たばこ煙の低沸点塩基*

楠木陽一, 三上洋一, 宰田順子, 中村美砂子

(日本専売公社中央研究所)

昭和 48 年 6 月 29 日 受 理

Lower Bases of Tobacco Smoke

By Y^{a} Yoichi KABURAKI, Yoichi MIKAMI, Yoriko SAIDA

and Misako NAKAMURA

The Central Research Institute, Japan Monopoly Corporation,

Midori-ku, Yokohama

The lower bases in the smoke from various unblended cigarettes were examined quantitatively by a gas chromatographic method. Twenty of the 29 bases detected in the smoke were identified and determined. Major lower bases other than ammonia and pyridines were methylamine, dimethylamine, trimethylamine, ethylamine and N-methylpyrrolidine. On the other hand, methylamine, dimethylamine and N-methylpyrrolidine were the major lower bases in leaf tobaccos. Some differences in the levels of the major bases were observed among the tobacco varieties both in the smoke and leaves.

Much larger amount of lower bases were found in the pyrolyzate of leaf tobaccos as compared to the corresponding leaves. The comparison of the composition of lower bases in both smoke and leaves with that of free amino acids in leaves suggested that amino acids may be some of the major origins of lower bases in both smoke and leaves. Although the pyrolysis of nicotine gave both maximum yield and maximum numbers of lower bases at 600°C in an atmosphere of nitrogen or at 400°C in the air, fewer bases were found in the other conditions besides methylamine which was the predominant component. Accordingly, nicotine may be only a major origin of methylamine in smoke, and not of the other lower bases.

(Received June 29, 1973)

緒 言

たばこ煙中の揮発性塩基はニコチン類, ピリジン類および芳香族アミン類を主とする中高沸点部と, アンモニアおよび低級アミン類からなる低沸点部に区分される^(1,2)。このうち、前者については定量的な研究とともに、その起源と関連するニコチン類の熱分解の研究も行なわれている⁽³⁾が、たばこ煙中の低沸点塩基に関する研究は少なく、ほとんどが成分の検索にとどまっております⁽⁴⁻⁶⁾、わずかに Neurath ら⁽⁴⁾が 1 種類のたばこの煙について第 1 級および第 2 級アミンの半定量的な値を報告

しているにすぎない。しかし、低級アミン類はいずれも特異臭を有する成分であって、煙の pH に関与してたばこの香喫味との関連が考えられるだけでなく、そのうちの第 2 級および第 3 級アミンについては、煙中の酸化窒素類との反応によって、たばこの煙中のニトロサミン⁽⁷⁾の生成源となる可能性が論じられている^(8,9)ので、たばこ煙中の低沸点塩基の量的組成を明らかにする必要がある。

従来、低級アミン類の分析にはアミンを塩または誘導体としたのち各種クロマトグラフィーで分離し、比色などにより分析するのが一般であった^(1,4,10)が、定量性や検出感度の点で不十分であった。最近、Pailer ら^(9,11)および Irvine ら⁽⁶⁾は、たばこ煙中の低級アミン類を trifluoroacetamide としてガスクロマトグラフィー (GC)

* たばこの煙成分に関する研究 (第 17 報)。前報は、H. Shigematsu, R. Ōno, Y. Yamashita and Y. Kaburaki: *Agr. Biol. Chem.*, **35**, 1751 (1971)。

にかけて分離を行ない, また安松ら⁽¹¹⁾は葉たばこの低級アミン類の塩酸塩をガスクロマトグラフに注入すると同時に遊離させて分離定量を行なっている。本報では, さきに報告した GC による低級アミン類の定量法⁽¹²⁾を用いて, 各種葉たばこの煙および葉たばこ中の低沸点塩基成分の量的組成を明らかにするとともに, これら成分の起源について二, 三の検討を行なった結果を報告する。

実験方法

1. 試料 葉たばこは黄色種(2点), 在来種(4点), パーレー種(2点)の各本葉一等品およびオリエント種(2点)を使用した。いずれも, 熟成を終えたものである。これらを 0.65 mm 幅に刻んで, それぞれ単葉巻両切たばこ(巻周 26 mm, 長さ 70 mm)に巻上げ, 20°C, 60% RH の室内で恒量になるまで調和し, 空気流量 17.5 ml/sec における通気抵抗が 55 ± 5 mm H₂O の巻をそれぞれ 100 本または 50 本選抜した。そのおもな特性を Table I に示す。

2. たばこ煙の低沸点塩基試料の調製 巻上品を定流量型自動喫煙装置により, 標準喫煙条件(喫煙量 35 ml/回, 喫煙時間 2 sec/回, 喫煙頻度 1 回/min, 吸いがら長さ 30 mm)において喫煙燃焼させた。主流煙の塩基部の捕集には 30 ml の 1:9 濃塩酸-エタノール混液をい

れて激しくかく拌した 200 ml 容フラスコと, そのあとに接続したコールドトラップ(ドライアイス・メタノール冷却)に主流煙を通した⁽¹³⁾。全捕集液を食塩で飽和し, 水酸化ナトリウムで強アルカリ性にして水蒸気蒸留を行なった。留出液 500 ml を塩酸水溶液中に集め, 減圧下に濃縮乾固する。残渣を 0.5 ml の水に溶解し, 内部標準物質⁽¹³⁾をはかりこんで GC 用試料とした。

3. 葉たばこの低沸点塩基試料の調製 一般に葉たばこの揮発性塩基区分には多量のニコチンとアンモニアが含まれているため, 低沸点アミン類の定量が妨害される。そこで前報⁽¹²⁾の結果からつぎの手順を定め, これらの大部分を選択的に除去した。

葉たばこ粉末 10 g に 0.5% 酢酸水溶液 100 ml を加えて 5 min 煮沸し, 濾過して濾液を合せて 250 ml にした。室温に放冷し濃塩酸 2.5 ml を加え, 5% ケイタングステン酸水溶液をあらかじめ算出した必要量⁽¹⁴⁾の 0.7 倍だけかく拌しながら滴下した。遠心分離(1500 rpm 以上)した上澄と洗液を合せて食塩で飽和し, 水酸化ナトリウムで強アルカリ性にして水蒸気蒸留を行なった。留出液 500 ml を塩酸水溶液中に捕集後, 減圧下で濃縮乾固し, 残渣に 2~3 ml の湿エタノールを加えて室温に放置, 析出する塩化アンモニウムを濾去した。エタノール溶液を蒸発乾固し, 残渣を既知量の内部標準物質を含む水 0.25 ml に溶解して GC 用試料とした。

4. 葉たばこの熱分解 200 ml 容石英フラスコ中に葉たばこ粉末 3 g をとり, たて型電気炉中 5 ml/min の流速で通気しつつ加熱して熱分解を行なった。葉たばこは熱天秤分析を行なうと, 空気中で 450°C までの加熱ではほぼ熱分解を終了し炭化する⁽¹⁶⁾。そこで石英管に封入した熱電対温度計で温度を測定しながら, 10°C/min の昇温速度で 450°C まで昇温し, その温度で 30 min 加熱した。熱分解生成物は 1 N 塩酸溶液をいれた一連の洗気びんに捕集し, 以下, 2 の煙の場合と同様の手順により低沸点塩基試料液を調製した。

5. ニコチンの熱分解 ニコチンの熱分解は, 小橋ら⁽¹⁶⁾の方法を準用して行なった。すなわち, 規定の温度に電気炉中で加熱している石英管(内径 15 mm, 加熱部分の長さ 250 mm)を 30° 傾斜させ, 空気

Table I. Sample Tobacco

Type of tobacco	Grade	Nicotine content (%)	Weight of cigarette* ² (g/cigt.)	Puff number in smoking* ³
Flue-cured				
Bright Yellow* ¹	A, Leaf-1	4.11	1.12	10.2
Bright (U. S. A.)	OBL	2.69	1.17	10.5
Native				
Matsukawa* ¹	Leaf-1	2.13	0.90	7.0
Daruma* ¹	Leaf-1	2.43	0.83	6.3
Kirigasaku* ¹	Leaf-1	1.94	0.83	6.7
Shirodaruma* ¹	Leaf-1	1.68	0.85	6.3
Burley				
Mito 3* ¹	Leaf-1	3.15	0.93	7.7
Burley 21* ¹	Leaf-1	2.57	0.90	7.0
Orient				
Izmir (Turkey)	A	0.81	1.25	11.3
Vasuma (Greece)	U	0.65	1.26	11.1

*¹ domestic leaf. *² Cigarettes were unblended cigarettes, having 70 mm length and 26 mm circumference, selected by weight with a tolerance of ± 20 mg. *³ Cigarettes were smoked to take a 35 ml puff of 2 second duration once per minute and a remaining butt length of 30 mm.

または窒素を 7.5 ml/sec の流速で通じながらニコチンを 5 g/hr の速度で石英管上端に滴下した。用いた電気炉の特性上、石英管の温度分布は中央部 10 cm だけがほぼ均一で、その両側はゆるやかに温度が下がっているの、ニコチンはここに至って気化され、送気とともに規定温度帯を通過する。分解生成物は氷冷トラップ、その後接続した一連のドライアイス・メタノール冷却のトラップおよび 1 N 塩酸溶液入り洗気びんにより捕集した。以下 3 の葉たばこの低沸点塩基試料調製と同様の手順により未分解のニコチンを除き、原料ニコチン 5 g につき最終試料液の容量がすべて 1.0 ml になるように各試料液を調製した。

6. ガスクロマトグラフィー ガスクロマトグラフは通常、コタキ GU-12 型ガスクロマトグラフ（熱伝導度検出器は大倉理研製）に大倉理研 AM 101 型微小直流電圧計を接続して感度を約 10 倍にあげるとともに、塩酸塩から塩基成分を遊離気化し、共存する中高沸点塩基および水分をブリカットする装置を接続して使用した⁽¹²⁾が、ほかに定性の場合だけ日立 F6-D 型ガスクロマトグラフ（水素炎イオン化検出器付）を並用した。GC による分析条件は前報⁽¹²⁾のとおりであり、つぎの 4 種類の分離管を用いた。

I. Squalane(20%) + glycerol(2.5%) + KOH(2.5%) / Diasolid L, 3 mmφ × 2m, 65°C.

II. Squalane (12.5%) + undecanol (12.5%) + KOH (2.5%) / Diasolid L, 3 mmφ × 2m, 55°C.

III. Undecanol (25%) + KOH (2.5%) / Diasolid L, 3 mmφ × 4m, 55°C.

IV. Tetraethylenepentamine (5%) + tetrahydroxyethylethylenediamine (15%) / Diabase A, 3 mmφ × 4m, 65°C.

7. 成分の同定および定量
葉たばこおよびその煙の低沸点塩基成分は微量のものが多く、単離して同定すること

が困難だったので、GC における標準試料の相対保持容量との比較により同定した。この場合、用意した 4 種の分離管中、少なくとも 3 種の分離管を用いて同定を確実にした。

定量にはクロマトグラム上のピーク面積を半値幅法により測定し、算出した定量値を前処理操作中の回収率により補正した。未同定成分は回収率 100% とし、アンモニア相当の感度として計算した。

結果および考察

1. 葉たばこの煙の低沸点塩基

Fig. 1 にバーレー種（水戸 3 号）の煙の低沸点塩基区分のガスクロマトグラムを、また Table II に各種葉たばこの煙中の低級アミンの分析結果を示す。

煙の低級アミンとして約 29 のピークが検出され、そのうち 20 成分を同定、定量した。なお 9 個の未同定ピークが存在したが、スクワラン+グリセリンの分離管からの流出順序にしたがい U-1~U-9 とした。バーレー種の煙の場合には、ピロリジンのピークはそのほかに相当多量の未同定成分 U-7 を含むことが、4 種の分離管によるクロマトグラム相互の比較から明らかになったが、いずれの分離管でも定量に十分な分離が得られなかったの

Fig. 1. Gas Chromatograms of Lower Bases in Tobacco Smoke(Burley, Mito-3).

Conditions: A : squalane(12.5%) + undecanol(12.5%) + KOH(2.5%) on Diasolid L, 3 mmφ × 2m, 55°C, He 60 ml/min ; A' : squalane(20%) + glycerol(2.5%) + KOH(2.5%) on Diasolid L, 3 mmφ × 2m, 65°C, He 60 ml/min.

The relation between peak numbers and bases are given in Table II. Peak Y and Z are internal standards, *tert*-butylamine and di-propylamine, respectively.

Table II. Levels of Lower Volatile Bases in Smoke from Unblended Cigarettes of Various Tobacco Types

No.	Bases	Micrograms per cigarette									
		Bright Yellow	Bright (U.S.)	Matsukawa	Daruma	Kirigasaki	Shiro-daruma	Mito 3	Burley 21	Izumir	Vasuma
1	Ammonia	90	120	150	140	130	160	265	240	190	170
2	Methylamine	4.6	5.2	7.3	7.1	6.0	9.6	10.9	9.3	6.3	7.1
3	Trimethylamine	0.71	1.1	0.90	1.8	1.5	1.3	3.7	2.8	2.4	3.4
4	Dimethylamine	1.2	1.2	2.1	2.2	1.2	2.0	2.2	1.7	1.5	1.6
5	Ethylamine	0.96	1.3	1.7	1.5	1.0	2.6	3.6	3.9	1.5	3.5
6	Isopropylamine	0.05	0.04	0.14	0.18	0.39	0.34	0.55	0.15	0.18	0.56
7	U-1*	0.09	0.05	0.24	0.21	0.16	0.28	0.45	0.21	0.08	0.34
8	Propylamine	0.03	0.10	0.20	0.08	0.23	0.45	0.76	0.50	0.22	0.61
9	U-2	0.25	0.11	0.54	0.11	0.10	—	0.23	0.25	0.31	0.33
10	U-3	—	—	—	—	—	—	0.03	—	0.05	0.03
11	Diethylamine	0.10	0.04	0.29	0.06	0.06	0.01	0.20	0.10	0.05	0.18
12	sec-Butylamine	0.10	0.10	—	—	—	—	—	—	0.01	—
13	Isobutylamine	1.0	0.65	0.98	0.49	0.67	0.83	2.5	1.8	0.6	1.8
14	U-4	—	—	—	—	0.05	0.05	0.26	0.05	0.11	0.15
15	Butylamine	0.09	0.67	0.15	0.12	0.27	0.40	0.57	0.51	0.26	0.54
16	U-5	0.36	—	—	—	—	0.01	0.44	0.07	0.07	0.85
17	U-6	0.06	—	—	—	—	—	0.21	0.02	—	0.22
18	Pyrrolidine, (U-7)	0.16	0.72	0.97	—	0.56	0.19	6.5	4.7	3.4	5.4
19	N-Methylpyrrolidine	3.0	2.3	2.3	1.9	1.4	0.92	4.3	2.7	6.3	6.4
20	Isoamylamine	0.30	0.28	0.47	0.45	0.94	0.56	2.7	2.3	2.0	1.2
21	Triethylamine	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
22	U-8	0.80	0.30	0.39	—	0.30	0.29	2.0	0.49	1.1	1.2
23	Pyridine	18.5	16.2	26.6	21.2	16.6	13.7	23.9	18.4	9.8	9.8
24	Amylamine	1.2	0.25	0.99	0.76	0.38	0.62	1.3	1.2	1.4	1.6
25	Piperidine	—	—	0.20	—	—	0.02	—	—	0.04	0.1
26	U-9	0.51	—	—	0.53	—	0.83	2.0	1.3	2.7	2.8
27	α -Picoline	6.5	5.2	6.3	4.3	4.3	3.7	5.6	5.3	3.1	3.4
28	β -Picoline	10.3	16.1	17.6	12.4	10.3	6.7	19.4	11.8	5.9	6.2
29	γ -Picoline	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Total	140.9	171.9	220.4	195.4	176.4	205.4	359.3	309.6	240.4	229.3
	Total-NH ₃ -Pyridines	15.6	14.4	19.9	17.5	15.2	21.3	44.4	34.1	31.6	35.4

* U-1~9 : unknown peak.

で、ピロリジンに含めて計算した。

全試料に共通して煙の低沸点塩基の主体をなすものは全量の 2/3 前後をしめるアンモニアである。しかしアンモニアを除けばメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミンおよび N-メチルピロリジンがおもな非ピリジン塩基であって、概して最も多いのはメチルアミンであった。しかし、これらの煙中存在量はアンモニア⁽¹⁷⁾やニコチン⁽¹⁸⁾の量に比べてきわめて少ない。また主としてニコチンの熱分解に由来する⁽¹⁹⁾ピリジンおよびピコリン類は、おもな低級アミンに対し同等ないしそれ以上の含量を示した。

一方、葉タバコの種類による煙中の低沸点塩基の比較

を行なってみると、まずアンモニアでは黄色種 (flue-cured) < 在来種 < オリエン種 < パーレー種の傾向が見られる。上述のようにアンモニアが煙の低沸点塩基の主体をなしているため、煙中の低沸点塩基個々の合計量もほぼ同様な傾向を示す。そこで、その合計量からアンモニアとピリジン類を差引いて比較してみると、黄色種 < 在来種 < オリエン種 < パーレー種の傾向が認められる。これを個々のアミンについて見ると、パーレー種の煙にはメチルアミンが比較的多く、オリエン種の煙の N-メチルピロリジンはメチルアミンに匹敵するほど多い。パーレー種およびオリエン種の煙に共通して比較的多いものにエチルアミン、イソブチルアミン、ピロリ

ジン (+U-7), イソアミルアミンおよび U-9 が認められる。

以上の結果は, 煙中の揮発性酸の量が黄色種に多くパーレー種に少ない⁽²⁰⁾こととともに, 一般にパーレー種の煙の粒子相の pH が, その他の葉たばこの煙粒子相の pH よりも高い事実⁽²¹⁾に寄与していると考えられる。

前述のように, たばこの煙の個々の低沸点塩基の定量に関する報告は, Neurath ら⁽⁴⁾がたばこ 18,000 本を用いて行なった第 1 級および第 2 級アミンについての半定量的報告だけであるが, 著者らは多種類の葉たばこについて, おおの 50 本ないし 100 本分の煙を用いただけで, 第 3 級アミンまでを含めて葉たばこごとの煙のアミンの種類と, それらの量的特徴を明らかにすることができた。

2. 葉たばこの低沸点塩基

葉たばこの低沸点塩基のガスクロマトグラムからは約 20 のピークが検出され, うち 17 成分を同定, 定量した。結果を Table III の左部分に示す。未同定成分は, 煙の場合に合わせて U-1~U-9 として表わした。

葉たばこの低沸点塩基のうち, アンモニア以外でどの試料にも共通して多いのはメチルアミン, ジメチルアミンおよび N-メチルピロリジンであった。ピコリン類は, どの試料からも検出されなかった。葉たばこの種類による差異としては, 黄色種はメチルアミン, ジメチルアミンおよびトリメチルアミンの含量が少なく, これは安松ら⁽¹¹⁾の結果と一致する。その反面, 黄色種は比較的高沸点の N-メチルピロリジン, ピロリジン (+U-7), U-6, ビリジンなどが多く, その点ではオリエンツ種がほ

Table III. Lower Volatile Bases in Tobacco and Tobacco Pyrolysate (except ammonia)

Bases	Bases in tobacco leaf ($\mu\text{g/g}$)					Bases in tobacco pyrolysate*1 ($\mu\text{g/g}$)*2		Base in pyr./base in leaf	
	Bright Yellow	Matsukawa	Shiro-daruma	Mito 3	Izumir	Matsukawa	Izumir	Matsukawa	Izumir
Methylamine	8.2	17.6	20.5	27.5	18.3	105	68.4	5.9	3.7
Trimethylamine	1.9	2.9	2.4	2.4	4.3	96.5	63.2	33.0	14.9
Dimethylamine	6.6	27.2	21.8	10.6	10.0	52.5	52.6	1.9	5.3
Ethylamine	1.6	—	—	3.6	1.3	10.0	10.6	∞	8.2
Isopropylamine	0.05	2.5	0.5	3.0	2.1	4.5	1.9	1.8	0.9
U-1	—	—	—	+	0.42	7.1	2.5	∞	6.0
Propylamine	0.12	0.18	0.05	0.20	0.25	7.2	5.2	40.0	20.8
Diethylamine	+	0.26	0.28	0.20	+	1.7	2.3	6.5	(∞)
sec-Butylamine	2.4	+	+	+	0.44	—	—	—	—
Isobutylamine	0.83	0.31	0.11	0.76	2.9	5.7	7.4	18.4	2.6
U-4	—	—	—	—	—	—	1.3	—	∞
Butylamine	—	—	—	—	—	2.3	1.9	∞	∞
U-5	—	0.20	—	—	—	2.3	2.4	11.5	∞
U-6	17.9	2.4	1.4	2.9	7.9	—	—	—	—
Pyrrolidine, (U-7)	15.9	0.50	1.0	2.4	16.5	20.9	16.3	41.8	1.0
N-Methylpyrrolidine	23.2	9.9	5.8	23.5	25.6	38.0	50.3	3.8	2.0
Isoamylamine	1.0	0.54	0.86	7.9	1.2	+	7.6	—	6.3
Triethylamine	+	—	—	+	+	—	—	—	—
U-8	—	—	—	—	—	+	7.4	∞	∞
Pyridine	19.1	3.0	1.9	2.0	4.5	406	170	135	37.8
Amylamine	1.3	0.12	0.67	0.43	1.7	7.3	12.0	60.8	7.1
Piperidine	—	—	—	—	—	—	—	—	—
U-9	4.7	2.1	1.6	3.5	3.4	—	17.2	—	5.1
α -Picoline	—	—	—	—	—	41.7	24.2	∞	∞
β -Picoline	—	—	—	—	—	135	84.0	∞	∞
γ -Picoline	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Total	104.8	69.7	58.9	90.9	100.8	943.7	608.7	13.54	6.04
Total—Pyridines	85.7	66.7	57.0	88.9	96.3	537.7	438.7	8.06	4.56

*1 condition of pyrolysis: room temperature to 450°C in air, *2 microgram base in pyrolysate per g original tobacco.

ばこれに近い。パーレー種は比較的高沸点のものとして、N-メチルピロリジンとイソアミルアミンが比較的多く、またメチルアミンが多い。

従来、葉たばこの低級アミンの定量値としては前述の安松ら⁽¹¹⁾と Neurath ら⁽¹⁰⁾の 2 報があるが、前者に比べ後者の定量値は一般に 2 けた大きい。これは、後者が揮発性塩基含量のとくに高い黒色たばこを試料にしているためと考えられるが、ともに国内産の葉たばこを用いた前者と著者らの結果の比較でも、メチルアミンおよびジメチルアミンに関して著者らの方が 1 けた大きい値を得ている。また、前者では検出されなかったピロリジン、エチルアミンおよびピリジンが検出された。これは前者が乾燥後間もない未熟成試料を用いたのに対し、著者らは熟成を終えた試料を使用したことによる差異と考えられる。

すなわち、葉たばこ中のニコチンは貯蔵熟成期間の 2 年のうちに 10% 以上減少し⁽²²⁾、またニコチンは空気酸化によりアンモニアおよびメチルアミンを生成する⁽²³⁾。一方、熟成にともなう葉たばこ中のアミノ酸含量の変化をアミノ態窒素として追跡した場合、2～3 年の熟成期間中に 20～30% のアミノ酸が減少する⁽²⁴⁾。野口ら⁽²⁵⁾も、葉たばこ中の主要なアミノ酸であるプロリンとアラニンの葉たばこ熟成中の同様な含量変化を報告している。葉たばこの低沸点塩基の組成は、そのアミノ酸組成⁽²⁶⁾とかなりよく対応する。たとえばプロリンは、オリエント種および黄色種に多くパーレー種に少なく、アラニン含量はこの逆であるが、これらの脱炭酸生成物とも考えられるピロリジンおよびエチルアミンの葉たばこ中の含量は、これらのアミノ酸の含量と平行な関係を示す。以上の事実は、生葉や乾燥後間もない葉たばこからは検出されなかった前記のアミン類が、その後の熟成工程でニコチンやアミノ酸などから新たに生成増加したことを示すものであろう。

3. たばこ煙中の低沸点塩基の起源

葉たばこ成分と喫煙時の煙に含まれる低級アミン類との関連について知見を得るため、葉たばこの熱分解を行なって全生成物中の低級アミン類を分析した。その結果、Table III の右部分に示すように、個々のア

ミンについてみればわずかな例外はあるが、一般に葉たばこ中に存在していたよりもかなり多量のアミンが生成物中に見出され、ピリジン類以外の低級アミンの合計量は葉たばこ中の量の 4～8 倍に達した。したがって、たばこ煙中の低沸点塩基の生成に葉たばこ成分の熱分解が寄与していることは明らかである。

たばこ煙中の低級アミン類の起源としては、(1)葉たばこ中のアミン類の直接移行、のほかに葉たばこ成分の熱分解によるものとして(2)アミノ酸、たん白質の熱分解、(3)ニコチンアルカロイドの熱分解、(4)その他含窒素成分の熱分解およびアルキル化、などが考えられる。

アミノ酸については、これを加熱すると脱炭酸して対応するアミンを生ずることはよく知られており⁽²⁷⁾、また葉たばこ中に認められないか、あるいはごく微量しか存在しないアミノ酸が葉たばこの熱分解によって相当量生成し、しかも熱分解物中のアミン類と葉たばこ中のアミノ酸との化学構造上の対応が葉たばこ中のアミン類と

Fig. 2. Gas Chromatograms of Lower Bases in Nicotine Pyrolysates.

Sample: B, B': pyrolysate formed at 500°C in N₂; C, C': at 600°C in N₂; D, D': at 700°C in N₂.

Conditions: B, C, D: undecanol (25%) + KOH (2.5%) on Diasolid L, 3 mmφ × 4 m, 55°C, He 60 ml/min, B', C', D': identical with the conditions in Fig. 1. A'.

アミノ酸の場合と同様に認められることから、葉たばこ中のアミノ酸はその煙中の低級アミン類の有力な起源物質であると考えられる。

ニコチンの熱分解による低沸点塩基の生成は、アンモニアおよびメチルアミン⁽²⁸⁾以外報告がない。しかし、これは限られた条件における結果であり、熱分解温度と生成物との関係が問題であると思われたので、300~800℃の温度範囲にわたり 100℃ 間隔でニコチンの熱分解を行なった。結果の一部を Fig. 2 に示す。

ニコチンの窒素気流中における熱分解では、600℃ 付近において最も多量の低級アミン類が最も多く生成し、量的に多いアンモニア、メチルアミン、エチルアミンおよびピリジン類のほかにジメチルアミン、イソプロピルアミン、プロピルアミン、ピロリジン、N-メチルピロリジンなどが検出された。また Table II における U-1 以下の未同定成分に相当するピークもいくつか検出された。しかし熱分解温度が 600℃ 付近を中心として上下どちらかへ変化するとき、アンモニアおよびピリジン類は別として、メチルアミンに対する他の低級アミン類の生成割合は急激に減少した。また空気気流中の熱分解では 400℃ を境として、ほぼ同様の傾向が認められた。一方、紙巻たばこを構成する葉たばこの刻みは、吸煙燃焼時に室温から約 850℃ までの温度にさらされる。したがってニコチンは、煙中のメチルアミンの有力な起源とはなり得ても、それ以外の低級アミン類の重要な生成源とはなり得ないと考えられる。このことはニコチン含量の低いオリエン特種の煙が、その 3~6 倍もニコチン含量の多い黄色種の煙よりも低級アミン類の含量が高い事実によっても支持されるが、さらに両者の煙のメチルアミン含量に大差のないことは、このアミンの生成源がニコチンだけでないことを示している。

要 約

各種葉たばこ、およびその煙の低沸点塩基性部をガスクロマトグラフィーにより分析し、その組成を明らかにした。葉たばこの煙では、検出した 29 成分のうち 20 成分を同定定量した。アンモニアおよびピリジン類以外では概してメチルアミンが最も多く、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミンおよび N-メチルピロリジンがこれについで。葉たばこではメチルアミン、ジメチルアミンおよび N-メチルピロリジンがおもな低級アミンであった。これらのアミン類の葉たばこ中および煙

中の含量は葉たばこの種類によって異なったが、定性上の差異はほとんどなかった。

葉たばこ粉末の熱分解により、葉たばこ中に含まれているよりも著しく多量の低級アミン類が生成した。葉たばこおよび煙中の低級アミン類の組成と既知の葉たばこ中の遊離アミノ酸の組成の比較から、アミノ酸が葉たばこおよびその煙中の低級アミン類の主要な起源の一つであることが推定された。またニコチンを熱分解した結果、窒素中では 600℃、空気中では 400℃ において多種類の低級アミン類が生成した。しかしその他の温度ではメチルアミン以外は少なく、したがってニコチンは煙中のメチルアミン以外の低級アミン類の主生成源とはなり得ないと考えられる。

- (1) 伊沢正夫：たばこの煙に関する研究綜説、日本専売公社、1961、p. 13.
- (2) R. L. Stedman: *Chem. Rev.*, **68**, 153 (1968).
- (3) M. Pailer, W. J. Hübsch und H. Kuhn: *Fachl. Mitteil. Österr. Tabakregie*, **7**, 1 (1967).
- (4) G. Neurath, M. Dünger, J. Gewe, W. Lüttich und H. Wichern: *Beitr. Tabakforsch.*, **3**, 563 (1966).
- (5) M. Pailer, J. Völlmin, C. Karnincic und H. Kuhn: *Fachl. Mitteil. Österr. Tabakregie*, **10**, 1 (1969).
- (6) W. J. Irvine and M. J. Saxby: *Phytochem.*, **8**, 473 (1969).
- (7) J. W. Rhoades and D. E. Johnson: *Nature*, **236**, 307 (1972).
- (8) H. Druckery und R. Preussmann: *Naturwissenschaften*, **49**, 498 (1962).
- (9) W. Fiddler, J. W. Pensabene, R. C. Doerr and A. E. Wasserman: *Nature*, **236**, 307 (1972).
- (10) G. Neurath, A. Krull, B. Pirmann und K. Wandrey: *Beitr. Tabakforsch.*, **3**, 571 (1966).
- (11) 安松範郎, 赤池重男: *農化*, **39**, 347 (1965).
- (12) 錦木陽一, 三上洋一, 岡林佑子, 宰田順子: *分析化学*, **18**, 1100 (1969).
- (13) 錦木陽一, 岡田 隆, 三上洋一, 国吉英子: *専売中研報*, No. 107, 325 (1965).
- (14) 葉たばこ分析法, 日本専売公社 p. 27 (1962).
- (15) 山下雄右, 季 鑑国, 小橋友助: *専売中研報*, No. 109, 125 (1967).
- (16) 小橋友助, 宝積寿子, 渡辺美穂子: *日化*, **84**, 71 (1963).
- (17) 三上洋一, 宰田順子, 錦木陽一: *専売中研報*, No. 109, 139 (1967).
- (18) 錦木陽一, 小橋浦子, 土肥原利子, 菅原志朗: *同上*, No. 108, 205 (1966).
- (19) 錦木陽一, 菅原志朗, 小橋浦子, 土肥原利子: *農化*, **44**, 224 (1970).

- (20) 鍋木陽一, 三上洋一, 中村美砂子: 専売中研報, No. 111, 159 (1969).
- (21) 三上洋一, 宰田順子, 飯村弘子, 鍋木陽一: 同上, No. 111, 173 (1969).
- (22) 明永康次, 村永 徹: 同上, No. 104, 77 (1962).
- (23) E. Wada, T. Kisaki and K. Saito: *Arch. Biochem. Biophys.*, **79**, 124 (1959).
- (24) W. G. Frankenberg: *Advances in Enzymology*, **10**, 325 (1950).
- (25) 野口正雄, 浜島衡男, 山本恭子: 専売中研報, No. 109, 9 (1967).
- (26) 富田英夫, 野口正雄, 玉置英之助: 農化, **38**, 314 (1964).
- (27) E. Waser: *Helv. Chim. Acta*, **8**, 758 (1925).
- (28) C. F. Woodward, A. Eisner and P. G. Haines: *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 911 (1944).
-