

烟草和烟气化学

刘梦梦, 王晨辉, 张媛, 等. 加热卷烟烟气 pH 值与烟碱含量的关系研究[J]. 中国烟草学报, 2023, 29(3). LIU Mengmeng, WANG Chenhui, ZHANG Yuan, et al. Relationship between pH value and nicotine content in heated cigarette smoke [J]. Acta Tabacaria Sinica, 2023, 29(3). doi:10.16472/j.chinatobacco. 2022.102

加热卷烟烟气 pH 值与烟碱含量的关系研究

刘梦梦, 王晨辉, 张媛, 朱龙杰, 董卉林, 伍鹏霖,

吴昌健, 朱怀远, 曹毅*

江苏中烟工业有限责任公司, 南京市建邺区兴隆大街 29 号 210019

摘要: 为探究不同抽吸模式下加热卷烟烟气 pH 值与烟碱含量的关系, 建立了加热卷烟烟气颗粒物 pH 值的测定方法, 采用 GC-FID 测定了 14 种市售加热卷烟样品不同抽吸模式下烟气颗粒物中总烟碱和游离烟碱含量, 分析烟气颗粒物 pH 值、游离烟碱和总烟碱含量以及加热卷烟劲头之间的关系。结果表明: (1) 建立的加热卷烟烟气颗粒物 pH 值的测定方法日内和日间相对标准偏差均小于 1%, 重复性和再现性良好。(2) 加热卷烟烟气颗粒物 pH 值受抽吸模式影响较大, ISO 模式 (6.02~6.46) 下 pH 值明显高于 HCl 模式 (5.92~6.18); (3) ISO 和 HCl 两种模式下, 烟气中总烟碱含量分别在 0.45~0.65 mg/支和 1.30~1.88 mg/支, 而游离烟碱含量分别在 0.12~0.24 mg/支和 0.16~0.44 mg/支; (4) 不同抽吸模式下的烟气颗粒物 pH 值均与游离烟碱占比、游离烟碱含量呈显著正相关; (5) 总烟碱含量与游离烟碱含量也呈显著正相关, 但与烟气 pH 值、游离烟碱占比之间均无相关性; (6) HCl 模式下, 加热卷烟劲头与烟气颗粒物 pH 值、游离烟碱含量及游离烟碱占比之间均存在一定相关性。

关键词: 加热卷烟; 抽吸模式; 烟气 pH 值; 烟碱; 游离烟碱; 相关性分析

作为一种易挥发、碱性较强的吡啶族生物碱, 烟碱 ($pK_{a1}=3.15$, $pK_{a2}=7.87$) 是烟草的特有成分, 其含量占烟草生物碱总量的 95% 以上。在烟草及卷烟烟气中, 烟碱大部分以结合态的质子化形式存在, 小部分以非质子化的游离烟碱形式存在^[1-3]。研究表明, 卷烟烟气劲头与非质子化的游离烟碱有着更为密切的关系, 游离烟碱含量越高则卷烟劲头越大^[4]。而烟气 pH 值与烟气中烟碱的存在形态密切相关^[5], 因此, 通过测定烟气 pH 值可以反映出卷烟烟丝及烟气中游离烟碱的占比, 进而间接反映卷烟劲头的强弱。

准确测定卷烟烟气 pH 值、研究其与烟气中烟碱和游离烟碱含量的关系, 对于卷烟吸食品质控制具有重要的理论意义和实用价值。近年来, 围绕上述方向, 研究者在传统烟草^[6-8]、电子烟^[9]和口含烟^[10-11]等新型烟草领域都取得了诸多进展。作为一种新型烟草制品,

加热卷烟的烟芯材料多用再造烟叶浆料、烟草粉末、木浆纤维等制备, 并添加大比例甘油作为发烟剂, 烟气中的成分与分布均与常规卷烟存在较大差异^[12-15]。胡安福^[16]和唐培培等^[17]分别研究了作为发烟剂的丙二醇和丙三醇对烟气中烟碱释放量的影响。龚淑果等^[18]研究了不同抽吸模式下加热卷烟烟气中烟碱等主要成分逐口释放量的变化。

目前的研究主要关注常规卷烟烟气 pH 值的测定方法, 从卷烟的抽吸方式和支数^[19]、萃取液组成和配比^[20-21]、萃取液对象^[22]及萃取方式^[23]等方面对方法参数进行优化, 但行业尚未建立对加热卷烟烟气颗粒物 pH 值的测定标准, 且加热卷烟烟气颗粒物 pH 值的测定及与烟碱、游离烟碱含量之间的关系也未见报道。基于此, 本文建立了加热卷烟烟气颗粒物 pH 值测定的方法, 采用 GC-FID 测定不同抽吸模式下烟

基金项目: 江苏中烟工业有限责任公司科技项目“加热卷烟烟气 pH 值和游离烟碱含量的关系研究”(202024)

作者简介: 刘梦梦 (1990—), 硕士, 工程师, 主要从事烟草化学研究, Tel: 025-69896754, Email: 202356@jszygs.com

通讯作者: 曹毅 (1980—), 博士, 高级工程师, Email: caoyi@jszygs.com

收稿日期: 2022-05-18; **网络出版日期:** 2023-03-10

气粒相物中总烟碱和游离烟碱含量,并分析 14 种市售加热卷烟样品劲头、烟气粒相物 pH 值、游离烟碱和总烟碱含量之间的相关关系,为加热卷烟产品研发和质量管控提供依据。

1 材料与方法

1.1 仪器、试剂与材料

SML600 E&H 电子烟/加热卷烟吸烟机(合肥众沃仪器技术有限公司); S210 pH 计(德国 Mettler Toledo 公司); iQOS 加热烟具(美国 Philip Morris 公司), 电子天平(德国 Mettler Toledo 公司,感量 0.1 mg); HY-5A 回旋振荡器(金坛市迅生仪器厂); 7890A 气相色谱仪(配有 FID 检测器,美国 Agilent 公司); 玻璃填充柱(1.8 m×2 mm, 固定相: 100 目酸洗的硅烷化担体上涂渍 10%PEG 20 mol/L+2% KOH,美国 Agilent 公司)。

甲基-叔丁基醚(色谱纯,美国 Tedia 公司); 异丙醇、喹啉、氢氧化钠(分析纯,国药集团化学试剂有限公司); 超纯水: 电阻率 $\geq 18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ (德国默克公司); 剑桥滤片: $\Phi 44 \text{ mm}$ (德国 Borgwaldt kc 公司)。

电极保存溶液: 氯化钾饱和溶液; 校准用的标准缓冲溶液: 邻苯二甲酸氢钾标准缓冲溶液(pH=4.00)和混合磷酸盐标准缓冲溶液(pH=6.86)。

14 种加热卷烟制品具体信息见表 1。

表 1 加热卷烟样品信息
Tab.1 Sample information of heated tobacco products

样品名称	样品编号	产品系列	烟支圆周/mm
Heets Amber Label	1	Heets 系列	24
Heets Green Label	2		24
Heets Yellow Label	3		24
Heets From Marlboro	4		24
Heets Blue Label	5		24
Heets Turquoise Label	6		24
Parliament Fresh	7	Parliament 系列	24
Parliament Blue	8		24
Marlboro Original	9	Marlboro 系列	24
Marlboro Menthol	10		24
Marlboro Mint	11		24
Marlboro Yellow Menthol	12		24
Marlboro Balanced Regular	13		24
Marlboro Smooth Regular	14		24

1.2 实验方法和条件

1.2.1 加热卷烟烟气粒相物 pH 值的测定

分别按照 GB/T 5606.1—2004^[24]和 GB/T 16447—2004^[25]的方法抽样并调节加热卷烟样品。参考常规卷

烟的国际标准规定,分别在 ISO 和 HCI 模式下抽吸加热卷烟样品,抽吸参数如表 2 所示。每张剑桥滤片收集 4 支加热卷烟烟气粒相物。

将收集有烟气粒相物的剑桥滤片转移至 50 mL 具塞锥形瓶中,用脱脂棉将捕集器擦拭两遍一并放入锥形瓶中。于锥形瓶中加入 20 mL 异丙醇与水体积比为 1:1 的萃取溶液,塞上玻璃塞并在回旋振荡器上振荡 30 min。取下锥形瓶放于暗处静置 1 h。收集上清液,用校正过的 pH 计测溶液 pH 值,每个样品平行测定两次,取平均值。

表 2 加热卷烟抽吸参数
Tab.2 Smoking parameters of heated tobacco products

抽吸模式	抽吸容量/mL	抽吸时间/s	抽吸间隔/s	抽吸口数/口
ISO	35	2	60	6
HCI	55	2	30	12

1.2.2 加热卷烟烟气粒相物总烟碱和游离烟碱含量的测定

按照 1.2.1 中平衡和抽吸条件,在 ISO 和 HCI 两种模式下分别抽吸加热卷烟样品,每张滤片捕集 4 支加热卷烟粒相物。将收集有烟气粒相物的剑桥滤片转移至 50 mL 具塞锥形瓶中,用脱脂棉将捕集器擦拭两遍一并放入锥形瓶中。

参考标准 YC/T 246—2008^[26]方法,加入含内标(喹啉,含量为 0.04 mg/mL)的甲基-叔丁基醚萃取液 30 mL,在振荡摇床(转速为 150 r/min)上振荡萃取 30 min 后,取溶液过 0.22 μm 有机滤膜,上机进行 GC-FID 分析测定总烟碱含量。

取 20 mL 上述过程得到的萃取液,加 20 mL 中性水(用 0.01 mol/L 的 NaOH 溶液调节 pH 至 7.0),充分振荡,静置分层后,取上清液过 0.22 μm 有机滤膜,上机进行 GC-FID 分析,测定游离烟碱含量^[27]。

色谱分析条件: 色谱柱: 玻璃填充柱; 柱箱温度: 170℃(等温线); 进样口温度: 250℃; FID 检测器温度: 250℃; 载气: 氮气,恒流模式, 30 mL/min; 进样体积: 2 μL 。

1.2.3 数据处理

对不同抽吸模式下加热卷烟烟气粒相物的 pH 值与总烟碱、游离烟碱以及游离烟碱占比四组数据用 SPSS 26.0 软件进行相关性分析。

1.2.4 加热卷烟烟气粒相物的 pH 值、总烟碱与游离烟碱含量与卷烟感官品质的相关分析

加热卷烟感官品质评价由具有卷烟感官评吸技术资格的研究人员参与,针对加热卷烟劲头进行评分,

分值为 0~10 分，劲头越强得分越高。数据之间的相关分析采用 SPSS 26.0 数据统计分析软件完成。

2 结果与讨论

2.1 烟气粒相物 pH 值的测定

2.1.1 加热卷烟抽吸数量的影响

考察烟支数量对结果的影响，在 ISO 模式下对抽

吸后主流烟气总粒相物（TPM）和萃取液的 pH 值进行测定，每种抽吸数量平行测定 5 次，结果见表 3。随着卷烟抽吸数量的增加，烟气 pH 值呈下降趋势，与文献报道^[22]结果一致。当烟支数量为 4 时，测得萃取液 pH 值相对标准偏差（RSD）最小，结果最稳定。因此，方法选取烟支抽吸数量为 4。

表 3 不同烟支数量对萃取液 pH 值的影响
Tab.3 Effect of number of cigarettes on the pH of the extract

烟支数量/支	指标	1	2	3	4	5	平均值	RSD/%
1	pH 值	6.910	6.990	6.880	6.670	7.120	6.910	2.142
	TPM/g	0.035	0.027	0.033	0.031	0.029	0.031	9.677
2	pH 值	6.780	6.630	6.690	6.800	6.510	6.680	1.587
	TPM/g	0.062	0.055	0.066	0.056	0.068	0.062	8.065
3	pH 值	6.340	6.320	6.390	6.300	6.360	6.340	0.489
	TPM/g	0.105	0.088	0.104	0.091	0.087	0.095	8.421
4	pH 值	6.240	6.220	6.230	6.260	6.280	6.240	0.353
	TPM/g	0.130	0.132	0.121	0.122	0.127	0.126	3.175
5	pH 值	6.150	6.130	6.090	6.170	6.180	6.140	0.521
	TPM/g	0.173	0.168	0.166	0.158	0.169	0.167	2.994
6	pH 值	6.090	6.210	6.040	6.130	6.140	6.120	0.915
	TPM/g	0.194	0.186	0.180	0.214	0.202	0.195	6.154

2.1.2 萃取液选取

测定卷烟烟气 pH 值时，早期普遍采用超纯水萃取，后来研究发现，滤片上粒相物中的有机质难溶于水，影响测定结果的真实性^[28]，后续普遍采用异丙醇和超纯水的混合溶剂进行萃取。

在 ISO 模式下，对异丙醇与水的体积比进行优化，

结果见表 4。随着异丙醇比例的增加，烟气粒相物 pH 值先降低后升高，当超纯水与异丙醇体积比为 1:1 时，烟气粒相物 pH 值达到最低，且相对标准偏差最小。当异丙醇与超纯水体积比大于 1:1 时，萃取液的 pH 值在一定时间内连续增大，无法准确测定。综上，最终选择异丙醇与超纯水体积比为 1:1 的萃取液。

表 4 萃取液中异丙醇和水的比例对 pH 值的影响
Tab.4 Influence of isopropanol-to-water ratio on the on pH value of extract

异丙醇：水 (V:V)	pH 值					平均值	RSD/%
	1	2	3	4	5		
1:3	6.75	6.70	6.53	6.48	6.65	6.62	1.54
1:2	6.50	6.45	6.49	6.55	6.34	6.47	1.10
1:1	6.24	6.26	6.26	6.27	6.23	6.25	0.24
2:1	6.18	6.33	6.41	6.44	6.54	6.38	1.88
3:1	6.21	6.37	6.58	6.61	6.64	6.48	2.56

2.1.3 萃取方式、萃取时间及静置时间选取

在 ISO 模式下，比较了超声和振荡两种萃取方式，结果显示，超声 20 min、30 min 以及振荡 30 min 后静

置，萃取液的 pH 值分别为 6.29、6.27 和 6.26，无显著差异。但超声过程中超声池的水温在 20 min 内上升了 40℃，易造成异丙醇挥发，引起样品浓度变化，因

此选择振荡萃取的方式。

如图 1 (a) 所示, 随振荡萃取时间增加, 萃取液 pH 值呈降低趋势, 当时间大于 30 min, 萃取液 pH 值趋于稳定, 静置后变化幅度不超过 0.02。因此选取萃取时间为 30 min。如图 1 (b) 所示, 在振荡萃取 30 min

后, 随着静置时间的增加, 萃取液的 pH 值逐渐降低, 当静置时间大于 40 min 后, 溶液的 pH 值趋于稳定, 变化范围在 -0.02~+0.02。为保证萃取完全, 选取静置 1 h 的实验方案。

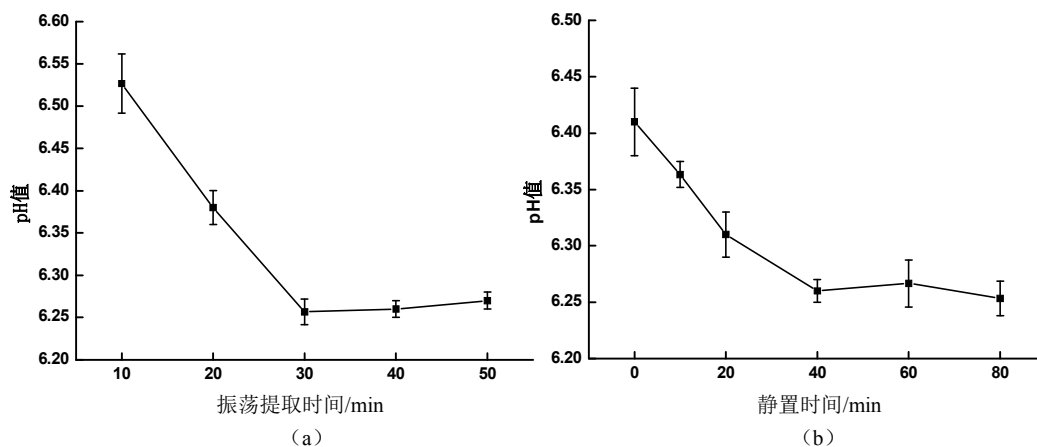


图 1 振荡时间 (a) 和静置时间 (b) 对 pH 值的影响
Fig.1 Effects of shaking time (a) and rest time (b) on pH value

2.1.4 方法精密度考察

同一天内, 对样品分别平行测定 5 次, 计算样品 pH 值的日内相对标准偏差; 连续测定 5 d, 计算样品 pH 值的日间相对标准偏差 (表 5)。结果表明方法的日内和日间 RSD 均小于 1%, 方法精密度较好。

表 5 样品日内和日间精密度
Tab.5 Intra-day and inter-day precision of samples

平行号	样品 pH 值				
	D1	D2	D3	D4	D5
1	6.31	6.24	6.26	6.25	6.28
2	6.29	6.22	6.27	6.20	6.25
3	6.26	6.23	6.31	6.23	6.29
4	6.28	6.26	6.27	6.22	6.27
5	6.33	6.19	6.23	6.27	6.33
平均值	6.29	6.23	6.27	6.23	6.28
日内 RSD/%	0.43	0.42	0.46	0.43	0.48
总平均值			6.26		
日间 RSD/%			0.45		

2.1.5 样品分析

采用建立的方法, 分别在 ISO 和 HCI 模式下抽吸加热卷烟样品, 并测定烟气粒相物的 pH 值, 结果见表 6。ISO 模式下, 14 种加热卷烟样品的 pH 值在 6.02~

6.46, 整体高于 HCI 模式 (5.92~6.18), 与文献结果一致^[29]。推测原因是烟气粒相物整体为弱酸性, ISO 模式下因抽吸容量小且抽吸口数少, 导致总的抽吸容量低, 烟气中迁移释放出的物质质量更少, 因此萃取液的酸性更弱^[30-31]。

表 6 实际样品分析结果
Tab.6 Analysis results of samples

样品编号	pH 值	
	ISO 模式	HCI 模式
1	6.46	6.13
2	6.39	6.05
3	6.33	5.99
4	6.28	6.00
5	6.42	6.02
6	6.30	6.17
7	6.02	6.11
8	6.17	5.92
9	6.29	6.18
10	6.26	6.03
11	6.34	6.06
12	6.32	6.08
13	6.33	6.00
14	6.43	6.15

2.2 烟气粒相物中总烟碱、游离烟碱的含量测定及与 pH 值的关系

2.2.1 方法检出限与定量限

采用 GC-FID 分析配制好的 6 级标液，并对烟碱的色谱峰与内标峰面积之比与其浓度比进行线性回归

分析，得到工作曲线回归方程及决定系数。平行测定最低浓度标液 10 次，计算标准偏差，以 3 倍标准偏差为测定方法的检出限，10 倍标准偏差为测定方法的定量限，结果见表 7。烟碱工作曲线的线性良好，方法灵敏度高。

表 7 分析方法的标准曲线、决定系数、检出限和定量限
Tab.7 Standard curve, correlation coefficient, limit of detection and limit of quantification of the analytical method

线性范围/（mg/mL）	标准曲线	决定系数 r^2	检出限/（ $\mu\text{g/mL}$ ）	定量限/（ $\mu\text{g/mL}$ ）
0.011~0.992	$y=0.8516x-0.1884$	0.9996	2.36	7.85

2.2.2 方法回收率

在 HCl 抽吸模式下，取加热卷烟样品 4 支，按照 1.2.2 中烟碱和游离烟碱含量的检测方法进行加标回收实验，根据加入量和测定量，计算出低、中、高 3 种加入量下游离烟碱和总烟碱的回收率，见表 8。烟气粒相物中烟碱测定方法的回收率在 96.95%~101.28%，游离烟碱测定方法的回收率在 90.65%~

92.53%，表明方法准确性较高，适合于加热卷烟烟气粒相物中烟碱和游离烟碱的测定。而游离烟碱测定方法的回收率明显低于总烟碱，可能是因为萃取液均为弱酸性，加入的游离烟碱部分转化为结合态烟碱并溶于水，因此在水相和甲基-叔丁基醚相的分配比增大，测得的游离烟碱含量偏低，与文献结果一致^[27]。

表 8 方法回收率
Tab.8 Method recoveries

指标	未加标检测值/mg	标样加入量/mg	加标后测定值/mg	回收率/%
烟气粒相物总烟碱	5.44	2.94	8.26	98.60
		5.38	10.49	96.95
		7.86	13.47	101.28
烟气粒相物游离烟碱	1.14	0.68	1.65	90.65
		1.09	2.04	91.48
		1.27	2.23	92.53

2.2.3 烟气粒相物的 pH 值与烟碱和游离烟碱含量的关系

采用 1.2.2 方法对 14 种市售加热卷烟样品在两种抽吸模式下烟气粒相物中烟碱及游离烟碱的含量分别进行测定，结果见表 9、10。由表 9 可知，ISO 模式下，14 种市售加热卷烟烟气粒相物中烟碱含量在 0.41~0.59 mg/支，而游离烟碱含量在 0.11~0.22 mg/支，游离烟碱占总烟碱比例在 25.42%~37.62%，与部分常规卷烟的结果差别不大^[27,32]。相应地，在 HCl 模式下，烟气粒相物中烟碱含量在 1.17~1.69 mg/支，而

游离烟碱含量在 0.15~0.39 mg/支，游离烟碱占总烟碱比例在 11.06%~23.38%。HCl 模式下，加热卷烟烟气粒相物中烟碱和游离烟碱的含量均高于 ISO 模式，其中总烟碱的单支释放量是 ISO 模式下的 2.09~3.63 倍，略高于常规卷烟^[33-34]，而游离烟碱的单支释放量是 ISO 模式下的 1.06~2.64 倍。然而，ISO 模式下，烟气粒相物中游离烟碱占总烟碱的比值却显著高于 HCl 模式，与烟气粒相物 pH 值检测结果的趋势一致，推测可能是 HCl 模式下由于抽吸容量和口数的增加，烟芯材料中挥发性有机酸迁移能力强于烟碱所致。

表 9 ISO 模式下加热卷烟烟气粒相物的 pH 值、烟碱和游离烟碱的含量

Tab.9 pH value of particulate matter, nicotine and free nicotine contents in smoke of heated tobacco products under ISO smoking regime

加热卷烟编号	烟气粒相物 pH 值	总烟碱含量/(mg/支)	游离烟碱含量/(mg/支)	游离烟碱占比/%
1	6.46	0.46	0.17	37.62
2	6.39	0.46	0.16	35.66
3	6.33	0.51	0.16	31.21
4	6.28	0.49	0.14	27.62
5	6.42	0.56	0.19	34.38
6	6.3	0.41	0.13	30.78
7	6.02	0.41	0.11	27.01
8	6.17	0.54	0.14	25.42
9	6.29	0.52	0.16	31.74
10	6.26	0.54	0.16	28.99
11	6.34	0.45	0.15	33.72
12	6.32	0.44	0.15	35.12
13	6.33	0.49	0.18	36.22
14	6.43	0.59	0.22	36.84

表 10 HCl 模式下加热卷烟烟气粒相物的 pH 值、烟碱和游离烟碱的含量

Tab.10 pH of particulate matter, nicotine and free nicotine contents in smoke of heated tobacco products under HCl smoking regime

加热卷烟编号	烟气粒相物 pH 值	总烟碱含量/(mg/支)	游离烟碱含量/(mg/支)	游离烟碱占比/%
1	6.13	1.33	0.28	20.73
2	6.05	1.17	0.24	20.23
3	5.99	1.55	0.17	11.06
4	6.00	1.37	0.23	16.55
5	6.02	1.17	0.21	17.72
6	6.17	1.35	0.28	21.01
7	6.11	1.49	0.29	19.36
8	5.92	1.26	0.15	11.75
9	6.18	1.49	0.32	21.52
10	6.03	1.21	0.21	17.15
11	6.06	1.27	0.24	19.19
12	6.08	1.55	0.26	16.80
13	6.00	1.52	0.22	14.16
14	6.15	1.69	0.39	23.38

对不同抽吸模式下加热卷烟烟气粒相物的 pH 值与总烟碱、游离烟碱以及游离烟碱占比四组数据进行相关性分析,结果见表 11、12。由表 11 可知,ISO 模式下,加热卷烟烟气粒相物 pH 值与游离烟碱占比 ($r = 0.832$, 显著性(双侧) < 0.001)、pH 值与游离烟碱含量 ($r = 0.798$, 显著性(双侧) $= 0.001$) 以及游离烟碱含量与游离烟碱占比 ($r = 0.760$, 显著性(双侧) $= 0.002$) 之间均呈显著正相关,而游离烟碱含量与总

烟碱含量 ($r = 0.665$, 显著性(双侧) $= 0.01$) 也有一定相关性。其他变量间无显著相关性。

表 12 可知,在 HCl 模式下,加热卷烟烟气粒相物 pH 值与游离烟碱占比 ($r = 0.873$, 显著性(双侧) < 0.001)、pH 值与游离烟碱含量 ($r = 0.885$, 显著性(双侧) < 0.001) 以及游离烟碱含量与游离烟碱占比 ($r = 0.874$, 显著性(双侧) < 0.001) 之间均呈显著正相关,其他变量间无显著相关性。

表 11 ISO 模式下烟气粒相物的 pH 值与总烟碱、游离烟碱和游离烟碱占比的相关性分析

Tab.11 Correlation analysis between pH value of particulate matter, total nicotine content, free nicotine content and the proportion of free nicotine under ISO smoking regime

指标	相关性	烟气粒相物 pH 值	总烟碱含量	游离烟碱含量	游离烟碱占比
烟气粒相物 pH 值	Pearson 相关性				
	显著性（双侧）	1			
	N				
总烟碱含量	Pearson 相关性	0.293			
	显著性（双侧）	0.309	1		
	N	14			
游离烟碱含量	Pearson 相关性	0.798**	0.665*		
	显著性（双侧）	0.001	0.010	1	
	N	14	14		
游离烟碱占比	Pearson 相关性	0.832**	0.037	0.760**	
	显著性（双侧）	<0.001	0.901	0.002	1
	N	14	14	14	

注：*在 0.05 水平（双侧）上显著相关，**在 0.01 水平（双侧）上显著相关。下同。
Note: *significantly correlated at the 0.05 level (two-sided), **significantly correlated at the 0.01 level (two-sided). Same below.

表 12 HCI 模式下烟气粒相物的 pH 值与总烟碱、游离烟碱和游离烟碱占比的相关性分析

Tab.12 Correlation analysis between pH of particulate matter, total nicotine content, free nicotine content and the proportion of free nicotine under HCI smoking regime

指标	相关性	烟气粒相物 pH 值	总烟碱含量	游离烟碱含量	游离烟碱占比
烟气粒相物 pH 值	Pearson 相关性				
	显著性（双侧）	1			
	N				
总烟碱含量	Pearson 相关性	0.336			
	显著性（双侧）	0.241	1		
	N	14			
游离烟碱含量	Pearson 相关性	0.885**	0.532		
	显著性（双侧）	<0.001	0.055	1	
	N	14	14		
游离烟碱占比	Pearson 相关性	0.873**	0.052	0.874**	
	显著性（双侧）	<0.001	0.859	<0.001	1
	N	14	14	14	

2.2.4 烟气粒相物的 pH 值、烟碱和游离烟碱含量与卷烟感官品质的关系

14 种加热卷烟样品的劲头感官评分结果见表 13。样品劲头的感官评分分布在 8.13~9.00，整体差别不大。通过 SPSS 数据统计分析软件计算 HCI 模式下烟气粒相物的 pH 值、烟碱和游离烟碱含量与卷烟劲头之间的关系，结果见表 14。可知，HCI 模式下，加热卷烟劲头评分与烟气粒相物 pH 值有显著相关性（ $r = 0.784$ ，显著性（双侧）=0.001），同时，卷烟劲头评分与烟气粒相物中游离烟碱含量（ $r = 0.603$ ，显著性（双侧）=0.022）以及游离烟碱占总烟碱比例（ $r = 0.634$ ，显著性（双侧）=0.015）均有一定相关性，这与文献报道结果一致^[6]。

表 13 卷烟劲头感官评分

Tab.13 Sensory evaluation of cigarette strength

加热卷烟编号	卷烟劲头感官评分
1	8.75
2	8.38
3	8.25
4	8.13
5	8.50
6	8.75
7	8.63
8	8.50
9	9.00
10	8.50
11	8.50
12	8.63
13	8.25
14	8.63

表 14 HCl 模式下烟气粒相物的 pH 值及总烟碱、游离烟碱含量与卷烟劲头的相关性分析

Tab.14 Correlation analysis between pH value of particulate matter, total nicotine content, free nicotine content and cigarette strength under HCl smoking regime

指标	相关性	烟气粒相物 pH 值	总烟碱含量	游离烟碱含量	游离烟碱占比
卷烟劲头 评分	Pearson 相关性	0.784**	0.124	0.603*	0.634*
	显著性 (双侧)	0.001	0.067	0.022	0.015
	N	14	14	14	14

3 结论

(1) 建立了加热卷烟烟气粒相物 pH 值的测定方法, 并对市售 14 种加热卷烟样品烟气 pH 值进行了检测; (2) 建立了加热卷烟烟气粒相物中总烟碱和游离烟碱含量的测定方法, 方法回收率在 90.65%~101.28%, 检出限为 2.36 $\mu\text{g/mL}$, 定量限为 7.85 $\mu\text{g/mL}$;

(3) ISO 模式下加热卷烟烟气粒相物中烟碱和游离烟碱的含量均低于 HCl 模式下的检测值, 但游离烟碱占总烟碱比例却显著高于 HCl 模式; (4) 在 ISO 和 HCl 模式下, 烟气粒相物 pH 值与游离烟碱含量、游离烟碱占比, 游离烟碱含量与游离烟碱占比之间均呈显著正相关。(5) HCl 模式下, 加热卷烟劲头与烟气粒相物 pH 值之间呈显著正相关, 与游离烟碱含量及游离烟碱占比之间也有一定相关性。

参考文献

- [1] 肖协忠, 孔凡玉, 王波, 等. 烟草化学[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 1997.
XIAO Xiezhong, KONG Fanyu, WANG Bo, et al. Tobacco Chemistry[M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 1997.
- [2] Morie P. Fraction of protonated and unprotonated nicotine in tobacco smoke at various pH values[J]. Tob.Sci., 1972, 16: 167.
- [3] 陈栋贤, 龚加辉, 贺璐, 等. 烟碱提取及其应用研究进展[J]. 广州化工, 2021, 49(13): 1-4.
CHEN Dongxian, GONG Jiahui, HE Lu, et al. Research Progress on Extraction and Application of Nicotine[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2021, 49(13): 1-4.
- [4] Artho A J, Grob K. Investigations into the determination of the pH value of cigarette smoke[J]. Tabak J. Internat, 1971, 1: 31-33.
- [5] 苏明亮, 吴鸣, 谢剑平. 烟草及烟气中烟碱形态研究进展[J]. 烟草科技, 2004, 6: 20-26.
SU Mingliang, WU Ming, XIE Jianping. Advance on the Forms of Nicotine in Tobacco and Smoke[J]. Tobacco Science & Technology, 2004, 6: 20-26.
- [6] 卢斌斌, 谢剑平, 刘惠民. 卷烟烟气 pH 与烟气总粒相物中游离烟碱的关系[J]. 中国烟草学报, 2005, 11 (6): 7-15.
LU Binbin, XIE Jianping, LIU Huimin. Studies on the relationship between pH value and free nicotine in cigarette smoke[J]. Acta Tabacaria Sinica, 2005, 11(6): 7-15.
- [7] 李国政, 邱建华, 周浩, 等. 卷烟烟气 pH 值研究进展[J]. 食品与机械, 2017, 33(5): 216-220.
LI Guozheng, QIU Jianhua, ZHOU Hao, et al. Advantage of pH value in cigarette smoke[J]. Food & Machinery, 2017, 33(5): 216-220.
- [8] 李青青, 杨靖, 李文伟, 等. 卷烟主流烟气 pH 和粒相物 pH 的测定及与感官质量的关系[J]. 烟草科技, 2015, 48(10): 62-67.
LI Qingqing, YANG Jing, LI Wenwei, et al. Determination and Relationships with Sensory Quality of pH Values of Mainstream Cigarette Smoke and its Particulate Matters[J]. Tobacco Science & Technology, 2015, 48(10): 62-67.
- [9] 韩敬美, 杨柳, 张子龙, 等. 电子烟烟液 pH 与游离烟碱含量的关系研究[J]. 化学研究与应用, 2016, 28(3): 295-301.
HAN Jingmei, YANG Liu, ZHANG Zilong, et al. Relationship between pH and free nicotine of liquids for E-cigarettes[J]. Chemical Research and Application, 2016, 28(3): 295-301.
- [10] 章平泉, 许嵩飞. 口含烟中主要成分和游离烟碱含量的多元分析[J]. 农学学报, 2021, 11(1): 67-70.
ZHANG Pingquan, XU Aifei. Multivariate Analysis of major components and free nicotine content in oral tobacco[J]. Journal of Agriculture, 2021, 11(1): 67-70.
- [11] 张杰, 李鹏, 宗永立, 等. 国外口含型无烟烟草制品总烟碱、游离烟碱和烟草特有亚硝胺含量分析[J]. 烟草科技, 2011, 10: 44-48.
ZHANG Jie, LI Peng, ZONG Yongli, et al. Analysis of total nicotine, free nicotine and tobacco-specific N-nitrosamines in foreign oral smokeless tobacco products. Tobacco Science & Technology, 2011, 10: 44-48.
- [12] 陈超英. 变革与挑战: 新型烟草制品发展展望[J]. 中国烟草学报, 2017, 23(3): 14-18.
CHEN Chaoying. Change and challenge: outlook for development of new tobacco products[J]. Acta Tabacaria Sinica, 2017, 23(3): 14-18.
- [13] 崔华鹏, 陈黎, 樊美娟, 等. 电加热卷烟气溶胶物理特性的表征[J]. 轻工学报, 2022, 37(2): 87-93,101.
CUI Huapeng, CHEN Li, FAN Meijuan, et al. Characterization of physical properties of aerosol from electrically heated cigarette[J]. Journal of Light Industry, 2022, 37(2): 87-93,101.
- [14] Baker R R. Smoke generation inside a burning cigarette: Modifying combustion to develop cigarettes that may be less hazardous to health[J]. Progress in Energy & Combustion Science, 2006, 32(4): 373-385.
- [15] Kogel U, Schlage W K, Martin F, et al. A 28-day rat inhalation study with an integrated molecular toxicology endpoint demonstrates reduced exposure effects for a prototypic modified risk tobacco product compared with conventional cigarettes[J]. Food & Chemical Toxicology, 2014, 68(1): 204-217.
- [16] 胡安福, 刘珊, 杨君, 等. 丙二醇对烟叶加热非燃烧状态下烟气释放的影响[J]. 河南农业大学学报, 2016, 50(6): 818-822.
HU Anfu, LIU Shan, YANG Jun, et al. Effects of propanediol on the characteristics of tobacco smoke releasing under non-combustion heating conditions[J]. Journal of Henan Agricultural University, 2016, 50(6): 818-822.
- [17] 唐培培, 曾世通, 刘珊, 等. 甘油对烟叶热性能及加热状态下烟气释放的影响[J]. 烟草科技, 2015, 8(3): 61-65.
TANG Peipei, ZENG Shitong, LIU Shan, et al. Effects of glycerol on thermal property and smoke release of tobacco leaves under heating[J]. Tobacco Science & Technology, 2015, 8(3): 61-65.
- [18] 龚淑果, 刘巍, 黄平, 等. 加热不燃烧卷烟烟气主要成分的逐口释放行为[J]. 烟草科技, 2019, 52(2): 62-72.
GONG Shuguo, LIU Wei, HUANG Ping, et al. Puff-by-puff

- release of main aerosol components from two commercial heat-not-burn tobacco products[J]. Tobacco Science & Technology, 2019, 52(2): 62-72.
- [19] 徐玉琼, 李孟华, 张胜华, 等. 抽吸条件对卷烟主流烟气 pH 和化学成分的影响研究[J]. 中国农学通报, 2012, 28(3): 277-281. XU Yuqiong, LI Menghua, ZHANG Shenghua, et al. Effect of alterative puffing regime on pH and chemical compounds in mainstream smoke. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2012, 28(3): 277-281.
- [20] 徐石磊, 黄泰松, 刘政, 等. 卷烟主流烟气气相物 pH 值的测定方法[J]. 农产品加工·学刊, 2011, 5: 97-99. XU Shilei, HUANG Taisong, LIU Zheng, et al. Determination of pH value in total particulate matter. Academic Periodical of Farm Products Processing, 2011, 5: 97-99.
- [21] 李文伟, 赵海娟, 李青青, 等. 基于 Impinger 5 box 捕集方式的主流烟气 pH 值测定方法[J]. 轻工学报, 2016, 31(1): 40-45. LI Wenwei, ZHAO Haijuan, LI Qingqing, et al. Determination of mainstream cigarette smoke pH value based on Impinger 5 box trapping method[J]. Journal of Light Industry, 2016, 31(1): 40-45.
- [22] 牟定荣, 林文强, 程传玲, 等. 卷烟主流烟气气相物和气相物 pH 值的测定[J]. 烟草科技, 2009, 11: 40-43. MOU Dingrong, LIN Wenqiang, CHENG Chuanling, et al. Determination of pH values of particulate matter and vapor phase of mainstream cigarette smoke. Tobacco Science & Technology, 2009, 11: 40-43.
- [23] 李孟华, 卢丽娟, 徐玉琼, 等. 卷烟主流烟气 pH 值的测定研究[J]. 安徽农业科学, 2009, 37(29):13991-13992, 14074. LI Menghua, LU Lijuan, XU Yuqiong, et al. Research on the determination of pH value in cigarette mainstream smoke. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2009, 37(29):13991-13992, 14074.
- [24] GB/T 5606.1—2004 卷烟 第1部分: 抽样[S]. GB/T 5606.1-2004 Cigarettes-part 1: sampling[S].
- [25] GB/T 16447—2004 烟草及烟草制品 调节和测试的大气环境[S]. GB/T 16447-2004 Tobacco and tobacco products-Atmosphere for conditioning and testing[S].
- [26] YC/T 246—2008 烟草及烟草制品 烟碱的测定 气相色谱法[S]. YC/T 246-2008 Tobacco and tobacco products-determination of nicotine-gas chromatographic method[S].
- [27] 张红, 朱瑞芝, 孟昭宇, 等. 卷烟主流烟气中游离烟碱的测定及分布分析[J]. 理化检验, 2014, 50(11): 1444-1448.
- [28] 陈建潭, 李世杰, 王明锋, 等. 卷烟烟气颗粒物 pH 值、游离烟碱含量与卷烟劲头的关系[J]. 烟草科技, 2000, 6: 20-21.
- [29] Salman R, Talih S, El-hage R, et al. Free-base and total nicotine, reactive oxygen species, and carbonyl emissions from IQOS, a heated tobacco product[J]. Nicotine & Tobacco Research, 2019, 21(9): 1285-1288.
- [30] Mcadam K, Davis P, Ashmore L, et al. Influence of machine-based puffing parameters on aerosol and smoke emissions from next generation nicotine inhalation products [J]. Regulatory Toxicology & Pharmacology: Rtp, 2019, 101: 156-165.
- [31] 姜兴益, 李翔宇, 朱凤鹏, 等. 抽吸参数对电加热卷烟主流烟气释放物的影响[J]. 烟草科技, 2020, 53(9): 54-61. JIANG Xingyi, LI Xiangyu, ZHU Fengpeng, et al. Effects of puffing parameters on mainstream aerosol emissions from electrically heated tobacco products[J]. Tobacco Science & Technology, 2020, 53(9): 54-61.
- [32] 卢斌斌. 烟草及卷烟烟气 pH 与游离烟碱的关系研究[D]. 中国烟草总公司郑州烟草研究院, 2002. LU Binbin. Study on the relationship between free nicotine and pH of tobacco and smoke[D]. Zhengzhou Tobacco Research Institute, 2002.
- [33] 赵文康, 邓楠, 张齐, 等. ISO 和 HCI 抽吸模式下卷烟燃烧状态与主流烟气成分对比分析[J]. 烟草科技, 2021, 54(9): 71-79. ZHAO Wenkang, DENG Nan, ZHANG Qi, et al. Comparative analysis of combustion state and mainstream smoke components of cigarettes under ISO and HCI smoking regimes[J]. Tobacco Science & Technology, 2021, 54(9): 71-79.
- [34] 罗彦波, 庞永强, 姜兴益, 等. 两种抽吸模式下不同圆周卷烟主流烟气释放物及毒理学分析[J]. 烟草科技, 2019, 52(1): 37-44. LUO Yanbo, PANG Yongqiang, JIANG Xingyi, et al. Analysis of emission and in vitro toxicology of mainstream smoke of cigarettes with different circumferences under ISO and HCI smoking regimes[J]. Tobacco Science & Technology, 2019, 52(1): 37-44.

Relationship between pH value and nicotine content in heated cigarette smoke

LIU Mengmeng, WANG Chenhui, ZHANG Yuan, ZHU Longjie, DONG Huilin, WU Penglin,

WU Changjian, ZHU Huaiyuan, CAO Yi*

China Tobacco Jiangsu Industrial Co., Ltd., Nanjing 210019, China

Abstract: This study aims to explore the relationship between the pH and nicotine content in smoke of heated tobacco products under different smoking regimes. A method for determining the pH value of particulate matter in smoke was established, and the contents of nicotine and free nicotine in the particulate matter of 14 commercially available heated tobacco products were determined by GC-FID. In addition, the relationship among cigarette strength, pH value of particulate matter, free nicotine and total nicotine content was analyzed. The results showed that: 1) The method for determining the pH value of particulate matter was established, with inter - and intra - day relative standard deviations less than 1%; 2) The pH value of particulate matter in smoke was greatly affected by the smoking regime, and the Ph value of particulate matter under the ISO regime (6.02~6.46) was significantly higher than that under the HCI regime (5.92~6.18); 3) Under the ISO and HCI regimes, the total nicotine content in the main stream smoke was 0.45~0.65 mg/cig and 1.30~1.88 mg/cig, respectively, while the free nicotine content was 0.12~0.24 mg/cig and 0.16~0.44 mg/cig, respectively; 4) The pH of the particulate matter was significantly positively correlated with the content of free nicotine as well as the proportion of nicotine under both smoking regimes; 5) The content of total nicotine was also strongly correlated with the content of free nicotine, but has no correlation between the pH of the smoke or the proportion of free nicotine; 6) Under HCI mode, there was a certain correlation among cigarette strength and the pH value of particulate matter in smoke, the content of free nicotine and the proportion of free nicotine.

Keywords: heated cigarette; smoking regime; pH value; nicotine; free nicotine; correlation analysis

*Corresponding author. Email: caoyi@jszygs.com