

朱玲, 唐杰, 许嘉东, 等. 烟用爆珠内液质量稳定性检测——基于紫外光谱技术结合 SVR 算法 [J]. 中国烟草学报, 2019, 25 (3).
ZHU Ling, TANG Jie, XU Jiadong, et al. Quality stability inspection of liquid contained in flavored capsules for cigarettes based on ultraviolet spectroscopy and SVR algorithm [J]. Acta Tabacaria Sinica, 2019, 25(3). doi: 10.16472/j.chinatobacco.2018.362

烟用爆珠内液质量稳定性检测——基于紫外光谱 技术结合 SVR 算法

朱玲, 唐杰, 许嘉东, 胡兴锋, 彭忠, 谭广璐, 朱立军*

重庆中烟工业有限责任公司技术中心, 重庆市南岸区南坪东路2号 400060

摘要: 【目的】基于紫外 (UV) 光谱技术和支持向量机回归 (SVR) 算法, 建立一种烟用爆珠内液判别和稳定性分析方法。

【方法】采用无水乙醇稀释爆珠内液, UV 扫描, 光谱经预处理后, 建立四种不同牌号烟用爆珠 SVR 模型, 并对模型进行了验证。【结果】(1) 最佳 UV 图谱预处理方法是平滑后归一化; 最佳 SVR 类型是 v-SVR; 最佳核函数是径向基核函数。(2) 四个牌号烟用爆珠内液 v-SVR 模型校正集分类变量的预测值与实测值的相关系数均 ≥ 0.9993 , SVR 模型对于参与建模的 400 个烟用爆珠内液样本 (校正集) 和未参与建模的 80 个烟用爆珠内液样本 (验证集) 的预测准确度均为 100%, 模型拟合性好, 预测精度高, 判别能力强。(3) 基于 SVR 模型分类变量值建立的单值控制图可以对烟用爆珠内液的稳定性进行快速判定, 判定结果与 GC/MS 检测结果一致。【结论】紫外可见光谱技术结合 SVR 算法可对不同牌号烟用爆珠内液质量进行有效判别, 且方法快速准确、经济环保、易于推广。

关键词: 烟用爆珠; 紫外光谱; 顶空—GC/MS; SVR 算法; 核函数; 控制图

烟用爆珠是一种颗粒状胶囊, 里面包裹了由多种香精香料和适量溶剂调和制成的特色香味液体^[1], 埋于成品卷烟滤棒丝束内, 是用于卷烟香气补偿的技术手段之一^[2]。近年来, 随着爆珠卷烟在国内外市场的快速发展, 各烟草企业也逐步重视并加大了对爆珠卷烟的研究, 同时爆珠相关研究也是中国烟草行业科技规划重大专项的分项之一。目前, 关于烟用爆珠的研究报道多见于爆珠产品的研发制备和安全性考察^[3-6], 而对于烟用爆珠质量评价多见于物理指标的相关专利, 如粒径大小、颗粒圆度、有无、位置偏移量、破损情况等测定^[2, 7]。对于影响爆珠卷烟整体香味和品质的化学指标研究较少, 目前仅见于何媛等^[1]采用 GC/MS 法对爆珠内含物的测定。虽然物理指标能够体现爆珠的部分外观性状, 却无法与内液的质量产生直接相关性; 而 GC/MS 能够较准确检测内液的成分及含量, 但由于成本较高, 操作相对复杂,

难以大面积推广。而烟用爆珠的错、混、浓度改变及质量波动将极大程度地影响爆珠卷烟质量。因此, 亟待建立一种快速便捷的烟用爆珠质量判别方法。

支持向量机算法 (SVM) 是 Vapnik 等提出的建立在统计学理论基础上的机器学习算法^[8], 基本思想是寻找线性分类器中的最优分类面, 其在对于小样本数、非线性和高维数据空间的模式识别问题上有一定的优势^[9]。支持向量机回归 (SVR) 是建立在 SVM 基础上的回归算法, 是从解决分类问题的 SVM 分类方法发展而来的, 把变量选择和建立回归模型相结合, 以期得到最佳分析效果^[10]。紫外光谱技术因其灵敏可靠、简便快捷、易于推广等特点已经在烟用香精香料质量控制中得以应用^[11-12], 因此, 本文以紫外光谱技术作为分析手段, 建立一种基于 SVR 算法的烟用爆珠质量判别方法, 旨在为烟用爆珠的质量判别提供参考。

基金项目: 重庆中烟工业有限责任公司科研项目“烟用爆珠内液质量稳定性检测方法研究” (HX2017006)

作者简介: 朱玲 (1987—), 研究生, 主要从事烟草化学分析研究, Tel: 023-62930759, Email: mark1217zjy@163.com

通讯作者: 朱立军 (1978—), Tel: 023-62938230, Email: zhulj7802@163.com

收稿日期: 2018-11-29; **网络出版日期:** 2019-06-17

1 材料与方法

1.1 仪器、试剂与材料

Cary60 光纤紫外光谱仪 (美国 Agilent 公司); 7697-7890B-5977B 型顶空气质联用仪 (美国 Agilent 公司); XSE204 电子天平 (感量 0.000 1 g, 瑞士 Mettler Toledo 公司)。

无水乙醇 (分析纯, ≥ 99.7 , 上海国药集团)。

四种 (编号 A~D) 不同牌号烟用爆珠样品由重庆中烟工业有限责任公司技术中心提供。

1.2 实验方法和条件

1.2.1 烟用爆珠样品的准备

A~D 四种不同牌号烟用爆珠样品, 每月抽样, 连续抽样 12 个月。采用电子天平称量, 精确到 0.001 g, 选择质量和粒径^[2] 偏差均不大于 $\pm 5\%$ 的烟用爆珠样品。

1.2.2 样品溶液的制备

在 10 mL 试管中加入 2~3 mL 无水乙醇, 取烟用爆珠 1~3 粒加入到试管中, 同一牌号烟用爆珠样品料液比相同。压破烟用爆珠, 使得爆珠内液释放, 充分摇匀, 静置, 待测。

1.2.3 紫外光谱仪测定

设定光纤紫外光谱仪测定波长范围为 190~350 nm, 吸光度记录范围为 -0.1~3.5, 波长间隔 0.5 nm, 光程为 10 mm, 测定时将光纤探头完全浸没在溶液中, 无水乙醇作为参比液调零, 以连续波长扫描 3 次的光谱数据平均值作为样品最终紫外光谱数据。

1.2.4 顶空 -GC/MS 测定

将定性滤纸在 90 °C 烘 2 h, 裁剪成 2 cm×1 cm 的小块。对折小块定性滤纸; 选取一种爆珠样品, 取 1 颗放入小块定性滤纸中, 置于 20 mL 的顶空瓶中, 压破爆珠, 加盖, 平行制作 3 个样品。顶空 -GC/MS 分析条件:

顶空瓶: 20 mL; 样品环: 1.0 mL; 样品平衡温度: 70 °C; 样品环温度: 160 °C; 传输线温度: 180 °C; 样品平衡时间: 15.0 min; 样品瓶加压压力: 138 kPa; 加压时间: 0.20 min; 充气时间: 0.20 min; 样品环平衡时间: 0.05 min; 进样时间: 1.0 min; 色谱柱: HP-5 型毛细管柱 (30 m×0.25 mm×0.25 μm); 进样口温度: 180 °C; 升温程序:

50 °C (2 min) $\xrightarrow{4\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 140 °C $\xrightarrow{8\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 220 °C (2 min)。载气:

氦气, 1.0 mL/min; 进样模式: 分流进样; 分流比: 20:1; 传输线温度: 250 °C; 溶剂延迟时间: 6 min; 离子源温度: 230 °C; 电离能量: 70 eV。

1.3 SVR 算法

支持向量机回归 (SVR) 是建立在 SVM 基础上的回归算法^[8,13], 其目标是寻求回归函数:

$$y = f(x) = wx + b \quad (1)$$

对于样本集 $\{x_i, y_i\}_{i=1}^n$, x_i 为输入变量的值, y_i 为输出变量的值, 回归问题就是寻找一个从输入空间到输出空间的映射 f , 使得 $f(x) = y$ 。对于线性问题, 回归函数:

$$f(x) = \sum_{i=1}^n (\alpha_i^* - \alpha) (x_i^T x) + b \quad (2)$$

对于非线性问题, 可以通过非线性变换转化为某个高维特征空间的线性问题, 并在高维空间中进行线性求解。在高维特征空间中, 线性问题中的内积运算可用核函数 $K(x_i, x_j)$ 来代替, 回归函数为:

$$f(x) = \sum_{i=1}^n (\alpha_i^* - \alpha) K(x_i, x) + b \quad (3)$$

根据 SVR 函数性质, 只有少数 $(\alpha_i^* - \alpha)$ 不为 0, 这些参数对应的向量称为支持向量机, 回归函数 $f(x)$ 完全由其决定。常用的 SVR 算法^[14] 包括 ε -SVR 和 ν -SVR 两种类型, 与 ε -SVR 相比, ν -SVR 的优点是引入的参数 ν 能够控制支持向量的个数和训练误差, 并能够自动调节不敏感损失函数的参数 ε 。文献^[14-15] 对 SVR 进行了详细论证, 因此, 本文对 SVR 仅进行简单介绍。

目前, 支持向量机算法的核函数有十多种, 其中最常用的函数有以下几种:

径向基核函数 (Radial basis function, RBF):

$$K(x_i, x_j) = \exp\left\{-\frac{\|x_i - x_j\|^2}{\sigma^2}\right\} \quad (4)$$

线性核函数 (Linear):

$$K(x_i, x_j) = (x_i x_j) \quad (5)$$

多项式核函数 (Polynomial):

$$K(x_i, x_j) = (x_i x_j + 1)^d, \quad d = 1, 2, \dots \quad (6)$$

Sigmoid 核函数:

$$K(x_i, x_j) = \tanh[b(x_i x_j) - C] \quad (7)$$

SVR 模型优先确定核函数, 核函数选择得适当与否, 将直接影响 SVR 分类效果, 另外核函数的参量对模型也会产生一定影响。

SVR 分类算法将光谱数据与分类变量进行回归分析, 其基本判别过程如下: 首先建立校正集样本的分类变量, 将分类变量与光谱数据进行 SVR 分析, 建立分类变量与光谱数据的 SVR 模型, 并计算预测集的分类变量值(y)。对于未知样本类型判别规则^[16]是: ①当 $y > 0$, 判定样本属于该类; ②当 $y \leq 0$, 判定样本不属于该类。

根据正常样本的分类变量值(y)作质量控制图, 中心线为样本统计的平均值, 控制上限(UCL)为平均值加三倍的标准偏差, 控制下限(LCL)为平均值减三倍的标准偏差, 对于未知样本稳定性判别规则是: ①当 $LCL \leq y \leq UCL$, 判定样本稳定性较好; ②当 $y > UCL$ 或 $y < LCL$, 判定样本稳定性差。

1.4 数据处理

采用 Orange 软件(3.16.0 版)和 R 软件(3.5.1 版)进行数据处理与统计分析。

2 结果与讨论

2.1 SVR 模型的建立

2.1.1 变量分类赋值及校正集、验证集样本的选取

SVR 分类是基于 SVM 方法建立的样本分类变量与样品紫外光谱的回归模型, 根据烟用爆珠样本不同牌号进行分类变量和赋值^[15-16]。以 A 牌号烟用爆珠内液 SVR 模型为例, 对于选定的爆珠样本, 随机选取 100 个样品, 设定 y 值为 1, 再从 B、C 和 D 牌号烟用爆珠样本中各随机选取多个样品, 设置 y 值为 -1, 将上述选取的样品作为校正集样本。A、B、C 和 D 牌号烟用爆珠各自剩下的 20 个样品作为验证集。

表 1 烟用爆珠样本分类变量

Tab.1 Classification variables of breakable capsules in cigarette

样本名称	分类变量	变量赋值	校正集样本数	验证集样本数
A 牌号	y_a	[1 -1 -1 -1]	[100 90 105 105]	[20 20 20 20]
B 牌号	y_b	[-1 1 -1 -1]	[100 90 105 105]	[20 20 20 20]
C 牌号	y_c	[-1 -1 1 -1]	[100 90 105 105]	[20 20 20 20]
D 牌号	y_d	[-1 -1 -1 1]	[100 90 105 105]	[20 20 20 20]

2.1.2 特征波长区间的选择

样品化学成分和浓度不同时, 其不同波长处的吸光度值也不同, 光谱图随之出现差异。本研究采用的四种不同牌号烟用爆珠内液的紫外光谱图如图 1 所示, 各牌号烟用爆珠内液的紫外光谱峰型和吸收

强度存在明显区别。为避免波段过宽造成光谱矩阵含有大量冗余信息和噪音干扰, 导致后续分析的效率和准确度降低, 本研究首先对紫外光谱波段进行了优化提取。烟用爆珠内液在 190~230 nm 区域存在较强的末端吸收, 噪音较大, 不适合模型的建立, 而在波长大于 330 nm 区域吸光度小, 曲线相对平滑, 可利用信息少^[17], 光谱信息最为丰富的区域在 230~330 nm 范围内, 因此选择波段 230~330 nm 作为优选谱区。

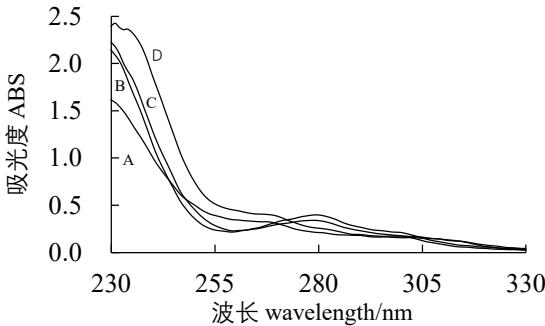


图 1 不同牌号烟用爆珠内液紫外光谱图

Fig.1 UV spectra of different brands of breakable capsules for cigarette

2.1.3 紫外光谱数据预处理方法的比较

紫外光谱数据通过预处理可以减少噪音和干扰, 提高信噪比, 提取出更多有效光谱信息, 从而增强光谱的稳定性和分辨率^[17]。本研究中首先采用 Gaussian Filter 平滑法对光谱进行平滑处理, 平滑窗口为 5, 后对比了平滑后归一化(Normalize)、多元散射校正(MSC)、标准正态变量变换(SNV)、一阶导数和二阶导数预处理方法对 SVR 模型的影响, 依据校正均方根(RMSE)和相关系数(R^2)值考察数据预处理效果, 其中 RMSE 越小, R^2 值越大, 模型的拟合度越高、稳定性越好^[9]。不同预处理方式 RMSE 和 R^2 值如表 2 所示。无预处理时, 除 C 牌号外, 其他三个牌号烟用爆珠内液 SVR 模型 R^2 值均大于 0.95。平滑后 Normalize、MSC、SNV 和一阶导数预处理均能提高 C 牌号烟用爆珠内液 SVR 模型 R^2 值, 仅二阶导数预处理显著降低了 C 牌号烟用爆珠内液 SVR 模型 R^2 值, 可能是因为光谱数据中带有少许随机噪声, 采用导数方法时放大了这些噪声信号, 从而导致信噪比降低。综合比较平滑后归一化、MSC、SNV 和一阶导数预处理方法, 其中归一化法预处理结果略优于其他预处理结果。因此, 平滑加归一化被选为最优预处理方法。

表 2 不同预处理方法不同牌号烟用爆珠内液 SVR 模型 RMSE 和 R^2 值Tab.2 RMSE and R^2 values of the SVR models for different brands of cigarette breakable capsules under different preprocessing methods

预处理方法	A		B		C		D	
	RMSE	R^2	RMSE	R^2	RMSE	R^2	RMSE	R^2
无处理	0.0846	0.9905	0.0758	0.9919	0.2135	0.9455	0.1827	0.9585
平滑	0.0845	0.9905	0.0759	0.9919	0.2139	0.9448	0.1825	0.9587
平滑 + 归一化	0.0828	0.9909	0.0762	0.9919	0.1685	0.9640	0.1397	0.9755
平滑 + SNV	0.0968	0.9876	0.0953	0.9871	0.1716	0.9624	0.1598	0.9685
平滑 + MSC	0.0979	0.9873	0.0963	0.9868	0.1713	0.9615	0.1596	0.9684
平滑 + 一阶导数	0.0817	0.9911	0.0751	0.9921	0.1796	0.9625	0.1710	0.9640
平滑 + 二阶导数	0.2786	0.9238	0.2108	0.9448	0.7232	0.7034	0.7664	0.7158

注: SVR 模型参数: SVM type: Regression (ϵ -SVR); Kernel type: Radial basis function; $\gamma=0.00990099$; C value=1; ϵ value=0.1.

2.1.4 SVR 类型和参数的确定

不同核函数构建不同牌号烟用爆珠内液 ϵ -SVR 模型的 RMSE 和 R^2 值以及最优参数如表 3 所示, 选用 RBF 核函数和 Polynomial 核函数时, ϵ -SVR 能得到较好的拟合, 选用 Linear 核函数时其次, 而选用 Sigmoid 核函数时, RMSE 值明显高于其他核函数, 而 R^2 明显低于其他核函数, 尤其是 C 牌

号烟用爆珠内液 ϵ -SVR 模型, R^2 值仅有 0.2540。不同核函数构建不同牌号烟用爆珠 ν -SVR 模型的 RMSE 和 R^2 值以及最优参数如表 4 所示, 选用不同核函数对 ν -SVR 模型的影响表现出与 ν -SVR 相似的结果, SVR 模型效果最优的是 RBF 核函数, 然后依次是 Polynomial 核函数和 Linear 核函数, 最差的是 Sigmoid 核函数。对比同种核函数, 不同

表 3 不同核函数构建不同牌号烟用爆珠内液 ϵ -SVR 模型的 RMSE 和 R^2 值以及最优参数Tab.3 RMSE, R^2 values and optimal parameters of the ϵ -SVR models with different kernel functions for different brands of breakable capsules

核函数 Kernel function	A 牌号 (Brand A)				B 牌号 (Brand B)				C 牌号 (Brand C)				D 牌号 (Brand D)			
	RMSE	R^2	Parameter		RMSE	R^2	Parameter		RMSE	R^2	Parameter		RMSE	R^2	Parameter	
			γ	C			γ	C			γ	C			γ	C
Radial basis function	0.0578	0.9959	0.01	100	0.0610	0.9948	0.01	100	0.0675	0.9956	0.1	100	0.0724	0.9958	0.	100
Linear	0.1193	0.9811	—	1	0.1272	0.9769	—	1	0.2148	0.9409	—	1	0.1848	0.9560	—	1
Polynomial	0.0672	0.9940	10	10	0.0727	0.9926	10	0.01	0.0773	0.9923	10	0.01	0.0738	0.9930	100	10
Sigmoid	0.2900	0.8917	0.01	0.1	0.5196	0.6242	0.01	1	0.7677	0.2540	0.01	1	0.6102	0.6167	0.01	1

注: $\epsilon=0.1$ 表 4 不同核函数构建不同牌号烟用爆珠内液 ν -SVR 模型的 RMSE 和 R^2 值以及最优参数Tab.4 RMSE, R^2 values and optimal parameters of the ν -SVR models with different kernel functions for different brands of breakable capsules

核函数 Kernel function	A 牌号 (Brand A)				B 牌号 (Brand B)				C 牌号 (Brand C)				D 牌号 (Brand D)			
	RMSE	R^2	Parameter		RMSE	R^2	Parameter		RMSE	R^2	Parameter		RMSE	R^2	Parameter	
			γ	ν			γ	ν			γ	ν			γ	ν
Radial basis function	0.0030	1.0000	0.1	0.5	0.0649	0.9999	0.1	0.5	0.0224	0.9994	0.1	0.745	0.0231	0.9993	0.1	0.99
Linear	0.1447	0.9727	—	0.255	0.1740	0.9617	—	0.255	0.3379	0.9067	—	0.255	0.2196	0.9466	—	0.255
Polynomial	0.0490	0.9968	0.1	0.255	0.0457	0.9974	0.1	0.255	0.1074	0.9866	0.1	0.255	0.0923	0.9927	0.1	0.255
Sigmoid	0.3464	0.8407	0.01	0.255	0.5126	0.6314	0.01	0.5	0.7093	0.3659	0.01	0.255	0.5475	0.6201	0.01	0.255

注: C value=1

SVR 模型时 RMSE 和 R^2 值, 选用 RBF 核函数和 Polynomial 核函数时, ν -SVR 模型优于 ε -SVR 模型; 选用 Linear 核函数时, ε -SVR 模型优于 ν -SVR 模型; 选用 Sigmoid 核函数, ε -SVR 模型和 ν -SVR 模型拟合效果均不大理想。综合考虑 SVR 类型和核函数类型, RBF 核函数构建的 ν -SVR 模型拟合效果最好, RMSE 达到最小, R^2 值均 ≥ 0.9993 。因此, 本研究选用 ν -SVR 模型, 并选用 RBF 作为 SVR 的核函数。

2.2 SVR 模型的验证

2.2.1 对校正集样本的验证结果

四种不同牌号烟用爆珠内液样品 ν -SVR 模型校正集样本的验证结果如表 5 所示。由表 5 可知, 四种牌号烟用爆珠内液样品自身分类变量校正集样本的预测值分散在 1 附近, 其他分类变量的预测值分散在 -1 附近, 相对标准偏差均在 5% 以内。因此, 根据判别规则该模型对校正集样本中四种牌号的烟用爆珠内液均能准确判别, 正确判别率为 100%, 说明该模型有较高的判别能力。

表 5 不同牌号烟用爆珠内液 ν -SVR 模型校正集预测结果

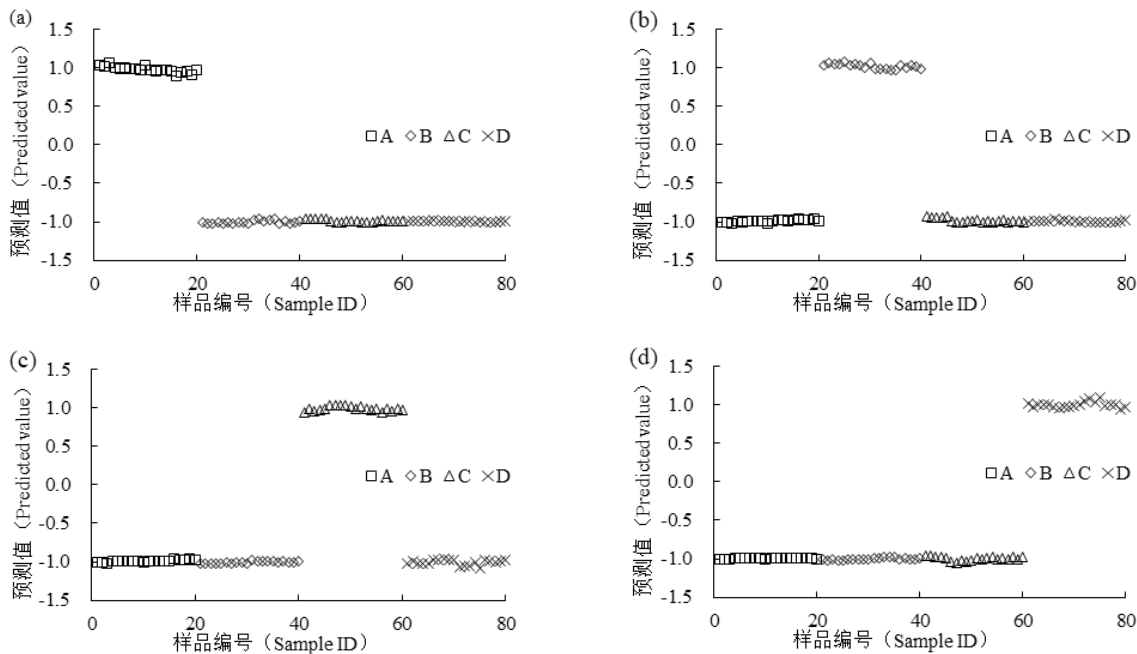
Tab.5 The predicted values of the calibration set in ν -SVR models for different brands of cigarette breakable capsules

	A 牌号模型		B 牌号模型		C 牌号模型		D 牌号模型	
	A 牌号	其他牌号	B 牌号	其他牌号	C 牌号	其他牌号	D 牌号	其他牌号
平均值	1.0066	-1.0017	1.0047	-1.0021	0.9992	-1.0013	1.0046	-0.9980
标准偏差	0.0065	0.0017	0.0112	0.0026	0.0411	0.0111	0.0239	0.0236

2.2.2 SVR 模型对验证集样本的预测效果

利用四种不同牌号烟用爆珠内液的 ν -SVR 模型对未参与建模的验证集样本进行分析预测, 结果如图 2 所示。由图 2 (a) 可知, A 牌号烟用爆珠样品分类变量验证集样本的预测值分散在 1 附近, 其他分类变量

的预测值分散在 -1 附近。因此, 根据判别规则该模型对验证集样本中 A 牌号的烟用爆珠内液均能准确判别, 对 A 牌号烟用爆珠内液样品的正确判别率为 100%。B、C 和 D 牌号烟用爆珠内液 ν -SVR 模型对其样本同样具有较好的判别能力, 正确判别率均为 100%。



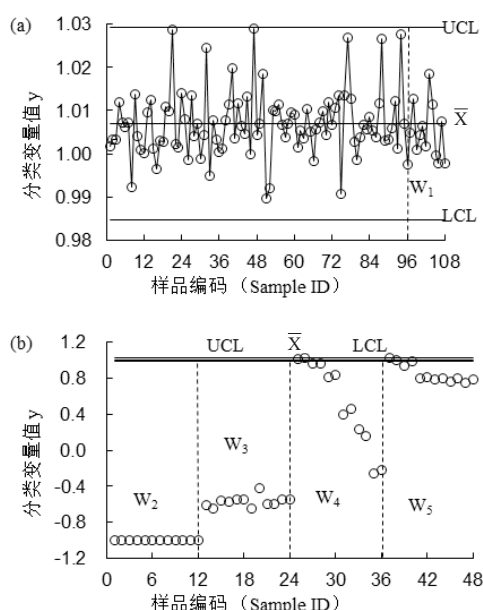
注: a: A 牌号烟用爆珠; b: B 牌号烟用爆珠; c: C 牌号烟用爆珠; d: D 牌号烟用爆珠。
Note: a: breakable capsules of brand A; b: breakable capsules of brand B; c: breakable capsules of brand C; d: breakable capsules of brand D.

图 2 不同牌号烟用爆珠内液 ν -SVR 模型验证集样品预测结果

Fig.2 Predicted values of the validation set in ν -SVR models for different brands of cigarette breakable capsules

2.3 烟用爆珠内液的稳定性判别

以A牌号为例,基于紫外光谱图谱和v-SVR模型,选取正常6个批次,每批次16个样品,共计96个样品的值建立A牌号质量控制图,并选取48个样品对控制图进行测试,其中正常样品(W_1)、其他牌号样品(W_2)、混有其他牌号的A样品(W_3)、浓度降低的A样品(W_4)以及浓度增加的A样品(W_5)各12个,其中样品浓度增减通过调节无水乙醇的体积实现,增减幅度依次为5%、10%、20%、30%、40%、50%,平行两次。对96个正常样品检测结果按照批次顺序依次编为1~96号, W_1 类样品的检测结果编为97~108号,以各样本编号对应的 y 值作单值控制图,如图3(a)所示,中心线为1.0070,控制上限和控制下限分别为1.0293和0.9846。对 W_2 和 W_3 类样品的检测结果进行编号,依次编为1~24号, W_4 和 W_5 类样品的检测结果按照浓度改变幅度由小到大进行编号,依次编为25~48号,同样作图,如图3(b)所示, W_2 和 W_3 类样品较正常样品成分发现改变,检测结果均在模型控制限外。随着浓度变化幅度增大, W_4 类样品分类变量值逐渐减小,同样的浓度变化幅度, W_5 类分类变量值的变化幅度不明显;当浓度变化幅度在5%时, W_4 和 W_5 类样品检测结果均在控制限以内;当浓度变化幅度大于10%时,检测结果均在控制限外;因此当浓度变化幅度超过10%时即可检测出样品



注: a: 正常样品; b: 改变样品。a: normal samples; b: modified samples.

图3 A牌号烟用爆珠内液质量控制图

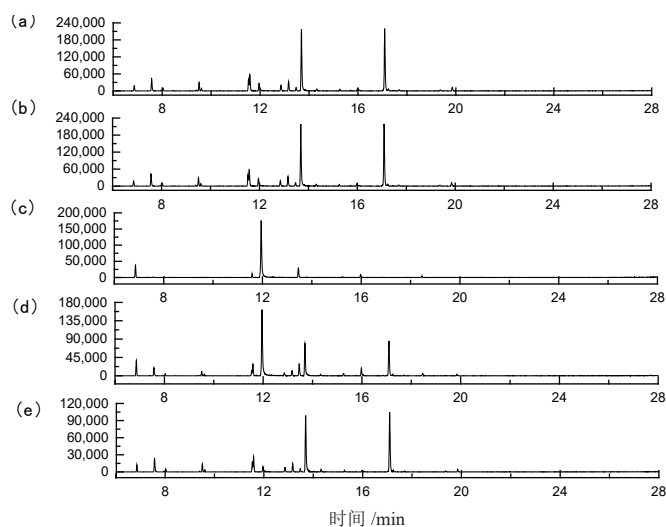
Fig.3 Quality control chart for liquid in breakable capsules of brand A

浓度的变化。以上结果表明,基于烟用爆珠内液样品v-SVR模型的分类变量值建立的质量控制图可以有效地监控爆珠内液的质量变化,提示样品错、混以及浓度改变等问题,对烟用爆珠产品质量进行判别。

2.4 UV方法与顶空-GC/MS方法的比较

对A牌号正常样品以及 W_1 ~ W_4 类样品分别进行顶空-GC/MS分析,结果图4所示,其中样品浓度的增减通过调节GC分流比实现。 W_1 类样品谱图(图4b)与正常样品谱图(图4a)一致, W_2 ~ W_4 类样品谱图(图4c~4e)与正常样品谱图不同,出现少峰、多峰、响应信号变化等问题,判断样品稳定性改变,结果与UV方法一致,支持了UV图谱结合SVR算法的准确性。

GC/MS方法可以对爆珠内液成分进行分析,得到更多化学信息,且能分析出现异常样品质量问题的具体原因。而UV方法则相对更为简便快捷,仪器及操作要求低,易于推广,适用于大规模工业生产中烟用爆珠内液质量稳定性的日常监测。因此可将GC/MS方法和UV法的优势相结合,为烟用爆珠内液质量稳定性的判别提供一种指导性方法。烟用爆珠内液作为多种香精香料调和制成的混合体系,若其稳定性发生变化,将一定程度影响感官评吸结果,而烟用爆珠内液稳定性变化幅度对感官评吸的影响程度还需进一步研究与探讨。



注: a: 正常样品; b: W_1 类样品; c: W_2 类样品; d: W_3 类样品; e: W_4 类样品。

Note: a: Normal sample; b: W_1 Sample; c: W_2 Sample; d: W_3 Sample; e: W_4 Sample.

图4 A牌号烟用爆珠内液的GC/MS图谱

Fig.13 The GC/MS spectra of liquid sample in breakable capsule of brand A

3 结论

(1) 通过无水乙醇稀释烟用爆珠内液, 紫外光谱扫描获得烟用爆珠内液紫外光谱数据, 光谱数据经平滑和归一化预处理后, 建立四种不同牌号烟用爆珠的 SVR 模型。

(2) 采用径向基核函数, 四个牌号烟用爆珠内液 v-SVR 模型的校正集分类变量的预测值与实测值的相关系数均 ≥ 0.9993 , v-SVR 模型对于参与建模的 400 个烟用爆珠内液样本 (校正集) 和未参与建模的 80 个烟用爆珠内液样本 (验证集) 的判别准确度均为 100%, 模型拟合性好, 预测精度高, 判别能力强。以烟用爆珠内液样品 v-SVR 模型的分变量值建立的质量控制图可以有效地判别爆珠内液的稳定性, 且判定结果与 GC/MS 检测结果一致。

(3) 紫外光谱技术结合 SVR 算法可对不同牌号烟用爆珠内液质量进行有效判别, 提示样品错、混以及浓度改变等质量问题, 且方法快速、准确、经济环保、易于推广。

参考文献

- [1] 何媛, 彭军仓, 吕娟, 等. GC/MS 指纹图谱及系统聚类分析用于烟用爆珠内含物的测定 [J]. 烟草科技, 2018, 51(7): 54-60.
He Yuan, Peng Juncang, Lu Juan, et al. GC/MS fingerprinting with hierarchical cluster analysis to determine components in breakable capsules in cigarette filter[J]. Tobacco Science & Technology, 2018, 51(7): 54-60.
- [2] 朱立军, 李宁. 一种烟用香珠粒径大小的快速检验方法: CN 103884631A[P]. 2014-06-25.
Zhu Lijun, Li Ning. A rapid method for the size of breakable capsules in cigarette filter: CN 103884631A[P]. 2014-06-25.
- [3] 刘秀明, 张健, 刘亚, 等. 高效液相色谱法同时测定爆珠壁材中 8 种水溶性着色剂 [J]. 中国测试, 2018, 44(3): 48-52.
Liu Xiuming, Zhang Jian, Liu Ya, et al. Simultaneous determination of 8 water soluble colorants in wall materials of cigarette blasting bead by high performance liquid chromatography[J]. China Measurement & Test, 2018, 44(3): 48-52.
- [4] 朱亚峰, 胡军, 唐荣成, 等. 卷烟滤嘴加香研究进展 [J]. 中国烟草学报, 2011, 17(6): 104-109.
Zhu Yafeng, Hu Jun, Tang Rongcheng, et al. Recent advances in research and development in cigarette filter flavoring technique [J]. Acta Tabacaria Sinica, 2011, 17(6): 104-109.
- [5] 朴洪伟, 金勇华, 金钟国, 等. 甜橙香胶囊滤棒对烟气有害成分及卷烟香气特性的影响 [J]. 郑州轻工业学院学报 (自然科学版), 2015, 30(3/4): 48-51.
Piao Hongwei, Jin Yonghua, Jin Zhongguo, et al. Effect of filter containing sweet-orange flavor capsule on harmful components in cigarette smoke and cigarette flavor characteristics[J]. Journal of Zhengzhou University of Light Industry (Natural Science), 2015, 30(3/4): 48-51.
- [6] 朱风鹏, 李雪, 罗彦波, 等. 爆珠破碎对主流烟气有害成分释放量和滤嘴截留的影响 [J]. 烟草科技, 2017, 50(4): 37-41.
Zhu Fengpeng, Li Xue, Luo Yanbo, et al. Effects of capsule crushing on cigarette filter's filtration and delivery of seven harmful components in mainstream cigarette smoke[J]. Tobacco Science & Technology, 2017, 50(4): 37-41.
- [7] 张晋, 张琳. 一种爆珠滤棒中爆珠的微波测定方法: CN105866140A[P]. 2016-08-17.
Zhang Jin, Zhang Lin. A microwave method for capsule in capsule filter: CN105866140A[P]. 2016-08-17.
- [8] 瞿海斌, 刘晓宣, 程翼宇. 中药材三七提取液近红外光谱的支持向量机回归校正方法 [J]. 高等学校化学学报, 2004, 25(1): 39-43.
Qu Haibin, Liu Xiaoxuan, Cheng Yiyu. A method for analysis of extracting solution of *Panax Notoginseng* using near-infrared spectroscopy and support vector regression[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2004, 25(1): 39-43.
- [9] 王国祥, 王海燕, 王虎, 等. 基于 Raman 光谱和支持向量机回归的古井贡酒年份鉴别方法 [J]. 光谱学与光谱分析, 2016, 36(3): 729-735.
Wang Guoxiang, Wang Haiyan, Wang Hu, et al. Study on recognition of liquor age of Gujing based on Raman spectra and support vector regression[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2016, 36(3): 729-735.
- [10] 熊宇虹, 荣祺, 舒明磊, 等. 改进的基于线性支持向量机回归的近红外光谱分析方法 [J]. 上海应用技术学院学报 (自然科学版), 2016, 16(3): 275-279.
Xiong Yuhong, Rong Qi, Shu Minglei, et al. Improved near infrared spectral analysis method based on linear support vector machine regression[J]. Journal of Shanghai Institute of Technology (Natural Science), 2016, 16(3): 275-279.
- [11] 黎洪利, 赵朋贤, 杨俊, 等. 紫外指纹图谱在烟用香精质量控制中的应用 [J]. 中国烟草学报, 2009, 15(4): 19-21.
Li Hongli, Zhao Pengxian, Yang Jun, et al. Application of ultraviolet fingerprint spectrum in tobacco flavor quality control [J]. Acta Tabacaria Sinica, 2009, 15(4): 19-21.
- [12] 孙志涛. 紫外-可见分光光度法在烟用香精香料质量评价中的应用 [J]. 安徽农学通报, 2010, 16(2): 144-147.
Sun Zhitao. Application of ultraviolet-visible spectrum in tobacco flavor quality evaluation[J]. Anhui Agricultural Science Bulletin, 2010, 16(2): 144-147.
- [13] 余志雄, 周创兵, 李俊平, 等. 基于 v-SVR 算法的边坡稳定性预测 [J]. 岩石力学与工程学报, 2005, 24(14): 2468-2475.
Yu Zhixiong, Zhou Chuangbing, Li Junping, et al. Predicting slope stability based on v-SVR algorithm[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2005, 24(14): 2468-2475.
- [14] Chang Chih-Chung, Lin Chih-Jen. Training v-Support Vector Regression: Theory and Algorithms[J]. Neural Computation, 2002, 14(8): 1959-1977.
- [15] Huang Bo, Cai Zhihua, Gu Qiong, et al. Using Support Vector Regression for Classification[C]. International Conference on Advanced Data Mining and Applications, 2008, 5139: 581-588.
- [16] Chen Muyen, Chen Chiachen, Chang Yafen. Comparison of support vector machine and support vector regression: An application to predict financial distress and bankruptcy[C]. International Conference on Service Systems & Service Management, 2010, 53(5): 1-6.
- [17] 吴元清, 杜树新, 严赞, 等. 水体有机污染物浓度检测中的紫外光谱分析方法 [J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31(1): 233-237.
Wu Yuanqing, Du Shuxin, Yan Yun, et al. Ultraviolet spectrum analysis methods for detecting the concentration of organic pollutants in water[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2011, 31(1): 233-237.

Quality stability inspection of liquid contained in flavored capsules for cigarettes based on ultraviolet spectroscopy and SVR algorithm

ZHU Ling, TANG Jie, XU Jiadong, HU Xingfeng, PENG Zhong, TAN Guanglu, ZHU Lijun*

Technology Center of China Tobacco Chongqing Industrial CO., LTD, Chongqing 400060, China

Abstract: Based on ultraviolet (UV) spectroscopy and SVR (support vector machine regression) algorithm, a method for the determination and stability analysis of breakable capsules in cigarette was established. The internal liquid of breakable capsules was diluted with anhydrous ethanol, followed by UV scanning and spectral pretreatment, four SVR models of different capsule brands were established and validated. Results show that: (1) The optimal UV spectrum pretreatment method was smoothing and normalization, the optimal type of SVR was v-SVR, and the optimal kernel function was radial basis function. (2) The correlation coefficient between predicted and measured values of the classification variables in the v-SVR model calibration set were all more than 0.9993 for four capsule brands. The prediction accuracy of SVR model was 100% for both 400 samples of breakable capsule inner liquid (calibration set) and 80 samples of breakable capsule inner liquid (validation set) that were not involved in the modeling, indicating high accuracy and efficiency. (3) The stability of breakable capsules could be effectively evaluated by quality control chart based on classification variable values of SVR model, and the evaluation results were consistent with those of GC/MS method. It can be concluded that UV spectra combined with SVR algorithm could be used for quality evaluation of liquid in cigarette breakable capsules, and the method was rapid, accurate, economical, and environment-friendly.

Keywords: breakable capsules; UV spectra; headspace-GC/MS; SVR algorithm; kernel function; quality control chart

*Corresponding author. Email: zhulj7802@163.com

《烟草科技》2019年第5期目次

· 烟草农学

- 凉山烟区土壤有机碳组分特征及与烟叶化学成分的关系
.....梁太波, 戴华鑫, 王 勇, 等
枯草芽孢杆菌 BC80-6 发酵条件的优化及对烟草根黑腐病的
控病效果.....王文凤, 张丽娜, 朱启法, 等
烟草赤星病防治药剂的筛选
.....朱宇航, 黄思洋, 陈华保, 等
吉安烟区烟蚜茧蜂规模化繁殖中烟蚜寄主植物的筛选
.....李亚纯, 张正杨, 沈雪婷, 等

· 烟草化学

- GC-FID 预测相对响应因子法测定卷烟爆珠中辛, 癸酸甘油
酯含量.....刘珊珊, 邓惠敏, 杨 飞, 等
基于烟用材料的衰减全反射红外光谱无损鉴别真假卷烟
.....聂 磊, 别振英, 朱 友, 等
云南烟叶提取物的分子蒸馏分离及在卷烟中应用
.....邹 鹏, 戴 魁, 张亚平, 等
自然醇化对烟梗可用性的影响
.....程向红, 王宏伟, 楚文娟, 等

基于 3 种酒尾介质的烟用美拉德反应香料

-徐 达, 苏加坤, 洪 流, 等
加热非燃烧状态下再造烟叶颗粒香味成分的释放行为
.....周慧明, 华 青, 陶立奇, 等

· 烟草工艺

- 基于多元线性回归的细支丝束规格选择研究
.....盛培秀, 徐 晔, 段良勇, 等
细支卷烟烟丝分布表征方法及调控技术
.....邹 泉, 陈 冉, 赵云川, 等

· 设备与仪器

- 基于遗传算法的卷烟换牌排产与优化设计
.....李 丹, 周延辉, 周 明, 等
PROTOS2-2 卷接机组烟条分离轮的改进设计
.....杜坤艳, 康 瑛, 孙 斌, 等
ABB 拆垛机器人辅助吸盘装置的设计
.....毕玉超, 高 勇, 丛 鑫, 等