广东农业科学 2019，46（4）：130–137
Guangdong Agricultural Sciences doi：10.16768/j.issn.1004–874X.2019.04.019

李卓，张雄峰，孙瑞玲，杏朝刚，张棋，张启明，焦绍赫 . 顶空 – 气相色谱 – 质谱联用法结合化学计量学分析赣州烤烟样品中的挥发性化合物［J］. 广东农业科学，2019，46（4）：130–137.

顶空 – 气相色谱 – 质谱联用法结合化学计量学分析赣州烤烟样品中的挥发性化合物

李　卓[1]，张雄峰[1]，孙瑞玲[2]，杏朝刚[3]，张　棋[4]，张启明[1]，焦绍赫[1]

（1. 江西省烟草科学研究所，江西 南昌 330000；2. 甘肃省环境监测中心站，甘肃 兰州 730020；
3. 浙江大学农生环测试中心，浙江 杭州 310058；4. 泸州市环境监测中心站，四川 泸州 646000）

摘　要：【目的】挥发性香气成分作为烟气组分的前体物质，影响着烟草感官评吸质量，通过对赣州烤烟样品中的挥发性化合物含量进行分析，挖掘不同产地烟叶中挥发性化合物的含量规律并进行产地预报分类，从而实现对烟草的质量控制。【方法】通过静态顶空 – 气相色谱 – 质谱联用测定赣州 6 个产烟区县（石城、瑞金、安远、会昌、兴国、信丰）共 62 个烤烟样品中的 54 种挥发性化合物含量，采用主成分分析（Principal component analysis, PCA）对样品产地进行分类，用遗传算法（Genetic algorithm, GA）进行变量筛选，用线性判别分析（Linear discriminant analysis, LDA）、反传 – 人工神经网络（Back propagation–artificial neural network, BP–ANN）、最小二乘 – 支持向量机（Least squares–support vector machines, LS–SVM）3 种有监督模式识别方法进行产地预报。【结果】直接对样品进行 PCA，分类效果并不理想；采用 GA 对挥发性化合物含量进行变量筛选后得到 11 个变量，分类效果得到显著改善，结合分类结果分析了来自不同区县的样品中挥发性化合物的含量规律。BP–ANN 和 LS–SVM 的预报正确率分别达到 96.8% 和 98.4%，展现了较好的实际使用价值，据此建立了赣州烤烟样品的产地鉴别模型。【结论】该方法可以较为准确地判定赣州烤烟样品的来源，同时可以找到不同产地烤烟挥发性化合物的含量规律，亦可用于全国各地烤烟的香型风格监测和质量控制。

关键词：烤烟样品；顶空 – 气质联用；挥发性化合物；化学计量学；产地预报

中图分类号：TS201　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**1004–874X（2019）04–0130–08

Analysis of Volatile Compounds of Flue–cured Tobacco Samples from Ganzhou by Head space – Gas Chromatography – Mass Spectrometry with Chemometrics

LI Zhuo[1], ZHANG Xiongfeng[1], SUN Ruiling[2], XING Chaogang[3],
ZHANG Qi[4], ZHANG Qiming[1], JIAO Shaohe[1]

(1. *Tobacco Science Institute of Jiangxi Province, Nanchang* 330000, *China;*
2. *Environmental Monitoring Center Station of Gansu Province, Lanzhou* 730020, *China;*
3. *Analysis Center of Agrobiology and Environmental Sciences, Zhejiang University, Hangzhou* 310058, *China;*
4. *Luzhou Evironmental Monitoring Certer, Luzhou* 64600, *China*)

Abstract：【Objective】As precursor substances of flue gas components, volatile aroma components can affect the quality of tobacco sensory evaluation. The aims of this study were to analyze the content of volatile compounds in flue–cured tobacco samples from Ganzhou, to explore the content regulation of volatile compounds in tobacco leaves of different

收稿日期：2019–03–07
基金项目：江西省烟草专卖局重点项目（赣烟 201301006）
作者简介：李卓（1989—），男，硕士，助理工程师，研究方向为分析化学和化学计量学，E–mail：lizhuo5503208067@163.com

producing areas, and to predict the origin classification of samples so as to achieve quality control of tobacco. 【Methods】 54 kinds of volatile compounds of 62 flue-cured tobacco samples from 6 tobacco-producing counties(Shicheng, Ruijin, Anyuan, Huichang, Xingguo, Xinfeng) in Ganzhou were measured by static headspace-gas chromatography-mass spectrometry method(HS-GC-MS). Subsequently, principal component analysis(PCA) was used for classification of sample origins, genetic algorithm (GA) was used for variable screening, and three supervised pattern recognition methods, namely, linear discriminant analysis (LDA), back propagation-artificial neural network (BP-ANN) and least squares-support vector machines (LS-SVM) were used for origin prediction. 【Results】 The classification effect by PCA, which was contributed to explore the content regulation of volatile compounds of samples in Ganzhou, was significantly improved after obtaining 11 volatile compounds (variables) by GA. The prediction accuracy rates of BP-ANN and LS-SVM reached 96.8% and 98.4%, respectively, which showed good practical application value. On this basis, the identification model for the origin of flue-cured tobacco of Ganzhou was established. 【Conclusion】 The method proposed in this paper can accurately determine the origins of flue-cured tobacco samples from Ganzhou, find the content regulation of volatile compounds among different origins, and be used for the monitoring of flavor patterns and the quality control of flue-cured tobacco across the country.

Key words: flue-cured tobacco; headspace-gas chromatography-mass spectrometry; volatile compounds; chemometrics; origin-identified prediction

【研究意义】烤烟中挥发性化合物是烟叶产生香气的根本原因，也是衡量烟叶品质的重要依据[1-2]。常用的挥发性化合物萃取或进样方法有固相微萃取[3]、同时蒸馏萃取[4]、超临界萃取[5]和顶空法[6-8]。其中固相微萃取受萃取头极性和厚度的干扰较大；蒸馏萃取耗时且样品平行性较差；超临界萃取法成本较高且受夹带剂影响较大。由于静态顶空法直接吸取样品上方气体进行分析，操作简单，条件温和，能杜绝溶剂的污染，所得到的挥发性成分与人体嗅觉所感觉到的气味最接近，与感官评价相关性好，因此采用静态顶空技术收集烟叶挥发性化合物。气相色谱－质谱联用仪被广泛应用于复杂组分的分离、鉴定和定量分析，首先根据样品中各组分的沸点、极性或吸附性能不同，将混合体系中的化合物分离开，随后通过分子、离子和不同丰度的碎片离子确定化合物的分子量和结构信息，可以在没有部分标准品的情况下确定样品中多个化合物的结构并进行定量分析[9]。

【前人研究进展】化学计量学是一种统计学工具，广泛用于数据处理、方法选择、信息提取和结果解释[10]。目前已有一些研究是通过建立化学计量学模型将烟草中的感官评吸质量与化学成分、卷烟材料或气候特征相关联从而实现对烟草的质量控制。陈义强等[11]采用主成分分析和相关分析的方法，分析了不同移栽期处理下气温指标与感官评吸质量的关系，探讨影响烟叶品质的关键气温因子；张亚平等[12]采用偏最小二乘（PLS）回归法，考察了卷烟纸组分（亚麻配比、包灰剂质量分数、助燃剂质量分数和助燃剂中钾钠比）对常规和细支卷烟烟气成分释放量及感官质量的影响；杨超等[13]以9个牌号卷烟的烟叶和配方叶组的氮碱比值、糖氮比值、糖碱比值为研究对象，分析了不同配方组成烟叶的化学成分差异及其组合比例对感官评吸质量及风格的影响；李广才等[14]运用广义可加模型系统研究了湖南烤烟主要化学成分/指标与评吸质量间的线性与非线性关系；周芸等[15]分产地、年份、部位系统分析了闽西、滇东、川西南3个清香型典型产地烟叶中游离氨基酸含量（质量分数）及构成指标与感官质量指标的相关性。【本研究切入点】烟气化学成分被认为与烟叶感官评吸质量最直接相关，而挥发性香气成分作为部分烟气组成和烟气组分的前体物质，必然影响着感官评吸质量，目前行业内基于挥发性化合物的烟草质量控制研究并不多见。【拟解决的关键问题】本研究通过静态顶空－气相色谱－质谱联用测定了赣州烤烟样品中的挥发性化合物含量，并采用主成分分析、遗传算法等化学计量学方法挖掘了赣州不同产地烟叶中挥发性化合物的含量规律，并用线性判别分析、反传－人工神经网络、最小二乘－支持向量机进行了产地预报分类，在烟草研究和生产领域具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 试验材料

赣州作为重要的烟叶产地，烟叶产量接近江西全省产量50%，我们收集到赣州6个产烟区县共62个烤烟样品，其中石城14个、瑞金12个、安远9个、会昌13个、兴国5个、信丰9个（表1）。检测仪器：自动顶空进样－气相色谱－质谱联用仪（Agilent 7697A–7890B–5977A, 安捷伦, 美国）。

表1 烤烟样品的产地信息

Table 1 Origin information of flue–cured tobacco samples

产地标号 Origin code	产地（区县） Place of origin	样品数 Sample amout	样品编号 Samples ID
A	石城	14	石城1~石城14
B	瑞金	12	瑞金1~瑞金12
C	安远	9	安远1~安远9
D	会昌	13	会昌1~会昌13
E	兴国	5	兴国1~兴国5
F	信丰	9	信丰1~信丰9

1.2 试验方法

1.2.1 样品制备 先用软毛刷刷去烟叶上的细土和砂粒，抽去主脉，切丝机切丝，放入40℃的烘箱中烘干，直至烟丝可捻碎，马上研磨烟丝，研磨不应超过2 min，然后过0.425 mm筛得到粒径均匀的烟粉样品[16]。

1.2.2 样品检测 （1）静态顶空条件。称样量：0.3 g；样品平衡温度：140℃；样品环温度：170℃；传输线温度：175℃； 辅助加热区温度：185℃；样品平衡时间：45 min；进样时间：0.5 min；进样模式：时间恒定、高压进样。

（2）气相色谱条件。色谱柱：HP–FFAP（50 m×0.32 mm×0.5 μm）；进样量：1.0 μL，不分流进样；载气：氦气；流速：0.8 mL/min；进样口温度：240℃；程序升温：初始温度70℃，1.2℃/min升高到110℃，然后1.5℃/min升高到140℃、保持2 min，再5℃/min升高到230℃、保持20min。

（3）质谱条件。离子源温度：230℃；四级杆温度：150℃；电离能：70 eV；传输线温度：240℃；扫描质量数范围：35~455 aum；溶剂延迟：6 min；采集模式：全扫描（Scan）与选择离子检测（SIM）同时采集。

试验数据采用Matlab软件（7.0 edtion, Mathworks, 美国）进行统计处理。

2 结果与分析

2.1 挥发性化合物的识别

将总离子流色谱图解卷积分析，再对照NIST11库和Willy08质谱库并参考《烟草与烟气化学成分》[17]进行验证，得到54个匹配度大于80的化合物（表2）。

表2 匹配出的54种挥发性化合物

Table 2 List of 54 volatile compounds

编号 No.	化合物名称 Compound name	保留时间 t_R（min）	相对分子质量 Mol.weight	匹配度 Mtching degree（%）
1	5–甲基糠醇 5–methyl furfaryl alcohol	13.25	112	97
2	1–羟基–2–丙酮 1–hydroxy–2–Propanone	16.93	74	95
3	乳酸甲酯 Methyl lactate	19.02	104	88
4	6–甲基–5–庚烯–2–酮 6–methyl–5–hepten–2–one	21.40	126	91
5	1–羟基–2–丁酮 1–hydroxy–2–butanone	24.12	88	82
6	乙醇酸甲酯 Methyl glycolate	24.73	90	88
7	乙酰氧基–2–丙酮 Acetoxy–2–propanone	25.20	116	94
8	马来酰亚胺 Maleimide	27.01	97	87
9	2–糠醛 2–furfural	30.09	96	93
10	甲酸糠酯 Furfuryl formate	32.04	126	86
11	2–乙酰基呋喃 2–acetylfuran	35.56	110	96
12	紫罗烯 Ionene	36.24	124	90
13	苯甲醛 Benzaldehyde	37.31	106	92
14	丙酸 Propionic acid	38.15	74	96
15	乙酸糠酯 Furfuryl acetate	40.56	140	83
16	异丁酸 Isobutyric acid	41.05	88	81

（续表 2）

编号 No.	化合物名称 Compound name	保留时间 t_R（min）	相对分子质量 Mol.weight	匹配度 Mtching degree（%）
17	5- 甲基糠醛 5-methylfurfural	42.01	110	96
18	4- 环戊烯 -1,3- 二酮 4-cyclopentene-1,3-dione	42.68	96	94
19	2,2’- 联呋喃 2,2’-bifuran	43.13	134	80
20	2,a- 呋喃基甲烷 2, a-furanyl methane	43.67	148	84
21	2- 乙酰基 -5- 甲基呋喃 2-acetyl-5-methylfuran	44.99	124	91
22	1- 甲基吡咯 -2- 甲醛 1-methylpyrrole-2-carbaldehyde	45.21	109	87
23	4- 羟基丁酸 4-hydroxybutyric acid	45.58	103	86
24	丙烯酸 Acrylic acid	45.79	72	92
25	臧红花醛 Safranal	46.32	150	80
26	3- 呋喃甲醇 3-furanmethanol	48.10	98	87
27	异戊酸 Isovaleric acid	50.42	102	89
28	2- 甲基丁酸 2-methylbutyric acid	51.23	102	86
29	2,3- 二甲基马来酸酐 2,3-dimethylmaleic anhydride	52.76	126	82
30	3- 甲基 -2(5H)- 呋喃酮 3-Methyl-2(5H)-furanone	53.59	98	82
31	3- 甲基 -2,4- 戊二酮 3-Methyl-2,4-pentanedione	55.02	114	95
32	苯乙酸甲酯 Methyl phenylacetate	56.48	150	84
33	γ- 巴豆酸内酯 γ-Crotonolactone	57.67	84	87
34	3,4- 二甲基 -2- 环戊烯 -1- 酮 3,4-dimethyl-2-cyclopenten-1-one	58.05	110	83
35	β- 大马酮 β-Damascenone	59.73	190	82
36	大马士酮 Damasone	60.61	190	81
37	1,2- 二氢 -1,5,8- 三甲基萘 1,2-dihydro-1,5,8-trimethylnaphthalene	61.12	172	96
38	甲基环戊烯醇酮 Methylcyclopentenolone	61.69	112	87
39	香叶基丙酮 Geranyl acetone	62.41	194	83
40	尼古丁 Nicotine	62.89	162	82
41	桃金娘烯醇 Myrtle	63.56	152	92
42	新植二烯 Neophysin	64.80	278	95
43	苯乙醇 Phenylethanol	65.74	122	82
44	β- 紫罗兰酮 β-ionone	66.41	192	81
45	2- 乙酰基吡咯 2-acetylpyrrole	66.98	109	94
46	麦芽酚 Maltol	67.15	126	92
47	3,4- 脱氢 -β- 紫罗兰酮 3,4-dehydro-β-ionone	67.49	190	82
48	3- 乙基苯甲醛 3-ethylbenzaldehyde	67.88	134	87
49	2- 吡咯甲醛 pyrrole-2-carboxaldehyde	68.87	95	80
50	巨豆三烯酮一 * Megastigmatrienone	72.13	190	84
51	巨豆三烯酮二 * Megastigmatrienone	73.34	190	92
52	巨豆三烯酮三 * Megastigmatrienone	74.96	190	87
53	巨豆三烯酮四 * Megastigmatrienone	75.44	190	82
54	5- 羟甲基糠醛 5-hydroxymethylfurfural	78.12	126	95

注：* 巨豆三烯酮一、二、三、四分别为巨豆三烯 -3- 酮的 4 种异构体。

Note: The four megastigmatrienones in the table are four Z/E isomers of megastigtrien-3-one, respectively.

2.2 样品主成分分析

主成分分析（PCA）是一种无监督模式识别方法，其基本思想是对原始特征变量进行降维并最大限度保留有用信息，通过对测量数据矩阵进行线性组合形成若干个相互正交的新变量（主成分）[18]。将这 54 种挥发性化合物的含量作为变量对 62 个烤烟样品进行主成分分析，结果（图 1）发现，石城样品的第一主成分得分最低，可以和其他几个产区区分开，其他 5 个产区的样品互有重叠，尤其是安远和会昌样品，在第一和第二主成分上跨度都很大，分布过于分散；整体而言，第一主成分得分瑞金＜安远、会昌＜兴国、信丰，

但由于样品分布重叠严重，分类规律并不明显。为此，我们采用遗传算法－偏最小二乘法（GA-PLS）对变量进行筛选，选择出有利于产地分类的部分挥发性化合物。

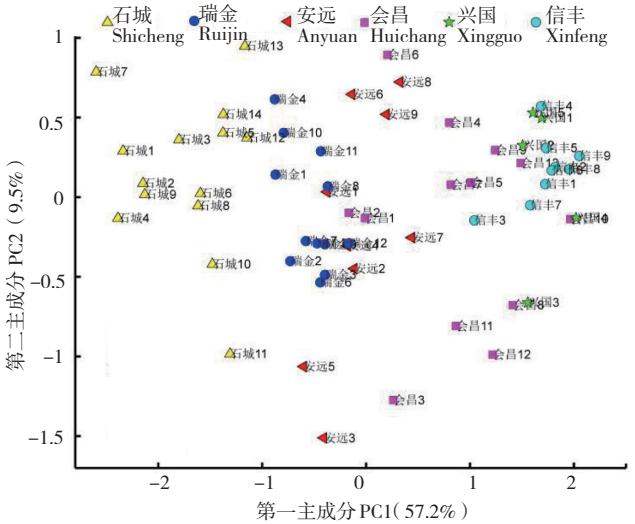
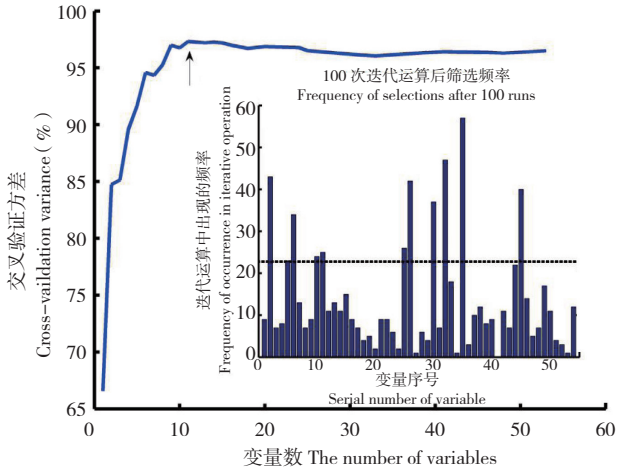


图 1　样品的主成分投影（PC1~PC2）
Fig. 1　Principal component projections of samples (PC1~PC2)

2.3　对挥发性化合物的变量选择结果

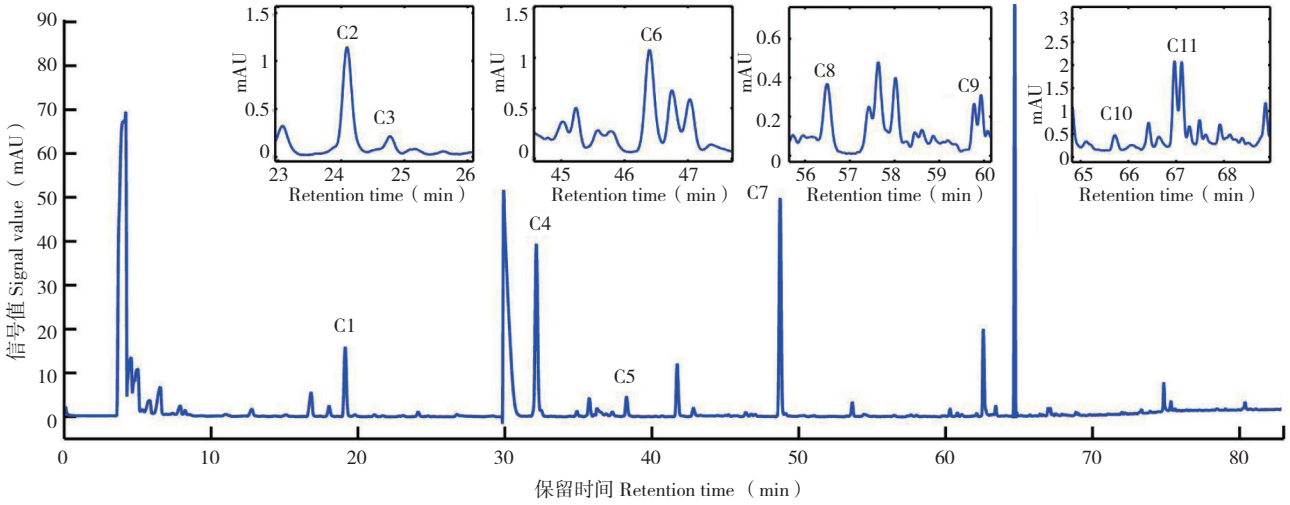
GA-PLS 是一种广泛应用的变量选择方法，它根据达尔文生物进化论中“遗传－变异－适者生存”的思想模拟自然进化过程，对需优化的空间进行随机搜索，直至目标函数收敛，从而得到最优解，由于结合了 PLS，因此具有较好的预测能力[19]。图 2 是 GA-PLS 运行过程中交叉验证方差（Cross validation variance, CV）随变量数的变化图，插图为各变量在迭代运算中出现的频数图，经过 100 次循环运算后，变量选择完成。当变量数在 9 以上时，CV 几乎达到饱和，上升非常缓慢；当变量数为 11 时（黑色箭头标注），CV 达到最大 (94.8%)，随后开始略有下降。有文献报道，特征变量的数目需遵循以下关系，S/V ＞ 4（S 为样品数，V 为变量数）[20]，本研究中，特征变量个数不能超过 15，因此我们选择迭代运行中出现频数在 23 次及以上的 11 个变量（图 2 插图中虚线以上）作为主成分分析变量。



插图：各变量在迭代运算中的频数
Insert: frequency of each variable in iterative operation

图 2　GA-PLS 变量选择迭代运算
Fig. 2　Iterative operation diagram of GA-PLS variable selection

图 3 是烤烟样品的完整色谱图，4 个插图为色谱图的局部放大图，11 个所选变量对应的色谱



插图：GC 局部放大图 Inserts : partial zoom-in GC chromatogram

图 3　烤烟样品的 GC 图
Fig. 3　GC chromatogram of flue-cured tobacco samples

峰被一一标出（C1~C11），对应的化合物结构式如图 4 所示，可以看出，这 11 种化合物色谱峰面积大小不一，在烟叶中的含量差距很大，说明能引起样品分类效果改变的指标不一定是含量很高的成分，也可以是一些含量很低的组分，这些低含量组分可能在感官评吸中也起到了重要作用。

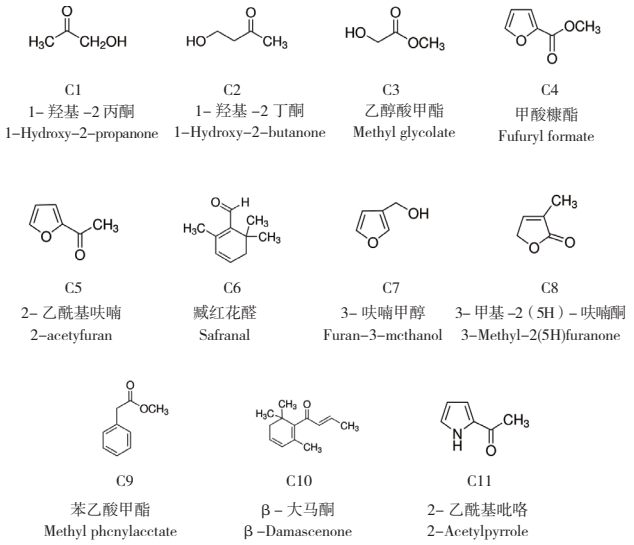


图 4　11 种挥发性化合物的结构图

Fig. 4　Structures of 11 volatile compounds

3　讨论

3.1　无监督模式识别分析结果

图 5 为 42 个样品的主成分得分投影（PC1~PC2），相比较筛选变量前，分类效果得到显著改善，尤其是安远和会昌原本分布散落的样品更加集中，PC1 贡献率达到 78.8%，样品几乎是沿着 PC1 依次分布，图中用灰线分隔成 4 个区域，PC1 得分依次为石城 < 瑞金 < 安远 < 会昌、兴国、信丰，这和变量筛选前的主成分得分趋势基本相似，4 个区域的样品在 PC1 上就可以完全区分开，会昌、兴国、信丰三地样品的 PC1 得分较为接近，但是会昌样品的 PC2 得分要明显高于兴国、信丰，在 PC2 上也能较好区分，兴国、信丰样品分布比较接近，PC2 得分相当，PC1 得分信丰稍高于兴国，换言之，6 个区县的样品几乎都可以在 PC1~PC2 投影图上分开，表现较出较高的产地区分度。

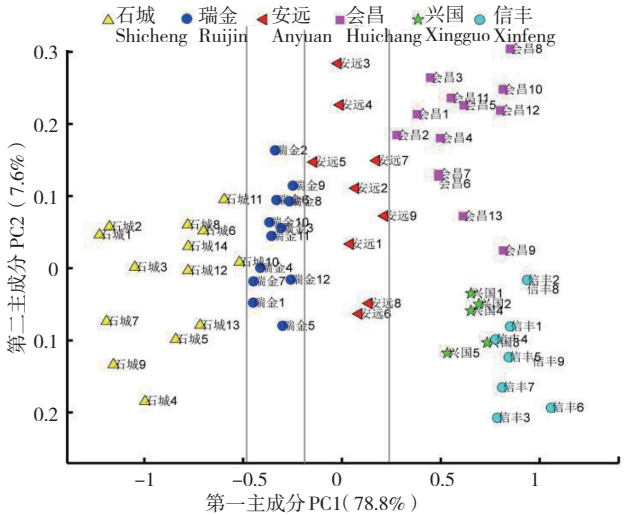


图 5　依据 11 个所选变量（挥发性化合物）的所有样品的主成分投影（PC1~PC2）

Fig. 5　Principal component projections of all samples based on 11 selected variables (volatile compounds) (PC1~PC2)

图 6 为 11 个载荷的主成分投影图，结合样品的投影分布，可以看出这几种挥发性化合物整体含量依次为石城 > 瑞金 > 安远 > 会昌、兴国、信丰，而这一地域排序正好与感官评吸上认为的赣州烟叶香型风格从醇甜香韵占主导逐渐向焦甜香韵转变的趋势相吻合，对于研究赣州乃至省内外烟叶香型风格的划分具有指导意义。其中，样品中 2- 乙酰基吡咯、2- 乙酰基呋喃、1- 羟基 -2- 丙酮、1- 羟基 -2- 丁酮、3- 呋喃甲醇、甲酸糠酯等化合物含量由高到低依次为石城 > 瑞金 > 安远 > 会昌、兴国、信丰，这几种物质可能是引起醇甜香韵的关键物质基础的前体组分；兴国、信丰两区县的 β - 大马酮、3- 甲基 -2（5H）- 呋喃酮、臧红花醛含量要低于其他区县；会昌样品的甲酸糠酯含量最低，石城、信丰含量最高。

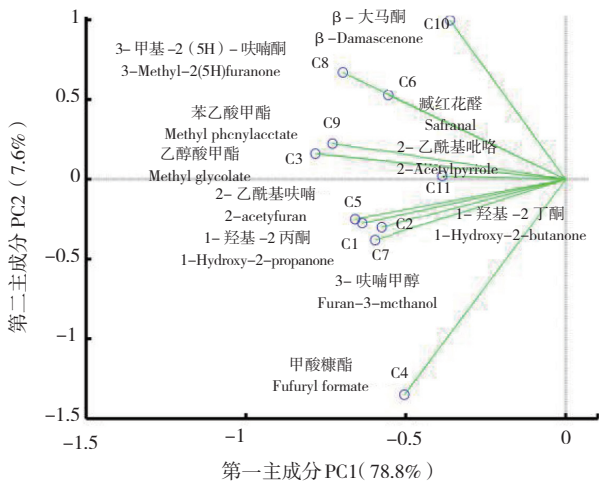


图 6　所选挥发性化合物的载荷（PC1~PC2）

Fig. 6　Loading plot of 18 volatile compounds (PC1~PC2)

3.2 有监督模式识别预报结果

为了验证产地分类的可靠性，我们随机选取42个样品作为校正集（石城9个、瑞金8个、安远6个、会昌9个、兴国4个、信丰6个），剩余20个样品作为预报集（石城5个、瑞金4个、安远3个、会昌4个、兴国1个、信丰3个），分别采用线性判别分析(LDA）、反传－人工神经网络（BP-ANN）、最小二乘－支持向量机（LS-SVM）3种有监督模式识别方法对样品进行产地预报。

LDA是一种线性参数方法[21]，它根据对象之间的欧氏距离将最近邻的对象构建成类，通过减少特征向量使得类间方差的比率最大化而类内方差的比率最小化，寻求不同类别之间的最大分离，从而对未知样品进行分类。

ANN是一种模拟生物神经系统的非线性计算方法[22]，分为输入层、隐藏层和输出层，隐藏层和输出层都有相应的激励函数，通过反复的数据信息刺激调整权值（每层神经元与下层神经元间权重）；BP是指调整权值的方式为采用最速梯度下降法将训练误差从输出层开始逐层反向传播到每个隐藏层。

SVM是一个具有稀疏性和稳健性的分类方法[23]，通过二次规划获得支持向量（SVs），并将输入数据传送到高维特征空间。LS-SVM是一种改进的支持向量机方法，通过运用最小二乘系统取代二次规划获得支持向量。该方法的核心是选择适当的核函数并优化核参数，核函数一般选用径向基函数，并通过留一交叉验证法由网格搜索技术得到高斯中心 μ 和分布宽度 σ。

表3列出了3种模式识别方法的识别率和预报率结果。LDA模型的识别率和预报率分别为83.3%和73.7%，分类错误样本分别有7个和5个；BP-ANN模型的识别率和预报率分别为97.6%和95.0%，分类错误样本均只有1个，LS-SVM模型的识别率和预报率分别为100%和95.0%，只有1个预报集样本分类错误。由此可见，BP-ANN和LS-SVM两个模型得到的预报结果远优于LDA，这可能是因为样品和变量之间并不完全线性相关，LDA仅适用于线性模式识别体系，而BP-ANN和LS-SVM更适用于存在一定非线性的体系，它们对于非线性模型的预报能力更强，由此我们建立了赣州烤烟样品的产地鉴别模型。

表3 不同模式识别方法的预报结果

Table 3 Classification results of different pattern recognition methods

模式识别方法 Pattern recognition methods	分类正确率 Classification accuracy（%）		
	校正集 Calibration	预报集 Prediction	整体 Total
LDA	83.3（7）[c]	75.0（5）	80.6（12）
BP-ANN[a]	97.6（1）	95.0（1）	96.8（2）
LS-SVM[b]	100.0（0）	95.0（1）	98.4（1）

注：*a*. BP-ANN模型参数：隐藏层中的神经元数目=7, 训练数=800, 均方根误差阈值=0.00001；*b*.LS-SVM模型最优参数：γ=2.55, σ2=5.67；*c*. 括号中的数字为分类错误的样本数目。

Note: *a*. BP-ANN model parameters: number of neurons in the hidden layer =7, training number =800, root mean square error threshold = 0.00001; *b*. the optimal parameters of the l-svm model: γ = 2.55, σ =5.67; *c*. The numbers in brackets are the number of samples with classification errors.

4 结论

本研究通过静态顶空－气相色谱－质谱联用测定了赣州6个产烟区县（石城、瑞金、安远、会昌、兴国、信丰）62个烤烟样品中的54种挥发性化合物含量，利用遗传算法筛选出其中11种用于主成分分析，可以基本将原本分类效果不理想的6个区县样品区分开。通过LDA、BP-ANN、LS-SVM等3种有监督模式识别方法进行产地预报，其中，BP-ANN和LS-SVM的预报结果较好，整体预报正确率分别达到96.8%和98.4%，据此建立了赣州烤烟样品的产地鉴别模型。该模型可以较为准确地判定烤烟样品的来源，同时可以找到不同产地间挥发性化合物的含量规律，一定程度上可以作为赣州不同区县产地烤烟香型风格的判定依据；该方法也可以推广用于省内其他烟区乃至全国烟叶的香型风格划分和质量控制，在烟草研究和生产领域具有重要的意义。

参考文献（References）：

[1] 赖燕华, 肖明礼, 卢嘉健, 韩冰. 基于烟丝动态顶空香气成分的卷烟品牌分析[J]. 中国烟草科学, 2017, 38(6): 48-54. doi:10.13496/j.issn.1007-5119.2017.06.007.
LAI Y H, XIAO M L, LU J J, HAN B. Discrimination of different cigarette brands based on the dynamic volatile aroma components in cut tobacco[J]. *Chinese Tobacco Science*, 2017, 38(6):48-54. doi:10.13496/j.issn.1007-5119.2017.06.007.

[2] 刘绍华, 白家峰, 冉盼盼, 马扩彦, 许春平. 美拉德反应时间对烟草花蕾发酵液挥发性香味成分的影响[J]. 广东农业科学, 2017, 44(8): 96-105. doi:10.16768/j.issn.1004-874X.2017.08.016.
LIU S H, BAI J F, RAN P P, MA K Y, XU C P. Effects of Maillard reaction time on volatile aroma components in tobacco bud fermentation broth[J]. *Guangdong Agricultural Sciences*, 2017,44(8):96-105. doi:10.16768/j.issn.1004-874X.2017.08.016.

[3] BOON Y H, ZAIN N N M, MOHAMAD S, OSMAN H, RAOOV,

M. Magnetic poly(beta-cyclodextrin-ionic liquid) nanocomposites for micro-solid phaseextraction of selected polycyclic aromatic hydrocarbons in rice samples prior to GC-FID analysis[J]. *Food Chemistry*, 2019, 278:322-332. doi:10.1016/j.foodchem.2018.10.145

[4] BAJER T, SURMOVA S, EISNER A, KAREL V, PETRA B. Use of simultaneous distillation-extraction, supercritical fluid extraction and solid-phase microextraction for characterisation of the volatile profile of *Dipteryx odorata* (Aubl.) Willd[J]. *Industrial Crops and Products*, 2018, 119:313-321. doi:10.1016/j.indcrop.2018.01.055.

[5] HATAMI T, JOHNER J C F, ZABOT G L, MEIRELES M A A. Supercritical fluid extraction assisted by cold pressing from clove buds: Extraction performance, volatile oil composition, and economic evaluation[J]. *Journal of Supercritical Fluids*, 2019, 144:39-47. doi:10.1016/j.supflu.2018.10.003.

[6] AL-TAHER F, NEMZER B. Determination and quantitation of residual solvents in natural food ingredients using a static headspace gas chromatography with flame ionization detection and mass spectrometric detection method[J]. *Journal of Food Protection*, 2018, 81(10):1573-1581. doi:10.4315/0362-028X.JFP-18-142.

[7] CAMELEYRE M, LYTRA G, BARBE J C. Static headspace analysis using low-pressure gas chromatography and mass spectrometry, application to determining multiple partition coefficients: a practical tool for understanding red wine fruity volatile perception and the sensory impact of higher alcohols[J]. Analytical Chemistry, 2018, 90(18):10812-10818. doi:10.1021/acs.analchem.8b01896.

[8] 刘传和, 刘岩. 4种芒果香气品质分析[J]. 广东农业科学, 2016,43(10):123-127. doi:10.16768/j.issn.1004-874X.2016.10.022.
LIU C H, LIU Y. Aroma quality of four cultivars of mango fruits [J]. *Guangdong Agricultural* Sciences, 2016,43(10):123-127. doi:10.16768/j.issn.1004-874X.2016.10.022.

[9] CACHO J I, CAMPILL N, VINAS P, HERNÁNDEZ-CÓRDOBA M. A simple device for headspace sorptive extraction prior to gas chromatography-mass spectrometry analysis[J]. *Talanta*, 2019, 195:796-799. doi:10.1016/j.talanta.2018.12.001.

[10] 倪永年. 化学计量学在分析化学中的应用[M]. 北京: 科学出版社, 2004.
NI Y N. The application of chemometrics in analytical chemistry[M]. Beijing: Science Press, 2004.

[11] 陈义强, 范坚强, 包可翔, 陈少滨. 不同移栽期烟草生育期气温因子主成分与烟叶品质相关性分析[J]. 广东农业科学, 2017, 44(11): 1-6. doi:10.16768/j.issn.1004-874X.2017.11.001.
CHEN Y Q, FAN J Q, BAO K X, CHEN S B. Principal component of temperature factors during the growth period of different transplanting date on tobaccoand its relation leaves quality[J]. *Guangdong Agricultural Sciences*, 2017,44(11):1-6. doi:10.16768/j.issn.1004-874X.2017.11.001.

[12] 张亚平, 张晓宇, 周顺, 何庆, 王孝峰, 余世科, 徐迎波, 宁敏. 卷烟纸组分对常规和细支卷烟烟气释放量及感官质量的影响[J]. 烟草科技, 2017, 50(11): 48-57. doi:10.16135/j.issn1002-0861.2017.0052.
ZHANG Y P, ZHANG X Y, ZHOU S, HE Q, WANG X F, SHE S K, XU Y B, NING M. Effects of cigarette paper components on smoke release and sensory quality of normal and slim cigarettes[J]. *Tobacco Science & Technology*, 2017,50(11):48-57.doi:10.16135/j.issn1002-0861.2017.0052.

[13] 杨超, 丁根胜, 万里兴, 黄新民, 杨盛刚, 穆林, 惠建权. 基于烟叶化学成分的卷烟叶组感官质量和风格研究[J]. 烟草科技, 2018, 51(8):85-91. doi:10.16135/j.issn1002-0861.2017.0331.
YANG C, DING G S, WAN L X, HUANG X M, YANG S G, MU L, HUI J Q. Relationships of main chemical components in tobacco blend of cigarette with its sensory quality and style[J]. *Tobacco Science & Technology*, 2018,51(8):85-91. doi:10.16135/j.issn1002-0861.2017.0331.

[14] 李广才, 余玉梅, 胡建军, 周冀衡. 湖南烤烟主要化学成分与评吸质量的非线性关系解析[J]. 中国烟草学报, 2012, 18(4):17-26. doi:10.3969/j.issn.1004-5708.2012.04.003.
LI G C, YU Y M, HU J J, ZHOU J H. Non-linear relationship between chemical compositions and smoking quality in flue-cured tobacco in Hunan province[J]. *Acta Tabacaria Sinica*, 2012,18(4):17-26. doi:10.3969/j.issn.1004-5708.2012.04.003.

[15] 周芸, 过伟民, 李小兰, 周晓, 王学杰, 郭建华, 韩加所, 张仕祥, 戴华鑫, 牟文君. 清香型产区烤烟游离氨基酸与感官质量的关联分析[J]. 烟草科技, 2018, 51(11): 28-35.
ZHOU Y, GUO W M, LI X L, ZHOU X, WANG X J, GUO J H, HAN J S, ZHANG S X, DAI H X, MU W J. Correlation between free amino acids and sensory quality for flue-cured tobacco of fresh flavor type tobacco-planting areas[J]. *Tobacco Science & Technology*, 2018,51(11):28-35. doi: 10.16135/j.issn1002-0861.2017.0557.

[16] YC/T 31-1996 烟草及烟草制品 试样的制备和水分测定烘箱法[S]. 1996.
YC/T 31-1996. Tobacco and tobacco products- preparation of test sample and determination of water content-oven method[S]. 1996.

[17] 谢剑平. 烟草与烟气化学成分[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
XIE J P. Tobacco and smoke chemical composition[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010.

[18] SINKOV N A, HARYNUK J J. Three-dimensional cluster resolution for guiding automatic chemometric model optimization[J]. *Talanta*, 2013, 103:252-259. doi:10.1016/j.talanta.2012.10.040.

[19] LEARDI R. Application of genetic algorithm-PLS for feature selection in spectral data sets[J]. *Journal of Chemometrics*, 2000, 14:643-655. doi:10.1002/1099-128X(200009/12)14:5/6<643::AID-CEM621>3.0.CO;2-E.

[20] NI Y N, MEI M H, KOKOT S. Resolution of high performance liquid chromatographic fingerprints of Rhizoma curcumae by application of chemometrics[J]. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 2011, 34:1952-1964. doi:10.1080/10826076.2011.582215.

[21] TEYE E, HUANG X Y, DAI H, CHEN Q S. Rapid differentiation of Ghana cocoa beans by FT-NIR spectroscopy coupled with multivariate classification[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2013, 114:183-189. doi:10.1016/j.saa.2013.05.063.

[22] 付茂红, 钟娟, 谭忠元, 彭文璟, 杨杰, 周金燕, 谭红. 改进型人工神经网络优化 Iturin A 发酵培养基研究[J]. 广东农业科学, 2015, 17: 102-107. doi:10.16768/j.issn.1004-874x.2015.17.006.
FU M H, ZHONG J, TAN Z Y, PENG W J, YANG J, ZHOU J Y, TAN H. Optimization of fermentation medium for Iturin A by improved artificial neural network approach[J]. *Guangdong Agricultural Sciences*, 2015,42(17):102-107. doi:10.16768/j.issn.1004-874x.2015.17.006.

[23] LIU F, HE Y, WANG L. Determination of effective wavelengths for discrimination of fruit vinegars using near infrared spectroscopy and multivariate analysis[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2008, 615:10-17. doi:10.1016/j.aca.2008.03.030.

（责任编辑　邹移光）