

史姜维,王潇洒,刘普明,等.基于电子鼻技术的烟丝受虫害前后挥发性成分差异分析[J].湖北农业科学,2024,63(7):165-170.

基于电子鼻技术的烟丝受虫害前后挥发性成分差异分析

史姜维¹,王潇洒²,刘普明²,匡 映²,杨苡晨²,刘梦龙²,张楚安¹

(1. 湖北中烟工业有限责任公司,武汉 430040;2. 湖北工业大学生命科学与健康工程学院,武汉 430068)

摘要:针对烟草(*Nicotiana tabacum* L.)中烟草甲(*Lasioderma serricorne*)检测技术不完善,检测结果不可靠等问题,以电子鼻检测结果为基础,通过主成分分析法(PCA)和 Loading 分析法对数据结果进行分析。结果表明,4种烟丝的主要挥发物质为硫类物质、短链烷烃、醇醚醛酮、小分子氮氧化合物等,虫样及性激素的主要挥发性物质是小分子氮氧化合物、硫化物。受虫害后烟丝中硫类化合物明显降低,在对无机硫化物敏感的传感器(W1W)中浓香虫害烟丝的响应值比浓香烟丝下降48.33%,清香虫害烟丝比清香烟丝下降59.48%;在对有机硫化物敏感的传感器(W2W)中浓香虫害烟丝的响应值比浓香烟丝下降35.72%,清香虫害烟丝比清香烟丝下降48.55%。PCA结果显示,4种烟丝样品表现出非常好的区分度,雌虫、雄虫样品在占比高达99.70%的主成分1上几乎没有差别。Loading 分析结果显示,烟丝样品中气味主要成分为硫类物质,烟草甲虫样气味主要成分是小分子氮氧化物,其次为硫类物质。

关键词:烟草(*Nicotiana tabacum* L.);烟丝;虫害;烟草甲(*Lasioderma serricorne*);电子鼻;挥发性成分

中图分类号:S379.5 **文献标识码:**A

文章编号:0439-8114(2024)07-0165-06

DOI:10.14088/j.cnki.issn0439-8114.2024.07.027

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Analysis of differences in volatile components of cut tobacco before and after pest infestation based on electronic nose technology

SHI Jiang-wei¹, WANG Xiao-sa², LIU Pu-ming², KUANG Ying², YANG Yi-chen², LIU Meng-long², ZHANG Chu-an¹

(1. China Tobacco Hubei Industrial LLC., Wuhan 430040, China;

2. School of Life and Health Sciences, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China)

Abstract: In response to the problems of incomplete detection technology and unreliable detection results for *Lasioderma serricorne* in *Nicotiana tabacum* L., based on the results of electronic nose detection, the data results were analyzed using principal component analysis (PCA) and loading analysis. The results showed that the main volatile substances of the four cut tobacco were sulfur compounds, short-chain alkanes, alcohol ether aldehydes and ketones, small molecule nitrogen oxides, etc. The main volatile substances of insect like and sex hormones were small molecule nitrogen oxides and sulfides. After being damaged by insects, the sulfur compounds in cut tobacco decreased significantly. In the sensor (W1W) sensitive to inorganic sulfides, the response value of strong aroma insect cut tobacco decreased by 48.33% compared to strong aroma cut tobacco, and light aroma insect cut tobacco decreased by 59.48% compared to light aroma cut tobacco; in the sensor (W2W) sensitive to organic sulfides, the response value of the strong aroma pest cut tobacco decreased by 35.72% compared to the strong aroma cut tobacco, and the light aroma pest cut tobacco decreased by 48.55% compared to the light aroma cut tobacco. The PCA results showed that the four cut tobacco samples exhibited excellent discrimination, with almost no difference in principal component 1, which accounted for 99.70%, between female and male samples. The loading analysis results showed that the main odor component in the cut tobacco sample was sulfur compounds, while the main odor component in the tobacco beetle sample was small molecule nitrogen oxides, followed by sulfur compounds.

Key words: *Nicotiana tabacum* L.; cut tobacco; pest infestation; *Lasioderma serricorne*; electronic nose; volatile components

收稿日期:2023-04-14

基金项目:国家自然科学基金项目(31401498);湖北省自然科学基金项目(2022CFB461);湖北省工业微生物重点实验室开放基金项目(202209KF04);

湖北工业大学细胞调控与分子药物“111”引智基地青年学者国际合作项目(XBTK-2022006)

作者简介:史姜维(1982-),男,河南开封人,工程师,主要从事烟草工艺质量检测分析工作,(电话)13476805721(电子信箱)12588585@qq.com;
通信作者,张楚安(1973-),男,湖北浠水人,高级工程师,主要从事烟草工艺设备和烟虫防治工作,(电话)18986297306(电子信箱)489408265@qq.com。

烟草(*Nicotiana tabacum* L.)是中国重要的经济作物^[1]。在烟草的储存过程中,非常容易受到虫害影响^[2]。据统计中国每年烟草由于病虫害造成的烟叶损失占总仓储烟叶数量的1.64%,其中烟草甲造成的损失接近总损失的98%^[3]。烟草甲(*Lasioderma serricorne*)属窃蠹科,又名烟草标本虫^[4-6],烟草甲可以直接取食烟叶使其质量减少,其排泄物还会污染烟叶从而导致香烟的品质下降^[7,8]。每年烟厂会投入大量资金进行烟草甲的检测和防治工作。

现行检测手段仍存在较多问题,比如,根据诱捕的虫口数量对虫情进行预测,但这种方法存在较大偏差^[9]。因此烟草甲检测装置与预警技术的研发需要新的思路与方法。烟叶中含有多种挥发性物质并且体系非常复杂,与香气有关的成分有700余种^[10-16]。烟草在储存过程中会形成自身独特的气味。烟草受到虫害后,烟草的挥发性成分由于虫体代谢产生的信息素、分泌的排泄物及虫体本身的挥发性成分的影响会发生改变,并且这些挥发性成分可能会发生相互作用,使得其挥发性风味化学物质与正常烟草具有较大差异。因此,烟草的挥发性风味物质可以作为烟草质量判断的重要指标^[17-19]。

现阶段对挥发性成分的检测主要有感官评价、顶空分析、顶空固相微萃取、电子鼻(Electronic nose, EN)等。人工感官评价受限于感官阈值及对结果判断的主观性,一般用于定性分析。顶空分析、顶空固相微萃取设备体积较大且检测成本较高,无法满足便携式快速检测的需求。电子鼻是一种模拟嗅觉系统的仿生学检验仪器,可以看作是人鼻的延伸,主要用来检测和分析待检测样品中挥发性成分的信息。电子鼻的优点在于能够客观反映出接收到的信息。Cheng等^[20]利用电子鼻结合高光谱成像技术,收集了240个不同冻融循环下的猪肉样品数据,使用优化决策融合信息的方法有效提高了冻融猪肉水分预测性能;Oates等^[21]基于MQ系列气体传感器电子鼻,使用默认的、非优化的控制参数,成功区分未变质的羊肉、鳕鱼、三文鱼、牛肉、猪肉和鸡肉样品;Pan等^[22]基于电子鼻结合气象离子迁移谱技术,探究低温等离子体加工对大眼金枪鱼生鱼片挥发性风味物质的影响。

本研究通过电子鼻检测并分析浓香烟丝样品、浓香虫害烟丝样品、清香烟丝样品、清香虫害烟丝样品、烟草甲样品、性激素样品的主要挥发性成分,探究烟丝受虫害前后挥发性物质的差异及变化情况,进而探究可能引起这些变化的机理,为快速检测烟草受烟草甲侵害情况提供新的思路,为完善烟草甲快速检测技术提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与设备

浓香烟丝、清香烟丝均由武汉卷烟厂提供;浓香虫害烟丝、清香虫害烟丝均为受烟草甲侵染后的烟丝;烟草甲、性激素均由武汉卷烟厂提供;PEN3型电子鼻购自德国AIRSENSE公司。

1.2 方法

1.2.1 样品前处理

1)烟草甲培养:用90%的全麦面粉饲养烟草甲。

2)虫害烟丝制备:分别取20 g浓香烟丝、清香烟丝置于瓶中,每瓶接种40只烟草甲(雌雄各50%),为确保烟草甲可以在烟丝上完成1个世代,繁殖3代后取样。

3)无虫害烟丝制备:与虫害烟丝条件相同,但不接入烟草甲。

4)4种烟丝样品制备:4种烟丝样品各取5 g,粉碎后装瓶密封,其中虫害烟丝样品中无烟草甲的卵、蛹、幼虫及成虫。

5)烟草甲虫体样品:挑取实验室培养2~3周的成虫,其中雄虫、雌虫及混合虫样品各50只。

1.2.2 顶空吸气法 4种烟丝样品各取1 g,放入100 mL烧杯中,双层保鲜膜封口,密封1 h后上机测试;将50只烟草甲虫放入100 mL烧杯中,双层保鲜膜封口,密封1 h后上机测试;将性激素样品置于100 mL烧杯中,双层保鲜膜封口,密封1 h后上机测试。测定条件参考刘丽丽等^[23]的方法略作修改:采样时间为1 s/组,传感器自清洗时间为150 s,传感器归零时间为5 s,样品准备时间为5 s,进样流量为400 mL/min,分析时间为80 s。

1.3 数据处理

主成分分析(PCA)图和传感器区别贡献率(Loading)图由仪器自带插件绘制,特征图谱和雷达图由Origin 2021软件绘制。表1为电子鼻传感器的性能描述。

2 结果与分析

2.1 样品特征图谱

以进样时间为横坐标、传感器电阻响应值为纵坐标作图,得到各样品的特征图谱。响应值为样品挥发性物质经过电子鼻传感器舱引起的电阻变化(G)与空气经过传感器舱引起的电阻变化(G_0)的比值,从传感器的响应值可以观察出各样品间具有一定的差别。由图1可知,各样品可以被电子鼻明显应答,不同样品间气味差异较明显;响应比较敏感的传感器主要有W2W(有机硫化物)、W1W(无机硫化

表1 电子鼻传感器的性能描述

序号	传感器名称	性能描述
1	W1C	芳香成分,苯类
2	W5S	灵敏度大,对小分子氮氧化合物敏感
3	W3C	氨水,对芳香成分敏感
4	W6S	主要对氢气有选择性
5	W5C	烷烃芳香成分
6	W1S	对甲烷等短链烷烃敏感
7	W1W	对无机硫化物敏感
8	W2S	对醇醚醛酮敏感
9	W2W	芳香成分,对有机硫化物敏感
10	W3S	对烷烃敏感,长链烷烃

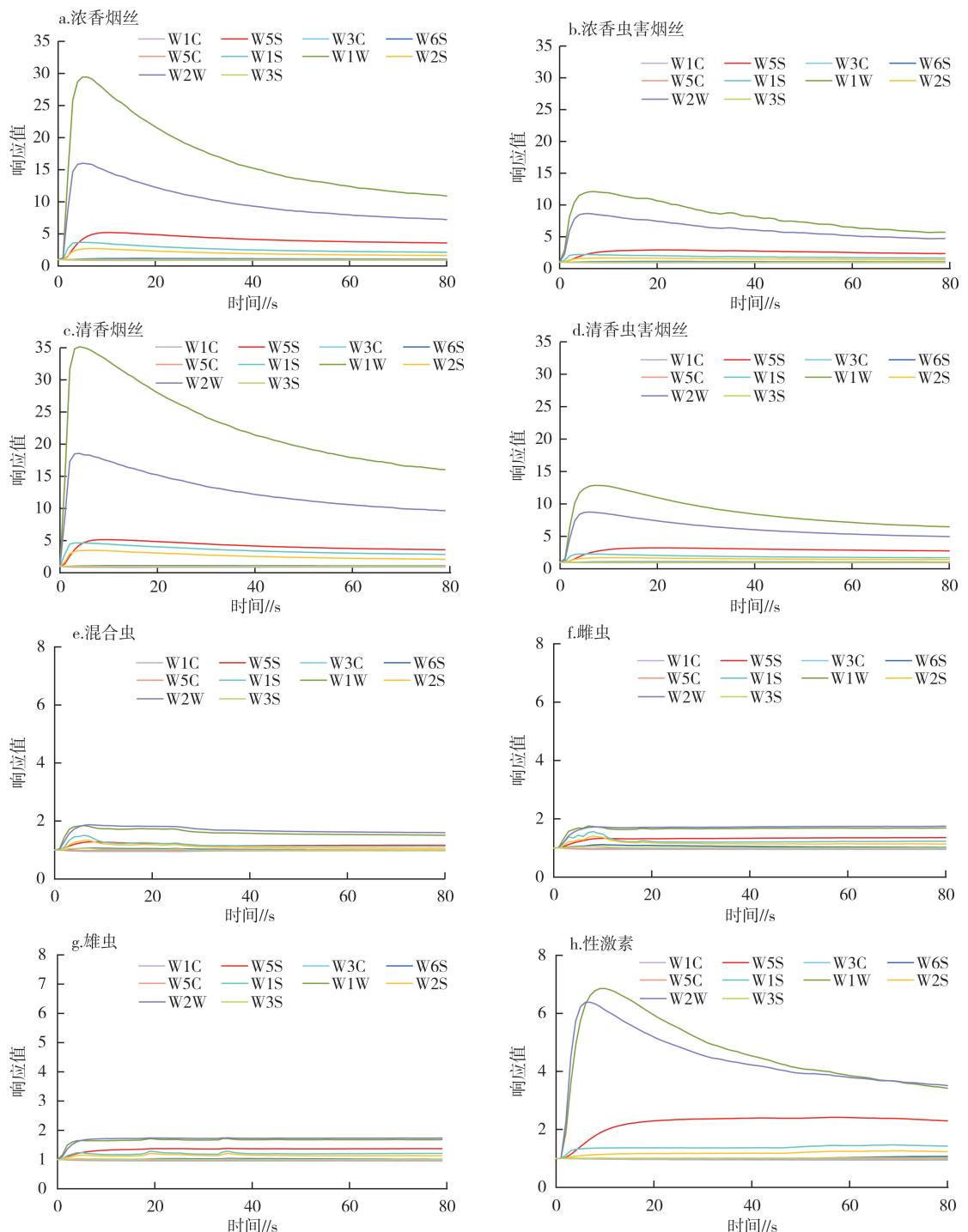


图1 样品电子鼻检测的特征图谱

物)、W2S(醇醚醛酮)、W1S(甲烷等短链烷烃)、W5S(小分子氮氧化物),其他传感器在整个测试过程中无明显变化,响应值较低;静置期间烟丝及性激素在富集过程会形成较大浓度的顶空峰值,达到峰值后缓慢下降,后期响应值较平稳。

2.2 电子鼻测试 72 s 响应值

在电子鼻采样过程中,观察各时间点每传感器的响应值,由此确定样品挥发出的主要特征气体。样品在 72 s 时响应值处于平稳状态,因此,提取样品 72 s 时各传感器的响应值,如表 2 所示。各烟丝样品在 10 个传感器上的响应值差异较明显。在受虫

害后,清香烟丝、浓香烟丝样品的响应值均产生明显的下降,其中传感器 W1W(无机硫化物)下降最明显,在受到虫害后浓香烟丝无机硫化物的响应值从 11.449 下降至 5.915,清香烟丝无机硫化物的响应值从 16.572 下降至 6.715。这是由于硫元素在蛋白结构和酶活性中具有重要作用^[24]。此外,W1W(无机硫化物)、W2W(有机硫化物)对性激素也有较高的响应值。因此,可以推断烟草甲在啃食烟丝时会摄入大量的硫元素供自身性激素合成及保持体内酶活性,以供自身生命活动及繁殖的需求。无论是否受到虫害,清香烟丝样品化合物响应值整体高于浓香烟丝样品。

2.3 72 s 响应值雷达图谱

为了更好地观察和分析烟丝和虫害烟丝之间同种挥发性成分的差异,根据 10 个传感器的响应值绘制 72 s 烟丝、虫体及性激素雷达图(图 2)。图 2a 为烟丝的雷达图,其中对硫化物敏感的传感器(W1W、W2W)响应值范围为 4~18,烟丝和虫害烟丝中硫化物存在明显的差异;W1W 传感器中浓香虫害烟丝的响应值比浓香烟丝下降 48.33%,清香虫害烟丝比清香烟丝下降 59.48%。W2W 传感器中浓香虫害烟丝的响应值比浓香烟丝下降 35.72%,清香虫害烟丝比清香烟丝下降 48.55%。对短链烷烃(W1S)、醇醚醛

酮(W2S)、小分子氮氧化合物(W5S)敏感的传感器响应值范围为 2~6,W3S、W1C、W3C、W6S、W5C 传感器的响应值均低于 2。结果表明,4 种烟丝的主要挥发物质为硫类物质、短链烷烃、醇醚醛酮、小分子氮氧化合物等。4 种烟丝样品 72 s 响应值雷达图具有相似的形状及变化趋势,说明所产生的挥发物类型基本相同。

图 2b 为虫体及性激素雷达图,有明显应答的传感器为 W5S、W1W、W2W,说明虫体、性激素样品的主要挥发物质为小分子氮氧化合物、硫化物等。性激素样品的响应值远高于虫样,混合虫样品的响应值略低于雌虫、雄虫样品。

2.4 烟丝主成分分析

主成分分析(PCA)是一种多元统计方法,通过对传感器多指标的信息进行数据转换和降维,再对降维后的特征向量进行线性分类,在 PCA 时,可以根据不同样品间的距离判别每个主成分下不同种类样品区分的状况,距离越远区分越明显。同时可以根据同一样品的位置判别同一样品的重复性,同一样品的平行距离越近,说明样品的重现性越好^[25]。

图 3 为烟丝样品的 PCA 结果,同种烟丝样品的 3 次测量结果一致,说明同种烟丝表现出优异的重复性。主成分 1 和主成分 2 的贡献率之和达 99.99%,

表 2 10 个传感器 72 s 时响应值

样品	W1C	W5S	W3C	W6S	W5C	W1S	W1W	W2S	W2W	W3S
浓香烟丝	1.099	3.666	1.039	1.074	1.018	2.188	11.449	1.680	7.516	1.007
浓香虫害烟丝	1.074	2.408	1.023	1.067	1.010	1.679	5.915	1.407	4.831	1.012
清香烟丝	1.136	3.646	1.053	1.066	1.029	2.920	16.572	2.148	9.925	1.011
清香虫害烟丝	1.074	2.803	1.027	1.046	1.008	1.724	6.715	1.434	5.106	1.013
混合虫	0.974	1.165	0.995	0.995	1.001	1.130	1.519	1.056	1.606	0.985
雌虫	0.950	1.352	0.981	1.025	0.998	1.227	1.681	1.141	1.739	1.006
雄虫	0.951	1.372	0.988	1.013	0.996	1.210	1.677	1.136	1.733	1.005
性激素	0.940	2.359	0.976	1.060	0.994	1.451	3.584	1.254	3.614	1.019

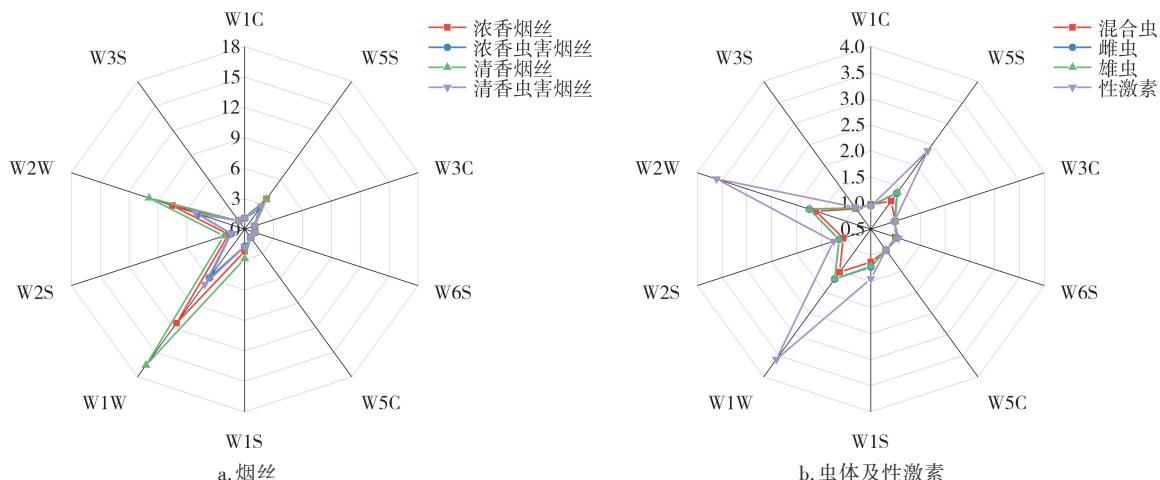


图 2 烟丝、虫体及性激素响应值雷达图

基本上涵盖了样本的大部分原始信息,其中主成分1占比99.70%,主成分2占比0.29%。在主成分1中,烟丝间的整体区分度表现得非常明显,烟丝气味强弱表现为清香烟丝>浓香烟丝>清香虫害烟丝>浓香虫害烟丝。

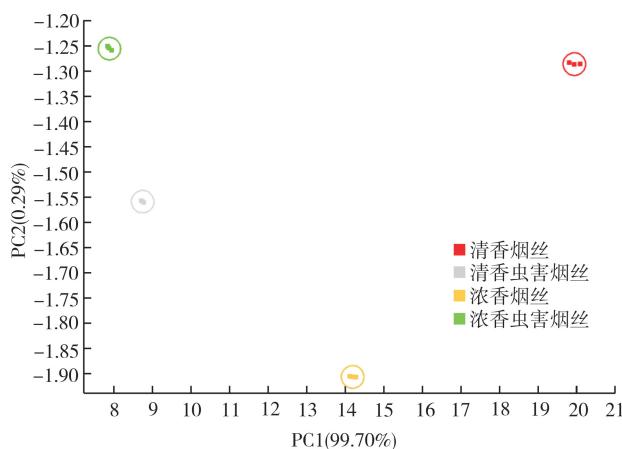


图3 烟丝样品的主成分分析

样品区分度又叫样品鉴别力,它是指样品对不同水平被试反应的区分程度和鉴别能力。表3为烟丝样品PCA区分度(数值越接近于1说明样品的区分越明显),不同烟丝间的区分度均大于0.990,说明不同烟丝样品在被电子鼻测试后有明显的区分度。

表3 烟丝样品区分度

样品	浓香烟丝	浓香虫害烟丝	清香烟丝	清香虫害烟丝
浓香烟丝		1.000	0.999	1.000
浓香虫害烟丝	1.000		1.000	0.994
清香烟丝	0.999	1.000		1.000
清香虫害烟丝	1.000	0.994	1.000	

2.5 烟丝样品 Loading 分析

Loading分析法与PCA是相关的,它们都基于同一种算法,但不同的是Loading算法主要是对传感器进行研究,利用该方法可以确认各传感器对4种烟丝挥发性物质区分的贡献率大小,在主成分1或主成分2上绝对值越大,其对物质区分的贡献率越高。因此,可以根据传感器的贡献率以及其对哪一类气体敏感,考察在样品区分过程中哪一类气体起了主要区分作用。

从图4可知,W1W(无机硫化物)、W2W(有机硫化物)传感器在主成分1上的贡献率较高,其次是W1S(短链烷烃)、W2S(醇醚醛酮)、W5S(小分子氮氧化合物)传感器;此外,W5S(小分子氮氧化合物)传感器在主成分2上的贡献最大,其次为W1S(短链烷烃)、W2S(醇醚醛酮)传感器。Loading分析中可以判断烟丝样品中气味主要成分为硫类物质。

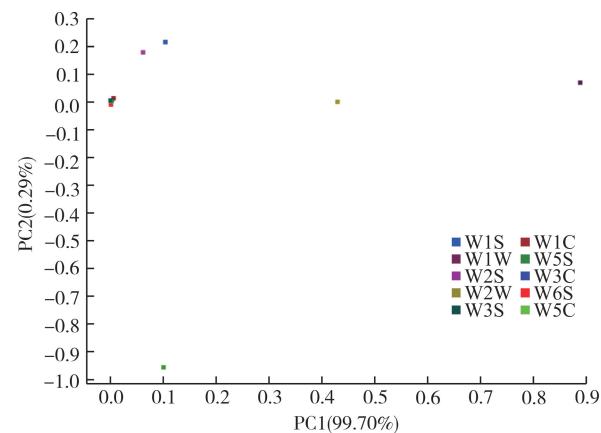


图4 烟丝样品的Loading分析

2.6 虫样主成分分析

混合虫样的响应值略低于雌虫、雄虫样品,雌虫、雄虫的响应值无明显差别。主成分分析(图5)可知,雌虫、雄虫2种样品在占比高达99.70%的主成分1上几乎没有差别。

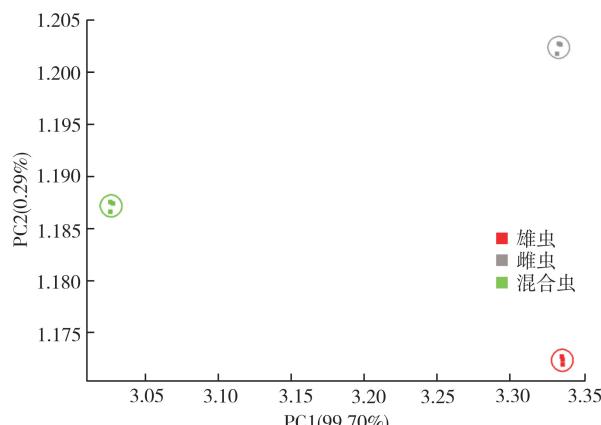


图5 烟草甲虫样的主成分分析

2.7 虫样 Loading 分析

由图6可知,样品在主成分1上主要响应传感器为W5S(小分子氮氧化合物)、W1W(无机硫化物)、W2W(有机硫化物),同时W1S(短链烷烃)、W2S(醇醚醛酮)也有一定的响应。在主成分2上主要响应传感器为W1S(短链烷烃)和W5S(小分子氮氧化合物),其次是W6S(氢气)。由传感器贡献率大小及传感器的气味敏感类型判断,烟草甲虫样气味主要成分是小分子氮氧化物,其次为硫类物质。

3 小结与讨论

本研究基于电子鼻对烟丝受虫害前后、虫体和性激素挥发性成分进行分析。结果表明,4种烟丝的主要挥发物质为硫类物质、短链烷烃、醇醚醛酮、小分子氮氧化合物等,虫样及性激素的主要挥发性物质是小分子氮氧化合物、硫化物。性激素样品的

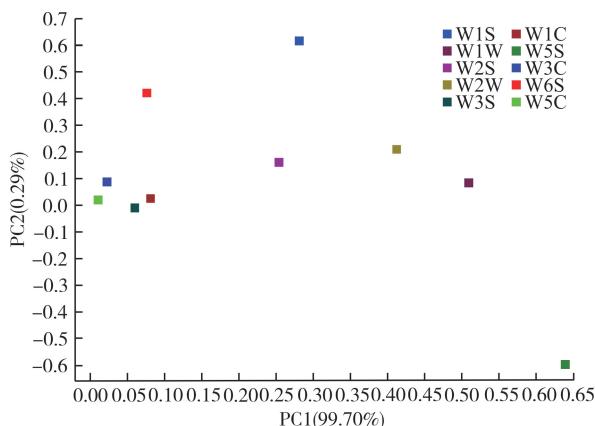


图6 烟草甲虫样的 Loading 分析

响应值远高于虫样,混合虫样品的响应值略低于雌虫、雄虫样品。

受虫害后烟丝中硫类化合物明显降低,在对无机硫化物敏感的传感器(W1W)中浓香虫害烟丝的响应值比浓香烟丝下降48.33%,清香虫害烟丝比清香烟丝下降59.48%;在对有机硫化物敏感的传感器(W2W)中浓香虫害烟丝的响应值比浓香烟丝下降35.72%,清香虫害烟丝比清香烟丝下降48.55%。结合电子鼻检测到的性激素中挥发性成分,推断烟草甲在啃食烟丝时会摄入大量的硫元素供自身性激素合成及保持体内酶活性,以供自身生命活动及繁殖的需求。PCA结果显示,4种烟丝样品表现出非常好的区分度,雌虫、雄虫样品在占比高达99.70%的主成分1上几乎没有差别。Loading分析结果显示,烟丝样品中气味主要成分为硫类物质,烟草甲虫样气味主要成分是小分子氮氧化物,其次为硫类物质。

参考文献:

- [1] 周俊成,彭三喜,高焕晔.烟草不定根发生研究进展[J].作物研究,2022,36(1): 97-102.
- [2] ZHAO Z, JIANG Y, ANG L I, et al. Study on toxicity of 9 biocontrol microbial products to adult population of tobacco beetle, *Lasioderma serricorne* (Fabricius) [J]. Plant diseases and pests, 2022(2): 10-13.
- [3] 李朝晖,许 侨,蔡京伟,等.烟草甲的防治研究进展[J].江苏农业科学,2021,49(7): 33-43.
- [4] BALIOTA G V, EDDE P A, KUDITHIPUDI C, et al. Evaluation of the susceptibility of new low nicotine tobacco cultivars to phosphine resistant and susceptible populations of *Lasioderma serricorne* (F.) (Coleoptera: Anobiidae) [J]. Journal of stored products research, 2022,97: 101984.
- [5] REN Y, WANG T, JIANG Y, et al. Research of synergistic substances on tobacco beetle [*Lasioderma serricorne* (Fabricius) (Coleoptera: Anobiidae)] adults attractants [J]. Frontiers in chemistry, 2022,10: 921113.
- [6] WANG G Y, CHANG Y B, GUO J H, et al. Identification and expression profiles of putative soluble chemoreception proteins from *Lasioderma serricorne* (Coleoptera: Anobiidae) antennal transcriptome [J]. Environmental entomology, 2022,51(4): 700-709.
- [7] 王方晓,魏重生,冯小明.烟草甲的研究[J].中国烟草科学,1998(2): 47-49.
- [8] 袁 云,刘英杰,余祥文,等.烯虫酯对烟草甲和烟草粉螟的生物活性[J].植物保护,2021,47(6): 318-322,338.
- [9] 于 强.临沂烟区烟草甲综合控制技术的研究[D].山东泰安:山东农业大学,2012.
- [10] ADETONA A M, BRINKMAN M C, STROZIER E D, et al. Do they differ flavored versus unflavored waterpipe tobacco flavor ingredients[J]. Tobacco regulatory science, 2020,6(5): 336-354.
- [11] BERENGUER C, PEREIRA J A, CÂMARA J S. Fingerprinting the volatile profile of traditional tobacco and e-cigarettes: A comparative study[J]. Microchemical journal, 2021,166: 106196.
- [12] GRAVES B M, JOHNSON T J, NISHIDA R T, et al. Comprehensive characterization of mainstream marijuana and tobacco smoke [J]. Scientific reports, 2020,10(1): 1-12.
- [13] QI D, ZHOU Y, WANG J, et al. Determination of volatiles in flue-cured tobacco by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) with chemometrics[J]. Analytical letters, 2022,55(9): 1398-1411.
- [14] WANG X, QIN Y, NIE C, et al. Smokeless tobacco analysis: Simultaneous extraction and purification of alkaloids, volatile N-nitrosamines, and polycyclic hydrocarbons for GC-MS/MS[J]. Journal of separation science, 2021,44(13): 2642-2654.
- [15] WEI M, YANG F, SONG X, et al. Extraction of nitrogen compounds from tobacco waste via thermal treatment [J]. Energies, 2020,13(18): 4619.
- [16] ZELINKOVA Z, WENZL T. Profiling of volatile substances by direct thermal desorption gas chromatography high-resolution mass spectrometry for flagging a characterising flavour in cigarette tobacco[J]. Analytical and bioanalytical chemistry, 2021,413(8): 1-9.
- [17] 王 颖,薛 磊,郭志刚,等.烟草中香气成分分析研究综述[J].陕西农业科学,2021,67(11): 99-102.
- [18] 徐晓玲,曹建敏,庞雪莉,等. HS-SPME arrow-GC/MS结合化学计量学分析烟草香气突变体中特征香气成分[J].烟草科技,2020,53(9): 33-39,61.
- [19] 张 霞,徐淑浩,龙雨蛟,等.静态顶空-气质联用法测定烟草中的挥发性香气成分[J].新型工业化,2021,11(2): 93-97.
- [20] CHENG J, SUN J, YAO K, et al. A decision fusion method based on hyperspectral imaging and electronic nose techniques for moisture content prediction in frozen-thawed pork [J]. LWT, 2022, 165: 113778.
- [21] OATES M J, GONZÁLEZ-TERUEL J D, RUIZ-ABELLÓN M C, et al. Using a low-cost components e-nose for basic detection of different foodstuffs [J]. IEEE sensors journal, 2022, 22 (14) : 13872-13881.
- [22] PAN W, BENJAKUL S, SANMARTIN C, et al. Characterization of the flavor profile of bigeye tuna slices treated by cold plasma using e-nose and GC-IMS[J]. Fishes, 2022,7(1): 13.
- [23] 刘丽丽,杨 辉,荆 雄,等.基于GC-IMS和电子鼻技术分析贮酒容器对凤香型白酒香气成分的影响[J].食品科学,2022, 43(4): 257-263.
- [24] 冯丹丹.基于硫元素功能化荧光探针的设计、合成及生物成像应用研究[D].河南新乡:河南师范大学,2021.
- [25] 赵国群,姚 瑶,关军锋.鸭梨、雪梨果醋香气成分的电子鼻分析[J].食品工业科技,2013,34(22): 62-65.