

利用电子鼻区分不同国家的烤烟

朱先约, 宗永立, 李炎强, 谢剑平

中国烟草总公司郑州烟草研究院, 郑州高新技术产业开发区枫杨街2号 450001

关键词: 电子鼻; 线性判别分析; 烤烟

摘要: 为了探索区分不同国家烤烟的有效方法, 利用电子鼻检测了中国、巴西、津巴布韦 35种烤烟样品的挥发性成分, 并对电子鼻采集数据进行主成分分析和线性判别分析。通过线性判别分析建立模型对测试样品的正确判别率为 100%。结果表明: 电子鼻方法是不同国家烤烟区分的有效方法, 可为人工鉴定提供参考。

中图分类号: TS411.1 文献标识码: B 文章编号: 1002-0861(2008)03-0027-04

Distinguish Flue-cured Tobacco from Different Countries with Electronic Nose

ZHU XIAN-YUE, ZONG YONG-LI, LIYAN-QIANG, and XIE JIAN-PING

Zhengzhou Tobacco Research Institute of CNTC, Zhengzhou 450001, China

Keywords Electronic nose; Linear discrimination analysis; Flue-cured tobacco

Abstract In order to find out an effective method to distinguish flue-cured tobacco samples from different countries, the volatile components in 35 flue-cured tobacco samples from China, Brazil and Zimbabwe were analyzed by electronic nose. The collected data were analyzed with principal component analysis and linear discrimination analysis (LDA). The results showed that all the samples were correctly distinguished by the model established with LDA. The electronic nose is an effective method of distinguishing flue-cured tobacco from different countries; it can be a reference in identification by skill.

烟叶质量是影响卷烟质量的重要因素之一, 正确、客观评价烟叶质量可以为卷烟配方设计提供技术依据, 对于卷烟新产品的研发具有重要意义^[1]。目前烟草行业中, 烟叶质量的评价主要是由训练有素、经验丰富的专家来完成, 但人工鉴定受主观因素影响较大, 结果可能存在一定的偏差^[2]。因此, 寻求一种切实可行的方法对其进行辅助显得尤为必要。

气味指纹分析技术(俗称电子鼻技术)是近年发展起来的一种新技术, 该技术在复杂介质和成分之间具有协同作用的样品气味分析方面具有较为明显的优

势^[3]。电子鼻不是对于具体气味信息进行个别分析, 而是对其整体信息进行综合分析。基于传感器阵列技术和模式识别技术, 电子鼻可以敏感地识别气味指纹信息, 目前其在环境监测^[4-5]、医药^[6-7]、食品^[8-16]等领域均得到了广泛应用。然而, 其在烟草方面应用的报道较少^[17-20]。作者利用电子鼻结合模式识别方法成功地区分了我国、巴西、津巴布韦 3个国家的烤烟, 为不同国家烟叶的区分提供了一种新的方法。

1 材料与方法

1.1 仪器

Prometheus 质感联用气味指纹仪(法国 Alpha MOS 公司), 配有 HS100 型自动进样器、空气压缩机、空气净化器、AlphaSoft V9.1 智能分析软件; BS-200S 型电子天平(感量 0.001g 北京赛多利斯天平有限公司)

1.2 样品

选取 2005 年中国、巴西、津巴布韦 3 个国家的烤烟烟叶, 每个国家烟叶为一组(表 1)。

基金项目: 中国烟草总公司郑州烟草研究院院长科技发展基金项目“利用电子鼻技术对国内外不同类型卷烟的判别分析研究”(032006C160)。

作者简介: 朱先约(1981-), 郑州烟草研究院在读硕士研究生, 研究方向: 烟草气味指纹分析。E-mail: zhuxianyue@126.com

收稿日期: 2007-12-21

责任编辑: 周雅宁 E-mail: zyn0626@126.com

电话: 0371-67672778

1.3 样品分析与数据处理

烟叶样品于 40 °C 下烘 2 h 粉碎, 过 80 目筛, 烟末密封保存。称取 0.500 g 烟末, 装入 10 mL 样品瓶, 加盖密封, 利用电子鼻进行检测, 每种样品检测 4 次。

采用 Alphasoft V9.1 分析软件对于检测数据进行预处理, 用 SAS (Statistical Analysis System) 软件对所得数据进行判别分析。

2 结果与讨论

2.1 检测条件的选择和优化

所使用电子鼻的传感器均为金属氧化物传感器, 共 18 个传感器, 各传感器名称与性能描述如表 2 所示。试验试样所得电子鼻的原始响应信号如图 1 所示。

表 1 烟叶类型及分组

组名	国家	产地	品种	样品数
1	中国	湖北、福建、云南等	K326、云烟 87、云烟 85 等	14
2	巴西	奥格兰、圣卡特林那等	B3F/S、CMO/S、MOA/S 等	10
3	津巴布韦	马绍纳兰、马尼卡兰等	L20FT、CJOT、B3MT 等	11

表 2 传感器性能

阵列序号	传感器名称	性能	参考物质
1	LY/LG	对氧化能力较强的气体灵敏	氯、氟、氮氧化物
2	LY2/G	对有毒气体灵敏	氨、胺类化合物、碳氧化物
3	LY2/AA	对有机化合物灵敏	乙醇
4	LY2/Gh	对有毒气体灵敏	氨、胺类化合物
5	LY2/gCT	对易燃气体灵敏	丙烷、丁烷
6	LY2/gCT1	对有毒气体灵敏	硫化氢
7	T30/1	对有机化合物灵敏	有机化合物
8	P10/1	对可燃气体灵敏	碳氢化合物
9	P10/2	对易燃气体灵敏	甲烷
10	P40/1	对氧化能力较强的气体灵敏	氟
11	T70/2	对芳香族化合物灵敏	甲苯、二甲苯
12	PA/2	对有机化合物、有毒气体灵敏	乙醇、氨水、胺类化合物
13	P30/1	对可燃气体、有机化合物灵敏	碳氢化合物、燃烧产物
14	P40/2	对氧化能力较强的气体灵敏	氯
15	P30/2	对有机化合物灵敏	乙醇、燃烧产物
16	T40/2	对氧化能力较强的气体灵敏	氯
17	T40/1	对氧化能力较强的气体灵敏	氟
18	TA/2	对有机化合物灵敏	乙醇

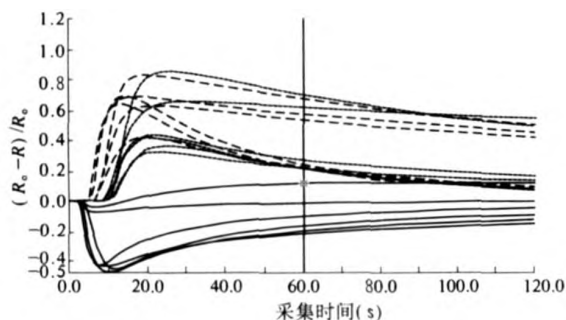


图 1 电子鼻的响应信号

示, 横坐标为数据采集时间 (s), 纵坐标响应强度对应于各传感器的相对电阻变化率 $[(R_t - R_0) / R_0]$ 。 R_0 为 $t = 0$ 时的电阻值即基线电阻, R_t 为随时间变化的响应电阻值。检测条件优化的指标是使试样响应曲线的最大值处于 0.25~0.85 之间, 并且最大响应强度大于 95%、最小响应强度小于 5% 的传感器的数目尽可能少^[21]。响应强度太大将使传感器处于超负荷状态, 长期处于超负荷状态将造成传感器的损坏, 并且响应强度太大将导致基线恢复时间增长, 影响分析速度和准确性。响应强度太小, 可能造成测量结果受仪器噪声影响较大, 从而影响测量的准确性。因而, 选择电子鼻的操作参数如下: 载气: 净化空气; 流速: 150 mL/min; 样品量: 0.500 g; 顶空加热温度: 90 °C; 顶空加热时间: 1800 s; 转速: 250 rpm; 进样体积: 750 μ L; 进样速度: 750 μ L/s; 数据采集时间: 120 s; 延滞时间: 1080 s。

2.2 不同国家烤烟样品分析

首先对电子鼻的稳定性进行了检验, 分别计算每种样品的相对标准偏差 (RSD), 表 3 显示了每组样品中一种样品在前 6 个传感器上的 RSD 值 (其余数据未列出)。结果表明, 样品的重复性较好 ($RSD \leq 2.5\%$)。

表 3 样品的 RSD (%)

样品	LY2/LG	LY2/G	LY2/AA	LY2/Gh	LY2/gCT1	LY2/gCT
273	1.40	0.71	1.05	0.35	0.75	1.28
839	2.00	1.45	1.83	1.01	1.28	1.14
855	2.18	1.61	1.71	1.32	1.86	1.99

注: 273 为中国烤烟, 839 为巴西烤烟, 855 为津巴布韦烤烟。

图 2 显示了 3 个样品的雷达图, 由图可知, 不同国家烤烟之间仅存在很小的区别, 直接通过雷达图对不同国家烤烟进行区分准确性较差, 需要用统计方法进行处理。使用主成分分析 (PCA)、线性判别分析 (LDA) 两种统计方法对于电子鼻采集数据进行了处理。

2.2.1 主成分分析

图 3 为利用 PCA 方法对 3 个国家烤烟样品数据进行分析的 3D 图, 图中坐标分别为第一主成分、第二主成分、第三主成分, 三个主成分的累积方差贡献率为 95.8%, 包含了样品中绝大部分信息, 因此使用前三个主成分作 PCA 图。由图可以看出, 不同国家烤烟聚集的区域有所差异, 说明不同国家烤烟中挥发性成分存在一定的差异。然而不同类型烟叶间 PCA 分析结果重叠较为严重, 用 PCA 分析法无法将其完全区分开, 因而需要使用其它统计方法对其进行处理。

2.2.2 线性判别分析

使用 SAS 软件对于电子鼻采集数据进行处理, 将所测得 35 种样品 140 组数据分为两部分: 一部分为测试集, 每组中选出 2 种样品共 6 种样品 (24 组数据) 作

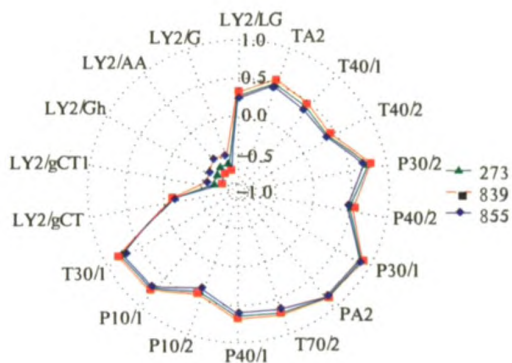
为测试集。其余数据作为训练集, 训练集的正确判别率为 98.3%, 表明模型有效, 可用于检测未知样品。LDA 对于测试集的测试结果如表 4 所示, 第二列为测试集样品原来的组 (From group), 第三列为测试集归入的组 (Classified into group), 后三列为归入各组的后验概率值。由表可以看出, 测试集样品的正确判别率为 100%, 说明电子鼻结合模式识别方法可以有效区分不同国家的烤烟。

3 结论

通过电子鼻对 3 个国家共 35 种烤烟样品挥发性成分的分析发现, 不同国家烤烟之间存在一定的差异。分别采用 PCA、LDA 对于数据进行处理, PCA 区分效果较差, LDA 对于测试集样品的正确判别率达到了 100%, 没有一个样品出现错判, 说明电子鼻结合模式识别方法是区分不同国家烤烟的有效方法, 该方法对于人工鉴定具有较好的参考价值。

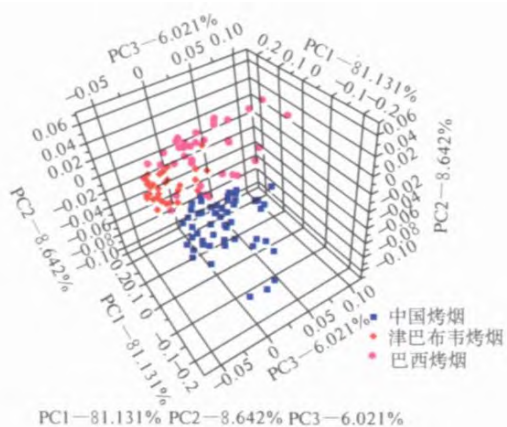
表 4 测试集 LDA 分析结果

样品编号	原组	归入组	1	2	3
1	1	1	0.9999	0.0000	0.0001
2	1	1	1.0000	0.0000	0.0000
3	1	1	1.0000	0.0000	0.0000
4	1	1	1.0000	0.0000	0.0000
5	1	1	1.0000	0.0000	0.0000
6	1	1	1.0000	0.0000	0.0000
7	1	1	1.0000	0.0000	0.0000
8	1	1	0.9993	0.0007	0.0000
9	2	2	0.0000	1.0000	0.0000
10	2	2	0.0000	0.9998	0.0002
11	2	2	0.0001	0.9999	0.0000
12	2	2	0.0000	0.9997	0.0003
13	2	2	0.0000	1.0000	0.0000
14	2	2	0.0000	1.0000	0.0000
15	2	2	0.0000	1.0000	0.0000
16	2	2	0.0000	1.0000	0.0000
17	3	3	0.0000	0.0000	1.0000
18	3	3	0.0017	0.0000	0.9983
19	3	3	0.0000	0.0000	1.0000
20	3	3	0.0000	0.0000	1.0000
21	3	3	0.0057	0.0000	0.9943
22	3	3	0.0001	0.0000	0.9999
23	3	3	0.0001	0.0000	0.9999
24	3	3	0.0148	0.0000	0.9852



273为中国烤烟, 839为巴西烤烟, 855为津巴布韦烤烟。

图 2 不同国家烤烟样品的雷达图



PC1—81.131% PC2—8.642% PC3—6.021%

图 3 不同国家烤烟样品 PCA 的 3D 图

参考文献

- [1] 毛友安, 刘巍, 黄建国, 等. 用电子鼻技术评价烟叶挥发性组分的研究 [J]. 化学传感器, 2006 26 23-28
- [2] 魏森, 王永梅. 电子鼻在烟草工业上的应用研究 [J]. 吉林烟草, 1999(4): 32-33
- [3] GARDNER J. A brief history of electronic noses [J]. Sens Actuators B, 1994, 18/19 211-220
- [4] BABY R, CABEZAS M. Electronic nose a useful tool for monitoring environmental contamination [J]. Sens Actuators B, 2000, 69 214-218
- [5] NICOLAS J, ROMA IN A, LEDENT C. The electronic nose as a warning device of the odour emergence in a compost hall [J]. Sens Actuators B, 2006, 116 95-99
- [6] JULIAN W, GARDNER J, HYUN W. An electronic nose system to diagnose illness [J]. Sens Actuators B, 2000, 70 19-24
- [7] 李东云, 梁建平, 陆秋天. 电子鼻咽喉镜在阻塞性睡眠呼吸暂停综合征上呼吸道狭窄定位诊断中的应用 [J]. 中国内镜杂志, 2005(9): 918-921.
- [8] SAEVELS S, LAMMERTYN J, AMALIA Z B. An electronic nose and a mass spectrometry-based electronic nose for assessing apple quality during shelf life [J]. Postharvest Biology and Technology, 2004, 31: 9-19
- [9] TAURNO A M, MONACO D D, CAPONE S. Analysis of dry salami by means of an electronic nose and correlation with microbiological methods [J]. Sens Actuators B, 2003, 95 123-131.
- [10] JANNIE S V, MARTENS M, TURKKIP. Application of an electronic nose system for prediction of sensory quality changes of a meat product (pizza topping) during storage [J]. LWT, 2007 40 1095-1101.
- [11] YU H U CHUN, WANG JUN. Discrimination of Longjing green-tea grade by electronic nose [J]. Sens Actuators B, 2007 122 134-140
- [12] NABARUN B, SOHAN S, TUDU B. Monitoring of black tea fermentation process using electronic nose [J]. J Food Eng, 2007, 80 1146-1156
- [13] AMPUERO S, BOSSET J O. The electronic nose applied to dairy products: A review [J]. Sens Actuators B, 2003, 94 1-12
- [14] FUNAZAKI N, AKIHIDE H, SATOSHI I. Application of semiconductor gas sensor to quality control of meat freshness in food industry [J]. Sens Actuators B, 1995, 24-25 797-800
- [15] BURATTI S, BENEDETTI S, SCAMPICCHIO M. Characterization and classification of Italian Barbera wines by using an electronic nose and an perometric electronic nose [J]. Anal Chim Acta, 2004, 525 133-139
- [16] HAI ZHENG, WANG JUN. Detection of adulteration in camellia seed oil and sesame oil using an electronic nose [J]. Eur J Lipid Sci Technol, 2006 108 116-124
- [17] LEE W W, LEE S Y, SHON H J. Discrimination of Korean tobacco aroma and taste using the electronic nose/tongue and their feasibility in tobacco sensory evaluation [C]. 2004 CORESTA, POST9 1-8
- [18] LUO DEHAN, GHOLAM H, STEWART J R. Application of ANN with extracted parameters from an electronic nose in cigarette brand identification [J]. Sens Actuators B, 2004 99 253-257
- [19] HODGINS D, CONOVER D. Evaluating the electronic nose [J]. Perfumer & Flavorist, 1995, 20 1-8
- [20] ZOU XIAOBO, WU SHOUYI. Evaluating the quality of cigarettes by an electronic nose system [J]. J Test Eval, 2002 30 6-10
- [21] 朱丽敏, 倪元颖. 气味指纹分析技术在食品质控和风味精研究的应用 [J]. 农产品加工, 2005(9): 72-76