

国内外主要品牌卷烟主流烟气中气相自由基含量的对比分析

刘冬烨, 白若石, 周 骏

上海烟草集团北京卷烟厂, 北京 101121

摘 要: 采用电子顺磁共振(EPR)自旋捕集法对国内外196种卷烟主流烟气中气相自由基含量进行了分析测定。结果表明:①卷烟主流烟气中气相自由基含量与焦油及烟碱检测值均无明显相关性,分析认为主要原因可能是卷烟配方中各单料烟的气相自由基含量差异较大;②在同等焦油盒标值下,国内烤烟型卷烟主流烟气中气相自由基平均含量远低于其它卷烟,国内外混合型卷烟主流烟气中气相自由基含量基本相近;③主流烟气中NO和气相自由基含量存在显著的线性相关性($R^2=0.891$)。

关键词: 主流烟气;气相自由基;电子顺磁共振;自旋捕集法

doi: 10.3969/j.issn.1004-5708.2011.05.002

中图分类号: TS411.2

文献标识码: A

文章编号: 1004-5708(2011)05-0010-08

Analysis of free radicals in gas phase mainstream cigarette smoke of domestic and foreign cigarettes

LIU Dong-ye, BAI Ruo-shi, ZHOU Jun

Beijing Cigarette Factory, Shanghai Tobacco Group Co. Ltd., Beijing 101121, China

Abstract: Free radicals in gas phase of 196 domestic and foreign cigarettes were analyzed by electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy in conjunction with the spin trapping technique. Results showed that there was no significant correlation between gas-phase free radical levels and tar or nicotine levels in mainstream cigarette smoke, and may mainly due to the vast difference of free radical levels among components of cigarette blending. For cigarettes with nearly the same tar levels, gas-phase free radical levels of domestic virginia type cigarettes were significantly lower than those of other types of cigarettes, while blended cigarettes from both foreign and domestic were rather similar. A significant linear correlation ($R^2=0.891$) was observed between gas-phase free radicals and nitric oxide in mainstream cigarette smoke.

Key words: mainstream cigarette smoke; gas-phase free radicals; electron paramagnetic resonance (EPR); spin trapping technique

随着人们对卷烟烟气中有害成分研究工作的深入,卷烟烟气中自由基的危害已经越来越受到人们的重视。自由基是含有未成对电子的原子、分子或原子团,易与其它物质发生氧化还原等反应而形成稳定的物质。自由基与人体内的抗氧化剂反应,会导致体内的氧化还原体系失去平衡,从而产生更多的自由基,使体内的自由基的产生和清除进一步失衡,最终导致对细胞的损伤和疾病的发生,据报道多种癌症、肺气肿、

呼吸道疾病和心血管病等一些恶性疾病均与之有关^[1-4]。

目前,人们对自由基的研究主要包括自由基的检测^[5-6]、自由基的形成机理及自由基对人体的损伤机理等方面。对卷烟烟气中气相自由基的检测,由于方法不同,结果差异较大,甚至存在数量级上的差异。其不同之处主要表现在捕集方法不同,除氧方法不同,测定条件不同,定量计算方法不同及其种种缺陷^[7-8]等,特别是在降低气相自由基衰减和自由基捕集液除氧方面,较难兼顾。因此,采用统一的方法分析国内外各类型卷烟主流烟气中气相自由基含量,统一评判其差异,对建立卷烟烟气中气相自由基限量标准是十分必要的。

作者简介: 刘冬烨,男,大学,助理工程师,主要从事烟气分析研究, E-mail: liudongye@hotmail.com

周骏(通讯作者),男,博士,研究员,主要从事烟草化学研究, E-mail: zhoujun100@sohu.com

收稿日期: 2010-12-29

本研究采用电子顺磁共振(EPR)自旋捕集法对国内外 196 种卷烟主流烟气中气相自由基含量进行了测定,并分析了卷烟主流烟气中气相自由基含量与焦油、烟碱、NO 以及卷烟类型的相关性,以期卷烟主流烟气中自由基的准确测定提供参考。

1 试验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:四氯化碳(北京化工厂,分析纯);碳酸钙(北京化工厂,粒径 ≥ 200 目);强煤粉(Bruker 公司);2-苯叔丁基硝酮(*N*-*t*-Butyl- α -phenylnitron, PBN, 纯度 98%, Acros 公司);2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧(2,2,6,6-Tetramethyl-piperidiny 1-1-oxy, TEMPO, 纯度 $\geq 98\%$, Sigma 公司);液氮(北京联鑫旺工贸有限公司)。

仪器:SM-5 直线型常规分析用吸烟机(KC Automation);皂膜流量计(Cerulean 公司);PDS-W11 烟支分选仪(OMERICA 公司);1M1000 恒温恒湿箱(Clayson 公司);气相自由基捕集装置(自制);TW2 恒温水浴(Julabo 公司);标准塑料离心管(10 mL 规格);EMX-6 型电子顺磁共振波谱仪(Bruker 公司);42C NO-NO_x 分析仪(北京绿绵科技有限公司);146C 配气系统(北京绿绵科技有限公司);Model 111 零空气发生器(Thermo Environmental Instruments Inc.);NO 标准气体(N₂ 保护)(国家环保总局标准样品研究所);剑桥滤片(Whatman 公司)。

1.2 样品准备

样品选择国内外市售卷烟样品 196 个牌号;国内样品 131 个,其中烤烟型 107 个,混合型 24 个;国外样品 65 个,其中烤烟型 6 个,混合型 59 个。

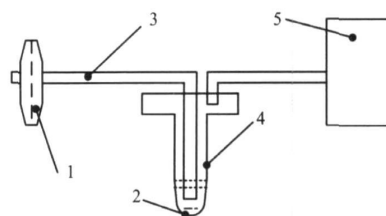
1.3 试验方法

1.3.1 气相自由基检测方法

1.3.1.1 试验过程

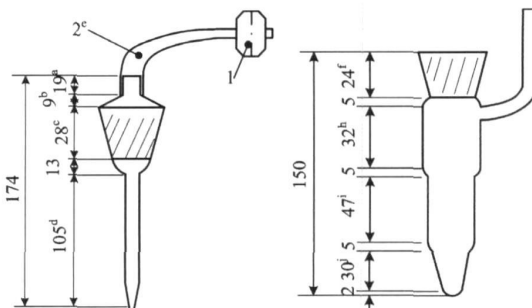
将卷烟样品参照 GB/T 16447-2004^[9],在恒温恒湿箱中保持温度(22 ± 1)℃,相对湿度(60 ± 2)%的条件下,平衡 48 h。实验环境条件保持温度(22 ± 2)℃,相对湿度(60 ± 5)%。

以四氯化碳为溶剂配制浓度为 0.05 mol/mL 的 PBN 溶液(自由基捕集液),采用自制的捕集装置捕集烟气自由基(见图 1 和图 2)。加入 8 mL 的自由基捕集溶液到捕集装置中,将捕集装置连接到 5 孔道吸烟机上,实验前对所使用实验装置进行密闭性检测。参照 GB/T 19609-2004^[10]进行吸烟实验。



1. 烟气捕集器;2. 自旋捕捉液;3. 导气管(35 cm);
4. 捕集管;5. 吸烟机

图 1 气相自由基捕集装置



1. 烟气捕集器;2. 导气管

图 2 气相自由基捕集管

注:管壁厚度为 $2 \text{ mm} \pm 0.5 \text{ mm}$;a. 外径为 9 mm;b. 下端外径为 19 mm;c. 19# 标准磨口,下端外径为 16 mm;d. 上段外径为 6 mm,下端外径为 2 mm,内径为 1 mm;e. 导气管由捕集器上端到烟气捕集器为 176 mm;f. 上端外径为 26 mm 的 19# 标准磨口(与 e 对应的部位相匹配);g. 长度为 75 mm,外径 9 mm;h. 外径 22 mm;i. 外径为 18 mm;j. 上端外径为 14 mm,下端外径为 9 mm。

吸烟结束后,收集自由基与 PBN 加合物^[12]的溶液,立即装入塑料离心管中,置于液氮中储存。启动 EPR,预热 1 h,校腔,设置参数。采用 EMX-6 型电子顺磁共振波谱仪测定 EPR 谱;测试温度:295 K;调制频率:100 kHz;调制幅度:0.10 mT;扫场宽度:10.0 mT;扫描时间:41.90 s;中心磁场:3512 mT;微波功率:10 mW;时间常数:10.24 ms,X 波段。

每次从液氮中取待测样品 1 只,置于 30℃ 恒温水浴中解冻并开始计时,取 200 μL 待测样品于直径为 3 mm 的高精度石英管中,然后置于 EPR 矩形谐振腔内,确保 5 min 内检测完毕。计量剩余溶液体积。

1.3.1.2 标准回归曲线的制作及气相自由基的定量计算

用四氯化碳溶液配制浓度分别为 0.25×10^{-5} 、 0.50×10^{-5} 、 1.00×10^{-5} 、 2.00×10^{-5} 、 2.50×10^{-5} 和 $5.00 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ (精确到 $0.01 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$)的 TEMPO 标准溶液。对 TEMPO 标准溶液进行测定,记录其双积分信号强度。用碳酸钙粉末稀释强煤粉到一定浓

度,使其 EPR 信号强度小于最高浓度 TEMPO 标准溶液的双积分信号强度,作为检测灵敏度校正样品。将 TEMPO 标准溶液各浓度点按下列公式(1)换算为自旋数(N)。

$$N = c \times 6.023 \times 10^{23} \times V \tag{1}$$

式中, c 为 TEMPO 标准溶液浓度(mol/L); V 为 TEMPO 标准溶液的检测体积(200 μ L)。

测量各浓度 TEMPO 标准溶液与强煤 EPR 双积分信号强度 I_1 和 I_2 ,以比值 $R = I_1/I_2$ 对 TEMPO 标准溶液各浓度对应的自旋数(N)做回归曲线,回归分析关系方程式(2)如下:

$$R = cN - b \tag{2}$$

式中, c 和 b 分别为回归曲线的斜率和截距, N 的单位为 $\times 10^{14}$ 自旋数(spins)。

按 1.3.1.1 中的条件测量气相自由基与 PBN 自旋加合物溶液的信号强度为 I_0 ,将 I_0 与同时测量的煤样品的 EPR 双积分信号强度 I_{20} 的比值 $R_0 = I_0/I_{20}$ 代入式(2)可求出 N 值。每支卷烟烟气气相自由基的自旋数(N_1)可由式(3)计算出:

$$N_1 = N \times V_0/V_1 \tag{3}$$

式中, V_0 为吸烟后气相自由基与 PBN 加合物的体积

(μ L); V_1 为实际检测所用气相自由基和 PBN 加合物体积(200 μ L)。将抽吸的 20 支卷烟的烟气中的气相自由基含量进行平均,则得到该种卷烟的烟气的相自由基含量,单位为自旋数/支(spins/cig)。

1.3.2 NO 含量检测方法

NO 含量检测按照行业标准《卷烟主流烟气中氮氧化物的测定化学发光法》(YC/T 287—2009)^[11]。

1.4 统计学处理

采用 SPSS 16.0_v 软件分析各类型卷烟主流烟气中气相自由基含量,并进行相关性分析,采用单因素方差分析组间差异,以 LSD 进行两两显著性差异分析。

2 结果与讨论

2.1 国内外市售卷烟主流烟气中气相自由基的测试结果

采用 1.3.1 节介绍的主流烟气中气相自由基的测定方法对市场上销售的国内外 196 个牌号的卷烟(国内烤烟型 107 个,国内混合型 24 个;国外烤烟型 6 个,国外混合型 59 个)进行了检测,每种卷烟平行检测 20 支,使用 5 孔道吸烟机每轮同时检测监控烟 1 支,共抽吸 5 轮。具体结果见表 1-表 4。

表 1 国产烤烟型卷烟主流烟气中气相自由基检测结果(n=20)

卷烟 编号	焦油/烟碱 (盒标)	气相自由基检测含量 /(10 ¹⁴ spin/cig)	变异系数 /%	卷烟 编号	焦油/烟碱 (盒标)	气相自由基检测含量 /(10 ¹⁴ spin/cig)	变异系数 /%
1	15mg/1.3mg	42.30±4.06	9.60	55	13mg/1.1mg	25.89±1.97	7.61
2	8mg/0.8mg	18.81±1.97	10.45	56	14mg/1.2mg	29.21±2.21	7.56
3	13mg/1.1mg	32.17±2.56	7.97	57	12mg/1.1mg	27.36±2.55	9.31
4	15mg/1.2mg	40.44±3.03	7.49	58	14mg/1.2mg	30.42±1.99	6.57
5	15mg/1.2mg	27.94±2.49	8.92	59	9mg/0.8mg	29.62±3.59	12.10
6	15mg/1.3mg	23.49±2.12	9.02	60	8mg/0.8mg	25.17±3.10	12.32
7	12mg/1.1mg	28.93±2.69	9.28	61	5mg/0.6mg	20.53±2.78	13.54
8	15mg/1.1mg	39.40±3.10	7.86	62	10mg/1.0mg	25.34±1.76	6.95
9	15mg/1.3mg	48.16±3.78	7.84	63	10mg/0.8mg	44.82±4.84	10.81
10	15mg/1.3mg	25.40±2.66	10.46	64	11mg/0.9mg	33.07±3.87	11.72
11	15mg/1.3mg	21.72±1.75	8.07	65	12mg/1.0mg	45.10±3.87	8.57
12	12mg/1.1mg	41.92±2.69	6.43	66	11mg/1.0mg	31.03±3.43	11.04
13	15mg/1.3mg	26.90±2.79	10.36	67	11mg/1.0mg	28.87±2.45	8.47
14	11mg/0.9mg	44.62±5.23	11.73	68	12mg/1.0mg	33.54±3.44	10.25
15	15mg/1.2mg	27.09±3.08	11.38	69	12mg/1.1mg	33.76±3.52	10.42
16	15mg/1.0mg	27.82±2.44	8.77	70	12mg/1.1mg	34.56±2.25	6.50
17	15mg/1.1mg	30.74±2.78	9.03	71	11mg/0.8mg	48.12±4.96	10.30
18	15mg/1.2mg	26.59±2.11	7.94	72	11mg/0.8mg	45.25±5.36	11.85
19	15mg/1.0mg	25.85±2.16	8.37	73	12mg/0.9mg	37.76±3.04	8.04
20	12mg/1.1mg	25.73±2.33	9.04	74	12mg/1.2mg	26.63±1.53	5.76

【接下页】

【续表 1】

21	15mg/1.2mg	28.32±2.43	8.59	75	11mg/0.9mg	35.64±3.66	10.27
22	15mg/1.0mg	33.42±2.65	7.93	76	12mg/1.0mg	37.16±3.10	8.35
23	12mg/1.2mg	28.98±2.13	7.36	77	12mg/1.1mg	33.06±2.50	7.56
24	14mg/1.2mg	30.46±2.14	7.02	78	12mg/1.0mg	29.78±3.16	10.61
25	11mg/1.0mg	17.58±2.39	13.62	79	8mg/0.7mg	25.33±3.06	12.09
26	15mg/1.2mg	37.64±2.37	6.32	80	11mg/0.8mg	49.96±4.22	8.44
27	14mg/1.1mg	27.86±2.18	7.84	81	13mg/1.2mg	22.43±1.55	6.89
28	15mg/1.2mg	26.38±2.36	8.95	82	12mg/1.1mg	37.02±4.53	12.23
29	14mg/1.0mg	23.09±2.11	9.12	83	13mg/1.2mg	43.31±4.76	10.99
30	13mg/1.2mg	35.01±2.86	8.15	84	12mg/1.1mg	26.42±3.53	13.36
31	15mg/1.0mg	30.27±2.48	8.20	85	12mg/1.0mg	36.32±2.99	8.25
32	15mg/1.2mg	24.76±2.76	11.14	86	11mg/0.9mg	27.51±2.99	10.88
33	15mg/1.2mg	25.52±1.33	5.22	87	12mg/1.2mg	29.27±2.63	8.99
34	14mg/1.2mg	23.98±1.12	4.66	88	11mg/0.7mg	32.12±4.49	13.97
35	15mg/1.0mg	26.29±1.20	4.54	89	11mg/1.1mg	22.22±2.19	9.88
36	14mg/1.1mg	39.31±4.92	12.52	90	12mg/1.1mg	25.15±2.21	8.80
37	14mg/1.3mg	29.64±2.63	8.89	91	12mg/1.1mg	26.66±2.86	10.72
38	14mg/1.2mg	28.17±2.53	8.98	92	12mg/1.2mg	25.32±1.86	7.34
39	12mg/1.0mg	33.01±3.59	10.86	93	12mg/1.0mg	25.59±2.51	9.79
40	15mg/1.2mg	34.66±2.32	6.68	94	15mg/1.3mg	28.69±2.43	8.46
41	15mg/1.3mg	25.66±2.18	8.48	95	12mg/1.0mg	43.85±3.81	8.69
42	10mg/1.1mg	21.37±1.89	8.82	96	12mg/0.9mg	34.29±4.64	13.53
43	15mg/1.3mg	26.33±2.47	9.39	97	14mg/1.2mg	29.66±2.48	8.37
44	15mg/1.3mg	26.90±2.11	7.85	98	12mg/1.1mg	24.57±1.68	6.84
45	15mg/1.3mg	21.85±1.29	5.89	99	11mg/0.9mg	32.44±3.34	10.30
46	14mg/1.1mg	33.54±3.28	9.78	100	11mg/1.0mg	31.32±2.68	8.56
47	15mg/1.0mg	24.49±1.58	6.46	101	12mg/1.2mg	39.71±3.24	8.16
48	10mg/1.0mg	29.58±1.93	6.52	102	11mg/0.9mg	26.14±2.12	8.11
49	15mg/1.2mg	38.37±3.76	9.81	103	12mg/1.2mg	34.33±1.58	4.60
50	12mg/0.9mg	30.24±3.53	11.66	104	15mg/1.2mg	27.09±2.32	8.56
51	12mg/1.0mg	41.23±3.22	8.06	105	11mg/1.0mg	23.34±2.65	11.37
52	15mg/1.2mg	36.82±2.82	7.67	106	15mg/1.2mg	33.51±2.51	7.49
53	10mg/1.0mg	22.91±2.29	9.99	107	14mg/1.0mg	45.58±3.49	7.67
54	11mg/1.1mg	30.01±3.73	12.43				

表 2 国产混合型卷烟主流烟气中气相自由基检测结果(n=20)

卷烟 编号	焦油/烟碱 (盒标)	气相自由基检测含量 /(10 ¹⁴ spin/cig)	变异系数 /%	卷烟 编号	焦油/烟碱 (盒标)	气相自由基检测含量 /(10 ¹⁴ spin/cig)	变异系数 /%
1	8mg/0.8mg	43.17±1.79	4.14	13	6mg/0.7mg	19.38±2.61	13.44
2	8mg/0.8mg	33.34±3.99	11.96	14	12mg/1.2mg	50.14±4.55	9.07
3	13mg/1.0mg	60.16±6.63	11.03	15	11mg/1.1mg	51.87±9.26	17.85
4	15mg/1.3mg	47.51±4.40	9.26	16	11mg/1.0mg	74.18±5.59	7.53
5	12mg/1.2mg	65.35±5.89	9.02	17	8mg/0.8mg	50.40±5.68	11.27
6	15mg/1.3mg	76.46±7.68	10.05	18	5mg/0.5mg	35.10±5.24	14.93
7	7mg/0.7mg	37.47±4.25	11.33	19	3mg/0.3mg	21.90±3.07	14.02
8	15mg/1.2mg	72.61±6.40	8.82	20	10mg/0.9mg	68.68±8.20	11.94
9	11mg/1.0mg	101.40±8.53	8.41	21	8mg/0.8mg	42.87±2.13	4.97
10	12mg/1.1mg	67.63±5.17	7.64	22	8mg/0.7mg	46.85±7.41	15.82
11	11mg/1.1mg	82.89±7.37	8.89	23	1mg/0.1mg	12.27±1.68	13.69
12	8mg/0.8mg	58.11±5.28	9.08	24	13mg/1.2mg	86.45±6.52	7.54

表 3 国外烤烟型卷烟主流烟气中气相自由基检测结果(n=20)

卷烟 编号	焦油/烟碱 (盒标)	气相自由基检测含量 /(10 ¹⁴ spin/cig)	变异系数 /%	卷烟 编号	焦油/烟碱 (盒标)	气相自由基检测含量 /(10 ¹⁴ spin/cig)	变异系数 /%
1	6mg/0.5mg	23.93±3.24	13.54	4	9mg/0.8mg	26.68±2.29	8.58
2	6mg/0.5mg	29.13±2.20	7.55	5	12mg/1.0mg	39.27±3.78	9.63
3	11mg/0.8mg	52.68±4.73	8.98	6	8mg/0.7mg	30.32±3.12	10.29

表 4 国外混合型卷烟主流烟气中气相自由基检测结果(n=20)

卷烟 编号	焦油/烟碱 (盒标)	气相自由基检测含量 /(10 ¹⁴ spin/cig)	变异系数 /%	卷烟 编号	焦油/烟碱 (盒标)	气相自由基检测含量 /(10 ¹⁴ spin/cig)	变异系数 /%
1	9mg/0.8mg	53.65±4.50	8.38	31	9mg/0.8mg	56.93±6.93	12.17
2	9mg/0.6mg	34.67±3.02	8.70	32	12mg/1.0mg	81.64±7.01	8.58
3	10mg/0.8mg	85.72±7.51	8.77	33	1mg/0.1mg	11.12±1.39	12.51
4	2mg/0.2mg	15.98±2.00	12.53	34	6mg/0.5mg	36.44±5.14	14.09
5	5mg/0.5mg	33.36±3.35	10.05	35	8mg/0.7mg	53.05±5.60	10.56
6	8mg/0.6mg	43.73±4.81	11.00	36	8mg/0.7mg	51.70±5.86	11.34
7	11mg/0.8mg	57.59±2.83	4.92	37	12mg/1.0mg	60.94±5.92	9.71
8	11mg/0.9mg	59.75±4.58	7.66	38	12mg/0.9mg	56.82±6.36	11.19
9	1mg/0.1mg	4.62±0.74	16.06	39	3mg/0.3mg	20.36±1.98	9.71
10	6mg/0.5mg	30.04±3.32	11.03	40	1mg/0.1mg	10.06±1.24	12.27
11	7mg/0.6mg	29.90±3.24	10.83	41	6mg/0.5mg	34.02±3.59	10.55
12	12mg/0.8mg	35.91±3.25	9.05	42	8mg/0.6mg	41.89±2.47	5.90
13	12mg/0.8mg	39.75±3.39	8.54	43	10mg/0.8mg	53.22±5.32	9.99
14	8mg/0.7mg	54.37±4.71	8.66	44	12mg/1.7mg	104.01±6.70	6.44
15	12mg/1.0mg	72.06±5.72	7.94	45	8mg/1.0mg	86.42±7.85	9.09
16	1mg/0.1mg	7.97±1.17	14.68	46	1mg/0.1mg	6.96±0.51	7.29
17	6mg/0.5mg	24.35±3.67	15.06	47	10mg/0.8mg	72.35±5.15	7.12
18	10mg/0.6mg	76.75±5.67	7.38	48	6mg/0.5mg	34.06±3.51	10.31
19	8mg/1.0mg	71.37±6.90	9.67	49	9mg/0.7mg	46.76±5.27	11.26
20	9mg/0.7mg	45.63 ±3.43	7.52	50	6mg/0.6mg	53.50±6.11	11.42
21	8mg/0.8mg	44.58±4.63	10.38	51	1mg/0.1mg	2.02±0.29	14.19
22	15mg/0.8mg	105.12±10.43	9.92	52	5mg/0.4mg	30.72±2.73	8.89
23	11mg/0.8mg	43.29±4.24	9.79	53	8mg/0.6mg	34.74±4.32	12.43
24	1mg/0.1mg	7.75±0.69	8.89	54	5mg/0.4mg	33.20±5.23	15.74
25	5mg/0.4mg	23.82±2.99	12.55	55	10mg/0.6mg	46.36±7.01	15.11
26	9mg/0.8mg	46.20±4.28	9.26	56	6mg/0.5mg	30.76±3.43	11.16
27	8mg/0.7mg	43.88±3.78	8.62	57	9mg/1.0mg	91.29±6.15	6.74
28	12mg/1.0mg	64.79±7.25	11.20	58	8mg/0.8mg	62.48±5.23	8.36
29	2mg/0.2mg	14.04±2.11	15.00	59	8mg/0.7mg	45.21±6.96	15.38
30	4mg/0.4mg	22.30±3.59	16.09				

2.2 检测数据统计分析

2.2.1 卷烟主流烟气中气相自由基含量与焦油和烟碱关系

通过对国内 14 个牌号的烤烟型卷烟主流烟气中气相自由基含量与焦油及烟碱检测值进行相关性分析

(见表 5),发现对于同一牌号卷烟样品来说,焦油及烟碱的含量越高,则主流烟气中的气相自由基含量就越高,两者呈现正相关趋势。但该规律只表现于同品牌不同规格卷烟产品之间,不同品牌卷烟之间无明显相关性。

表 5 部分烤烟型卷烟主流烟气中气相自由基检测结果(n=20)

编号	焦油/烟碱	气相自由基检测含量/(10 ¹⁴ spin/cig)	变异系数/%
牌号 A1	13.8mg/1.14mg	29.78±3.16	10.61
牌号 A2	13.0mg/1.07mg	29.27±2.63	8.99
牌号 A3	11.6mg/1.00mg	22.43±1.55	6.89
牌号 B1	14.00mg/1.38mg	28.69±2.43	8.46
牌号 B2	11.50mg/1.14mg	25.32±1.86	7.34
牌号 B3	9.90mg/0.99mg	21.37±1.89	8.82
牌号 C1	11.60mg/1.02mg	43.85±3.81	8.69
牌号 C2	10.10mg/0.76mg	36.32±2.99	8.25
牌号 D1	12.00mg/1.02mg	29.66±2.48	8.37
牌号 D2	10.20mg/0.96mg	26.66±2.86	10.72
牌号 E1	9.90mg/0.86mg	34.56±2.25	6.51
牌号 E2	5.20mg/0.43mg	20.53±2.78	13.54
牌号 F1	12.20mg/0.97mg	33.51±2.51	7.49
牌号 F2	11.40mg/0.98mg	29.58±1.93	6.52

对部分单料烟卷烟进行气相自由基含量检测的结果(表 6)表明,在焦油检测值相近时,白肋烟的气相自由

基含量明显高于烤烟。

表 6 部分单料烟主流烟气中气相自由基检测结果(n=20)

编号	焦油/烟碱	气相自由基检测含量/(10 ¹⁴ spin/cig)	变异系数/%
烤烟 1#	9.56mg/1.29mg	19.59±2.05	10.42
烤烟 2#	15.18mg/2.08mg	30.25±2.04	6.73
烤烟 3#	14.83mg/1.81mg	31.59±3.16	10.01
烤烟 4#	14.18mg/1.74mg	28.73±3.07	10.69
白肋烟 5#	11.90mg/1.89mg	77.54±9.50	12.26
白肋烟 6#	10.99mg/1.98mg	75.69±9.24	12.21

2.2.2 各种类型卷烟主流烟气中气相自由基含量比较

分别对各类型卷烟主流烟气中的气相自由基含量和焦油盒标值求取平均值,发现国内烤烟型卷烟主流烟气中气相自由基的平均含量在 31.03×10¹⁴ spin/cig 左右,低于其它 3 种类型卷烟;国外烤烟型卷烟主流烟气中气相自由基的平均含量在 33.67×10¹⁴ spin/cig 左右,略高于国内烤烟型卷烟;占外烟市场份额较大的国外混合型卷烟主流烟气中气相自由基的平均含量在 44.78×10¹⁴ spin/cig 左右,明显高于国内市场份额较大的国内烤烟型卷烟;国内混合型卷烟主流烟气中气相自由基的平均含量达到了 54.44×10¹⁴ spin/cig 左右,含量最高。其主要原因推测是由于主流烟气中气相自由基含量与焦油值有一定的相关性,检测样品中国内混合型卷烟盒标焦油量平均值达到了 9.63 mg/cig,远大于国外混合型卷烟的 7.45 mg/cig。

为排除焦油和烟碱不同的影响因素,以气相自由基含量与焦油和烟碱盒标值的比值进行评价,结果见表 7。4 种类型卷烟两者比值的大小顺序均为:国外混合型>国内混合型>国外烤烟型>国内烤烟型。对 4

种类型卷烟各档焦油的气相自由基含量进行 LSD 组间比较,发现国内外混合型卷烟主流烟气中气相自由基含量显著(p<0.05)高于同焦油量的烤烟型卷烟,国外烤烟型卷烟主流烟气中气相自由基含量略高于同焦油量的国内烤烟型卷烟,国外混合型卷烟主流烟气中气相自由基含量略高于同焦油量的国内混合型卷烟。各类型卷烟各档焦油主流烟气中气相自由基含量分布情况见图 3、4、5、6,图中仅有平均值的焦油档,表明该焦油档仅有一种品牌卷烟,为单一样品。

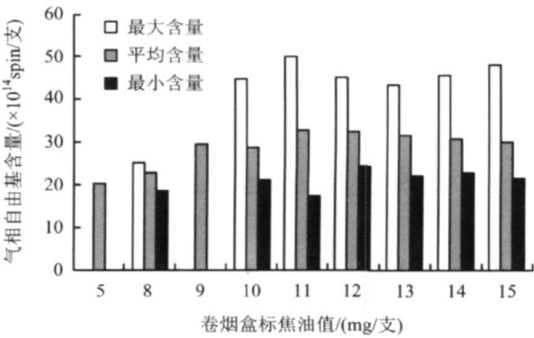


图 3 国产烤烟型各档焦油卷烟主流烟气中气相自由基分布情况

表 7 各类型卷烟主流烟气中气相自由基平均含量与盒标焦油平均值和盒标烟碱值的比值对比表

卷烟类型	盒标焦油量 平均值 /(mg/cig)	盒标烟碱 平均值 /(mg/cig)	气相自由基 平均含量 /(10 ¹⁴ spin/cig)	品牌 数量	气相自由基平均 含量与盒标焦油 平均值的比值 /(10 ¹⁴ spin/mg)	气相自由基平均 含量与盒标烟碱 平均值的比值 /(10 ¹⁴ spin/mg)
国内混合型	9.63	0.9	54.44	24	5.66	60.49
国内烤烟型	12.74	1.08	31.03	107	2.44	28.73
国外混合型	7.46	0.63	44.78	59	6.01	71.08
国外烤烟型	8.61	0.72	33.67	6	3.91	44.76

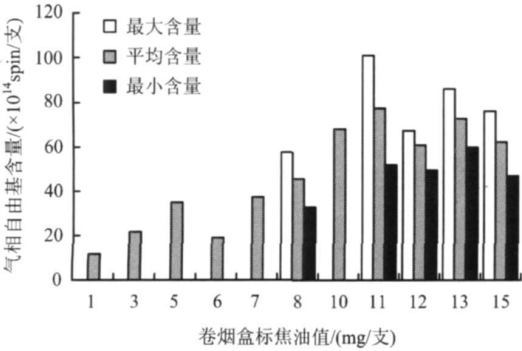


图 4 国产混合型各档焦油卷烟主流烟气中气相自由基分布情况

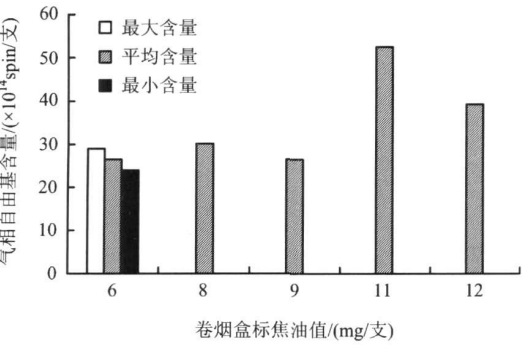


图 5 国外烤烟型各档焦油卷烟主流烟气中气相自由基分布情况

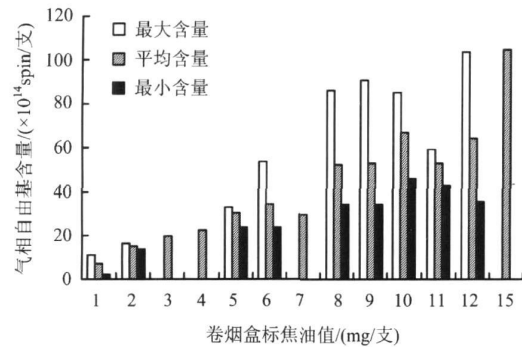


图 6 国外混合型各档焦油卷烟主流烟气中气相自由基分布情况

2.2.3 混合型卷烟主流烟气中气相自由基含量较高的原因分析

如 2.2.2 节分析数据所示,国内外混合型卷烟主流烟气中气相自由基含量都远高于同焦油量的烤烟型卷烟。主要原因可能是混合型卷烟在配方中较多使用晾晒烟,晾晒烟的含氮量远高于烤烟,在燃烧过程中会产生较多的 NO,NO 氧化成 NO₂ 后可以与烟气中的许多成分如异戊二烯等发生一系列反应生成气相自由基^[12]。我们通过同时对 12 个卷烟样品主流烟气中 NO 和气相自由基含量的检测,采用 Pearson 方法进行相关性分析。结果显示,R²=0.891(p<0.01),说明主流烟气中 NO 和气相自由基含量之间有显著的线性关系,线性拟合见图 7。这一结果与 Ghosh^[13]对单料烟的研究结论较为一致。

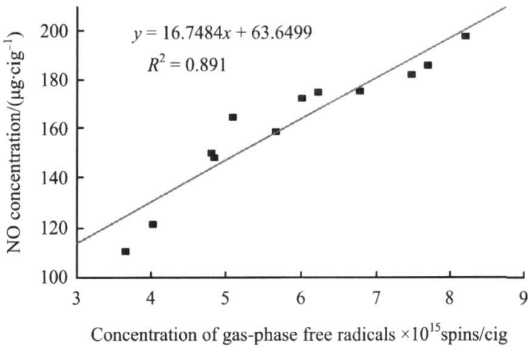


图 7 主流烟气中气相自由基含量与 NO 含量相关性分析

2.2.4 国外烤烟型卷烟主流烟气中气相自由基含量略高于国内烤烟型卷烟的原因分析

如 2.2.2 节分析数据所示,国外烤烟型卷烟主流烟气中气相自由基含量略高于同焦油量的国内烤烟型卷烟。主要原因是国外烤烟型卷烟一般会在配方中使用少量晾晒烟,造成硝基和亚硝基化合物含量较高,燃烧后会产生较多的 NO 和 NO₂。近些年,国内部分烤烟型卷烟也在配方中使用了少量晾晒烟,检测其自由基含量也随之有所升高。

3 结论

本研究通过检测国内外各种类型卷烟主流烟气中气相自由基含量,发现气相自由基含量与焦油、烟碱量无显著相关性;国内外混合型卷烟主流烟气中气相自由基含量都显著高于同焦油量的烤烟型卷烟;在同焦油量条件下,占外烟市场份额较大的国外混合型卷烟主流烟气中气相自由基含量要明显高于占国内市场份额较大的国内烤烟型卷烟,并与国内混合型卷烟比较接近。另外,通过对 12 个卷烟样品主流烟气中 NO 和气相自由基含量的同时检测,发现两者含量有显著的相关性。

参考文献

- [1] Pryor W A, Church D F, Evans M D, et al. A comparison of the free radical chemistry of tobacco-burning cigarettes and cigarettes that only heat tobacco[J]. Free Radical Biology and Medicine, 1990, 8(3): 275-279.
- [2] Pryor W A. Cigarette smoke and the involvement of free radical reactions in chemical carcinogenesis[J]. British Journal of Cancer, 1987, 55(8): 19-23.
- [3] Pryor W A, Hales B J, Premovic P I, et al. The radicals in cigarette tar: their nature and suggested physiological implications[J]. Science, 1983, 220: 425-427.
- [4] Church D F, Pryor W A. Free-radical chemistry of cigarette smoke and its toxicological implications [J]. Environmental Health Perspectives, 1985, 65: 111-123.

- [5] Baum S L, Anderson I G M, Baker R R, et al. Electron spin resonance and spin trap investigation of free radicals in cigarette smoke: development of a quantification procedure[J]. Analytica Chimica Acta, 2003, 481: 1-13.
- [6] Mazur M. A dozen useful tips on how to minimize the influence of sources of error in quantitative electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy-A review[J]. Analytica Chimica Acta, 2006, 561: 1-15.
- [7] Blakley R L, Henry D D, Smith C J. Lack of correlation between cigarette mainstream smoke particulate phase radicals and hydroquinone yield[J]. Food and Chemical Toxicology, 2001, 39(4): 401-406.
- [8] Pryor W A, Terauchi K, Davis W H. Electron spin resonance (ESR) study of cigarette smoke by use of spin trapping techniques[J]. Environmental Health Perspectives, 1976, 16: 161-176.
- [9] 中国国家标准化管理委员会. GB/T 16447-2004/ISO 3402: 1999 调节和测试的大气环境[S]. 中华人民共和国国家标准. 北京: 中国标准出版社, 2005.
- [10] 中国国家标准化管理委员会. GB/T19609-2004 卷烟-用常规分析用吸烟机测定总粒相物和焦油[S]. 中华人民共和国烟草行业标准. 北京: 中国标准出版社, 2005.
- [11] 全国烟草行业标准化技术委员会. YC/T 287—2009 卷烟主流烟气中氮氧化物的测定化学发光法[S].
- [12] Ghosh M, Ionita P, Meaughy J, et al. Electron paramagnetic resonance of the free radicals in the gas- and particulate phases of cigarette smoke using spin-trapping[J]. ARKIVOC, 2008, (xii), 74-84.
- [13] Ghosh M, Ionita P. Investigation of free radicals in cigarette mainstream smoke[C]. Proceedings of the European Combustion Meeting 2007.

《中国烟草科学》2011 年第 5 期目次

•特色烟

- 贵州不同生态区域烤后烟叶表面提取物差异及其对烟叶风格的影响 李章海, 李继新, 潘文杰, 等
- 湖北两大品牌烟叶质量特征比较研究 祖秉桥, 黎妍妍, 王 林, 等
- 我国浓香型烟区土壤腐殖质组成特征 马云飞, 尹启生, 张艳玲, 等
- 烤烟游离氨基酸与感官质量的相关性研究 邓国宾, 曾晓鹰, 薛红芬, 等

•植物保护

- 一种利用水提物快速简便检测烟草中 TMV 的方法 杨金广, 张 帅, 申莉莉, 等
- 二氯喹啉酸诱导烟草保护酶活性的动态变化 陈泽鹏, 邓建朝, 陈伟明, 等

•栽培技术

- 烟草轻简高效栽培技术研究——Ⅲ. M 型宽垄双行种植模式对烟草生长及产质量的影响 ... 王树林, 史万华, 刘好宝, 等
- 覆盖对烟田土壤水热状况和烤烟生长及品质的影响 胡小曼, 李佛琳, 杨焕文, 等
- 掺沙对南雄牛肝土田的改良效果初报 柯油松, 李淑玲, 吴文斌, 等
- 烟草膜下滴灌试验研究 王洪云, 王德勋, 单沛祥, 等

•营养施肥

- 土壤粒级空间分布及其与土壤养分的关系 王新中, 刘国顺, 张正杨, 等

施用有机肥对棕壤养分及氨基氮含量的影响

- 杨亚丽, 苑举民, 李彦东, 等
- 施氮方式对烤烟氮素吸收积累及品质的影响 张本强, 马兴华, 王术科, 等
- 施氮量对翠碧 1 号生长发育及烟叶质量风格的影响 张建忠, 叶想青, 李文卿, 等
- 遵义烟区土壤有效硅含量评价 梁永江, 刘德雄, 彭成林, 等

•生物技术

- 不同烟草青枯病抗性品种的蛋白质组学比较 宋 浩, 丁 伟, 沙 伟, 等
- 四川和河南烤烟叶片番茄红素 β 环化酶基因的表达分析 贾 峰, 魏庆华, 刘卫群

•测试分析

- 气相色谱-质谱联用法测定卷烟主流烟烟气相物中挥发性有机化合物 侯宏卫, 熊 巍, 姜兴益, 等

•生理生化

- 沼液对烟苗生长及生理特征的影响 赵会纳, 雷 波, 陈 懿, 等
- 烤烟品种幼苗低温反应敏感度与其生化差异性研究 马 倩, 常 平, 刘少云, 等

•综述

- 卷烟鉴别仪器分析技术研究进展 ... 陈毅力, 纪立顺, 田进国, 等

•烟草基因组专栏

- 烟草基因组研究方法篇: 5. 烟草蛋白质组学研究方法和应用 王绍美