

卷烟主流烟气中 3 种有害物质释放量与有机酸含量相关性研究

尚梦琦, 曲亚玲, 林琳, 方一, 于航, 黄光莉, 陶里 (北京烟草质量监督检测站, 北京 100029)

摘要 [目的]研究主流烟气中 3 种有害物质释放量与有机酸含量的相关性。[方法]采用硫酸与甲醇混合溶液进行甲酯化衍生的前处理方法, 用气相色谱法测定烟草中有机酸含量, 利用离子色谱法、连续流动法以及高效液相色谱法测定主流烟气中氨、氢氰酸和苯酚含量。[结果]在卷烟中加入 3 种有机酸后, 卷烟主流烟气中单位质量的氢氰酸含量上升, 其中苹果酸对其影响最大, 达到显著水平; 主流烟气中单位质量氨含量降低, 但所加入的 3 种有机酸对其影响均不显著; 主流烟气中单位质量苯酚含量降低, 3 种有机酸对其影响均呈显著, 其中苹果酸影响极显著。[结论]该研究为降低卷烟烟气有害物质危害提供了理论依据, 具有一定的实用价值。

关键词 卷烟; 有机酸; 主流烟气; 有害物质; 相关性

中图分类号 S572 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2018)04-0179-02

Correlation between Release Amount of Three Harmful Substances in Mainstream Cigarette Smoke and Organic Acid Content

SHANG Meng-qi, QU Ya-ling, LIN Lin et al (Beijing Tobacco Quality Supervision and Inspection Station, Beijing 100029)

Abstract [Objective] To study the correlation between the amount of three harmful substances released in the mainstream flue and the content of organic acids. [Method] Using the pretreatment method of methyl ester derivatization with mixed solution of sulfuric acid and methanol, the content of organic acids in tobacco was determined by gas chromatography. We measured mainstream ammonia, hydrocyanic acid and phenol content by ion chromatography, continuous flow method and high performance liquid chromatography. [Result] After adding three kinds of organic acids in cigarettes, the content of hydrocyanic acid per unit mass in mainstream cigarette smoke increased, and the malic acid had the greatest effect of them, reaching a significant level. The ammonia content per unit mass in mainstream flue gas decreased, the three organic acids added had no significant effect on them, the content of phenol per unit mass in mainstream flue gas decreased, the effect of three organic acids was significant, and the effect of malic acid was very significant. [Conclusion] This study provided a theoretical basis for the reduction of the harm of cigarette smoke harmful substances, and had certain practical value.

Key words Cigarette; Organic acid; Mainstream smoke; Harmful substance; Correlation

在烟草发育阶段的新陈代谢活动中, 有机酸类物质的作用尤为关键。烟草进行糖代谢会生成有机酸, 同时烟草生成氨基酸的过程中也会用到有机酸。许多有机酸及其衍生物是烟草香味的主要成分, 直接影响烟草产品的质量与安全^[1-2]。研究表明, 烟草中的有机酸对卷烟燃烧所产生烟气的酸碱性、香气以及有害物质释放量都有一定的影响。通过改变烟叶栽培模式、烟叶配方、加料等方式调节卷烟的有机酸含量, 可改善卷烟烟气的吸味以及降低有害物质释放量^[3-6]。

目前的研究大多是考察单一有机酸盐对卷烟有害物释放量的影响, 且加入的有机酸钾钠盐是卷烟的助燃剂, 会使卷烟抽吸更快, 消费者体验差^[7]。而该试验同时加入多种有机酸, 考察多种有机酸对卷烟有害物释放量的影响, 旨在为降低卷烟烟气有害物质的危害提供理论依据, 进而为卷烟减害提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 样品。卷烟样品采用云南红塔烟草有限责任公司生产的玉溪(硬)。

1.1.2 仪器。SM450 吸烟机(英国斯茹林公司); 恒温恒湿箱(澳大利亚 CLAYSON 公司); 沙多利斯天平(德国赛多利斯公司); 烟丝粉碎机(天津市泰斯特仪器公司); 移液枪(德国 EPPENDORF 公司); 气相色谱/质谱仪(美国 PERKINELMER 公司); 连续流动分析仪(德国 SEAL 公司); 离子色谱仪(美国 THERMOFISHER 公司); 高效液相色谱仪(美国 WATERS 公司)。

作者简介 尚梦琦(1989—), 男, 北京人, 助理工程师, 硕士, 从事烟草化学研究。

收稿日期 2017-11-10

1.1.3 试剂。甲醇(分析纯, 国药集团工业有限公司); 二氯甲烷(分析纯, 北京百灵威科技有限公司); 无水硫酸钠(分析纯, 北京百灵威科技有限公司); 苹果酸(纯度 >97.0%, 上海习勤贸易有限公司); 柠檬酸(纯度 >97.0%, 上海习勤贸易有限公司); 草酸(纯度 >97.0%, 上海习勤贸易有限公司); 己二酸(标准物质, 上海习勤贸易有限公司); 聚乙氧基月桂醚(纯度 >99.0%, 北京百灵威科技有限公司); 氯胺-T(纯度 >99.0%, 北京百灵威科技有限公司); 异烟酸(纯度 >99.0%, 国药集团工业有限公司); 浓盐酸(纯度 37%, 国药集团工业有限公司); 邻苯二甲酸氢钾(纯度 >97.0%, 国药集团工业有限公司); 1,3-二甲基巴比妥酸(纯度 >97.0%, 北京百灵威科技有限公司); 甲烷磺酸(色谱纯, 北京百灵威科技有限公司); NH_4^+ 标准溶液(GBW080525)。

1.2 仪器工作条件

1.2.1 气相色谱/质谱仪分析条件。DB-5MS 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm 色谱柱; 进样口 280 °C; FID 检测器温度 280 °C; 载气为氦气(99.999%); 柱流量 2.0 mL/min 恒流; 进样量 1 μL; 分流比 5:1; 程序升温: 45 °C 保持 2 min, 再以 6 °C/min 速率升高到 280 °C, 此温度保持 20 min。

1.2.2 连续流动分析仪分析条件。连续流动分析仪配置见图 1。进样速率 40 个/min; 样品清洗比 1:1。

1.2.3 离子色谱仪分析条件。流动相 A 为 0.05 mol/L 甲烷磺酸水溶液; 流动相 B 为水; 流速 1.2 mL/min; 流动相梯度见表 1; 进样量 25 μL; 柱温 30 °C; 抑制器电流 90 mA。

1.2.4 高效液相色谱仪分析条件。流动相 A 为 1% 乙酸水溶液; 流动相 B 为乙酸: 乙腈: 水(1:30:69, V/V/V); 柱温 30 °C; 柱流量 1 mL/min; 进样体积 10 μL; 梯度: 0 min 为流动

相 A 80% ,流动相 B 20% ;40 min 为流动相 A 0% ,流动相 B 100% ;荧光检测器条件见表 2。

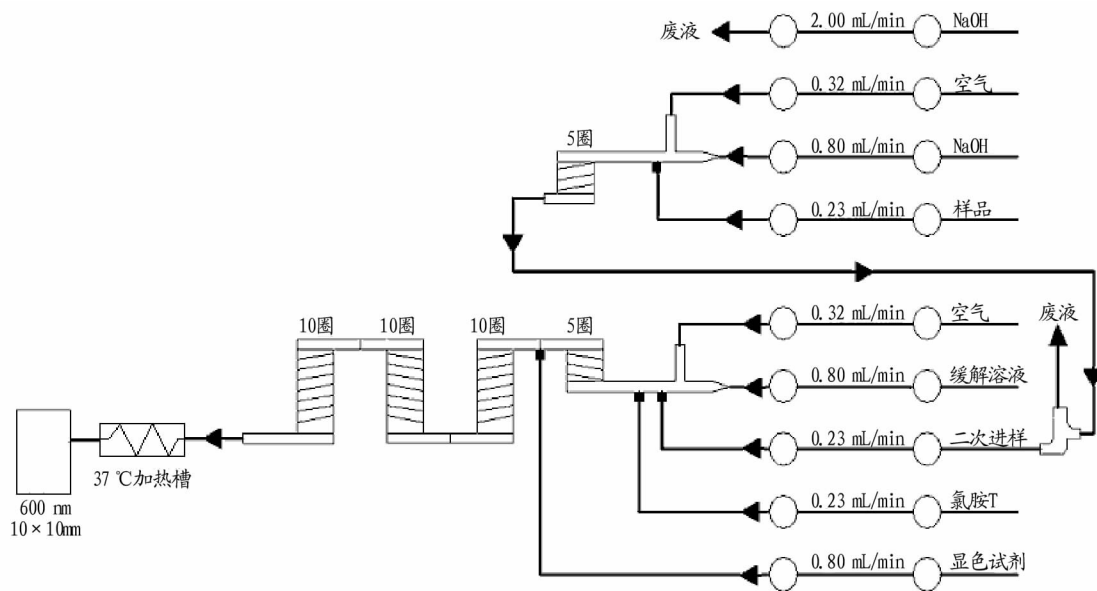


图1 连续流动分析仪配置
Fig.1 The configuration of Continuous Flowing Analyzer

表1 离子色谱条件

Table 1 The condition of ion chromatography %		
时间 Time//min	A	B
0	32	68
6.0	32	68
6.1	50	50
14.5	50	50
14.6	32	68
28.0	32	68

表2 荧光检测器条件

Table 2 The condition of fluorescence detector nm		
时间 Time//min	激发波长 Excitation wavelength	发射波长 Emission wavelength
0	284	332
5	275	315
8	277	319
12	272	309
20	273	323
40	284	332

1.3 方法 卷烟中有机酸测定方法依据 YC/T 288—2009《烟草及烟草制品 多元酸(草酸、苹果酸和柠檬酸)的测定 气相色谱法》^[8];主流烟气中氢氰酸测定方法采用 YC/T 253—2008《卷烟 主流烟气中氰化氢的测定 连续流动法》^[9];氨测定方法依据 YC/T 377—2010《卷烟 主流烟气中氨的测定 离子色谱法》^[10];苯酚测定方法依据 YC/T 255—2008《卷烟 主流烟气中主要酚类化合物的测定 高效液相色谱法》^[11]。

在有机酸含量对烟气中 3 种有害物质释放量的影响试验中,选择草酸(A)、苹果酸(B)、柠檬酸(C)作为研究对象,

每种有机酸选择 3 个添加量,添加水平见表 3。

表3 有机酸添加量水平

Table 3 The level of organic acid addition mg/mL			
水平 Level	草酸(A) Oxalic acid	苹果酸(B) Malic acid	柠檬酸(C) Citric acid
1	3	15	1
2	6	30	2
3	9	45	3

以上述添加水平,建立 3 因素 3 水平正交试验设计方案(表 4)。按照正交试验方案制备卷烟,测定卷烟中 3 种有害成分含量。

表4 3 因素 3 水平试验设计

Table 4 Experimental design of three factors and three levels				
试验号 Test number	草酸(A) Oxalic acid	苹果酸(B) Malic acid	柠檬酸(C) Citric acid	试验方案 Testing program
1	1	1	1	A ₁ B ₁ C ₁
2	1	2	2	A ₁ B ₂ C ₂
3	1	3	3	A ₁ B ₃ C ₃
4	2	1	2	A ₂ B ₁ C ₃
5	2	2	3	A ₂ B ₂ C ₃
6	2	3	1	A ₂ B ₃ C ₁
7	3	1	3	A ₃ B ₁ C ₃
8	3	2	1	A ₃ B ₂ C ₁
9	3	3	2	A ₃ B ₃ C ₂

2 结果与分析

2.1 有机酸含量与氢氰酸的相关性 按试验方案抽吸卷烟,并测定卷烟主流烟气中氢氰酸的含量,加入有机酸后,主流烟气中氢氰酸的含量较空白值有所升高,用 SPSS 软件对上述条件进行方差分析。结果表明,所加入的3种有机酸

(下转第 183 页)

-2), 51.7 (-OCH₃)。以上数据与文献[7]报道的化合物 3-O-caffeoyl quinic acid methyl ester 基本一致。

2.6 化合物 6 白色粉末, ¹H-NMR (DMSO-d₆, 400MHz) δ: 7.54 (1H, d, J=16.0 Hz, H-7'), 7.10 (1H, brs, H-2'), 6.96 (1H, d, J=8.0 Hz, H-5'), 6.82 (1H, d, J=8.0 Hz, H-6'), 6.26 (1H, d, J=16.0 Hz, H-8'), 5.26 (1H, d, J=2.6 Hz, H-5), 3.89 (1H, d, J=6.4, H-4), 3.69 (1H, d, J=5.0 Hz, H-3), 3.58 (3H, s, H-OCH₃), 2.09 (2H, m, H-2a, H-6a), 1.77 (2H, m, H-2b, H-6b); ¹³C-NMR (DMSO-d₆, 100 MHz) δ: 176.2 (C-7), 168.6 (C-9'), 148.2 (C-4'), 147.9 (C-7'), 146.9 (C-3'), 127.2 (C-1'), 123.6 (C-6'), 117.8 (C-5'), 116.2 (C-2'), 116.7 (C-8'), 74.7 (C-1), 71.6 (C-3), 72.6 (C-5), 69.6 (C-4), 51.9 (-OCH₃), 39.9 (C-2), 36.8 (C-6)。以上数据与文献[8]报道的化合物 5-O-caffeoyl quinic acid methyl ester 基本一致。

2.7 化合物 7 白色粉末, ¹H-NMR (DMSO-d₆, 400MHz) δ: 12.58 (brs, COOH), 9.62 (brs, OH), 9.51 (brs, OH), 7.51 (1H, d, J=16.0 Hz, H-7'), 7.46 (1H, d, J=16.0 Hz, H-7''), 7.15 (1H, d, J=2.0 Hz, H-2'), 7.13 (1H, d, J=2.0 Hz, H-2''), 7.02 (1H, dd, J=8.0, 2.0 Hz, H-6'), 7.00 (1H, dd, J=8.0, 2.0 Hz, H-6''), 6.89 (2H, d, J=8.0 Hz, H-5', H-5''), 6.76 (2H, d, J=8.0 Hz, H-5'), 6.24 (1H, d, J=16.0 Hz, H-8'), 6.13 (1H, d, J=16.0 Hz, H-8''), 5.22 (2H, m, H-3), 5.11 (1H, dd, J=8.0, 3.5 Hz, H-4), 2.08 (2H, m, H-2a, H-6a), 1.89 (2H, m, H-2b, H-6b); ¹³C-NMR (DMSO-d₆, 100 MHz) δ: 175.6 (C-7), 165.9 (C-9''), 165.5 (C-9'), 148.3 (C-4''), 148.1 (C-4'), 144.8 (C-7''), 144.6 (C-7'), 145.6 (C-3''), 145.2 (C-3'), 125.7 (C-1''), 125.5 (C-1'), 121.3 (C-6''), 121.4 (C-6'), 115.9 (C-

5''), 115.7 (C-5'), 114.9 (C-2''), 114.5 (C-2'), 114.8 (C-8''), 114.3 (C-8'), 72.5 (C-1), 70.9 (C-4), 70.3 (C-5), 67.2 (C-3), 35.3 (C-2), 34.7 (C-6)。以上数据与文献[9]报道的化合物 4,5-di-O-caffeoyl quinic acid 基本一致。

3 结论

该研究通过系统分离纯化,从咸虾花全草乙醇提取物中分离鉴定了 7 个苯丙素类化合物,结构鉴定分别为 Caffeic acid、Caffeic acid methyl ester、3,4-di-O-caffeoyl quinic acid methyl ester、3-O-caffeoyl quinic acid methyl ester、5-O-caffeoyl quinic acid methyl ester、4,5-di-O-caffeoyl quinic acid。经检索,7 个化合物均为首次从该植物中分离得到,该类化合物具有显著的抗肿瘤、抗氧化、抗炎等活性。

参考文献

- [1] 中国科学院《中国植物志》编辑委员会. 中国植物志[M]. 北京: 科学出版社, 1985.
- [2] 刘清华, 杨峻山, 索茂荣. 斑鸠菊属的倍半萜内酯类及甾体皂苷类化学成分及药理活性研究进展[J]. 中国中药杂志, 2007, 32(1): 10-17.
- [3] 孙力, 巴玉兰, 于鲁海, 等. 斑鸠菊属植物药理活性研究进展[J]. 新疆中医药, 2009, 27(6): 82-85.
- [4] 彭德乾, 高娟, 郭秀梅, 等. 蒙古蒲公英根化学成分研究[J]. 中成药, 2014, 36(7): 1462-1466.
- [5] 屠鹏飞, 吴卫中, 郑俊华, 等. 太白米的酚酸类成分研究[J]. 药学报, 1999, 34(1): 39-42.
- [6] MORISHITA H, IWAHASHI H, OSAKA N, et al. Chromatographic separation and identification of naturally occurring chlorogenic acids by ¹H nuclear magnetic resonance spectroscopy and mass spectrometry[J]. J Chromatogr, 1984, 315: 253-260.
- [7] 尹凯, 高慧媛, 李行诺, 等. 皱皮木瓜的化学成分[J]. 沈阳药科大学学报, 2006, 23(12): 760-763.
- [8] 秦民坚, 王衡奇. 黄皮树树皮的化学成分研究[J]. 林产化学与工业, 2003, 23(4): 42-46.
- [9] 滕荣伟, 周志宏, 王德祖, 等. 白花刺参中的咖啡酰基奎宁酸成分[J]. 波谱学杂志, 2002, 19(2): 167-174.

(上接第 180 页)

中,苹果酸对卷烟主流烟气中氢氰酸的释放量影响显著,而草酸和柠檬酸对氢氰酸的释放量影响不显著。

2.2 有机酸含量与氨的相关性 加入有机酸后,卷烟单位质量氨含量较空白值有所降低,对数据进行方差分析,结果表明所加入的 3 种有机酸对卷烟主流烟气中氨的释放量影响均不显著。

2.3 有机酸含量与苯酚的相关性 对苯酚数据进行方差分析,结果表明所加入的 3 种有机酸均对卷烟主流烟气中苯酚的释放量有影响,其中添加苹果酸的影响达到极显著水平,而添加草酸和柠檬酸对苯酚释放量的影响较苹果酸小。

3 结论

有机酸是评估烟草质量的重要指标之一,对烟草吸味等特性的影响极其显著。该试验结果表明:苹果酸对卷烟主流烟气中氢氰酸释放量呈显著影响,而草酸和柠檬酸对氢氰酸的释放量影响不显著;3 种有机酸对卷烟主流烟气中氨的释放量影响均不显著;3 种有机酸对卷烟主流烟气中苯酚的释放量有影响,其中添加苹果酸的影响达到极显著水平,而添

加草酸和柠檬酸对苯酚释放量的影响较苹果酸小。

参考文献

- [1] 闫克玉. 烟草化学[M]. 郑州: 郑州大学出版社, 2002.
- [2] 王瑞新. 烟草化学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2003.
- [3] 罗毅, 李金才, 姜玉梅, 等. 施用苹果酸对烤烟品质的影响[J]. 安徽农业科学, 2006, 34(19): 4963-4964.
- [4] 刘世亮, 杜君, 化党领, 等. 不同有机酸对烤烟品质和产值的影响[J]. 作物学报, 2008, 34(5): 851-848.
- [5] 杨振民. 有机酸及不同碳氮比的有机物料对烤烟生长与品质的影响研究[D]. 郑州: 河南农业大学, 2005.
- [6] 宗永立, 张晓兵, 屈展, 等. 白肋烟加料技术研究[J]. 烟草科技, 2003(10): 3-8.
- [7] 赖燕华, 汪军霞. 有机酸对卷烟感官风格和品质的影响研究[J]. 分析测试学报, 2015, 34(6): 697-700.
- [8] 中国烟草总公司郑州烟草研究院. 烟草及烟草制品 多元酸(草酸、苹果酸和柠檬酸)的测定 气相色谱法: YC/T 288—2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [9] 国家烟草专卖局. 卷烟 主流烟气中氰化氢的测定 连续流动法: YC/T 253—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [10] 国家烟草专卖局. 卷烟 主流烟气中氨的测定 离子色谱法: YC/T 377—2010[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
- [11] 国家烟草专卖局. 卷烟 主流烟气中主要酚类化合物的测定 高效液相色谱法: YC/T 255—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.