

## 烟气与化学

## 卷烟烟气 pH 与烟气总粒相物中游离烟碱的关系\*

卢斌斌 谢剑平 刘惠民

## 摘要

对烟气总粒相物 pH 的测定方法进行了实验研究, 确定了准确测定烟气总粒相物 pH 的方法。对烟气总粒相物中游离烟碱含量的测定方法进行了实验研究, 确定了用配备 FID 的气相色谱仪准确测定烟气总粒相物中的游离烟碱含量的方法。按照国标方法测定烟丝中总植物碱、还原糖、总氮、挥发碱的含量; 按照国标方法测定卷烟的焦油、烟碱、水分。请评吸专家对卷烟进行评吸, 针对烟气劲头和刺激性进行打分。对测定结果进行分析比较, 研究结果表明: 烟气中游离烟碱占总烟碱的比例与烟气总粒相物 pH 呈现显著的线性相关关系; 烟丝总氮含量与烟气总粒相物 pH 呈显著线性相关; 烟气烟碱、烟丝总烟碱、还原糖对烟气劲头有较大影响, 而对烟气刺激性影响较大的因素有烟气总粒相物 pH、烟叶 pH、总氮等。

关键词: 烟气 pH 烟气烟碱 游离烟碱 劲头

中图分类号: TS411.2 文献标识码: A 文章编号: 1004-5708(2005)06-0007-10

烟碱是烟草的特有成分, 其存在状态与 pH 密切相关, 在烟草及烟气粒相物中大部分与有机酸结合成盐以质子化形式存在, 而非质子化的游离态烟碱含量较少, 随烟草及烟气碱性的增强, 非质子化烟碱含量增加<sup>[1, 2, 3, 4]</sup>。

烟草学家在这方面的研究表明, 卷烟劲头与烟草及主流烟气中的烟碱含量有关, 与其中的游离态烟碱有着更为密切的关系<sup>[3]</sup>。但由于烟碱与有机酸结合所形成的盐类为弱酸弱碱盐, 极易解离<sup>[3, 6, 7]</sup>, 使得准确测定烟气中游离态烟碱的绝对含量有一定的难度。

由于烟碱的存在状态与环境 pH 紧密相关, 因此可以通过测定烟气的 pH 来反映烟气中游离烟碱占总

烟碱的比例, 烟气中总烟碱的测定已有标准方法, 从而通过测定烟气 pH 就能反映烟气中游离烟碱的含量。目前国外这方面的研究工作主要集中于主流烟气 pH 的测定。对于如何准确测定主流烟气 pH, 烟草化学家提出了多种测定方法, 不同测定方法的测量结果之间存在一定的差异, 见表 1<sup>[8-16]</sup>。

根据大量的文献调研发现, 卷烟烟气 pH 的测定方法虽多, 但无统一的测定标准。烟气中游离烟碱含量的测定方法也是各种各样, 且结果各异。然而烟气 pH 及烟气中游离烟碱含量都是卷烟质量的重要影响因素, 因此, 准确测定烟气 pH 及游离烟碱含量, 以及它们对卷烟劲头的影响对于卷烟原料选择和卷烟吸食品质控制具有重要的理论意义和实用价值。

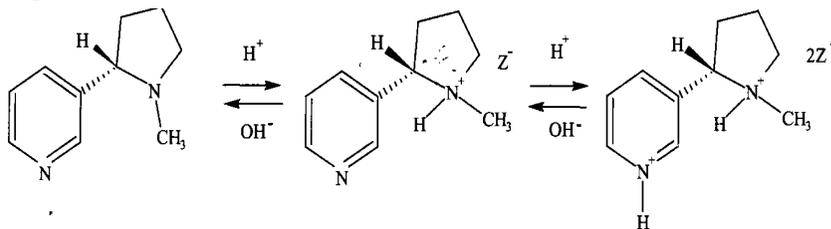


图 1 烟碱的不同存在形态

\* 卢斌斌, 男, 29岁, 工程师, 郑州烟草研究院, 郑州, 450001

谢剑平, 刘惠民, 通讯地址同第一作者

收稿日期: 2005-05-29

本研究除了对烟气 pH 进行实验研究, 对烟气中游离烟碱含量相对准确测定外, 还对卷烟样品进行评吸、对烟丝及烟气常规成分进行了测定。目的在于通过实验结果的分析比较, 找出烟气 pH、烟气中游离烟

碱含量及卷烟劲头之间的关系, 烟丝中糖、氮等常规成分以及烟丝 pH 对卷烟吸食品质的影响, 为卷烟的设计提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 卷烟样品

根据实际测定的烟气烟碱含量从国家烟草质量监督检验中心 2001 年第三季度通检及委托样品中抽取成品卷烟样品, 见表 2。

### 1.2 试剂

三氯甲烷, 异丙醇, 氢氧化钠, 盐酸, 烟碱(99.4%), 正十七碳烷(ACROS)。

表 1 主流烟气 pH 的测定方法

年份	研究者	测定方法
1959	KUKOWKA 等	100mL 蒸馏水吸收卷烟主流烟气, 测定吸收液 pH。
1964	ARTHO 和 G ROB	0.6mL 缓冲溶液吸收单支卷烟的主流烟气, 测定吸收液 pH。
1967	SENSABAUGH 等	用涂敷有缓冲溶液的 pH 电极直接测定烟气 pH。
1975	BENEDIT 等	缓冲溶液作吸收液, 测定缓冲溶液的 pH 和通过缓冲溶液的气相物的 pH。
1977	HARRIS 和 HAYES	用搅拌装置使吸收液充分吸收主流烟气, 测定吸收液 pH。
1980	GUERIN 等	将剑桥滤片用一定量的蒸馏水萃取, 测定萃取液 pH。
1981	KLUS 等	pH 电极放入烟气通道, 直接测定烟气 pH。
1982	KRUSZYNSKI	分别测定剑桥滤片水萃取液 pH 和通过滤片气相物的 pH。
1989	BRAUMANN 等	将各种烟气 pH 的测定方法进行比较。
1998	DONG 等	1%氯化钠水溶液吸收主流烟气, 测定吸收液 pH。
1998	CALLICUTT 等	用两种含不同溶质的吸收液吸收主流烟气, 测定吸收液 pH, 将测定结果进行比较。

表 2 成品卷烟样品

品名	烟气烟碱 mg/支	品名	烟气烟碱 mg/支	品名	烟气烟碱 mg/支	品名	烟气烟碱 mg/支
沉香(红)	1.26	七匹狼(红)	1.68	石狮(新)	1.37	中南海	1.07
盛唐	1.16	金许昌	1.50	石狮(黄)	1.35	金桥(软)	1.37
云烟(白)	1.16	华西村	1.76	石狮(红)	1.31	金桥(硬)	1.32
恭贺新禧(硬)	1.43	红锡包	1.72	石狮王	1.50	THIS	0.64
云雾山	1.15	郴州	1.09	石狮(蓝)	0.90	1F	0.52
襄阳(佳品)	1.18	秦淮	1.93	世纪红塔	1.14	DUNHILL	0.54
龙乡	0.88	八喜	1.32	红塔山(黄)	1.12	VIRGININA	0.48
佛兰	1.24	牡丹(北京)	1.16	555(醇)	0.80	HALLASAN	0.46
红塔山(白硬)	1.54	金圣	1.30	555(普)	1.09	SEVEN	0.46
红旗渠	1.76	利群	1.54	HILTON	0.77	PHILIP MORRIS	0.50
金芒果	1.36	红豆	1.08	MARLBORC	1.01	HANARO	0.55
宏声(红)	1.36	帝豪	1.44	中南海低焦	0.76		

注: 烟气烟碱按 YC/T156-2001; 卷烟总粒相物中烟碱的测定—气相色谱法

pH 标准缓冲剂(邻苯二甲酸氢钾 pH=4.00, 混合磷酸盐 pH=6.86, 四硼酸钠 pH=9.18)。

### 1.3 仪器

配备 FID 和 TCD 的 HP6890 气相色谱仪(安捷伦科技有限公司), PHS-3C 型精密 pH 计(上海雷磁仪器厂), JJZ-20 型自动吸烟机(无锡通辰科技公司), JJ-3A 型自动吸烟机(郑州烟草研究院), 自动加液器

(WHEATON), HY-B II 型回旋振荡器(江苏金坛市医疗仪器厂)。

### 1.4 实验方法

#### 1.4.1 样品准备

卷烟: 将成品卷烟和单料卷烟从盒包中取出, 置于温度: (20±1) °C, 相对湿度: (60±2)% 的环境下平衡 48h 以上<sup>[7]</sup>。

#### 1.4.2 卷烟烟气总粒相物 pH 的测定

虽然许多烟草化学家已经认识到烟气 pH 是卷烟吸食品质的一个重要参数,但目前主流烟气的 pH 测定方法并不统一,也不是特别有效。考虑到本项目的目的是通过测定烟气 pH 来反映烟气中烟碱的存在状态,而剑桥滤片对主流烟气中的烟碱捕集率达到 99% 以上,因此决定采用测定粒相物 pH 的方法,该方法参考了国标中烟用香精——酸值的测定<sup>[18]</sup>。

##### 1.4.2.1 样品处理

将平衡好的卷烟样品按 YC/T29-1996 抽吸,滤片

收集于 50mL 的萃取瓶中。用自动加液器加入 20mL 异丙醇,振荡萃取 1h,使主流烟气总粒相物完全溶于异丙醇中,再加入 20mL pH=7.00 的蒸馏水,摇匀后过滤,用酸度计测定滤液的 pH 作为粒相物的 pH。异丙醇与水可以混溶,因此滤液中所含的异丙醇对于测定粒相物的 pH 的结果并无影响。

##### 1.4.2.2 粒相物 pH 测定方法重复性的测定

卷烟抽吸后收集 6 组滤片,用相同的方法处理并测定 pH,做重复性实验,结果见表 3。

表 3 卷烟总粒相物 pH 测定方法的重复性

卷烟样品	pH						相对标准偏差 %
	1	2	3	4	5	6	
金桥(软)	5.78	5.87	5.88	5.82	5.76	5.79	0.85
金芙蓉	5.68	5.66	5.62	5.70	5.68	5.63	0.55
喜梅	5.60	5.66	5.65	5.65	5.62	5.63	0.40

该方法重复性好,操作简便,适合于各种卷烟样品粒相物 pH 的测定。

#### 1.4.3 主流烟气中游离烟碱的测定

在标准抽吸条件下,转移到主流烟气中的烟碱用剑桥滤片可以截留 99% 以上<sup>[13]</sup>。因此分析主流烟气中的游离烟碱含量就转为分析剑桥滤片上截留的游离烟碱含量。

##### 1.4.3.1 样品处理

将平衡好的卷烟样品按国标抽吸,滤片收集于 250 mL 的三角瓶中。准确加入 100 mL 三氯甲烷(含内标),振荡萃取 2 h,静置 0.5 h,取 50 mL 上层清液至 125 mL 的分液漏斗,加入 25 mL pH=7.00 的蒸馏水,摇动分液漏斗,静置,待分层后,取有机相作为气相色谱分析测试样。

##### 1.4.3.2 烟气中游离烟碱的定性、定量分析

将标准烟碱样品配制成溶液进行气相色谱分析,确定烟碱峰的相对保留时间,然后与被测烟草样品的待测物质峰的相对保留时间进行比较来定性。采用内标-标准曲线法对气相色谱鉴定出的烟碱成分进行定量测定。

色谱条件如下:

色谱柱:玻璃填充柱,长度:2 m,口径:2 mm

固定相:100 目酸洗的硅烷化担体上涂渍 10%

PEG20M+2%KOH

柱箱温度:170 °C,进样口温度:250 °C,检测器:FID,温度:250 °C

载气:氮气,30 mL/min,进样体积:2  $\mu$ L,分析时间:8 min

##### 1.4.3.3 萃取时间和萃取方式选择

文献报道有 2 种方法可以测定收集在剑桥滤片上的游离烟碱,一种是用蒸馏水萃取滤片后再用三氯甲烷萃取水萃取液;另一种是直接三氯甲烷萃取剑桥滤片。在实验中我们发现用蒸馏水萃取剑桥滤片 4h,滤片上仍有很多的焦油,不能萃取完全。为进行分析比较,我们采用如下 6 种萃取方式对剑桥滤片进行萃取:

A: 50 mL 蒸馏水萃取 2 h,用三氯甲烷萃取水溶液;

B: 50 mL 蒸馏水萃取 4 h,用三氯甲烷萃取水溶液;

C: 100 mL 三氯甲烷萃取 2 h;

D: 100 mL 三氯甲烷萃取 3 h;

E: 三氯甲烷分 4 次萃取,20 mL、2 h/次,定容;

F: 100 mL 三氯甲烷萃取 2 h,加 50 mL 蒸馏水洗。

游离烟碱的测定结果见表 4。

表4 游离烟碱不同测定方法的测定结果

卷烟名称	烟气烟碱 (mg/支)	A方法 (mg/支)	B方法 (mg/支)	C方法 (mg/支)	D方法 (mg/支)	E方法 (mg/支)	F方法 (mg/支)
佛兰	1.24	0.08	0.09	1.21	1.20	1.22	0.22
利群	1.54	0.14	0.16	1.23	1.24	1.19	0.27
八喜	1.32	0.07	0.10	0.99	0.94	0.98	0.23

从表4的数据可以看出,不同的萃取方法得到的结果相去甚远。由于烟气颗粒物极粘稠,用水作萃取介质时不能实现均匀分散,导致结果偏低。而用三氯甲烷直接萃取的测定结果明显偏高。通过实验分析发现一些高级有机酸烟碱盐可溶于三氯甲烷,据此推断产生上述结果的原因可能是某些有机酸烟碱盐既溶于水,又溶于三氯甲烷,而当两相都存在时,这些盐更易溶于水相。因而,采用三氯甲烷萃取滤片上的烟碱后再用pH=7.00的蒸馏水反萃有机相,然后测定有机相

中的游离烟碱含量,这样得到的数据应当更为接近真实值。因此,实验选择F方法,即将捕集了烟气总颗粒物的剑桥滤片用100 mL三氯甲烷振荡萃取2 h后,用中性蒸馏水反萃取有机相,去除大部分质子化烟碱,再测定有机相中的烟碱含量,此测定值即作为主流烟气中游离烟碱含量。

#### 1.4.3.4 剑桥滤片中游离烟碱测定方法的重复性

取6组同一卷烟样品的滤片,在上述相同的处理条件下测定滤片中的游离烟碱。结果见表5。

表5 剑桥滤片中游离烟碱测定方法重复性测定

卷烟样品	游离烟碱(mg/支)						相对标准偏差 %
	1	2	3	4	5	6	
喜梅	0.279	0.308	0.289	0.293	0.268	0.305	5.26
金桥(软)	0.350	0.347	0.325	0.323	0.313	0.340	4.45

#### 1.4.3.5 剑桥滤片中游离烟碱测定方法的回收率

表6列出了剑桥滤片中游离烟碱测定方法回收率的测定结果。

从表5和表6可以看出该方法的重复性好,回收率高,适合于各种卷烟样品的总颗粒物中游离烟碱含量的测定。

表6 剑桥滤片中游离烟碱测定方法回收率测定

卷烟样品	加入 标样量 (mg)	加标样 样品实测值 (mg)	未加标样 样品实测值 (mg)	回收率 (%)
监控卷烟A	0.823	1.87	1.05	99.6
监控卷烟B	0.823	2.02	1.15	106.5
中原	0.823	2.37	1.55	99.5
彩蝶	0.823	2.29	1.50	95.6

## 2 结果与讨论

### 2.1 烟草及烟气化学成分分析

成品卷烟烟丝的化学成分测定结果<sup>[3, 19~23]</sup>见表7。将平衡好的卷烟样品按国标抽吸,测定主流烟气

TPM、烟碱和水分及烟气总颗粒物pH<sup>[24, 25, 26]</sup>,结果见表8。另外请评吸专家对卷烟样品进行评吸,根据研究内容,设计了专门的评吸方案。特别注意烟气的劲头及刺激性。打分标准是烟气劲头和刺激性的满分分别为10分和30分,烟气劲头越大,劲头的分值就越高,而烟气刺激性越大,刺激性的分值就越低。以红塔山(硬、白)为衡量基准,其他的成品卷烟与它对比进行打分,结果见表9。

### 2.2 烟气总颗粒物pH与烟气中游离烟碱占总烟碱比例的关系

将表8中烟气总颗粒物pH和游离烟碱与总烟碱的比值进行回归分析,结果见图2。

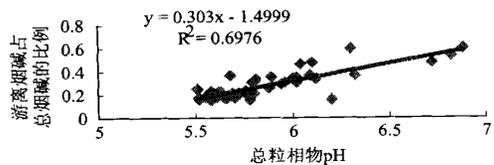


图2 成品卷烟烟气总颗粒物pH与烟气中游离烟碱占总烟碱比例的关系

表 7 成品卷烟烟丝化学成分

样品名称	植物碱 (%)	烟丝 pH	总酸 (%)	挥发酸 (%)	还原糖 (%)	挥发碱 (%)	总氮 (%)
沉香(红)	2.02	4.90	2.78	0.07	15.86	0.39	1.75
盛唐	1.97	4.96	2.75	0.08	15.54	0.40	1.95
云烟(白)	1.87	5.12	2.43	0.11	18.36	0.36	1.54
恭贺新禧(硬)	2.26	5.12	2.48	0.07	23.61	0.40	1.57
云雾山	1.59	5.08	2.33	0.06	22.22	0.27	1.44
襄阳(佳品)	1.72	5.10	2.33	0.10	19.74	0.32	1.41
龙乡	1.47	5.10	2.36	0.07	17.95	0.32	1.38
佛兰	1.91	5.12	2.21	0.06	17.21	0.37	1.47
红塔山(白硬)	2.03	5.14	2.17	0.09	20.19	0.41	1.47
红旗渠	2.7	5.11	2.59	0.12	14.05	0.51	1.94
金芒果	2.10	5.19	2.18	0.06	19.40	0.45	1.42
宏声(红)	2.02	4.84	2.96	0.07	13.25	0.40	1.77
七匹狼(红)	2.47	4.92	2.67	0.10	19.78	0.45	1.77
金许昌	1.96	5.12	2.61	0.08	17.80	0.44	1.33
华西村	2.00	5.04	2.47	0.06	16.15	0.45	1.40
红锡包	2.23	5.12	2.44	0.08	18.46	0.47	1.45
柳州	1.48	4.90	2.65	0.07	15.44	0.26	1.30
秦淮	2.11	4.99	2.61	0.07	21.07	0.47	1.66
八喜	1.62	5.02	2.37	0.07	19.84	0.30	1.66
牡丹(北京)	1.72	5.14	2.44	0.07	20.19	0.30	1.25
金圣	2.09	5.14	2.43	0.09	21.89	0.43	1.42
利群	1.92	5.08	2.51	0.06	17.97	0.38	1.71
红豆	1.35	4.98	2.58	0.07	17.40	0.25	1.43
帝豪	1.97	5.09	2.46	0.07	16.92	0.40	1.51
石狮(红)	2.25	4.97	2.67	0.05	19.09	0.42	1.65
石狮(蓝)	2.33	4.93	2.80	0.05	18.95	0.45	2.07
石狮(新)	2.29	5.02	2.68	0.08	21.03	0.42	1.66
石狮(黄)	2.32	4.96	2.47	0.07	17.71	0.35	1.89
石狮王	2.07	4.93	2.69	0.06	9.38	0.45	1.85
世纪红塔	1.92	5.14	2.25	0.10	20.30	0.43	1.78
红塔山(黄)	2.03	5.12	2.97	0.07	16.54	0.39	1.71
中南海	2.25	5.28	2.28	0.09	11.53	0.71	2.64
中南海低焦	2.17	5.24	1.82	0.06	12.92	0.65	2.30
金桥(软)	2.25	4.82	3.05	0.08	12.38	0.56	2.57
金桥(硬)	1.97	4.90	2.86	0.07	11.87	0.46	2.09
HILTON	2.00	5.28	2.16	0.11	11.35	0.60	2.41
MARLBORO	1.97	5.21	2.47	0.07	5.87	0.85	3.16
555(醇)	2.06	5.16	2.53	0.13	7.88	0.47	2.52
555(普)	2.26	5.10	2.62	0.08	11.06	0.48	2.36
THIS	2.31	5.09	2.68	0.06	15.54	0.47	2.27
HALLASAN	2.18	5.06	2.95	0.11	8.15	0.61	2.42
IF	2.02	5.26	2.40	0.06	9.99	0.61	2.08
HANARO	2.04	5.06	2.61	0.03	8.16	0.53	2.28
DUNHILL	1.72	5.43	1.97	0.06	6.40	0.64	2.60
PHILIP MORRIS	2.08	5.26	2.28	0.05	5.42	0.68	2.21
VIRGININA	1.99	5.36	2.18	0.06	5.09	1.09	3.04
SEVEN	1.78	5.27	2.27	0.06	7.24	0.53	2.14

表8 成品卷烟烟气分析结果

样品名称	水分 mg/支	烟气烟碱 mg/支	总粒相物 mg/支	焦油 mg/支	游离烟碱 mg/支	游离烟碱/ 烟气烟碱	总粒相物 pH
沉香(红)	1.47	1.26	15.36	12.63	0.27	0.21	5.69
盛唐	2.88	1.16	20.46	16.42	0.27	0.23	5.58
云烟(白)	1.53	1.16	17.21	14.52	0.26	0.22	5.63
恭贺新禧(硬)	1.56	1.43	16.82	13.83	0.24	0.17	5.66
云雾山	2.62	1.15	21.34	17.57	0.19	0.17	5.52
襄阳(佳品)	2.12	1.18	18.68	15.38	0.26	0.22	5.62
龙乡	2.74	0.88	17.26	13.64	0.22	0.25	5.51
佛兰	1.70	1.24	17.15	14.21	0.22	0.18	5.61
红塔山(白硬)	1.43	1.54	18.87	15.90	0.31	0.20	5.68
红旗渠	2.22	1.76	20.69	16.71	0.35	0.20	5.71
金产果	1.46	1.36	17.48	14.66	0.26	0.19	5.71
宏声(红)	2.24	1.36	18.61	15.01	0.48	0.35	5.89
七匹狼(红)	2.32	1.68	21.59	17.59	0.26	0.15	5.52
金许昌	2.14	1.50	19.12	15.48	0.24	0.16	6.20
华西村	2.34	1.76	18.71	14.61	0.27	0.15	5.78
红锡包	2.02	1.72	19.68	15.94	0.63	0.37	6.32
郴州	2.69	1.09	18.13	14.35	0.17	0.16	5.58
秦淮	3.43	1.93	24.44	19.08	0.32	0.17	5.58
八喜	1.90	1.32	19.21	15.99	0.23	0.17	5.65
牡丹(北京)	2.96	1.16	19.03	14.91	0.20	0.17	5.70
金圣	2.70	1.30	20.16	16.16	0.27	0.21	5.76
利群	2.12	1.54	21.07	17.41	0.27	0.18	5.52
红豆	2.26	1.08	17.92	14.58	0.18	0.17	5.58
帝豪	2.11	1.44	19.99	16.44	0.26	0.18	5.55
石狮(新)	1.80	1.37	19.24	16.07	0.32	0.24	5.76
石狮(黄)	2.27	1.35	19.23	15.61	0.45	0.33	5.81
石狮(红)	2.07	1.31	17.86	14.48	0.41	0.31	5.79
石狮王	2.31	1.50	19.98	16.17	0.33	0.22	5.75
石狮(蓝)	1.95	0.90	10.26	7.41	0.28	0.31	6.02
世纪红塔	1.20	1.14	14.88	12.54	0.22	0.19	5.62
红塔山(黄)	0.85	1.12	12.82	10.85	0.24	0.22	5.72
555(醇)	0.67	0.80	9.29	7.82	0.48	0.60	6.88
555(普)	2.24	1.09	16.26	12.93	0.52	0.48	6.72
HILTON	1.04	0.77	8.66	6.85	0.46	0.60	6.30
MARLBORO	1.60	1.01	14.04	11.43	0.54	0.53	6.82
中南海低焦	0.61	0.76	9.69	8.32	0.28	0.36	6.09
中南海	1.10	1.07	12.30	10.13	0.36	0.34	6.12
金桥(软)	4.32	1.37	23.53	17.84	0.29	0.21	5.80
金桥(硬)	2.68	1.32	18.48	14.49	0.34	0.26	5.88
1F	0.64	0.52	6.64	5.48	0.19	0.37	5.68
THIS	0.70	0.64	8.23	6.89	0.19	0.30	5.94
HANARO	0.44	0.55	6.49	5.50	0.19	0.35	6.02
HALLASAN	0.46	0.46	4.78	3.86	0.21	0.46	6.04
PHILP MORRIS	0.63	0.50	7.10	5.97	0.17	0.34	6.00
VIRGININA	0.36	0.48	5.64	4.80	0.23	0.48	6.10
DUNHILL	0.48	0.54	7.16	6.14	0.16	0.30	5.96
SEVEN	0.58	0.46	6.47	5.43	0.14	0.30	5.96

表 9 成品卷烟评吸结果

样品名称	烟气烟碱 (mg/支)	游离烟碱 (mg/支)	颈头	刺激性	样品名称	烟气烟碱 (mg/支)	游离烟碱 (mg/支)	颈头	刺激性
红塔山(白硬)	1.54	0.31	6.0	10.0	石狮(蓝)	0.90	0.28	3.0	17.0
帝豪	1.44	0.26	4.0	10.5	郴州	1.09	0.17	3.0	13.5
恭贺新禧(硬)	1.43	0.24	5.0	10.5	红旗渠	1.76	0.35	4.5	12.5
金许昌	1.50	0.24	6.5	13.0	七匹狼(红)	1.68	0.26	6.5	6.5
利群	1.54	0.27	4.0	13.0	华西村	1.76	0.27	4.0	9.0
石狮王	1.50	0.33	4.5	9.5	红锡包	1.72	0.63	5.0	8.0
沉香(红)	1.26	0.27	4.0	10.5	秦淮	1.93	0.32	5.0	10.0
盛唐	1.16	0.27	3.0	12.5	金桥(软)	1.37	0.29	6.5	11.0
云烟(白)	1.16	0.26	4.0	13.5	金桥(硬)	1.32	0.34	5.5	12.0
云雾山	1.15	0.19	5.0	9.0	555	1.09	0.52	6.5	14.0
襄阳(佳品)	1.18	0.26	3.5	13.5	MARLBORO	1.01	0.54	5.5	18.5
牡丹(北京)	1.16	0.20	4.0	12.5	中南海	1.07	0.36	5.5	15.0
佛兰	1.24	0.22	3.5	10.5	中南海低焦	0.76	0.28	4.0	19.5
世纪红塔	1.14	0.22	4.5	13.0	555(醇)	0.80	0.48	5.0	16.0
红塔山(黄)	1.12	0.24	4.0	13.5	HILTON	0.77	0.46	3.5	16.5
金芒果	1.36	0.26	4.0	13.0	THIS	0.64	0.19	2.5	13.5
宏声(红)	1.36	0.48	4.5	7.0	HALLASAN	0.46	0.21	2.5	18.0
八喜	1.32	0.23	4.0	13.5	1F	0.52	0.19	4.0	11.5
金圣	1.30	0.27	5.0	11.0	HANARO	0.55	0.19	1.5	21.0
石狮(红)	1.31	0.41	4.5	13.0	DUNHILL	0.54	0.10	2.5	19.5
石狮(黄)	1.35	0.45	4.0	14.0	PHILP MORRIS	0.5	0.17	4.0	12.0
石狮(新)	1.37	0.32	5.0	9.0	VIRGININA	0.48	0.23	2.5	18.0
龙乡	0.88	0.22	2.5	11.5	SEVEN	0.46	0.14	4.0	16.5
红豆	1.08	0.18	3.0	8.5					

从图 2 成品卷烟烟气总粒相物 pH 与烟气中游离烟碱占总烟碱比例的回归分析可以看出二者有显著的相关关系,随烟气碱性的增强游离烟碱含量加大。

### 2.3 烟草化学成分与烟气总粒相物 pH 和烟气中游离烟碱占烟气烟碱比例的关系

#### 2.3.1 总氮含量

将卷烟烟丝中总氮含量与烟气总粒相物 pH 的测定结果进行回归分析,结果见图 3。

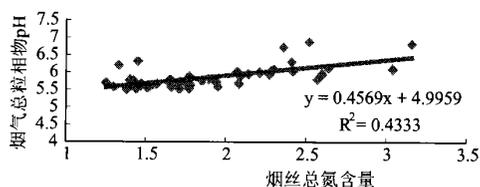


图 3 成品卷烟烟丝总氮含量与烟气总粒相物 pH 的关系

从上面的分析可以了解到烟丝总氮含量与烟气总粒相物 pH 有着显著的线性相关关系,烟丝中氮含量

升高,烟气总粒相物的 pH 也随之升高,这主要是因为含氮化合物在卷烟燃吸时的热解产物如氨、吡啶、吡咯等一般呈碱性,随含氮量的增加,碱性增强。

#### 2.3.2 挥发碱含量

烟草中挥发碱含量与烟气总粒相物 pH 的关系见图 4。

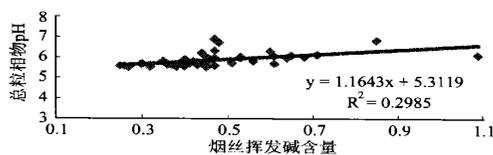


图 4 成品卷烟烟丝挥发碱含量与烟气总粒相物 pH 的关系

烟草中的挥发碱主要是指氨和易分解形成氨的含氮化合物,在卷烟燃吸时易挥发或裂解,使烟气碱性增强,从而提高烟气的 pH。图 4 显示成品卷烟烟丝挥发碱含量与烟气总粒相物 pH 的关系,从图中可以看出,

两者是显著线性相关的。

从成品卷烟烟丝挥发碱含量和烟气总粒相物中游离烟碱占总烟碱的比例的数据也可以看出烟丝挥发碱含量升高会引起烟气中游离烟碱所占比例的增加,见图5。

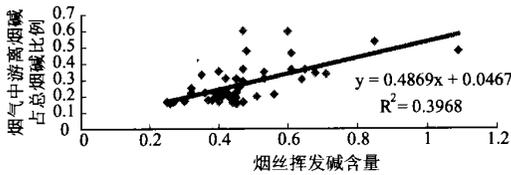


图5 成品卷烟烟丝挥发碱含量与烟气总粒相物中游离烟碱占总烟碱比例的关系

### (3)还原糖含量

将卷烟烟丝中还原糖含量、烟气总粒相物 pH 的测定结果进行回归分析,结果如图6所示。

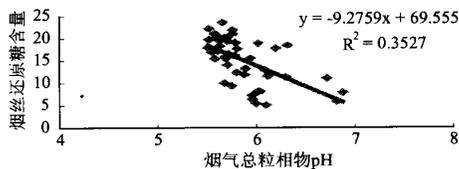


图6 成品卷烟烟丝还原糖含量与烟气总粒相物 pH 的关系

从图6可以清楚地看出烟丝中的还原糖含量与烟气总粒相物的 pH 是显著线性相关的,即卷烟烟丝还原糖含量的增加可以降低烟气总粒相物的 pH,这与 BETTS 的研究结果一致<sup>[27]</sup>。这是因为还原糖在烟支燃烧时,热解产生有机酸、CO<sub>2</sub> 等易溶于水呈酸性反应的物质,此外还生成一些杂环化合物,如糠醛及其衍生物等能与氨及胺类物质反应,使烟气的碱性降低。

将成品烟烟丝还原糖含量和烟气总粒相物中游离烟碱占总烟碱比例的数据进行回归分析也可以看出烟丝还原糖含量升高会引起烟气中游离烟碱所占比例的降低,见图7。

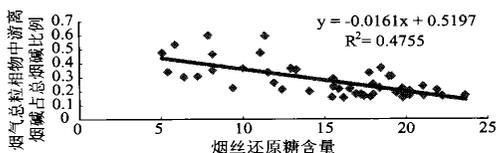


图7 成品卷烟烟丝还原糖含量与烟气总粒相物中游离烟碱占总烟碱比例的关系

## 2.4 烟丝及烟气化学成分与卷烟吸食品质的关系

卷烟的吸食品质是指烟草燃烧后产生的烟气所具有的香气、杂气、劲头、刺激性、吃味浓度和余味。吸食品质好的烟草制品表现为强度适中,入喉和顺,刺激性小,不苦,不辣,余味干净<sup>[3,4]</sup>。烟草及烟气中有数千种化学成分,各种成分在烟气中协调一致形成了卷烟吸食品质的总体性。

我们在此采用灰色系统理论提出的一种新的分析方法——关联度分析法<sup>[28]</sup>对烟丝及烟气化学成分与烟气劲头和刺激性的关系进行分析。所谓灰色系统是指部分信息已知,而部分信息未知的系统。关联分析法是指由于系统内部因素多种多样,有许多因素间的关联关系并不易分清哪些相关性强,哪些相关性弱,为区别各因素相关性强弱,以因素间发展态势或相异程度来衡量因素间的关联程度进行分析的分析方法。它提示了事物动态关联的特征与程度,由于以发展态势为立足点,因此对样本量的多少没有过分的要求,也不需要典型的分布规律。

在此分别选取烟气劲头和刺激性为参考数列  $X_0$ , 比较数列  $X_i = \{X_{i(k)}, k = 1, 2, 3, \dots, 11\} = \{X_{i(1)}, X_{i(2)}, \dots, X_{i(11)}\}$ ,

$i = 1$ 烟丝游离烟碱,  $2$ 烟丝总烟碱,  $3$ 烟丝 pH,  $4$ 烟丝水浸出液总酸度,  $5$ 挥发酸,  $6$ 还原糖,  $7$ 挥发碱,  $8$ 总氮,  $9$ 烟气总粒相物 pH,  $10$ 烟气总粒相物游离烟碱,  $11$ 烟气烟碱。

则比较数列  $X_i$  对参考数列  $X_0$  的关联系数为:

$$\varepsilon_{i(k)} = \frac{\min_k |X_{0(k)} - X_{i(k)}| + \rho \max_k |X_{0(k)} - X_{i(k)}|}{|X_{0(k)} - X_{i(k)}| + \rho \max_k |X_{0(k)} - X_{i(k)}|}$$

其中  $\rho = [0, +\infty]$  为分辨系数。

关联系数是描述比较数列与参考数列关联程度的一种指标,由于每一样品都有一个关联系数,信息显得过于分散,不便于比较,为此给出比较数列对参考数列的关联度:

$$r_i = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n \varepsilon_{i(k)}, k = 1, 2, \dots, n$$

关联度是把各个样品的关联系数集中为一个平均值,即把过于分散的信息集中处理。利用关联度可将烟叶及烟气的化学成分与其感官质量的劲头和刺激性进行分析,关联度越大,比较数列对参考数列的影响就越大。

成品烟的化学分析结果和评吸结果进行灰色关联分析,结果如表10所示。

表 10 卷烟化学成分与感官质量的关联度

项目	化学成分	烤烟型		混合型	
		劲头	刺激性	劲头	刺激性
烟	总烟碱	0.8154	0.7881	0.7325	0.7219
	pH	0.7949	0.8192	0.6780	0.7698
	水浸出液总酸度	0.7417	0.7774	0.6716	0.7100
	挥发酸	0.7725	0.7883	0.7262	0.6924
丝	还原糖	0.7533	0.7986	0.7285	0.6349
	挥发碱	0.8085	0.7765	0.6726	0.7052
	总氮	0.7633	0.7896	0.7080	0.8021
烟	总粒相物 pH	0.7063	0.8135	0.6773	0.7696
	游离烟碱	0.7496	0.7335	0.7360	0.6128
气	烟气烟碱	0.8084	0.7605	0.8235	0.5747

从表 10 可以看出:

烤烟型成品卷烟对烟气劲头影响较大的因素有烟丝总烟碱、挥发碱、烟气烟碱、烟丝水萃取液 pH 等因素,对烟气刺激性的较大影响因素有烟丝水萃取液 pH、烟气总粒相物 pH、还原糖、总氮等。

混合型卷烟烟气劲头的较大影响因素有烟气烟碱、烟气总粒相物游离烟碱、烟丝总烟碱、还原糖等,刺激性的较大影响因素有总氮、烟草 pH、烟气总粒相物 pH、烟丝总烟碱等。

总的来看对烟气劲头影响较大的因素为烟气烟碱、烟丝总烟碱、挥发碱,而对烟气刺激性有较大影响的有烟草 pH、烟气总粒相物 pH、总氮。

## 参考文献

- 肖协忠,等.烟草化学[M].北京:中国农业科教出版社,1997.
- 金闻博,戴亚,杨俊.尼古丁化学[M].北京:中国轻工业出版社,1993.
- 张槐苓,穆怀静,葛翠英等.烟草分析与检验[M].郑州:河南科学技术出版社,1994.
- P. Morie. Fraction of protonated and unprotonated nicotine in tobacco smoke at various pH values[J]. Tob. Sci., 1972, 16.
- 烟草化学与分析编写组.烟草化学与分析[M].北京:中国财政经济出版社,2000.
- Perfetti T. A. Conformational analysis of nicotine salts[J]. CORESTA, 1981.
- Micael Dixon, Klans Lambin, Jeffrey I. Seeman. Mini-Review: On the transfer of nicotine from tobacco to the smoke; A Brief review of ammonia and "pH" factors[J]. Beitr. Tabak., 2000, 19(2): 103~113.

- Alan. Rodgm. "smoke pH": A Review[J]. Beitr. Tabak., 2000, 19(3): 117~139.
- P. C. Bevan. A review of the methods used to measure the 'pH of Smoke' [J]. CORESTA, 1998.
- A. J. Sensenbaugh, R. H. Candiff. A new technique for determination the pH of whole tobacco smoke[J]. Tob. Sci., 1967, 25~30.
- R. C. Benedict, L. Lakritz. Simultaneous determination of pH and redoxpotential; application to cigarette smoke[J]. Tob. Sci., 1975, 1~3.
- L. Harris, E. Hayes. A method for measuring the pH value of whole smoke[J]. Tob. Sci., 1977, 58~60.
- Dong J. Z. Glass Jin. A simple technique for determining the pH of whole cigarette smoke[J]. Beitr. Tabak, 2000, 19(1): 33~48.
- Callicutt Ch, Gamman Jm. pH determination of aqueous solutions of mainstream cigarette smoke[J]. TCRC, 1998.
- Brunnemann Kd, Hoffmann D. On the pH of tobacco smoke[J]. TCRC, 1972.
- Kuszyński. The measurement of whole smoke pH of tobacco smoke[J]. CORESTA, 1982.
- 中华人民共和国国家标准, GB/T16447—1996 烟草和烟草制品调节和测试的大气环境[S].
- 中华人民共和国行业标准, YC/T145.1—1998 烟用香精 酸值的测定[S].
- 中华人民共和国行业标准, YC/T—2000, 烟草及烟草制品总氮的测定——连续流动法[S].
- 中华人民共和国行业标准, YC/T—2000, 烟草及烟草制品总植物碱的测定——连续流动法[S].
- 中华人民共和国行业标准, YC/T32—2000, 烟草及烟草制品 还原糖的测定——连续流动法[S].
- 中华人民共和国行业标准, YC/T32—2000, 烟草及烟草制品 总挥发碱的测定——连续流动法[S].
- HEALTH CANADA—OFFICIAL METHOD, T-310. Determination of whole tobacco pH.
- 中华人民共和国行业标准, YC/T29—1996, 卷烟用常规分析用吸烟机测定总粒相物和焦油[S].
- 中华人民共和国行业标准, YC/T156—2001, 卷烟 总粒相物中烟碱的测定——气相色谱法[S].
- 中华人民共和国行业标准, YC/T157—2001, 卷烟 总粒相物中水分的测定——气相色谱法[S].
- Betts T. E. Sugar in tobacco — its effect on smoke pH[J]. CORESTA, 1981.
- 沈继红,等.数学建模[M],哈尔滨:哈尔滨工程大学出版社,1998.

## Studies on the relationship between pH value and free nicotine in cigarette smoke

Lu Binbin Xie Jianping Liu Huimin

Zhengzhou Tobacco Research Institute of CNTC, Zhengzhou 450001

### Abstract

The measurement method of total particulate matter (TPM) pH was studied. The contents of free nicotine in TPM were measured by GC equipped with FID. Routine components of tobacco and cigarette smoke were determined according to national standards. The impact and irritancy of cigarette smoke were tested by sensory panel. Results indicated that the relationship between proportion of free-nicotine to total-nicotine in TPM and smoke pH was highly significant. The correlation between total nitrogen and TPM pH was highly significant as well. Sugar in tobacco, nicotine of smoke and tobacco are dominant factors affecting the cigarette strength. Total nitrogen content of tobacco, the pH of TPM and whole tobacco affect the irritancy of cigarette.

**Key words:** Smoke pH Nicotine Free nicotine Strength

## 香料烟品种氯含量的调查

DARVISHZADEH R.<sup>1</sup>; DEGHANI H.<sup>2</sup>; SALEHI B.<sup>3</sup>; EMAMI F.<sup>3</sup>; NAMVARE REZALLI E.<sup>3</sup>

1. Laboratoire de Biotechnologie et Amélioration des Plantes (INP-ENSAT-BAP),

18 chemin de Borde Rorde BP 10731326 Castanet Tolosan, France;

2. Tarbiat Modarres 大学, 遗传育种研究室, Tehran, 伊朗;

3. Orumieh 烟草研究中心, 伊朗.

在作物中, 烟草是一种独特的植物, 它的商用部分, 烟叶, 约占 90%, 以吸食形式消费。烟叶的燃烧性和烟气质量取决于不同因素, 如叶内化学成分、外观特征和加工条件等。以往的研究结果表明, 氯含量高的烟叶(超过 1%)对烟叶质量和燃烧性有一定影响, 对于叶内氯积累量, 各品种之间的不同有所报道。香料烟是以烟叶质量而知名, 因此, 它是混合型卷烟的主要原料。伊朗西北部是香料烟种植的最适宜区之一。但此地区烟叶中氯的积累是一个抑制因素。为了评估品种间基因差异, 在 Orumieh 烟草研究中心(OTRC)进行了一项试验。100 个香料烟品种以简单的格子方设计, 重复 2 次。每个小区种 3 行, 长 5m, 行株距为 65cm×20cm, 3 次采完, 采用晒制。从每一个重复中, 随即取样 20 片, 按 CORESTA 方法检测氯含量。ANOVA 首先完成变异和数据正常的同质性检验试验。ANOVA 的结果表明, 区组间差异(Eb)小于机误差异(Ee)。然后按 RCBD 合并这两种差异并进行数据分析。结果表明品种间叶片氯的积累达到极显著差异。品种 P. D. 329(0.38), S. P. T406(0.38), Basma12-2(0.47), Orumieh209(0.47), Basma16-10(0.66), P. D. 328(0.71), Basma104-1(0.755), Orumieh205(0.755)烟叶的氯含量较低, 品种 Pobeda2(2.31), Pobeda3(2.36), Samson Katerini(2.45)烟叶氯含量较高。氯含量最高的是该地区典型品种 Basma S. 31。

徐秋萍译(译自 2004 CORESTA CONGRESS Scientific Expertise Applied for the Future)