

向本富, 刘志华, 朱瑞芝, 等. 加热烟草制品 (HTPs) 烟气中吡嗪和吡啶类物质分布及影响因素研究[J]. 中国烟草学报, 2021, 27(3). XIANG Benfu, LIU Zhihua, ZHU Ruizhi, et al. Study on the distribution and influencing factors of pyrazines and pyridines in the smoke aerosol of heated tobacco products [J]. Acta Tabacaria Sinica, 2021, 27(3). doi: 10.16472/j.chinatobacco.2020.003

加热烟草制品 (HTPs) 烟气中吡嗪和吡啶类物质分布及影响因素研究

向本富^{1,2}, 刘志华^{1,2}, 朱瑞芝², 张凤梅², 汤建国², 刘春波²,
申钦鹏², 缪明明², 蒋丽红^{1*}, 司晓喜^{2*}

1 昆明理工大学化学工程学院, 云南昆明景明南路727号 650500;

2 云南省烟草化学重点实验室, 云南中烟工业有限责任公司技术中心, 云南昆明红锦路367号 650231

摘要: 【目的】探讨吡嗪和吡啶类物质在 HTPs 烟气中的生成、分布及影响因素。【方法】抽吸后采用剑桥滤片和水溶液分别捕集烟气粒相物和气相物, 使用 GC/MS 测定其中的吡嗪和吡啶类物质含量, 并研究烟叶类型、加热温度对生成量的影响。【结果】(1) HTPs 烟气中吡啶类物质以吡啶为主, 吡嗪类物质以 2- 甲基吡嗪和二甲基吡嗪为主, 在不同品牌 HTPs 烟气中含量差异明显; (2) 吡嗪和吡啶类物质在 HTPs 烟气气相物中的分布比例明显高于传统卷烟, 尤其是分子量较小的吡啶和 2- 甲基吡嗪; (3) 相同温度下, 吡嗪和吡啶类物质生成量排序为白肋烟>晾晒烟、香料烟>烤烟, 上部烟叶>中部烟叶>下部烟叶, 云 87 > K326、红大, 白肋烟、晒红烟和上部烟叶生成的吡啶和 2- 甲基吡嗪在气相物中的分布比例明显高于其他类型烟叶原料。(4) 加热温度提高有利于吡嗪和吡啶类物质生成, 吡嗪类在气相物中的分布比例降低。【结论】提高 HTPs 中白肋烟、上部烟叶等的用量, 可增加烟气中吡啶和吡啶的生成量及其在气相物中的分布比例, 适中的加热温度可使烟气中吡嗪含量及其气相物中的分布比例均处于较高水平, 研究结果可为加热卷烟产品设计和烟气评价提供参考。

关键词: 加热烟草制品 (HTPs); 气溶胶; 粒相物; 气相物; 吡嗪; 吡啶; GC/MS

吡嗪和吡啶类物质是卷烟烟气中一类重要的氮杂环化合物, 能赋予烟气浓郁的烤香、香草香等怡人香味, 可增强和改进卷烟香气, 改善吃味^[1-2], 由于其化学感官作用, 还能降低含尼古丁气溶胶在呼吸道中的刺激作用, 使烟气更柔和^[3]。吡嗪和吡啶类物质在食品烘焙时也会产生^[4-5], 吡嗪类作为食品添加剂广泛使用^[6]。

HTPs 烟气中也存在吡嗪和吡啶类物质, 一部分来源于芯基材中所含吡嗪和吡啶的直接转移, 一部分来自于芯基材受热过程中的美拉德反应。芯基材的主体原料主要为烟叶, 烟叶在调制过程中通过生

物合成和化学转化会产生吡嗪和吡啶类物质^[1], 其含量与烟叶品种相关^[7], 此外芯基材生产使用的添加剂中也可能含有吡嗪和吡啶类物质, 芯基材中含有的吡嗪和吡啶类物质在加热过程中会向烟气中转移。烟草在燃烧过程中会产生大量吡嗪和吡啶类物质已有较多研究^[8-9], 但在加热状态下吡嗪和吡啶类物质的产生鲜见报道, 王华等^[10]分析了不同烟草基质受热过程中的逸出物, 其中检测到 5 种吡嗪和吡啶类物质, 但未对这些物质进行定量测定。无论从 HTPs 开发角度还是从烟气安全性方面考虑, 有必要对 HTPs 烟气气溶胶中的吡嗪和吡啶进行测定和评价。

基金项目: 中国烟草总公司重大专项项目 (110201901002 (XX-02)) 和云南中烟科技计划资助重点项目 (No. 2018JC05)

作者简介: 向本富 (1995—), 硕士研究生, 主要研究方向为烟草化学, Tel: 15520260750, Email: 982733556@qq.com

通讯作者: 蒋丽红 (1968—), 博士, 教授, 主要研究方向为精细化工, Tel: 13078790156, Email: jlh65@163.com;

司晓喜 (1986—), 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为烟气化学和烟草化学, Tel: 13987734141, Email: sixiaoxi2006@126.com

收稿日期: 2020-01-10; **网络出版日期:** 2021-05-18

HTPs 烟气气溶胶中的吡嗪和吡啶类物质分配于粒相物和气相物中^[1]，在粒相物和气相物中的分配比例可能对这些化合物向嗅觉受体的传递效果产生影响^[12]。因此，本研究测定了 HTPs 烟气气溶胶粒相物和气相物中吡嗪和吡啶类物质分布情况，并开展加热状态下烟叶类型、加热温度对吡嗪和吡啶产生的影响，旨在为 HTPs 开发和烟气评价提供参考。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

1.1.1 仪器

SM450 直线型吸烟机（英国 Cerulean）；IUOC 1.0 电子烤烟器（深圳市余看智能科技有限公司），共有 6 档加热档位，经热电偶法测定 1~6 档的平均加热温度分别为 220.9℃、231.8℃、239.4℃、252.3℃、257.6℃、265.8℃；600 GC 气相色谱仪（美国 Perkin Elmer）；Clarus 600 MS 质谱检测器（美国 Perkin Elmer）；KQ-700 V 型超声波清洗（昆山市超声仪器有限公司）；VX-200 漩涡混合仪（美国 Labnet）；3K30 高速冷冻离心机（德国 Sigma）；BT 125 D 电

子天平（感量 0.01 mg，德国 Sartorius）；Milli-Q 超纯水仪（美国 Millipore）。

1.1.2 试剂

二氯甲烷（色谱纯，美国 Merck 公司）；吡啶、2- 甲基吡嗪、2- 乙基吡啶、2,5- 二甲基吡嗪、2,6- 二甲基吡嗪、2- 甲氧基吡啶、2,3- 二甲基吡嗪、2- 丙基吡啶、3- 乙基吡啶、2,3,5- 三甲基吡嗪、5- 乙基-2- 甲基吡啶、2,3,5,6- 四甲基吡嗪、氘代吡啶 -d5、氘代 -2- 甲基吡啶 -d6（标准品，≥ 99%，德国 Dr. Ehrenstorfer 公司）。市售 HTPs 11 种（5 个品牌，编号为 H1~H3，I1~I2，J1~J2，K1~K2 和 L1~L2，采用各自配套的烟具进行加热）；传统卷烟 5 种（编号为 M1~M5）。

1.2 实验方法

1.2.1 不同烟叶类型卷烟样品制备

选取不同类型单等级烟叶原料进行实验，详细信息见表 1。按玉溪（软）品牌生产标准制丝、卷制（不进行加料和加香）成规格为 84（20+64）mm 的卷烟样品，挑选烟支单支质量（0.90±0.03）g，吸阻（1 100±50）Pa 的卷烟样品用于电子烤烟器的抽吸实验。

表 1 不同烟叶卷烟样品信息

Tab. 1 Information of cigarette made by different tobacco types

	烟叶类型	样品编号	产地	品种	烟叶等级
不同类型	清香型烤烟 1	A1	云南玉溪	K326	C2F
	清香型烤烟 2	A2	云南楚雄	K326	C2F
	中间香型烤烟 1	B1	贵州遵义	K326	C2F
	中间香型烤烟 2	B2	贵州黔东南	K326	C2F
	浓香型烤烟 1	C1	江西赣州	K326	C2F
	浓香型烤烟 2	C2	湖南长沙	K326	C2F
	晾晒烟 1	D1	长春桦甸	晒红烟	C2F
	晾晒烟 2	D2	云南德宏	晒黄烟	C1F
	白肋烟 1	E1	大理宾川	TN86	C1F
	白肋烟 2	E2	湖北恩施	无	C1F
	香料烟 1	F1	云南保山	香料 B 型	AB
	香料烟 2	F2	新疆	香料 B 型	AB
	梗丝	G1	全味梗丝		
不同部位	上部烟叶	P1	云南玉溪	K326	B1F
	中部烟叶	P2	云南玉溪	K326	C2F
	下部烟叶	P3	云南玉溪	K326	X1F
不同品种	K326	T1	云南玉溪	K326	C2F
	云 87	T2	云南文山	云 87	C2F
	红大	T3	云南大理	红大	C2F

1.2.2 烟气捕集

实验 HTPs 采用配套烟具进行加热, 用于对比的传统卷烟采用正常燃吸方式, 不同烟叶类型卷烟样品采用电子烤烟器进行加热 (加热档位为第 5 档, 加热温度为 257.6℃), 均采用 HCI 抽吸模式进行抽吸, 即抽吸容量为 55 mL、抽吸持续时间为 2 s、抽吸频率为 30 s。HTPs 和电子烤烟器加热的烟支每支烟抽吸 8 口, 燃吸方式的传统卷烟每支烟抽吸 7 口, 均共抽吸 4 支烟, 烟气粒相物由剑桥滤片捕集, 气相部分由串接于剑桥滤片之后的打孔吸收瓶捕集, 吸收瓶内径为 20 mm, 球形打孔端部距离瓶底的距离为 2 mm, 吸收瓶中装有 10 mL 水溶液。

1.2.3 样品前处理和分析

滤片浸提: 卷烟抽吸后, 取出截留主流烟气粒相物的剑桥滤片, 放入锥形瓶中, 加入 0.05 mL 内标混合溶液和 10 mL 二氯甲烷, 超声萃取 10 min 后进行 GC-MS 测定。

捕集液萃取: 用 2 mL 超纯水淋洗吸收瓶与剑桥滤片捕集器连接的部分, 合并捕集液与淋洗液并转移至具盖离心管中, 加入 0.05 mL 内标混合溶液和 5.0 mL 二氯甲烷, 于漩涡混合振荡仪上以 2000 r/min 转速振荡 2 min, 然后以 5000 r/min 离心 5 min, 吸取下

层液于样品瓶中, 剩余上层液中再加入 5.0 mL 二氯甲烷按上述方法重复萃取 1 次, 离心后取下层液合并于同一样品瓶中, 进行 GC-MS 测定。分析条件为:

色谱柱: HP-INNOWAX 弹性石英毛细管色谱柱 (30 m×0.25 mm i.d.×0.25 μm d.f., 美国 Agilent); 进样口温度: 220℃; 载气: 氦气 (纯度≥99.999%), 恒流流速 1.0 mL/min; 进样量: 1 μL; 分流进样, 分流比 2:1 (0~2.0 min), 10:1 (2.0~20 min)。程序升温条件: 初始温度 60℃, 以 5℃/min 的速率升温至 80℃, 再以 2℃/min 的速率升温至 95℃, 最后以 30℃/min 的速率升温至 220℃, 并保持 5 min。电离方式: 电子源轰击 (EI); 离子源温度: 200℃; 传输线温度: 230℃; 溶剂延迟: 4.0 min; 质谱检测采用选择离子检测模式 (SIM), 检测的特征离子及保留时间见表 2。

1.2.4 标准溶液的制备

烟气粒相物分析用混合内标溶液: 用二氯甲烷配制氘代吡啶-d5、氘代-2-甲基吡嗪-d6 浓度均为 40 mg/L 的混合内标溶液。

烟气的相物分析用混合内标溶液: 用水配制氘代吡啶-d5、氘代-2-甲基吡嗪-d6 浓度均为 40 mg/L 的混合内标溶液。

表 2 15 种目标分析物和内标测定的定量、定性离子及保留时间

Tab. 2 Qualitative ions, quantitative ions and retention time of fifteen target analytes and internal standard

序号	目标分析物	保留时间 /min	定量离子 * ^① 和定性离子 / (m/z)
1	吡啶 Pyridine	4.58	79*/51
2	2- 甲基吡嗪 2-Methylpyrazine	6.02	94*/67
3	2- 乙基吡啶 2-Ethylpyridine	6.43	106*/79/51
4	2,5- 二甲基吡嗪 2,5-Dimethylpyrazine	7.32	108*/42/81
5	2,6- 二甲基吡嗪 2,6-Mimethylpyrazine	7.48	108*/42/40
6	2- 甲氧基吡嗪 2-Methoxypyrazine	7.71	110*/80/53
7	2,3- 二甲基吡嗪 2,3-Dimethylpyrazine	7.94	67*/108/40
8	2- 丙基吡啶 2-Propylpyridine	8.52	93*/106/120
9	3- 乙基吡啶 3-Ethylpyridine	8.98	92*/107/65
10	2,3,5- 三甲基吡嗪 2,3,5-Trimethylpyrazine	9.64	122*/42/81
11	5- 乙基 -2- 甲基吡啶 5-Ethyl-2-methylpyridine	9.99	121*/106/77
12	2,3,5,6- 四甲基吡嗪 2,3,5,6-Tetramethylpyrazine	11.94	136*/54/42
IS1 ^②	氘代吡啶 -d5 Pyridine-d5	4.55	84*/56
IS2 ^③	氘代 2- 甲基吡嗪 -d6 2-Methylpyrazine-d6	5.98	100*/72/107

注: ① “*” 定量离子 Qualitative ions

② 吡啶类物质以氘代吡啶 -d5 为内标 Pyridine-d5 was adopted as internal standard for pyridines

③ 吡嗪类物质以氘代 2- 甲基吡嗪 -d6 为内标 2-Methylpyrazine-d6 was adopted as internal standard for pyrazines

烟气粒相物分析用混合标准溶液：用二氯甲烷配制吡啶浓度分别为0.02、0.05、0.10、0.20、0.50、1.00、2.50 mg/L，2-甲基吡啶浓度分别为0.008、0.02、0.04、0.08、0.20、0.40、1.00 mg/L，2-乙基吡啶、2,5-二甲基吡啶、2,6-二甲基吡啶、2-甲氧基吡啶、2,3-二甲基吡啶、2-丙基吡啶、3-乙基吡啶、2,3,5-三甲基吡啶、5-乙基-2-甲基吡啶和2,3,5,6-四甲基吡啶浓度均分别为0.004、0.01、0.02、0.04、0.10、0.20、0.50 mg/L的7级混合标准溶液，各级混合标准溶液中均加入0.05 mL混合内标溶液，使得其中氘代吡啶-d5、氘代-2-甲基吡啶-d6浓度均为0.20 mg/L。

烟气的相物分析用混合标准溶液：用水配制与烟气粒相物分析用混合标准溶液浓度相同的7级混合标准溶液。分别取各级标准溶液12 mL，按照1.2.3所述的“捕集液萃取”方法加入混合内标溶液后用二氯甲烷进行萃取处理。

2 结果与讨论

2.1 烟气捕集条件优化

2.1.1 烟气的相物捕集条件优化

吡啶和吡啶类物质均为小分子极性化合物，在烟气的相和粒相物中均有分布^[11]，通常把室温下能通过剑桥滤片的烟气部分称为气相物，被截留的部分称为粒相物。实验采用剑桥滤片捕集烟气粒相物，采用加有水溶液的吸收瓶捕集透过剑桥滤片的烟气的相物。通常采用1个吸收瓶或串接2个吸收瓶捕集烟气中气相物质，采取的方式取决于捕集物的性质和抽吸条件等。实验研究了3个吸收瓶串接，对HTPs烟气中吡啶和吡啶类物质的捕集效率，结果见表3。串接的第3个吸收瓶中目标物含量已低于检出限，未能检出，所以未在表3中列出。从表3中可以看出，HTPs烟气的相物中检出6种吡啶和吡啶类物质，经过1个吸收瓶捕集即可达到89%以上的捕集效率，且采用1个吸收瓶捕集3次平行实验的相对标准偏差小于6.8%，捕集稳定性较好，因此选取1个吸收瓶进行烟气的相物的捕集。

表3 吸收瓶串接个数对 HTPs 烟气的相物捕集效果的影响

Tab. 3 The influence of the number of absorber bottles in series connection on the capture efficiency of gas phase of HTPs

目标分析物 Analytes	吸收瓶 1 Absorber bottle 1			吸收瓶 2 Absorber bottle 1		
	含量 Content/ (ng/Puff)	捕集效率 Capture efficiency /%	RSD/ % (n=3)	含量 Content/ (ng/Puff)	捕集效率 Capture efficiency /%	RSD/ % (n=3)
吡啶 Pyridine	37.57	94.1	5.6	2.36	5.9	6.9
3-乙基吡啶 3-Ethylpyridine	0.89	89.9	4.6	0.10	10.1	8.6
2-甲基吡啶 2-Methylpyrazine	7.50	92.3	3.6	0.63	7.7	6.2
2,3-二甲基吡啶 2,3-Dimethylpyrazine	1.05	90.5	4.2	0.11	9.5	8.9
2,5-二甲基吡啶 2,5-Dimethylpyrazine	1.16	90.6	3.8	0.12	9.4	9.1
2,6-二甲基吡啶 2,6-Mimethy pyrazine	3.09	89.3	3.2	0.37	10.7	7.7

2.1.2 剑桥滤片捕集烟气口数对吡啶和吡啶在烟气中分布的影响

剑桥滤片的捕集效果不仅决定于颗粒的大小，还会受捕集量、滤片上已捕集物等因素影响。实验比较了剑桥滤片捕集烟气口数对吡啶和吡啶在烟气中分布的影响，图1列出了HTPs和传统卷烟烟气中代表性吡啶和吡啶类物质在烟气粒相物和气相物中的分布情况。结果表明：随着剑桥滤片捕集的烟气口数从8口增加至32口，除了吡啶随捕集的烟气口数增加在粒相物中的分布略微增加外，吡啶和吡啶类物质在烟气粒相物和气相物中的分布和总量均未受明显影

响。随着抽吸口数的增加，剑桥滤片中捕集的水分和醇类等极性物质增加，故对极性较强的吡啶捕集率略微增加。综合考虑为了满足后续仪器检测要求，实验选取抽吸4支烟，抽吸口数共32口。

2.2 分析方法的评价

方法评价结果（表4）表明，12种吡啶和吡啶在测定的浓度范围内线性关系良好，相对标准偏差小于4.8%，回收率在88%到103%，方法精密度好，定量准确，能够满足HTPs烟气粒相物和烟气的相物中吡啶和吡啶的定量分析。

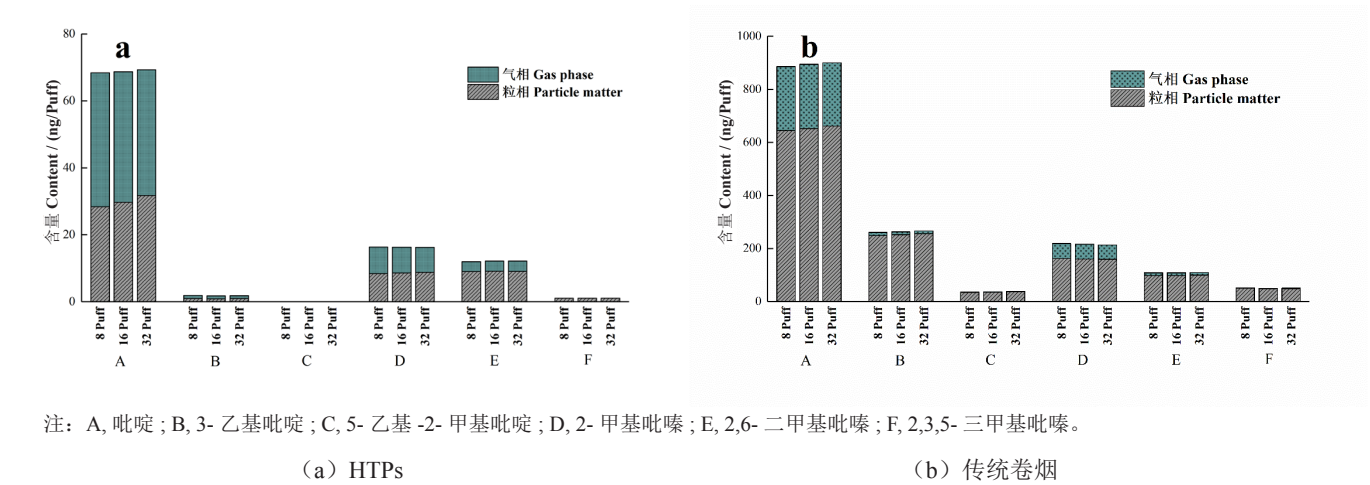


图 1 不同捕集口数对吡嗪和吡啶类物质分布的影响

Fig. 1 The influence of different trapping puffs on distributions of pyrazines and pyridines

表 4 方法的线性相关系数、定量限、精密度与回收率

Tab. 4 Linear correlation coefficient, quantitation limit, precision and recovery of the method

化合物 Compounds	气相物 Gas phase				粒相物 Particle matter			
	R	LOQs/ (ng/Puff)	RSD/% (n=7)	回收率 Recovery/% (n=3)	R	LOQs/ (ng/ Puff)	RSD/% (n=7)	回收率 Recovery/% (n=3)
吡啶 Pyridine	1.000	0.16	4.8	88~93	1.000	0.37	4.1	92~103
2- 甲基吡啶 2-Methylpyrazine	0.998	0.53	1.8	94~98	1.000	0.80	1.4	94~101
2- 乙基吡啶 2-Ethylpyridine	1.000	0.34	4.1	90~97	0.996	0.37	4.2	91~98
2,5- 二甲基吡啶 2,5-Dimethylpyrazine	0.995	0.59	3.3	93~98	0.996	0.59	4.6	93~102
2,6- 二甲基吡啶 2,6-Mimethylpyrazine	0.999	0.44	3.8	92~99	0.999	0.66	3.7	92~101
2- 甲氧基吡啶 2-Methoxypyrazine	1.000	0.20	3.1	91~97	0.997	0.58	3.7	90~99
2,3- 二甲基吡啶 2,3-Dimethylpyrazine	0.999	0.54	4.1	92~97	0.999	0.63	1.8	91~97
2- 丙基吡啶 2-Propylpyridine	0.999	0.24	4.2	92~97	1.000	0.54	3.7	89~101
3- 乙基吡啶 3-Ethylpyridine	0.999	0.36	4.3	93~96	0.998	0.33	2.1	93~102
2,3,5- 三甲基吡啶 2,3,5-Trimethylpyrazine	0.999	0.58	3.0	88~95	0.997	0.72	3.4	92~98
5- 乙基 -2- 甲基吡啶 5-Ethyl-2-methylpyridine	0.999	0.39	2.6	87~96	1.000	0.65	4.2	91~97
2,3,5,6- 四甲基吡啶 2,3,5,6-Tetramethylpyrazine	0.999	0.58	2.8	90~97	0.999	0.55	4.3	91~97

2.3 吡嗪和吡啶在烟气粒相物和气相物中的含量和分布比较

2.3.1 含量比较

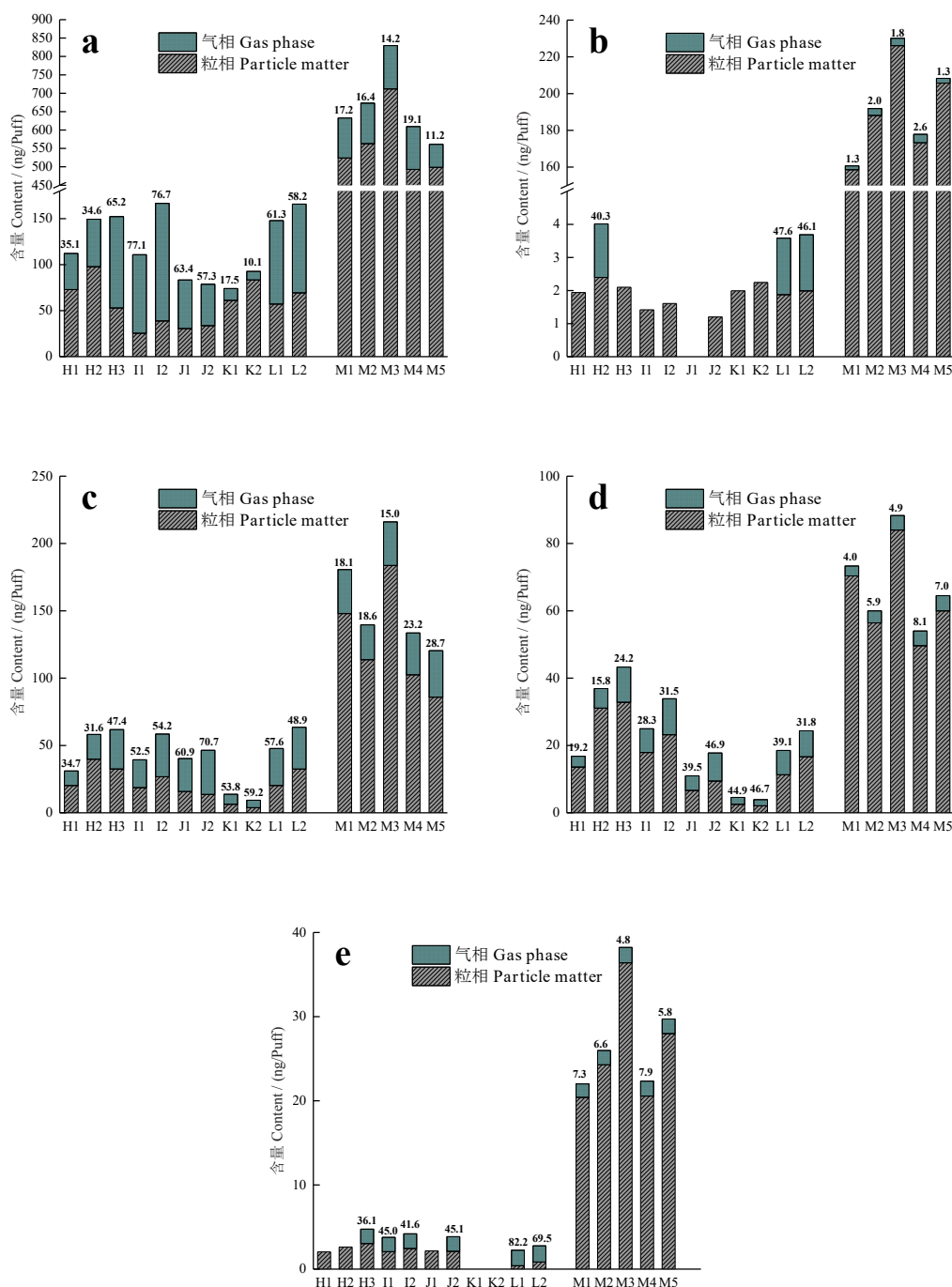
HTPs 在加热条件下产生烟气气溶胶，与传统卷烟相比，由于未经过高温裂解阶段，因此产生的气溶胶理化性质与传统卷烟明显不同^[13-14]。本文比较了 11 种 HTPs（包含 5 个品牌）和 5 种传统卷烟烟气中吡嗪和吡啶的含量。结果（图 2）表明：① HTPs 烟

气中吡嗪和吡啶物质含量明显低于传统卷烟，尤其是 3- 乙基吡啶等吡啶类成分在高温裂解下大量产生，在加热条件下产生量较小。② HTPs 烟气中吡啶类物质以吡啶为主，吡啶含量在 74.1~166.6 ng/ 口，部分样品中检出 3- 乙基吡啶和 2- 乙基吡啶，而 2- 丙基吡啶和 5- 乙基 -2- 甲基吡啶未能检出（低于定量限）；③ HTPs 烟气中吡啶类物质以 2- 甲基吡啶和二甲基吡啶为主，2- 甲基吡啶含量在 9.3~63.5 ng/ 口，二甲基

吡嗪含量在 11.0~71.8 ng/口, 部分样品中检出 2,3,5-三甲基吡嗪和 2,3,5,6-四甲基吡嗪。

不同品牌 HTPs 烟气中吡嗪和吡啶物质的含量差异明显。结合不同 HTPs 芯材的成分含量和加热温度

分析结果(表 5), J 品牌 HTPs 加热温度低, K 品牌 HTPs 芯材中总氮含量最低, 可能是其烟气中吡嗪和吡啶类含量低的主要原因。



注: (a) 吡啶; (b) 3-乙基吡啶; (c) 2-甲基吡嗪; (d) 2,6-二甲基吡嗪; (e) 2,3,5-三甲基吡嗪; 柱形图上方标识为吡嗪和吡啶在气相中的占比(%)。

图 2 HTPs (5 个品牌, H1~H3, I1~I2, J1~J2, K1~K2 和 L1~L2) 与传统常规卷烟 (M1~M5) 烟气颗粒物
和烟气气相中吡嗪和吡啶含量和分布比较

Fig. 2 The content and distribution of pyrazines and pyridines in smoke particle matter and gas phase of heated tobacco products (5 different brands, H1~H3, I1~I2, J1~J2, K1~K2 and L1~L2) and traditional cigarette (M1~M5)

表 5 不同 HTPs 芯材中几种主要成分的含量和加热温度

Tab. 5 Content of several main components in tobacco material of different heated tobacco products and relevant heating temperatures

编号	丙二醇/(mg/g)	丙三醇/(mg/g)	水分/%	水溶性糖/%	总氮/%	加热温度/℃
H1	1.22	88.92	8.50	7.12	1.76	340
H2	1.07	85.44	9.90	9.30	1.71	340
H3	0.92	93.16	8.21	7.98	1.72	340
I1	0.47	96.44	8.82	9.79	1.67	340
I2	0.76	106.44	8.52	8.68	1.68	340
J1	1.30	62.16	9.59	5.58	1.42	240
J2	0.74	61.76	10.68	5.04	1.39	240
K1	2.30	48.88	7.62	7.43	1.12	340
K2	4.55	45.78	7.31	7.00	0.92	340
L1	1.24	135.84	7.70	8.78	1.44	300
L2	1.09	126.18	8.75	8.77	1.48	300

2.3.2 分布比较

由图 2 可知，除品牌 K，吡嗪和吡啶类物质在 HTPs 烟气气相物中的分布比例明显高于传统卷烟，尤其是分子量较小的吡啶和 2- 甲基吡嗪。这可能是由于 HTPs 烟气气溶胶粒径明显小于传统卷烟烟气气溶胶^[14]，从而使剑桥滤片捕集的粒相物少于传统卷烟所致。品牌 K 可能受芯基材原料和配方的影响，其中的发烟剂丙二醇含量高、丙三醇含量低、总氮含量低，导致产生的气溶胶与其他品牌 HTPs 存在差异^[15]，增加了剑桥滤片对其烟气中吡嗪和吡啶的捕集率。

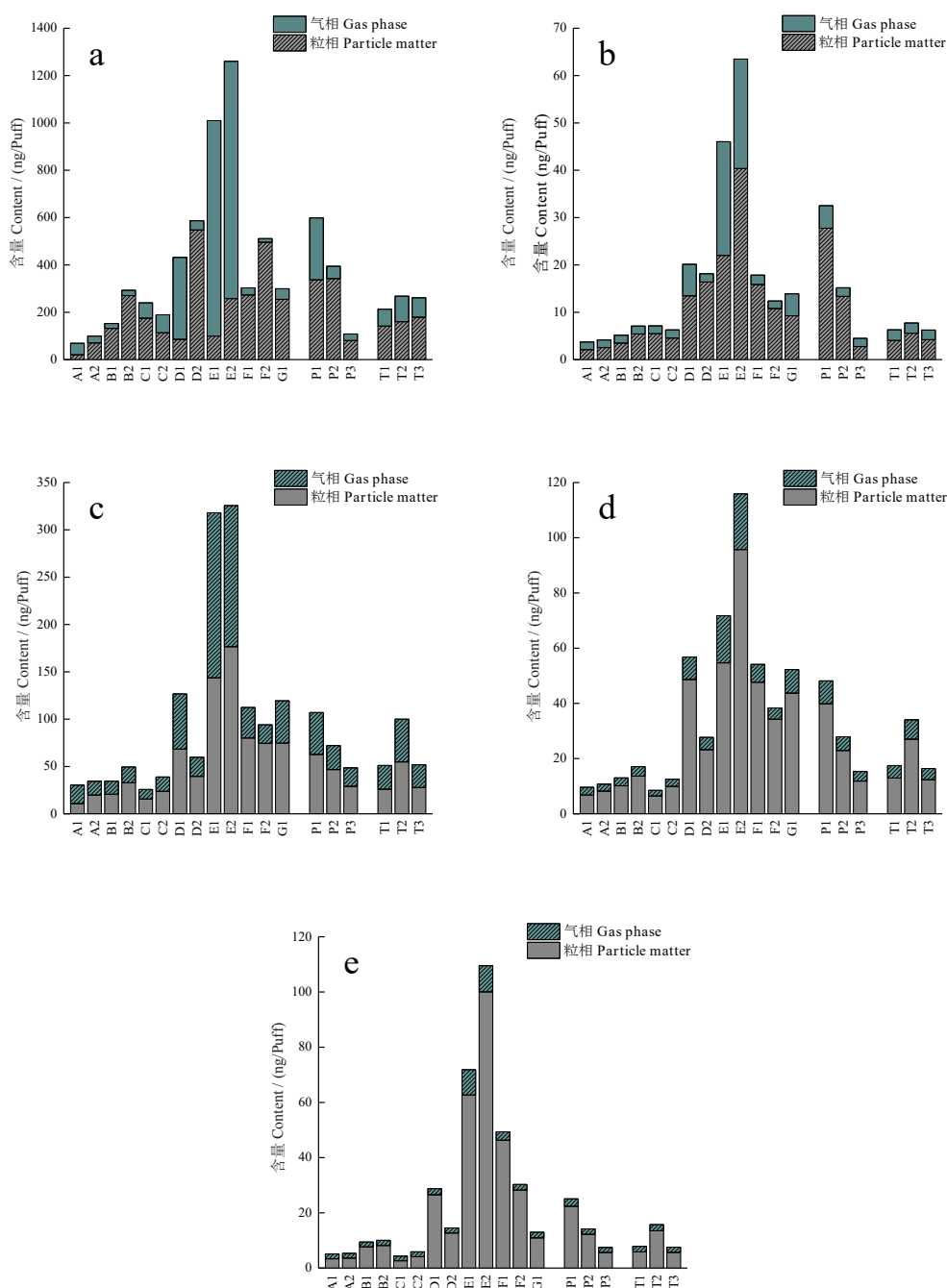
不同品牌 HTPs 中吡嗪和吡啶类物质在气相物和粒相物中的分布比例差别明显，而在不同品牌传统卷烟中的分布则较为接近。这可能与两种类型卷烟的烟气产生方式及气溶胶性质有关，传统卷烟的烟气通过燃烧产生，产生的气溶胶粒径大小和分布较为相似，而不同品牌 HTPs 的添加剂、加热温度、加热方式等均存在一定差异，产生的气溶胶粒径大小和分布不同^[14, 16]。

进一步比较不同吡嗪和吡啶类物质在烟气中的分布情况，可知随着吡嗪和吡啶取代基的增加，其极性降低，在烟气粒相物中的分布比例增加，如 5- 乙基 -2 甲基吡啶和 2,3,5- 三甲基吡嗪主要分布于粒相物中。

2.4 不同类型烟叶烟气中吡嗪和吡啶类物质的比较

芯基材的主体加工原料来源于烟叶，调制后的烟叶中含有一定量的吡嗪和吡啶类物质^[1, 7]，此外芯基材中的含氮化合物在加热条件下也会发生反应产生吡嗪和吡啶类物质^[10]，以不同类型烟叶配方为原料生产的芯基材在加热条件下生成的吡嗪和吡啶类物质可能存在差异。

不同类型、不同部位、不同品种烟叶制备的烟支采用电子烤烟器在 257.6℃ 下进行加热，产生的烟气中吡嗪和吡啶的分布和含量结果见图 3。可以看出：①吡嗪和吡啶类物质含量排序为：白肋烟>香料烟、晾晒烟>烤烟，白肋烟和晒红烟烟气气相物中分子量较小的吡啶和 2- 甲基吡嗪分布比例明显高于其他类型烟叶。②比较同品种不同香型烤烟烟叶，中间香型烤烟烟叶在加热条件下释放出的吡嗪和吡啶含量高于浓香型烟叶和清香型烟叶，清香型烟叶烟气气相物中的吡啶和 2- 甲基吡嗪分布比例略高于中间香型烟叶和浓香型烟叶。③比较同品种不同部位烟叶，从上部烟叶到下部烟叶在加热条件下释放出的吡嗪和吡啶含量依次降低，中部烟叶烟气相物中的吡嗪和吡啶分布比例略低于上部和下部烟叶。④比较云南产区同等级不同品种烟叶，K326、云 87、红大烟叶在加热条件下释放出的吡啶含量相似，云 87 烟叶在加热条件下释放出的吡嗪含量高于 K326 和红大烟叶，3 个品种烟叶烟气相物中的吡嗪和吡啶分布比例接近。



(a) 吡啶 ; (b) 3-乙基吡啶 ; (c) 2-甲基吡嗪 ; (d) 2,6-二甲基吡嗪 ; (e) 2,3,5-三甲基吡嗪

图 3 不同类型烟叶在相同加热条件下烟气中吡嗪和吡啶含量和分布比较

Fig. 3 Comparison of content and distribution of pyrazines and pyridines in smoke from different types of tobacco leaves under the same heating condition

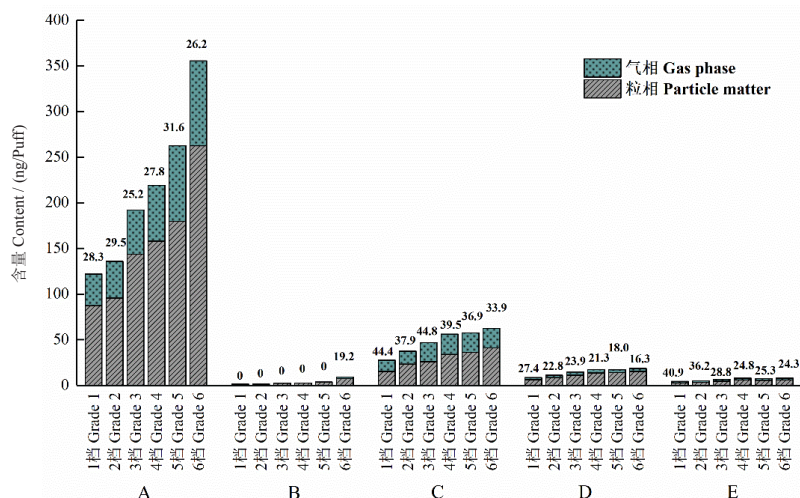
2.5 不同加热温度下烟气中吡嗪和吡啶类物质的比较

电子烤烟器可以调节 6 个加热档位，档位由 1 档至 6 档加热温度依次增加，各档平均加热温度分别为 220.9℃、231.8℃、239.4℃、252.3℃、257.6℃、265.8℃。选择同一烟叶卷制的卷烟样品，测定了不同加热温度下烟气中吡嗪和吡啶类物质的分布情况，

测定结果（图 4）表明：①加热温度提高有利于吡嗪和吡啶类物质的生成，其中吡啶类物质在采用 6 档加热时生成量增加最多，2-乙基吡啶在 5 档和 6 档加热时才检测到，2-丙基吡啶在 6 档加热时才检测到，即在较高温度下更有利于吡啶的生成；②吡嗪类物质在采用前 4 档加热时生成量随档位增加而明显增加，采

用 5 档和 6 档加热时生成量增加率不明显, 即吡嗪在适中的加热温度下即可达到较大的生成量。③比较不同加热档位下吡嗪和吡啶在烟气气相物和粒相物中的分配, 可以看出加热档位增加至 4 档以上时, 吡嗪在

气相物中的分布比例降低; 不同加热档位下吡啶在烟气气相物和粒相物中的分配差异不明显。以上结果表明, 控制合适的加热温度可以控制吡嗪和吡啶的生成量。



注: A, 吡嗪; B, 3-乙基吡啶; C, 2-甲基吡嗪; D, 2,6-二甲基吡嗪; E, 2,3,5-三甲基吡嗪。

图 4 不同加热温度下烟气中吡嗪和吡啶类物质的比较

Fig. 4 Comparison of content of pyrazines and pyridines in cigarette smoke at different heating temperatures

3 结论

采用剑桥滤片和水溶液分别捕集 HTPs 烟气粒相物和气相物, 测定了粒相物和气相物中吡嗪和吡啶类物质的含量和分布, 并研究了烟叶类型、加热温度对吡嗪和吡啶生成的影响。研究发现: (1) HTPs 烟气中主要含有吡啶、2-甲基吡嗪和二甲基吡嗪, 部分品牌 HTPs 烟气中吡嗪和吡啶类物质含量差异明显。(2) 除了 1 个品牌外, 吡嗪和吡啶类物质在 HTPs 烟气气相物中的分布比例明显高于传统卷烟, 在不同品牌 HTPs 烟气中分布比例差别明显。

(3) 随着吡嗪和吡啶类物质随着取代基增加, 在烟气粒相物中的分布比例增加。(4) 在相同加热条件下, 吡嗪和吡啶生成量为白肋烟 > 晾晒烟、香料烟 > 烤烟, 上部烟叶 > 中部烟叶 > 下部烟叶, 云 87 > K326、红大; 白肋烟、晒红烟和上部烟叶中吡啶和 2-甲基吡嗪在气相物中的分布比例明显高于其他类型烟叶原料。(5) 加热温度的增加有利于吡嗪和吡啶的生成, 吡嗪在适中的加热温度下即达到较大的生成量, 吡啶在较高温度下更利于生成, 随着加热温度增加吡啶在烟气气相物和粒相物中的分配差异不明显, 吡嗪在气相物中的分布比例降低。通过调控 HTPs 原料的叶组配方及加热温度, 可调控烟气气

溶胶中吡啶和吡啶的生成量及分布, 研究结果可为 HTPs 产品配方设计和烟气评价提供支持。

参考文献

- [1] Schmeltz I, Hoffmann D. Nitrogen-containing compounds in tobacco and tobacco smoke[J]. Chemical Reviews, 1977, 77(3): 295-311.
- [2] 吴鸣, 洗可法, 赵明月. 云南烤烟中半挥发性碱性成分的分析[J]. 中国烟草学报, 1999, 5 (1): 11-14.
WU Ming, XIAN Kefa, ZHAO Mingyue. The Analysis of semi-volatile basic components in Yunnan flue-cured tobacco[J]. Acta Tabacaria Sinica, 1999, 5 (1): 11-14.
- [3] Alpert H R, Agaku I T, Connolly G N. A study of pyrazines in cigarettes and how additives might be used to enhance tobacco addiction[J]. Tobacco control, 2016, 25(4): 444-450.
- [4] Scalone G L L, Lamichhane P, Cucu T, et al. Impact of different enzymatic hydrolysates of whey protein on the formation of pyrazines in Maillard model systems[J]. Food Chemistry, 2019, 278(APR.25):533-544.
- [5] Joana P, Iuliia K, Vittorio C, et al. Analysis of volatile organic compounds in crumb and crust of different baked and toasted gluten-free breads by direct PTR-ToF-MS and fast-GC- PTR-ToF-MS[J]. Journal of Mass Spectrometry, 2018, 53(9): 893-902.
- [6] Rychen G, Aquilina G, Azimonti G, et al. Safety and efficacy of pyrazine derivatives including saturated ones belonging to chemical group 24 when used as flavourings for all animal species[J]. Efsa Journal, 2017, 15(2): 4671.
- [7] 石倩倩, 刘志华, 朱瑞芝, 等. 烟草中吡嗪和吡啶类香味成分含量及差异性研究[J]. 分析试验室, 2016, 35(12): 1392-1397.

- SHI Qianqian, LIU Zhihua, ZHU Ruizhi, et al. Study on the content and variation of flavor compounds of pyrazine and pyridine in tobacco[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2016, 35(12): 1392-1397.
- [8] 王维生, 谈宇, 李钢, 等. 应用 GC/AED 技术分离检测主流烟气气相物中含氮成分 [J]. 广西大学学报 (自然科学版), 2013, 38(3): 544-549.
- WANG Weisheng, TAN Yu, LI Gang, et al. Application of GC/AED for the isolation and determination of compounds containing N element in particulate matter of mainstream smoke[J]. Journal of Guangxi University(Natural Science), 2013, 38(3): 544-549.
- [9] 司晓喜, 张凤梅, 朱瑞芝, 等. 气相色谱-正化学电离源-飞行时间质谱法测定烟草吸食者唾液中的吡嗪和吡啶类物质 [J]. 质谱学报, 2018, 39(4): 467-475.
- SI Xiaoxi, ZHANG Fengmei, ZHU Ruizhi, et al. Determination of pyrazines and pyridines in saliva of tobacco smokers by gas chromatography-positive chemical ionization-time of flight mass spectrometry[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2018, 39(4): 467-475.
- [10] 王华, 罗福明, 黎玉茗, 等. 热重-冷阱捕集-气相色谱/质谱法分析不同烟草基质受热过程中的逸出物 [J]. 烟草科技, 2018, 51(1): 50-58.
- WANG Hua, LUO Fuming, LI Yuming, et al. Emission analysis from thermal decomposition of different tobacco materials by thermogravimetric analysis coupled cold trap and GC/MS[J]. Tobacco Science & Technology, 2018, 51(1): 50-58.
- [11] El-Hage R, El-Hellani A, Salman R, et al. Fate of pyrazines in the flavored liquids of e-cigarettes[J]. Aerosol Science and Technology, 2018, 52(4): 377-384.
- [12] Caldwell B, Sumner W, Crane J. A systematic review of nicotine by inhalation: is there a role for the inhaled route?[J]. Nicotine & Tobacco Research, 2012, 14(10): 1127-1139.
- [13] Bekki K, Inaba Y, Uchiyama S, et al. Comparison of chemicals in mainstream smoke in heat-not-burn tobacco and combustion cigarettes[J]. Journal of UOEH, 2017, 39(3): 201-207.
- [14] 司晓喜, 汤建国, 朱瑞芝, 等. 两种抽吸模式下电加热不燃烧卷烟烟气气溶胶的粒径分布 [J]. 烟草科技, 2018, 51(8): 47-52.
- SI Xiaoxi, TANG Jianguo, ZHU Ruizhi, et al. Aerosol particle size distribution from an electrical heat-not-burn product under ISO and HCI smoking regimes[J]. Tobacco Science & Technology, 2018, 51(8): 47-52.
- [15] 王孝峰, 周顺, 何庆, 等. 加热状态下烟草气溶胶释放特性的影响因素: 温度, 甘油和气氛 [J]. 烟草科技, 2017, 50 (10): 48-54.
- WANG Xiaofeng, ZHOU Shun, HE Qing, et al. Factors influencing aerosol release characteristics of tobacco heated at low temperature: temperature, glycerol and atmosphere[J]. Tobacco Science & Technology, 2017, 50 (10): 48-54.
- [16] 刘珊, 崔凯, 曾世通, 等. 加热非燃烧型烟草制品剖析 [J]. 烟草科技, 2016 (11): 56-65.
- LIU Shan, CUI Kai, ZENG Shitong, et al. Analysis of blend and aerosol composition of two heat-not-burn tobacco products[J]. Tobacco Science & Technology, 2016(11): 56-65.

Study on the distribution and influencing factors of pyrazines and pyridines in the smoke aerosol of heated tobacco products

XIANG Benfu^{1,2}, LIU Zhihua^{1,2}, ZHU Ruizhi², ZHANG Fengmei², TANG Jianguo²,
LIU Chunbo², SHEN Qingpeng², MIAO Mingming², JIANG Lihong^{1*}, SI Xiaoxi^{2*}

¹ School of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650224, China;

² Yunnan Key Laboratory of Tobacco Chemistry, R&D Center of China Tobacco Yunnan Industrial Co., Ltd., Kunming 650231, China

Abstract: [Objective] This study aims to investigate the formation, distribution and influencing factors of pyrazine and pyridine in the smoke aerosol of heated tobacco products (HTPs). [Methods] Particle matter and gas phase of smoke aerosol were collected by cambridge filter and aqueous solution, respectively. The contents of pyrazines and pyridines in particle matter and gas phase were determined by gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS), and the effects of tobacco type and heating temperature on the formation of pyrazines and pyridines were also studied. [Results] 1) Pyridine, 2-methyl pyrazines and dimethyl pyrazines were dominant pyrazines and pyridines in HTPs smoke aerosol, and the content of pyrazines and pyridines in smoke aerosol of different brands of HTPs was obviously different. 2) The distribution ratios of pyrazines and pyridines in the gas phase of HTPs smoke aerosol were significantly higher than that in traditional cigarette, especially the low-molecular-weight pyridine and 2-methylpyrazine. 3) Under the same heating condition, the yield of pyrazines and pyridines was higher from burley tobacco than from sun-cured tobacco, and aromatic tobacco than from flue-cured tobacco, higher from the upper tobacco leaf than from the middle tobacco leaf and the lower tobacco leaf, and higher from yunyan 87 variety than from K326 and hongda variety. The distribution of pyridine and 2-methylpyrazine in the gas phase from burley tobacco, sun-cured tobacco and upper tobacco leaves was significantly higher than that from other tobacco materials. 4) The increase of heating temperature was conducive to the formation of pyrazines and pyridines, and the proportion of pyrazine in the gas phase decreased. [Conclusion] Increasing the amount of burley tobacco and upper tobacco leaves in HTPs can increase the yield of pyridines and pyridines in smoke and their distribution proportion in the gas phase. Moderate heating temperature can lead to a high content of pyrazines in smoke and high distribution proportion in the gas phase. The results of this study provide reference for the design and smoke evaluation of HTPs.

Keywords: heated tobacco products (HTPs); aerosol; particle matter; gas phase; pyrazine; pyridine; GC/MS

*Corresponding author. Email: sixiaoxi2006@126.com