

近红外光谱法快速测定烟草中淀粉含量

罗琼, 李青, 于小红, 赵明 (江苏中烟工业有限责任公司淮阴卷烟厂, 江苏淮安 223002)

摘要 [目的]快速测定烟草中淀粉的含量。[方法]采用近红外(NIR)漫反射光谱仪扫描140个烤烟烟叶样品,连续流动法测定其淀粉的含量,多种参数方法对谱图进行处理,最后选择消除常数法对光谱进行预处理和偏最小二乘法对数据进行拟合,建立了烤烟中淀粉的NIR预测模型,并对这些模型进行了外部验证。[结果]淀粉的预测值与连续流动法测定值的平均相对偏差均在5%以内,精密度的RSD均小于5%。[结论]该模型可快速测定烟叶中淀粉的含量,对控制烟草调制过程中淀粉的转化和烟草制品中的淀粉含量具有重要意义。

关键词 烟草;淀粉;近红外光谱法

中图分类号 S572 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2016)30-0072-02

Rapid Determination of Starch content in Tobacco by Near Infrared Spectroscopy

LUO Qiong, LI Qing, YU Xiao-hong et al (Huaiyin Cigarette Factory, Jiangsu Branch of China Tobacco Industry Corporation, Huaian, Jiangsu 223002)

Abstract [Objective] To rapidly detect the starch content in tobacco. [Method] Near infrared (NIR) diffuse reflectance spectrometer was used to scan 140 samples of flue-cured tobacco leaves. Starch content was detected by continuous flow method. Spectrogram was processed by various parameters method. Finally, constant elimination method was used for pretreatment of spectrum, and partial least squares method was used to fit the data. The NIR prediction model of starch in flue-cured tobacco was established. And external validation was carried out for these models. [Result] The average relative deviations between the prediction value of starch and the detection value by continuous flow method were less than 5% with RSD smaller than 5%. [Conclusion] The model is applicable to rapid detect the starch in tobacco samples, which is of important practical significance to control the starch transformation in tobacco curing process and the starch content in tobacco products.

Key words Tobacco; Starch; NIR spectroscopy

烟草中的淀粉含量是衡量烟叶成熟度和烘烤质量的重要指标之一,是烟草中的重要成分,对烟叶内在和外观品质起着重要作用。Weeks W W 等^[1]研究表明,烤后烟叶残留的淀粉是对烟叶色、香、味不利的化合物,主要因为淀粉会影响燃烧速度和燃烧的完全性,其次淀粉在燃吸时会产生糊焦气味,对烟气产生不良影响^[2-3]。因此,准确测定烟草中的淀粉含量,对控制烟草调制过程中淀粉的转化和烟草制品中的淀粉含量具有重要的现实意义。目前,烟草中淀粉含量的测定通常采用连续流动法^[4]、费林试剂直接滴定法^[5]、碘显色法^[6]、液相色谱法^[7]、酶消解法^[8-9]等,这些方法都存在费时、费力、步骤繁琐等特点。近年来,近红外(NIR)光谱法已被广泛应用于烟草行业^[10-12],但采用近红外法测定烟草中淀粉含量的研究较少,笔者采用近红外漫反射光谱法测定了烤烟中的淀粉含量,旨在为烟叶原料中淀粉的快速测定提供参考。

1 材料与方 法

1.1 材料 2013—2015年云南、河南、吉林、福建和贵州等10个产地的烤烟样品160个,其中140个作为建模样品,20个作为验证样品。MPA型傅立叶近红外光谱仪(内置镀金漫反射积分球,窗口2 cm,旋转石英样品杯,PbS检测器,OPUS定量分析软件包),德国Bruker公司;AA3连续流动分析仪,BranLuebbe公司;AE200S型电子天平(感量0.000 1 g),瑞士梅特勒公司。

1.2 方法 按YC/T31—1996《烟草及烟制品 试样的制备和水分测定 烘箱法》对烟叶样品进行处理及水分测定,粉碎,粒度60~80目。取约40 g烟叶粉末,置于石英测量杯中,并

放入600 g压样器,压约30 s,用镀金漫反射体做背景,放入旋转台内,在室温条件下,按下列参数条件进行扫描:分辨率 8 cm^{-1} ,扫描次数64次,扫描范围 $4\ 000\sim 12\ 000\text{ cm}^{-1}$ 。

采用连续流动法^[4]测定烟叶粉末样品中的淀粉含量。采用OPUS/QUANT2分析软件包中自带的消除常数法、减去一条直线法、最大最小归一化法和一阶导数+多元散射校正(MSC)法软件对样品的近红外谱图进行预处理,而后采用偏最小二乘法将处理好的近红外谱图和连续流动法测定的淀粉数据拟合,建立相应的数学模型,并使用交叉验证方法对模型进行验证[即每次交叉剔除1个或多个样品,用其他样品建模来预测被剔除样品,依次进行,直至样品NIR光谱法预测值与化学测定值的决定系数(R^2)和交互验证均方根误差(RMSECV)分别达到最大和最小],再用另外20个烤烟样品的近红外谱图进行外部验证,即将这些样品的近红外谱图代入模型,预测其淀粉的含量,并与其连续流动法的检测数据对比,检验模型的预测能力。

2 结果与分析

2.1 烟草粉末的近红外漫反射光谱图 由图1可见,在 $4\ 000\sim 12\ 000\text{ cm}^{-1}$ 谱区内,烟草的近红外漫反射光谱有独特的吸收特征,烟草中含有大量的组成淀粉类物质的C-H、N-H、O-H、C-O、C-C、C-O基团,在 $4\ 000\sim 5\ 300\text{ cm}^{-1}$ 的合频区形成强烈的吸收;在 $5\ 300\sim 7\ 500\text{ cm}^{-1}$ 的倍频区也有较为强烈的吸收,其明显的烟草近红外漫反射光谱吸收特征为烟草中淀粉的定量分析提供了丰富的信息基础。

2.2 光谱预处理方法对定量分析的影响 为探寻适宜的光谱预处理方法,选择 $7\ 500\sim 4\ 200\text{ cm}^{-1}$ 范围内的光谱数据,采用6种方法对光谱进行预处理,对140个烟草样品建立校正模型。结果(表1)显示,消除常数法模型的 R^2 和RMSECV

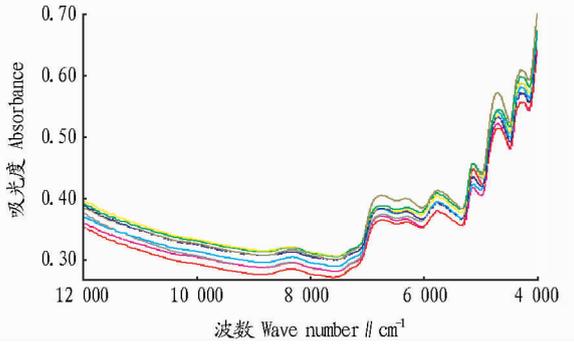


图1 烟草粉末的近红外漫反射光谱

Fig.1 Near infrared diffuse reflection spectra of tobacco powder

分别达到最大和最小。因此,选用消除常数法进行 NIR 谱图的预处理,所建立模型的交互验证 NIR 预测值与化学测定值的相关曲线(图2)良好,说明该模型对于烤烟样品中淀粉指标近红外定量模型的预测值均能很好地逼近其化学值。

表1 不同光谱预处理方法模型的 R^2 和 $RMSECV$

Table 1 R^2 and $RMSECV$ of models by different spectral pretreatment methods

预处理方法 Pretreatment method	决定系数 Coefficient of determination (R^2)	交互验证均方根误差 Interactive verification on root-mean-square error ($RMSECV$)
无预处理 No pretreatment	85.60	6.21
消除常数法 Constant elimination method	94.30	3.65
最大最小归一化法 Maximum and minimum normalization method	93.10	4.02
矢量归一法 Vector normalization method	90.70	5.37
一阶导数 First derivative	91.20	4.85
减去一条直线法 Minus a straight line	92.80	3.89

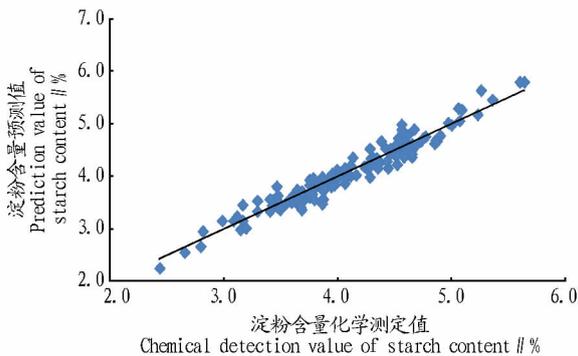


图2 淀粉预测模型交互验证预测值与化学测定值的相关曲线

Fig.2 Correlation curve between chemical detection value and cross-validated prediction value of starch prediction model

2.3 模型预测的准确性 为检验所建近红外模型的预测准确性,采用外部验证法进行,即将另外 20 个烤烟样品的近红外光谱数据代入模型,预测其淀粉的含量,并与其连续流动

分析法测定值对比。结果(表2)显示,模型预测值与其连续流动分析法测定值的相对偏差都在 5% 以内,说明所建模型的预测准确性较高,适合淀粉含量的预测。

表2 20 个样品近红外预测值与化学测定值的比较

Table 2 Comparison between near infrared prediction values and chemical detection values of 20 samples %

样品序号 Sample code	预测值 Prediction value	测定值 Detection value	绝对偏差 Absolute deviation	相对偏差 Relative deviation
1	3.74	3.74	0.00	0.00
2	4.38	4.59	0.21	4.68
3	4.29	4.35	0.06	1.39
4	4.93	5.03	0.10	2.01
5	4.75	4.67	0.08	1.70
6	4.51	4.38	0.13	2.92
7	4.65	4.57	0.08	1.74
8	4.92	4.82	0.10	2.05
9	3.76	3.87	0.11	2.88
10	3.34	3.49	0.15	4.39
11	3.64	3.57	0.07	1.94
12	4.85	4.69	0.16	3.35
13	4.51	4.52	0.01	0.22
14	3.69	3.87	0.18	4.76
15	3.72	3.59	0.13	3.56
16	4.63	4.57	0.06	1.30
17	4.28	4.36	0.08	1.85
18	3.49	3.55	0.06	1.70
19	3.34	3.28	0.06	1.81
20	4.85	4.87	0.02	0.41

2.4 精密度 任取同一烤烟样品 6 份,各扫描 1 次,将所得近红外光谱代入建立的校正模型,计算其淀粉的含量。结果得出淀粉的 RSD 值为 3.76%,表明该方法具有良好的重复性。

3 结论

该试验选择 $7\ 500 \sim 4\ 200\ \text{cm}^{-1}$ 范围内的光谱数据,采用消除常数法建立的烟叶中淀粉含量的近红外预测模型可以快速测定烟叶中的淀粉含量。该方法具有简便、快速、低成本、不破坏烟叶样品等优点,且其测定结果与烟草行业标准方法较为接近,准确度高、重复性好,适用于批量快速测定烟叶中淀粉含量,可为烟叶的调制提供参考依据。

参考文献

- [1] WEEKS W W. Chemistry of tobacco constituents influencing flavor and aroma[J]. Rec Adv Tob Sci,1985,11:175-200.
- [2] 王瑞新. 烟草化学[M]. 北京:中国农业出版社,2003.
- [3] 王东胜,刘贯山,李章海. 烟草栽培学[M]. 合肥:中国科学技术大学出版社,2002.
- [4] 王洪波,张晓兵,郭军伟,等. 烟草及烟草制品 淀粉的测定 连续流动法:YC/T216—2013[S]. 北京:中国标准出版社,2014.
- [5] 胡京枝,赵光华,董小海. 费林试剂直接滴定法测定烟草中的淀粉含量[J]. 河南农业科学,2007(4):42-43.
- [6] 张峻松,贾春晓,毛多斌,等. 碘显色法测定烟草中的淀粉含量[J]. 烟草科技,2004(5):24-26.
- [7] 王淑华,李苓,彭丽娟,等. 高效液相色谱法测定烟草中的淀粉含量[J]. 烟草科技,2004(7):31-32.
- [8] 刘华,周淑平. 酶水解-DNS 比色法测定烟草中淀粉含量[J]. 贵阳医学院学报,2006(4):342-343.
- [9] 孙文梁,周宛虹,余永桢,等. 烟草及烟草制品淀粉的测定酶水解-离子色谱法:YC/T 283—2009[S]. 北京:中国标准出版社,2014.
- [10] 徐安传,胡巍耀,王超,等. 应用近红外技术直接检测烟丝常规化学成分的研究[J]. 激光与红外,2012,42(4):393-398.
- [11] 蒋锦锋,赵明月. 近红外光谱法快速测定烟草中的总挥发酸与总挥发碱[J]. 烟草科技,2006(3):33-37.
- [12] 和智君,蔡伟,任一鹏,等. 云南烤烟填充值近红外光谱预测模型[J]. 中国农业学报,2012,28(7):228-231.