## 河南主产烟区烤烟主流烟气巴豆醛释放量差异及聚类分析

景延秋<sup>1</sup>, 袁秀秀<sup>1</sup>, 刘英杰<sup>2</sup>, 范艺宽<sup>3</sup>, 苏新宏<sup>3</sup>, 朱金峰<sup>4</sup>, 张月华<sup>5</sup>, 李怀奇<sup>5\*</sup> (1.河南农业大学烟草学院,郑州 450002;2.河南省烟草公司郑州市公司,郑州 450001;3.河南省烟草公司,郑州 450000; 4.河南省烟草公司漯河市公司,河南 漯河 462000;5.河南中烟工业有限责任公司,郑州 450016)

摘 要:为研究河南主产烟区烤烟单料烟主流烟气中巴豆醛释放量的变化特征,采集河南主产烟区上、中、下3个部位烤烟 样本 144 份, 采用高效液相色谱法测定单料烟主流烟气中巴豆醛的释放量,并进行聚类分析。结果表明,河南主产烟区上、 中、下 3 个部位烟叶主流烟气中巴豆醛释放量的均值分别为 21.86、23.72、23.91 μg/支,其中中部叶的变幅较大;上部叶与 下部叶巴豆醛释放量差异显著,中部叶与下部叶和上部叶差异不显著;主栽的4个品种中烟叶主流烟气中巴豆醛释放量表现 为秦烟 96>中烟 203>豫烟 10 号>中烟 100 , 秦烟 96 与中烟 100 的下部叶和中部叶巴豆醛释放量存在显著差异,其他品种间 及上部叶的各品种间差异不显著;根据聚类分析结果将河南产烟区烤烟主流烟气中巴豆醛释放量类型初步分为高释放型、中 释放型、低释放型 3 大类型,高释放型主要分布在三门峡、洛阳和南阳大部分产区,中释放型主要分布在漯河、平顶山和许 昌大部分产区,低释放型只有平顶山和漯河少部分产区。

关键词:河南烟区;烤烟;单料烟;主流烟气;巴豆醛;聚类分析

中图分类号: S572.01 文章编号:1007-5119(2016)02-0054-07 DOI: 10.13496/j.issn.1007-5119.2016.02.010

## Variation and Cluster Analysis of Crontonaldehyde Content in Mainstream Smoke of Flue-cured Tobacco Leaf from Henan

JING Yanqiu<sup>1</sup>, YUAN Xiuxiu<sup>1</sup>, LIU Yingjie<sup>2</sup>, FAN Yikuan<sup>3</sup>, SU Xinhong<sup>3</sup>, ZHU Jinfeng<sup>4</sup>, ZHANG Yuehua<sup>5</sup>, LI Huaiqi<sup>5\*</sup>

(1. College of Tobacco Henan Agricultural University, Zhengzhou 450002, China; 2. Zhengzhou City Tobacco Company of Henan Province, Zhengzhou 450001, China; 3. Henan Tobacco Company, Zhengzhou 450000, China; 4. Luohe City Tobacco Company of Henan Province, Luohe, Henan 462000, China; 5. Henan Tobacco Industry Limited Liability Company, Zhengzhou 450016, China)

Abstract: In order to investigate the variation of crotonaldehyde release characteristics in mainstream smoke of Henan single grade tobacco, 144 flue-cured tobacco samples of 3 stalk positions (upper, middle and lower) were collected from the main tobacco-growing areas in Henan Province. Ccrontonaldehyde content in mainstream smoke was determined with high performance liquid chromatography and was studied by cluster analysis. The results showed that the average crontonaldehyde content in mainstream smoke in upper, middle and lower leaves were 21.86, 23.72, 23.91 µg/cig, respectively, with the middle leaves showing the largest variation. The crontonaldehyde contents in upper and lower leaves showed significant difference, while no significant difference was observed between middle leaves and lower, upper leaves. For the leaves from the same stalk position, main tobacco cultivars in the order of crontonaldehyde content in mainstream smoke were Qinyan96> Zhongyan203> Yuyan10> Zhongyan100. The crontonaldehyde contents of lower and middle leaves differed significantly between Qinyan96 and Zhongyan100, but this difference was not significant between the other varieties or between upper leaves of all the tested varieties. The results of cluster analysis suggested that crontonaldehyde contents in mainstream smoke of flue-cured tobacco leaves from Henan Province could be divided into three categories (high, middle and low), with the high release type mainly distributed in Sanmenxia, Luoyang and Nanyang most of the producing areas, the middle release type mainly distributed in Luohe, Pingdingshan, and Xuchang most of the producing areas, the low release type only distributed in Pingdingshan and small part of Luohe producing areas. This result can provide a theoretical basis for the harm reduction of cigarettes.

Keywords: Henan tobacco growing area; flue-cured tobacco; single grade tobacco; mainstream smoke; crotonaldehyde; cluster analysis

基金项目:河南省烟草公司郑州市公司项目"降低河南烤烟主流烟气中巴豆醛的关键农艺调控技术研究"(HYKJ201305);河南省烟草公司漯河市 公司项目"河南烤烟色素、降解产物及其提高烟叶颜色质量的关键技术研究"(HYKJM201203)

作者简介:景延秋(1972-),女,博士,副教授,主要从事烟草化学研究。E-mail:jingyanqiu72t@136.com。\*通信作者,E-mail:1547618493@qq.com

收稿日期:2015-10-12 修回日期:2015-12-09

在烟草和烟气中已鉴定出数十种致癌物或辅 助致癌物,卷烟烟气刺激呼吸道和眼睛,长期吸食 可诱发慢性肺疾病、肺癌、食道癌等疾病的发生[1]。 巴豆醛是卷烟主流烟气中主要挥发性羰基化合物 中的一种,是呼吸道纤毛毒素,强烈刺激眼结膜及 上呼吸道黏膜,长期吸入易引起慢性鼻炎、神经系 统机能障碍<sup>[2-3]</sup>。1990年,D Hoffman 和 S S Hecht 在《烟草致癌物和致突变物研究进展》一书中对烟 气主要有害成分作了归纳,列出了12类共计43种 有害成分,通称 Hoffmann 名单,其中巴豆醛就是 其中重要的一种有害成分。同时,我国将巴豆醛列 为卷烟主流烟气 7 种危害性指标之一[4]。降低主流 烟气中巴豆醛释放量是当前卷烟减害研究的重要 部分,而目前的研究多集中在巴豆醛检测方法、卷 烟叶组配方、辅助材料添加剂等减害方面[5-12],但 针对不同烟区生态环境条件差异而导致单料烟巴 豆醛释放量存在的差异未见报道。因此,以河南主 产烟区烤烟样品为材料,通过单料烟主流烟气巴豆 醛释放量的分析,以探讨河南省烟叶巴豆醛释放量 的区域变化特征,旨在为有效调控卷烟主流烟气巴 豆醛的含量提供依据。

### 1 材料与方法

#### 1.1 供试材料

2014年在河南省6个市主产烟区平顶山(鲁山、舞钢、叶县、郏县、宝丰、汝州)、许昌(襄县、禹州)、漯河(陈庄、城区、王孟、沃城、杜曲)、三门峡(灵宝、卢氏、渑池、陕县)、洛阳(栾川、宜阳、洛宁、嵩县)、南阳(方城、内乡、社旗)的24个烤烟主产县(乡镇)采集上、中、下部位的上橘二(B2F)、中橘三(C3F)、下橘二(X2F)等级初烤烟叶样品,共144份,每份样品取样量均为3kg,其中漯河、平顶山和许昌的供试品种为中烟100,南阳的供试品种为中烟100和豫烟10号,三门峡和洛阳的供试品种为中烟100、中烟203、秦烟96和豫烟10号。样品等级由专职评级人员按照GB2635—92烤烟标准进行等级评定。

#### 1.2 测定方法

将烟叶样品进行回潮、切丝,然后采用统一的空烟筒用手动卷烟机将处理过的烟丝卷制成 84 × 24 mm 的卷烟作为研究对象。按照 GB/T 16447—2004"烟草及烟草制品 调节和测试的大气环境"规定的条件调节卷烟样品,选取平均质量(0.90 ± 0.02)g 和平均吸阻(1000 ± 50)Pa 的烟支为合格烟支。采用 YC/T1254—2008"卷烟 主流烟气中主要羰基化合物的测定 高效液相色谱法"测定主流烟气中的巴豆醛。

#### 1.3 数据分析

运用 SPSS 19.0 软件对烟叶样品数据进行统计分析<sup>[13]</sup>,统计分析方法参照试验统计方法<sup>[14]</sup>和系统聚类分析。

#### 2 结 果

#### 2.1 单料烟主流烟气中巴豆醛释放量分布特点

由图 1 可以看出,3 个部位烟叶的单料烟主流烟气中巴豆醛释放量呈单峰近似正态分布曲线。其中,中部叶的分布相对靠后,其峰位于 25.35~27.65 μg/支,曲线分布的区域为 16.53~30.98 μg/支,跨度达 14.46 μg/支;主要分布区间为 20.00~28.40 μg/支,累计频率 78.5%。下部叶的分布居中,其峰位于23.05~25.35 μg/支 曲线分布区域为 17.67~28.74 μg/支,跨度 10.97 μg/支;主要分布的区间为20.17~27.86 μg/支,其累计频率达 81.3%。上部叶的分布相对靠前,其峰位于20.75~23.05 μg/支,曲线分布的区域为 16.10~28.58 μg/支,跨度 12.48 μg/支;主要分布区域为 17.55~27.32 μg/支,累计频率达 82.7%。

上、中、下 3 个部位单料烟主流烟气巴豆醛释放量均值分别为 21.86、23.72、23.91 μg/支,标准差分别为 3.34、3.86、2.72 μg/支,变异系数分别为15.30%、16.27%、11.39%。3 个部位烟叶巴豆醛释放量的变异系数是中部叶>上部叶>下部叶,表明中部叶稳定性差,下部叶稳定性好。

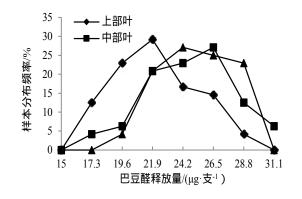


图 1 河南烤烟主流烟气中巴豆醛释放量分布

Fig. 1 Distribution of the crotonaldehyde contents in mainstream of Henan flue-cured tobacco

# 2.2 不同部位、品种间单料烟主流烟气中巴豆醛释放量变化

由图 2 可知,河南主产烟区不同部位单料烟主流烟气中巴豆醛释放量下部叶>中部叶>上部叶,上部叶与下部叶巴豆醛释放量差异显著,中部叶与下部叶、上部叶未达到显著差异水平,但各部位间未达到极显著差异水平。由图 3 可知,河南主栽的 4 个品种上、中、下 3 个部位烟叶主流烟气中巴豆醛释放量均表现为秦烟 96>中烟 203>豫烟 10号>中烟 100。经方差分析和多重比较结果表明,秦烟 96 与中烟 100 品种间的下部叶和中部叶巴豆醛释放量差异显著,其他品种间差异不显著;各品种间上部叶巴豆醛释放量均未达到显著差异水平。

# 2.3 不同产烟区烟叶单料烟主流烟气中巴豆醛释放量聚类分析

采用聚类分析法对主产烟县中烟 100 上、中、

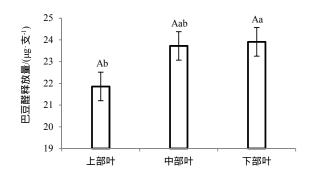


图 2 不同部位间主流烟气中巴豆醛释放量比较

Fig. 2 Comparison of the crotonaldehyde contents in mainstream of different stalk positions

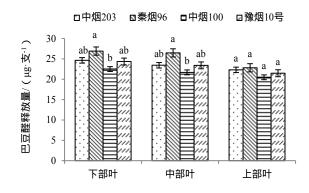


图 3 河南烤烟主流烟气中巴豆醛释放量品种间比较

Fig. 3 Comparison of the crotonaldehyde contents in mainstream of different varieties of Henan flue-cured tobacco

下3个部位烟叶单料烟主流烟气中巴豆醛释放量的平均值进行系统聚类分析,图4为其谱系图。根据聚类分析结果将主产烟区单料烟巴豆醛释放量分为3种类型,各个类型的平均值如表1所示。对不同类型的3个部位烟叶单料烟主流烟气中巴豆醛释放量进行方差分析(表1),不同类型间差异达到显著水平,在上部叶中,第一类型与第一类型差异极显著,第一类型与第一类型、第一类型与别型、第一类型差异极显著。

由图 4 和表 1 可知,第 类型的烟叶单料烟主 流烟气中巴豆醛释放量是高释放型烟叶,主要分布 在卢氏、栾川、渑池、嵩县、灵宝、舞钢、城区、 叶县、洛宁、内乡、社旗、宜阳等县;上部叶巴豆 醛释放量在 18.25~28.58 µg/支, 平均值为 23.98 µg/ 支;中部叶巴豆醛释放量在 22.32~30.98 µg/支,平 均值为 25.72 µg/支;下部叶中巴豆醛释放量在 21.48~28.74 μg/支, 平均值为 26.07 μg/支。第Ⅱ类 型烟叶单料烟主流烟气中巴豆醛释放量是中释放 型,主要分布在陕县、杜曲、王孟、汝州、陈庄、 方城、禹州、宝丰、襄县等县;上部叶中巴豆醛释 放量在 17.39~25.61 µg/支, 平均值为 21.74 µg/支; 中部叶中巴豆醛释放量在 18.96~27.57 μg/支, 平均 值为 24.41 µg/支;下部叶中巴豆醛释放量在 19.26~27.94 µg/支,平均值为 24.34 µg/支。第III类 型烟叶单料烟主流烟气中巴豆醛释放量是低释放 型烟叶,主要分布在郏县、沃城、鲁山等县;上部叶中巴豆醛释放量在  $16.10\sim21.57~\mu g/$ 支,平均值为  $19.85~\mu g/$ 支;中部叶中巴豆醛释放量在  $16.53\sim24.61~\mu g/$ 支,平均值为  $21.02~\mu g/$ 支;下部叶中巴豆醛释放量在  $17.67\sim25.70~\mu g/$ 支,平均值为  $21.32~\mu g/$ 支。

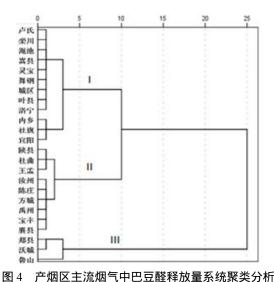


Fig. 4 Cluster analysis map of the crotonaldehyde contents in mainstream of different tobacco producing areas

表 1 单料烟主流烟气中巴豆醛释放量不同类别平均值 Table 1 Average of the crotonaldehyde contents in mainstream of different categories of single grade tobacco

上部叶	中部叶	下部叶
23.98Aa	25.72Aa	26.07Aa
21.74ABb	24.41Ab	24.34Ab
19.85Bc	21.02Bc	21.32Bc
	23.98Aa 21.74ABb	23.98Aa 25.72Aa 21.74ABb 24.41Ab

## 3 讨论

卷烟主流烟气中羰基化合物小部分是通过蒸馏从烟叶中转移来的,由非酶促棕色化反应产生,大部分是烟叶自身组分裂解燃烧过程中形成的,主要包括糖、果胶、纤维素等碳水化合物[15-18]。河南主产烟区烤烟单料烟主流烟气中巴豆醛释放量因烟叶部位不同其含量不同,上部叶释放量最低,中部叶次之,下部叶最高;中部叶的变幅大,稳定性差;上部叶与下部叶巴豆醛释放量差异显著,中部叶与下部叶、上部叶差异不显著。Waka Tarora 等[19] 在烟叶中加入(氨基酸、胺盐等)添加剂可抑制烟气中羰基化合物的产生,表明巴豆醛等在内的羰基

化合物的产生与糖类和含氮化合物有关。闫洪洋等 [20]不同部位间糖类含量表现为中部叶>下部叶>上部叶,含氮化合物表现为上部叶>中部叶>下部叶。 巴豆醛作为羰基化合物中的表征物质,其释放量在不同部位和品种间存在差异,可能与烟叶化学成分含量差异有关。中部叶巴豆醛释放量变幅大,可能因为中部叶糖含量高,含氮化合物居中;上部叶巴豆醛释放量最低,可能因为糖含量低,含氮化合物高;杜咏梅等[21]研究表明,茄尼酮含量与烟气安全指标呈极显著相关;影响巴豆醛释放量的原因还有待进一步研究。

主栽的 4 个品种中 3 个部位烟叶主流烟气中巴豆醛释放量均表现为秦烟 96>中烟 203>豫烟 10 号>中烟 100,下部叶和中部叶的秦烟 96 与中烟 100 品种间在统计学上存在显著差异,而上部叶各品种间不存在显著差异。此结果有可能是烟叶品种间化学成分含量差异所致,也有可能是栽培技术措施等的影响存在差异,有待进一步研究。

利用系统聚类分析方法将河南主产烟区烤烟中烟100单料烟主流烟气中巴豆醛释放量类型初步分为高释放型、中释放型、低释放型3大类型,不同烟区生态环境条件和栽培措施,各类型巴豆醛释放量差异显著;高释放型较多,主要分布在三门峡、洛阳和南阳大部分产区,平顶山和漯河少部分产区;中释放型主要分布在漯河、平顶山和许昌大部分产区,三门峡少部分产区;低释放型产区较少,只有平顶山和漯河部分产区。不同产区烤烟主流烟气中巴豆醛释放量不同,这种结果有可能是受生态环境和栽培措施不同的影响。

### 参考文献

- [1] Hoffmann D, Hecht S S. Advances in tobacco carcinogenesis[M]//I Cooper C S, Grover P L. Chemical Carcinogenesis and Mutagenesis, Springger-Verlag, London, U K, 1990: 63-102.
- [2] 刘五星,骆永明,滕应,等.石油污染土壤的生物修复研究进展[J].土壤,2006,38(5):634-639.
- [3] 依兹麦罗夫. 环境中常见污染物(第三辑)[M]. 郑乃 形,译. 北京:中国环境科学出版社,1989.
- [4] 谢剑平,刘惠民,朱茂祥,等.卷烟烟气危害性指数研

- 究[J]. 烟草科技, 2009(2):5-15.
- [5] 李响丽,李国智,范多青,等.卷烟主流烟气中8种羰基化合物的超高效液相色谱测定[J].分析测试学报,2012,31(1):56-61.
- [6] 冯守爱,田兆福,李小兰,等.氧化硅微孔材料对烟气中挥发性羰基化合物的吸附研究[J].化工新型材料,2014(5):167-169.
- [7] 李前进,杨春龙. 硒对烟叶化学成分和烟气中有害成分的影响研究进展[J]. 中国烟草科学,2007,28(2): 10-13,44.
- [8] 曾万怡,向能军,龚为民,等.活性炭与壳聚糖对卷烟 主流烟气中挥发性羰基化合物释放量的影响研究[J]. 精细化工中间体,2014,44(2):60-64.
- [9] 李东亮,冯广林,戴亚,等.一种低巴豆醛含量的卷烟加工工艺方法:四川,CN101961135A[P].2011-02-02.
- [10] 刘治涛. 卷烟主流烟气中挥发性羰基化合物的吸附研究[D]. 无锡:江南大学食品学院, 2011.
- [11] 田保中,杨二涛,蒋澄. 蚕丝纤维降低香烟主流烟气中醛类物质含量的效果[J]. 纺织学报,2008,29(9):30-33.
- [12] Zhou S, Ning M, Xu Y, et al. Effects of melamine phosphate on the thermal decomposition and combustion behavior of reconstituted tobacco sheet[J]. Journal of thermal analysis and calorimetry, 2013, 112(3): 1269-1276.

- [13] 字传华. SPSS 与统计分析[M]. 北京:电子工业出版社, 2007.
- [14] 盖钧镒. 试验统计方法[M]. 北京:中国农业出版社, 2000.
- [15] RICHARD R BAKER, STEVEN COBUM, CHUAN LIU, et al. Pyrolysis of saccharide tobacco ingredients: a TGA-FTIR investigation [J]. J Anal Appl Pyrolysis, 2005, 74: 171-180.
- [16] Baker R R Sugars. The generation of formaldehyde in cigarettes-Overview and recent experiments [J]. Food and Chemical Toxicology, 2006, 44(11): 1799-1822.
- [17] Sun W, Zhou Z, Li Y, et al. Differentiation of flue-cured tobacco leaves in different positions based on neutral volatiles with principal component analysis (PCA) [J]. European Food Research and Technology, 2012, 235(4): 745-752.
- [18] 谢剑平. 烟草与烟气化学成分[M]. 北京:化学工业出版社,2010.
- [19] TARORA WAKA, TORIKAI KOJI, TAKAHASHI HIDEKI. 烟气中羰基化合物生成研究[C]//第 57 届烟草科学研究会议论文集. 北京:中国烟草学会,2004:57.
- [20] 闫洪洋,刘春奎,闫洪喜,等.河南主产烟区烤烟化学成分分析[J].西南农业学报,2012,25(4):1211-1214.
- [21] 杜咏梅,张怀宝,张忠锋,等. 我国烤烟茄尼醇含量及 其与烟草和烟气主要化学成分的相关性[J]. 中国烟草 科学,2014,35(6):54-58.