

卷烟烟气 pH 值研究进展

Advantage of pH value in cigarette smoke

李国政¹ 邱建华¹ 周浩¹ 郝辉¹

LI Guo-zheng¹ QIU Jian-hua¹ ZHOU Hao¹ HAO Hui¹

田海英¹ 董艳娟¹ 张展¹ 赵文龙²

TIAN Hai-ying¹ DONG Yan-juan¹ ZHANG Zhan¹ ZHAO Wen-long²

(1. 河南中烟工业有限责任公司技术中心, 河南 郑州 450000; 2. 河南中烟黄金叶生产制造中心, 河南 郑州 450016)
(1. Technology Center of China Tobacco Henan Industrial Co., Ltd., Zhengzhou, Henan 450000, China; 2. Goldenleaf Production Manufacturing Centre of China Tobacco Henan Industrial Co., Ltd., Zhengzhou, Henan 450016, China)

摘要: 卷烟烟气 pH 值能反映出烟气中游离烟碱占比, 而游离烟碱含量与卷烟的抽吸品质关系密切, 因此研究卷烟烟气的 pH 值具有十分重要的意义。文章对目前卷烟烟气 pH 值常用的测定方法进行综述, 分析讨论卷烟抽吸方式和支数、萃取剂组成和配比、萃取液吸收的对象和体积、萃取方式和时间等参数对卷烟烟气 pH 值测定结果的影响; 对文献中样品来源及所测 pH 值范围进行统计分析; 讨论卷烟烟气 pH 值与卷烟抽吸品质的关系。分析了卷烟烟气 pH 值研究中存在的问题, 并展望今后的研究方向。

关键词: 卷烟; 烟气; pH 值

Abstract: The pH value of cigarette smoke can reflect the proportion of free nicotine in smoke, and the content of free nicotine is closely related to the quality of cigarette. Therefore, it is of great significance to study the pH value of cigarette smoke. In this paper, the current pH value determination methods of cigarette smoke were reviewed, the influences of parameters determination were discussed, such as the methods and counts of cigarette smoking, extraction composition and ratio, object extraction liquid absorption and extraction time and volume. The samples in the literature and the range of pH value were analyzed. The problems in the research of pH value of cigarette smoke were analyzed, and the development was also prospected.

Keywords: Cigarette; Smoke; pH value

pH 值是表示水相溶液酸碱度的数值, 其定义为水溶液中所含氢离子浓度的常用对数的负值^[1-2], 是反映溶液性质

的一个重要参数, 目前有关 pH 值的研究已有相关报道^[3-5]。卷烟烟气主要指卷烟主流烟气 (mainstream smoke, MS), 它的酸碱性是反映卷烟质量的一种指标, 可综合反映卷烟烟气中化学组成和化学平衡。

烟草化学家们很早以前就注意到卷烟劲头与卷烟 MS 中的烟碱含量有关^[6], 烟碱在烟草及卷烟 MS 中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, 卷烟劲头与非质子化的游离烟碱形式有着更为密切的关系; 游离烟碱含量越高卷烟劲头就越大。由于烟碱的存在状态与环境 pH 有关, 因此可以通过测定烟气中 pH 来反映烟气中游离烟碱占比, 从而间接反映出卷烟劲头的强弱^[7]。

卷烟 MS 的 pH 值测定方法主要分为两类: pH 电极直接测定法和溶液吸收测定法^[8]。其中 pH 电极直接测定法是将 pH 计放入主流烟气抽吸通道, 通过 pH 计表面溶液吸收烟气成分而显示的数值测定烟气的 pH 值。该方法可以测定每一口烟气的 pH 值, 但 pH 计表面溶液吸收能力有限, 不能完全吸收每口烟气, 会产生叠加效应, 因此不能准确反映烟气 pH 值。溶液吸收法是将 MS 粒相物和/或气相物用溶液进行吸收, 然后测定吸收液的 pH 值, 目前该方法在烟气 pH 值测定研究中应用最多。卢斌斌等^[9]曾介绍了早期卷烟烟气 pH 值不同测定方法的发展, 但随着测定方法研究的发展和深入, 卷烟烟气 pH 测定方法, 特别是对溶液吸收法有了更多的研究。本文拟就卷烟烟气 pH 值的溶液吸收测定法进行综述, 分析测定过程中各参数的筛选和优化, 旨在使其测定方法更加科学、准确。

1 pH 值测定方法参数的选择

根据溶液吸收法测定卷烟烟气中 pH 值方法的测定步骤, 将文献中所采用测定方法参数进行统计, 结果见表 1。

根据测定方法步骤, 将各主要参数分为以下几个:

基金项目: 河南中烟工业有限责任公司科技项目 (编号: ZW2015019)
作者简介: 李国政, 男, 河南中烟工业有限责任公司工程师, 硕士。
通信作者: 邱建华 (1978—), 女, 河南中烟工业有限责任公司工程师, 硕士。E-mail: qiu Jianhua_xmu@163.com
收稿日期: 2017-02-23

表 1 参考文献中方法各参数汇总表

Table 1 The overall of parameters in the reference

序号	抽吸方式	烟支数量/支	萃取液组成和体积	萃取方法	所测对象的 pH 值	参考文献
1	直线	15	80 mL 50%(体积分数) 异丙醇水	振荡频率 175 r/min,振荡萃取 30 min	红塔山卷烟的粒相物 pH 值为 6.09;气相物的 pH 值为 6.06	[10]
2	转盘	20	90 mL 50%(体积分数) 异丙醇水	振荡 30 min	10 个主导卷烟牌号样品的 MS 粒相物 pH 值为 6.028~6.212	[11~12]
3	转盘	20	80 mL 50%(体积分数) 异丙醇水	常温冷阱吸收后,混合搅匀	25 种 2007 年产成品卷烟的气粒相物 pH 值范围 5.56~5.95	[13]
4	直线	3	去 CO ₂ 的蒸馏水 100 mL	振荡 5 min,静置 30 min	国内外品牌卷烟 36 种 MS 粒相物 pH 值范 5.72~6.82	[14~17]
5	转盘	20	50 mL 异丙醇, 50 mL pH 7.00 的蒸馏水	25 ℃ 室温振荡萃取 30 min,静置 30 min	中国烤烟型卷烟共 42 种 pH 值范围 5.900~6.289	[18]
6	转盘	20	50 mL 去离子水	摇床振动 15 min	7 个牌号卷烟 MS 粒相物 pH 值范围 4.86~5.42	[19]
7	转盘	20	20 mL 煮沸后冷却至室温的双蒸水	振荡 15 min,过滤	25 种国内外混合型卷烟的 pH 值在 6.11~7.34	[20]
8	直线	15	70 mL 50%的异丙醇水溶液(体积分数)	振荡萃取时间 30 min,振荡频率 180 r/min	17 个中外品牌卷烟 pH 值在 5.98~6.35	[21~22]
9	转盘	20	20 mL 异丙醇,振荡后再加入 20 mL pH 7.00 的蒸馏水	振荡萃取 1 h	47 个国家烟草质量质检中心 2001 年第 3 季度通检及委托国内成品卷烟样品烤烟总粒相物 pH 值在 5.60~5.88	[23]
10	转盘	10	90 mL 50%的异丙醇水(体积分数)	恒温振荡 30 min,静置 10 min	2013 年卷烟感官标准样品 20 个卷烟 MS 粒相物 pH 为 5.648~6.200	[24]
11	转盘	10	300 mL 1%(质量分数) 氯化钠水溶液	萃取液直接吸收	不同“焦油”水平的超过 150 个市售香烟	[25]

1.1 卷烟的抽吸方式和支数

抽吸方式按照所采用吸烟机的不同可以分为直线吸烟机抽吸和转盘吸烟机抽吸两种。直线吸烟机的优点是能自由控制抽吸支数,且在抽吸气路里容易捕集气相物,缺点是受滤片尺寸限制,单次抽吸的卷烟支数较低,导致测定误差较大。转盘吸烟机抽吸的优点是单次抽吸的卷烟支数较高,测定偏差较小,缺点是吸收烟气气相物时需要添加其他装置,操作较麻烦。目前对卷烟抽吸支数的研究^[10]表明,随着抽烟支数增加烟气粒相物和气相物及其混合物的 pH 值均呈下降趋势。当抽烟支数达到了滤片捕集的峰值后,烟气粒相物及混合物的 pH 值基本保持不变。所以,直线吸烟机抽吸时抽吸烟支数比较普遍的是 3,5 支,转盘抽吸的烟支数大部分是 10,15,20 支。由于抽吸烟支数越多,测定偏差越小,所以目前比较统一的抽吸形式是:转盘抽吸 20 支。

1.2 萃取液组成和配比

测定卷烟烟气 pH 值时,早期普遍采用纯水萃取^[6]。后来的研究^[14]发现纯水中溶解的 CO₂ 干扰测定,所以通过充入氮气来脱除 CO₂ 的水进行萃取。再后来的研究^[19]中发现,当萃取液为纯水萃取剑桥滤片上的粒相物时,滤片上的

有机质难以溶于水中,从而影响测定结果的真实性。因此考虑采用异丙醇对滤片上的粒相物进行萃取,再用水反萃取溶解在异丙醇中的粒相物,或者直接利用异丙醇和蒸馏水的混合溶剂进行萃取,测定时,由于异丙醇没有电离,所以不会干扰水溶液的 pH 测定。研究^[12]表明,随着异丙醇与水混合比例的增加,烟气粒相物 pH 值增大,当蒸馏水与异丙醇体积比为 1:1 时,烟气粒相物 pH 值达到最大,继续增加异丙醇比例会导致水溶液中氢离子活度降低。因此目前通常采用的方法是异将异丙醇和纯水配置成 1:1(体积比)的萃取液对滤片进行萃取。

1.3 萃取液吸收的对象和体积

萃取液吸收的对象主要有 3 种:卷烟 MS 粒相物、卷烟 MS 气相物及卷烟 MS 的粒相和气相物。由于卷烟 MS 气相物体积较大,且含有二氧化碳及其他挥发性有机酸等酸性成分难以快速溶于吸收液中,造成测定结果偏差较大。所以,通常应用的是卷烟 MS 粒相物 pH 值和卷烟 MS(包括粒相和气相物)的 pH 值,因为卷烟 MS 的粒相物占所用成分的 90% 以上。所以通常采用卷烟 MS 粒相物 pH 值作为卷烟烟气 pH 值。

当以 50%异丙醇水溶液(体积分数)为萃取液时,有研究^[10]表明卷烟 MS 粒相物萃取液在 40~120 mL 时,除 40~50 mL 和 110~120 mL 时,pH 值变化略大外,其他的粒相物 pH 值趋于稳定。综合考虑,选择 pH 值趋于稳定时的萃取液体积即可。对于 20 支卷烟,可以选择烟气粒相物萃取液的用量为 50~100 mL。

1.4 萃取方式和时间

萃取的目的是让直接吸收或者通过剑桥滤片吸收的卷烟粒相物能完全充分地溶解到萃取液中,目前常用的萃取方式是振荡萃取,该方法参考了卷烟粒相物中烟碱测定方法,能有效保证粒相物的充分溶解。

有研究^[12]表明,当振荡时间小于 3 min,未检出烟气粒相物 pH 值,振荡 5 min,烟气粒相物 pH 值偏高,振荡 10~40 min,粒相物 pH 值一直保持稳定,当振荡 50~60 min,烟气粒相物 pH 值略下降。随着振荡时间增加,烟气气相物 pH 值呈增加趋势,且变化比较明显。可能是吸收液中的一些易挥发酸性成分随振荡时间的增加而挥发。故选择烟气粒相物的振荡萃取时间 10~40 min。

2 样品 pH 值范围

对文献[12—25]中所测定的样品来源和测定结果分布进行分析。由图 1 可知,尽管各文献中采用的样品参数各不相同,但是所测定 pH 范围主要集中在 5.6~6.3,而且大部分文献内部样品的 pH 值差距小于不同文献间样品的。所以,选择测定方法及其参数对测定结果起到了决定性的作用,不同的方法及参数所测定的结果具有较大的差别。

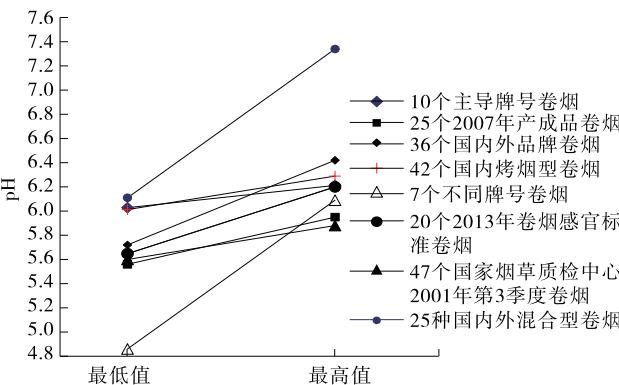


图 1 样品来源及其测定结果分布范围

Figure 1 The resources of the sample and the range of the determination

3 卷烟烟气 pH 值与抽吸品质的关系

烟草化学家对烟气 pH 的关注,主要原因是烟气 pH 大小与烟气中游离烟碱含量具有密切的关系。

3.1 烟气 pH 值与烟碱及劲头的关系

卷烟烟气的 pH 值与游离烟碱和结合烟碱的比率有关,而烟气中游离烟碱的含量与卷烟烟气的劲头有关,陈建潭等^[19]研究了卷烟烟气粒相物 pH 值、游离烟碱含量与卷烟劲头的关系,结果表明:卷烟烟气的劲头与烟气中游离烟碱的

含量有关,含量越大,劲头越大。游离烟碱的比率与烟气粒相物的 pH 值相关,pH 值越小,游离烟碱在总烟碱中所占的比率越低。卢斌斌等^[23]研究了卷烟烟气 pH 与烟气总粒相物中游离烟碱的关系,研究结果表明:烟气中游离烟碱占总烟碱的比例与烟气总粒相物 pH 呈现显著的线性关系;烟丝总氮含量与烟气总粒相物 pH 呈显著线性相关;烟气烟碱、烟丝总烟碱、还原糖对烟气劲头有较大影响,而对烟气刺激性影响较大的因素有烟气总粒相物 pH、烟叶 pH、总氮等。徐峻等^[26]研究认为烟丝 pH 值的升高,能提高烟气 pH 值与烟碱比值,同时增加了烟气游离烟碱的含量,提高烟碱的转移率。此外对卷烟的感官品质也产生了一定的影响,顾永波等^[13]进行了卷烟 MS 的 pH 值与感官评吸的相关性研究,结果表明,pH 值与降低综合感受的苦味、收敛、残留、刺激和热感等感官指标的相关性极显著。因此,调节烟气的 pH 值可在一定范围内达到改善其口感的作用。

3.2 烟气 pH 值变化对抽吸品质的影响

通过增大卷烟烟气的 pH 值能增加游离烟碱占比,从而达到增加卷烟劲头的效果。王文斌等^[27]研究滤嘴添加剂柠檬酸对 MS 的影响,结果表明,柠檬酸的添加能降低烟气的 pH 值,相对选择性降低 MS 的烟碱,对烟气中的游离烟碱降低更为有效。同时卷烟感官评价结果表明添加柠檬酸对卷烟烟气劲头、刺激、细腻程度、干燥感、杂气等都有一定的改善作用。彭斌等^[28-29]为分析添加碳酸钾影响卷烟劲头的原因,进行了碳酸钾对卷烟总粒相物游离烟碱和 MS 的 pH 值的影响研究,结果表明,在卷烟中添加碳酸钾可使其 MS 中的 pH 值增加,MS 中游离烟碱的转化率提高,导致卷烟劲头增加。

影响卷烟劲头的因素众多,烟气 pH 值并不是主要因素。于川芳等^[30-31]将其劲头与其常规化学指标进行了灰色关联分析。结果发现,对烟气劲头影响较大的因素为烟气烟碱量,其次是总粒相物游离烟碱,总粒相物 pH 值则影响较小。李青青等^[24]研究了卷烟 MS 的 pH 和粒相物 pH 的测定及与感官质量的关系,结果表明:MS 的 pH 与卷烟感官质量的相关性大于 MS 粒相物 pH,且大于除还原糖外的其他常规化学成分,标准样品的卷烟 MS 的 pH 值表现出随感官质量得分升高而增大的变化规律。

4 问题与展望

目前烟气 pH 值测定过程中存在的问题主要有两点:① 测定方法不统一,造成了测定结果的差别^[32-33]。目前,卷烟烟气 pH 值的测定方法虽多,但无统一的测定标准,且不同测定方法的测定结果各不相同;② 卷烟烟气 pH 值和游离烟碱含量、卷烟劲头等参数之间的关系,还需要得到进一步确认^[34-36]。从最初测定卷烟烟气 pH 值开始,其与游离烟碱含量、卷烟的劲头的相关性紧密相连,但是随着研究的持续开展,这种关联性并没有得到明确地确认,后续还需要进行大量的工作。

针对以上两点,卷烟 MS 的 pH 值测定方法当务之急有:① 建立卷烟 MS 的 pH 值的标准测定方法,确定标准参考物

质。建立的标准测定方法应明确卷烟抽吸方式和支数、萃取剂组成和配比、萃取液吸收的对象和体积、萃取方式和时间等相关参数。如此以来,才能在中国国内、国际平台上对卷烟 MS 的 pH 值测定方法有完整而清晰的认识;② 通过化学甚至生物学方法确定卷烟烟气 pH 值和游离烟碱含量、卷烟的劲头等参数之间关系。只有确定了卷烟烟气 pH 值、游离烟碱含量、卷烟的劲头三者之间相关性,才能通过测定卷烟烟气 pH 值这一常规参数来反映卷烟抽吸品质,卷烟烟气 pH 值测定才具有真正重要的意义。

参考文献

[1] LONGSWORTH L G. Determination of pH: Theory and Practice[M]. New York: John Wiley And Sons, Inc, 1964: 173-175.

[2] WESTCOTT C C. Chapter 5 - pH Measurement Technique [M]// Ph Measurements. [S. L.]; Elsevier Inc, 1978: 95-108.

[3] 黄峻榕, 薛婷, 魏宁果, 等. pH 和 NaCl 对马铃薯、玉米淀粉黏度特性的影响[J]. 食品与机械, 2013, 29(6): 10-14.

[4] 陈海英, 吴凤凤, 崔政伟, 等. 预浸渍液 pH 值对阳山水蜜桃汁色泽的影响[J].食品与机械, 2015, 31(6) 132-136.

[5] 周博, 王欣林, 朱龙, 等. 烟支重量和密度对加香加料表达效果的影响研究[J]. 西南农业学报, 2016(4): 970-975.

[6] ARTHO A J, GRÓBK. Investigations into the determination of the pH value of cigarette smoke [J]. Tabak J. Internat, 1971 (1): 31-33.

[7] SENSABAUGHA J, CUNDIFF R H. A new technique for determining the pH of whole tobacco smoke[J]. Tob. Sci., 1967 (11): 25-30.

[8] 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(1): 40-45.

[9] 卢斌斌, 刘惠民, 谢剑平. 卷烟烟气 pH 的测定及其与烟碱存在状态的关系综述[J]. 烟草科技, 2002(5): 19-22.

[10] 牟定荣, 林文强, 程传玲, 等. 卷烟主流烟气粒相物和气相物 pH 值的测定[J]. 烟草科技, 2009(11): 40-43.

[11] 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(3): 277-281.

[12] 徐石磊, 黄泰松, 刘政, 等. 卷烟主流烟气粒相物 pH 值的测定方法[J]. 农产品加工·学刊, 2011(5): 97-99.

[13] 顾永波, 肖作兵, 刘强, 等. 卷烟主流烟气 pH 值的测定及其与感官评吸的相关性研究[J]. 食品工业, 2011(2): 28-31.

[14] 刘百战, 舒俊生, 王素芳. 烟叶类型和外加成分对卷烟烟气粒相物 pH 值的影响[J]. 烟草科技, 2003(3): 24-27.

[15] 鹿洪亮, 曾世通, 蓝洪桥, 等. 不同区域环境中开包 24 h 后卷烟品质的变化[J]. 烟草科技, 2012(2): 33-38.

[16] 曾世通, 高川川, 赵瑞峰, 等. 模拟环境中温湿度对卷烟主流烟气化学成分的影响[J]. 烟草科技, 2012(6): 55-62.

[17] 高川川, 赵瑞峰, 刘珊, 等. 区域环境对卷烟主流烟气化学特性和感官质量的影响[J]. 烟草科技, 2010(6): 51-56.

[18] 邱宝平, 李强, 刘晓旭, 等. 非挥发性有机酸与卷烟主流烟气总粒相物 pH 关系研究[J]. 郑州轻工业学院学报, 2013(5): 30-34.

[19] 陈建潭, 李世杰, 王明锋, 等. 卷烟烟气粒相物 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.

[20] 刘静, 侯英, 杨燕. 国内外名优卷烟烟气 pH 值与 TPM 和 CO 相关性的研究[J]. 云南化工, 2007(5): 49-51.

[21] 程传玲, 张勇, 师东方. 吸烟条件对卷烟主流烟气总粒相物 pH 的影响[J]. 郑州轻工业学院学报: 自然科学版, 2008(4): 16-18.

[22] 林文强, 程传玲, 董伟, 等. 烟气粒相物 pH 测定参数的响应面分析法优化[J]. 烟草科技, 2010(11): 36-39.

[23] 卢斌斌, 刘惠民, 谢剑平. 卷烟烟气 pH 与烟气总粒相物中游离烟碱的关系[J]. 烟中国烟草学报, 2006, 11(6): 7-16.

[24] 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(10): 62-66.

[25] DONG Ji-zhou, GLASS N J, THOMPSON B T, et al. A simple technique for determining the pH of whole cigarette smoke[J]. Beitr. Tabak., 2000, 19(1): 33-48.

[26] 徐峻, 蔡兵. 烟草 pH 值对烟气烟碱的影响[J]. 广州化工, 2010 (11): 119-121.

[27] 王文斌, 袁龙, 孙俊举, 等. 柠檬酸选择性降低烟气烟碱[J]. 广州化工, 2010(11): 114-116.

[28] 彭斌, 金征宇, 翁昔阳, 等. 碳酸钾对卷烟主流烟气焦油、烟碱、游离烟碱、pH 值及劲头的影响[J]. 烟草科技, 2007(7): 8-10.

[29] 彭斌, 金征宇, 翁昔阳, 等. 提高低焦油卷烟劲头[J]. 食品与生物技术学报, 2006(4): 101-104.

[30] 于川芳, 卢斌斌, 牟定荣, 等. 卷烟劲头与其烟丝、烟气主要化学成分的相关性[J]. 烟草科技, 2006(9): 34-37.

[31] 袁庆钊, 张优茂, 黄宪忠, 等. 卷烟纸助剂 pH 值对烟气 pH 值、CO、总粒相物及感官质量的影响[J]. 应用化工, 2010(2): 223-225.

[32] 唐丽云, 练文柳, 郭紫明, 等. 卷烟烟气粒相物萃取液缓冲当量及酸碱性的检测[J]. 湖南师范大学: 自然科学学报, 2016(3): 48-52.

[33] ELSON L A, BETTES T E. Sugar Content of the Tobacco and pH of the Smoke in Relation to Lung Cancer Risks of Cigarette Smoking[J]. Journal of the National Cancer Institute, 1972, 48 (6):1 885-1 890.

[34] AHL L R. “Smoke pH ” : a review[J]. Beitr. Tabak., 2000, 19 (3): 117-139.

[35] MICAEL D, KLANS L, JEFFREY I. Mini-review: On the transfer of nicotine from tobacco to cigarette smoke. A brief review of ammonia and “pH” factors[J]. Beitr. Tabak., 2000, 19 (2): 103-113.

[36] BENEDICT R C, LAKRITZ L. Simultaneous determination of pH and redox potential: application to cigarette smoke [J]. Tob. Sci., 1975, 19: 1-3.