

周炎, 史宏志, 季辉华, 等. 中美部分品牌烟草制品 TSNA 及其前体物的含量和关系[J]. 中国烟草学报, 2022, 28(2). ZHOU Yan, SHI Hongzhi, JI Huihua, et al. The correlation between TSNA's content and their precursors content in some tobacco products on Chinese and the United States' markets[J]. Acta Tabacaria Sinica, 2022, 28(2). doi: 10.16472/j.chinatobacco.2020.347

中美部分品牌烟草制品 TSNA 及其前体物的含量和关系

周炎^{1,2}, 史宏志¹, 季辉华², 周骏³, 张杰³, 白若石³, 杨惠娟^{1*}

1 河南农业大学烟草学院/烟草农业减害研究中心, 郑州市金水区文化路 95 号 450002;

2 美国肯塔基大学肯塔基烟草研究与发展中心, 美国肯塔基州列克星敦学院路 1401 号 40503;

3 上海烟草集团北京卷烟厂, 北京市通州区万盛南街 99 号 100024

摘要:【目的】初步了解中美市售部分烟草制品 TSNA 及其前体物的含量及关系, 为雪茄安全性研究提供参考。【方法】收集了中美市售卷烟及雪茄共 37 款烟草制品, 对其 TSNA 以及其前体物含量进行测定, 并进行相关分析。【结果】(1) 烟碱转化率美国雪茄最高, 平均 5.50%, 中式卷烟样本烟碱转化率最低, 平均为 2.83%, 且与美国雪茄样本存在显著差异。(2) 硝酸盐含量美国雪茄最高, 平均为 11.69 mg/g, 中国卷烟最低, 平均仅为 0.75 mg/g, 美国卷烟硝酸盐含量约为中国卷烟的 7.7 倍。(3) TSNA 含量: 雪茄>卷烟, 中、美雪茄总 TSNA 平均值分别为 20.62、19.86 $\mu\text{g/g}$, 中国卷烟含量最低, 平均仅为 0.25 $\mu\text{g/g}$, 美国卷烟含量约为中国的 18 倍。(4) 烟碱转化率与硝酸盐含量呈极显著正相关。硝酸盐含量与 NNK 含量呈显著正相关, 与其他 TSNA 含量呈极显著正相关。亚硝酸盐含量与 NAB、NNK 和总 TSNA 含量的相关性极显著。新烟草碱含量与所有 TSNA 含量均呈极显著负相关。【结论】硝酸盐含量、亚硝酸盐含量及烟碱转化率与 TSNA 含量相关性较强, 雪茄类烟草制品安全性仍有待提高。

关键词: 卷烟; 雪茄; 烟草制品; TSNA; 硝酸盐; 烟碱; 烟碱转化率

随着全球经济的发展, 雪茄等相对高端的烟草制品逐渐走进大众视野。中国和美国是全球最大的两个经济体, 其烟草市场规模相当可观。中国烟草市场目前发展平稳, 依旧由卷烟主导, 同时雪茄的市场份额也在逐年扩大^[1]。而美国的烟草市场却略有不同, 有研究显示, 2000—2015 年美国的雪茄销量增长了 85.2%, 卷烟销量则下降了 38.7%^[2]。烟草制品所引发的健康问题是阻碍世界烟草市场发展的最大原因。

烟草特有亚硝胺 (TSNA) 是一类影响烟草制品安全性的有害物质。目前已发现 8 种 TSNA, 其中 4 种较为重要, 分别是 N-亚硝基降烟碱 (NNN), N-亚硝基新烟碱 (NAT), N-亚硝基假木贼碱 (NAB) 和 4-(N-甲基-亚硝胺)-1-(3-吡啶基)-1-丁酮 (NNK)。NNN 和 NNK 具有强致癌性^[3-4]。NNN 在动物试验中已被证实会诱发肿瘤, 尤其是脑癌、鼻咽癌和口腔癌^[5]。因此, 如何降低烟草中以 TSNA 为主的有害成

分含量一直以来都是世界烟草研究的主要课题。

TSNA 通常是在调制过程中产生的, 研究发现, 新采收的鲜烟叶中 TSNA 含量极低, 而在调制陈化后, 通过微生物作用烟草中的 TSNA 含量显著升高。所以调制过程对烟叶 TSNA 含量的影响巨大。同时, 品种特性也是决定烟碱、TSNA 含量的重要因素。李宗平等^[6]将不同品种不同烟碱转化特性的烟草分别按照烤制、晒制和晾制的方法处理, 结果表明, 品种间以及不同调制方法间的 TSNA 含量差异均达到显著或极显著水平。

生物碱和亚硝酸盐是 TSNA 的两种前体物, 烟草生物碱中, 烟碱的比例约占 90%以上, 直接影响着烟草制品的生理强度。同样的, 烟碱也被发现对健康有着一定影响^[7]。部分烟草品种存在较严重的烟碱向降烟碱转化的情况, 烟碱转化率高的植株更易在调制及陈化过程中产生较多的 TSNA^[8-10]。

基金项目: 四川省烟草公司科技项目 (SCYC201915); CSC 国家留学基金委 2018 公派硕士项目 (学号 201808410388)

作者简介: 周炎 (1993—), 硕士, 主要从事烟草生物技术研究, Tel: 15903068503, Email: 1320298556@qq.com

通讯作者: 杨惠娟 (1978—), 博士, 副教授, 硕士生导师, 主要从事烟草生物技术及生理生化研究, Tel: 13838596126, Email: huijuanyang@henau.edu.cn

收稿日期: 2020-12-31; **网络出版日期:** 2022-03-05

美国食品药品监督管理局（FDA）认定雪茄是以烟叶卷制，或是卷烟纸中含有烟草成分的烟草制品，这与我们通常认为的狭义手卷雪茄有所不同。部分人认为相较于普通卷烟，雪茄的安全性相对较高，但一些研究认为，雪茄对健康的危害或许更大^[11-13]。目前国内虽然有一些关于雪茄原料烟的研究，但针对雪茄制品安全性的研究较少，国外对于雪茄的市场监管体系也尚未完善，因此，初步了解市售雪茄等烟草制品的有害成分含量对消费者和企业来说有一定的参考价值。本研究收集了中美两国烟草市场较为常见的卷烟以及雪茄制品，测定其 TSNA 及其前体物含量，进行相关分析，并探讨可能的原因及措施，希望能为日后的雪茄安全性研究提供依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

本试验所用样品均于 2019 年购自中美两国市场，在可获得范围内选取知名度较高且较有代表性的卷烟及雪茄产品。所购买烟草制品如表 1 所示，所有购得中式卷烟为烤烟型，美国卷烟除 NP 未知外均为混合型。对于卷烟样品取出 5 支烟支，取出烟丝混合并研磨，过 20 目筛，此为一个重复。对于雪茄样品，整支（茄芯茄衣茄套）一同研磨，并过 20 目筛，此为一个重复，所有待测样置于-20℃冰箱保存。所有试验样品设置三个重复。

表 1 供试烟草制品名称
Tab.1 List of tested tobacco products

类型	中国烟草制品 代号	生产厂商	描述	美国烟草制品代号	生产厂商	描述
卷烟	HJ	河南中烟	烤烟型	NAS	Santa Fe Natural	混合型
	YX	红塔烟草（集团）	烤烟型	CB	R. J. Reynolds	混合型
	YY	红云红河烟草集团	烤烟型	PM	R. J. Reynolds	混合型
	HH	湖北中烟	烤烟型	NP	R. J. Reynolds	未知
	FR	湖南中烟	烤烟型	KB	Farmer’s Tobacco	混合型
	LQ	浙江中烟	烤烟型	MB	Philip Morris USA	混合型
雪茄	HJ-9	湖北中烟	纸质茄衣	SS	Swisher International, Inc.	纸质茄衣
	WG	安徽中烟	纸质茄衣	CY	Cheyenne International	纸质茄衣
	TS-1	山东中烟	纸质茄衣	BM	John Middleton Co.	纸质茄衣
	SP	四川中烟	纸质茄衣	CY-M	Cheyenne International	纸质茄衣
	JJ	山东中烟	纸质茄衣	DJ	PT Djarum	纸质茄衣
	CC	四川中烟	纯烟叶	TL	Scandinavian Tobacco	纸质茄衣
	HH-7	湖北中烟	纯烟叶	TL-S	Scandinavian Tobacco Group	纸质茄衣
	JH	海南建恒哈瓦那雪茄公司	纯烟叶	DM	Altadis U.S.A., Inc.	纸质茄衣
	TS-2	山东中烟	纯烟叶	NAF	Arturo Fuente	纯烟叶
	HH-8	湖北中烟	纯烟叶	AB	Alec Bradley Cigar Distributors Inc.	纯烟叶
	hh-9	湖北中烟	纯烟叶	MF	My Father Cigars Inc.	纯烟叶
	JJ-2	山东中烟	纯烟叶	DE	Drew Estate	纯烟叶
	TS-3	山东中烟	纯烟叶			

1.2 成分测定方法

1.2.1 生物碱和 TSNA 的测定

生物碱和 TSNA 测定由美国肯塔基大学烟草研究

发展中心 KTRDC 分析化学实验室完成^[14]。

生物碱依照修改的 CORESTA 推荐方法进行测定（CORESTA Recommended Method No. 62, 2020）。精

确称取 0.1 g 样品置于塑料瓶中, 加入 0.5 mL 40% NaOH 溶液, 浸润样品并静止 15 min。再加入 5 mL 含有喹啉 (0.4 mg/mL) 作为内标的甲基叔丁基醚, 摇床 250 rpm 萃取 2.5 h, 并静止 1 h, 取上清液过滤并准备进样。使用气相色谱-火焰电离检测器 (GC / FID) 进行检测。

TSNA 测定方法为修改的 CORESTA 推荐方法 (CORESTA Recommended Method No. 72, 2017)。准确称取 0.5 g 样品置于玻璃瓶中, 加入 10 mL TSNA 萃取液 (100 mM 乙酸铵) 和 100 μ L 2000 ng/mL 内标 (NNN-d4, NAT-d4, NAB-d4, NNK-d4), 震荡萃取 1 h, 用 0.22 μ m 滤嘴过滤后用 UPLC-MS/MS 系统检测。

烟碱转化率表示烟碱向降烟碱转化的能力强弱, 计算方式为: 烟碱转化率 (PNC) = [降烟碱含量 / (烟碱含量 + 降烟碱含量)] $\times$ 100%。

1.2.2 硝酸盐与亚硝酸盐测定

硝酸盐与亚硝酸盐的测定在肯塔基大学 KTRDC 分析化学实验室完成, 参考 CORESTA 共同试验报告 TTPA-114-CTR 中的离子色谱法 (Ion Chromatography) 测定烟草样品中的硝酸盐和亚硝酸盐含量。

1.3 数据处理

用 Excel 对原始数据进行标准化处理并作图, 用 SPSS 对数据进行 Kruskal-Wallis 正态分布检验, Duncan's 方差分析及 Pearson 相关分析。

2 结果与分析

2.1 中美不同品牌烟草制品 TSNA 及其前体物测定结果

2.1.1 生物碱、硝酸盐、亚硝酸盐测定结果

生物碱测定结果 (表 2) 表明, 在所选取的 37 个样品中, 总生物碱含量范围为 0.56~2.64 (表中数据未显示), 其中美国雪茄样本总生物碱含量最低, 且与其他烟草产品类型都存在显著差异, 其他烟草产品类型之间差异不显著。卷烟总生物碱含量略高于雪茄样本, 中式卷烟样本平均总生物碱含量最高。在所有样品总生物碱中, 烟碱占比最高, 在全部样本中平均占比高达 91.97%。

4 组样本中降烟碱含量较低, 且差异不显著, 但烟碱转化率存在显著差异。美国雪茄样本的烟碱转化率最大, 平均 5.50%, 而中式卷烟样本烟碱转化率最小, 平均为 2.83%, 且与中国、美国雪茄样本均存在显著差异。

中、美雪茄样本的总生物碱变异系数最大, 分别为 30.19%、30.04%; 中、美卷烟总生物碱变异系数分别为 4.41%、10.62%, 说明雪茄样本间总生物碱含量差异大于卷烟样本。

所有样本亚硝酸盐含量处于较低水平, 平均为 13.02 μ g/g, 但变异系数高达 101.54 %, 不同类型样品间差异较大。亚硝酸盐含量最高的是美国雪茄, 平均高达 22.55 μ g/g, 且与其余产品类型间存在显著差异; 其次是中国雪茄, 平均 9.91 μ g/g; 亚硝酸盐含量最低的为中国卷烟, 平均仅为 6.66 μ g/g, 略低于美国卷烟。

硝酸盐含量整体相对较高, 其中美国雪茄最高, 高达 11.69 mg/g; 其次是中国雪茄, 平均含量为 8.87 mg/g; 美国卷烟平均含量为 5.74 mg/g, 与美国雪茄样本平均硝酸盐含量差异显著。硝酸盐含量最低的为中国卷烟, 平均仅为 0.75 mg/g, 与其他类型烟草样本存在显著差异。美国卷烟硝酸盐含量约为中国卷烟的 7.7 倍。

表 2 中美部分品牌烟草制品生物碱、硝酸盐、亚硝酸盐含量
Tab.2 Alkaloid, nitrate and nitrite contents of some Chinese and American tobacco products

类型	编号	生物碱/%					烟碱转化率/%	占总生物碱百分比/%				NO ₃ -N/ (mg/g)	NO ₂ -N/ (μ g/g)
		烟碱	降烟碱	新烟草碱	假木贼碱	总生物碱		烟碱	降烟碱	新烟草碱	假木贼碱		
中国卷烟 (6)	平均值	1.87a	0.06a	0.01a	0.10a	2.03a	2.83 c	91.85	2.68	0.58	4.89	0.75c	6.66b
	标准差	0.09	0.00	0.00	0.01	0.09	0.12	0.34	0.11	0.02	0.24	0.43	0.18
	变异系数/%	4.59	4.34	4.81	5.47	4.41	4.17	0.37	3.98	3.94	4.99	57.66	2.70
美国卷烟 (6)	平均值	1.76a	0.06a	0.01b	0.07a	1.91a	3.50bc	92.31	3.35	0.51	3.84	5.74b	7.02 b
	标准差	0.19	0.01	0.00	0.01	0.20	0.41	0.51	0.39	0.02	0.15	3.32	0.34
	变异系数/%	10.73	14.48	12.90	11.24	10.62	11.64	0.55	11.53	3.19	3.92	57.78	4.78

续表 2

类型	编号	生物碱/%					烟碱转 化率/%	占总生物碱百分比/%				NO ₃ -N/ (mg/g)	NO ₂ -N/ (μg/g)
		烟碱	降烟碱	新烟 草碱	假木 贼碱	总生 物碱		烟碱	降烟碱	新烟 草碱	假木 贼碱		
中国雪茄 (13)	平均值	1.65a	0.08a	0.01c	0.05a	1.79a	4.74ab	91.84	4.58	0.56	3.02	8.87ab	9.91 b
	标准差	0.5	0.04	0	0.03	0.54	1.94	1.72	1.89	0.15	0.96	4.89	2.71
	变异系数/%	30.68	45.38	33.71	47.27	30.19	40.92	1.87	41.23	25.92	31.8	55.16	27.36
美国雪茄 (12)	平均值	1.22b	0.07a	0.01d	0.03b	1.33b	5.5 a	91.98	5.34	0.45	2.23	11.69a	22.55a
	标准差	0.36	0.03	0	0.01	0.4	1.51	1.78	1.45	0.11	0.51	3.91	19.4
	变异系数/%	29.8	42.55	53.46	41.37	30.04	27.44	1.94	27.19	25.44	23.07	33.41	86.02
Total (37)	平均值	1.56	0.07	0.01	0.06	1.70	4.47	91.97	4.32	0.52	3.20	7.94	13.02
	标准差	0.45	0.03	0.00	0.03	0.48	1.74	1.47	1.71	0.12	1.13	5.47	13.22
	变异系数/%	28.69	41.07	38.85	52.09	28.49	38.99	1.60	39.56	23.25	35.24	68.89	101.54

2.1.2 TSNA 测定结果

分析测定结果可知, 37 个样品中, 总 TSNA 最大值为 78.78 μg/g, 最小值为 0.2 μg/g(表中数据未显示), 4 类烟草制品总 TSNA 含量整体趋势为: 中、美雪茄>美国卷烟>中国卷烟, 中、美雪茄与中国卷烟总 TSNA 含量存在显著差异。总 TSNA 含量平均值最大的为中国雪茄样本, 达到了 20.62 μg/g; 其次为美国雪茄样本, 平均值为 19.86 μg/g; 总 TSNA 平均值最小的为中国卷烟样本, 仅为 0.25 μg/g, 而美国卷烟样本总 TSNA 平均值约为中国卷烟样本的 18 倍。

所选取样品中, 中国卷烟的总 TSNA 含量变异系数最小, 为 24.33%, 中、美雪茄 TSNA 含量变异系数分别均高达 101.89%、99.9%, 说明不同雪茄样本间 TSNA 含量差异明显, 远大于卷烟样本间差异。

从 TSNA 组分来看, 中、美卷烟样本中, NAT 在总 TSNA 中占有最大比例, 平均分别为 47.02%和 40.94%, 且中国卷烟与中国雪茄 NAT 含量之间差异显著; NNN 为第二主要成分, 分别为 32.35%、37.84%。而中、美雪茄样本总 TSNA 中, NNN 占比最高, 分别为 53.87%、59.05%。

表 3 中美部分烟草品牌 TSNA 含量
Tab.3 TSNA content of some Chinese and American tobacco products

类型	品牌	TSNA 含量/(μg/g)					占总 TSNA 百分比/%			
		NNN	NAT	NAB	NNK	TSNAs	NNN	NAT	NAB	NNK
中国卷烟 (6)	平均值	0.08	0.12 b	0.00	0.05	0.25 b	32.35	47.02	0.73	19.82
	标准差	0.02	0.04	0.00	0.01	0.06	2.70	4.60	0.52	3.94
	变异系数/%	23.17	29.95	89.44	26.17	24.33	8.36	9.79	70.99	19.89
美国卷烟 (6)	平均值	1.75	1.82 ab	0.10	0.80	4.47 ab	37.84	40.94	2.05	19.17
	标准差	0.84	0.76	0.05	0.55	1.86	8.33	2.59	0.50	9.48
	变异系数/%	48.22	41.50	51.07	68.95	41.54	22.02	6.32	24.53	49.45
中国雪茄 (13)	平均值	11.95	5.69 a	0.54	2.45	20.62 a	53.87	30.96	2.68	12.49
	标准差	14.11	5.24	0.5	2.28	21.01	11.8	8.93	0.76	5.08
	变异系数/%	118.06	92.09	93.33	92.9	101.89	21.9	28.82	28.35	40.71
美国雪茄 (12)	平均值	10.72	4.28 ab	0.5	4.36	19.86 a	59.05	22.49	1.91	16.56
	标准差	10.77	4.3	0.73	6.59	19.84	11.61	4.57	0.69	12.89
	变异系数/%	100.53	100.38	146.78	151.07	99.9	19.67	20.31	35.78	77.85
Total (37)	平均值	9.13	4.05	0.47	3.21	16.34	48.55	30.47	3.20	18.72
	标准差	11.65	4.52	0.57	4.36	19.10	14.66	10.99	0.94	9.38
	变异系数/%	127.54	111.53	120.84	135.69	116.91	30.19	36.08	29.32	50.10

2.2 中美烟草制品 TSNA 与其前体物的相关分析

运用 SPSS 对每一个变量的所有值进行 Kruskal-Wallis 检验, 结果表明所有样本符合正态分布。对全部 37 个样本的 TSNA、生物碱和硝酸盐检测数据进行 Pearson 相关分析, 相关系数如表 4。可以看出, 除 NNK 外, 降烟碱与其余 3 种 TSNA 以及总 TSNA 均呈正相关关系; 烟碱转化率与所有 TSNA 均呈正相

关关系, 与硝酸盐呈极显著正相关。硝酸盐与 NNK 呈显著正相关, 与其他 TSNA 呈极显著正相关。亚硝酸盐与 TSNA 形成存在正相关关系, 特别是与 NAB、NNK 和总 TSNA 的相关性极显著。新烟草碱与所有 TSNA 均呈极显著负相关。此外, 硝酸盐和亚硝酸盐与烟碱、新烟草碱和总生物碱呈极显著负相关关系。

表 4 37 个样本 TSNA 和生物碱、硝酸盐的相关系数

Tab.4 Correlation coefficient between TSNA content and contents of alkaloid and nitrate in 37 samples

	烟碱	降烟碱	假木贼碱	新烟草碱	总生物碱	烟碱转化率	NO ₃ -N	NO ₂ -N
NNN	-0.022	0.299	-0.147	-0.516**	-0.035	0.238	0.421**	0.318
NAT	-0.086	0.181	-0.187	-0.516**	-0.102	0.175	0.0416**	0.310
NAB	-0.161	0.058	-0.213	-0.517**	-0.179	0.121	0.387**	0.430**
NNK	-0.274	-0.109	-0.187	-0.476**	-0.291	0.019	0.353*	0.809**
TSNAs	-0.101	0.202	-0.183	-0.561**	-0.117	0.194	0.447**	0.465**
NO ₃ -N	-0.464**	0.306	-0.533**	-0.730**	-0.460**	0.572**		0.490**
NO ₂ -N	-0.476**	-0.123	-0.368	-0.499**	-0.481**	0.170	0.490**	

注: *表示在 0.05 水平上显著相关, **表示在 0.01 水平上显著相关。下同。

Note: * indicates a significant correlation at the 0.05 level, ** indicates a significant correlation at the 0.01 level. Same below.

由于 37 个烟草制品类型间差异较大, 我们进一步对不同类型的烟草制品进行分组相关分析(表 5)。中、美卷烟在 TSNA 与生物碱的相关关系上存在较大差异。中国卷烟中所有生物碱都与 TSNA 呈正相关关系, 其中假木贼碱与 NNK 呈极显著正相关; 烟碱转化率

与 NNN、NAT 和总 TSNA 均呈负相关, 但相关性不显著。硝酸盐与 TSNA 呈正相关, 亚硝酸盐整体上与 TSNA 呈负相关关系。而美国卷烟生物碱中, 除降烟碱外, 几乎所有生物碱都与 TSNA 呈负相关关系。

表 5 不同类型烟草制品 TSNA 和生物碱、硝酸盐的相关系数

Tab.5 Correlation coefficient between TSNA content and the contents of alkaloid and nitrate content in tobacco products

	烟碱	降烟碱	假木贼碱	新烟草碱	总生物碱	转化率	NO ₃ -N	NO ₂ -N
中国卷烟 (6)	NNN	0.761	0.533	0.325	0.102	0.746	-0.270	0.733
	NAT	0.704	0.662	0.189	0.291	0.709	-0.072	0.515
	NAB	0.552	0.648	0.177	0.319	0.567	0.097	0.576
	NNK	0.607	0.722	0.968**	0.793	0.651	0.039	0.596
	TSNAs	0.785	0.709	0.414	0.369	0.793	-0.122	0.665
美国卷烟(6)	NNN	-0.460	0.491	-0.562	-0.151	-0.416	0.914*	0.395
	NAT	-0.614	0.238	-0.702	-0.340	-0.580	0.726	0.444
	NAB	-0.626	0.068	-0.725	-0.405	-0.601	0.514	0.523
	NNK	-0.776	-0.672	-0.784	-0.848*	-0.791	-0.220	0.192
	TSNAs	-0.707	0.122	-0.794	-0.470	-0.677	0.660	0.432

续表 5

		烟碱	降烟碱	假木贼碱	新烟草碱	总生物碱	转化率	NO ₃ -N	NO ₂ -N
中国雪茄 (13)	NNN	0.165	0.364	-0.132	-0.539	0.152	0.181	0.103	0.564*
	NAT	0.023	0.214	-0.244	-0.558*	0.009	0.140	0.054	0.634*
	NAB	-0.073	0.122	-0.283	-0.632*	-0.092	0.137	0.241	0.620*
	NNK	-0.013	0.124	-0.140	-0.589*	-0.033	0.156	0.164	0.405
	TSNAs	0.113	0.314	-0.172	-0.580*	0.099	0.177	0.106	0.596*
美国雪茄 (12)	NNN	0.205	-0.039	0.223	-0.173	0.180	-0.264	-0.378	0.320
	NAT	0.123	-0.181	0.154	-0.260	0.091	-0.380	-0.297	0.357
	NAB	0.039	-0.215	0.062	-0.372	0.007	-0.362	-0.348	0.428
	NNK	-0.165	-0.385	0.119	-0.385	-0.192	-0.504	0.265	0.831**
	TSNAs	0.085	-0.196	0.196	-0.292	0.054	-0.406	-0.195	0.543

相应的，美国卷烟的烟碱转化率与除 NNK 外的所有 TSNA 均呈正相关关系，其中与 NNN 为极显著正相关（图 1）。硝酸与亚硝酸均与 TSNA 含量呈正相关关系。中国雪茄 TSNA 除 NNN 外，整体上与新烟草碱呈显著负相关；TSNA 中除 NNK 外均与硝酸盐含量呈显著正相关；烟碱转化率以及硝酸盐含量与 TSNA 总体上呈正相关关系。而美国雪茄中，烟碱转化率及硝酸盐与 TSNA 整体呈负相关关系，相关性不显著，亚硝酸盐与 NNK 呈现出极显著的相关性。

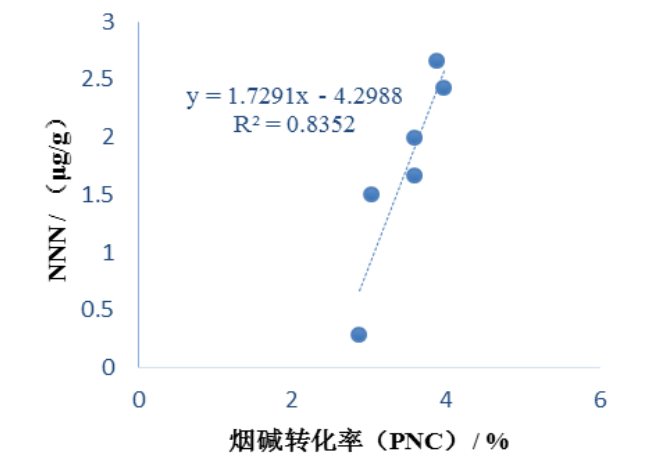


图 1 美国卷烟烟碱转化率与 NNN 含量的相关关系

Fig.1 Correlation between PNC and NNN content in American cigarettes

2.3 产品类型与产品国别间的效应检验

运用 SPSS 对不同成分数据分别进行方差的单变量分析，检验不同产品类型以及国别间的烟草关键成

分是否存在显著差异，以及产品类型与国别之间是否存在交互，显著性结果（P 值）如表 6。不同类型（雪茄/卷烟）的 TSNA 及其前体物有着显著或极显著差异（显著 $P<0.05$ ，极显著 $P<0.01$ ），不同国别的烟草产品之间 TSNA 及其前体物含量差异不显著，且类型与国别两因素间存在交互的可能性较小。因此，TSNA 及其前体物含量与烟草产品的类型（雪茄/卷烟）有着较大关系。

表 6 不同因素间效应检验显著性结果
Tab.6 P values of effect tests between different factors

成分	TSNAs	NNN	NAT	烟碱	总生物碱	烟碱转化率	NO ₃ -N	NO ₂ -N
类型(雪茄/卷烟)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.03
国别(中国/美国)	0.78	0.96	0.92	0.07	0.06	0.19	0.06	0.13
类型*国别	0.69	0.71	0.30	0.26	0.28	0.93	0.19	0.15

3 讨论

中国主流卷烟的原料主要为烤烟，烤烟的烘烤调制方式决定了其较低的 TSNA 含量，而美国卷烟配方中有较大比例的白肋烟，白肋烟在晾制过程中生物碱和亚硝酸盐在微生物的作用下大量转化为 TSNA，本次测定结果显示美国卷烟的总 TSNA 约为中国的 18 倍，而中、美雪茄样本平均 TSNA 分别约为中国卷烟的 82.5 倍和 79.4 倍；其中 TSNA 变异系数分别达到

101.89%和 99.9%，远大于中、美卷烟。这可能是由于所选样本的原料差异较大，不同品种的雪茄烟其烟碱转化能力以及制作工艺也有所不同，会对样本的 TSNA 含量产生较大影响。周迪等^[15]对不同品种雪茄烟烟叶的 TSNA 及其前体物含量进行检测，结果表明不同品种间的生物碱含量、烟碱转化率以及 TSNA 的含量与组成均存在显著差异。

生物碱方面，美国雪茄显著低于其他烟草制品，其余烟草制品间无显著差异。烟碱转化率最高的为美国雪茄，最低的为中式卷烟，且二者间差异极显著，说明美国雪茄产品中可能存在较为严重的烟碱向降烟碱转化的现象，为 TSNA 的生成提供有利条件。除原料品种特性外，还可能与雪茄烟生产中的调制及发酵过程有关。雪茄烟生产过程中有多种发酵方法，每种方法对烟叶的风格和化学成分都会产生独特的影响^[16]。李晶晶等^[17]研究表明，不同温湿度发酵条件下，茄芯 TSNA 含量最高增幅达到 294.96%，存在极显著差异。因此，对雪茄发酵条件的调控或许可在一定程度上降低烟草有害成分含量。

硝酸盐及亚硝酸盐含量基本符合以下规律：美国烟草制品>中国烟草制品，雪茄>卷烟，其中中国卷烟含量最低，美国雪茄含量最高。美国卷烟硝酸盐含量约为中国卷烟的 7.7 倍。已有研究提出可从选种、农艺措施、调制工艺等多个层面对烟草硝酸盐及亚硝酸盐含量进行调控^[18-20]。

对 37 份烟草制品中的 TSNA 及其前体物进行相关分析，结果显示硝酸盐与大部分 TSNA 亚硝酸盐和烟碱转化率呈极显著正相关，亚硝酸盐与 NAB、NNK 和总 TSNA 呈极显著正相关。进一步将样品按类别进行相关分析，结果显示中国卷烟中假木贼碱与 NNK 为极显著正相关关系；美国卷烟中烟碱转化率与 NNN 呈显著正相关，与之前史宏志等^[21-22]对烟草及其制品 TSNA 与前体物的研究结果一致。从本次样品的分析结果来看，市售烟草制品中 TSNA 含量与硝酸盐和亚硝酸盐关系较大，而烟草生物碱虽同为前体物，烟碱、降烟碱与 TSNA 的相关性却并不显著，这与之前的研究有所不同，可能是由于本次样本量不够大，同时烟草制品中通常由多种类型的烟叶甚至再造烟叶混合制成，也许会对结果造成一定影响。

4 结论

综上所述，无论是中国还是美国市场上的雪茄类

产品 TSNA 含量普遍较高，雪茄减害将是亟待解决的问题之一，相信可以从品种、栽培措施以及加工环节对有害成分的含量加以调控，但其感官评价也许会相应降低。如何在生产中平衡烟草制品风味特性和安全性将是烟草企业面临的一大挑战。

参考文献

- [1] 霍晨. 中国卷烟市场容量变动分析[C]//中国烟草学会 2017 年学术年会. //中国北京, 2017.
HUO Chen. Analysis on the changes in the volume of China's cigarette market[C]//2017 Annual Conference of the Chinese Tobacco Society, 2017.
- [2] Antognoli E, Ishler K J, Trapl E, et al. A comparison of methods to measure daily cigarillo consumption among adolescents and young adults[J]. Tobacco Control, 2020, 29(2): 153-158.
- [3] Preston-Martin S. Evaluation of the evidence that tobacco-specific nitrosamines (TSNA) cause cancer in humans[J]. Critical Reviews in Toxicology, 1991, 21 (4): 295-298.
- [4] Pérez-Ortuño R, Martínez-Sánchez J M, Fu M, et al. Assessment of tobacco specific nitrosamines (TSNAs) in oral fluid as biomarkers of cancer risk: A population-based study[J]. Environmental research, 2016, 151: 635-641.
- [5] Singhavi H, Ahluwalia J S, Stepanov I, et al. Tobacco carcinogen research to aid understanding of cancer risk and influence policy[J]. Laryngoscope investigative otolaryngology, 2018. 3 (5) : 372-376.
- [6] 李宗平, 覃光炯, 陈茂胜, 等. 不同调制方法对烟草烟碱转化及 TSNA 的影响[J]. 中国生态农业学报, 2015. 23(10): 1268-1276.
LI Zongping, QIN Guangjiong, CHEN Maosheng, et al. Effects of curing methods on conversion rate of nicotine and TSNAs contents of tobacco[J]. Chinese Journal of Eco-Agriculture, Oct. 2015, 23(10): 1268-1276
- [7] Grando S A, Connections of nicotine to cancer[J]. Nature Reviews Cancer, 2014. 14(6): 419-429.
- [8] 史宏志, 刘国顺, 白肋烟烟碱转化及烟草特有亚硝胺形成[J]. 中国烟草学报, 2008. 14(S1): 41-46.
SHI Hongzhi, LIU Guoshun. Nicotine conversion and formation of tobacco-specific nitrosamines in burley tobacco[J], Acta Tabacaria Sinica, 2008, 14(S1): 41-46.
- [9] 史宏志, 刘国顺, 谢子发, 等. 不同产地白肋烟中性香气成分及生物碱组成和含量分析[J]. 中国烟草学报, 2008(04): 23-27.
SHI Hongzhi, LIU Guoshun, XIE Zifa, et al. Analysis of the composition and content of neutral aroma components and alkaloids in burley tobacco from different producing areas[J]. Acta Tabacaria Sinica, 2008(04): 23-27.
- [10] 史宏志, 谢子发, 李超, 等. 白肋烟不同品种烟碱转化株比例及转化率株间分布[J]. 西南农业学报, 2008(03): 636-641.
SHI Hongzhi, XIE Zifa, LI Chao, et al. Distribution of nicotine transformants and transformation rates among different varieties of burley tobacco[J]. Southwest China Journal of Agricultural Sciences, 2008(03): 636-641.
- [11] National Institutes of Health. National Cancer Institute. Cigars: health effects and trends[J]. Smoking and Tobacco Control. Monographs, 1998.
- [12] Warren W. Services, Preventing tobacco use among young people: A report of the Surgeon General[R]. 1994, Atlanta, GA: US Department of Health and Human Services, Public Health.
- [13] Albandar J M, Streckfus C F, Adesanya M R, et al. Cigar, pipe, and

- cigarette smoking as risk factors for periodontal disease and tooth loss[J]. *Journal of periodontology*, 2000. 71(12): 1874-1881.
- [14] Kurepa J, Shull T E, Fisher A, et al. Differential oxidative stress responses and tobacco-specific nitrosamine accumulation in two burley varieties[J]. *Journal of Plant Physiology*, 2021: 153429.
- [15] 周迪, 孙雨琦, 史宏志, 等. 16 个雪茄烟品种的烟碱转化率及与发酵后烟叶 TSNA 含量的关系[J]. *中国烟草学报*: 1-9.
ZHOU Di, SUN Yuqi, SHI Hongzhi, et al. Nicotine conversion rate of 16 cigar varieties and its relationship with TSNA content in fermented tobacco leaves[J]. *Acta Tabacaria Sinica*, 1-9.
- [16] 万德建, 吴创, 杜佳, 等. 雪茄烟叶发酵方法研究进展[J]. *山西农业科学*, 2017. 45(07): 1211-1214.
WAN Dejian, WU Chuang, DU Jia, et al. Research progress on fermentation methods of cigar tobacco leaf[J]. *Journal of Shanxi Agricultural Sciences*, 2017. 45(07): 1211-1214.
- [17] 李晶晶, 史宏志, 杨兴有, 等. 发酵条件对雪茄烟叶 TSNA 及其前体物含量变化的影响[J]. *中国烟草学报*, 2019. 25(06): 120-125.
LI Jingjing, SHI Hongzhi, YANG Xingyou, et al. Effects of fermentation conditions on contents of TSNA and their precursors in cigar filler tobacco[J]. *Acta Tabacaria Sinica*, 2019. 25(06): 120-125.
- [18] 朱风鹏, 赵明月, 胡清源, 等. 硝酸盐、亚硝酸盐和烟碱对卷烟主流烟气中烟草特有 N-亚硝胺的影响[J]. *中国烟草学报*, 2005(04): 11-16.
ZHU Fengpeng, ZHAO Mingyue, HU Qingyuan, et al. Effects of nitrate, nitrite and nicotine on tobacco-specific N-nitrosamines in mainstream cigarette smoke[J]. *Acta Tabacaria Sinica*, 2005(04): 11-16.
- [19] 许自成, 陈伟, 黄平俊, 等. 影响烤烟叶片硝酸盐积累的因素分析[J]. *中国农学通报*, 2004(06): 47-49+95.
XU Zicheng, CHEN Wei, HUANG Pingjun, et al. Analysis of factors affecting nitrate accumulation in flue-cured tobacco leaves[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2004(06): 47-49+95.
- [20] 陈秋会, 赵铭钦. 降低烟叶中硝酸盐和亚硝酸盐含量的途径[J]. *西南农业学报*, 2008(02): 508-512.
CHEN Qiuhui, ZHAO Mingqin. Ways to reduce the content of nitrate and nitrite in tobacco leaves[J]. *Southwest China Journal of Agricultural Sciences*, 2008(02): 508-512.
- [21] 史宏志, 徐发华, 杨兴有, 等. 不同产地和品种白肋烟烟草特有亚硝胺与前体物关系[J]. *中国烟草学报*, 2012. 18(05): 9-15.
SHI Hongzhi, XU Fahua, YANG Xingyou, et al. Relationship between nitrosamines and precursors in burley tobacco from different habitats and varieties. *Acta Tabacaria Sinica*, 2012, 18(5): 9-15.
- [22] 史宏志, 刘国顺, 赵明钦, 等. 我国烟草及其制品中烟草特有亚硝胺含量及与前体物的关系[J]. *中国烟草学报*, 2002(01): 16-21.
SHI Hongzhi, LIU Guoshun, ZHAO Mingqin, et al. Alkaloid content and proportion in Chinese tobacco and cigarettes[J]. *Acta Tabacaria Sinica*, 2002(01): 16-21.

The correlation between TSNA content and their precursors content in some tobacco products on Chinese and the United States' markets

ZHOU Yan^{1,2}, SHI Hongzhi¹, JI Huihua², ZHOU Jun³, ZHANG Jie³, BAI Ruoshi³, YANG Huijuan^{1*}

1 Tobacco Harm Reduction Research Center, College of Tobacco Science, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450002, China;

2 Kentucky Tobacco Research & Development Center, University of Kentucky, 1401 University Drive. Lexington, Kentucky, 40503, the United States;

3 Shanghai Tobacco Group Beijing Cigarette Factory, Tongzhou District, Beijing 100024, China

Abstract: [Backgrounds] A preliminary understanding of the relationship of TSNA content and their precursors content in some tobacco products sold in China and the United States will provide references for cigar safety research. **[Methods]** A total of 37 tobacco products, including cigarettes and cigars on the market in China and the United States were collected, and the contents of TSNA and their precursors were determined and analyzed. **[Results]** (1) The nicotine conversion rate of American cigars is the highest, with an average of 5.50%; in contrast, the nicotine conversion rate of Chinese cigarette samples is the lowest, with an average of 2.83%, indicating a very significant difference. (2) The nitrate content of American cigars is the highest, with an average of 11.69 mg/g, while that of Chinese cigarettes is the lowest, with an average of 0.75 mg/g. The nitrate content of American cigarettes is about 7.7 times of that of Chinese cigarettes. (3) TSNA content of cigars is greater than cigarettes, the average amount of total TSNA of American and Chinese cigars are 20.62 and 19.86 µg/g, respectively; Chinese cigarettes have the lowest TSNA content, which is only 0.25 µg/g, and American cigarettes contain approximately 18 times that of Chinese cigarettes. (4) Nicotine conversion rate and nitrate content have a very significant positive correlation. Nitrate content has a significant positive correlation with NNK content, and a very significant positive correlation with other TSNA content. The correlation between nitrite content and the contents of NAB, NNK and total TSNA is extremely significant. Anatabine content has a very significant negative correlation with all TSNA contents. **[Conclusion]** The contents of nitrate, nitrite and PNC has a strong correlation with the content of TSNA, and the safety of cigar tobacco products still needs to be improved.

Keywords: cigarette; cigar; tobacco products; TSNA; nitrate; nicotine; nicotine conversion

*Corresponding author. Email: huijuanyang@henau.edu.cn