

紫外光谱法预测烤烟烟叶中的全氮

辛 荣^{1,2}, 唐延林^{1,2*}

1. 贵州省光电子技术和应用重点实验室, 贵州 贵阳 550025
2. 贵州大学理学院, 贵州 贵阳 550025

摘 要 利用紫外光谱法测量不同等级烤烟烟叶的光谱, 对样品在 190~1 100 nm 波长范围进行扫描, 比较其光谱之间的差异。并利用多元分析中的逐步回归法、主成分分析法和偏最小二乘法来建立烤烟烟叶全氮含量的光谱预测模型。结果表明: (1)用多元分析中的逐步回归法、主成分分析法适合建立全氮预测模型; (2)在 230~290 nm 波长范围内建立不同等级烤烟的全氮模型, 且模型效果较好; (3)主成分分析法预测烤烟烟叶全氮模型的准确性比逐步回归法预测烤烟烟叶全氮模型的准确性要好得多, 且用主成分分析法预测烤烟烟叶全氮模型的准确性为 78%; (4)不同的数据处理方法, 得出的预测模型是不同的; (5)通过选择恰当的全氮特征谱线可以提高预测模型的准确性。说明可以用紫外光谱来预测烤烟全氮的含量, 且该模型稳定性好, 可用来快速、准确、无污染地测量烟草中的全氮含量。

关键词 烤烟; 全氮; 紫外光谱

中图分类号: O433.4; TP391 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)05-1367-04

引 言

烤烟的总氮含量范围为 1.5%~3.5%, 最适含量为 2.5%, 总氮含量低则味平淡; 总氮含量高则产生浓烈辛辣的烟气, 刺激性较大。且氮是影响烟株生长和发育以及烟叶质量的最重要的元素。因此, 测量烤烟烟叶中的氮含量对提高烤烟的品质有着非常重要的作用。目前, 光谱技术在烟草、农业和食品研究领域已得到了较广泛的应用。秦志强等^[1]、付秋娟等^[2]、蒋锦锋等^[3]、李世勇等^[4]、王家俊等^[5]、乐俊明等^[6]、王东丹等^[7]、何智慧等^[8,9]采用近红外光谱法建立了烟叶化学成分的预测模型^[10], 并测定了其化学成分。夏炳乐等^[11]用紫外-可见光谱研究了烟草过氧化物酶 I; 李华等^[12]测定了烟碱和苯的紫外导数光谱; 贺与平等^[13]测定了 16 种元素。易秋香等^[14]用高光谱遥感预测了玉米中的全氮含量。杨瑞康等^[15]用离子色谱法测定了脱脂奶粉标准物质中的全氮含量。俞安复等^[16]用紫外-分光光度计测定了饮用水中的硝酸盐氮的含量。马长华等^[17]应用 751G 分光光度计测定了五种羊角中的磷和氮。但采用紫外光谱技术预测烟草主要化学成分目前国内外还很少有报道。因此,

本文采用紫外光谱法对烟叶中全氮含量进行了研究, 建立了相应的数学模型, 为评价烟叶品质提供了一种分析方法。

1 材料与方 法

1.1 实验设计

实验材料: 烤烟样品是贵州省贵阳市烟草公司 2006 年的 K326、云 85 和云 87(它们都有烟株的上部、中部和下部), 共有 22 种。

实验地点: 实验于 2006 年在贵州大学理学院化学系实验室进行光谱测量及贵州大学生命科学院能进行烤烟化学成分测定。

1.2 测量方法

测量仪器用 Agilent 8453E 紫外-可见光谱仪(美国), 波长范围 190~1 100 nm, 狭缝宽度 1 nm, 仪器的操作环境温度 0~55 °C。并应用计算机分析软件 DPSv8.01 数据处理系统, 采用多元逐步回归法和主成分分析法建立全氮模型。

样品处理是取烟叶样品放于 80 °C 恒温箱中烘干至恒重, 粉碎后供测试使用, 粒度为 200 目。称取烟叶样品 8 mg 于 10 mL 的试管中, 加入 80% 的乙醇溶解, 振荡约 1 min 使全

收稿日期: 2008-01-26, 修订日期: 2008-05-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(10664001), 贵州省省长基金项目(2005115), 贵州省自然科学基金项目(20052007), 贵州省优秀青年科技人才基金项目和贵州大学博士启动项目资助

作者简介: 辛 荣, 1978 年生, 贵州大学理学院硕士研究生 e-mail: xinzyb123@126.com

* 通讯联系人 e-mail: tylgz@163.com

部溶解, 过滤到 25 mL 容量瓶中, 用 80% 的乙醇定容至刻度, 以备测试。将待测液放入紫外光谱仪 1 cm 后的石英比色皿中, 参比液为 80% 的乙醇空白液。

烤烟光谱用 Agilent 8453E 全程扫描, 扫描谱区范围为 190~1 100 nm, 扫描次数为 16 次, 取 230~300 nm 有特征吸收峰部位的光谱图(见图 1 和图 2)。

全氮的测定用硫酸-双氧水消煮-半微量蒸馏法测定烤烟烟叶中的全氮含量^[18, 19](结果见表 1)。

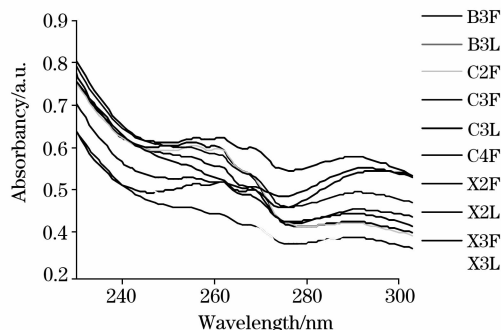


Fig. 1 Ultraviolet absorption of 10 kinds of different flue-cured tobacco

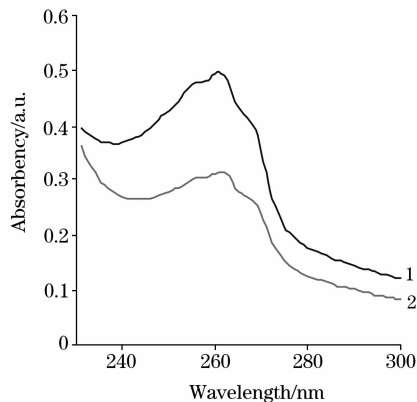


Fig. 2 Ultraviolet absorption of 2 kinds of different sun-cured tobacco

1: SY-1; 2: SY-2

Table 1 Total nitrogen contents of flue-cured tobacco and sun-cured tobacco

品种	烟叶等级	全氮含量/%
烤烟	B3F	2.41
	B3L	1.53
	C2F	1.63
	C3F	1.72
	C3L	1.62
	C4F	1.64
	X2F	1.59
	X2L	1.13
	X3F	1.50
	X3L	1.37
晒烟	SY-1	3.13
	SY-2	2.89

2 结果与分析

2.1 全氮含量的光谱定性分析

从图 1 和表 1 可知, 不同等级的烤烟烟叶的紫外光谱之间存在着显著差异, 而且吸光度越大, 全氮的含量也越多。从图 2 和表 1 可知, 不同的晒烟烟叶 SY-1 比 SY-2 的谱线高, 全氮的含量也多, 随着吸光度的增加, 全氮的含量也在增加。

2.2 全氮含量的光谱定量分析

光谱区间的选择对所建模型结果有着重要影响, 区间选择不合理, 会使所建模型的精度降低或不合理。因此, 根据含氮化合物所含的基团的特征波段, 全氮的最佳波长范围为 230~300 nm。采用多元分析中的逐步回归法和主成分分析法建立全氮模型, 选择不同数据预处理方法, 将建模样品的光谱图与全氮的化学值建立模型, 计算出模型的 F 检验值和决定系数, 结果(表 2)显示, 对于全氮, 采用逐步回归和主成分回归数据预处理法建立的模型 F 和 R^2 最大, F 和 R^2 值分别是 2.959 9 和 0.787 23。表明在建立全氮模型时, 用两种方法所建模型的效果都较好, 而偏最小二乘法所建模型的效果最差。

Table 2 R^2 and F of models of different pretreatment method of spectral data

样品	化学成分	预测方法	R^2	F	PRESS
烤烟	全氮	逐步回归法	0.787 23	2.959 9*	
		主成分分析法	0.787 23	2.959 9*	
		偏最小二乘法	0.711 5		2.937 9

注: * 表示通过 $p < 0.01$ 显著性检验

2.3 模型检验

取 12 个烟叶样品, 进行 UV 扫描, 用其所建模型预测其全氮的含量, 同时使用化学法测量其含量, 并将实验值与预测值进行比较, 结果见表 3。从表可知, 不同的处理方法, 相对误差相差较大的数据是不同的, 主成分分析法比逐步回归法要好。因此, 选用主成分分析法来建立全氮含量的预测模型。剔除 3 个相对误差较大的数据, 然后, 对实验值和预测值进行比较可知, 对于用主成分分析法建立的预测烤烟烟叶全氮模型, 除 3、4 和 5 号样品异常外, 预测值与实验值的相对误差均在 20% 以内, 其中误差小于 10% 的样品占 78%。

3 结果与讨论

(1) 紫外光谱法分析烟草中的全氮, 不需要进行复杂的前处理, 操作简便; 模型建好后分析速度快, 且无污染, 可用于大批量样品的快速测定。但本方法也受外界环境(如外界光线和温度等)、化学环境(如酸度的影响和溶剂的影响等)和仪器测试性能(如仪器的单色性、仪器的波长精度和仪器的测光精度等)等的影响。

Table 3 Comparison between experimental value and predicted value of total nitrogen of flue-cured tobacco leaf in 2006

编号	逐步回归法			主成分分析法		
	实验值	预测值	相对误差/%	实验值	预测值	相对误差/%
1#	1.83	2.14	17	1.83	1.59	13
2#	1.63	2.38	46	1.63	1.56	4
3#	2.15	2.83	32	2.15	1.50	30
4#	2.66	2.99	12	2.66	1.51	43
5#	2.62	3.27	25	2.62	1.45	45
6#	1.72	2.53	47	1.72	1.56	9
7#	1.75	2.74	57	1.75	1.64	6
8#	1.61	2.21	37	1.61	1.56	3
9#	1.63	2.02	24	1.63	1.56	4
10#	1.76	2.19	24	1.76	1.58	10
11#	1.36	2.51	85	1.36	1.63	20
12#	1.51	2.76	83	1.51	1.5	85

注: 相对误差 = $\left| \frac{\text{实验值} - \text{预测值}}{\text{实验值}} \right| \times 100\%$

(2)不同的数据处理方法对模型的预测性能不同,多元分析中的逐步回归法和主成分分析法都适合建立烟叶全氮模型。在建立模型时,首先需要获得建模样品的图谱,并找出其对应的特征波长的范围。本研究结果表明,数据处理方法不同,其预测性能亦存在很大差异,与练文柳等^[20]报道的一致。

(3)模型的谱区范围影响模型的预测准确性。UV 光谱的全谱区范围在 190~1 100 nm 之间,样品的光谱信号在某

些光谱区域内较弱,在建立模型时应尽可能地排除。马翔^[21]报道,烟叶烟碱、总糖和总氮模型的光谱谱区范围不一样,通过选择一定的谱区可以提高模型的预测性能。本研究发现,在 230~300 nm 波长范围内建立的烟叶全氮模型的预测效果较好。

(4)本研究建立的烟叶全氮模型预测其含量的准确性达 78%以上,可用于烟叶全氮含量的预测。但其预测效果相对较差,有待于进一步改进。

参 考 文 献

- [1] QIN Zhi-qiang, CAI Shao-song, XIE Hao, et al(秦志强,蔡绍松,谢豪,等). Tobacco Science & Technology(烟草科技), 2007, (2): 30.
- [2] FU Qiu-juan, WANG Shu-sheng, DOU Yu-qing, et al(付秋娟,王树声,窦玉青,等). Tobacco Science & Technology(烟草科技), 2006, (10): 35.
- [3] JIANG Jin-feng, ZHAO Ming-yue(蒋锦锋,赵明月). Acta Tabacaria Sinica(中国烟草学报), 2006, 12(2): 8.
- [4] LI Shi-yong, WANG Fang, SHAO Xue-guang(李世勇,王芳,邵学广). Tobacco Science & Technology(烟草科技), 2006, (1): 45.
- [5] WANG Jia-jun, LUO Li-ping, LI Hui, et al(王家俊,罗丽萍,李辉,等). Tobacco Science & Technology/Tobacco Chemistry(烟草科技), 2004, (12): 24.
- [6] YUE Jun-ming, CHEN Ying, DING Ying(乐俊明,陈鹰,丁映). Guizhou Agricultural Sciences(贵州农业科学), 2005, 33(3): 62.
- [7] WANG Dong-dan, LI Tian-fei, WU Yu-ping(王东丹,李天飞,吴玉萍,等). Journal of Yunnan University(云南大学学报), 2001, 23(2): 135.
- [8] HE Zhi-hui, LIAN Wen-liu, WU Ming-jian, et al(何智慧,练文柳,吴名剑,等). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学研究简报), 2006, 34(5): 702.
- [9] HE Zhi-hui, LIAN Wen-liu, CHEN Ya, et al(何智慧,练文柳,陈亚,等). Chinese Journal of Analysis Laboratory(分析实验室), 2005, 24(6): 24.
- [10] ZHOU Han-ping, WANG Xin-min, SONG Ji-zhen, et al(周汉平,王信民,宋纪真,等). Tobacco Science & Technology(烟草科技), 2006, (1): 10.
- [11] XIA Bing-le, LI Min-li, LIU Qing-liang, et al(夏炳乐,李敏莉,刘清亮,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(7): 830.
- [12] LI Hua, SUN Xin-qi, YANG Fu-lai(李华,孙心齐,杨福来). Chinese Journal of Applied Chemistry(应用化学研究简报), 1992, 9(5): 110.
- [13] HE Yu-ping, CUI Ya, WANG Shu-hua, et al(贺与平,崔娅,王淑华,等). Physical Testing and Chemical Analysis, Part B(理化检验-化学分册), 2001, 37(11): 510, 516.
- [14] YI Qiu-xiang, HUANG Jin-feng, WANG Xiu-zhen, et al(易秋香,黄敬峰,王秀珍,等). Transactions of the Chinese Society of Agricul-

- tural Engineering(农业工程学报), 2006, 22(9): 138.
- [15] YANG Rui-kang, SHI Nai-jie(杨瑞康, 史乃捷). Food & Fermentation Industries(食品与发酵工业), 1991, 17(6): 78.
- [16] YU An-fu, WU Su-hua(俞安复, 吴素华). Metrology and Measurement Technique(计量与测试技术), 1994, 5: 22.
- [17] MA Chang-hua, LIAN Shan-zhi(马长华, 连珊枝). Journal of Chinese Medicinal Materials(中药材), 1989, 12(1): 36.
- [18] WANG Rui-xin, HAN Fu-gen, YANG Su-qin(王瑞新, 韩富根, 杨素勤). Analytical Method of Quality of Tobacco Chemistry(烟草化学品质分析法). Zhengzhou: Henan Science and Technology Press(郑州: 河南科学技术出版社), 1990. 100, 122.
- [19] WANG Rui-xin(王瑞新). Tobacco Chemistry(烟草化学). Beijing: China Agricultural Publishing House(北京: 中国农业出版社), 2003. 258, 283.
- [20] LIAN Wen-liu, WU Ming-jian, SUN Xian-jun, et al(练文柳, 吴名剑, 孙贤军, 等). Tobacco Science & Technology(烟草科技), 2005, (2): 19.
- [21] MA Xiang, GONG Yi, WEN Ya-dong, et al(马翔, 工毅, 温亚东, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(4): 444.

Prediction of Total Nitrogen in Flue-Cured Tobacco with UV Spectrometry

XIN Rong^{1,2}, TANG Yan-lin^{1,2*}

1. Laboratory for Photoelectric Technology and Application, Guizhou Province, Guiyang 550025, China

2. College of Science, Guizhou University, Guiyang 550025, China

Abstract Ultraviolet (UV) spectrum method was used to measure the spectra of flue-cured tobacco, and the spectra of different grades of flue-cured tobacco were compared. The samples were scanned in 210-360 nm with UV spectrometer. Further, the UV predicting models of total nitrogen of tobacco leaves were established by stepwise multiple regression method, principal components analytic method and partial least squares method. The results show that: (1) Predicting models of total nitrogen were established to adopt stepwise multiple regression method and principal components analytic method. (2) The models of total nitrogen of the different grade flue-cured tobacco established through scanning within the wavelength range of 230-290 nm were better for total nitrogen prediction. (3) The accuracy of total nitrogen prediction for flue-cured tobacco leaf with principal components analytic method was better than that of stepwise multiple regression method, and that of principal components analytic method is 78%. (4) The prediction model is different with different data treatment method. (5) The accuracy of prediction model could be improved by adopting fitting characteristic spectrum curve of total nitrogen. It is shown that the model of total nitrogen content prediction for flue-cured tobacco can be established by using UV spectrum. The model features good stability and can be used to determine accurately and speedily the total nitrogen content of flue-cured tobacco leaves without pollution.

Keywords Flue-cured tobacco; Total nitrogen; UV spectrometry

(Received Jan. 26, 2008; accepted May 2, 2008)

* Corresponding author