

基于化学成分和致香物质的烤烟上部叶香型判别分析

詹军, 周芳芳, 邓国宾, 毛春堂, 包崇彦, 饶骏晨, 张晓龙*

(云南瑞升烟草技术(集团)有限公司, 云南 昆明 650106)

摘要: 为了区分烤烟上部叶的不同香型风格特征, 为其判断提供数学模型, 以中国 11 个主要产烟省的 65 个 B2F 烟叶为材料, 分析比较烤烟的化学成分和致香物质含量, 以 67 种化学成分和致香物质为指标, 应用逐步判别分析法对不同香型烤烟的上部叶样品进行判别, 并建立 Fisher 判别函数。结果表明, 中间香型烤烟的致香物质总量最高, 清香型其次, 浓香型最低, 3 种香型烤烟中含量最高的致香物质种类差异很小, 清香型烤烟的总糖和还原糖含量极显著高于另 2 个香型, 主导烤烟香型的化学成分和致香物质有所不同, 且同一地区烤烟的香型具有一定的多样性和差异性; 判别分析发现, 共有 12 个指标(总糖、还原糖、3-甲基-1-丁醇、2-吡啶甲醛、2,4-庚二烯醛、2-乙基吡啶、壬醛、苯乙醇、苯并[c]噻吩、胡薄荷酮、丁基化羟基甲苯、3-氧代- α -紫罗兰醇)进入判别函数, 并建立判别模型; 采用自身验证法和交互验证法对原样品进行回判, 回判正确率分别为 100%、98.33%; 采用该模型对 19 个验证样品分别进行预测, 3 种香型烤烟的判别正确率分别为 100%、100%和 83.33%。

关键词: 烤烟; 上部叶; 化学成分; 致香物质; 香型; 判别分析

中图分类号: S572

文献标志码: A

文章编号: 1007-1032(2013)03-0232-10

Discriminant analysis of aroma types of upper leaf in flue-cured tobacco based on chemical constituents and aroma components

ZHAN Jun, ZHOU Fang-fang, DENG Guo-bin, MAO Chun-tang, BAO Chong-yan,

RAO Jun-chen, ZHANG Xiao-long*

(Yunnan Reascend Tobacco Technology (Group) Co. Ltd, Kunming 650106, China)

Abstract: In order to distinguish characteristics styles of aroma types of flue-cured tobacco upper leaves and establish mathematical model for judgment of aroma types, contents of chemical constituents and aroma components in flue-cured tobacco were analyzed which were based on 65 samples (B2F) from 11 main tobacco production provinces of China. Stepwise discriminant analysis was applied to discriminate tobacco leaves based on 67 chemical constituents and aroma components and the discriminant function was established. The results showed that total contents of aroma components in middle aroma type were the highest, followed by clean aroma type and then the full aroma type. There was little difference among the highest contents of aroma components in the three aroma types. And contents of total sugar and reducing sugar in clean aroma type were very significantly higher than those in the other two aroma types. Difference of chemical constituents and aroma components existed in certain dominated aroma type. Besides, there were diversity and difference in the aroma type of flue-cured tobacco of the same region. The results of discriminant analysis indicated that 12 neutral aroma components (total sugar, reducing sugar, 3-methyl-1-butanol, 2-pyridinecarboxaldehyde, 2,4-heptadienal, 2-ethylpyridine, nonanal, phenethyl alcohol, benzo[c]thien, menthone, butylated hydroxytoluene, 3-oxo- α -ionol) were used in the discriminant function and found discriminant model. Self-validation method and Cross-validation method were applied to reevaluate the original sample. The accuracy of reevaluation was 100% and

收稿日期: 2012-11-27

基金项目: 国家烟草专卖局项目(3300806156; 30300318)

作者简介: 詹军(1986—), 男, 陕西洛南人, 硕士, 主要从事烟叶调制与加工研究, zhanjun_@126.com, 周芳芳为共同第一作者, zff912@163.com; *通信作者, willqx@163.com

98.33%, respectively. The other 19 samples were predicted by this model, the accuracy of predicted samples for the 3 kinds of aroma types (clean aroma type, middle aroma type, full aroma type) were 100%, 100%, 83.33%, respectively.

Key words: flue-cured tobacco; upper leaf; chemical constituents; aroma components; aroma types; discriminant analysis

特色烟叶的研发过程,实际上就是对各地烟叶质量特征进行挖掘、提炼、特色定位和定向彰显的过程^[1]。香型既是烟叶风格特征的重要标识,也是烟叶特色的重要内容^[2],国内各卷烟品牌产品风格特色主要依靠不同产地、不同等级烟叶配伍形成,香型在很大程度上影响着烤烟的风格特色。烟叶香型除了与遗传特性有关外^[3],还与气候、地形、土壤以及醇化调制等相关^[4-5],最终决定烤烟香型的是烤烟的化学成分和致香物质的组成、含量及比例。目前在判断烤烟品质和可用性上主要以碳水化合物、含氮化合物、矿物质等常规化学成分为主^[6-7]。窦玉青等^[7]研究指出,不同香型烟叶的主要化学成分含量、糖碱比、氮碱比、两糖比有很大差异。席元肖等^[8]研究发现,浓香型烤烟总植物碱、氯、淀粉、石油醚提取物含量和绿原酸含量显著较高,中间香型和清香型烤烟的总糖和还原糖含量显著高于浓香型;清香型烤烟叶黄素、 β -胡萝卜素和类胡萝卜素含量较高。探讨香型风格量化指标的研究^[9-11]日益增多。判别分析^[12-15]在烤烟品质研究上取得了一定成果^[16-20],但这些研究的指标多集中于常规化学成分,且样本来源地较为狭窄。笔者以中国 11 个主要产烟省的烤后 B2F 烟叶的 67 种物质(常规化学成分 5 种,致香物质 62 种)含量为指标,采用 Fisher 逐步判别分析,构建了不同香型烤烟上部叶样品的 Fisher 判别函数,并对数学模型进行全面评价,以期揭示不同香型烤烟上部叶内在化学成分和致香物质状况,为烤烟香型风格的特征分析提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料

供试材料来自于 2011 年 11 个主要产烟省的 13 个地区,分别为辽宁开原、四川会理、湖北保康、重庆武隆、广东南雄、山东诸城、河南洛阳、福建武夷山、湖南浏阳、贵州绥阳和毕节、云南楚雄和马龙。共选取 B2F 烟样 84 份(校正样品 65 份,验证样品 19 份)。校正样品中浓香型 20 份,中间香型 17

份,清香型 28 份;验证样品中浓香型 6 份,中间香型 5 份,清香型 8 份。为保证样品的代表性,每份样品均由该产地 6~8 个代表点的烟叶混合而成,样品混匀后,将每片烟叶均切去叶尖部和叶基部各 1/3 部分后,沿主脉一分为二,一半烟叶除去主叶脉后粉碎过 0.250 mm 孔径筛,测定化学成分和致香物质含量;另一半烟叶切丝混匀卷烟作为评吸样品。

1.2 方法

1.2.1 烟叶香型鉴定

单料烟的感官评吸及香型鉴定参照文献^[21],其中香气类型分为浓香型(包括浓偏中、中偏浓)、中间香型、清香型(包括清偏中、中偏清)。

1.2.2 致香物质提取及定性定量分析

致香物质的测定采用 GC/MS 法,气质联用分析仪(Agilent GC6890N/MS5975D)为美国安捷伦公司生产。致香物质的样品前处理与 GC/MS 分析测定条件参照文献^[22]的方法进行,其内标物为萘。

1.2.3 化学成分含量测定

化学成分的测定:试样的制备(YC/T 31-1996);烟碱(YC/T 159-2002);总糖、还原糖(YC/T 160-2002);总氮(YC/T 162-2002);蛋白质(YC/T 249-2008)。

1.3 数据处理

数据处理和统计分析使用 Microsoft Excel 2003 和 SPSS 17.0。判别分析采用 Fisher 逐步判别^[23],进入模型的 $F=3.84$,移出模型的 $F=2$ 。

2 结果与分析

2.1 烤烟主要化学成分和致香物质的基本描述统计

65 个样本的 67 种物质的描述统计结果见表 1 和表 2。由表 1 和表 2 可以看出,各物质含量的变幅较大,这主要由不同香型烤烟中各物质含量的差异所致。在致香物质中,含量超过 1 $\mu\text{g/g}$ 的从大到小

依次为新植二烯、十六酸、茄酮、西柏三烯二醇、巨豆三烯酮、亚麻酸甲酯、金合欢基丙酮、苯甲醇、 β -大马酮、寸拜醇、 β -紫罗兰酮、植醇、苯乙醇、十六酸甲酯、3-(1-甲基乙基)(1H)吡啶[3,4-b]吡嗪、2-甲氧基-4-乙基苯酚、糠醛、香叶基丙酮、 β -二氢大马酮、十四醛、十六酸乙酯、二氢猕猴桃内酯等,其中质体色素降解产物9种,苯丙氨酸类3种,

美拉德反应产物2种,类西柏烷类2种,其他类6种。其他类中,酯类3种,酸类、醇类、醛类各1种。由偏度系数、峰度系数和K-S检验概率可以看出,只有1-戊烯-3-酮、2-环戊烯-1,4-二酮、5-甲基糠醛、巨豆三烯酮、圆柚酮、西柏三烯二醇等不符合正态分布,其他大部分指标接近正态分布。

表1 烤烟主要化学成分描述统计

Table 1 Descriptive statistics of neutral aroma components from flue-cured tobacco

化学成分	变幅/%	平均值/%	标准差/%	偏度系数	峰度系数	K-S 检验概率
烟碱(x_1)	1.950 ~ 3.930	2.760	0.448	0.701	-0.189	0.087
总糖(x_2)	18.600 ~ 41.00	30.102	4.900	-0.343	-0.175	0.862
总氮(x_3)	1.510 ~ 2.460	1.953	0.236	0.054	-0.721	0.923
还原糖(x_4)	15.400 ~ 31.10	22.815	4.044	0.110	-0.903	0.837
蛋白质(x_5)	6.940 ~ 12.14	9.225	1.270	0.123	-0.618	0.670

表2 烤烟主要致香物质描述统计

Table 2 Descriptive statistics of main aroma components from flue-cured tobacco

致香物质	变幅/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	平均值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	标准差/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	偏度系数	峰度系数	K-S 检验概率
1-戊烯-3-酮(x_6)	0.065 ~ 1.396	0.497	0.388	0.938	-0.380	0.004
3-羟基-2-丁酮(x_7)	0.142 ~ 0.601	0.346	0.105	0.358	-0.070	0.861
3-甲基-1-丁醇(x_8)	0.117 ~ 1.234	0.468	0.258	0.640	-0.191	0.408
吡啶(x_9)	0.033 ~ 0.359	0.126	0.067	1.796	3.645	0.042
吡咯(x_{10})	0.050 ~ 0.411	0.193	0.083	0.700	0.104	0.632
3-甲基-2-丁烯醛(x_{11})	0.070 ~ 0.373	0.203	0.081	0.451	-0.826	0.230
己醛(x_{12})	0.048 ~ 0.269	0.122	0.044	0.760	0.773	0.911
面包酮(x_{13})	0.043 ~ 0.590	0.166	0.105	1.601	3.529	0.124
糠醛(x_{14})	0.522 ~ 5.109	1.962	0.682	1.780	6.540	0.403
糠醇(x_{15})	0.067 ~ 1.743	0.694	0.263	1.573	4.565	0.055
2-环戊烯-1,4-二酮(x_{16})	0.026 ~ 0.574	0.206	0.104	1.549	2.328	0.006
1-(2-呋喃基)-乙酮(x_{17})	0.024 ~ 0.213	0.082	0.029	1.788	6.152	0.144
丁内酯(x_{18})	0.018 ~ 0.397	0.154	0.087	0.958	0.226	0.027
2-吡啶甲醛(x_{19})	0.013 ~ 0.139	0.068	0.028	0.665	-0.154	0.366
糠酸(x_{20})	0.081 ~ 1.063	0.310	0.162	1.927	6.452	0.514
苯甲醛(x_{21})	0.045 ~ 0.425	0.136	0.072	1.448	2.866	0.035
5-甲基糠醛(x_{22})	0.018 ~ 0.968	0.135	0.155	3.322	13.437	0.000
6-甲基-5-庚烯-2-酮(x_{23})	0.233 ~ 2.804	0.644	0.351	3.745	21.949	0.143
2-戊基呋喃(x_{24})	0.063 ~ 0.432	0.196	0.073	0.849	0.836	0.298
2,4-庚二烯醛(x_{25})	0.068 ~ 0.991	0.339	0.206	1.073	0.635	0.107
2-乙基吡啶(x_{26})	0.010 ~ 0.446	0.145	0.084	0.839	1.472	0.883
苯甲醇(x_{27})	0.948 ~ 11.577	5.894	2.405	0.662	-0.089	0.398
苯乙醛(x_{28})	0.122 ~ 2.763	0.732	0.465	1.957	5.838	0.286
2-乙酰基-3,4,5,6-四氢吡啶(x_{29})	0.064 ~ 0.293	0.174	0.056	0.205	-0.584	0.826
1-(1H-吡咯-2-基)-乙酮(x_{30})	0.061 ~ 1.531	0.630	0.335	0.939	0.726	0.457

续表

致香物质	变幅/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	平均值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	标准差/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	偏度系数	峰度系数	K-S 检验概率
芳樟醇(x_{31})	0.082 ~ 0.519	0.206	0.089	1.492	2.768	0.176
壬醛(x_{32})	0.087 ~ 0.401	0.188	0.064	0.526	0.520	0.960
1-(3-吡啶基)-乙醇(x_{33})	0.018 ~ 0.310	0.148	0.059	0.582	0.658	0.429
苯乙醇(x_{34})	0.428 ~ 5.372	2.202	1.062	0.958	0.407	0.048
2-乙酰基-1,4,5,6-四氢吡啶(x_{35})	0.167 ~ 0.586	0.381	0.098	-0.160	-0.427	0.948
2,6-壬二烯醛(x_{36})	0.039 ~ 0.594	0.247	0.120	0.553	-0.069	0.297
6-甲基-2-庚酮(x_{37})	0.011 ~ 0.358	0.091	0.079	1.398	1.295	0.016
苯并[c]噻吩(x_{38})	0.034 ~ 0.164	0.078	0.025	1.654	3.787	0.079
藏花醛(x_{39})	0.069 ~ 0.374	0.146	0.051	1.492	5.133	0.562
胡薄荷酮(x_{40})	0.082 ~ 0.239	0.157	0.044	0.008	-0.985	0.850
2,3-二氢苯并呋喃(x_{41})	0.023 ~ 0.878	0.308	0.150	1.229	2.782	0.518
吲哚(x_{42})	0.100 ~ 0.697	0.321	0.133	0.860	0.628	0.709
2-甲氧基-4-乙烯基苯酚(x_{43})	0.063 ~ 2.946	1.964	0.517	-0.813	2.040	0.590
茄酮(x_{44})	5.725 ~ 32.787	16.760	6.837	0.611	-0.607	0.062
β -大马酮(x_{45})	2.388 ~ 8.460	5.211	1.405	0.156	-0.881	0.538
β -二氢大马酮(x_{46})	0.417 ~ 3.180	1.375	0.623	1.459	1.512	0.016
香叶基丙酮(x_{47})	0.607 ~ 3.510	1.413	0.719	1.490	1.688	0.057
β -紫罗兰酮(x_{48})	0.970 ~ 7.858	3.576	1.300	1.169	2.356	0.526
丁基化羟基甲苯(x_{49})	0.241 ~ 1.858	0.778	0.395	1.032	0.302	0.095
3-(1-甲基乙基)(1H)吡啶[3,4-b]吡嗪(x_{50})	0.241 ~ 3.197	2.031	0.588	-0.237	0.185	0.853
2,3'-联吡啶(x_{51})	0.021 ~ 0.796	0.297	0.160	1.028	1.065	0.279
二氢猕猴桃内酯(x_{52})	0.097 ~ 2.067	1.002	0.391	0.600	0.222	0.708
巨豆三烯酮(x_{53})	2.891 ~ 32.890	11.287	6.516	2.265	4.779	0.001
3-氧代- α -紫罗兰醇(x_{54})	0.027 ~ 0.589	0.175	0.140	1.581	2.005	0.013
十四醛(x_{55})	0.232 ~ 3.342	1.271	0.765	0.899	-0.168	0.078
2,3,6-三甲基-1,4-萘二酮(x_{56})	0.043 ~ 1.777	0.581	0.345	1.322	1.934	0.225
圆柚酮(x_{57})	0.055 ~ 2.352	0.607	0.517	1.919	3.238	0.002
新植二烯(x_{58})	198.259 ~ 456.102	330.244	70.994	-0.093	-0.951	0.955
邻苯二甲酸二异丁酯(x_{59})	0.066 ~ 1.189	0.508	0.208	1.094	1.955	0.399
金合欢基丙酮(x_{60})	1.851 ~ 13.369	8.087	2.532	0.096	-0.355	0.927
十六酸甲酯(x_{61})	0.185 ~ 7.325	2.117	1.752	1.352	1.161	0.020
十六酸(x_{62})	0.300 ~ 51.363	23.630	12.728	0.435	-0.654	0.152
十六酸乙酯(x_{63})	0.102 ~ 2.172	1.004	0.505	0.245	-0.735	0.562
寸拜醇(x_{64})	0.227 ~ 13.715	4.689	2.768	1.102	0.776	0.030
亚麻酸甲酯(x_{65})	0.290 ~ 26.921	8.433	5.030	1.212	1.680	0.036
植醇(x_{66})	0.062 ~ 8.033	3.031	1.371	1.233	2.575	0.294
西柏三烯二醇(x_{67})	0.454 ~ 39.888	12.207	10.545	1.386	0.819	0.004

2.2 不同香型烤烟主要化学成分和致香物质的含量

不同香型烤烟的化学成分和致香物质含量见表3。中间香型烤烟致香物质总量最高,清香型其次,浓香型最低,中间香型烤烟致香物质总含量显著高于浓香型,清香型和浓香型烤烟致香物质含量的差异均不显著。清香型烤烟中有20种致香物质

含量较高,中间香型中有21种,浓香型中有22种。清香型烤烟中常规化学成分总糖、总氮、还原糖、蛋白质含量均较高,其中总糖、还原糖含量极显著($P<0.01$)高于中间型和浓香型烤烟,浓香型烤烟中烟碱含量最高。3种香型烤烟中,只有3-羟基-2-丁酮、亚麻酸甲酯含量呈显著差异($P<0.05$),吡啶、

糠醇、丁内酯、2-吡啶甲醛、苯甲醇、2-乙酰基-3,4,5,6-四氢吡啶、1-(1H-吡咯-2-基)-乙酮、1-(3-吡啶基)-乙酮、苯并[c]噻吩、吲哚、2-甲氧基-4-乙烯基苯酚、 β -大马酮、 β -紫罗兰酮、3-(1-甲基乙基)(1H)吡啶[3,4-b]吡嗪、2,3'-联吡啶、巨豆三烯酮、十四醛、金合欢基丙酮、十六酸、植醇等20种物质的含量无显著差异;中间香型烤烟中3-甲基-1-丁醇含量最高,浓香型烤烟中则极显著低于清香型和中间香型;浓香型烤烟的2,4-庚二烯醛含量极显著高于中间型,但与清香型烤烟的含量差异不显著;中间香型中的2-乙基吡啶、壬醛含量极显

著高于清香型和浓香型;苯乙醇含量以中间香型显著低于另2个香型,而薄荷酮含量以浓香型烤烟极显著低于中间香型,而清香型和中间香型的差异不显著;丁基化羟基甲苯含量以清香型最高,极显著高于浓香型,显著高于中间香型;浓香型烤烟的3-氧代- α -紫罗兰醇含量显著高于清香型和中间香型,而清香型和中间香型之间差异不显著。另外,中间香型烤烟致香物质含量和比例最高的新植二烯含量极显著高于清香型和浓香型烤烟,而清香型和浓香型烤烟之间差异不显著($P>0.05$)。

表3 不同香型烤烟的主要化学成分和致香物质含量

Table 3 Contents of chemical constituents and aroma components of flue-cured tobacco in different aroma types

类别	指标	清香型	中间香型	浓香型
化学成分/%	烟碱	(2.777±0.491)	(2.609±0.303)	(2.864±0.472)
	总糖	(34.054±2.743)cC	(29.365±2.788)bB	(25.195±3.847)aA
	总氮	(2.019±0.253)bB	(1.795±0.175)aA	(1.995±0.203)bB
	还原糖	(26.254±2.286)bB	(20.229±1.971)aA	(20.200±3.712)aA
	蛋白质	(9.616±1.412)bB	(8.398±0.919)aA	(9.381±1.010)bAB
致香物质/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	1-戊烯-3-酮	(0.741±0.401)bB	(0.256±0.317)aA	(0.360±0.183)aA
	3-羟基-2-丁酮	(0.357±0.083)bB	(0.414±0.122)cB	(0.274±0.074)aA
	3-甲基-1-丁醇	(0.513±0.255)bB	(0.637±0.223)bB	(0.261±0.127)aA
	吡啶	(0.112±0.042)	(0.139±0.101)	(0.134±0.059)
	吡咯	(0.208±0.096)aA	(0.150±0.071)aA	(0.210±0.057)bA
	3-甲基-2-丁烯醛	(0.237±0.076)bB	(0.227±0.072)bB	(0.134±0.046)aA
	己醛	(0.126±0.037)aA	(0.111±0.038)aA	(0.126±0.057)aA
	面包酮	(0.136±0.084)aA	(0.233±0.132)bB	(0.151±0.084)aA
	糠醛	(1.950±0.313)bB	(1.489±0.485)aA	(2.381±0.918)bB
	糠醇	(0.676±0.136)	(0.724±0.318)	(0.695±0.346)
	2-环戊烯-1,4-二酮	(0.197±0.076)abA	(0.166±0.064)aA	(0.252±0.145)bA
	1-(2-呋喃基)-乙酮	(0.073±0.022)aA	(0.080±0.022)abA	(0.095±0.038)bA
	丁内酯	(0.154±0.066)	(0.168±0.082)	(0.144±0.116)
	2-吡啶甲醛	(0.067±0.024)	(0.079±0.034)	(0.062±0.026)
	糠酸	(0.285±0.100)aAB	(0.409±0.218)bB	(0.261±0.148)aA
	苯甲醛	(0.115±0.052)aA	(0.129±0.059)abA	(0.171±0.095)bA
	5-甲基糠醛	(0.077±0.034)aA	(0.133±0.137)abA	(0.217±0.227)bA
	6-甲基-5-庚烯-2-酮	(0.720±0.444)bA	(0.476±0.283)aA	(0.679±0.176)abA
	2-戊基呋喃	(0.237±0.067)bB	(0.151±0.052)aA	(0.178±0.067)aA
	2,4-庚二烯醛	(0.355±0.182)bB	(0.201±0.082)aA	(0.434±0.251)bB
	2-乙基吡啶	(0.130±0.051)aA	(0.220±0.090)bB	(0.104±0.079)aA
	苯甲醇	(6.072±2.070)	(5.627±2.946)	(5.873±2.444)
	苯乙醛	(0.483±0.252)aA	(0.721±0.282)aA	(1.090±0.587)bB
	2-乙酰基-3,4,5,6-四氢吡啶	(0.176±0.058)	(0.192±0.058)	(0.157±0.048)
	1-(1H-吡咯-2-基)-乙酮	(0.556±0.267)	(0.665±0.307)	(0.705±0.427)
	芳樟醇	(0.236±0.108)bB	(0.161±0.063)aA	(0.201±0.060)abAB

续 表

类别	指标	清香型	中间香型	浓香型
致香物质/ 壬醛		(0.174±0.056)aA	(0.246±0.061)bB	(0.157±0.044)aA
($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	1-(3-吡啶基)-乙酮	(0.158±0.057)	(0.156±0.071)	(0.125±0.044)
	苯乙醇	(2.359±0.798)bA	(1.641±0.807)aA	(2.459±1.399)bA
	2-乙酰基-1, 4, 5, 6-四氢吡啶	(0.408±0.083)bB	(0.417±0.074)bB	(0.312±0.103)aA
	2, 6-壬二烯醛	(0.297±0.114)bB	(0.240±0.062)abAB	(0.182±0.136)aA
	6-甲基-2-庚酮	(0.052±0.049)aA	(0.119±0.063)bB	(0.121±0.101)bB
	苯并[c]噻吩	(0.077±0.023)	(0.085±0.020)	(0.071±0.030)
	藏花醛	(0.138±0.059)aA	(0.169±0.047)bA	(0.136±0.035)aA
	胡薄荷酮	(0.159±0.046)abAB	(0.179±0.040)bB	(0.136±0.035)aA
	2, 3-二氢苯并呋喃	(0.365±0.122)bB	(0.225±0.181)aA	(0.300±0.128)abAB
	吲哚	(0.306±0.088)	(0.319±0.151)	(0.345±0.167)
	2-甲氧基-4-乙烯基苯酚	(1.875±0.389)	(2.120±0.710)	(1.957±0.475)
	茄酮	(19.279±6.395)bB	(15.742±8.742)abAB	(14.098±4.153)aA
	β -大马酮	(4.901±1.471)	(5.043±1.308)	(5.789±1.271)
	β -二氢大马酮	(1.379±0.600)abAB	(1.058±0.339)aA	(1.640±0.730)bB
	香叶基丙酮	(1.351±0.629)abAB	(1.021±0.177)aA	(1.832±0.909)bB
	β -紫罗兰酮	(3.427±0.848)	(4.310±1.910)	(3.162±0.950)
	丁基化羟基甲苯	(0.988±0.391)bB	(0.625±0.428)abAB	(0.614±0.196)aA
	3-(1-甲基乙基)(1H)吡啶[3, 4-b]吡嗪	(1.941±0.523)	(1.960±0.732)	(2.217±0.520)
	2, 3'-联吡啶	(0.289±0.129)	(0.289±0.151)	(0.316±0.208)
	二氢猕猴桃内酯	(0.981±0.360)abA	(0.854±0.294)aA	(1.156±0.460)bA
	巨豆三烯酮	(9.492±2.156)	(10.670±4.821)	(14.324±10.102)
	3-氧代- α -紫罗兰醇	(0.139±0.079)aA	(0.144±0.113)aA	(0.252±0.194)bA
	十四醛	(1.117±0.639)	(1.512±1.010)	(1.283±0.667)
	2, 3, 6-三甲基-1, 4-萘二酮	(0.663±0.389)bB	(0.359±0.187)aA	(0.656±0.312)bB
	圆柚酮	(0.809±0.698)bA	(0.413±0.160)aA	(0.487±0.275)aA
	新植二烯	(308.180±66.894)aA	(378.011±65.303)bB	(320.532±64.570)aA
	邻苯二甲酸二异丁酯	(0.451±0.101)aA	(0.490±0.214)abA	(0.602±0.279)bA
	金合欢基丙酮	(7.626±2.298)	(8.709±2.729)	(8.204±2.674)
	十六酸甲酯	(2.748±2.134)bB	(1.347±0.542)aA	(1.888±1.563)abAB
	十六酸	(25.819±12.238)	(23.895±13.095)	(20.340±13.038)
	十六酸乙酯	(1.224±0.445)bB	(0.986±0.502)abAB	(0.711±0.449)aA
	寸拜醇	(6.388±2.952)bB	(4.025±2.075)aA	(2.876±1.300)aA
	亚麻酸甲酯	(11.413±5.517)cB	(7.630±3.642)bAB	(4.942±2.073)aA
	植醇	(3.100±0.907)	(3.156±1.730)	(2.830±1.606)
	西柏三烯二醇	(17.561±10.686)bB	(9.790±12.203)abAB	(6.767±2.875)aA
	总量	(452.622±88.696)abA	(501.913±103.959)bA	(439.170±94.89)1aA

2.3 烤烟主要化学成分和致香物质检验

通过对烤烟主要化学成分和致香物质进行简单相关分析(限于篇幅而未予以列出),发现只有糠醛和糠醇(0.818)、2-环戊烯-1, 4-二酮和 1-(1H-吡咯-2-基)-乙酮(0.845)、苯甲醇和苯乙醇(0.823)、 β -紫罗兰酮(0.803)、寸拜醇和亚麻酸甲酯(0.913)等

指标间的相关系数大于 0.8, 其余各指标间的相关系数均小于 0.800, 说明大部分指标之间不存在多重共线性。另外, 通过进行类均值相等检验(表 4)发现, 只有 x_1 、 x_9 、 x_{12} 、 x_{15} 、 x_{18} 、 x_{19} 、 x_{23} 、 x_{27} 、 x_{29} 、 x_{30} 、 x_{33} 、 x_{38} 、 x_{39} 、 x_{42} 、 x_{43} 、 x_{45} 、 x_{50} 、 x_{51} 、 x_{52} 、 x_{55} 、 x_{60} 、 x_{62} 、 x_{66} 等指标的类内均值差异不显著, 其他物质的类内均值都存在显著性差异。通过对协方差

矩阵相等进行检验, 发现其 Box's M 的统计量值为 455.265, 远大于 0.05, 认为在显著水平 0.05 条件下各类协方差矩阵相等, 而 F 检验的显著性概率 $Sig.=0.000$, 远小于 0.05, 从而认为判别分析是显著的, 说明错判率将很小。

由以上分析可知, 烤烟主要中性致香物质指标基本上服从正态分布且相关性较弱, 大部分变量的类内均值存在显著性差异, 且各类的协防差矩阵相等, 说明进行判别分析有意义, 且错判率将很低。

表 4 烤烟主要化学成分和致香物质的类均值相等检验结果

Table 4 Test of equality of group means of chemical constituents and aroma components of flue-cured tobacco											
指标	Wilks' λ	F	Sig.	指标	Wilks' λ	F	Sig.	指标	Wilks' λ	F	Sig.
x_1	0.952	1.546	0.221	x_{24}	0.741	10.811	0.000	x_{47}	0.812	7.196	0.002
x_2	0.396	47.262	0.000	x_{25}	0.810	7.279	0.001	x_{48}	0.878	4.314	0.018
x_3	0.838	6.001	0.004	x_{26}	0.698	13.386	0.000	x_{49}	0.782	8.620	0.000
x_4	0.444	38.768	0.000	x_{27}	0.994	0.177	0.838	x_{50}	0.955	1.474	0.237
x_5	0.841	5.866	0.005	x_{28}	0.690	13.953	0.000	x_{51}	0.994	0.186	0.831
x_6	0.685	14.266	0.000	x_{29}	0.946	1.782	0.177	x_{52}	0.912	3.008	0.057
x_7	0.739	10.926	0.000	x_{30}	0.960	1.278	0.286	x_{53}	0.897	3.578	0.034
x_8	0.671	15.170	0.000	x_{31}	0.882	4.153	0.020	x_{54}	0.864	4.893	0.011
x_9	0.966	1.096	0.341	x_{32}	0.690	13.941	0.000	x_{55}	0.956	1.430	0.247
x_{10}	0.902	3.374	0.041	x_{33}	0.934	2.192	0.120	x_{56}	0.851	5.433	0.007
x_{11}	0.668	15.423	0.000	x_{34}	0.898	3.524	0.036	x_{57}	0.879	4.282	0.018
x_{12}	0.979	0.670	0.516	x_{35}	0.777	8.906	0.000	x_{58}	0.832	6.275	0.003
x_{13}	0.851	5.423	0.007	x_{36}	0.833	6.236	0.003	x_{59}	0.902	3.384	0.040
x_{14}	0.754	10.132	0.000	x_{37}	0.813	7.125	0.002	x_{60}	0.969	0.997	0.375
x_{15}	0.994	0.175	0.840	x_{38}	0.957	1.389	0.257	x_{61}	0.887	3.968	0.024
x_{16}	0.897	3.575	0.034	x_{39}	0.923	2.587	0.083	x_{62}	0.966	1.089	0.343
x_{17}	0.895	3.648	0.032	x_{40}	0.859	5.074	0.009	x_{63}	0.811	7.226	0.002
x_{18}	0.990	0.321	0.727	x_{41}	0.855	5.237	0.008	x_{64}	0.686	14.204	0.000
x_{19}	0.940	1.967	0.148	x_{42}	0.984	0.499	0.610	x_{65}	0.689	13.984	0.000
x_{20}	0.863	4.917	0.010	x_{43}	0.963	1.196	0.309	x_{66}	0.990	0.316	0.731
x_{21}	0.888	3.903	0.025	x_{44}	0.887	3.935	0.025	x_{67}	0.790	8.235	0.001
x_{22}	0.852	5.382	0.007	x_{45}	0.922	2.625	0.080				
x_{23}	0.915	2.883	0.064	x_{46}	0.874	4.451	0.016				

2.4 不同香型烤烟的中性致香物质的判别分析

2.4.1 判别函数的建立

对烤烟上部叶 67 种物质含量进行逐步判别分析, 最终引入判别函数的有 12 种, 55 种被剔除。引入判别函数的 12 种物质为总糖、还原糖、3-甲基-1-丁醇、2-吡啶甲醛、2, 4-庚二烯醛、2-乙基吡啶、壬醛、苯乙醇、苯并[c]噻吩、胡薄荷酮、丁基化羟基甲苯、3-氧代- α -紫罗兰醇。最终得到 2 个典型判别函数为:

$$D_1(x)=1.159 x_2+0.363 x_4+0.253 x_8-0.238 x_{19}-0.793 x_{25}+0.462 x_{26}+0.374 x_{32}+0.381 x_{34}-0.153 x_{38}+0.625 x_{40}+1.022 x_{49}-0.650 x_{54}$$

$$D_2(x)=0.006 x_2+0.579 x_4-0.308 x_8-0.743 x_{19}+1.204 x_{25}-0.349 x_{26}-0.668 x_{32}+1.844 x_{34}+0.538 x_{38}-0.566 x_{40}+0.560 x_{49}-0.846 x_{54}$$

2 个典型判别函数的特征值分别为 9.046 和 6.876, 能解释模型方差变化的 56.8%和 43.2%, 可见进入方程的 12 种物质可以反映各烤烟香型的特征。通过对判别函数进行显著性检验, 其 Wilks' λ 值分别为 0.013 和 0.127, 均非常小, 卡方统计量值分别为 246.962 和 116.605, 显著性概率均为 0.000, 从而认为判别函数有效。3 种香型烤烟上部叶样品在前 2 个判别函数中的得分见图 1。从图 1 中可以看出, 在空间上能够很好地将 3 种香型的烤烟样本区分开来。为了更好地对未知样品的香气类型进行判断、识别和描述, 建立了 3 个 Fisher 判别函数。

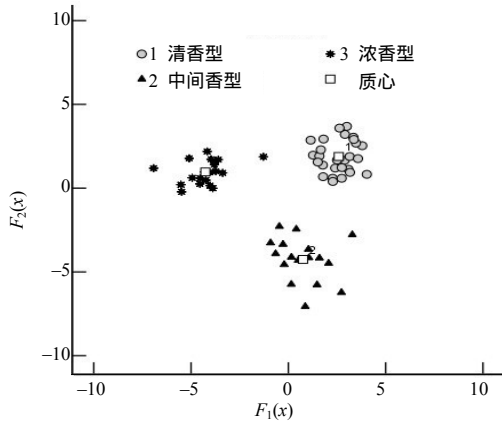


图1 样品在2个判别函数中的得分

Fig.1 The scores of samples in previous two discriminant function

$$F_1(x) = -277.927 + 9.422 x_2 + 3.441 x_4 + 12.308 x_8 - 410.430 x_{19} - 28.135 x_{25} + 133.436 x_{26} + 117.279 x_{32} + 21.697 x_{34} - 60.181 x_{38} + 147.634 x_{40} + 73.070 x_{49} - 112.546 x_{54}$$

$$F_2(x) = -215.516 + 8.730 x_2 + 1.898 x_4 + 18.966 x_8 - 229.703 x_{19} - 59.703 x_{25} + 151.565 x_{26} + 180.599 x_{32} + 9.930 x_{34} - 63.160 x_{38} + 203.953 x_{40} + 58.076 x_{49} - 64.255 x_{54}$$

$$F_3(x) = -147.231 + 6.885 x_2 + 2.338 x_4 + 5.554 x_8 - 326.823 x_{19} - 5.140 x_{25} + 93.603 x_{26} + 81.187 x_{32} + 17.482 x_{34} + 82.852 x_{38} + 56.471 x_{40} + 51.866 x_{49} - 72.997 x_{54}$$

2.4.2 判别效果的检验

用自身验证法和交互验证法对原样品进行回判,结果(表5)表明,自身验证法对清香型、中间香型、浓香型烤烟香型的判对率均为100%;交互验证法的判对率依次为100%、100%、95%,交互验证的回判准确率为98.33%,判别效果较好,判别分析有意义。

表5 不同香型烤烟回判分析结果

Table 5 The results of re-discrimination of different flue-cured tobacco aroma types

验证方法	香型	清香型		中间香型		浓香型		样本总数/个	判对率/%
		样本数/个	比例/%	样本数/个	比例/%	样本数/个	比例/%		
自身验证	清香型	28	100.0	0	0.0	0	0.0	28	100
	中间香型	0	0.0	17	100.0	0	0.0	17	100
	浓香型	0	0.0	0	0.0	20	100.0	20	100
交互验证	清香型	28	100.0	0	0.0	0	0.0	28	100
	中间香型	0	0.0	17	100.0	0	0.0	17	100
	浓香型	1	5.0	0	0.0	19	95.0	20	95

2.4.3 判别预测

为了更好地检验判别模型的准确性,分别用8个清香型、5个中间香型、6个浓香型验证样品用于检验,结果(表6)可以看出,清香型烤烟中有1个

样品被判为浓香型,其判对率为83.33%;另2个香型烤烟的判对率均为100%;所有样品的判别准确率达94.44%,准确率较高,说明该判别模型有着较好的实际预测效果和应用价值。

表6 各香型烤烟预测样本的判别结果

Table 6 Discriminatory results for tobacco samples predicted to be different aroma types

香型	$F_1(x)$	$F_2(x)$	$F_3(x)$	判别类型	判对率/%
清香型 1	228.150	218.825	217.652	清香型	100
清香型 2	232.807	221.633	218.500	清香型	
清香型 3	270.213	248.709	245.689	清香型	
清香型 4	260.853	245.881	242.847	清香型	
清香型 5	296.667	263.667	269.940	清香型	
清香型 6	206.003	191.496	203.540	清香型	
清香型 7	203.192	199.291	200.656	清香型	
清香型 8	343.638	312.809	302.592	清香型	
中间香型 1	180.927	192.958	180.198	中间香型	100

续表

香型	$F_1(x)$	$F_2(x)$	$F_3(x)$	判别类型	判对率/%
中间香型 2	146.120	171.485	153.990	中间香型	
中间香型 3	183.909	217.606	179.330	中间香型	
中间香型 4	192.051	219.690	185.867	中间香型	
中间香型 5	150.439	166.533	160.852	中间香型	
浓香型 1	189.595	170.453	195.004	浓香型	83.33
浓香型 2	128.623	131.029	148.240	浓香型	
浓香型 3	86.214	81.786	124.859	浓香型	
浓香型 4	163.052	146.916	177.086	浓香型	
浓香型 5	109.139	103.051	136.208	浓香型	
浓香型 6	214.476	199.661	211.587	清香型	

3 结论与讨论

香型体现中式卷烟风格特色,是进行烟叶品质区域划分的重要依据,对制订生产技术措施、实施标准化生产具指导作用^[2]。长期以来,对烟草香气质量及香型的评价一直建立在评吸人员对烟叶燃烧所形成烟气的感官评价上^[24],但是烟叶的品质和香型归根结底是由其内在化学成分和致香物质决定的,烤烟香吃味品质是其各种内在化学成分平衡协调的结果,香气物质的含量并不是越高越好,片面提高某些香气成分含量,并不一定能提高烤烟香吃味品质^[25]。可见,烤烟的香型不仅与香气物质的绝对含量有关,更与各种香气成分之间、与其他化学成分之间的比例和作用有关^[12,22]。此外,致香物质因为其官能团和相对分子质量不同,其沸点、熔点等理化指标也会有所不同,可能会对感官评吸产生较大的影响,并影响到香型的判断。本研究结果表明,中间香型烤烟的致香物质总量最高,清香型其次,浓香型最低,且中间香型含量显著高于浓香型,而清香型含量与中间香型和浓香型的差异均不显著,而3种香型烤烟中,含量最高的致香物质种类差异很小,且清香型烤烟的总糖和还原糖含量极显著高于另2个香型,判别分析筛选出的12个指标在不同香型烤烟间有显著或极显著差异,但并不是每个香型之间均有显著差异,可见主导某种香型的化学成分和致香物质会有所不同。在判别分析中发现各有1个浓香型样品在交叉验证和回判检验时被判为清香型,交叉验证时被误判的样品来自山东诸城,回判检验时被误判的样品来自河南洛阳,而这2个原始样品在进行感官评吸时其香韵均呈现一

定的浓透清,可能是样品虽然来自同一地区,但是其生态条件有明显的差异,最终导致了同一地区的样品具有不同的香韵,可见在同一地区烤烟的香型具有一定的多样性和差异性。

通过 Fisher 逐步判别分析,构建了包含有12个指标(总糖、还原糖、3-甲基-1-丁醇、2-吡啶甲醛、2,4-庚二烯醛、2-乙基吡啶、壬醛、苯乙醇、苯并[c]噻吩、胡薄荷酮、丁基化羟基甲苯、3-氧代- α -紫罗兰醇)的判别函数模型,并以自身验证法对该模型进行验证,其结果显示3种香型烤烟上部叶的判别准确率均为100%;采用交互验证法进行检验,对其的判对率依次为100%(清香型)、100%(中间香型)、95%(浓香型),总体的判对率为98.33%;对19个验证样品的判别检验判对率分别为100%(清香型),100%(中间香型),83.33%(浓香型),整体的判断准确率为94.44%。该判别函数模型的回顾性和前瞻性检验结果表明,该模型的判别准确度高、效果好,具有较高的精确性和实际可用性,可以在实际生产中对烟叶原料进行快速、客观、准确地鉴别,从而更好地指导烟叶原料生产和叶组配方。

参考文献:

- [1] 王能如,何宽信,惠建权,等.江西烤烟香气香韵及其空间特征[J].中国烟草科学,2012,33(4):7-12.
- [2] 唐远驹.关于烤烟香型问题的探讨[J].中国烟草科学,2011,32(3):1-7.
- [3] 程昌新,卢秀萍,许自成,等.基因型和生态因素对烟草香气物质含量的影响[J].中国农学通报,2005,21(11):137-139.
- [4] 朱大恒,韩锦锋,张爱萍.自然醇化和人工发酵对烤烟化学成分变化的影响比较研究[J].中国烟草学报,

- 1999, 5(4): 6-11.
- [5] 李良勇, 谢鹏飞, 刘峰, 等. 湖南浏阳烟区气候土壤因素和烟叶质量特点[J]. 湖南农业大学学报: 自然科学版, 2006, 32(5): 497-501.
- [6] 毕淑峰, 朱显灵, 马成泽. 逐步判别分析在中国烤烟香型鉴定中的应用[J]. 热带作物学报, 2006, 27(4): 104-107.
- [7] 窦玉青, 汤朝起, 王平, 等. 闽西、赣中不同香型烤烟主要化学成分对吸食品质的影响[J]. 烟草科技, 2009(11): 15-20.
- [8] 席元肖, 魏春阳, 宋纪真, 等. 不同香型烤烟化学成分含量的差异[J]. 烟草科技, 2011(5): 29-33, 65.
- [9] 常爱霞, 瞿永生, 计玉, 等. 福建产区不同香型烤烟质量特征分析[J]. 中国烟草科学, 2011, 32(4): 1-5.
- [10] 张骏, 杨征宇, 刘新民. 四川会东烤烟香型风格特点及主导因子初探[J]. 中国烟草科学, 2011, 32(6): 7-11.
- [11] 詹军, 刘冲, 贺帆, 等. 不同香型烤烟类胡萝卜素降解香气物质与评吸质量分析[J]. 西南农业学报, 2011, 24(6): 2137-2142.
- [12] 刘鹏, 黄晓凤, 顾署生, 等. 江西官山自然保护区四种雉类的生境选择差异[J]. 动物学研究, 2012, 33(2): 170-176.
- [13] 张龙, 王飞娟, 潘家荣, 等. 近红外光谱和模式识别技术在西湖龙井与浙江龙井茶叶鉴别中的应用[J]. 红外, 2012, 33(3): 44-48.
- [14] 宋海燕, 秦刚, 韩小平, 等. 基于近红外光谱和正交信号-偏最小二乘法对土壤的分类[J]. 农业工程学报, 2012, 28(7): 168-171.
- [15] 姚国征, 丁国栋, 臧荫桐, 等. 基于判别、因子分析的采煤沉陷风沙区土壤质量评价[J]. 农业工程学报, 2012, 28(7): 200-207.
- [16] 毕淑峰, 朱显灵, 马成泽. 判别分析在烤烟品质鉴定中的应用[J]. 中国农学通报, 2005, 21(1): 79-80.
- [17] 李庆华, 王玉, 于振华, 等. 卷烟烟丝化学指标的逐步判别分析[J]. 中国烟草学报, 2009, 15(6): 27-30.
- [18] 朱立军, 王鹏, 施丰成, 等. 基于化学成分的卷烟类型逐步判别分析[J]. 西南大学学报: 自然科学版, 2012, 34(3): 9-13.
- [19] 章英, 贺立源. 基于近红外光谱的烤烟烟叶自动分组方法[J]. 农业工程学报, 2011, 27(4): 350-354.
- [20] Gao Qiang, Yu Ling, Chen Lei, et al. Data discriminant analysis of aroma characteristics of tobacco based on DHS-GC/MS volatile data[J]. Computers and Applied Chemistry, 2012, 29(3): 309-312.
- [21] 詹军, 宋朝鹏, 刘建军, 等. 不同产地烤烟质体色素降解产物含量与烟叶质量的相关性[J]. 湖南农业大学学报: 自然科学版, 2011, 37(6): 603-609.
- [22] 詹军, 宫长荣, 李伟, 等. 密集烘烤干筋期干球和湿球温度对烟叶香气质量的影响[J]. 湖南农业大学学报: 自然科学版, 2011, 37(5): 484-489.
- [23] 陈希镇, 曹慧珍. 判别分析和 SPSS 的使用[J]. 科学技术与工程, 2008, 8(13): 3567-3571, 3574.
- [24] 周冀衡, 杨虹琦, 林桂华, 等. 不同烤烟产区烟叶中主要挥发性香气物质的研究[J]. 湖南农业大学学报: 自然科学版, 2004, 31(1): 20-23.
- [25] 杜咏梅, 张建平, 王树声, 等. 主导烤烟香型风格及感官质量差异的主要化学指标分析[J]. 中国烟草科学, 2010, 31(5): 7-12.

责任编辑: 罗慧敏

英文编辑: 罗维