

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶



[12] 发明专利申请公开说明书

A24D 3/10
A24D 5/00

[21] 申请号 95116865.7

[43]公开日 1997年3月19日

[11] 公开号 CN 1145206A

[22]申请日 95.9.13

[71]申请人 北京卷烟厂

地址 100024北京市朝阳区管庄西里42号

共同申请人 中国科学院生物物理研究所

[72]发明人 忻文娟 赵保路 侯京武 王平
田宁亚 齐伟成 吕东军 曹伏军
董建信 周骏 吴树起 孟惠英
瞿冬芬 张文元 黄俊华 金润

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标
事务所
代理人 陈季壮

权利要求书 2 页 说明书 17 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 低自由基低毒卷烟及其生产方法

[57]摘要

公开了一种卷烟气相自由基清除剂。低自由基低毒卷烟及其生产方法。所述气相自由基清除剂是由茶多酚和维生素 C 组成，其比例优选 1:1。

权 利 要 求 书

1. 一种低自由基低毒卷烟, 其特征在于卷烟的滤嘴是用茶多酚和维生素 C 以一定浓度与活性炭混合制成的。

2. 按照权利要求 1 所述的卷烟, 其中在卷烟制丝中用 1%—2% 罗布麻浸膏浸润烟丝。

3. 按照权利要求 1 或 2 所述的卷烟, 其中茶多酚和维生素 C 占烟丝重量 1‰—5‰ 的浓度与适量的活性炭、水和粘合剂混合。

4. 按照权利要求 1 或 2 所述的卷烟, 其中茶多酚和维生素的重量比为 1:1。

5. 一种卷烟气相自由基清除剂, 它包括茶多酚和维生素 C 并以一定浓度载于活性炭上。

6. 按照权利要求 5 所述的清除剂, 其中茶多酚和维生素 C 以占烟丝重量 1‰—5‰ 的浓度与适量活性炭、水和粘合剂混合。

7. 按照权利要求 5 所述的清除剂, 其中茶多酚与维生素 C 的重量比为 1:1。

8. 一种生产低自由基低毒卷烟的方法, 它包括以下步骤:

在卷烟生产的过程中, 把罗布麻浸膏与其它卷烟加料物混合、溶解, 由卷烟加料喷嘴将混合料液喷至已经润湿的烟叶表面, 上述加料处理后的烟叶在 25—30℃, 相对湿度 65—70% 的条件下储存 4—8 小时, 罗布麻加料物对于烟叶的加料量为 1%, 在卷烟卷制包装工序, 烟丝进入卷烟机, 采用气相自由基清除剂对烟丝

的加料量为 1‰—5‰ 的浓度，以适量活性炭粉、水及粘合剂配成的料液为载体，在卷烟滤嘴成型机上制成滤棒。然后和醋酸纤维滤棒复合成专用清除气相自由基的滤嘴，用上述加有罗布麻浸膏的烟丝和专用滤嘴卷接卷烟烟支，最后经包装机包装，其特征在于所述清除剂是茶多酚和维生素 C，其配比为 1：1。

说 明 书

低自由基低毒卷烟 及其生产方法

本发明涉及一种卷烟气相自由基清除剂，低自由基低毒卷烟及其生产方法。更确切地说，本发明涉及一种用茶多酚、维生素 C 和罗布麻作为卷烟自由基清除剂制成的低自由基低毒卷烟及其生产方法。

吸烟对人体健康的危害已经被许多调查和实验证实。

在世界各国政府倡导戒烟和立法禁烟的同时，科学家和烟草科技工作者们在积极努力研究降低卷烟危害，研制低毒害和无毒害卷烟，旨在解决全面禁烟成效不大，消费者众多、吸烟的经济效益与社会效益、吸烟与健康等方面存在的矛盾。

在卷烟生产领域，为消除卷烟中的有毒物质，一般是采用卷烟滤嘴技术。卷烟滤嘴大多数是由活性炭纤维或醋酸纤维滤材制成的，这方面可参见 CN2174854Y 和 CN/088763A。另一种手段是针对烟丝本身，即对烟丝进行特殊处理，参见 CN1045515A。CN2132392Y 公开了一种活性炭纤维复合卷烟滤嘴，其过滤纤维由至少二段不同材质的纤维复合对接而成。

不过，上述脱除卷烟中的有毒物质的普通方法，都没有从本质上解决问题。事实上，随着自由基医学和自由基生物学的发展，流行病

学调查证实：自由基是卷烟中危害最严重的产物。它可以直接或间接攻击、损伤细胞，并可导致各种疾病的发生。自由基是致癌物，能引起癌症。这已经被某些科学发达的国家注意。

近年来，国际上在卷烟自由基研究方面，局限于理论上探讨，在卷烟中自由基清除技术上未见成效，截止目前，尚未见低自由基低毒卷烟的报导。

降低卷烟中自由基含量的研究是一项十分前沿和复杂的课题，至今国际上未根本解决。一些研究机构在卷烟自由基研究仅集中在焦油上，以降低卷烟中焦油含量来达到降低自由基的目的。

因此，非常需要：

1. 建立一套准确检测并确认卷烟中及吸烟过程中产生的自由基种类及其性质的方法，特别是气相自由基；

2. 研究其对人体危害的机理，并在此基础上研究出无毒副作用的高效针对性的有害自由基清除剂；

3. 因气相自由基的危害比固相（焦油相）自由基危害程度更深，清除更难，因此，研究对象与清除方法必须以气相自由基为主，并且应建立适应现代卷烟工艺技术条件的自由基清除剂添加方法。但事实证明，是非常困难的。

本发明的任务是解决上述现有技术的问题，提供一种低自由基低毒卷烟及其生产方法。

卷烟中自由基包括固相自由基和气相自由基两部分，通过低温电子自旋共振(ESR)方法研究，发现固相自由基主要是多环芳烃自由基和醌/半醌(Q/QH)自由基，其中Q/QH自由基大约占85%，这类自由基很容易氧化成氧自由基。气相中的自由基多是瞬时不稳定

存在,不能用 ESR 波谱仪直接观察,本发明人建立了用自旋捕集剂 PBN 或 DMPO 将不稳定的自由基捕捉住并转化成一种能用 ESR 波谱检测的自旋加合物。即:采用自旋捕集(DMPO 或 PBN)和 ESR 技术相结合辨别气相自由基。经试验认定其为烷氧基自由基和烷基自由基。

研究发现,卷烟中气相自由基和固相自由基都是对人体有严重危害的自由基,但气相自由基具有较强的氧化性,而固相自由基具有一定的还原性。卷烟烟气是消费者吸入体内的主要成份,是有害自由基危害人体的主要途径。

针对上述特点,在卷烟自由基清除的策略上,以全面清除卷烟自由基为目标,以清除气相为根本。

清除剂要求高效、无毒副作用,对卷烟中自由基具有针对性,在卷烟生产工艺技术上可行,并且具有较好的经济性。

经过实验研究,本发明人发现,选择卷烟自由基清除剂配方:茶多酚、维生素 C 和罗布麻作为主要组份,能有效地抑制卷烟毒素,特别是降低卷烟中气相自由基。

为此,确定下述清除自由基的技术路线:在烟丝中加入罗布麻浸膏清除固相自由基,在滤嘴中加入自由基清除剂清除其气相自由基,二者协调全面清除卷烟中自由基。实验证明,上述三种组份具有较好的清除效果协同性。使用单一组份清除效果低于复合组份清除效果。正是基于以上发现,便完成了本发明。

本发明涉及一种低自由基低毒卷烟,其特征在于卷烟的滤嘴是用茶多酚和维生素 C 以一定浓度与活性炭混合制成的。按照本发明的另一实施例方案,在卷烟制丝时,用罗布麻浸膏浸润烟丝,以获得

降低烟毒的最佳协同效果。

在气相自由基清除配方中,茶多酚与维生素 C 的重量百分比为 1:1。茶多酚的纯度宜为 60—95%,高于上限 95%,提纯不经济;而低于下限 60%,实用效果不充分。根据实验证明,清除剂的含量占烟丝总重 1—5%为宜。

术语“茶多酚”是一种绿茶提取物,实际上是脂质过氧化自由基链式反应的阻断剂。

应当指出,作为本发明自由基清除剂基本成分的茶多酚、罗布麻和维生素 C 的组合是必须的。如果只选用其中的一种,虽然也有降低烟毒的作用,但效果不充分。也就是说采用这三种成分的组合比分别单独使用这三种成分得到的效率的算术和要高。实践证明,应用本发明的自由基清除技术,气相清除率可达到 26.8%。

用罗布麻浸膏浸润烟丝的方法在本发明人所有的美国专利 06/711,620 中做了说明,该专利有关内容在此结合入本文作参考。

自由基清除效果是按以下方法测定的:

将自由基清除溶液均匀地喷洒到烟丝上烘干,卷烟。以未加罗布麻的同种卷烟作参照系,用 PBN 或 DMPO 作捕集剂收集气相自由基,用 ESR 法检测,分别以加了清除剂的卷烟和参照系卷烟自由基的 ESR 波谱强作为自由基含量的相对值,在相同条件下,这两种卷烟的波谱的线性和线宽是相同的。自由基清除率按以下公式计算:

$$E=(HO-HX)/HO\times 100\%$$

其中 HO 为参照系峰强, HX 为加清除剂的样品的峰强。

以下实施例旨在说明本发明,并不是对其做限制。

实施例 1

烟叶首先进入回潮机蒸气回潮至出口温度为 $75\pm 5^{\circ}\text{C}$ ，水分提高 4—5%，然后经过切尖工序将烟叶的叶尖和叶基分开，叶基经过再次润湿后，进入打叶风分机，将叶片和梗分离，分离后的叶片和叶尖(统称叶片)进入叶片处理流水线处理，梗进入梗处理流水线处理。

混合型卷烟生产中的白肋部份打叶前处理方法同上。打叶后的叶片进入白肋烟处理流水线处理，在预配柜前开始与烤烟叶片混合，梗进入梗处理流水线处理。

也就是说，混合型卷烟生产制丝过程经过上述预处理后形成三条流水线：烤烟叶片处理流水线、梗处理流水线、白肋处理流水线。

白肋烟叶片首先进入白肋加料机加入里料，本发明中的罗布麻浸膏与其它卷烟加料混合、溶解，由喷嘴把混合料液喷至叶片表面，加料后的白肋叶片进入白肋干燥机，在 $140-110^{\circ}\text{C}$ 条件下烘干，出口水分为 8—12%。其后，进入白肋表料加料机第二次加入不同的料液，然后与下述加料后的烤烟叶片混合。

罗布麻加料物对全部烟叶的加料量为 1%—2%。

烤烟叶片经过第一加香机加入烤烟料液，之后，与上述的白肋叶片混合进入储叶柜，在相对湿度 65—75%、温度 $25-30^{\circ}\text{C}$ 条件下储存 8 小时。储叶后进入切丝机切丝，叶丝宽度 0.8MM 左右，叶丝经过在线膨胀后，进入烘丝机烘干，出口水分 12.5%、温度 $55\pm 5^{\circ}\text{C}$ 。

梗经过润梗机、蒸梗机充分润湿，水分达到 $32\pm 1\%$ 、温度为 $75\pm 5^{\circ}\text{C}$ ，进入切梗丝机切丝，梗丝厚度 0.15—0.18MM，然后在梗丝加料机中加入梗丝料液，加入料液的梗丝经过膨化塔膨胀，最后与烘干机出口的叶丝混合，进入第二加香机加入香料。至此烟丝生产过程结束，烟丝进入储丝柜中储存备用。

将配方比例为茶多酚(95%) (中国杭州东亚茶多酚厂生产, 牌号 GTP-104B, 茶多酚纯度为 95%): 维生素 C(100%)=1:1 的气相自由基清除剂以对烟叶的加料量为 3‰ 浓度与适量的活性碳粉、水及粘合剂混合。配成的料液为载体, 在卷烟滤嘴成型机上制成滤棒, 然后和醋酸纤维滤棒复合成专用于清除气相自由基的滤嘴。

用上述加有罗布麻浸膏的烟丝和专用滤嘴卷接卷烟支, 生产出低自由基低毒卷烟。

根据上述自由基清除率计算公式计算, 气相清除率达到 26.8%。

实施例 2

按照实施例 1 的烟丝, 采用表 2 所示的有效成分的比例制备低自由度低毒卷烟, 结果示于表一和表二。

以下表三给出了配方的耐高温稳定性试验。结果表明: 在卷烟生产工艺条件下, 清除剂组分不会发生分解而引起清除剂含量下降。

试验数据 1

罗布麻对自由基的清除效果

以没有加罗布麻的烟支(参照),和加入罗布麻的烟支(样品)检测气相自由基的清除效果,清除率为11.5%。经统计处理,具有显著性的差异($P < 0.05$),具体 ESR 结果如表一:

标号	参照	样品
1	10.0	7.5
2	9.9	6.8
3	9.6	5.0
4	8.4	7.2
5	7.9	8.2
6	9.0	8.3
7	8.1	4.9
8	7.9	10.7
9	9.6	9.4
10	7.0	11.7
11	10.1	11.2
12	10.2	8.2
13	5.0	9.2
14	5.9	8.9
15	13.8	6.9
16	11.2	8.7
17	8.2	18.3
18	10.0	8.9
19	10.1	9.9

标号	参照	样品
20	10.6	6.0
21	8.2	6.7
22	10.6	9.5
23	8.2	4.6
24	7.5	13.5
25	10.7	7.7
26	10.3	9.8
27	8.4	12.7
28	10.2	10.9
29	8.9	7.3
30	10.0	10.2
31	10.2	12.2
32	5.3	8.9
33	16.0	6.3
34	16.3	7.8
35	10.4	8.8
36	8.4	11.8
37	22.6	6.3
38	14.3	6.9

标号	参照系	样品	标号	参照系	样品
39	15.4	3.3	58	8.6	6.1
40	9.4	3.4	59	9.1	10.0
41	10.4	4.9	60	9.1	10.8
42	12.8	3.5	61	13.5	6.5
43	13.9	5.7	62	11.3	17.6
44	12.0	5.4	63	13.3	8.1
45	6.5	8.2	64	10.6	7.3
46	10.6	5.0	65	7.5	9.1
47	12.5	6.7	66	12.2	11.9
48	15	10.7	67	8.6	5.9
49	15.1	15.5	68	2.1	6.3
50	9.58	14.3	69	4.9	8.1
51	9.8	12.0	70	4.0	8.1
52	8.3	9.4	71	4.9	8.1
53	9.9	11.2	72	6.0	8.9
54	10.7	3.5	73	7.2	7.8
55	9.0	11.2	74	7.6	5.7
56	8.8	7.4	75	12.8	13.8
57	6.4	9.1	76	7.4	8.0

平均(N=76) 参照: $9.755 \pm 3,180$ 样品: $8.631 \pm$, 清除率 $E=11.5\%$
 $P < (0.05)$

试验数据 2

——气相自由基清除剂组份中

茶多酚和维生素 C 的比例试验

实验证明：茶多酚与维生素 C 都是较好的卷烟气相基清除剂，但二者的配比不同，清除效果不同，表二列出了作为卷烟气相自由基清除剂的茶多酚和维生素 C 的配比试验数据。

茶多酚(95%)：维生素 C(100%)

表二清除剂配方中各有效成份和清除效果的关系：

标号	茶多酚	维生素C	清除率 %
1	0. 1 4	1. 0 0	1 9. 2
2	0. 2 8	1. 0 0	2 0. 7
3	1. 0 0	1. 0 0	2 3. 5

由表二可以看出：当茶多酚纯度为 95%、维生素 C 纯度为 100%，二者比较为 1：1 时具有最佳的清除效果。

试验数据 3

——气相自由基清除剂耐温性

试验

为检验气相自由基清除剂在卷烟工艺容许温度范围内的稳定

性,采用 FONTON 法进行耐温实验,考察其对 OH,自由基和 O₂ 自由基清除效果的影响。结果见表三:

表三 配方的耐温稳定性试验:

条件	对 OH. 自由基清除效果的下降	对 O ₂ 自由基清除效果的下降
140°C 10 分钟	0.0	4.1
120°C 10 天	10.7	18.7

表三数据表明;在卷烟生产工艺条件下,清除剂组份不会发生分解而引起清除效果的下降。

试验数据 4

——气相自由基清除剂在滤嘴

中加入量小型试验

将气相自由基清除剂加入滤嘴中,用加入罗布麻的烟丝卷成烟支,与未加罗布麻的烟支对比,检测对吸烟气相自由基的清除效果。结果如下表四:

表四：气相自由基在滤嘴中的添加量小型试验数据

编号	空白	1‰	1%	3%
1	132	116	96	82
2	121	98	94	77
3	111	96	91	73.5
4	111	93	86	72.5
5	107	88	82	72
6	102	87	81	68
7	101	87	81	65
8	99	84	80	65
9	93	81	79	65
10	93	78.7	78	62
11	88	76	74.5	62
12	86	75	73	60
13	85	74	73	58.5
14	83	73.3	64.7	57
15	83	72.7	63.3	55.5
16	82	69	63	51.5

实验日期:1994. 4. 18

编号	空白	1‰	1%	3‰
17	878	61	62	
18	77	58.7	61	
19	75	56	57.5	
20	75	51	57	
21	74	45	56	
22	69	44	55	
23	67			
24	66			
25	65			
26	64			
27	64			
28	63			
29	62			
30	58			
31	53			

汇总表四数据并进行统计分析,得出如下结果:

标号	滤嘴中清除剂加入量	清除率 %	P 值
1	含有 1 % 的气相自由基清除剂	12.42 %	<0.05
2	含有 5 ‰ 的气相自由基清除剂	21.6 %	<0.05
3	含有 1 ‰ 的气相自由基清除剂	10.99 %	<0.05

由以上数据可以看出:

1. 在滤嘴中加入气相自由基清除剂可有效地清除香烟中气相自由基,与过去所作在烟丝中添加气相自由基清除剂实验相比,在清除效果相同的情况下,清除剂用量可以大大降低。这样使成本降低,更符合卷烟生产工艺条件。

2. 气相自由基清除效果在清除剂加入量 1‰ 至 5‰ 之间成正比关系,达到 1‰ 时反而降低。

考虑添加量超过此限制生产成本太高,经济性差,在生产应用时选择 3‰ 为基准数,这样既有较好的清除效果,又有较好的经济性。

试验数据 5

——气相自由基清除剂专用滤嘴工业性试验

根据上述试验结果,在牡丹江滤嘴厂复合清除气相自由基专用滤嘴,进行工业性实验。

专用滤嘴制作方法同前述,即:以 3% (清除剂占烟丝重量比)

的浓度,将其和适量的活性炭、水和粘合剂混合,在滤嘴成型机上制成滤棒,然后复合成专用清除气相自由基的滤嘴。

使用专用滤嘴,用加入罗布麻的烟丝卷成烟支,与未加清除剂的活性炭/醋酸纤维二元复合滤嘴(空白)对比,检测对卷烟气相自由基的清除效果。

结果如下表五:

表五:按低自由基低毒卷烟生产方法制备的卷烟和普通二元复合滤嘴卷烟清除效果比较数据:

(加有罗布麻的相同烟丝)

编号	普通二元 复合滤嘴	专用 滤嘴
1	40.4	45.6
2	37.0	43.4
3	32.2	32.6
4	31.2	32.4
5	30.8	30.6
6	30.0	28.0
7	30.0	27.0
8	29.8	26.6
9	29.0	25.6
10	28.8	24
11	28.6	23.6
12	28.4	23
13	28.0	22.6
14	27.8	22.2
15	27.6	21.8
16	27.4	21.6
17	27.2	21.4
18	27.2	20.2
19	27.0	19.8
20	26.4	19.6
21	26.0	19.6
22	25.6	19.0
23	25.6	19.0
24	24.0	18.8
25	23.0	18.8

编号	普通二元 复合滤嘴	专用 滤嘴
26	22.8	18.3
27	22.6	18.0
28	21.8	17.6
29	21.4	17.4
30	20.2	17.2
31	19.8	17.0
32	19.6	17.0
33	19.6	17.0
34	19.4	16.8
35	19.0	16.5
36	19.0	16.2
37	18.8	15.8
38	18.4	15.6
39	17.8	15.5
40	17.8	15.4
41	17.6	15.3
42	17.4	15.0
43	17.4	15.0
44	17.3	14.9
45	16.8	14.8
46	16.7	14.6
47	16.7	14.4
48	16.6	14.3
49	16.2	14.2
50	16.2	14.1

实验日期:1994. 12. 30.

编号	普通二元 复合滤嘴	专用 滤嘴	编号	普通二元 复合滤嘴	专用 滤嘴
51	16.1	14.0	76	9.8	9.6
52	15.4	14.0	77	9.4	9.1
53	15.3	13.9	78	9.1	8.2
54	15.2	13.8	79	8.5	8.0
55	15.0	13.6	80	8.2	7.8
56	15.0	13.2	81	7.8	7.7
57	14.6	12.9	82	7.5	7.4
58	14.4	12.8	83	7.0	7.3
59	14.0	12.8	84	6.7	7.1
60	13.4	12.8	85	5.8	7.0
61	13.2	12.6	86	5.4	6.9
62	13.1	12.4	87	4.7	6.5
63	12.7	12.4	88	4.4	6.4
64	12.6	12.1	89	4.0	5.8
65	12.4	12.0	90		5.4
66	12.2	11.8	91		5.4
67	11.8	11.7	92		4.6
68	11.7	11.6	93		3.8
69	11.6	11.2	94		3.4
70	11.4	10.8	95		
71	10.9	10.8	96		
72	10.6	10.5	97		
73	10.2	10.4	98		
74	10.0	10.2	99		
75	9.8	10.1	100		

数理统计结果表明：气相自由基清除专用滤嘴比普通活性炭二元复合滤嘴气相自由基减少 14.5%， $P < (0.05)$ 。

此项试验表明，和目前国内外用于降低卷烟有害成份的活性炭+醋酸纤维二元复合滤嘴比较，气相自由基清除剂专用滤嘴具有明显的清除香烟气相自由基效果。

备注：此项试验烟丝中均加有罗布麻，以此为基数 0。