

近红外光谱技术在线快速检测复烤片烟化学成分应用研究

胡芸^{1,2}, 刘娜¹, 姬厚伟¹, 黄锡娟¹, 彭黔荣^{1*}, 邵学广^{2*}

(1. 贵州中烟工业有限责任公司技术中心, 贵州贵阳 550009; 2. 南开大学化学学院, 天津 300071)

摘要 [目的]实现打叶复烤生产过程中片烟化学成分的在线快速检测。[方法]采集2010年、2011年和2014年具有代表性的烟叶样品的在线近红外光谱,采用主成分马氏距离法和基于蒙特卡罗采样的奇异样本识别方法剔除异常光谱和化学异常样品,建立并优化复烤片烟6种化学成分(总植物碱、总糖、还原糖、总氮、钾和氯)的在线近红外分析模型。[结果]利用偏最小二乘方法建立的定量模型,其决定系数 R^2 均在81%以上。通过模型外部检验发现,样本的近红外预测值与参考值的结果较为一致,氯的平均绝对误差小于0.1%,其他组分的平均相对误差小于5%。[结论]利用在线定量分析模型,可以实现复烤片烟化学成分的在线检测,为后期烟叶醇化、质量评价和配方设计提供数据支撑。

关键词 近红外光谱;复烤片烟;模型优化;在线检测;化学成分

中图分类号 TS41⁺1 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2017)19-0078-03

Rapid Analysis of Chemical Components of Flue-cured Tobacco Strips with On-line Near Infrared Spectroscopy

HU Yun^{1,2}, LIU Na¹, JI Hou-wei¹, PENG Qian-rong^{1*}, SHAO Xue-guang^{2*} et al (1. Technology Center of China Tobacco Guizhou Industrial Corporation, Guiyang, Guizhou 550009; 2. College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract [Objective] To on-line monitor the chemical components of tobacco leaf during the threshing and redrying process. [Method] The near infrared (NIR) spectra of representative samples from the years of 2010, 2011, and 2014 were collected. The on-line NIR models of six chemical components (nicotine, total sugar, reducing sugar, total nitrogen, potassium and chlorine) were developed and optimized after outlier removal by principal component analysis - Mahalanobis Distance and Monte Carlo cross validation methods. [Result] Their coefficients of determination were above 81%. The relative average errors of five components (nicotine, total sugar, reducing sugar, total nitrogen, potassium) were less than 5%, the average absolute errors of chlorine were less than 0.1%. [Conclusion] The on-line NIR method is practicable for monitoring chemical components in threshing and redrying process, it provides data information for purifying, quality evaluation and producing formula design of tobacco leaves.

Key words Near-infrared spectroscopy; Redried flue-cured strips; Model optimization; On-line monitoring; Chemical components

近红外光谱分析技术具有样品前处理简单、对环境无污染、可同时快速检测同一个样品多个组分或性质等优势^[1]。应用近红外快速分析技术,可实现烟草及烟草制品的实时质量控制,通过分析即时数据,使其品质评价从外观走向与内在的结合,从而达到外观质量与内在质量的相互统一。

目前近红外光谱分析技术已在烟草行业多个领域得到广泛的应用和推广^[2-7],在烟叶原料评价和质量控制及卷烟品质研究等方面发挥了重要作用,尤其是近红外在线检测技术。近红外在线检测技术的独特优势,不仅表现为实时在线检测复烤线上片烟化学成分(如烟碱、总糖、总氮等),为烟叶醇化、叶组配方提供更加科学、量化、准确的数据支撑^[8-11],还应用在制丝线上烟丝均匀性的评价分析中^[12-14]。

近红外光谱分析技术是基于扫描样品的光谱特征,利用化学计量学方法建立校正模型,实现对待测样品组分的定性定量分析。烟草的化学成分多而复杂,且其组分和含量受时间、地域、环境等因素影响较大,因此近红外光谱分析技术准确预测烟叶中化学成分含量的关键问题在于分析模型的建立和优化。通过将不同时间、不同地域、不同等级、不同部位的烟叶样品信息放入到模型中,进而扩充模型的覆盖范围,提高模型的准确性和稳定性,使模型的预测值更接近真实值。该研究通过不同配打模块的复烤片烟的在线近红外光

谱收集,利用化学计量学方法建立和优化打叶复烤线上片烟6种化学成分(总植物碱、总糖、还原糖、总氮、钾和氯)的检测模型,在线实时检测复烤片烟6种化学成分的含量,为烟叶原料质量评价和卷烟工业配方提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料 烟叶产地、部位和年份间差异较大,尽可能地收集不同时间、不同地区、不同等级、不同部位的烟叶样品用于定量分析模型的建立和优化。根据每年打叶复烤线上的生产情况,共收集2010年、2011年和2014年不同配打模块的复烤片烟样品318个。

德国Bruker公司的MATRIX-E在线傅立叶变换近红外光谱仪, Futura全自动流动分析仪(Alliance, France); FED-240型鼓风电热恒温干燥箱(Binder, Germany); YC-400B-03型摇摆式高速烟草粉碎机(英特瑞,成都); AE100型电子分析天平(Mettler-Toledo, Swiss); 40目标标准筛。

1.2 方法 MATRIX-E在线傅立叶变换近红外光谱仪安装在车间烤片机出口皮带上,与烟片距离在15~20 cm。用操作软件OPUS 6.5,在线采集打叶复烤线上烟叶样品的光谱,光谱扫描范围4 000~12 000 cm^{-1} ,分辨率为8 cm^{-1} ,扫描时间设置为1.5 min,采样窗口直径200 mm,光斑直径25 mm。在在线扫描光谱的同时取318个代表性样品,其检测化学成分指标主要包括总植物碱、总糖、还原糖、总氮、钾和氯,检测依据按照烟草行业标准^[15-19],采用连续流动分析仪进行测定。剔除异常样品的程序由Matlab2014a编写。

2 结果与分析

2.1 复烤片烟的在线近红外光谱图 在打叶复烤生产线上

基金项目 贵州中烟工业有限责任公司科技项目“烟草主要化学成分的近红外光谱检测模型转移研究”。

作者简介 胡芸(1978—),女,贵州贵阳人,工程师,博士,从事烟草化学分析研究。*通讯作者:彭黔荣,副教授,博士,从事烟草及烟气化学分析研究;邵学广,教授,博士,从事烟草及烟气化学分析研究。

收稿日期 2017-04-20

采集近红外漫反射光谱时,由于生产环境的影响,样本叶片大小不均、光散射和随机噪声等因素都会引起所采集光谱的基线漂移(图 1a)^[10]。通过光谱预处理,可以消除基线漂移和噪声的影响,优化光谱信息,增强光谱的可用性。图 1 为打叶复烤线上 2010 年采集的 91 个片烟样品的在线近红外原始光谱图和经过标准正态变量变换(SNV, standard normal variate transformation)处理后的光谱图。由图 1 可知,经过光

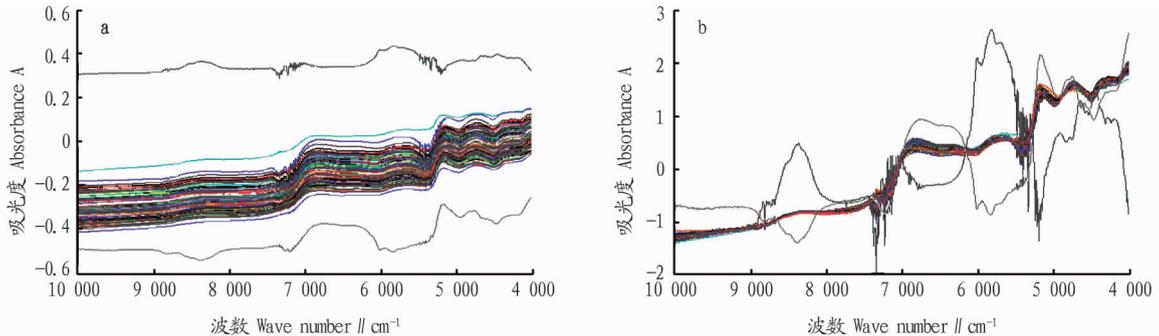


图 1 91 个复烤片烟的在线近红外原始光谱图(a)和经过 SNV 处理后的光谱图(b)

Fig.1 The original (a) and preprocessed on-line NIR spectra (b) of 91 redried flue-cured strips samples

2.2 异常样品的识别 在分析模型的建立过程中,光谱模型会受到诸多因素的影响,其中异常样品的存在会严重影响模型的适用性和准确性,必须将其从校正集中剔除。对于异常样品,一般可以分为光谱异常和化学异常。在近红外光谱扫描图中异常样品的表现就是光谱异常。若复烤片烟在皮带上分布不均匀,则采集的光谱就不能真实地反映样品信息,导致光谱异常。异常光谱与正常光谱存在明显的基线漂移、峰形变化等差异(图 1b)。因此,采用主成分马氏距离方法来识别光谱异常样品^[21]。

光谱分析需要利用相应的“标准分析方法”的测量值来建立模型,而这些测量值亦可能会有数据误差,进而形成化学异常样本。因此,化学异常样本的筛查也是建立一个稳定模型的关键。单纯从数据的角度分析,获得样品中总植物碱、总糖、还原糖、总氮、钾和氯化学值是否正常较为困难。因此,采用基于蒙特卡洛采样的奇异样本识别方法来剔除化学异常样品^[22-24]。每种化学成分对应的异常样品和剔除异常样品后化学成分的含量分布见表 1。

表 1 异常样品和化学成分含量的统计结果

Table 1 The statistical results of outliers and content of chemical components

序号 No.	化学成分 Chemical components	异常样品数量 Quantity of outliers//个	剔除异常样品后化学成分的含量分布范围 The distribution range of content after outlier removal//%
1	总植物碱	29	1.31 ~ 4.65
2	总糖	23	11.92 ~ 33.97
3	还原糖	26	9.55 ~ 27.28
4	总氮	34	1.56 ~ 3.59
5	钾	23	1.29 ~ 3.74
6	氯	29	0.18 ~ 1.05

2.3 模型的建立与验证 依据烟叶样品的类型、品种、产地

谱预处理后,光谱信息主要集中在 4 000 ~ 9 000 cm^{-1} 波段,水的吸收峰在 5 200、7 070 cm^{-1} 附近^[20]。烟草中的水分含有 O-H 键;氮、氨、挥发碱含有 N-H 键;糖、总植物碱含有 O-H、C-H 等多个键;氯、钾在烟叶中多以氧化物或与有机物结合形式存在,与 O-H、C-H 键有一定的直接或间接相关性。因此,可以通过在线近红外光谱技术建立这类化学成分的分析模型。

等相关信息,结合 OPUS 软件的光谱数据处理方法建立每种化学成分的近红外定量分析模型,并利用不同年份配打提供的样本对模型进行优化。

打叶复烤线上烟叶的近红外光谱不仅反映了样品相关的信息,还携带了其他无关的信息。这些无关信息会干扰近红外光谱与样品内待测组分含量间的关系,并直接影响所建模型的可靠性和稳定性。光谱预处理主要是通过减少随机噪声、系统差异以及增强待分析样品的特征信号达到建立稳健校正模型的目的。在 OPUS 软件中提供的预处理方法主要包括消除常数偏移量、矢量归一化、多元散射校正、一阶导数、二阶导数以及它们的组合等。由表 2 可知,所有模型最佳光谱预处理方法都包括了一阶导数,可能是对光谱进行一阶导数处理能大幅减少光谱漂移和背景影响,从而提高模型的稳定性和准确性。总植物碱的决定系数达 93.95%,交互验证均方根误差为 0.20;总糖的决定系数为 81.24%,与文献[8,12]的在线烟碱预测模型参数接近。

校正模型的质量决定了光谱分析预测的质量,因此模型建立之后模型的验证十分重要。外部验证是考察分析模型用于预测未参与建模样品的准确性,判断数学模型的实际预测能力,即模型是否能够准确预测化学成分定量值。随机选取大约 20 个样品作为外部验证样品,预测集的均方根误差(RMSEP)见表 2,得到总植物碱、总糖、还原糖、总氮和钾模型预测值与化学测定值的平均相对误差分别为 4.08%、4.05%、3.37%、4.68%、4.56%,氯的平均绝对误差为 0.044%。通常来说,在线模型的评价参数与实验室及文献的离线定量模型相比,模型的参数稍差。导致在线近红外分析模型误差较大的原因可能是:①与实验室环境相比,在线近红外光谱仪器现场工作环境较差,如样品光程波动大、车间温湿度变化大和机架振动等因素对近红外光谱的扫描都有影响;②皮带上检测的动态烟叶样本状态是片烟,均匀性

比离线近红外用的粉末状态的烟叶样本差;③建模样品取样时难以取到与光谱扫描准确同步的样品^[8]。

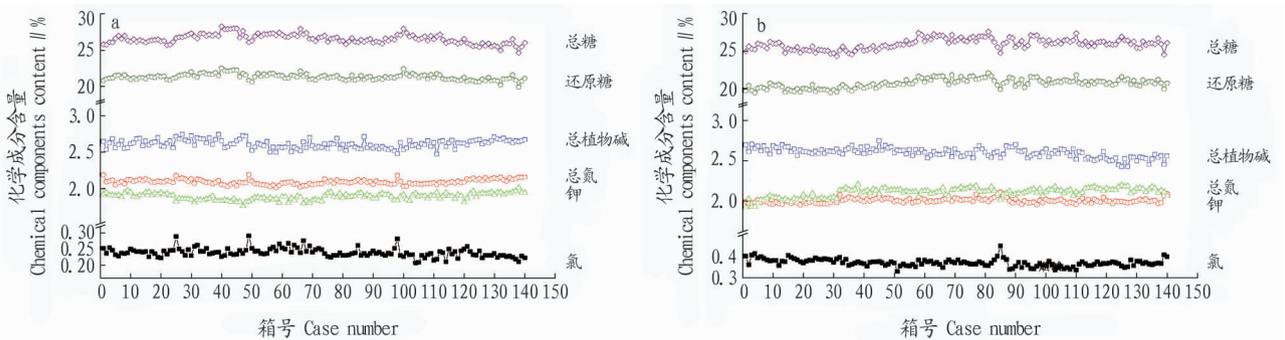
表2 6种化学成分在线分析模型建模参数和模型验证结果

Table 2 On-line models parameters and validation results of six chemical components

序号 No.	化学成分 Chemical components	光谱区间 Spectral range//cm ⁻¹	预处理方法 Pre-processing method	PLS 维数 PLS dimensionality	决定系数 R ² Determination coefficient//%	校正均方根误差 RMSEC value	交互验证均方根误差 RMSECV value	预测均方根误差 RMSEP value
1	总植物碱	4 246.6~9 002.3	一阶导数(17pts)	11	93.95	0.18	0.20	0.15
2	总糖	4 246.6~7 501.9	一阶导数(17pts)	11	81.24	1.76	1.93	1.13
3	还原糖	4 246.6~7 501.9	一阶导数(17pts)	11	85.01	1.33	1.47	0.92
4	总氮	4 246.6~7 501.9	一阶导数+减去一条直线(17pts)	13	87.20	0.13	0.15	0.11
5	钾	4 246.6~9 002.3	一阶导数(17pts)	13	93.17	0.14	0.17	0.14
6	氯	4 246.6~9 002.3	一阶导数(17pts)	14	87.81	0.06	0.07	0.05

2.4 在线近红外模型的应用 利用偏最小二乘法建立的烟草中6种化学成分的定量模型的 R^2 均大于81%,并且6个指标在线近红外分析模型测定误差也满足现场快速检测的要求^[9-11],因此,利用在线近红外模型打叶复烤线上片烟的6种化学成分进行实时检测。如“1.2”所述在线近红外光谱仪设置为每1.5 min采集1张光谱。每箱复烤片烟大约200 kg,打叶复烤线上烟叶流量为8 000 kg/h(200/8 000×60=1.5 min),故1张光谱对应1箱复烤片烟。

图2为打叶复烤线上贵州黔西南和威宁地区B2C烟叶模块的化学成分含量随箱数的变化图。由图2可以看出,每箱近红外检测的数值分布均匀,波动范围不大,表明近红外的模型用于在线检测效果稳定。计算得到贵州黔西南和威宁地区B2C烟叶模块的总植物碱平均值分别为2.60%和2.61%,变异系数为2.30%和2.23%。图3为打叶复烤线上贵州兴盘B3X烟叶模块不同批次化学成分的平均含量分布图。由图3可知,批次间化学成分含量存在差异,总植物碱、



注:a.黔西南地区;b.威宁地区

Note:a. southwest of Guizhou;b. Weining District

图2 片烟的化学成分在线近红外检测结果

Fig. 2 The on-line NIR prediction results of chemical components of strips

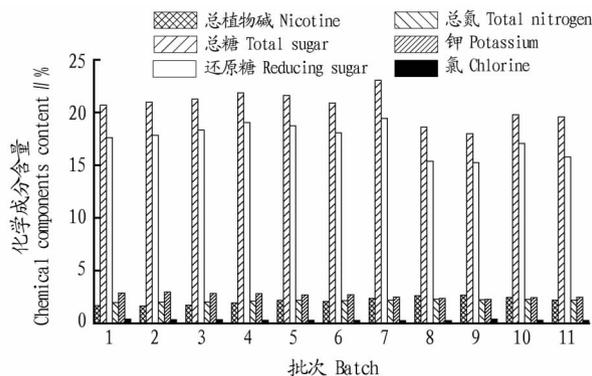
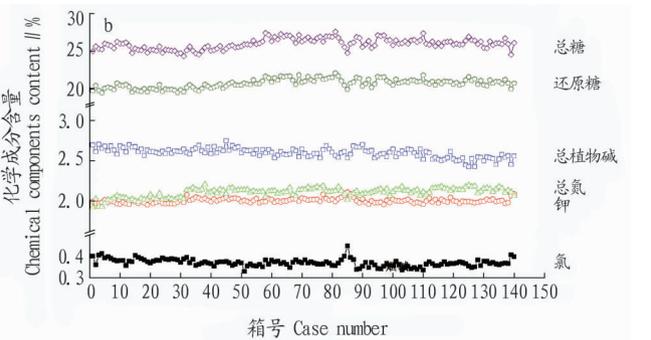


图3 打叶复烤线上贵州兴盘B3X烟叶模块不同批次化学成分的平均含量分布

Fig. 3 Distribution of chemical components contents of different batches B3X tobacco module from Xingpan, Guizhou on threshing and redrying product line



总糖、还原糖、总氮、钾和氯的变异系数分别为17.1%、7.2%、8.4%、5.1%、8.8%和15.5%。近红外在线模型预测出的每一箱烟叶化学成分数据,为卷烟企业对于叶组配方以及烟叶模块的合理使用提供强有力的数据支撑,进而指导卷烟产品开发、维护及工业生产。

近红外光谱定量分析模型的优劣在很大程度上取决于建立数学模型时所采用样品的代表性^[25]。实际打叶复烤生产中,烟叶原料的年份、品种、产地、等级等存在一定的差异,这将直接影响所建分析模型的适用性。为了保证分析模型的适用范围,需要不断地从生产实际中选取新样品对原有的分析模型进行优化和更新,以保证实际生产过程中在线复烤片烟近红外预测值的准确性。

3 结论

采用近红外在线检测技术建立和优化了6种化学成分(下转第83页)

表 4 不同装烟方式节本增效效果

Table 4 Cost saving and efficiency improvement of different loading tobacco modes

处理 Treatments	干烟均价 The average price of dry tobacco 元/kg	干烟能耗成本 The cost of dry tobacco energy 元/kg	干烟用工成本 Labor costs of dry tobacco 元/kg	干烟烘烤成本 Baking costs of dry tobacco 元/kg	烘烤收益 Baking earnings 元/kg	较对照节本增效 Cost saving and effectiveness increasing compared with control//元/kg
A(CK)	24.56	1.86	2.87	4.73	19.83	—
B	22.85	1.55	2.16	3.71	19.14	-0.69
C	24.79	1.47	2.37	3.84	20.95	1.12
D	24.31	1.77	2.41	4.18	20.13	0.30

3 结论

4 种装烟方式均可以满足烘烤需要,散叶插签、散叶网筐和散叶框架式装烟方式改变了传统的装烟方式,增加了装烟量。装烟密度增加,单叶重相应增加。干烟烘烤成本最高的是挂杆烘烤,其次为框架式散叶烘烤,最低是散叶插签烘烤。从烤后经济性状看,散叶插签烘烤最低,散叶网筐最高,其次为框架式散叶烘烤。综合分析,散叶网筐和框架式烘烤值得推广。

参考文献

[1] 官长荣,潘建斌,宋朝鹏.我国烟叶烘烤设备的演变与研究进展[J].烟

草科技,2005(11):34-37.

- [2] 孙福山,徐秀红,王传义.我国烤烟密集烘烤研究应用进展与展望[C]//2012年—2013年烟草科学与技术学科发展研究报告.北京:中国烟草学会,2013.
- [3] 徐秀红,王林立,王传义,等.密集烤房不同装烟方式对烟叶质量及效益的影响[J].中国烟草科学,2010,31(6):72-74.
- [4] 罗勇,谢已书,艾复清.密集烤房不同装烟方式对经济效益的影响[J].贵州农业科学,2011,39(11):52-54.
- [5] 陈勇华,代光明,周兴华,等.印江县2012年密集烤房散叶堆积装烟烘烤示范效益分析[J].耕作与栽培,2012(5):42-43.
- [6] 陈勇华,罗会斌,代光明,等.密集烤房不同装烟方式烘烤效益研究[J].安徽农业科学,2016,44(18):78-80,87.

(上接第80页)

(总植物碱、总糖、还原糖、总氮、钾和氯)在线近红外定量分析模型。模型的外部验证结果表明,6种化学成分的近红外预测值与参考值满足在线分析的要求,因此可以利用在线近红外定量分析模型快速、准确、实时监测生产线上不同产地、不同等级、不同批次复烤片烟的化学成分含量,有助于提高复烤配打片烟的质量稳定性,更好地服务卷烟生产。

参考文献

- [1] 陆婉珍,袁洪福,徐广通.现代近红外光谱分析技术[M].北京:中国石化出版社,2000:14-19.
- [2] 李瑞丽,张保林,王建民.近红外光谱检测技术在烟草分析中的应用及发展趋势[J].河南农业科学,2013,42(6):1-6.
- [3] 李豪豪,李威,赵世民,等.近红外光谱分析技术在烟草领域的研究进展及应用[J].安徽农业科学,2014,42(29):10318-10321.
- [4] 张朝,葛少林,余世科,等.近红外光谱法快速测定烟草中的常规化学成分含量[J].安徽农业科学,2015,43(2):286-288.
- [5] MA Y J, BAI R S, DU G R, et al. Rapid determination of four tobacco specific nitrosamines in burley tobacco by near-infrared spectroscopy[J]. Anal Methods, 2012, 4(5): 1371-1376.
- [6] DUAN J, HUANG Y, LI Z H, et al. Determination of 27 chemical constituents in Chinese southwest tobacco by FT-NIR spectroscopy[J]. Industrial crops and products, 2012, 40: 21-26.
- [7] 张忠锋,付秋娟.烟草近红外光谱分析技术[M].北京:中国农业科学技术出版社,2016.
- [8] 杜文,易建华,黄振军,等.打叶复烤烟叶化学成分在线检测和成品质量控制[J].中国烟草学报,2009,15(1):1-5.
- [9] 汤朝起,刘颖,东茹欣,等.应用在线近红外光谱分析复烤前后原烟及片烟的质量特性[J].光谱学与光谱分析,2014,34(12):3273-3276.
- [10] 王宏铝,王筑临,徐小双,等.基于在线烟碱预测模型的烟叶复烤均质

化加工[J].烟草科技,2015,48(6):73-77.

- [11] 尹旭,徐其敏,陈清,等.带梗烟叶在线近红外检测模型的建立与应用研究[J].江西农业学报,2016,28(1):64-67.
- [12] 张薇薇,冯兴荣,肖静,等.近红外在线检测技术在烟草行业中的最新应用[J].重庆与世界,2015(12):33-36.
- [13] 马翔,温亚东,王毅,等.傅立叶变换近红外光谱仪在制丝线上的应用[J].烟草科技,2006,39(1):22-24.
- [14] 王军,纪朋.在线混丝均匀性监控方法研究[J].安徽农学通报,2016,22(16):113-114.
- [15] 国家烟草专卖局.烟草及烟草制品水溶性糖的测定连续流动法:YC/T 159—2002[S].北京:中国标准出版社,2002.
- [16] 国家烟草专卖局.烟草及烟草制品总植物碱的测定连续流动法:YC/T 468—2013[S].北京:中国标准出版社,2002.
- [17] 国家烟草专卖局.烟草及烟草制品总氮的测定连续流动法:YC/T 161—2002[S].北京:中国标准出版社,2002.
- [18] 国家烟草专卖局.烟草及烟草制品钾的测定连续流动法:YC/T 217—2007[S].北京:中国标准出版社,2007.
- [19] 国家烟草专卖局.烟草及烟草制品氯的测定连续流动法:YC/T 162—2002[S].北京:中国标准出版社,2002.
- [20] 段焰青,周红,李青青,等.烟样水分质量分数对其常规化学成分近红外测定的影响[J].云南大学学报(自然科学版),2005,27(5):424-428.
- [21] 陈斌,邹贤勇,朱文静.PCA结合马氏距离法剔除近红外异常样品[J].江苏大学学报(自然科学版),2008,29(4):277-292.
- [22] CAO D S, LIANG Y Z, XU Q S, et al. A new strategy of outlier detection for QSAR/QSPR[J]. J Comput Chem, 2010, 31(3): 592-602.
- [23] 刘智超,蔡文生,邵学广.蒙特卡罗交叉验证用于近红外光谱奇异样本的识别[J].中国科学B辑(化学),2008,38(4):316-323.
- [24] 刘翠玲,胡玉君,吴胜男,等.近红外光谱奇异样本剔除方法研究[J].食品科学技术学报,2014,32(5):74-79.
- [25] 李军会,秦西云,张文娟,等.样品年份、化学值分布参数对近红外检测结果的影响[J].光谱学与光谱分析,2007,27(9):1754-1756.