

# 基于 ATR-FTIR 技术的黄斑烟污染源鉴别

Identification of staining in cigarette sources based on ATR-FTIR technology

杜赫<sup>1</sup> 李晓波<sup>2</sup> 马俊<sup>2</sup> 郑美玲<sup>1</sup> 舒云波<sup>2</sup> 张峻松<sup>1</sup>

DU He<sup>1</sup> LI Xiao-bo<sup>2</sup> MA Jun<sup>2</sup> ZHENG Mei-ling<sup>1</sup> SHU Yun-bo<sup>2</sup> ZHANG Jun-song<sup>1</sup>

(1. 郑州轻工业大学食品与生物工程学院, 河南 郑州 450000; 2. 红塔烟草[集团]

有限责任公司玉溪卷烟厂, 云南 玉溪 653100)

(1. School of Food and Bioengineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou, Henan 450000, China; 2. Yuxi Cigarette Factory, Hongta Tobacco [Group] Co., Ltd., Yuxi, Yunnan 653100, China)

**摘要:** 利用衰减全反射红外光谱法(ATR-FTIR)分别采集自制黄斑烟及实际黄斑烟上污染斑点的光谱图,通过直观比较、数据库检索、相似度计算的方法,对烟支污染源进行分析,并结合 Bootstrap 法设定相似度阈值,建立黄斑烟污染源的鉴别模型。结果表明,该方法对验证样品鉴别正确率达 100%,可实现对黄斑烟支污染来源的定性分析,而且方法精密度好、重现性强, RSD 均 < 0.01% (n=5)。

**关键词:** 衰减全反射红外光谱; 黄斑烟; 污染源鉴别

**Abstract:** The spectrum of self-made staining in cigarette and actual staining in cigarette spots were collected by attenuated (ATR-FTIR). Through the methods of intuitive comparison, database retrieval and similarity calculation, the sources of cigarette pollution were analyzed. And the Bootstrap method was used to set the similarity threshold, and the identification model of the staining in cigarette pollution source was established. The results showed that the method could verify the correct rate of the sample with 100%, and realize the qualitative analysis of the source of the staining in cigarette pollution. The method has good precision and reproducibility, and the RSD is less than 0.01% (n=5). The method can accurately detect the cause of the actual staining in cigarette, and is suitable for the detection of the source of the staining in cigarette.

**Keywords:** attenuated total reflection infrared spectroscopy; staining in cigarette; source identification

在卷烟生产过程中,部分烟支表面会出现黄斑,这类

烟支通常被称为黄斑烟。产生黄斑烟的因素较多,如生产环节中加入了各种表香料液<sup>[1-2]</sup>、设备中使用的油品<sup>[3-4]</sup>等,根据污染来源,可将其分为香精斑烟、料斑烟、油渍烟。黄斑烟不仅影响烟支外观质量,而且在抽吸过程中可能会产生异味和刺激性,从而影响烟支感官质量。近年来,黄斑烟研究主要集中于分析其产生的原因及预防措施<sup>[5]</sup>,关于鉴别黄斑烟污染来源的报道相对较少。杨蓝等<sup>[6]</sup>采用溴化钾压片一红外光谱法和气相色谱质谱法对黄斑烟支表面的污染物进行分析,发现黄斑的污染源为卷包工序使用的香油;但该方法需对样品进行前处理,操作较为复杂,检测时间较长。秦诗琪等<sup>[7]</sup>利用 FAIMS 法和相似度计算查找软件对比了实际香精斑烟、料斑烟与人造黄斑烟的图谱,发现实际黄斑烟与人造黄斑烟的图谱相似度均达 95%;该方法虽无需前处理,但仅能对黄斑烟中香精斑烟和料斑烟支污染物的来源进行鉴别。

衰减全反射光谱技术是将待测样品置于晶体材料(通常采用 Zn、Se、Ge、Si 晶体和金刚石)上,通过采集样品表面的反射信号来获得样品表层化学成分的结构信息<sup>[8]</sup>,具有快速无损、检测灵敏度高、测量区域小<sup>[9]</sup>等优点,该技术已广泛应用于药材鉴别<sup>[10-11]</sup>、材料分析检测<sup>[12-14]</sup>等领域。由于黄斑烟表面污染物的化学成分存在较大差异,试验拟利用 ATR-FTIR 法对不同污染源的自制黄斑烟(油渍烟、香精斑烟、料斑烟)进行检测,采用光谱处理软件对采集的光谱进行预处理,构建光谱数据库及数据库检索,利用 Bootstrap 法确定每种油斑烟的阈值,建立一种快速鉴别黄斑烟污染物来源的方法,为确定黄斑烟污染源头及减少黄斑烟隐患提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

某牌号成品烟支、黄斑烟支及该牌号接触的 6 种污染

**基金项目:** 红塔烟草(集团)有限责任公司科技项目(编号: S-6018009.01)

**作者简介:** 杜赫,女,郑州轻工业大学在读硕士研究生。

**通信作者:** 张峻松(1971—),男,郑州轻工业大学教授,博士。

E-mail: 13283712413@163.com

**收稿日期:** 2019-07-03

源物质样品(包括润滑脂 NB52、润滑油 4UHI-68N、链板油、植物油、香精、糖料):红塔烟草(集团)有限责任公司;

电子天平:EL204 型,瑞士梅特勒—托利多公司;

红外光谱仪(配有 iD5 ATR):Nicolet iS5 型,美国赛默飞公司;

定量点样毛细管:1  $\mu\text{L}$ ,美国 Drummond 公司;

### 1.2 方法

1.2.1 自制黄斑烟的制备 用定量点样毛细管分别吸取污染源物质样品 1  $\mu\text{L}$ ,点于成品烟支的卷烟纸上制造污染斑点,斑点直径 2 mm。

1.2.2 样品红外光谱的采集 测量前,用酒精棉球擦拭金刚石晶体,采集空气作为空白背景,采集完毕后,将黄斑烟支上带有污染斑点的卷烟纸从烟支上剥离,置于金刚石晶体反射面的小孔上,分别采集污染斑点和洁净卷烟纸的红外光谱。样品的采集条件为:扫描范围 4 000~400  $\text{cm}^{-1}$ ,分辨率 4  $\text{cm}^{-1}$ ,扫描次数 64 次,测试区域直径 2 mm。

1.2.3 黄斑烟污染源鉴别模型的建立 每种自制黄斑烟样品分别制备 1 组(每组 20 支)作为建模样品,在相同仪器条件下测定,对采集的红外数据进行统计计算,获得平均图谱作为参考对照图谱,存入图谱库中,建立黄斑烟污染源参考对照图谱数据库;采用 Bootstrap 方法<sup>[15]</sup>分别设定黄斑烟污染源的相似度阈值;随机制备每种自制黄斑烟样品 2 支(共 14 支)作为验证样品,采集红外光谱后,进行直观图谱比较、数据库检索和相似度计算,并将确定的阈值作为判别标准,建立黄斑烟污染源鉴别模型。

1.2.4 实际黄斑烟样品污染源的鉴别 采集实际黄斑烟样品上污染斑点的红外光谱图,进行直观图谱比较,然后通过数据库检索,计算相似度值,并与对应阈值比较,进而鉴别黄斑烟样品的污染源。

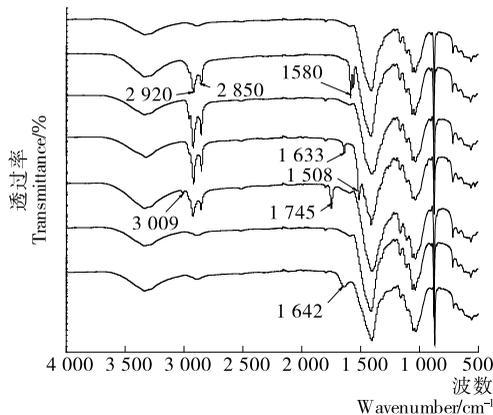
### 1.3 数据处理

采用 OMNIC 8.0 软件计算平均图谱和相似度, Matlab 2016 软件进行 Bootstrap 法设定相似度阈值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同污染源黄斑烟的红外图谱分析

由图 1 可知,自制香精污染烟支与卷烟纸图谱相似,并未出现特征吸收峰,可能是该品牌所用烟用香精中香



由上到下依次为洁净卷烟纸、自制润滑脂 NB52 污染烟支、自制链板油污染烟支、自制润滑油 4UHI-68N 污染烟支、自制植物油污染烟支、自制香精污染烟支、自制糖料污染烟支

图 1 洁净卷烟纸与 6 种黄斑烟的平均图谱

Figure 1 Average spectrum of clean cigarette paper and 6 kinds of staining in cigarette

味成分含量较低,污染在烟支上量少且易挥发,难以被 ATR-FTIR 检测出来;其余 5 种黄斑烟在 4 000~3 100, 1 500~400  $\text{cm}^{-1}$ 处存在卷烟纸的吸收峰,但在其他波数范围内存在不同的吸收峰。在排除卷烟纸干扰的情况下,在 3 100~2 800, 1 800~1 500  $\text{cm}^{-1}$ 处选取特征吸收峰(见表 1),其中 3 009  $\text{cm}^{-1}$ 处为不饱和碳的 C—H 伸缩振动峰;2 920, 2 850  $\text{cm}^{-1}$ 处为饱和碳的 C—H 伸缩振动峰;1 745  $\text{cm}^{-1}$ 处为 C=O 伸缩振动峰;1 642, 1 633, 1 580  $\text{cm}^{-1}$ 处为 C=C 伸缩振动峰。综上,6 种黄斑烟图谱均存在差异,可直接观察特征峰来鉴别黄斑烟污染源。为了使黄斑烟污染源鉴别具有客观量化性,建立相关数据库,并采用 QC 比较法计算相似度。

### 2.2 黄斑烟污染源鉴别模型的验证

由表 2 可知,所有验证样品在数据库中的检索结果与直观图谱检索结果均与样品的实际情况一致,且对应污染源的 QC 值均大于相似度阈值,说明该模型的鉴别正确率达 100%。

### 2.3 方法学考察

由表 3 可知,RSD 均 < 0.01%,表明该仪器精密度较好,方法可重复性较强。

表 1 不同黄斑烟的红外特征吸收峰<sup>†</sup>

Table 1 Infrared characteristic absorption peak of different staining in cigarette

样品	3 009 $\text{cm}^{-1}$	2 920 $\text{cm}^{-1}$	2 850 $\text{cm}^{-1}$	1 745 $\text{cm}^{-1}$	1 642 $\text{cm}^{-1}$	1 633 $\text{cm}^{-1}$	1 580 $\text{cm}^{-1}$	1 508 $\text{cm}^{-1}$
自制润滑脂 NB52 污染烟支		✓	✓				✓	
自制链板油污染烟支		✓	✓					
自制润滑油 4UHI-68N 污染烟支		✓	✓			✓		✓
自制植物油污染烟支	✓	✓	✓	✓				
自制糖料污染烟支					✓			

<sup>†</sup> ✓表示有特征吸收峰存在。

表 2 验证样品的鉴别结果

Table 2 Verify the identification result of the sample

样品	直观比较结果	数据库检索结果	QC 值/%	相似度阈值/%
1	润滑脂 NB52	润滑脂 NB52	98.68	98.17
2	润滑脂 NB52	润滑脂 NB52	99.10	
3	链板油	链板油	98.78	96.33
4	链板油	链板油	97.96	
5	润滑油 4UHI-68N	润滑油 4UHI-68N	98.55	97.50
6	润滑油 4UHI-68N	润滑油 4UHI-68N	99.02	
7	植物油	植物油	99.51	98.97
8	植物油	植物油	99.23	
9	香精	香精	98.74	98.26
10	香精	香精	99.14	
11	糖料	糖料	98.65	95.08
12	糖料	糖料	97.77	

表 3 方法学考察结果

Table 3 Results of method validation

样品	精密度试验		重现性试验	
	QC 平均值	RSD	QC 平均值	RSD
自制润滑脂 NB52 污染烟支	98.61	0.002	98.95	0.006
自制链板油污染烟支	98.33	0.003	97.27	0.007
自制润滑油 4UHI-68N 污染烟支	98.56	0.004	98.57	0.005
自制植物油污染烟支	99.39	0.002	99.26	0.003
自制香精污染烟支	99.15	0.002	99.03	0.005
自制糖料污染烟支	97.58	0.004	96.78	0.005

#### 2.4 实际黄斑烟样品污染源的鉴别

利用所建立的方法对 147 支实际黄斑烟样品的污染源进行分析,鉴别结果见图 4。分析过程以实际黄斑烟样品 1、2 为例,其图谱分别见图 2、3,数据库检索结果分别见表 4、5。

对实际黄斑烟样品 1 的污染来源进行分析,由图 2 可知,通过直观图谱分析样品 1 的特征吸收峰位于 3 009,

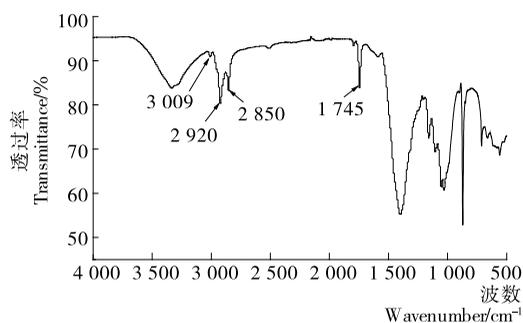


图 2 实际黄斑烟样品 1 图谱

Figure 2 Spectrum of actual staining in cigarette sample 1

2 920, 2 850, 1 745  $\text{cm}^{-1}$ ,与植物油的特征峰均一致;由表 4 可知,通过数据库检索,样品 1 与植物油的 QC 值最高,达 99.51%,且大于植物油的相似度阈值(98.97%);综合判定实际黄斑烟样品 1 的污染源为植物油。对实际黄斑烟样品 2 的污染来源进行分析,由图 3 可知,通过直观图谱分析样品 2 的特征吸收峰位于 2 920, 2 850  $\text{cm}^{-1}$ ,与链板油的特征峰均一致;由表 4 可知,通过数据库检索,样品 2 与链板油的 QC 值最高,达 97.42%,且大于链板油

表 4 实际黄斑烟样品 1 数据库检索结果

Table 4 Database search results of actual staining in cigarette sample 1

名称	QC 值/%
植物油	99.51
链板油	74.64
润滑油 4UHI-68N	65.40
润滑脂 NB52	46.61
糖料	27.88
香精	15.79

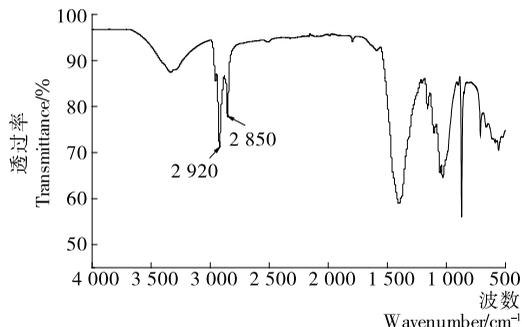


图 3 实际黄斑烟样品 2 图谱

Figure 3 Spectrum of actual staining in cigarette sample 2

表 5 实际黄斑烟样品 2 数据库检索结果

Table 5 Database search results of actual staining in cigarette sample 2

名称	QC 值/%
链板油	97.42
润滑油 4UHI-68N	82.45
植物油	69.03
润滑脂 NB52	64.68
糖料	42.63
香精	28.91

的相似度阈值(96.33%);综合判定实际黄斑烟样品 2 的污染源为链板油。

由图 4 可知,受香精香料类污染的烟支所占比例较低,受油品类污染的烟支约占 90%以上,其中受植物油和润滑油 4UHI-68N 污染的烟支分别占 46.94%,32.65%,故导致该牌号卷烟产生黄斑烟的污染源主要是植物油和润滑油 4UHI-68N。在实际过程中对卷烟生产设备进行排查,发现使用植物油的卷烟机和使用润滑油 4UHI-68N 的包装机存在较为严重的漏油问题。

### 3 结论

试验采用 ATR-FTIR 技术建立了一种快速鉴别黄斑

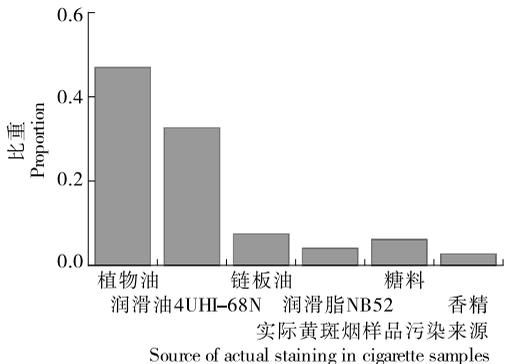


图 4 147 支实际黄斑烟样品污染源比例

Figure 4 Proportion of 147 actual staining in cigarette samples

烟污染物来源的方法。结果表明,该方法准确率高、精密度高、重现性强,为确定黄斑烟污染源提供了一种新的思路和方法;利用该方法对实际烟支样品进行分析,判定黄斑烟的污染源主要是植物油和润滑油 4UHI-68N,与生产过程中漏油情况一致,进一步验证方法的可靠性。在实际应用过程中,卷烟生产设备使用的油品常会发生更替变化,模型也需要添加新样品随之进行更新、补充,以提高鉴别模型的适用性。此外,试验将 ATR-FTIR 技术应用于黄斑烟污染源的鉴别,对于其他品牌黄斑烟污染源的鉴别,因卷烟纸的种类及污染源物质样品存在差异,该方法能否完全适用于其他品牌黄斑烟污染源的鉴别,还有待进一步考证。

### 参考文献

- [1] 刘舒畅,张峻松,翟义龙,等. 浅谈烟支表面黄斑缺陷的产生原因及预防管控[J]. 轻工科技, 2015, 31(9): 109, 117.
- [2] 赵梅生,陈锐,伍先,等. 消除黄斑烟质量隐患的研究[J]. 价值工程, 2013, 32(18): 174.
- [3] 郭书裴. 卷烟烟支油烟的快速检测方法研究[J]. 轻工科技, 2015, 31(3): 101-102.
- [4] 舒奎武,李宪成,于帅,等. 卷烟机产生烟支表面水渍、黄斑问题分析与处理[J]. 轻工科技, 2015, 31(12): 69-70.
- [5] 司晓喜,向能军,马宁,等. 黄斑烟卷烟纸中糖和保润剂的测定及微观形貌分析[J]. 烟草科技, 2018, 51(5): 46-54.
- [6] 杨蓝,周沅桢,刘泽,等. 烟支黄斑污染物的追溯与鉴别[J]. 贵州农业科学, 2019, 47(5): 132-137.
- [7] 秦诗棋,周沅桢,刘泽,等. 利用 FAIMS 法鉴别黄斑烟污染物的来源[J]. 中国烟草学报, 2018, 24(4): 7-15.
- [8] 翁诗甫,徐怡庄. 傅里叶变换红外光谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2016: 33-35.
- [9] 黄红英,尹齐和. 傅里叶变换衰减全反射红外光谱法(ATR-FTIR)的原理与应用进展[J]. 中山大学研究生学刊: 自然科学医学版, 2011, 32(1): 20-31.
- [10] 郑怡然,马芳,夏雪,等. ATR-FTIR 鉴别丹参和川芎的不同部位[J]. 光谱学与光谱分析, 2016, 36(S1): 155-156.
- [11] 姚焱,陈绮洁,张平,等. 何首乌及其提取物的漫反射和衰减全反射红外光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 33(1): 89-91.
- [12] 张小俊,姚杰. 红外衰减全反射法(ATR)在橡胶产品分析中的应用[J]. 高分子材料科学与工程, 2013, 29(7): 127-130.
- [13] ASENSIO R C, MYOA M S. Analytical characterization of polymers used in conservation and restoration by ATR-FTIR spectroscopy [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2009, 395(7): 2 081-2 096.
- [14] NAMIKI Y, TAKANO M. Non-destructive rapid measurement for curing conversion of silicone rubber by ATR-IR spectmscop[J]. Bunseki Kagaku, 2006, 55(11): 863-868.
- [15] 颜素容,詹雪艳,王耘. 基于 Bootstrap 区间估计的中药指纹图谱相似度阈值确定方法研究[J]. 计算机与应用化学, 2013, 30(7): 767-770.