

烟草及烟气中降氮减氨的相关研究进展

王已夫¹, 牛昊²

¹黑龙江省烟草专卖局(公司), 黑龙江 哈尔滨

²黑龙江省烟草公司哈尔滨烟叶公司, 黑龙江 哈尔滨

收稿日期: 2022年8月23日; 录用日期: 2022年9月22日; 发布日期: 2022年9月29日

摘要

氨是卷烟烟气中公认的一种主要有害成分, 不仅影响卷烟的吸食品质, 还会刺激人体的视觉和呼吸系统, 长期吸入会对人体健康造成危害。因此, 降低烟气中氨释放量技术研究对改善卷烟品质、提高卷烟吸食安全性具有重要意义。本文综述了关于氨的研究情况, 包括降氨的栽培及工业措施, 并对存在问题及发展趋势做出了展望, 希望能为开发卷烟减害技术, 为提高卷烟的吸食安全性、生产低害卷烟提供理论支撑。

关键词

卷烟, 氨, 蛋白质

Research Progress on Reducing Nitrogen and Ammonia in Tobacco and Flue Gas

Yifu Wang¹, Hao Niu²

¹Heilongjiang Tobacco Monopoly Bureau (Company), Harbin Heilongjiang

²Heilongjiang Tobacco Company Harbin Tobacco Company, Harbin Heilongjiang

Received: Aug. 23rd, 2022; accepted: Sep. 22nd, 2022; published: Sep. 29th, 2022

Abstract

Ammonia is recognized as one of the main harmful ingredients in the cigarette smoke, which not only affects the quality of cigarette smoking, but also can stimulate human visual and respiratory system, and inhaling it long term will cause harm to human body health. So the research of reducing ammonia release in flue gas is of great significance to improve cigarette quality and the cigarette smoking safety. This paper summarized the research situation of ammonia, including measures of the tobacco cultivation and cigarette industrial, to reduce ammonia and analysed the existing problems and development trends in future, hoping can develop cigarette harm reduction technology to improve the safety of cigarette smoking and provide theoretic support to production

less harmful cigarette.

Keywords

Cigarette, Ammonia, Protein

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

氨是加拿大政府为制约烟草业公布的 Hoffman 清单中有害化学物质之一[1] [2] [3], 在烟气的相和颗粒中均有存在[4], 是卷烟烟气中的一种主要有害成分。目前市售卷烟主流烟气中的氨含量约为 35 $\mu\text{g}/\text{支}$, 侧流烟气中氨含量为主流烟气中的 40~170 倍[5]。卷烟烟气中的氨不仅影响卷烟的吃味, 还会刺激人体的眼及呼吸系统, 长期吸入会对人体健康造成危害。也有研究表明, 含氨化合物可以用作增香剂或香料前体, 在烟草调制或燃烧时和糖发生反应形成香味化合物, 还可作为再造烟叶的加工助剂等[6]。为实现降氨, 在农业中常常通过选用耐氮品种、调整氮钾肥施用比例、改进调制工艺等方式, 以实现降氮增质; 在工业中则通过调整卷烟配方实现降氨。

2. 氨对卷烟烟气的影响

氨具有挥发性, 在燃吸过程被释放出来游离在烟气中, 可与许多化合物作用, 并取代其中的碱, 令烟气质量变差, 增加刺激性[7]。氨与其他含氮化合物参与了烟气劲头的形成, 卷烟烟气中的碱性 70%~80% 由氨产生, 因此它对烟气酸碱度的影响很大, 从而对卷烟的吸味质量和劲头具有重要作用[6] [8] [9]; 根据朱保昆的研究结果[10], 烤烟氨气释放量与喉部呛刺、鼻腔刺激得分呈高度负相关, 与劲头得分呈显著正相关, 说明随着烤烟氨气释放的增加, 卷烟刺激性、干燥感、劲头也随之增加。氨对卷烟的吸食品质影响也很大, 影响烟气中游离烟碱的含量[2]。过量的氨会产生强烈的刺激性, 引起吸烟者喉部收缩, 使人感到呛咳, 鼻腔、舌头有辛辣难忍的感觉, 但氨含量过低, 会造成烟气劲头下降, 丰满度不够[11]。由此可见, 烟气中含适量的氨是必要的, 特别是对于糖类和有机酸较多的烟草, 烟气酸度较大, 氨的存在就可以弥补烟气的碱度不足, 增加吃味强度, 使吸烟者感到烟气既醇和又丰满[12]。因此, 要将氨控制在适度范围内, 既不能过量, 也不能影响卷烟吸味。

3. 氨释放量及前体物研究

3.1. 不同鲜烟叶氨含量

不同鲜烟叶化学成分差异很大, 因此不同地域和外观的烟叶内氨含量也不相同。闫克玉等人[13]研究了烟叶产地、等级、色度、部位等与氨含量的关系, 研究表明: 不同产地氨含量不同, 如福建、四川两产区烟叶氨含量低, 河南、贵州两产区烟叶氨含量稍偏高, 山东烟叶氨含量居中。在部位上, 氨的含量随烟叶的部位上升而增加, 且上部叶氨含量显著增加。而同一地区相同部位的烟叶氨含量则随着烟叶颜色的加深而增加, 叶片结构的疏松程度的增加和烟叶等级升高而降低, 且规律比较明显。这说明过多的氨是不利于烟叶品质的化学成分, 且烟叶等级越低其含量越高, 刺激性越大。从元素方面来说, 氨是氮元素的转化物, 烟叶对氮肥的吸收对氨含量有极大的影响。刘化冰[14]等研究了不同耐氮肥烤烟品种质外

体 NH_4^+ 浓度差异, 认为耐氮肥烤烟品种的耐氮肥性可能与其生育后期氨挥发量有关, 耐氮肥品种比不耐氮肥品种挥发量大。

3.2. 不同类型卷烟氨释放量

卷烟类型不同, 卷烟配方也有所差异, 因此按在不同类型卷烟中释放量也不相同。赵晓东研究表明[11], 国内烤烟型卷烟主流烟气中氨含量范围在 3.6~12.2 $\mu\text{g}/\text{支}$ 之间, 平均为 7.6 $\mu\text{g}/\text{支}$; 国内混合型卷烟主流烟气中氨含量范围在 4.6~14.2 $\mu\text{g}/\text{支}$ 之间, 平均为 9.1 $\mu\text{g}/\text{支}$; 烤烟型卷烟主流烟气氨含量平均值低于混合型卷烟; 分析原因是由于晾晒型烟叶(白肋烟)氨含量明显高于烤烟型烟叶氨含量, 而混合型卷烟烟丝配方中使用晾晒烟叶较多有显著的关系。

3.3. 氨前体物相关研究

烟草中的氨以质子态形式, 即以烟草中天然羧酸的铵盐形式存在[6]。同时有研究指出, 植物与大气之间存在氨交流[15] [16], 作物生长过程中氮素可以 NH_3 的形态挥发损失, 而在后期叶片衰老过程中蛋白质的水解导致叶片 NH_4^+ 的积累, 所以生长后期氨挥发最剧烈[16] [17], 说明铵盐的积累有利于氨的挥发。植物体内的 NH_4^+ 产生于硝酸还原、光呼吸、苯丙烷代谢、酰胺的降解和蛋白质代谢等过程中, 是一个核心中间体[18]。而烟气中的氨主要来源于烟草及其他辅助材料中的含氮化合物, 包括蛋白质、氨基酸、硝酸盐、酰胺等含氮杂环化合物[19]。谢剑平[20]认为烟碱的缓慢氧化也可以生成氨, 但烟气中氨主要来源于硝酸盐还原和甘氨酸热解, 烟气中的氨与烟草中的硝酸盐成正相关关系。有研究表明, 由硝酸盐还原和甘氨酸热解而形成的氨大部分被转移到侧流烟气[21]。

4. 控氨及前体物措施的相关研究

4.1. 栽培措施

氨的前体物主要为各种含氮化合物, 而氮素是影响优质烟叶生长和发育以及烟叶质量的最重要元素[22]。氮素在土壤中以不同的形式存在, 不同形态的氮素

直接影响着烟叶含氮化合物的形成。许自成[23]研究表明: 鲜烟叶硝酸盐含量随硝态氮比例和施氮量的增加而呈现出上升的趋势, 其含量相应低于烤后烟叶, 并与烤后烟叶的硝酸盐和亚硝酸盐含量之间均存在着极显著的正相关关系; 此外, 烤后烟叶烟碱和总氮含量与施氮量均呈极显著正相关。李常军[24]研究表明施氮量与烤后烟叶中蛋白质、氨基酸、 NO_2^- 和 NO_3^- 含量成正比。刘荣森[25]分析和比较了不同基因型烤烟适熟期叶片游离氨基酸、蛋白质、烟碱含量的差异, 发现云烟 87、RGII 游离氨基酸含量较高, 红花大金元、云烟 85 含量较低; 红花大金元、RGII 烟碱含量较高, NC82、云烟 85 含量较低; 红花大会元、RGII 蛋白质含量较高, 翠碧一号、云烟 87 含量较低。

刘卫群[26]等研究指出配施芝麻饼肥分配给蛋白质的氮素含量除 68 天时大于化学肥料处理其余均较小。有研究表明, 干旱可以抑制蛋白质的合成, 导致蛋白质降解, 引起总蛋白含量的降低[27]还有研究认为烟草干旱处理中, 可溶性蛋白质含量先增加后降低, 降低幅度与干旱程度相关[28] [29] [30] [31]。

王峰吉等[32]研究了 $\alpha\text{-NAA}$ 对烤烟游离氨基酸含量及烟碱含量的影响, 结果表明喷施 50 $\mu\text{mol}/\text{L}$ $\alpha\text{-NAA}$ 可以降低上部叶、中部叶和根系的烟碱含量; 其 Asp、Lys、Glu、Arg、Pro 等 5 种氨基酸含量以及总氨基酸含量均低于未喷 $\alpha\text{-NAA}$ 的处理。

4.2. 调制措施

李常军[24]等研究了烤烟烘烤过程中变黄温度对氮素代谢的影响, 研究表明烤后蛋白质含量表现为高

温变黄 > 低温变黄 > 低温拉长变黄。

4.3. 工业措施

国内外目前对降氨的研究已有不少,但主要是通过调整卷烟配方,降低烟丝中含氮化合物从而减少氨含量。如杨红燕等人系统研究了卷烟组合材料对卷烟主流烟气中7种有害成分释放量的影响,结果表明:随着成型纸透气度、滤棒吸阻、卷烟纸透气度、接装纸透气度升高,氨释放量降低,而卷烟纸克重对其影响较小[33]。刘志华等报道了烟丝含水率对烟气中有害物质的影响,结果显示:随着烟丝含水率的升高,氨释放量成降低趋势[34]。马林等用酶解和微生物发酵等生物技术有效地降低了对吸食品质和安全性不利的蛋白质成分及氨等小分子含氮化合物。国外研究主要涉及工业增加过滤效率,调整卷烟配方等来降低氨气含量。韩敏研究表明[35],醋纤滤嘴对氨的过滤效率高于改性丙纤滤嘴;不同压降的滤嘴的过滤效率随压降增大明显的先增大再减小;普通滤嘴和沟槽滤嘴对卷烟烟气氨的截留效果因压降不同而不同,不同的压降下,应选择适宜的卷烟滤嘴以达到最大限度的降低卷烟主流烟气中的有害成分的目的。

4.4. 其他措施

宫长荣研究表明,烤烟烟叶在变黄期经微波处理后硝酸盐和亚硝酸盐含量均明显低于正常烘烤的烟叶。在白肋烟变黄末期,用频率为2450 MHz的微波处理,可降低白肋烟在晾制过程中总氮和烟碱的含量,因此在调制过程中除改变调制环境降低氨前体物含量外可结合微波处理来研究降氨措施。宋朝鹏等[36]研究指出在上部烟叶烘烤前12 h喷施一定剂量的特制烟草发酵液、中性蛋白酶以及中性蛋白酶与m淀粉酶、糖化酶的混合物,均可显著降低上部烟叶可溶性蛋白的含量。李梅云[37]等研究认为菌株处理过的烟叶放置一段时间可显著增加烟叶发酵期间蛋白质降解率。谢会雅[38]曾利用酶制剂降解烤烟烟叶中淀粉和蛋白质,得出在各等级相对最佳条件下施加 α -淀粉酶、葡萄糖淀粉酶后再喷施中性蛋白酶发酵烟叶后针对3个等级烟叶的蛋白质有所降解。赵铭钦[39]曾研究微生物发酵增质剂对卷烟酸性组分含量及品质效应的影响,结果表明,经微生物发酵增质剂处理后的卷烟中,除了胱氨酸、苯丙氨酸、组氨酸、色氨酸含量与对照卷烟不存在差异外,其余13种氨基酸的含量都有不同程度的下降,仅脯氨酸的含量呈上升趋势。

5. 展望

目前,降焦减害已成为烟草行业关注的热点,因此降氨也逐渐开始被关注,国内外关于降焦减害的报道虽有不少,但对于控氨的研究主要是通过调整卷烟配方,降低烟丝中含氮化合物从而减少氨含量,在栽培期间的研究也仅止于其前体物。而烟草调制是烟草生产的关键技术环节之一,调制的优劣不仅直接影响到烟叶的种植效益和品质,也影响烟草有害成分含量的高低。而且根据前人的结果,不同栽培密度和变黄程度对氨的主要前体物甘氨酸影响不大[40][41],因此在栽培和调制期间深入研究氨前体物的变化得出降氨机理及措施是对我们烟草行业研究人员一个新的挑战。

6. 总结

烟草含有适量氨可以弥补烟气的碱度不足,增加吃味强度,使吸烟者感到烟气既醇和又丰满。但由于生产过程中品种特性、氮肥施用量都会较容易导致烟气中氨含量过量而最终影响最终品质。国内外研究人员通过选育耐氮品种、调控硝态氮比例和施氮量以及适量增施芝麻饼肥等栽培措施降低烟草中氨含量;通过适度延长低温变黄时间等改善调制工艺可以降低烟叶蛋白质含量;通过升高成型纸透气度、滤棒吸阻、卷烟纸透气度、接装纸透气度,提高烟丝含水量降低工业中氨释放量。

参考文献

- [1] Hoffmann, D. and Hoffmann, I. (1998) Tobacco Smoke Components. *Contributions to Tobacco & Nicotine Research*, **18**, 49-52. <https://doi.org/10.2478/cttr-2013-0668>
- [2] Hoffmann, D. and Hoffmann, I. (2001) The Changing Cigarette: Chemical Studies and Bioassays. In: Burns, D.M. and Benowitz, N.L.(Eds), *Tobacco*, U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, 159-191.
- [3] Smith, C.J., Perfetti, T.A. and Rumble, M.A. (2001) "IARC Group 2B Carcinogens" Reported in Cigarette Mainstream Smoke. *Food and Chemical Toxicology*, **39**, 183-205. [https://doi.org/10.1016/S0278-6915\(00\)00164-2](https://doi.org/10.1016/S0278-6915(00)00164-2)
- [4] Brunnemann, K.D. and Hoffmann, D. (1975) Chemical Studies on Tobacco Smoke XXXIV. Gas Chromatographic Determination of Ammonia in Cigarette and Cigar Smoke. *Journal of Chromatographic Science*, **13**, 159-163. <https://doi.org/10.1093/chromsci/13.4.159>
- [5] Baker, R.B. (1999) Smoke Chemistry. In: Davis, D.L. and Nielsen, M.T., Eds., *Tobacco—Production Chemistry and Technology*, Blackwell Science, Oxford, 398-439.
- [6] 谢剑平. 烟碱从烟草向吸烟者的转移——关于氨与“pH”因素的简要综述[J]. 烟草科技, 2001(10): 28-31.
- [7] 张槐苓, 葛翠英, 穆怀静, 等. 烟草分析与检验[M]. 郑州: 河南科学技术出版社, 1994: 131-135.
- [8] 朱晓兰, 刘百战. 陈良用分光光度法测定烟叶中的氨[J]. 烟草科技, 1998(3): 19-21.
- [9] 李贵军, 刘志华. 阴耕云氨对烟草 pH 值、常规化学组分及挥发性成分的影响[J]. 云南烟草, 2004(1): 44-48.
- [10] 朱保昆, 者为, 李先毅, 等. 烤烟烟气中氨释放量对感官舒适性的影响[J]. 食品工业, 2010, 31(6): 83-86.
- [11] 赵晓东, 谢复炜, 赵乐, 等. 国内外卷烟主流烟气中氨的分析比较[J]. 烟草与烟气化学, 2010, 16(5): 1-5.
- [12] 闫克玉. 烟草化学[M]. 郑州: 郑州大学出版社, 2002: 106-108.
- [13] 闫克玉, 周献礼, 王天奎, 等. 全国无产区烤烟氨含量的测定及其规律性研究[J]. 郑州轻工业学院学报(自然科学版), 2005, 20(2): 1-3+10.
- [14] 刘化冰, 杨铁钊, 张小全, 等. 不同耐氮肥烤烟品种质外体 NH₄⁺浓度差异和有关生理指标分析[J]. 中国农业科学, 2010, 43(14): 3036-3043.
- [15] Sommer, S.G., Schjoerring, J.K. and Denmead, O.T. (2004) Ammonia Emission from Mineral Fertilizers and Fertilized Crops. *Advances in Agronomy*, **82**, 657-622. [https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(03\)82008-4](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(03)82008-4)
- [16] Herrmann, B., Mattsson, M., Jones, S.K., et al. (2009) Vertical Structure and Diurnal Variability of Ammonia Exchange Potential within an Intensively Managed Grass Canopy. *Biogeosciences*, **6**, 15-23. <https://doi.org/10.5194/bg-6-15-2009>
- [17] Massad, R.S., Loubet, B., Tuzet, A., et al. (2008) Relationship between Ammonia Stomatal Compensation Point and Nitrogen Metabolism in Arable Crops: Current Status of Knowledge and Potential Modelling Approaches. *Environmental Pollution*, **154**, 390-403. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.01.022>
- [18] Joy, K.W. (1988) Ammonia, Glutamine and Asparagine: A Carbon-Nitro-Gen Interface. *Canadian Journal of Botany*, **66**, 2103-2109. <https://doi.org/10.1139/b88-288>
- [19] Huang, C.B., Bassfield, R., Dabney, B., et al. (2003) Determination of Total Ammonia in Mainstream Smoke. *Contributions to Tobacco & Nicotine Research*, **20**, 389-393. <https://doi.org/10.2478/cttr-2013-0756>
- [20] 谢剑平. 烟草与烟气化学成分[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011.
- [21] Johnson, W.R., Hale, R.W., Clough, S.C., et al. (1973) Chemistry of the Conversion of Nitrate Nitrogen to Smoke Products. *Nature*, **243**, 223-225. <https://doi.org/10.1038/243223a0>
- [22] 刘国顺. 烟草栽培学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2003.
- [23] 许自成, 张会芳, 张莉, 等. 不同氮素形态和用量对烤烟硝酸盐和亚硝酸盐含量的影响[J]. 郑州轻工业学院学报(自然科学版), 2005, 20(2): 4-7.
- [24] 李常军, 宫长荣, 周义和, 等. 烤烟烘烤过程中变黄温度对氮素代谢的影响[J]. 中国烟草学报, 2001, 7(2): 31-35.
- [25] 刘荣森. 烤烟游离氨基酸的研究[D]: [硕士学位论文]. 长沙: 湖南农业大学, 2007.
- [26] 刘卫群, 李天福, 郭红祥, 等. 配施芝麻饼肥对烟株氮素吸收及其在烟碱、蛋白质和醚提物中分配的影响[J]. 中国烟草学报, 2003, 9(1): 30-34.
- [27] 魏良民. 几种旱生植物碳水化合物和蛋白质变化的[J]. 干旱区研究, 1991, 8(4): 38-41.
- [28] 袁有波, 李继新, 丁福章, 等. 干旱胁迫对烤烟叶片脯氨酸和可溶性蛋白质含量的影响[J]. 安徽农业科学 2008, 36(21): 8891-8892.

- [29] 张晓海, 蔡寒玉, 汪耀富, 等. 干旱胁迫对烤烟幼苗生长及抗性生理的影响[J]. 中国农学通报, 2005, 21(11): 189-192.
- [30] 康俊梅, 杨割, 樊奋成. 干旱对苜蓿叶片可溶性蛋白的影响[J]. 草地学报, 2005, 13(9): 199-202.
- [31] 刘红云, 粽锁, 刘淑明, 等. 持续干旱及复水对杜仲幼苗保护酶活性和渗透调节物质的影响[J]. 西北林学院学报, 2007, 22(3): 55-59.
- [32] 王峰吉, 高文霞, 江志辉, 等. α -NAA 对烤烟游离氨基酸含量及烟碱含量的影响[J]. 亚热带农业研究, 2007, 3(4): 271-274.
- [33] 杨红燕, 杨柳, 朱文辉, 等. 卷烟材料组合对主流烟气中 7 种有害成份释放量的影响[J]. 中国烟草学报, 2011, 17(1): 8-13.
- [34] 刘志华, 杨松, 王昆淼, 等. 烟丝含水率对主流烟气 CO 等 7 种有害成分释放量的影响[J]. 烟草科技, 2012(1): 29-33.
- [35] 韩敏. 卷烟滤嘴对卷烟主流烟气有害成分截留效率研究[D]: [硕士学位论文]. 长沙: 中南大学, 2010.
- [36] 宋朝鹏, 丁云生, 李少鹏, 等. 微生物制剂对上部烟叶蛋白质及中性香气含量的影响[J]. 安徽农业科学, 2009, 37(3): 1147-1148+1159.
- [37] 李梅云, 高家合, 王革, 等. 微生物对烟叶蛋白质含量的影响[J]. 生物技术通报, 2006(z1): 376-380.
- [38] 谢会雅, 朱列书, 牛艳丽, 等. 利用酶制剂降解烤烟烟叶中淀粉和蛋白质的研究[J]. 中国烟草科学, 2008, 29(6): 23-26.
- [39] 赵铭钦, 岳秋梅, 邱立友. 微生物发酵增质剂对卷烟酸性组分含量及品质效应的影响[J]. 中国烟草科学, 2000, 21(1): 11.
- [40] 柴家荣. 不同种植密度白肋烟游离氨基酸含量的变化规律[J]. 山地农业生物学报, 2007, 26(6): 485-490.
- [41] 王能如, 徐增汉, 李章海, 等. 烘烤和变黄后期变黄程度对烟叶中游离氨基酸含量的影响[J]. 安徽农业科学, 2007, 35(7): 1955-1956.