



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103190704 B

(45) 授权公告日 2014. 06. 25

(21) 申请号 201310131692. 9

CN 102813279 A, 2012. 12. 12, 全文.

(22) 申请日 2013. 04. 17

US 2005/0247323 A1, 2005. 11. 10, 全文.

(73) 专利权人 江苏中烟工业有限责任公司
地址 210000 江苏省南京市梦都大街 28 号

吴坚, 柴灵芝, 李俊, 徐伟亮. 乙二醛或戊二醛交联 B- 环糊精与壳聚糖交联物的制备. 《科技通报》. 2008, 第 24 卷 (第 1 期), 实验过程 1. 2. 1 节.

(72) 发明人 李朝建 廖惠云 庄亚东 张映
熊晓敏 刘献军 王珂清 张媛

吴坚, 柴灵芝, 李俊, 徐伟亮. 乙二醛或戊二醛交联 B- 环糊精与壳聚糖交联物的制备. 《科技通报》. 2008, 第 24 卷 (第 1 期), 实验过程 1. 2. 1 节.

(74) 专利代理机构 南京苏高专利商标事务所
(普通合伙) 32204

代理人 邱兴天

陈数薇, 施文健, 宋伟, 秦琴, 张元璋, 高隽臣. 壳聚糖交联 B- 环糊精对酸性染料吸附动力学和热力学研究. 《功能材料》. 2009, 第 40 卷 (第 4 期), 全文.

(51) Int. Cl.

A24D 3/14 (2006. 01)

C08B 37/16 (2006. 01)

C08B 37/08 (2006. 01)

C08G 81/00 (2006. 01)

审查员 贾静

(56) 对比文件

CN 102266123 A, 2011. 12. 07, 说明书第 16-18 段.

CN 102217792 A, 2011. 10. 19, 说明书第 53-54 段.

CN 1490349 A, 2004. 04. 21, 全文.

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种选择性降低卷烟烟气中特有亚硝胺的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种选择性降低卷烟烟气中特有亚硝胺的方法, 为利用壳聚糖-环糊精-戊二醛聚合物选择性降低卷烟烟气特有亚硝胺的方法, 将所述的壳聚糖-环糊精-戊二醛聚合物用作卷烟滤嘴添加剂, 在卷烟滤嘴制造中使用, 实现在抽吸时选择性降低卷烟烟气特有亚硝胺。本发明具有如下优良效果:(1) 本发明能显著降低卷烟烟气中 NNN、NNK、NAT、NAB 等烟草特有亚硝胺物质的释放量;(2) 本发明壳聚糖-环糊精-戊二醛聚合物添加方式简单, 可在滤棒生产过程中加入, 操作方便。

1. 一种选择性降低卷烟烟气中特有亚硝胺的方法,其特征在于:为利用壳聚糖-环糊精-戊二醛聚合物选择性降低卷烟烟气特有亚硝胺的方法,将所述的壳聚糖-环糊精-戊二醛聚合物用作卷烟滤嘴添加剂,在卷烟滤嘴制造中使用,实现在抽吸时选择性降低卷烟烟气特有亚硝胺;其中,所述壳聚糖-环糊精-戊二醛聚合物由以下方法制备:

(1)将 1g 壳聚糖溶解于浓度为 0.5M 的盐酸溶液,或浓度为 1% 的醋酸溶液中,加入 50mL 甲醇溶液,搅拌,得到壳聚糖溶液;

(2)将 2~6g β -环糊精溶解于 50~100mL 浓度为 0.5M 的盐酸溶液中,滴加 4~10mL 戊二醛,在 60~90°C 的条件下,搅拌反应 0.5~2h,得到环糊精-戊二醛溶液;

(3)将环糊精-戊二醛溶液滴加到壳聚糖溶液,在 60~90°C 的条件下,搅拌反应 1~2h,用浓度为 1M 的氢氧化钠溶液调节 pH 值至 8,继续搅拌 10min,过滤,滤渣用水或乙醇洗涤,在 40°C 条件下,烘干,得浅棕黄色或棕黄色固体颗粒,即得壳聚糖-环糊精-戊二醛聚合物固体颗粒。

2. 根据权利要求 1 所述的选择性降低卷烟烟气中特有亚硝胺的方法,其特征在于,所述的壳聚糖-环糊精-戊二醛聚合物在卷烟滤嘴中的添加量为 5~15mg/支卷烟。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的选择性降低卷烟烟气中特有亚硝胺的方法,其特征在于,所述的壳聚糖-环糊精-戊二醛聚合物在卷烟滤嘴中的添加量为 8~10mg/支卷烟。

4. 根据权利要求 1 所述的选择性降低卷烟烟气中特有亚硝胺的方法,其特征在于,将所述的壳聚糖-环糊精-戊二醛聚合物用作制备卷烟滤嘴的均质滤棒或制备二元、三元复合滤棒的基材滤棒的添加剂。

5. 根据权利要求 4 所述的选择性降低卷烟烟气中特有亚硝胺的方法,其特征在于,所述的均质滤棒包括醋酸纤维滤棒、聚丙烯纤维滤棒或纸质滤棒,所述的二元、三元复合滤棒的基材滤棒包括醋酸纤维滤棒、聚丙烯纤维滤棒或纸质滤棒。

6. 一种制备壳聚糖-环糊精-戊二醛聚合物的方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1)将 1g 壳聚糖溶解于浓度为 0.5M 的盐酸溶液,或浓度为 1% 的醋酸溶液中,加入 50mL 甲醇溶液,搅拌,得到壳聚糖溶液;

(2)将 2~6g β -环糊精溶解于 50~100mL 浓度为 0.5M 的盐酸溶液中,滴加 4~10mL 戊二醛,在 60~90°C 的条件下,搅拌反应 0.5~2h,得到环糊精-戊二醛溶液;

(3)将环糊精-戊二醛溶液滴加到壳聚糖溶液,在 60~90°C 的条件下,搅拌反应 1~2h,用浓度为 1M 的氢氧化钠溶液调节 pH 值至 8,继续搅拌 10min,过滤,滤渣用水或乙醇洗涤,在 40°C 条件下,烘干,得浅棕黄色或棕黄色固体颗粒,得壳聚糖-环糊精-戊二醛聚合物固体颗粒。

一种选择性降低卷烟烟气中特有亚硝胺的方法

技术领域

[0001] 本发明属于卷烟制造领域,涉及降低卷烟烟气中特有亚硝胺的方法,具体涉及一种利用壳聚糖-环糊精-戊二醛聚合物作为卷烟滤嘴/滤棒添加剂,高效选择性降低卷烟烟气中特有亚硝胺的方法。

背景技术

[0002] 烟草特有亚硝胺(TSNAs)是烟草中N-亚硝胺含量最丰富的一类亚硝胺物质,只存在于烟草、烟草制品和卷烟烟气体中,TSNAs的含量对正确评价吸烟对健康的危害具有重要意义。国际癌症研究署(IARC)对加拿大政府名单中有害成分的毒性评价结果表明,NNK和NNN纯化学成分为可疑的人体致癌成分。为了减少烟草特有亚硝胺对吸烟者和被动吸烟者健康可能带来的伤害,控制他们在烟草制品中的释放量,已成为一项重要的课题。目前研究较为深入的TSNAs是N-亚硝基去甲基烟碱(NNN)、4-(N-甲基-N--亚硝胺)-1-(3-吡啶基)-丁酮(NNK)、N-亚硝基新烟草碱(NAT)、N-亚硝基假木贼碱(NAB)。

[0003] 由于绝大部分卷烟烟气中的N-亚硝胺是从烟丝中转移而来的,因此,目前人们主要的研究重点是从农业的角度来降低烟草中的各种N-亚硝胺的含量。但是,采用适当工业技术也可以有效地降低卷烟烟气中N-亚硝胺的释放量。基于此,多年来,人们作了许多努力,主要采取吸附或催化的技术试图降低卷烟烟气中的TSNAs,但成功应用于卷烟生产的并不多。希腊黄金滤嘴公司(Golden Filter S A)最近研制开发了一种新型生物滤嘴,它是将血红蛋白渗透在活性炭里,再将这种吸附有血红蛋白的活性炭置于醋纤滤嘴的中部空腔内制成三元复合滤嘴,能有效地过滤烟气中的TSNAs有害化学成分。芜湖卷烟厂将合成的介孔纳米材料应用于复合卷烟滤棒,可以有效降低卷烟烟气中特有N-亚硝胺,生产出了都宝(醇和)、都宝(时尚银)等卷烟。北京卷烟厂将合成的纳米材料应用于制丝生产和复合卷烟滤棒生产,可以选择性降低卷烟烟气中烟草特有N-亚硝胺NNN、NAT、NAB和NNK的幅度分别为53.9%、53.0%、55.6%和52.9%,生产了中南海(纳米3mg)、中南海(蓝色风尚)等卷烟。但是,利用壳聚糖-环糊精-戊二醛聚合物选择性降低卷烟烟气中烟草特有N-亚硝胺尚无报道。

[0004] 壳聚糖(chitosan, CTS)是甲壳素在碱性及加热条件下部分脱乙酰基或完全脱乙酰后得到的线性氨基多糖类天然高分子化合物。壳聚糖具有天然无毒性、良好生物相容性、易生物降解性等特点,溶解性大大优于甲壳素;利用其分子链上的氨基和羟基,进行衍生化反应,制备出物理化学性质和生物特征特异的壳聚糖衍生物;氨基上孤对电子以及空轨道可以使其与许多其他化合物相互吸引,或者依靠羟基形成氢键吸附其他化合物,这已经在废水处理、纺织品加工、催化剂制备、生物材料生产上有许多应用。

[0005] 环糊精(cyclodextrins, CD)是淀粉经酶降解生成的由6到8个D-葡萄糖单元构成的低聚糖,又名环链淀粉,最常见的有 α 、 β 和 γ 三种类型。在由D-葡萄糖单元通过1,4糖苷键结合形成的环状空腔结构中,内侧是由C-H键和糖苷键的氧原子构成,外侧则由处于不同位置的C-2和C-3及C-6位羟基构成,所以CD内腔具有憎水性而分子表面具有亲

水性。CD 与其它分子形成包覆物时,自由旋转的羟基还会缩小空腔的直径。

[0006] 通过加成、接枝、还原氨化、酰化等方法将具有疏水性空腔的 CD 连接到壳聚糖上得到的环糊精接枝壳聚糖,兼具环糊精和壳聚糖的双重特性,保留了环糊精的包容性和壳聚糖的吸附性,使壳聚糖及其衍生物在生物医药、环境、食品等领域具有了更大的应用价值。

发明内容

[0007] 发明目的:针对现有技术中存在的不足,本发明的目的是提供一种选择性降低卷烟烟气中特有亚硝胺的方法,将其用作卷烟滤嘴添加剂,其应用添加方便、用量少,使得应用后的卷烟滤嘴能够选择性高效降低卷烟烟气中的主要烟草特有亚硝胺的释放量。

[0008] 技术方案:为了实现上述发明目的,本发明采用的技术方案如下:

[0009] 一种选择性降低卷烟烟气中特有亚硝胺的方法:为利用壳聚糖-环糊精-戊二醛聚合物选择性降低卷烟烟气特有亚硝胺的方法,将所述的壳聚糖-环糊精-戊二醛聚合物用作卷烟滤嘴添加剂,在卷烟滤嘴制造中使用,实现在抽吸时选择性降低卷烟烟气特有亚硝胺;其中,所述壳聚糖-环糊精-戊二醛聚合物由以下方法制备:

[0010] (1)将 1g 壳聚糖溶解于浓度为 0.5M 的盐酸溶液,或浓度为 1% 的醋酸溶液中,加入一定体积的甲醇溶液(给出体积范围),搅拌,得到壳聚糖溶液;

[0011] (2)将 2~6g β -环糊精溶解于 50~100mL 浓度为 0.5M 的盐酸溶液中,滴加 4~10mL 戊二醛,在 60~90℃ 的条件下,搅拌反应 0.5~2h,得到环糊精-戊二醛溶液;

[0012] (3)将环糊精-戊二醛溶液滴加到壳聚糖溶液,在 60~90℃ 的条件下,搅拌反应 1~2h,用浓度为 1M 的氢氧化钠溶液调节 pH 值至 8,继续搅拌 10min,过滤,滤渣用水或乙醇洗涤,在 40℃ 条件下,烘干,得浅棕黄色或棕黄色固体颗粒,即得壳聚糖-环糊精-戊二醛聚合物固体颗粒。

[0013] 所述的壳聚糖-环糊精-戊二醛聚合物在卷烟滤嘴中的添加量为 5~15mg/支卷烟。

[0014] 所述的壳聚糖-环糊精-戊二醛聚合物在卷烟滤嘴中的添加量为 8~10mg/支卷烟。

[0015] 将所述的壳聚糖-环糊精-戊二醛聚合物用作制备卷烟滤嘴的均质滤棒或制备二元、三元复合滤棒的基材滤棒的添加剂。

[0016] 所述的均质滤棒包括醋酸纤维滤棒、聚丙烯纤维滤棒或纸质滤棒,所述的二元、三元复合滤棒的基材滤棒包括醋酸纤维滤棒、聚丙烯纤维滤棒或纸质滤棒。

[0017] 一种制备壳聚糖-环糊精-戊二醛聚合物的方法,包括以下步骤:

[0018] (1)将 1g 壳聚糖溶解于浓度为 0.5M 的盐酸溶液,或浓度为 1% 的醋酸溶液中,加入 30mL 甲醇溶液,搅拌,得到壳聚糖溶液;

[0019] (2)将 2~6g β -环糊精溶解于 50~100mL 浓度为 0.5M 的盐酸溶液中,滴加 4~10mL 戊二醛,在 60~90℃ 的条件下,搅拌反应 0.5~2h,得到环糊精-戊二醛溶液;

[0020] (3)将环糊精-戊二醛溶液滴加到壳聚糖溶液,在 60~90℃ 的条件下,搅拌反应 1~2h,用浓度为 1M 的氢氧化钠溶液调节 pH 值至 8,继续搅拌 10min,过滤,滤渣用水或乙醇洗涤,在 40℃ 条件下,烘干,得浅棕黄色或棕黄色固体颗粒,得壳聚糖-环糊精-戊二醛聚

合物固体颗粒。

[0021] 壳聚糖-环糊精-戊二醛聚合物是固体粉末,适合于添加到制备卷烟滤嘴的均质滤棒中,特别适合添加到制备二元、三元复合滤棒的基材滤棒中;因此,本发明在卷烟滤嘴中,制备卷烟滤嘴的均质滤棒中,或制备二元、三元复合滤棒的基材滤棒中,添加壳聚糖-环糊精-戊二醛聚合物,在吸烟过程中,通过壳聚糖-环糊精-戊二醛聚合物对烟草特有亚硝胺的选择性结合,实现高效降害。添加量小;能够显著地选择性降低卷烟烟气中特有亚硝胺的含量;该技术可操作性强,具有很好的推广应用价值。

[0022] 有益效果:与现有技术相比,本发明具有如下优良效果:(1)本发明能显著降低卷烟烟气中 NNN、NNK、NAT、NAB 等烟草特有亚硝胺物质的释放量;(2)本发明壳聚糖-环糊精-戊二醛聚合物添加方式简单,可在滤棒生产过程中加入,操作方便。

具体实施方式

[0023] 下面结合具体实施例对本发明作更进一步的说明。

[0024] 实施例 1

[0025] 将 1g 壳聚糖溶解于 50mL 浓度为 1% 的醋酸溶液中,加入 50mL 甲醇,搅拌,得到壳聚糖溶液;将 6g β -环糊精溶解于 100mL 浓度为 0.5M 的盐酸溶液中,滴加 10mL 浓度为 25% 的戊二醛,在 85°C 的条件下,搅拌反应 2h,得到环糊精-戊二醛聚合物溶液;将环糊精-戊二醛溶液滴加到壳聚糖溶液,在 85°C 的条件下,搅拌反应 1h,用浓度为 1M 的氢氧化钠溶液调节 pH 值至 8,继续搅拌 10min,过滤,滤渣用水洗涤,在 40°C 条件下,烘干,得棕黄色固体颗粒,是为壳聚糖-环糊精-戊二醛聚合物。过 40 目筛,定量称取,以 9mg/支卷烟的水平添加到滤嘴中,制成试验卷烟,与对照卷烟做对比试验。对照卷烟除了不含添加剂外,其它如卷烟材辅料、尺寸规格、滤棒等均与试验卷烟完全相同。滤棒为醋酸纤维滤棒。

[0026] 将试验卷烟和对照卷烟用 RM200 型自动吸烟机在标准抽吸条件下抽吸,收集烟气试验,然后按照 GB/T 23228-2008 相关要求对 NNN、NNK、NAT、NAB 等化合物的测定,具体检测数据见下表 1。从表 1 结果可知,壳聚糖-环糊精-戊二醛聚合物具有较好地选择性降低卷烟烟气中的主要烟草特有亚硝胺的作用,与对照卷烟相比,卷烟的湿焦油 TPM 没降低(反而升高了 4.77%),对 NNK 的降低幅度为 8.55%,其它几种特有亚硝胺也有不同程度的降低幅度,同时经专业卷烟感官评吸人员进行评吸后,认为试验卷烟与对照卷烟在整体口感和吸味方面基本一致。

[0027] 表 1 壳聚糖-环糊精-戊二醛聚合物降低特有亚硝胺的效果

[0028]

	TPM (mg/cig)	NNN (ng/支)	NNK (ng/支)	NAT (ng/支)	NAB (ng/支)
对照卷烟	10.90	6.06	4.56	7.77	1.03
试验卷烟	11.40	5.61	4.17	7.2	0.891
降低幅度 (%)	4.77	-7.43	-8.55	-7.34	-13.16

[0029] 实施例 2

[0030] 将 1g 壳聚糖溶解于 50mL 浓度为 1% 的醋酸溶液中,加入 50mL 甲醇,搅拌,得到壳

聚糖溶液；将 3g β -环糊精溶解于 50mL 浓度为 0.5M 的盐酸溶液中，滴加 7mL 浓度为 25% 的戊二醛，在 85℃ 的条件下，搅拌反应 2h，得到环糊精-戊二醛聚合物溶液；将环糊精-戊二醛溶液滴加到壳聚糖溶液，在 85℃ 的条件下，搅拌反应 1h，用浓度为 1M 的氢氧化钠溶液调节 pH 值至 8，继续搅拌 10min，过滤，滤渣用乙醇洗涤，在 40℃ 条件下，烘干，得棕黄色固体颗粒，是为壳聚糖-环糊精-戊二醛聚合物。过 40 目筛，定量称取，以 10mg/支 卷烟的水平添加到滤嘴中，制成试验卷烟，与对照卷烟做对比试验。对照卷烟除了不含添加剂外，其它如卷烟材辅料、尺寸规格、滤棒等均与试验卷烟完全相同。滤棒为醋酸纤维滤棒。

[0031] 将试验卷烟和对照卷烟用 RM200 型自动吸烟机在标准抽吸条件下抽吸，收集烟气试验，然后按照 GB/T 23228-2008 相关要求进行了 NNN、NNK、NAT、NAB 等化合物的测定，具体检测数据见下表 2。从表 2 结果可知，壳聚糖-环糊精-戊二醛聚合物具有较好地选择性降低卷烟烟气中的主要烟草特有亚硝胺的作用，与对照卷烟相比，卷烟的湿焦油变化幅度仅为 0.37%，对 NNK 的降低幅度为 3.79%，其它几种烟草特有亚硝胺也有不同程度的降低幅度，同时经专业卷烟感官评吸人员进行评吸后，认为试验卷烟与对照卷烟在整体口感和吸味方面基本一致。

[0032] 表 2 壳聚糖-环糊精-戊二醛聚合物降低烟草特有亚硝胺的效果

[0033]

	TPM (mg/cig)	NNN (ng/支)	NNK (ng/支)	NAT (ng/支)	NAB (ng/支)
对照卷烟	10.84	6.12	3.96	7.44	1.05
试验卷烟	10.88	5.67	3.81	6.99	0.702
降低幅度 (%)	0.37	-7.35	-3.79	-6.05	-33.14

[0034] 实施例 3

[0035] 将实施例 1 制得的壳聚糖-环糊精-戊二醛聚合物，以 8mg/支 卷烟的水平添加到滤嘴中，制成试验卷烟，与对照卷烟做对比试验。对照卷烟除了不含添加剂外，其它如卷烟材辅料、尺寸规格、滤棒等均与试验卷烟完全相同。滤棒为醋酸纤维滤棒。

[0036] 按照以上实施例方法进行检测，结果表明：卷烟烟气湿焦油降低 4.43%，而 NNN、NNK、NAT 和 NAB 的降低幅度分别为 16.26%、34.54%、9.89% 和 8.21%，可见烟气中亚硝胺的降低幅度还是大于焦油的降低幅度，达到了选择性减害的目的。