带有噪声的混沌系统的识别,但其计算复杂,所提出的 WNN 模型也仅局限于河流数据的识别.

目前大多数方法在对信号进行变换和预测时,并没有有效地去噪,即使采取了去噪处理,阈值的选取也仅仅局限于某个数学模型,整个过程无法进行修改,与神经网络的训练过程脱离开来,有一定的缺陷. 本文采用动态阈值和随机梯度相结合的方法去噪,以期解决上述问题,并通过带有噪声的混沌系统的识别效果来验证该方法的有效性.

### 1 构建小波神经网络模型

小波神经网络是将小波变换和神经网络结合起来形成的一种新的神经网络,既能很好地利用小波变换的局部化优点,又能结合神经网络的自适应和自学习的特点,从而使新的网络具有更好的逼近和容错能力,可以取得较好的收敛速度和预测效果<sup>[7]</sup>. 常见小波神经网络模型如图 1 所示.

本文的模型采用 K-J-I 结构,  $w_{i,j}$  是第  $j$  个隐层节点和第  $i$  个输出层之间的权重,  $x_k$  是经过多分辨率去噪后的网络输入矢量,  $y_i$  是网络实际输出矢量,  $d_i$  是网络期望输出矢量,  $w_{j,o}$  和  $w_{i,o}$  是隐含层结点  $j$  和输出层结点  $i$  的阈值,  $P$  为样本个数. 该小波神经网络的模型可表示为

$$y_i = \sigma \sum_{j=0}^J w_{i,j} \sum_{k=0}^K h\left(\frac{t - b_k}{a_k}\right) x_k \quad (1)$$

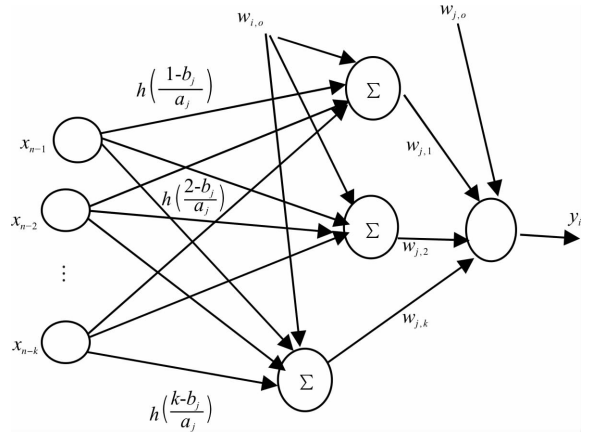


图 1 小波神经网络模型

其中  $\sigma$  取 Sigmoid 函数,其表达式为

$$\sigma(x) = \frac{1}{1 + e^{-x}} \quad (2)$$

小波函数的使用较多,本文采用 Morelet 函数,其表达式为

$$h(t) = \cos(1.75t) \exp\left(-\frac{t^2}{2}\right)$$

对于输入输出的  $L$  个样本对,目的是确定网络参数,本文则通过 LMS 最小二乘的代价函数

$$E = \frac{1}{2} \sum_{p=1}^P \sum_{n=1}^N (d_i - y_i)^2$$

优化参数  $w_{i,j}$ ,  $a_k$  和  $b_k$ .

### 2 动态阈值和随机梯度去噪

在多分辨率动态阈值去噪的过程中,核心步骤是在小波系数上作用阈值,并与神经网络训练过程结合起来不断反向修改阈值. 由于噪声信号的能量谱相对分散,所以其系数绝对值小,通常分解后得到的系数  $d_{j,k}$  是噪声的主要表现,阈值的选取直接影响降噪的效果. 在多数网络模型中,阈值选取与神经网络训练过程脱离,没有体现出网络训练过程对它的要求. 针对这个问题,笔者提出依据误差函数反向动态修改阈值的方法,使误差更小更接近于理想输出.

定义修改  $d_{j,k}$  阈值函数为

$$T(d_{j,k}, \tau_j) = \begin{cases} 0 & |d_{j,k}| \leq \tau_j \\ d_{j,k} - \text{sign}(d_{j,k}) \tau_j & \text{其他} \end{cases} \quad (3)$$

则  $\tilde{d}_{j,k} = T(d_{j,k}, \tau_j)$ , 上式变为

$$\tilde{a}_{j-1,k} = \sum_{n \in Z} (h_{k-2n} \tilde{a}_{j,k} + g_{k-2n} \tilde{d}_{j,k}) \quad \tilde{a}_{j,k} = a_{j,k}$$

采用随机梯度下降法优化参数  $\tau_j$ , 使  $\tau_j \leftarrow \tau_j - \eta \frac{\partial E}{\partial \tau_j}$ , 由定义可知  $\tau_j$  非负, 且  $\tau_j$  应小于尺度  $J$  上所有小波参数最大值的绝对值, 即  $0 < \tau_j \leq |d_{\max}^j|$ . 引入无界阈值  $\tau_j^\infty$ , 该参数将信号区间从原来的  $(-\infty, +\infty)$  映射到了  $\tau_j$  的所在区间  $(0, d_{\max}^j)$ , 参数优化变为  $\tau_j^\infty \leftarrow \tau_j^\infty - \eta \frac{\partial E}{\partial \tau_j^\infty}$ , 由此定义 Sigmoid 函数为

$$\tau_j = d_{\max}^j / (1 + e^{-\tau_j^\infty}) \quad j = 1, 2, \dots, J \quad (4)$$

$$\text{则 } \frac{\partial E}{\partial \tau_j^\infty} = \sum_{k=1}^K \frac{\partial E}{\partial x_k} \frac{\partial x_k}{\partial \tau_j^\infty}$$

由 ①② 可得

$$\frac{\partial E}{\partial x_k} = - \sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J (d_i - y_i) \sigma' w_{ij} h(t_{ab}) \quad (5)$$

考虑到初始时的关系  $x_k = \tilde{a}_{0,k}$ , 由 ③④⑤ 可得

$$\frac{\partial x_k}{\partial \tau_j^\infty} = \sum_{k=1}^C W_{i,k}^R \frac{\partial T(d_{i,k})}{\partial \tau_j} \tau_j (1 - \tau_j / d_{\max}^j)$$

其中,  $C = (d_{1,k}, d_{2,k}, \dots, d_{J,k})^T, j = 1, 2, \dots, J$ , 而  $W_{i,k}^R$  依赖重构时相应的小波系数.

### 3 实验结果与分析

Logistic 的混沌映射方程为  $x(t + 1) = kx(t)(1 - x(t))$ , 改变参数  $k$  能产生一系列不动点、极限环和混沌等复杂动力学行为, 当  $3 \leq k \leq 4$  时, 系统的动力学形态十分复杂, 且周期性地进入混沌状态<sup>[8]</sup>. 本文参数选取如下:  $k = 4$ , 初值  $x(0) = 0.001 04$ , 初始权值在  $[-1, 1]$  之间, 训练样本 300 个, 测试样本 200 个, 训练 5 000 次, 网络结构 1 - 6 - 1, 采用 D4 小波系数消噪.

图 2 所示为带有 1% 高斯噪声的 Logistic 混沌方程图, 图 3 则给出了采用本文方法的识别效果, 这里  $MSE$  计算结果是 2.54. 可以看出本文方法的识别效果近似逼近实际的 Logistic 方程图, 显示出很好的识别精度.

笔者进一步将本文方法与仅使用小波神经网络 (WNN) 和模糊神经网络 (FNN) 两种方法进行混沌系统识别的性能进行对比分析. 图 4 给出了三种方法的客观最小优化性能比较, 随着噪声百分比的增加, 本文方法的客观最小优化性能下降得最慢, 识别的效果更好.

综上所述可以看出, 本文方法能够准确地对混沌系统中的噪声进行去噪, 因而可以获得较高的识别率. 同时本文方法比常见的 WNN 和 FNN 的识别性能更优, 具有更快的收敛速度和更高的识别精度.

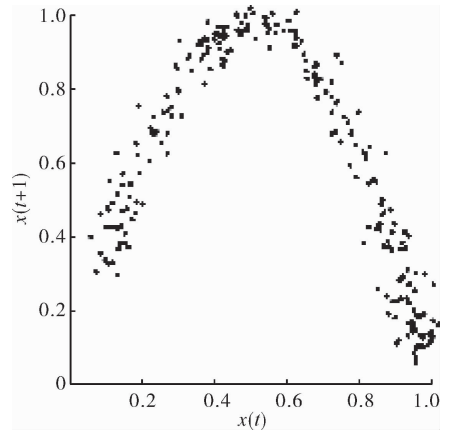


图 2 带有 1% 高斯噪声的 Logistic 混沌方程图

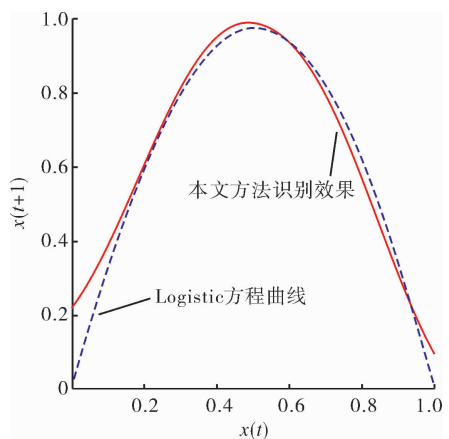


图 3 本文方法识别效果

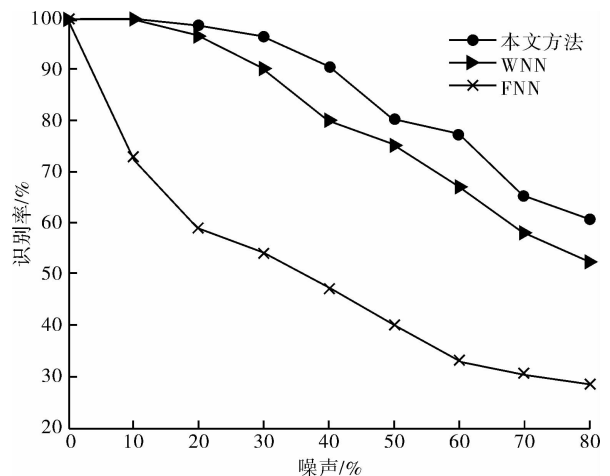


图 4 三种方法的识别性能比较

### 4 结论

本文利用动态阈值和随机梯度, 结合小波神经网络模型, 对带有高斯噪声的混沌系统进行去噪, (下转第 102 页)

# 水泥养护室温度 参数自整定模糊 PID 控制算法研究

孙君曼, 郭庭海, 周琼, 牛云龙

(郑州轻工业学院 电气信息工程学院, 河南 郑州 450002)

**摘要:**针对水泥养护室温度控制自动化程度低、温度控制很难达到国标要求的现状,提出参数自整定模糊 PID 控制算法.该算法通过实时修正 PID 参数来确保系统精度及稳定性. Matlab 仿真结果表明,参数自整定模糊 PID 控制系统比传统的 PID 控制具有更好的稳定性和鲁棒性.

**关键词:**模糊 PID 控制;参数自整定;温度控制;水泥养护室

**中图分类号:**TP29;TU521 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2014.06.021

## Parameter self-tuning fuzzy PID control algorithm of concrete curing room temperature

SUN Jun-man, GUO Ting-hai, ZHOU Qiong, NIU Yun-long

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

**Abstract:** In order to solve the problems such as the low degree of automation of concrete curing room temperature control, the difficulty for the temperature control to meet the requirements of national standard, the parameter self-tuning fuzzy PID control algorithm was put forward. The algorithm through the real-time correction PID parameters to ensure the system accuracy and stability. The Matlab simulation results showed that the parameter self-tuning fuzzy PID control system has better stability and robustness than the traditional PID.

**Key words:** fuzzy PID control; parameter self-tuning; temperature control; concrete curing room

## 0 引言

随着社会的进步及建材行业的不断发展,水泥试件的养护变得越来越重要.水泥试件的养护环境对试件强度和早期性能有明显的影 响,在水泥养护室各项环境指标中,对温度的监控最为重要.长期以来,水泥试件养护室的温度都是靠人工来控制,其控制精度低,养护质量不稳,而且操作麻烦、管理不便、能耗和水耗都很大,无法满足国家标准 GB/T 17671—1999 及 GB/T 50081—2002 对水泥产品和

混凝土制品等建筑材料试样养护条件的要求,即标准养护温度为 $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ ,相对湿度 $>95\% \text{RH}$ .

近年来,随着质检部门对建材质量管理的加强和自动化技术的发展,很多水泥试件养护室温度自动控制的方法和设备应运而生<sup>[1]</sup>.但是这些方法和设备都存在或多或少的缺点,例如稳定性差、控制精度低、操作麻烦、无法实现养护室的自动化管理、人机交互不够直观等.因此,本文拟提出基于参数自整定模糊 PID 控制算法的水泥养护室温度监控系统,以提高温度控制的稳定性和鲁棒性.

收稿日期:2014-07-27

基金项目:河南省科技厅重点科技攻关项目(122102210071)

作者简介:孙君曼(1969—),女,河南省驻马店市人,郑州轻工业学院教授,博士,主要研究方向为复杂对象测控.

# 1 系统总体设计

本系统以温度作为控制对象、空调作为执行机构,对水泥养护室温度进行监控.系统结构框图如图 1 所示.

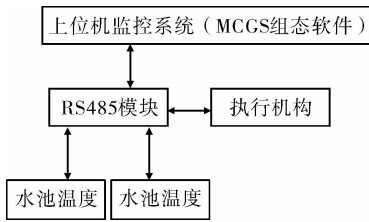


图 1 系统结构图

利用 DS18B20 温度传感器作为温度检测元件,将检测到的水池内温度数据上传到组态软件中,通过组态软件内部参数自整定模糊 PID 控制算法运算后,将计算所得的数据下传到执行模块内部,由执行机构实现对温度的控制.主程序流程图如图 2 所示.

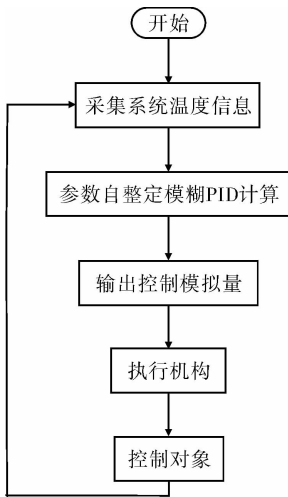


图 2 主程序流程图

该系统上位机采用的 MCGS 组态软件具有良好的人机界面及强大的数据计算功能,能够清楚地将温度传感器采集到的温度呈现在用户面前.用户还可以利用特定的算法在 MCGS 中对数据进行计算、处理,得到用户自己需要的数据.

# 2 参数自整定模糊 PID 控制算法设计

要针对水泥养护室温度进行控制,就要考虑温度本身所具有的参数变化缓慢、滞后现象严重等特点.本系统采用参数自整定模糊 PID 控制算法<sup>[2]</sup>,通过 Matlab 软件对其仿真研究.

## 2.1 PID 控制器

PID 控制是工业控制中较早发展起来的控制策略之一<sup>[3]</sup>,由于其算法简单、鲁棒性好、可靠性高,被广泛应用于工业过程控制,尤其适用于可建立精确数学模型的确定性控制系统.

PID 控制器由比例单元、积分单元和微分单元组成,将连续生产过程中产生的控制偏差由比例、积分和微分通过线性组合构成控制量,进而对被控对象进行控制.其原理如图 3 所示.

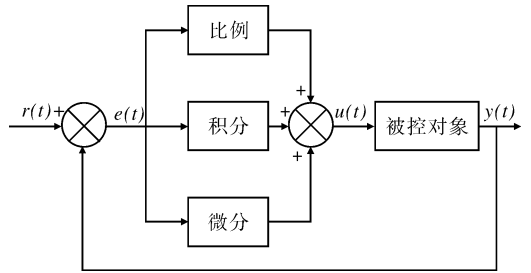


图 3 PID 控制系统原理图

设定值  $r(t)$  与测量实际值  $y(t)$  之间构成偏差  $e(t)$ ,当  $e(t) \neq 0$  时,比例控制器就立即产生控制作用以减少偏差<sup>[4]</sup>.积分控制主要用于消除静差,其作用主要取决于积分时间.微分控制主要反映偏差信号的变化趋势,以便在偏差信号值变大以前加入一个早期修正信号,从而加快系统动作速度,减小调节时间.PID 控制器的控制规律为

$$u(t) = K_p \left[ e(t) + \frac{1}{T_I} \int_0^t e(t) dt + T_D \frac{de(t)}{dt} \right]$$

写成传递函数形式为

$$G(s) = K_p \left( 1 + \frac{1}{T_I s} + T_D s \right)$$

其中,  $K_p$  是比例系数,  $T_I$  是积分时间常数,  $T_D$  为微分时间常数.

## 2.2 参数自整定模糊 PID 控制器

PID 控制的关键<sup>[4-6]</sup>是用模糊控制原理来确定 PID 参数,也就是通过系统偏差和偏差变化率,依据模糊规则对 PID 参数进行在线整定<sup>[5]</sup>.具体方法是:先找出 PID 各个参数与偏差和偏差变化率之间的模糊关系,在运行过程中不断计算偏差与偏差变化率,再根据模糊控制原理对各参数进行修改,以满足系统在处于不同偏差和偏差变化率时对控制参数的不同要求.实施 PID 控制后的控制对象具有良好的动态性能和静态性能,计算量小,易于用单片机实现.图 4 是模糊 PID 控制系统原理图.



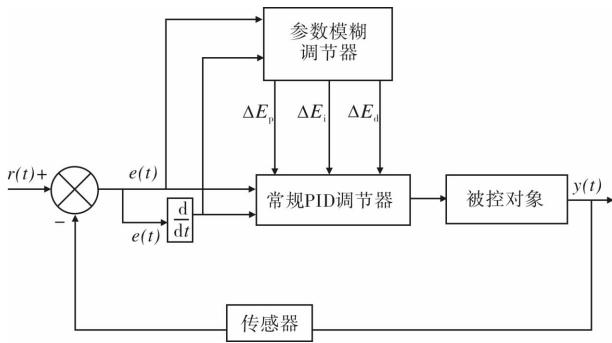


图 4 模糊 PID 控制系统原理图

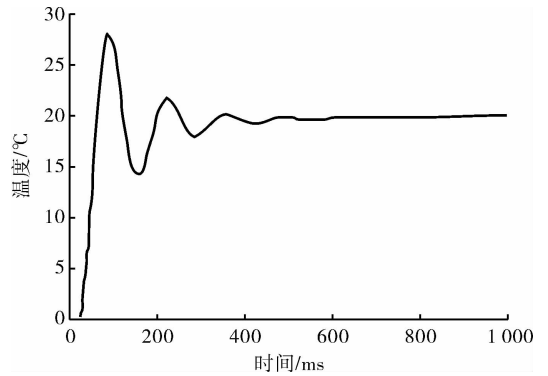


图 6 PID 控制器仿真结果

在实践应用中,模糊控制操作人员易于通过人的自然语言进行人机界面联系,这些模糊条件语句很容易加入控制环节.采用模糊控制后,过程的动态响应品质优于常规 PID 控制,且系统对过程参数的变化具有较强的适应性.

### 3 仿真结果与分析

在工业控制中,温度是一阶惯性滞后系统,因此其传递函数

$$G(s) = \frac{K \cdot e^{-\tau s}}{Ts + 1}$$

其中,  $K$  为对象的静态增益,  $T$  为对象的时间常数,  $\tau$  为对象的纯滞后时间.笔者用科恩 - 库恩算法 (Cohn-Coon) 来确定近似传递函数

$$G(s) = \frac{0.92}{144s + 1}$$

#### 3.1 PID 控制器仿真

在 Simulink 中创建的养护室温度 PID 控制系统结构图如图 5 所示.

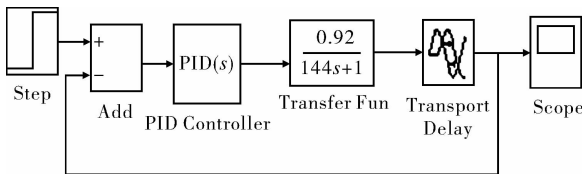


图 5 养护室温度 PID 控制系统仿真图

对 Simulink 中各模块参数进行设定,在 Transport Delay 中设定滞后时间为 40 s.在 PID Controller 中设定参数  $K_p = 3, K_i = 0.2, K_d = 0.01$ ,给定的温度为 20 ℃,得到的 PID 控制器仿真结果见图 6.由图 6 可以看出,调节时间为 800 ms,超调量为 40%,稳态误差为零.

#### 3.2 参数自整定模糊 PID 控制系统仿真

首先利用 Matlab 设计名为 a. fis 的 Mamdani 型

模糊控制器,输入变量为  $e$  和  $ec$ ,输出变量为  $K_p$  和  $K_i$ .对参数自整定模糊 PID 控制系统进行仿真设计(见图 7),再运用模糊合成运算对  $e$  和  $ec$  进行综合考虑和分析,采用与操作来完善模糊合成方法.本文采用的模糊合成方法是中心法 Centroid.

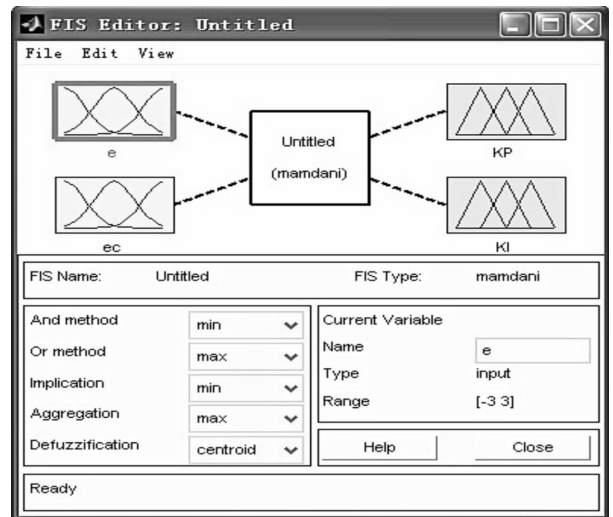


图 7 模糊控制器仿真设计图

在 Rule Editor 窗口输入模糊控制器的控制规则,其形式为 if  $e \sim$  and  $ec \sim$ , then  $K_p \sim, K_i \sim$  ( $\sim$  代表各变量的模糊值),  $K_p, K_i$  的模糊控制规则见表 1 和表 2.

表 1  $K_p$  的模糊控制规则

$e$	$ec$						
	NB	NM	NS	Z	PS	PM	PB
NB	Z	Z	M	B	M	S	Z
NM	Z	Z	B	B	B	S	Z
NS	Z	Z	B	B	B	Z	Z
Z	Z	Z	B	B	B	Z	Z
PS	Z	Z	B	B	B	Z	Z
PM	Z	S	B	B	B	S	Z
PB	Z	S	M	B	M	S	Z

表 2  $K_1$  的模糊控制规则

$e$	$ec$						
	NB	NM	NS	Z	PS	PM	PB
NB	M	S	M	M	M	S	M
NM	B	M	B	B	B	M	S
NS	B	M	B	B	B	M	S
Z	B	M	B	Z	B	M	S
PS	B	M	B	B	B	M	S
PM	B	M	B	B	B	M	S
PB	B	S	M	M	M	S	M

利用该模糊控制器在 Simulink 中构架参数自整定模糊 PID 控制系统仿真设计如图 8 所示,在 Simulink 中给定不同的参数值,可以得到不同的仿真曲线图<sup>[6]</sup>.将得到的仿真图进行对比分析,能够直观地看出超调量及达到温度平稳所需的时间.

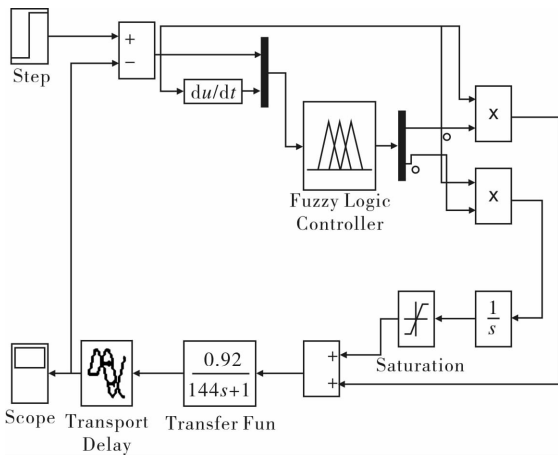


图 8 参数自整定模糊 PID 控制系统仿真设计图

给定温度为 20 °C 时,参数自整定模糊 PID 控制系统仿真曲线如图 9 所示.

通过图 6 与图 9 比较可以看出,参数自整定模糊 PID 控制在 400 ms 时达到 20 °C,而单纯的 PID 控制在 800 ms 时才达到 20 °C,并且参数自整定模糊 PID 算法没有超调量,可以迅速、稳定地达到 20 °C.

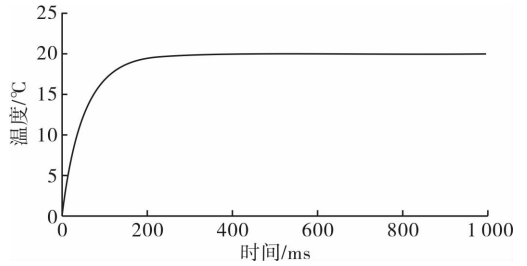


图 9 参数自整定模糊 PID 控制系统仿真曲线图

### 4 结语

本文针对水泥养护室温度控制自动化程度低、温度控制很难达到国标要求的现状,构建了基于参数自整定模糊 PID 算法的控制系统.理论分析和 Matlab 仿真结果表明,参数自整定模糊 PID 算法相比传统的 PID 算法,具有响应速度快、超调量小、抗干扰能力强等优点,同时还可以应用于后续的 MCGS 开发.

### 参考文献:

- [1] 张海艳.影响水泥强度的因素及控制措施[J].中国建材科技,2011(5):1.
- [2] 章浩伟,刘海刚,刘颖,等.模糊自适应 PID 控制在灭菌隧道烘箱温度控制系统中的应用与仿真[J].中国医学物理学志,2013(2):4027.
- [3] 王麟,张科.基于 MATLAB 的自整定模糊 PID 控制系统[J].探测与控制学报,2008(2):73.
- [4] 路康,闫文科.模糊 PID 在真空干燥箱温度控制系统中的应用[J].郑州轻工业学院学报:自然科学版,2008,23(2):50.
- [5] 苟轩,谢华,程玉华,等.模糊 PID 算法在双闭环温控系统中的应用[J].中国测试,2011(4):76.
- [6] 蔡钟山,张认成,杨建红.沥青砂浆车液压系统的辨识与 PID 参数整定[J].郑州轻工业学院学报:自然科学版,2011,26(5):27.

# 带利息力和交易费用的风险模型的最优分红策略

岳毅蒙, 赵锐, 王辉

(商洛学院 数学与计算机应用学院, 陕西 商洛 726000)

**摘要:**研究了保险精算中带利息力和交易费用的经典风险模型的最优分红策略问题,认为:在分红约束的情况下,以股东的折现分红减去惩罚折现注资的差的期望值最大化为目标,利用随机控制理论建立相应的HJB方程,最终得到相应的解,并得出最优分红策略,是Threshold策略.

**关键词:**分红策略;随机控制;HJB方程

**中图分类号:**O211.6;F840.47 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2014.06.022

## Optimal dividend strategies for a risk model under force of interest and transaction cost

YUE Yi-meng, ZHAO Rui, WANG Hui

(College of Mathematics and Computational Science, Shangluo University, Shangluo 726000, China)

**Abstract:** Considering the classical risk model with optimal dividend payments under force of interest and transaction cost, with maximizing the discounted dividend payments minus the penalized discounted capital injections as the object the corresponding Hamilton-Jacobi-Bellman equation was built by stochastic control theory. A method to determine numerically the solution to the integro-differential equation was derived. It showed that the optimal strategy was threshold strategy.

**Key words:** dividend strategy; random control; hamilton-Jacobi-Bellman (HJB) equation

## 0 引言

最优分红问题是近几年保险精算研究中的热点问题之一, B. De Finetti<sup>[1]</sup>于1957年首次在精算大会上提出该问题后,引起了广大学者的关注.文献[2]得到了带常利率的风险模型的最优分红策略为带状策略,证明了在指数索赔情况下其为边界策略.文献[3]得到了带利息力的风险模型的最优注

资和分红策略是Threshold策略,但该模型未考虑交易费用,而在实际应用中,每次分红都需要支付一定的交易费用,交易费用是一个不可忽略的因素.考虑到金融机构是监管下的企业,为保证其良性运营,监管部门会要求它保持一个正的盈余水平,即限制保险公司要保证最小正盈余大于0.本文在考虑这两种因素的前提下,结合文献[4-13]的研究,讨论带利息力和交易费用的风险模型的最优分红

收稿日期:2014-08-20

基金项目:陕西省自然科学基金基础研究计划项目(2013JM1023);陕西省教育厅科研项目(2013JK0605);陕西省教育科学“十二五”规划课题项目(SGH13406);商洛学院科研项目(13SKY013,10SKY023,12SKY-FWDF011)

作者简介:岳毅蒙(1984—),男,陕西省富平市人,商洛学院讲师,硕士,主要研究方向为金融数学与保险精算.

和注资问题,为保险公司的策略选择提供一定的参考.

## 1 模型构建

考虑保险公司的风险盈余过程

$$U_t = xe^{rt} + c \int_0^t e^{r(t-s)} ds - \int_0^t e^{r(t-s)} d \sum_{i=1}^{N_s} X_i$$

其中,  $x$  是初始资金; 保费收入率  $c > 0$ ;  $\{N(t)\}_{t \geq 0}$  是参数为  $\lambda > 0$  的泊松过程;  $\{X_i\}_{i \in \mathbb{N}}$  是相互独立同分布的随机变量, 其概率函数为  $p(\cdot)$ , 均值  $E[Y_i] = \mu$ . 在此模型基础上引入策略  $\pi = \{(D_t, Z_t)\}$ , 其中  $\{D_t\}$  表示到时刻  $t$  为止的累积分红,  $\{Z_t\}$  表示到时刻  $t$  为止的累积注资. 一个策略要称为可行策略, 需满足以下条件

1)  $\{D_t\}$  是右连左极的, 增的适应的过程, 且满足  $D_{0-} = 0$ ;

2)  $\{Z_t\}$  是左连右极的, 增的适应的过程, 且满足  $Z_0 = 0$ .

则盈余过程转化为

$$U_t^\pi = xe^{rt} + c \int_0^t e^{r(t-s)} ds - \int_0^t e^{r(t-s)} d \sum_{i=1}^{N_s} X_i - \int_0^t e^{r(t-s)} dD_s^\pi + \int_0^t e^{r(t-s)} dZ_s^\pi$$

其中,  $r > 0$  表示利息力. 假设要求保险公司最低盈余  $m > 0$ , 那么破产时刻定义为

$$T^\pi = \inf\{t \geq 0, X_{t+}^\pi < m\}$$

对每个可行策略  $\pi$  的值定义为

$$V_\pi(x) = E_x[\beta \int_0^{T^\pi} e^{-\delta t} dD_t - \varphi \int_0^{T^\pi} e^{-\delta t} dZ_t]$$

其中,  $\beta < 1$  表示分红交易费用的比例因子,  $\varphi > 1$  是罚金因子. 令  $\delta > r$ , 本文考虑带有约束的分红策略, 则目标就是最大化值函数  $V_\pi(x)$ , 即

$$V(x) = \sup_{\pi \in \Pi} V_\pi(x)$$

其中,  $\Pi$  表示所有可行策略的集合.

## 2 值函数和 HJB 方程

**引理 1** 值函数  $V(x)$  在  $[m, +\infty)$  上是增的, 且满足  $\lim_{x \rightarrow \infty} V(x) = \beta u_0 / \delta$ .

**引理 2** 值函数  $V(x)$  在  $[m, +\infty)$  上是凹的且 Lipschitz 连续.

**定理 1** 值函数  $V(x)$  在  $[m, +\infty)$  上几乎处处可导, 且满足 HJB 方程

$$\begin{aligned} \max \{ & [(c + rx - u)V'(x) + \beta u - (\lambda + \delta)V(x) + \\ & \lambda \int_0^\infty V(x-y)p(y)dy] \} 1_{|m < x < b\pi|} + \\ & [V(b^\pi) + (x - b^\pi) - V(x)] 1_{|x \geq b\pi|} + \\ & [V(m) + \varphi(x - m) - V(x)] 1_{|x \leq m|} = 0 \end{aligned} \quad (1)$$

**证明** 由

$$V(x) \geq E_x[\beta \int_0^{\bar{\tau}} e^{-\delta t} dD_t^\pi - \varphi \int_0^{\bar{\tau}} e^{-\delta t} dZ_t^\pi] =$$

$$\begin{aligned} & E_x[\beta \int_0^{\bar{\tau}} e^{-\delta t} dD_t^\pi - \varphi \int_0^{\bar{\tau}} e^{-\delta t} dZ_t^\pi + \\ & \beta e^{-\delta \bar{\tau}} \int_{\bar{\tau}-}^{\bar{\tau}} e^{-\delta(t-\bar{\tau})} dD_t^\pi - \varphi \int_{\bar{\tau}-}^{\bar{\tau}} e^{-\delta(t-\bar{\tau})} dZ_t^\pi] = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & E_x[\beta \int_0^{\bar{\tau}} ce^{-\delta t} 1_{|x=b\pi|} dt - \varphi \int_0^{\bar{\tau}} e^{-\delta t} dZ_t^\pi + \\ & \beta e^{-\delta \bar{\tau}} V(X_{\bar{\tau}}^\pi) + 1_{|x \geq b\pi|} (x - b^\pi)] \end{aligned}$$

其中,  $\bar{\tau}$  表示停时, 若  $\tau \leq \tau^\pi$ , 则  $\bar{\tau} = \tau^\pi$ , 所以

$$V(x) = \Phi(x, \tau^\pi) = \Phi(x, \bar{\tau}) =$$

$$E_x[\beta \int_0^{\bar{\tau}} ce^{-\delta t} 1_{|x=b\pi|} dt - \varphi \int_0^{\bar{\tau}} e^{-\delta t} dZ_t^\pi +$$

$$\beta e^{-\delta \bar{\tau}} V(X_{\bar{\tau}}^\pi) + 1_{|x \geq b\pi|} (x - b^\pi)]$$

综上所述可得

$$\begin{aligned} V(x) = \sup E_x[ & \beta \int_0^{\bar{\tau}} ce^{-\delta t} 1_{|x=b\pi|} dt - \\ & \varphi \int_0^{\bar{\tau}} e^{-\delta t} dZ_t^\pi + \beta e^{-\delta \bar{\tau}} V(X_{\bar{\tau}}^\pi) + 1_{|x \geq b\pi|} (x - b^\pi)] \end{aligned}$$

当  $x \in [m, b^\pi]$ , 应用 Itô 公式得

$$e^{-\delta(t \wedge \tau)} V(X_{t \wedge \tau}^\pi) =$$

$$V(x) + \int_0^{t \wedge \tau} e^{-\delta s} c V'(X_s^\pi) 1_{(X_s^\pi < b\pi)} ds -$$

$$r \int_0^{t \wedge \tau} e^{-\delta s} V(X_s^\pi) ds + \sum_{X_s^\pi \neq X_{s+}^\pi} e^{-\delta s} (V(X_s^\pi) -$$

$$V(X_{s+}^\pi)) + \sum_{X_s^\pi \neq X_{s-}^\pi} e^{-\delta s} (V(X_{s+}^\pi) - V(X_s^\pi)) \quad (2)$$

其中,  $X_s^\pi \neq X_{s+}^\pi$  仅在注资时刻发生, 所以

$$\sum_{\substack{0 \leq s \leq t \wedge \tau \\ X_s^\pi \neq X_{s+}^\pi}} e^{-\delta s} [V(X_{s+}^\pi) - V(X_s^\pi)] = \varphi \int_0^{t \wedge \tau} e^{-\delta s} dZ_s^\pi$$

当索赔到达或分红时,  $X_{s-}^\pi \neq X_s^\pi$ , 由索赔到达引起的跳, 导致了

$$M(t \wedge \tau) = \sum_{\substack{0 \leq s \leq t \wedge \tau \\ X_s^\pi \neq X_{s-}^\pi}} e^{-\delta s} [V(X_s^\pi) - V(X_{s-}^\pi)] -$$

$$\lambda \int_0^{t \wedge \tau} \int_0^\infty e^{-\delta s} (V(X_{s-}^\pi - y) - V(X_{s-}^\pi)) dF(y) ds$$

是一个 0 均值的鞅. 对等式 (2) 两边取期望, 得

$$Ee^{-\delta(t \wedge \tau)} V(X_{t \wedge \tau}^\pi) = V(x) + E\varphi \int_0^{t \wedge \tau} e^{-\delta s} dZ_s^\pi +$$

$$E \int_0^{t \wedge \tau} e^{-\delta s} [(c + rx - u)V'(X_s^\pi) + \lambda \int_0^\infty V(X_s^\pi - y)] dF(y) - (\lambda + \delta)V(X_s^\pi) + \beta u] 1_{|x < b^\pi|} ds + E \int_0^{t \wedge \tau} e^{-\delta s} [\lambda \int_0^\infty V(X_s^\pi - y)] dF(y) - (\lambda + \delta)V(X_s^\pi)] 1_{|x = b^\pi|} ds$$

若  $x \in C \cap (0, b^\pi)$ , 假设  $C$  是开集, 则  $\tau^\pi > 0$ , 化简上式得

$$(c + rx - u)V'(x) + \beta u - (\lambda + \delta)V(x) + \lambda \int_0^\infty V(x - y)p(y)dy = 0$$

若  $x \in C \cap [b^\pi, \infty)$ , 则

$$V(x) = V(b^\pi) + x - b^\pi$$

若  $x \in C \cap (-\infty, m]$ , 则

$$V(x) = V(m) + \varphi(x - m)$$

故对于  $x \in C$ , 有

$$[(c + rx - u)V'(x) + \beta u - (\lambda + \delta)V(x) + \lambda \int_0^\infty V(x - y)p(y)dy] 1_{|m < x < b^\pi|} + [V(b^\pi) + (x - b^\pi) - V(x)] 1_{|x \geq b^\pi|} + [V(m) + \varphi(x - m) - V(x)] 1_{|x \leq m|} = 0$$

若假设  $\tau$  为任意停时, 则当  $x \in (m, b^\pi)$  时, 有

$$(c + rx - u)V'(x) + \beta u - (\lambda + \delta)V(x) + \lambda \int_0^\infty V(x - y)p(y)dy \leq 0$$

当  $x \in [b^\pi, \infty)$  时, 有

$$V(x) \geq V(b^\pi) + x - b^\pi$$

当  $x \in (-\infty, m]$  时, 有

$$V(x) \geq V(m) + \varphi(x - m)$$

所以, 对于  $x \in R$ , 有

$$[(c + rx - u)V'(x) + \beta u - (\lambda + \delta)V(x) + \lambda \int_0^\infty V(x - y)p(y)dy] 1_{m < x < b^\pi} + [V(b^\pi) + (x - b^\pi) - V(x)] 1_{|x \geq b^\pi|} + [V(m) + \varphi(x - m) - V(x)] 1_{|x \leq m|} \leq 0$$

又  $V(x) \geq 0 (x \in R)$ , 因此对于每个  $x$ , 上面两个不等式至少有一个成立, 即定理成立.

### 3 最优分红策略

由引理 1 知, 一定存在一个常数

$$b^* = \inf \{x : V'(x) \leq \beta\}$$

根据定理 1 构建策略  $\pi^* = \{u_t^*, Z_t^*\}$  满足

$$u_t^* = \begin{cases} 0, & x < b^* \Leftrightarrow V'(x) > \beta \\ \alpha, & x \geq b^* \Leftrightarrow V'(x) \leq \beta \end{cases} \quad (3)$$

即盈余在  $m$  和  $b^*$  之间时, 不发生分红和注资; 当盈余到达或超过  $b^*$  时, 以比率  $\alpha$  进行分红, 但不注资; 当盈余小于  $m$  时, 发生注资.

**定理 2** 由 (3) 给出的 Threshold 策略  $\pi^* = \{u_t^*, Z_t^*\}$  是最优策略.

**证明** 易知策略  $\pi^* = \{u_t^*, Z_t^*\}$  是一个允许策略. 令  $V^*(x)$  表示相应的值函数,  $T^*$  表示策略 (3) 下破产时刻, 由引理 2 和方程 (1) 可得

$$f(X_{t \wedge T^*}^\pi) e^{-\delta(t \wedge T^*)} - f(x) +$$

$$\beta \int_0^{t \wedge T^*} e^{-\delta s} U_s^* ds - \varphi \int_0^{t \wedge T^*} e^{-\delta s} dZ_s^*$$

是一个期望为 0 的鞅. 所以

$$f(x) = E_x[f(X_{t \wedge T^*}^\pi) e^{-\delta(t \wedge T^*)} - f(x) +$$

$$\beta \int_0^{t \wedge T^*} e^{-\delta s} U_s^* ds - \varphi \int_0^{t \wedge T^*} e^{-\delta s} dZ_s^*]$$

由  $f(x)$  的有界性可知, 当  $t \rightarrow \infty$  时, 有

$$E_x[f(X_{t \wedge T^*}^\pi) e^{-\delta(t \wedge T^*)}] \rightarrow 0$$

故  $f(x) = V^*(x) \leq V(x)$ .

另外, 由于  $f(x)$  是增的且当  $x \leq -f(0)/\varphi$  时,  $f(x) = 0$ ,  $f(x)$  在  $(-\infty, +\infty)$  上非负, 对任意策略  $\pi$ , 由 HJB 方程可知

$$f(x) \geq E[f(X_{t \wedge T}^\pi) e^{-\delta(t \wedge T)} - f(x) - \varphi \int_0^{t \wedge T} e^{-\delta s} dZ_s] \geq$$

$$E[\beta \int_0^{t \wedge T} e^{-\delta s} U_s ds - \varphi \int_0^{t \wedge T} e^{-\delta s} dZ_s]$$

令  $t \rightarrow \infty$ , 则  $f(x) \geq V^\pi(x)$ .

所以  $f(x) = V(x)$ .

### 4 结语

本文在带利息力和交易费用的基础上考虑风险模型的最优分红问题, 利用随机控制理论建立相应的 HJB 方程, 求出相应的解, 得出最优策略是 Threshold 策略的结论. 这一研究推广了前人的理论, 使风险模型更加符合实际, 更具现实意义, 这一结论可为保险公司的稳健性经营提供某种理论支持.

### 参考文献:

[1] De Finetti B. Su un' impostazione alternativa della teoria collettiva del rischio[J]. Transactions of the XVth International Congress of Actuaries, 1957, 2(1): 433.

- [2] Albrecher H, Thonhauser S. Optimal dividend strategies for a risk process under force of interest [J]. *Insurance: Mathematics and Economics*, 2008, 43(1): 134.
- [3] Fang Y, Qu Z. Optimal dividend and capital injection strategies for a risk model under force of interest [J]. *Mathematical Problems in Engineering*, 2013, 2013: 110.
- [4] Fang Y, Wu R. Optimal dividend strategy in the compound Poisson model with constant interest [J]. *Stochastic Models*, 2007, 23(1): 149.
- [5] Gao S, Liu Z. The perturbed compound Poisson risk model with constant interest and a threshold dividend strategy [J]. *Journal of Computational and Applied Mathematics*, 2010, 233(9): 2181.
- [6] Cai J, Yang H. Ruin in the perturbed compound Poisson risk process under interest force [J]. *Advances in Applied Probability*, 2005, 2005: 819 - 835.
- [7] Lin X S, Pavlova K P. The compound Poisson risk model with a threshold dividend strategy [J]. *Insurance: Mathematics and Economics*, 2006, 38(1): 57.
- [8] Scheer N, Schmidli H. Optimal dividend strategies in a Cramer-Lundberg model with capital injections and administration costs [J]. *European Actuarial Journal*, 2011, 1(1): 57.
- [9] Zhu J. Optimal dividend control for a generalized risk model with investment incomes and debit interest [J]. *Scandinavian Actuarial Journal*, 2013(2): 140.
- [10] Avanzi B, Shen J, Wong B. Optimal dividends and capital injections in the dual model with diffusion [J]. *Astin Bulletin*, 2011, 41(2): 611.
- [11] Bayraktar E, Kyprianou A E, Yamazaki K. Optimal dividends in the dual model under transaction costs [J]. *Insurance: Mathematics and Economics*, 2014, 54: 133.
- [12] 岳毅蒙. 考虑交易费用和管理费用的 Cramer-Lundberg 模型的最优分红策略 [J]. *郑州轻工业学院学报: 自然科学版*, 2014, 29(4): 100.
- [13] 李野默, 王秀莲. 复合泊松风险模型中观察间隔为均匀分布时的贴现罚金函数 [J]. *天津师范大学学报: 自然科学版*, 2014, 34(2): 12.

(上接第 94 页)

并研究其识别性能. 由于本文对阈值的选择和修改更具有科学性和合理性, 即它与训练过程紧密结合, 具有动态性. 因此, 实验结果表明, 本文方法能取得优于仅使用 WNN 和 FNN 方法的识别效果.

目前很多相关算法只是靠经验和有限的实验给定参数, 但没有讨论参数制定的合理性. 采用遗传算法优化参数是一个很好的思路, 因此, 寻找更高效的定参方案, 将是下一步研究的重点.

#### 参考文献:

- [1] 陈付华. 小波在图像分析中的若干关键技术研究 [D]. 南京: 南京理工大学, 2002: 1 - 6.
- [2] 李逊, 谢红胜. 基于遗传算法的小波神经网络 [J]. *计算机与数字工程*, 2007, 35(8): 5.
- [3] 张加云, 张德江, 李新胜. 遗传小波神经网络在钢铁企业能耗预测中的应用 [J]. *冶金自动化*, 2009, 33(S1): 849.
- [4] 赵金亮, 金鸿章. 基于小波包和神经网络的瓦斯传感器故障诊断 [J]. *传感器与微系统*, 2010, 29(5): 80.
- [5] 赵劲松, 李元, 邱彤. 一种基于小波变换与神经网络的传感器故障诊断方法 [J]. *清华大学学报: 自然科学版*, 2013, 53(2): 205.
- [6] Krishna B, Rao Y R, Nayak P C. Time series modeling of river flow using wavelet neural networks [J]. *Journal of Water Resource and Protection*, 2012, 3(1): 50.
- [7] 董长虹. *Matlab 小波分析工具箱原理与应用* [M]. 北京: 国防工业出版社, 2004: 108 - 118.
- [8] Minu K K, Lineesh M C, Jessy J C. Wavelet neural networks for nonlinear time series analysis [J]. *Applied Mathematical Sciences*, 2011, 4(2): 2485.

# 连续红利支付的跳-扩散模型下幂期权的定价

成军祥, 陈刚

(河南理工大学 数学与信息科学学院, 河南 焦作 454003)

**摘要:**在假设股票价格服从带非齐次 Poisson 跳-扩散过程且在连续时间支付红利的情况下,建立了股票价格行为模型,同时应用保险精算法给出一类奇异期权——欧式幂期权——看涨和看跌两种情形的定价公式,以推广 Merton 关于期权定价的结果.得到的结果优于无红利支付的情况,使该定价公式更接近市场实际情况.

**关键词:**跳-扩散过程;幂期权;连续红利

**中图分类号:** O211.6; F830.91 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.2095-476X.2014.06.023

## Power option pricing of the continuous dividend payment model with jump-diffusion

CHENG Jun-xiang, CHEN Gang

(School of Mathematics and Information Science, He'nan Polytechnic University, Jiaozuo 454003, China)

**Abstract:** Assuming that the stock company pays dividend continuously and the dividend was related with the price of the stock in the time that the stock company pays dividend, and the pricing process was jump-diffusion process, the jump process was Poisson process, the stock pricing model was established. And it gave the European call power option and the European put power option pricing model using insurance actuary pricing. The result of Merton on European option pricing was generalized. It was superior to no-dividend payment and it was more closed to the actual market situation.

**Key words:** jump-diffusion process; power option; continuous dividend

## 0 引言

期权定价问题一直是金融数学的研究热点之一, F. Black 等<sup>[1]</sup>给出了著名的 B-S 公式,但所提出的几何布朗运动与市场实际情况有差距.接下来很多学者致力于对股票价格发生波动的规律进行研究,提出了 Ito 过程和随机点过程混合模型、随机利率模型、一般标志过程模型等.随后 R. Merton<sup>[2]</sup>在 B-S 模型基础上提出股票价格服从跳-扩散过程. M. Bladt 等<sup>[3]</sup>提出一种全新的期权定价方式——保险精算法. 闫海峰等<sup>[4]</sup>假设股票价格变化过程遵循带有非齐次 Poisson 跳的扩散过程,利用保险精算法给出欧式期权定价公式及其推广公式.文献[5-7]给出有红利支付的一般期权的定价,文献[8-9]分别给出无红利支付下的不同情况幂期权的定价.在实际市场中,股票价格不仅会发生跳跃,而且还会进行红利支付.因此,本文在假设股票价格过程服从带非齐次 Poisson 跳的扩散过程且股票进行连续红利支付的基础上,建立股票价格的市场模型,推导出欧式幂期权看涨和看跌两种情况下的定价公式,以推广 Merton 的跳-扩散模型的结果.

收稿日期:2014-06-16

作者简介:成军祥(1965—),男,河南省武陟县人,河南理工大学副教授,硕士,主要研究方向为期权定价与风险控制.

### 1 股票价格行为模型

考虑一个由两项资产( $S(t), B(t)$ ) 构成的金融市场,其中  $S(t)$  表示在  $[0, T]$  时间内连续交易的风险资产(股票) 的价格,  $B(t)$  为无风险资产(债券) 的价格,其中风险资产(股票) 的价格过程  $\{S(t); t \geq 0\}$  满足

$$dS(t) = S(t) [(u(t) - \lambda(t)\theta - q(t))dt + \sigma(t)dW(t) + \varphi dN(t)] \quad S(0) = s \tag{1}$$

另一种是无风险资产,其价格过程  $\{B(t); t \geq 0\}$  满足  $dB(t) = B(t)r(t)dt, B(0) = 1$ .

根据 Ito 引理,随机微分方程 (1) 的解为

$$S(t) = S(0) \exp\left\{\int_0^t [\mu(s) - q(s) - \lambda(s)\theta - \frac{1}{2}\sigma^2(s)] ds + \int_0^t \sigma(s) dW(s) + \sum_{i=0}^{N(t)} \ln(1+\Phi_i)\right\}$$

由幂期权的定义可知,将到期日的价值用标的资产价格的某个指数幂与执行价格相比较,该期权的收益函数可看成是由  $S^\partial(t) (\partial > 0)$  与执行价格  $K$  决定的. 因此

$$S^\partial(t) = s^\partial \exp\left\{\int_0^t \partial[\mu(s) - q(s) - \lambda(s)\theta - \frac{1}{2}\sigma^2(s)] ds + \int_0^t \partial\sigma(s) dW(s) + \partial \sum_{i=0}^{N(t)} \ln(1+\Phi_i)\right\}$$

其中,  $\mu(t), \sigma(t)$  分别表示股票瞬时期望收益率和瞬时价格波动率;  $r(t)$  是瞬时无风险利率;  $\mu(t), \sigma(t), r(t) > 0$  且均为可积函数;  $W(t)$  表示定义在完备概率空间  $(\Omega, F, P)$  上的标准布朗运动;  $N(t)$  表示在给定时间内跳跃的次数,是与  $W(t)$  独立参数为  $\lambda(t)$  的非齐次 Poisson 过程,  $\lambda(t) \geq 0$  且为可积函数;  $\Phi$  为股票每次跳跃的高度,  $\Phi_i (i = 1, 2, \dots, N(t))$  与  $N(t)$  独立,  $\ln(1 + \Phi) \sim N\left(\ln(1 + \theta_i) - \frac{1}{2}\sigma_j^2, \sigma_j^2\right)$ ,  $\sigma_j^2$  为  $\ln(1 + \theta)$  的方差,  $\theta$  是  $\Phi$  的无条件期望,表示股票价格由 Poisson 跳会带来的平均增长率;  $q(t)$  为连续红利率.

### 2 幂期权保险精算法定价

利用鞅方法求解,其过程过于繁琐,根据保险精算方法的思路,给出欧式幂期权的公平保费价格,可避开寻找等价鞅测度的困难.

引理 1 幂期权在现在时刻的价值定义为

$$\begin{aligned} C(K, T) &= E\left[\left\{\exp\left\{-\int_0^T \mu(s) ds\right\} S^\partial(T) - \exp\left\{-\int_0^T r(s) ds\right\} K\right\} \cdot \right. \\ &\quad \left. I\left\{\exp\left\{-\int_0^T \mu(s) ds\right\} S^\partial(T) > \exp\left\{-\int_0^T r(s) ds\right\} K\right\}\right] \\ P(K, T) &= E\left[\left\{\exp\left\{-\int_0^T r(s) ds\right\} K - \exp\left\{-\int_0^T \mu(s) ds\right\} S^\partial(T)\right\} \cdot \right. \\ &\quad \left. I\left\{\exp\left\{-\int_0^T \mu(s) ds\right\} S^\partial(T) > \exp\left\{-\int_0^T r(s) ds\right\} K\right\}\right] \end{aligned}$$

如果利用保险精算法,则是将风险资产按期望收益率折现,将无风险资产按无风险利率折现,这样我们就可以得到上述定义.

为了方便起见,令  $C(K, T) = C_1 + C_2$ , 其中

$$\begin{aligned} C_1 &= E\left[\exp\left\{-\int_0^T \mu(s) ds\right\} S^\partial(T) I\left\{\exp\left\{-\int_0^T \mu(s) ds\right\} S^\partial(T) > \exp\left\{-\int_0^T r(s) ds\right\} K\right\}\right] \\ C_2 &= E\left[\exp\left\{-\int_0^T r(s) ds\right\} k \cdot I\left\{\exp\left\{-\int_0^T \mu(s) ds\right\} S^\partial(T) > \exp\left\{-\int_0^T r(s) ds\right\} K\right\}\right] \end{aligned}$$

定理 1 股票价格服从上述模型要求,欧式看涨幂期权的保险精算法定价公式为

$$C(K, T) = s^\partial \exp\left\{\int_0^t [(\partial - 1)\mu(s) - \partial q(s) - \partial\lambda(s)\theta - \frac{\partial(\partial - 1)}{2}\sigma^2(s)] ds\right\} \prod_1 - k \exp\left\{-\int_0^T r(s) ds\right\} \prod_2$$

其中

$$\prod_1 = \sum_{i=0}^{+\infty} \frac{\exp\left\{-\int_0^T \lambda(s) ds\right\} \left(\int_0^T \lambda(s) ds\right)^n}{n!} \cdot (1 + \theta)^{n\partial} \exp\left\{\frac{\partial^2}{2} \int_0^T \sigma^2(s) ds + \frac{n\partial(\partial - 1)}{2} \sigma_j^2\right\} N(d_n)$$



$$\prod_2 = \sum_{i=0}^{+\infty} \frac{\exp\left\{-\int_0^T \lambda(s) ds\right\} \left(\int_0^T \lambda(s) ds\right)^n}{n!} N\left(d_n - \sqrt{\partial^2 \left(\int_0^T \sigma^2(s) ds + n\sigma_J^2\right)}\right)$$

$$d_n = \frac{\ln \frac{(1+\theta)^{n\partial}}{k} + n\partial\left(\partial - \frac{1}{2}\right)\sigma_J^2 + \int_0^T \left[(\partial - 1)\mu(s) - \partial q(s) - \partial\lambda(s)\theta + \frac{\partial(2\partial - 1)}{2}\sigma^2(s) + r(s)\right] ds}{\sqrt{2\partial^2 \left(\int_0^T \sigma^2(s) ds + n\sigma_J^2\right)}}$$

**证明** 由  $\Phi_i (i = 1, 2, \dots, N(t))$  是相互独立且同分布的, 即

$$E\left[\prod_{i=0}^{N(t)} 1 + \Phi_i\right] = E\left[E\left[\prod_{i=0}^{N(t)} 1 + \Phi_i \mid N(t)\right]\right] = \exp\left\{\int_0^T \theta\lambda(s) ds\right\}$$

再由  $\int_0^T \sigma(s) dW(s) \sim N\left(0, \int_0^T \sigma^2(s) ds\right)$  可得  $ES(T) = s \exp\left\{\int_0^T \mu(s) ds\right\}$ , 则  $ES^\partial(T) = s^\partial \exp\left\{\int_0^T \mu(s) ds\right\}$ , 所以

$$\exp\left\{\int_0^T \beta(s) ds\right\} = \frac{ES^\partial(T)}{s^\partial} = \exp\left\{\int_0^T \mu(s) ds\right\}.$$

又因为  $\exp\left\{-\int_0^T \mu(s) ds\right\} S^\partial(T) > \exp\left\{-\int_0^T r(s) ds\right\} k$  等价于

$$\partial\left[\int_0^T \sigma(s) dW(s) + \sum_{i=0}^{N(t)} \ln(1 + \Phi_i)\right] >$$

$$\ln \frac{k}{s^\partial} - \int_0^T \left[(\partial - 1)\mu(s) - \partial q(s) - \partial\lambda(s)\theta - \frac{\partial}{2}\sigma^2(s) + r(s)\right] ds \triangleq d$$

对于给定的  $n$ , 由于

$$\partial\left[\int_0^T \sigma(s) dW(s) + \sum_{i=0}^{N(t)} \ln(1 + \Phi_i)\right] \triangleq x \sim N\left(\partial n\left[\ln(1 + \theta) - \frac{1}{2}\sigma_J^2\right], \partial^2\left[\int_0^T \sigma^2(s) ds + n\sigma_J^2\right]\right)$$

则

$$E[e^x I\{x > d\}] =$$

$$E\left[\exp\left\{\partial\left[\int_0^T \sigma(s) dW(s) + \sum_{i=0}^{N(t)} \ln(1 + \Phi_i)\right]\right\} I\left\{\partial\left[\int_0^T \sigma(s) dW(s) + \sum_{i=0}^{N(t)} \ln(1 + \Phi_i)\right] > d\right\}\right] =$$

$$\int_d^{+\infty} e^x \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sqrt{\partial^2 \left(\int_0^T \sigma^2(s) ds + n\sigma_J^2\right)}} \exp\left\{-\frac{\left[x - n\partial\left(\ln(1 + \theta) - \frac{1}{2}\sigma_J^2\right)\right]^2}{2\partial^2 \left(\int_0^T \sigma^2(s) ds + n\sigma_J^2\right)}\right\} dx =$$

$$\exp\left\{n\partial\ln(1 + \theta) + \frac{\partial^2}{2}\int_0^T \sigma^2(s) ds + \frac{n\partial(\partial - 1)}{2}\sigma_J^2\right\} \int_d^{+\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sqrt{\partial^2 \left(\int_0^T \sigma^2(s) ds + n\sigma_J^2\right)}} \cdot$$

$$\exp\left\{-\frac{\left[x - \left(n\partial\ln(1 + \theta) + \partial^2\int_0^T \sigma^2(s) ds + n\partial\left(\partial - \frac{1}{2}\right)\sigma_J^2\right)\right]^2}{2\partial^2 \left(\int_0^T \sigma^2(s) ds + n\sigma_J^2\right)}\right\} dx$$

令

$$\frac{x - \left[n\partial\ln(1 + \theta) + \partial^2\int_0^T \sigma^2(s) ds + n\partial\left(\partial - \frac{1}{2}\right)\sigma_J^2\right]}{\sqrt{2\partial^2 \left(\int_0^T \sigma^2(s) ds + n\sigma_J^2\right)}} \triangleq y$$

则  $dx = \sqrt{2\partial^2 \left(\int_0^T \sigma^2(s) ds + n\sigma_J^2\right)} dy$ .

$$E[e^x I\{x > d\}] = \exp\left\{n\partial\ln(1 + \theta) + \frac{\partial^2}{2}\int_0^T \sigma^2(s) ds + \frac{n\partial(\partial - 1)}{2}\sigma_J^2\right\}.$$

$$\frac{\int_{d-\left[ \frac{n\partial \ln(1+\theta) + \partial^2 \int_0^T \sigma^2(s) ds + n\partial(\frac{\partial-1}{2})\sigma_J^2 \right]}^{+\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sqrt{\partial^2 \left( \int_0^T \sigma^2(s) ds + n\sigma_J^2 \right)}} \cdot \exp\left\{ -\frac{y^2}{2} \right\} \sqrt{2\partial^2 \left( \int_0^T \sigma^2(s) ds + n\sigma_J^2 \right)} dy = \exp\left\{ n\partial \ln(1+\theta) + \frac{\partial^2}{2} \int_0^T \sigma^2(s) ds + \frac{n\partial(\partial-1)}{2} \sigma_J^2 \right\} \cdot N\left( \frac{d - \left[ n\partial \ln(1+\theta) + \frac{\partial^2}{2} \int_0^T \sigma^2(s) ds + n\partial(\frac{\partial-1}{2})\sigma_J^2 \right]}{\sqrt{2\partial^2 \left( \int_0^T \sigma^2(s) ds + n\sigma_J^2 \right)}} \right) = \exp\left\{ n\partial \ln(1+\theta) + \frac{\partial^2}{2} \int_0^T \sigma^2(s) ds + \frac{n\partial(\partial-1)}{2} \sigma_J^2 \right\} N(d_n)$$

且

$$d_n = \frac{\ln \frac{(1+\theta)^{n\partial} s^\partial}{k} + n\partial \left( \frac{\partial-1}{2} \right) \sigma_J^2 + \int_0^T \left[ (\partial-1)\mu(s) - \partial q(s) - \partial \lambda(s)\theta + \frac{\partial(2\partial-1)}{2} \sigma^2(s) + r(s) \right] ds}{\sqrt{2\partial^2 \left( \int_0^T \sigma^2(s) ds + n\sigma_J^2 \right)}}$$

$$E[I\{x > d\}] = \int_d^{+\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sqrt{\partial^2 \left( \int_0^T \sigma^2(s) ds + n\sigma_J^2 \right)}} \exp\left\{ -\frac{\left[ x - n\partial \left( \ln(1+\theta) + \frac{1}{2} \sigma_J^2 \right) \right]^2}{2\partial^2 \left( \int_0^T \sigma^2(s) ds + n\sigma_J^2 \right)} \right\} dx$$

令  $\frac{x - n\partial \left( \ln(1+\theta) + \frac{1}{2} \sigma_J^2 \right)}{\sqrt{2\partial^2 \left( \int_0^T \sigma^2(s) ds + n\sigma_J^2 \right)}} \triangleq z$ , 则  $dx = \sqrt{2\partial^2 \left( \int_0^T \sigma^2(s) ds + n\sigma_J^2 \right)} dz$ .

于是

$$E[I\{x > d\}] = \int_{\frac{d - \left( n\partial \ln(1+\theta) + \frac{1}{2} \sigma_J^2 \right)}{\sqrt{2\partial^2 \left( \int_0^T \sigma^2(s) ds + n\sigma_J^2 \right)}}}^{+\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{\sqrt{2\partial^2 \left( \int_0^T \sigma^2(s) ds + n\sigma_J^2 \right)}} \exp\left\{ -\frac{z^2}{2} \right\} \sqrt{2\partial^2 \left( \int_0^T \sigma^2(s) ds + n\sigma_J^2 \right)} dz = N\left( \frac{d - n\partial \left( \ln(1+\theta) + \frac{1}{2} \sigma_J^2 \right)}{\sqrt{2\partial^2 \left( \int_0^T \sigma^2(s) ds + n\sigma_J^2 \right)}} \right) = N\left( d_n - \sqrt{\partial^2 \left( \int_0^T \sigma^2(s) ds + n\sigma_J^2 \right)} \right)$$

利用条件期望的性质并结合全期望公式,可以得到

$$E[e^x I\{x > d\}] = E[E[e^x I\{x > d\}] | N(T)] = \sum_{i=0}^{+\infty} \frac{\exp\left\{ -\int_0^T \lambda(s) ds \right\} \left( \int_0^T \lambda(s) ds \right)^n}{n!} \cdot (1+\theta)^{n\partial} \exp\left\{ \frac{\partial^2}{2} \int_0^T \sigma^2(s) ds + \frac{n\partial(\partial-1)}{2} \sigma_J^2 \right\} N(d_n) \triangleq \Pi_1$$

$$E[I\{x > d\}] = E[E[I\{x > d\}] | N(T)] = \sum_{i=0}^{+\infty} \frac{\exp\left\{ -\int_0^T \lambda(s) ds \right\} \left( \int_0^T \lambda(s) ds \right)^n}{n!} N\left( d_n - \sqrt{\partial^2 \left( \int_0^T \sigma^2(s) ds + n\sigma_J^2 \right)} \right) \triangleq \Pi_2$$

则

$$C_1 = E\left[ \exp\left\{ -\int_0^T \mu(s) ds \right\} S^\partial(T) I\left\{ \exp\left\{ -\int_0^T \mu(s) ds \right\} S^\partial(T) > \exp\left\{ -\int_0^T r(s) ds \right\} k \right\} \right] = s^\partial \exp\left\{ \int_0^T \left[ (\partial-1)\mu(s) - \partial q(s) - \partial \lambda(s)\theta - \frac{\partial}{2} \sigma^2(s) \right] ds \right\} E[e^x I\{x > d\}] = s^\partial \exp\left\{ \int_0^T \left[ (\partial-1)\mu(s) - \partial q(s) - \partial \lambda(s)\theta - \frac{\partial(\partial-1)}{2} \sigma^2(s) \right] ds \right\} \cdot$$

$$\begin{aligned} & \sum_{i=0}^{+\infty} \frac{\exp\left\{-\int_0^T \lambda(s) ds\right\} \left(\int_0^T \lambda(s) ds\right)^n}{n!} (1+\theta)^{n\theta} \exp\left\{\frac{n\partial(\partial-1)}{2} \sigma_J^2\right\} N(d_n) = \\ & s^\theta \exp\left\{\int_0^T \left[(\partial-1)\mu(s) - \partial q(s) - \partial\lambda(s)\theta - \frac{\partial(\partial-1)}{2} \sigma^2(s)\right] ds\right\} \cdot \\ & \sum_{i=0}^{+\infty} \frac{\exp\left\{-\int_0^T (1+\theta)^\theta \lambda(s) ds\right\} \left((1+\theta)^\theta \int_0^T \lambda(s) ds\right)^n}{n!} \exp\left\{\frac{n\partial(\partial-1)}{2} \sigma_J^2\right\} N(d_n) \\ C_2 = & E\left[\exp\left\{-\int_0^T r(s) ds\right\} k \cdot I\left\{\exp\left\{-\int_0^T \mu(s) ds\right\} s^\theta(T) > \exp\left\{-\int_0^T r(s) ds\right\} k\right\}\right] = \\ & k \exp\left\{-\int_0^T r(s) ds\right\} E[I\{x > d\}] = \\ & k \exp\left\{-\int_0^T r(s) ds\right\} \sum_{i=0}^{+\infty} \frac{\exp\left\{-\int_0^T \lambda(s) ds\right\} \left(\int_0^T \lambda(s) ds\right)^n}{n!} N\left(d_n - \sqrt{\partial^2 \left(\int_0^T \sigma^2(s) ds + n\sigma_J^2\right)}\right) \end{aligned}$$

由此可得

$$C(K, T) = s^\theta \exp\left\{\int_0^T \left[(\partial-1)\mu(s) - \partial q(s) - \partial\lambda(s)\theta - \frac{\partial(\partial-1)}{2} \sigma^2(s)\right] ds\right\} \Pi_1 - k \exp\left\{-\int_0^T r(s) ds\right\} \Pi_2$$

**定理 2** 股票价格服从上述模型要求,欧式看跌幂期权的保险精算法定价公式为

$$P(K, T) = k \exp\left\{-\int_0^T r(s) ds\right\} \Pi_2 - s^\theta \exp\left\{\int_0^T \left[(\partial-1)\mu(s) - \partial q(s) - \partial\lambda(s)\theta - \frac{\partial(\partial-1)}{2} \sigma^2(s)\right] ds\right\} \Pi_1$$

其中

$$\begin{aligned} \Pi_1 = & \sum_{i=0}^{+\infty} \frac{\exp\left\{-\int_0^T \lambda(s) ds\right\} \left(\int_0^T \lambda(s) ds\right)^n}{n!} \cdot (1+\theta)^{n\theta} \exp\left\{\frac{\partial^2}{2} \int_0^T \sigma^2(s) ds + \frac{n\partial(\partial-1)}{2} \sigma_J^2\right\} N(d_n) \\ \Pi_2 = & \sum_{i=0}^{+\infty} \frac{\exp\left\{-\int_0^T \lambda(s) ds\right\} \left(\int_0^T \lambda(s) ds\right)^n}{n!} N\left(d_n - \sqrt{\partial^2 \left(\int_0^T \sigma^2(s) ds + n\sigma_J^2\right)}\right) \\ d_n = & \frac{\ln \frac{(1+\theta)^{n\theta} s^\theta}{k} + n\partial\left(\partial - \frac{1}{2}\right) \sigma_J^2 + \int_0^T \left[(\partial-1)\mu(s) - \partial q(s) - \partial\lambda(s)\theta + \frac{\partial(2\partial-1)}{2} \sigma^2(s) + r(s)\right] ds}{\sqrt{2\partial^2 \left(\int_0^T \sigma^2(s) ds + n\sigma_J^2\right)}} \end{aligned}$$

**证明** 由定理 1 易得,略.

综合定理 1 和定理 2,可以得到保险精算法中带有连续红利支付的欧式幂期权的定价公式.

### 3 结语

假设股票价格过程服从带非齐次 Poisson 跳的扩散过程,本文利用保险精算定价方式给出带有连续支付红利的一类奇异期权——欧式幂期权——看涨和看跌两种情形下的定价公式.关于红利的支付形式,还有很多研究空间,例如随机时间进行分红以及当股票价格达到一定阈值时进行分红.不同的分红模式对投资者和经营者的选择会有不同的影响,寻求一种更为合理的分红机制是未来研究的方向.

#### 参考文献:

[1] Black F, Scholes M. The pricing of options and corporate liabilities[J]. Journal of Political Economy, 1973, 81(3): 637.  
 [2] Merton R. Theory of rational option pricing[J]. Bell Journal of Economics and Management Science, 1973, 4(1): 141.  
 [3] Bladt M, Rydberg T H. An actuarial approach to option pricing under the physical measure and without market assumptions[J]. Mathematics and Economics, 1998, 22(1): 65.

- [4] 闫海峰,刘三阳. 带有 Poisson 跳的股票价格模型的期权定价[J]. 工程数学学报,2003,20(2):35.
- [5] 刘冬艳,张军芳. 连续支付红利的跳扩散模型交换期权定价[J]. 数学理论与应用,2013,33(2):75.
- [6] 唐仕冰,费为银,李帅. 股票带有机制转换与红利支付的定性期权估值问题研究[J]. 数学理论与应用,2013,33(3):33.
- [7] 吴金美,金治明,凌晓东. 扩散市场模型中带交易费和红利的欧式未定权益的保值与定价[J]. 工程数学学报,2013,30(6):45.
- [8] 崔立梅. 欧式幂期权的保险精算法定价[D]. 乌鲁木齐:新疆大学,2008.
- [9] 王嘉展,刘丽霞. 随机利率下股票价格服从几何分数布朗运动的幂期权定价[J]. 河北师范大学学报:自然科学版,2014(3):35.

## 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。