

烟草非挥发性有机酸、pH 测定及其相关性分析

Determination and correlation analysis of tobacco non-volatile organic acids and pH

朴永革¹张贾宝²崔成哲¹刘友杰¹PIAO Yong-ge¹ZHANG Jia-bao²CUI Cheng-zhe¹LIU You-jie¹李河霖¹李瑞丽²张峻松²LI He-lin¹LI Rui-li²ZHANG Jun-song²

(1. 吉林烟草工业有限责任公司, 吉林 延吉 133001; 2. 郑州轻工业大学食品与生物工程学院, 河南 郑州 450001)

(1. Jilin Tobacco Industrial Co., Ltd., Yanji, Jilin 133001, China; 2. School of Food and Bioengineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou, Henan 450001, China)

摘要:目的:探究有机酸对烟草及烟气 pH 的影响。方法:以 34 种单料烟和 11 种卷烟为研究对象,分别测定其非挥发性有机酸、烟草 pH 和卷烟主流烟气粒相物 pH,采用灰色关联度分析、主成分分析对有机酸与 pH 进行相关性分析。结果:灰色关联度分析结果表明,草酸、软脂酸、苹果酸、油酸对单料烟烟草 pH 的影响程度相对较大;软脂酸、苹果酸、亚麻酸、草酸对卷烟烟草 pH 的影响程度相对较大;苹果酸、软脂酸、亚麻酸、草酸对卷烟主流烟气粒相物 pH 的影响程度相对较大。通过主成分分析,从单料烟有机酸中共提取出 4 个主成分,累计方差贡献率为 76.66%,从卷烟有机酸中共提取出 3 个主成分,累计方差贡献率为 78.46%。结论:苹果酸、草酸对单料烟烟草 pH 的影响程度较大,苹果酸、软脂酸对卷烟烟草 pH、主流烟气粒相物 pH 的影响程度较大。

关键词:非挥发性有机酸;烟草;主流烟气粒相物;pH;灰色关联度分析;主成分分析

Abstract: **Objective:** To explore the effects of organic acids on tobacco pH and flue gas pH. **Methods:** 34 kinds of single-grade tobacco and 11 kinds of finished cigarettes were taken as the research objects, and their non-volatile organic acids, tobacco pH, and the pH of mainstream smoke total particulate matter were measured respectively. Grey correlation analysis and principal component analysis were used to analyze the correlation between

organic acids and pH. **Results:** The results of grey correlation analysis show that oxalic acid, palmitic acid, malic acid and oleic acid have a relatively large influence on the pH of single-grade tobacco; Palmitic acid, malic acid, linolenic acid and oxalic acid have a relatively large impact on the pH of cigarette cut tobacco; Malic acid, palmitic acid, linolenic acid and oxalic acid have relatively large effects on the pH of mainstream smoke total particulate matter of the cigarettes. **Conclusion:** Comprehensive analysis shows that malic acid and oxalic acid have a greater influence on the pH of single-grade tobacco, and malic acid and palmitic acid have a greater influence on the pH of cigarette cut tobacco and the pH of mainstream smoke total particulate matter.

Keywords: non-volatile organic acid; tobacco; mainstream smoke total particulate matter; pH; gray correlation analysis; principal component analysis (PCA)

烟草中的有机酸大部分是非挥发性有机酸,如苹果酸、草酸等^[1]。非挥发酸虽然不直接影响烟气香味,但可以调节烟草的 pH 值,在一定程度上改善烟草吃味,提升卷烟感官舒适度,弱化卷烟烟气的噪感,并增加烟气浓度^[2-4]。

卷烟烟草 pH、烟气 pH 是衡量卷烟产品整体质量的重要指标之一,能在一定程度上反映卷烟配方中的酸碱平衡^[5-6]。卷烟产品配方由众多不同产地、等级的单料烟烟叶构成,各单料烟中有机酸的种类及含量会影响卷烟产品的烟草及烟气 pH。邱宝平等^[7]通过测定中国卷烟非挥发酸的含量及烟气 pH,发现苹果酸和油酸对烟气粒相物 pH 影响较大,但有关非挥发酸与烟草 pH 之间的关联性未见报道。目前对于卷烟烟草 pH、烟气 pH 的其

基金项目:吉林烟草工业有限责任公司项目(编号:jszx-2020-01)

作者简介:朴永革,男,吉林烟草工业有限责任公司高级工程师,硕士。

通信作者:张峻松(1971—),男,郑州轻工业大学教授,博士。

E-mail: 13283712413@163.com

收稿日期:2021-08-23

他研究主要侧重于 pH 的测定方法和其影响因素^[8-10], 鲜见二者与有机酸之间关联性的研究。

研究拟以 34 种单料烟和 11 种卷烟为研究对象,分别测定其非挥发性有机酸、烟草 pH 和卷烟主流烟气粒相物 pH,采用灰色关联度分析、主成分分析对有机酸与 pH 进行相关性分析研究,为从化学分析角度确定卷烟内在品质、改善和调控烟草及烟气 pH 提供理论依据和数据支撑。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料与试剂

烟叶样品:从中国贵州(T1~T4)、吉林(T5、T6)、山东(T7、T8)、福建(T9~T12)、河南(T13~T16)、湖南(T17~T21)、云南(T22~T27)代表性烟叶产区收集的上部、中部、下部烤烟烟叶以及巴西(T28、T29)、津巴布韦(T30、T31)、美国(T32~T34)烟叶样品共 34 种;

卷烟样品(见表 1):市售一类、二类、三类烤烟型卷烟共 11 种;

草酸、月桂酸、柠檬酸:纯度>98%,上海华彭实业有限公司;

丙二酸、十三酸、正十五酸、软脂酸、硬脂酸、亚麻酸:纯度>98%,美国 FLUKA 公司;

琥珀酸、苹果酸、油酸、亚油酸:纯度>98%,百灵威科技有限公司;

二氯甲烷、甲醇:色谱纯,迪科马科技有限公司;

其余试剂均为分析纯。

1.1.2 主要仪器设备

电子天平:PL-203 型,瑞士 Mettler Toledo 公司;

气相色谱仪:Agilent 8890A(FID)型,安捷伦公司;

吸烟机:RM20H 型,德国博格瓦尔特公司;

pH 酸度计:Model868 型,奥立龙公司;

振荡培养箱:F160 型,太仓实验设备厂。

1.2 方法

1.2.1 非挥发性有机酸的测定 参照邱宝平等^[11]的方法,对单料烟及卷烟非挥发性有机酸进行测定,每个样品平行测定 3 次。

1.2.2 烟草 pH 的测定 按 YC/T 222—2007 执行,对单料烟及卷烟烟草 pH 进行测定,每个样品平行测定 3 次。

1.2.3 卷烟主流烟气粒相物 pH 的测定 参照徐石磊等^[12]的方法,对卷烟主流烟气粒相物 pH 进行测定,每个样品平行测定 3 次。

1.2.4 数据处理 使用 Excel 软件整理数据,利用 SPSS-SAU 分析平台进行灰色关联度分析,采用 SPSS 21 软件进行主成分分析。

2 结果与分析

2.1 非挥发性有机酸测定结果

2.1.1 标准曲线、检出限和定量限 由表 2 可知,13 种非挥发酸的回归方程线性良好,决定系数 $R^2>0.999$,检出限为 0.50~3.83 $\mu\text{g/mL}$,定量限为 1.67~12.75 $\mu\text{g/mL}$ 。

表 1 卷烟样品信息

Table 1 Cigarette sample information

样品编号	产地	样品编号	产地
C1	河南	C7	江苏
C2	上海	C8	安徽
C3	吉林	C9	云南
C4	湖南	C10	云南
C5	吉林	C11	浙江
C6	江苏		

表 2 非挥发酸回归方程、决定系数、检出限、定量限

Table 2 Non-volatile acid regression equation, coefficient of determination, limit of detection, limit of quantification

有机酸	回归方程	决定系数 R^2	检出限/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	定量限/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$
草酸	$y=3.024\ 1x-0.036\ 9$	0.999\ 6	0.56	1.87
丙二酸	$y=1.773\ 7x-0.010\ 0$	0.999\ 4	1.24	4.13
琥珀酸	$y=1.210\ 7x-0.022\ 1$	0.999\ 4	0.95	3.17
月桂酸	$y=0.602\ 4x+0.001\ 3$	0.999\ 0	1.54	5.13
十三酸	$y=0.581\ 4x+0.003\ 1$	0.999\ 3	2.70	9.01
苹果酸	$y=2.109\ 4x-0.078\ 6$	0.999\ 6	0.58	1.94
正十五酸	$y=0.555\ 9x+0.001\ 2$	0.999\ 7	2.24	7.47
软脂酸	$y=0.556\ 8x+0.020\ 5$	0.999\ 2	0.50	1.67
柠檬酸	$y=1.941\ 3x-0.015\ 4$	0.999\ 3	0.92	3.06
硬脂酸	$y=0.699\ 6x+0.011\ 9$	0.999\ 7	1.35	4.50
油酸	$y=0.644\ 3x+0.041\ 7$	0.999\ 2	3.07	10.23
亚油酸	$y=1.144\ 3x+0.008\ 8$	0.999\ 2	3.59	11.97
亚麻酸	$y=1.031\ 4x+0.079\ 4$	0.999\ 5	3.83	12.75

2.1.2 方法的回收率及精密度 由表 3 可知,在不同的加标水平下,非挥发酸的平均回收率在 88.64%~95.75%,精密度在 1.29%~3.87%,回收率较高,重复性

较好,适用于烟草中非挥发酸的检测分析。
2.1.3 样品的测定 卷烟非挥发性有机酸含量的测定结果见表 4,单料烟非挥发性有机酸含量的测定结果见表 5。

表 3 方法的回收率及精密度
Table 3 Recovery and precision of method (n=5) %

有机酸	加标量 100 μg/g		加标量 200 μg/g		加标量 400 μg/g	
	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD
草酸	92.10	2.34	93.87	2.24	92.29	3.20
丙二酸	90.87	3.87	91.29	2.05	93.46	2.29
丁二酸	89.60	2.60	90.50	1.98	91.12	3.12
月桂酸	92.34	3.10	95.71	2.09	95.10	1.86
十三碳酸	93.06	2.97	94.36	3.70	94.30	2.73
苹果酸	88.64	1.55	89.62	2.96	90.26	3.21
十五酸	90.50	1.69	91.77	3.05	91.60	1.90
棕榈酸	91.34	2.11	93.20	2.15	95.75	2.54
柠檬酸	88.94	2.70	89.56	2.09	91.40	1.29
硬脂酸	91.18	3.57	92.87	2.75	93.79	2.52
油酸	92.59	2.94	91.93	1.29	93.99	2.47
亚油酸	89.60	1.66	90.26	2.40	89.62	2.35
亚麻酸	92.11	2.10	92.77	1.94	89.65	2.92

表 4 卷烟非挥发性有机酸含量
Table 4 The content of non-volatile organic acids in cigarettes (n=3) mg/g

样品	草酸	丙二酸	琥珀酸	十三酸	苹果酸	正十五酸	软脂酸
C1	15.894±0.169	1.495±0.026	0.740±0.009	—	52.860±0.997	—	2.573±0.078
C2	14.574±0.269	1.335±0.051	0.347±0.005	0.336±0.007	47.501±1.260	0.055±0.001	2.652±0.050
C3	18.409±0.201	1.434±0.026	0.464±0.010	—	61.791±0.977	0.080±0.002	2.786±0.066
C4	16.431±0.294	1.267±0.017	0.351±0.009	—	48.029±1.110	0.121±0.019	3.081±0.074
C5	18.191±0.317	2.682±0.040	0.498±0.011	0.181±0.002	50.487±1.187	—	2.932±0.065
C6	15.176±0.180	0.935±0.016	0.353±0.010	—	40.810±0.609	—	2.691±0.049
C7	15.613±0.155	1.176±0.028	0.519±0.012	—	49.872±1.116	—	2.563±0.050
C8	15.158±0.294	0.943±0.026	0.345±0.006	—	47.942±1.263	—	2.520±0.062
C9	10.521±0.156	1.188±0.027	0.309±0.004	0.173±0.003	40.671±0.989	—	1.866±0.031
C10	15.031±0.170	1.440±0.019	0.368±0.005	0.178±0.005	49.353±1.190	0.210±0.059	3.062±0.068
C11	12.682±0.264	1.221±0.015	0.668±0.011	0.368±0.010	42.241±0.898	—	2.515±0.040

样品	柠檬酸	硬脂酸	油酸	亚油酸	亚麻酸	总含量
C1	9.627±0.169	1.210±0.022	1.490±0.031	3.376±0.055	4.405±0.065	93.669±1.998
C2	7.430±0.105	0.814±0.011	1.071±0.012	2.862±0.041	5.158±0.079	84.135±2.265
C3	8.551±0.170	0.753±0.025	1.140±0.019	3.389±0.061	5.461±0.102	104.255±3.110
C4	6.550±0.113	0.812±0.016	1.056±0.025	2.771±0.066	5.404±0.110	85.873±2.696
C5	10.474±0.201	1.761±0.016	2.201±0.019	3.137±0.041	4.673±0.094	97.217±3.774
C6	5.630±0.087	0.786±0.009	1.087±0.022	3.191±0.050	6.156±0.167	76.815±1.196
C7	7.268±0.095	1.131±0.025	1.721±0.019	2.795±0.055	5.270±0.087	87.927±2.316
C8	7.080±0.090	0.848±0.014	1.413±0.020	3.518±0.071	4.694±0.109	84.462±0.998
C9	6.995±0.115	0.415±0.010	0.800±0.011	2.468±0.026	4.773±0.080	70.180±2.574
C10	7.392±0.087	0.716±0.016	1.159±0.030	3.672±0.062	6.098±0.112	88.678±1.261
C11	7.723±0.069	0.996±0.017	0.997±0.023	2.506±0.035	4.525±0.098	76.442±1.598

表 5 单料烟非挥发性有机酸含量

Table 5 The content of non-volatile organic acids in single-grade tobacco ($n=3$) mg/g

样品	草酸	丙二酸	琥珀酸	十三酸	苹果酸	正十五酸	软脂酸
T1	12.830±0.096	0.931±0.036	0.609±0.009	—	52.766±0.970	0.137±0.002	1.916±0.054
T2	15.770±0.172	—	0.942±0.006	—	31.249±0.470	—	0.839±0.029
T3	12.519±0.299	1.429±0.026	0.201±0.009	0.180±0.006	53.740±0.446	—	2.477±0.060
T4	16.942±0.334	0.672±0.043	—	—	33.522±0.518	—	2.237±0.050
T5	15.929±0.180	2.201±0.065	0.802±0.016	0.258±0.009	52.580±1.445	0.053±0.001	2.370±0.067
T6	15.448±0.140	1.413±0.021	0.464±0.014	0.181±0.004	44.065±0.967	0.203±0.005	3.289±0.054
T7	19.097±0.240	—	0.528±0.004	—	85.496±0.996	—	1.186±0.026
T8	12.107±0.325	—	0.127±0.003	—	17.236±0.366	—	1.212±0.022
T9	10.742±0.185	2.029±0.022	0.167±0.006	—	35.188±0.651	—	2.205±0.029
T10	8.897±0.105	1.595±0.034	0.254±0.009	0.200±0.008	30.238±0.540	—	3.630±0.049
T11	8.765±0.150	1.213±0.021	0.227±0.008	0.223±0.009	21.069±0.448	0.218±0.006	3.656±0.084
T12	9.539±0.307	0.527±0.011	0.368±0.013	0.153±0.004	22.698±0.215	0.171±0.002	3.253±0.097
T13	14.144±0.441	1.365±0.029	0.222±0.009	0.087±0.002	67.597±1.515	0.044±0.001	1.858±0.032
T14	20.612±0.203	2.807±0.049	0.205±0.006	0.263±0.010	53.100±0.984	—	2.223±0.071
T15	15.820±0.212	1.892±0.044	0.154±0.007	—	92.132±1.217	—	2.411±0.031
T16	15.662±0.178	1.498±0.045	—	—	72.787±0.698	—	2.085±0.016
T17	18.316±0.259	1.795±0.013	—	—	45.157±0.660	—	2.193±0.019
T18	16.236±0.194	1.706±0.029	0.185±0.006	0.209±0.009	39.084±0.591	0.192±0.005	2.802±0.043
T19	15.066±0.345	1.092±0.033	—	—	44.555±0.416	—	2.406±0.022
T20	12.555±0.265	0.910±0.016	0.220±0.008	—	25.980±0.543	—	2.802±0.029
T21	15.147±0.148	1.539±0.025	0.178±0.006	0.349±0.015	40.010±0.969	0.050±0.001	2.225±0.062
T22	15.565±0.204	1.618±0.039	0.195±0.006	0.305±0.005	44.389±0.557	—	2.632±0.031
T23	16.282±0.206	0.598±0.008	0.350±0.010	0.179±0.005	55.382±0.799	—	2.177±0.025
T24	15.434±0.331	1.221±0.036	—	—	39.033±0.969	—	1.866±0.012
T25	12.807±0.199	1.654±0.049	0.323±0.011	0.218±0.007	40.504±0.447	0.194±0.006	2.954±0.037
T26	17.795±0.384	1.720±0.027	—	—	45.956±0.690	0.115±0.003	2.314±0.018
T27	15.344±0.209	1.551±0.044	0.149±0.004	0.103±0.003	50.144±0.494	0.116±0.002	2.672±0.022
T28	16.505±0.229	2.246±0.048	0.334±0.008	0.231±0.006	44.699±1.210	0.230±0.009	2.708±0.026
T29	16.777±0.222	2.666±0.057	0.441±0.015	0.335±0.006	68.220±1.698	—	2.332±0.030
T30	18.700±0.331	1.237±0.022	0.380±0.011	0.198±0.005	44.940±0.396	0.212±0.007	3.315±0.017
T31	16.729±0.254	1.213±0.039	0.406±0.010	0.339±0.007	51.630±0.664	—	2.423±0.049
T32	16.122±0.178	2.535±0.038	—	—	32.001±0.484	0.110±0.004	2.219±0.026
T33	19.414±0.332	2.617±0.049	—	—	32.173±0.378	—	2.249±0.016
T34	15.010±0.266	2.607±0.026	0.630±0.022	0.168±0.004	23.192±0.690	0.185±0.003	3.032±0.033
样品	柠檬酸	硬脂酸	油酸	亚油酸	亚麻酸	总含量	
T1	6.731±0.190	0.475±0.009	0.699±0.016	1.285±0.017	1.977±0.059	80.356±1.669	
T2	4.596±0.099	0.227±0.006	0.474±0.011	0.497±0.004	0.730±0.019	55.324±1.069	
T3	7.047±0.066	0.670±0.016	1.014±0.020	2.524±0.065	4.950±0.094	86.753±0.996	
T4	4.639±0.066	0.525±0.006	1.028±0.025	1.202±0.009	2.059±0.032	62.826±0.909	
T5	10.399±0.269	2.187±0.019	1.219±0.021	2.159±0.026	3.126±0.057	93.281±1.664	
T6	6.424±0.068	0.855±0.007	1.380±0.017	3.324±0.019	3.910±0.068	80.956±0.987	
T7	3.427±0.079	0.361±0.008	0.686±0.017	1.127±0.025	1.391±0.020	113.299±2.659	
T8	0.181±0.008	0.347±0.009	0.612±0.010	0.905±0.024	1.575±0.031	34.301±0.787	
T9	6.400±0.089	0.531±0.009	1.003±0.015	1.719±0.009	1.838±0.040	61.822±1.705	

续表 5

样品	柠檬酸	硬脂酸	油酸	亚油酸	亚麻酸	总含量
T10	7.377±0.077	0.866±0.021	2.850±0.046	3.671±0.063	3.883±0.065	63.459±2.066
T11	3.561±0.056	1.362±0.033	1.972±0.026	4.055±0.094	4.834±0.040	51.157±2.440
T12	3.103±0.071	0.796±0.020	1.086±0.017	3.188±0.041	4.743±0.037	49.626±0.687
T13	11.902±0.070	0.531±0.016	0.868±0.030	2.000±0.066	3.225±0.056	103.845±3.447
T14	13.102±0.166	0.699±0.011	0.790±0.013	1.899±0.072	2.107±0.029	97.806±1.369
T15	13.712±0.151	0.960±0.029	2.033±0.047	2.701±0.076	2.782±0.078	134.597±2.557
T16	7.653±0.101	0.475±0.004	1.071±0.026	1.310±0.014	2.445±0.070	104.986±2.778
T17	5.670±0.056	0.552±0.009	1.146±0.013	1.680±0.016	2.306±0.066	78.815±2.131
T18	3.711±0.070	0.991±0.008	1.368±0.019	3.847±0.052	5.156±0.060	75.487±0.774
T19	3.636±0.067	0.611±0.009	1.121±0.022	1.874±0.019	3.452±0.045	73.812±0.964
T20	2.660±0.029	0.747±0.017	1.107±0.018	2.948±0.071	4.664±0.074	54.593±0.553
T21	5.160±0.067	0.644±0.007	1.127±0.025	2.927±0.041	3.634±0.056	72.990±2.008
T22	6.028±0.044	0.694±0.019	1.171±0.020	2.549±0.037	5.742±0.109	80.889±3.221
T23	10.672±0.261	0.575±0.010	0.906±0.018	1.821±0.017	3.752±0.059	92.694±0.905
T24	5.597±0.064	0.501±0.013	1.379±0.019	1.041±0.012	1.630±0.036	67.702±0.905
T25	8.510±0.056	1.598±0.039	2.950±0.030	2.464±0.030	3.461±0.027	77.637±2.704
T26	6.929±0.132	0.550±0.016	1.018±0.022	1.591±0.037	3.310±0.049	81.298±2.560
T27	6.551±0.076	0.650±0.019	0.956±0.016	2.400±0.027	5.142±0.117	85.779±3.050
T28	7.438±0.097	0.845±0.009	1.976±0.020	5.147±0.039	3.564±0.059	85.924±1.690
T29	9.416±0.265	1.070±0.019	1.091±0.023	2.190±0.018	3.567±0.055	108.105±2.874
T30	7.287±0.093	0.721±0.011	0.880±0.023	3.343±0.051	5.302±0.036	86.515±1.481
T31	7.854±0.121	1.046±0.026	1.610±0.014	2.606±0.023	4.408±0.077	90.263±3.669
T32	5.630±0.110	0.511±0.019	1.252±0.015	1.690±0.017	2.308±0.046	64.379±1.418
T33	7.506±0.041	0.505±0.014	1.198±0.019	1.654±0.062	2.692±0.030	70.008±2.007
T34	6.038±0.068	0.772±0.010	1.375±0.018	3.806±0.072	4.945±0.069	61.759±2.956

由表 4、表 5 可知,单料烟非挥发性有机酸含量范围为 34.30~134.60 mg/g,卷烟非挥发性有机酸含量范围为 70.18~104.25 mg/g,单料烟与卷烟中共测定出 12 种非挥发性有机酸。苹果酸与草酸在单料烟与卷烟中含量较高,约占非挥发性有机酸总含量的 70%~80%;琥珀酸、十三酸、正十五酸含量很低且在一部分样品中未被检出,与李登科等^[13]的研究一致。烟叶的遗传因素、气候土壤条件、栽培水平以及加工差异是样品中非挥发性有机酸含量不同的原因^[14],如不同基因型烤烟中非挥发酸的含量存在较大差异^[15]、温度对烟株在生根期和成熟期中有机酸含量的积累影响较大^[16]、烘烤后烟叶中非挥发酸含量与饼肥用量显著负相关^[17]、打叶后片烟中非挥发酸含量与叶片尺寸呈负相关^[18]。

2.2 烟草 pH 和主流烟气颗粒物 pH

单料烟烟草 pH 的测定结果见表 6,卷烟烟草 pH 和主流烟气颗粒物 pH 的测定结果见表 7。

由表 6、表 7 可知,单料烟烟草 pH 为 4.684~6.188, RSD 为 0.140%~0.441%;卷烟烟草 pH 为 4.861~5.286, RSD 为 0.219%~0.451%;主流烟气颗粒物 pH 为

表 6 单料烟烟草 pH 测定结果

Table 6 Measurement results of the pH of single-grade tobacco ($n=3$)

样品	pH	RSD/%	样品	pH	RSD/%
T1	6.188	0.325	T18	5.007	0.265
T2	6.129	0.410	T19	4.915	0.368
T3	4.733	0.441	T20	4.840	0.272
T4	4.739	0.309	T21	4.741	0.366
T5	4.992	0.339	T22	5.129	0.355
T6	4.937	0.206	T23	4.699	0.308
T7	4.812	0.298	T24	5.018	0.199
T8	4.684	0.248	T25	5.157	0.182
T9	4.795	0.252	T26	4.809	0.428
T10	5.040	0.409	T27	5.076	0.230
T11	5.007	0.383	T28	5.032	0.146
T12	5.428	0.246	T29	5.182	0.371
T13	4.962	0.398	T30	4.966	0.204
T14	4.756	0.287	T31	4.837	0.165
T15	4.991	0.222	T32	5.308	0.140
T16	5.104	0.167	T33	5.396	0.341
T17	4.900	0.334	T34	5.040	0.280

表 7 卷烟烟草 pH 和主流烟气粒相物 pH 测定结果

Table 7 Measurement results of the pH of cut tobacco and the pH of mainstream smoke total particulate matter of the cigarettes ($n=3$)

样品	烟草 pH		主流烟气粒相物 pH	
	pH	RSD/%	pH	RSD/%
C1	5.259	0.441	5.880	0.356
C2	5.087	0.379	5.887	0.291
C3	5.286	0.268	6.028	0.337
C4	5.025	0.239	5.738	0.410
C5	5.136	0.451	6.034	0.236
C6	4.865	0.298	6.103	0.321
C7	4.861	0.320	5.979	0.269
C8	4.928	0.271	5.927	0.182
C9	5.079	0.306	5.887	0.210
C10	5.027	0.430	5.893	0.334
C11	5.230	0.219	5.761	0.209

5.738~6.103,RSD 为 0.182%~0.410%。测定结果与李青青等^[10]的结果较接近,同时由 RSD 可知 pH 测定结果的精密度较高。主流烟气粒相物 pH 比卷烟烟草 pH 略低的原因可能是由于卷烟燃烧形成烟气的过程中,非挥发性有机酸的沸点相对于烟碱等碱性物质的沸点较高,烟气中的酸性物质较少,从而导致烟气中的酸碱比降低,使烟气 pH 值升高。

2.3 灰色关联度分析

为考察各非挥发性有机酸对 pH 的影响程度,根据表 4~表 7 中测定结果,分别以单料烟草 pH、卷烟烟草 pH、主流烟气粒相物 pH 为母序列,以相应的非挥发性有机酸作为特征序列,分辨系数 ρ 取 0.5,数据经均值化处理后进行灰色关联度分析,结果见表 8。

由表 8 可知,单料烟草 pH 与草酸、软脂酸、苹果酸、油酸、柠檬酸的关联度较大,其关联度分别为:0.894,0.879,0.837,0.834,0.817;卷烟烟草 pH 与软脂酸、苹果酸、亚麻酸、草酸、柠檬酸的关联度较大,其关联度分别为:0.960,0.959,0.952,0.950,0.946;卷烟主流烟气粒相物 pH 与苹果酸、软脂酸、亚麻酸、草酸、亚油酸的关联度较大,其关联度分别为:0.936,0.936,0.959,0.957,0.954;十三酸、正十五酸与 3 种 pH 的关联度均较小,可能是二者在样品中的含量较低造成的。因此,草酸、软脂酸、苹果酸、油酸、柠檬酸对单料烟草 pH 的影响程度相对较大;软脂酸、苹果酸、亚麻酸、草酸、柠檬酸对卷烟烟草 pH 的影响程度相对较大;苹果酸、软脂酸、亚麻酸、草酸、亚油酸对卷烟主流烟气粒相物 pH 的影响程度相对较大。

2.4 主成分分析

采用主成分分析方法对单料烟和卷烟中的非挥发性有机酸进行因子提取,并运用最大方差旋转方法进行旋转。根据 KMO 和 Bartlett 的检验,可知单料烟和卷烟中

表 8 pH 与非挥发性有机酸的关联度

Table 8 Correlation degree between pH and non-volatile organic acid

单料烟草 pH		卷烟烟草 pH		主流烟气粒相物 pH	
评价项	关联度	评价项	关联度	评价项	关联度
草酸	0.894	软脂酸	0.960	苹果酸	0.963
软脂酸	0.879	苹果酸	0.959	软脂酸	0.963
苹果酸	0.837	亚麻酸	0.952	亚麻酸	0.959
油酸	0.834	草酸	0.950	草酸	0.957
柠檬酸	0.817	柠檬酸	0.946	亚油酸	0.954
硬脂酸	0.814	亚油酸	0.940	柠檬酸	0.943
亚麻酸	0.802	丙二酸	0.920	丙二酸	0.920
亚油酸	0.796	丁二酸	0.894	油酸	0.901
丙二酸	0.791	油酸	0.894	丁二酸	0.894
丁二酸	0.689	硬脂酸	0.890	硬脂酸	0.890
十三酸	0.596	十三酸	0.665	十三酸	0.663
正十五酸	0.546	正十五酸	0.647	正十五酸	0.643

非挥发性有机酸的 KMO 分别为 0.665,0.675,均大于 0.6,说明变量间存在相关性;Bartlett 球形度检验中单料烟和卷烟中非挥发性有机酸的 P 均小于 0.001,说明主成分分析有意义。通过对有机酸主成分进行提取分析,并与灰色关联度分析结果结合,可有效明确有机酸对 pH 的影响程度,当主成分特征值大于 1 时,该有机酸成分可作为主成分进行分析^[19-20]。单料烟及卷烟有机酸主成分相关特征值及其贡献率见表 9、表 10。

表 9 单料烟有机酸相关特征值及其贡献率

Table 9 The correlation characteristic value and contribution rate of organic acid in single-grade tobacco

有机酸	成分			
	1	2	3	4
草酸	-0.060	0.633	-0.667	-0.089
丙二酸	0.384	0.587	0.125	-0.366
琥珀酸	0.086	0.015	-0.019	0.938
十三酸	0.659	0.323	0.151	0.358
苹果酸	-0.282	0.724	-0.115	0.147
正十五酸	0.722	-0.209	0.062	0.141
软脂酸	0.807	-0.044	0.448	-0.177
柠檬酸	-0.019	0.895	0.166	0.063
硬脂酸	0.420	0.314	0.595	0.355
油酸	0.314	0.134	0.832	-0.150
亚油酸	0.869	0.000	0.302	0.008
亚麻酸	0.857	-0.041	0.084	-0.018
特征值	4.473	2.330	1.363	1.032
贡献率/%	37.278	19.417	11.360	8.600

表 10 卷烟有机酸相关特征值及其贡献率
Table 10 The correlation characteristic value and contribution rate of organic acid in cigarettes

有机酸	成分		
	1	2	3
草酸	0.530	0.396	0.684
丙二酸	0.891	0.230	-0.094
琥珀酸	0.598	-0.396	0.056
十三酸	0.197	0.125	-0.912
苹果酸	0.426	0.267	0.628
正十五酸	-0.181	0.900	0.023
软脂酸	0.329	0.789	0.320
柠檬酸	0.925	-0.079	0.077
硬脂酸	0.916	-0.094	0.137
油酸	0.800	-0.077	0.351
亚油酸	0.127	0.409	0.673
亚麻酸	-0.496	0.693	0.238
特征值	4.816	3.234	1.365
贡献率/%	40.137	26.953	11.374

由表 9 可知,单料烟有机酸共提取出 4 个主成分,其方差贡献率分别为 37.278%,19.417%,11.360%,8.600%,累计方差贡献率为 76.66%。单料烟有机酸第 1 主成分包括亚油酸、亚麻酸、软脂酸等,第 2 主成分包括柠檬酸、苹果酸、草酸等,第 3 主成分仅包括油酸,第 4 主成分仅包括琥珀酸。结合灰色关联度分析结果可知,第 2 主成分中的苹果酸、草酸对单料烟烟草 pH 的影响程度较大。

由表 10 可知,卷烟有机酸共提取出 3 个主成分,其方差贡献率分别为 40.137%,26.953%,11.374%,累计方差贡献率为 78.46%;卷烟有机酸第 1 主成分包括柠檬酸、硬脂酸、丙二酸等,第 2 主成分包括正十五酸、软脂酸、亚麻酸等,第 3 主成分仅包括草酸、亚油酸、苹果酸等。结合灰色关联度分析结果可知,第 2、3 主成分中的软脂酸、苹果酸对卷烟烟草 pH、主流烟气粒相物 pH 的影响程度较大,与邱宝平等^[11]的研究结论存在共性。

对比分析结果发现,草酸对单料烟烟草 pH 的影响程度较大,而对卷烟烟草 pH 和主流烟气粒相物 pH 的影响程度稍小,软脂酸对卷烟烟草 pH、主流烟气粒相物 pH 的影响程度较大,而对单料烟烟草 pH 的影响程度稍小。其原因可能是草酸性质不如软脂酸稳定,在 100℃ 以上的温度条件下草酸容易升华,卷烟加工过程中的膨胀、烘丝等热处理均会使烟丝中草酸的含量减少。杨力佳等^[21]发现烟丝经过膨胀后,非挥发性有机酸含量明显降低,且在膨胀前后草酸含量的降低率大于软脂酸,从而使草酸对烟丝酸碱度的影响减弱,最终导致草酸对卷烟烟草 pH

和主流烟气粒相物 pH 的影响程度变小。从单料烟烟叶到制成卷烟需要经过一系列加工过程,加工过程中烟叶内部化学成分的改变最终导致单料烟和卷烟研究结果有所不同。

3 结论

烟草中不同有机酸对 pH 影响程度不同,利用灰色关联度分析并结合主成分分析发现,苹果酸、草酸对单料烟烟草 pH 的影响程度较大,苹果酸、软脂酸对卷烟烟草 pH、主流烟气粒相物 pH 的影响程度较大,十三酸、正十五酸对 pH 的影响较小。为实际改善和调控烟草 pH 及主流烟气粒相物 pH、弱化卷烟烟气噪感,后期可开展在烟叶或烟丝中施加非挥发酸的相关试验,比较苹果酸与草酸、苹果酸与软脂酸在改善烟草及烟气 pH 中的效果,以便提升卷烟产品的吸食品质。

参考文献

[1] 王龙,何孝强,向虎,等. 烤烟非挥发性有机酸和高级脂肪酸与感官质量相关分析[J]. 安徽农业科学, 2018, 46(35): 169-170.
WANG Long, HE Xiao-qiang, XIANG Hu, et al. Correlation analysis of non-volatile organic acids, higher fatty acids and sensory quality of flue-cured tobacco[J]. Anhui Agricultural Sciences, 2018, 46(35): 169-170.

[2] 沈艳飞,赵常山,赵立恒,等. 微波辅助甲酯化—微型液液萃取—气相色谱法测定卷烟中的非挥发有机酸和脂肪酸[J]. 化学试剂, 2018, 40(3): 244-248.
SHEN Yan-fei, ZHAO Chang-shan, ZHAO Li-heng, et al. Determination of nonvolatile organic acids and fatty acids in cigarette by microwave-assisted methyl esterification coupled with microtype solvent extraction and gas chromatography[J]. Chemical Reagent, 2018, 40(3): 244-248.

[3] 孔维松,宋春满,杨叶昆,等. 超高效液相色谱法同时测定烟草中非挥发有机酸[J]. 云南民族大学学报(自然科学版), 2018, 27(6): 455-459.
KONG Wei-song, SONG Chun-man, YANG Ye-kun, et al. Determination of nonvolatile organic acids in tobacco samples by ultra-high performance liquid chromatography (UPLC)[J]. Journal of Yunnan Nationalities University (Natural Science Edition), 2018, 27(6): 455-459.

[4] 柳文凤,涂云,权佳峰,等. 烤烟成熟期不同温度对烟叶有机酸积累倾向的影响[J]. 贵州农业科学, 2018, 46(7): 30-33.
LIU Wen-feng, TU Yun, QUAN Jia-feng, et al. Effect of different temperature on organic acid accumulation in tobacco leaves at maturity stage[J]. Guizhou Agricultural Sciences, 2018, 46(7): 30-33.

[5] 李怀奇,王宁,马燕,等. 卷烟烟气在模拟口腔环境中 pH 值的测定[J]. 食品与机械, 2019, 35(4): 60-63.
LI Huai-qi, WANG Ning, MA Yan, et al. Detection of the pH value of cigarette smoke in simulated oral environment[J]. Food & Machinery, 2019, 35(4): 60-63.

- [6] DONG J, GLASS J N, THOMPSON B T, et al. A simple technique for determining the pH of whole cigarette smoke[J]. Beiträge Zur Tabakforschung/Contributions to Tobacco Research, 2014, 19(1): 33-48.
- [7] 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]. 轻工学报, 2013, 28(5): 30-34.
QIU Bao-ping, LI Qiang, LIU Xiao-xu, et al. Study on the relationship between non-volatile organic acids and total particulate matter pH of cigarettes smoke[J]. Journal of Light Industry, 2013, 28(5): 30-34.
- [8] 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): 216-219.
LI Guo-zheng, QIU Jian-hua, ZHOU Hao, et al. Advantage of pH value in cigarette smoke [J]. Food & Machinery, 2017, 33(5): 216-219.
- [9] 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, 39(2): 48-52.
TANG Li-yun, LIAN Wen-liu, GUO Zi-ming, et al. Determination of buffer capacities and pH values of cigarette mainstream smoke condensate using water extraction[J]. Journal of Natural Science of Hunan Normal University, 2016, 39(2): 48-52.
- [10] 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): 62-66.
LI Qing-qing, YANG Jing, LI Wen-wei, 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): 62-66.
- [11] 邱宝平, 王政, 刘晓旭, 等. 响应面法对烟草中非挥发性有机酸含量测定的优化[J]. 湖北农业科学, 2014, 53(15): 3 629-3 633.
QIU Bao-ping, WANG Zheng, LIU Xiao-xu, et al. Optimizing the determination of non-volatile organic acids in tobacco with response surface methodology [J]. Hubei Agricultural Sciences, 2014, 53(15): 3 629-3 633.
- [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.
XU Shi-lei, HUANG Tai-song, LIU Zheng, et al. Determination of pH value in total particulate matter of cigarette mainstream smoke[J]. Academic Periodical of Farm Products Processing, 2011(5): 97-99.
- [13] 李登科, 田楠, 吴若昕, 等. 基于 GC-MS/MS 的烟草有机酸含量测定方法研究及应用[J]. 分析试验室, 2021, 40(4): 454-461.
LI Deng-ke, TIAN Nan, WU Ruo-xin, et al. Investigation and application of gas chromatography-tandem mass spectrometry for the determination of organic acids in tobacco[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2021, 40(4): 454-461.
- [14] 刘超, 陈伟, 杨永锋, 等. 河南浓香型烤烟叶面不同分切区位非挥发性有机酸含量和感官质量的变化[J]. 中国农业科技导报, 2018, 20(12): 122-129.
LIU Chao, CHEN Wei, YANG Yong-feng, et al. Variation of non-volatile organic acid contents and sensory evaluation among different sections of robust flavor style flue-cured tobacco leaf of Henan[J]. Journal of Agricultural Science and Technology, 2018, 20(12): 122-129.
- [15] 周静, 彭黔荣, 张燕, 等. 烟草中非挥发性有机酸分析研究进展[J]. 安徽农业科学, 2009, 37(26): 12 530-12 532.
ZHOU Jing, PENG Qian-rong, ZHANG Yan, et al. Research progress on the analysis of nonvolatile organic acid in tobacco[J]. Anhui Agricultural Sciences, 2009, 37(26): 12 530-12 532.
- [16] 逢涛, 林茜, 李勇, 等. 温度对烟草物质代谢的影响[J]. 西南农业学报, 2018, 31(9): 1 939-1 945.
PANG Tao, LIN Qian, LI Yong, et al. Effect of temperature on tobacco metabolism[J]. Southwest China Journal of Agricultural Sciences, 2018, 31(9): 1 939-1 945.
- [17] 许娜, 许家来, 朱先志, 等. 饼肥与化肥配施对烤烟叶片组织结构及有机酸含量的影响[J]. 中国烟草科学, 2016, 37(1): 20-25.
XU Na, XU Jia-lai, ZHU Xian-zhi, et al. Effect of different ratios of cake fertilizer and chemical fertilizer on tissue structure and organic acid contents in the leaves of flue-cured tobacco[J]. Chinese Tobacco Science, 2016, 37(1): 20-25.
- [18] 胡静宜. 不同配打模块各尺寸片烟化学成分变化规律研究[D]. 郑州: 河南农业大学, 2020: 18-20.
HU Jing-yi. Study on the change rule of chemical composition quality with different batching modules among different sizes[D]. Zhengzhou: Henan Agricultural University, 2020: 18-20.
- [19] 段宝娜, 冯三营. 基于主成分分析的红枣有机酸含量差异性分析[J]. 中国调味品, 2021, 46(5): 144-146.
DUAN Bao-na, FENG San-ying. Difference analysis of organic acid content in red jujube based on principal component analysis[J]. China Condiment, 2021, 46(5): 144-146.
- [20] 王丽艳, 王鑫森, 荆瑞勇, 等. 不同品种亚麻籽营养成分分析与品质综合评价[J]. 食品与机械, 2021, 37(7): 26-32.
WANG Li-yan, WANG Xin-miao, JING Rui-yong, et al. Comprehensive quality evaluation and analysis of nutrition components of various flaxseed[J]. Food & Machinery, 2021, 37(7): 26-32.
- [21] 杨力佳, 黄海涛, 杨伟祖, 等. 干冰膨胀烟丝有机酸变化分析[J]. 云南化工, 2002(4): 39-41.
YANG Li-jia, HUANG Hai-tao, YANG Wei-zu, et al. Analysis of organic acids in dry ice expanded tobacco[J]. Yunnan Chemical Technology, 2002(4): 39-41.