

薄荷卷烟生产技术进展

刘立全 王月霞 邵国泉

郑州烟草研究院 合肥经济技术学院

摘 要

本文简要地介绍了 30 多年来世界薄荷卷烟生产技术的发展与现状,介绍了溶剂法、衍生物法、包合物法、胶囊法、吸附剂法和香线法等 6 大类薄荷卷烟的加香方法,其中着重介绍了衍生物法和吸附剂法,并对各类加香方法进行了简略的评价。

薄荷卷烟自 30 年代问世以来,产量逐步上升,1980 年,美国薄荷卷烟约占其卷烟总销售量的 28% 左右。然而,由于薄荷醇熔点(42.5℃)低,挥发性强,导致生产薄荷卷烟存在如下问题:①加工过程中薄荷醇严重污染生产线和工作环境,产生的强烈刺激令人难以忍受,易串味,转产其它类型的卷烟时,必须停产清洗生产线;②在运输、贮存和销售期间,薄荷醇极易挥发逸失,货架寿命短;③燃吸时薄荷味随抽吸口数的增加迅速减弱,以致最后几口的薄荷味较淡。

为了解决上述问题,大约从 50 年代末起,各国烟草工作者就开始对如何保持卷烟中的薄荷味,即如何在卷烟生产过程添加薄荷醇,使薄荷烟的留香时间延长进行了研究。迄今已经提出了许多方法,概括起来,可粗略地分为 6 类——溶剂法、衍生物法、包合物法、胶囊法、吸附剂法和香线法。

1 溶剂法^[1-8]

是用某些溶剂如乙醇、1, 2—丙二醇、丁二醇、二甘醇、聚乙二醇、乙酸乙酯、邻苯二甲酸二丁酯、三醋酸甘油酯、三甘醇二乙酸酯和高级脂肪酸的蔗糖酯等溶解薄荷醇,然后将薄荷醇溶液喷洒到烟丝或过滤嘴中,燃吸时薄荷味就释放出来。这些溶剂既起溶解和稀释作用,有些又起定香或增塑作用。一些研究还表明,某些香料如白柠檬油^[7]与薄荷醇具有相互增效作用。

2 衍生物法

是把薄荷醇与其他醇、醛、酮、酸和酰氯的反应产物薄荷醚、薄荷缩醛、缩酮和薄荷酯加到卷烟产品中的方法。

2.1 薄荷酯

薄荷酯可分为无机酸薄荷酯和有机酸薄荷酯,无机酸薄荷酯有两种:硼酸薄荷酯和碳酸薄荷酯。

2.1.1 硼酸薄荷酯 约从 1958 年起,洪承钺、Kobashi Y. Doihara T. 以及钟庆辉等人就先后研究了硼酸薄荷酯的制备、性质及其在卷烟中的反应。他们指出,燃吸时烟气中的水使薄荷酯水解而释放出薄荷味。1991 年,陈亚申等人采用混合溶剂法较好地解决了硼

酸薄荷酯的溶解以及硼酸薄荷酯易于从液态薄荷香精中结晶析出等问题,研制的薄荷香精具有较好的加香效果。

2.1.2 碳酸薄荷酯 1967年, A. Bavley 等人以碳酰氯(光气)和薄荷醇为原料合成了氯甲酸薄荷酯,然后,将氯甲酸薄荷酯与其他醇如芳樟醇反应制得芳樟醇——薄荷醇混合碳酸酯。同年, Mold、Kallianos 等人又合成了碳水化合物如单糖、双糖、三糖和多糖或多羟基化合物如乙二醇和薄荷醇的混合碳酸酯。1981年,山东第一轻工业科学研究所研制成功薄荷醇——葡萄糖混合碳酸酯^[9],现已投入卷烟生产。70年代末, Rundberg 和 Grubbs 等人合成了聚碳酸薄荷酯如聚(α -甲基乙烯醇-薄荷醇混合碳酸酯)、聚(α -苯基乙烯醇-薄荷醇混合碳酸酯)、聚(α -环丙烷基乙烯醇-薄荷醇混合碳酸酯)和聚(3,3,-二甲基-1-丁烯- α -醇-薄荷醇混合碳酸酯)等。1985年, Podraza 等人以氯甲酸薄荷酯、羟乙醛和甘油醛为原料,在碱性条件下合成了二碳酸薄荷酯如 2,5-二(薄荷烷氧基羰氧基)-1,4-二噁烷和四碳酸薄荷酯如 2,5-二(薄荷烷氧基羰氧基亚甲基)-3,6-二(薄荷烷氧基羰氧基)-1,4-二噁烷等,据说,这些香料在常温下无气味,作为卷烟薄荷味释放剂,能有效地阻止卷烟薄荷味的流失,当卷烟燃吸时,增香剂热解并释放出足量的薄荷味。1991年, C. Geoffreg 合成了 1-O-薄荷烷氧基羰基- β -D-吡喃葡萄糖和 1,6-二-O-薄荷烷氧基羰基- β -D-吡喃葡萄糖。此外, Rowsell D. G. 还合成了 N-(对-甲氧基苯基)-对(薄荷烷-3-基)-羧基酰胺卷烟增香剂。

2.1.3 有机酸薄荷酯 有机酸薄荷酯的种类较多,包括一元酸如酮酸或氨基酸的薄荷酯和多元酸如饱和的或不饱和的脂肪族、芳香和杂环多元酸的单薄荷酯。C. H. Jarboe、钟庆辉曾先后合成和应用多元酸如马来酸的单薄荷酯作为卷烟薄荷味加香材料。值得指出的是,草酸的单薄荷酯热解并不释放出薄荷醇。C. H. Jarboe 还制成了 α 、 β 、 γ -酮酸薄荷酯如乙酰乙酸薄荷酯、 β -甲基- γ -羰基-戊酸薄荷酯和左旋果糖酸薄荷酯等卷烟薄荷味释放剂。Jarboe 声称,些酮酸薄荷酯可以改进卷烟的香味特征,增进吃味,并使刺激性大大降低。此外, Raikova T. S. 等人还合成了氨基乙酸酯。

2.2 缩醛、缩酮

C. H. Jarboe 等人宣布,薄荷醇与醛类如茴香醛和桂皮醛等或酮类的缩合产物亦可作为薄荷卷烟致香剂,它们也具有改善卷烟产品香气和香味特征的作用。

2.3 薄荷醚

C. H. 等人还用薄荷醚如甲基薄荷烷基醚和乙基薄荷烷基醚等作为薄荷香料加入卷烟中。1990年, Christenson 等人合成了薄荷烷氧基吡喃类薄荷味释放剂如 6-薄荷烷氧基-四氢-2H-吡喃-2-甲醇和乙酸 6-薄荷烷氧基-四氢-2H-吡喃-2-甲酯等。据称,该物质在常温下无气味,仅当加入卷烟中燃吸时,才水解或热解释放出薄荷醇。

3 包合物法^[10-14]

将薄荷醇装入某种化合物(主体物)分子构成的孔洞中,形成一种较稳定的包合物。这种包合物在常温下不放出薄荷醇,仅当燃吸时薄荷味才释放出来。主体物一般包括尿素、硫脲、去氧胆酸、氢醌、苯酚、 α 、 β 、 γ -环糊精和三缩麝香酚酸交酯等。早在 1962 年, A. Bavley 等人就用 β -环糊精或三缩麝香草酚酸交酯制成了薄荷醇包合物;随后, Suzuki Haruo 等人用淀粉与纤维素粉在甲醇存在下包合薄荷醇,制得所谓薄荷醇多糖包

合物; Takemoto Naggaki 等人用蔗糖、氯化钾、氯化钙和 β -1, 3-糖苷多糖在乙醇存在下也制得了薄荷醇包合物。据称, 含这种包合物的卷烟在 25℃、相对湿度 40% 条件下, 薄荷味可以保留 3 个月。

4 胶囊法

是将薄荷醇包裹在阿拉伯树胶或黄蓍胶、明胶等物质形成的胶囊中, 再加入到卷烟制品中的方法。Lew W. Karalus 将包裹薄荷醇的大胶囊加入卷烟滤嘴中, 制成活性炭-胶囊-醋纤三段复合滤嘴。胶囊两端各有一条线, 燃吸时, 拉细线撕破胶囊, 薄荷味就释放出来。Green Sydney James、J.H. McGlumphy 等人将热裂性薄荷醇微胶囊(直径 1—100 微米)喷到纸嘴或浸入烟草薄片, 燃吸时, 胶囊遇热破裂, 放出薄荷醇。

5 吸附法

是将薄荷醇吸附于多孔性固体吸附剂的微孔中, 吸附薄荷醇的吸附剂作为薄荷味释放剂和过滤材料加到卷烟滤嘴中, 常温下吸附的薄荷醇不脱附或少量脱附, 仅当烟气通过含有这种吸附剂的滤嘴时, 才释放出薄荷味。至今提出的薄荷醇吸附剂有活性炭^[15]、硅胶^[15]、沸石^[16,17]、硅酸镁^[18]、无机离子交换剂^[19]和有机高聚物等^[20]。吸附法是近年来世界烟草行业中比较活跃的研究课题之一, 它既要求吸附剂吸附的薄荷醇量大, 保留薄荷醇的能力强, 又要求当烟气通过时迅速释放出足量的薄荷味。有些吸附剂如活性炭尽管吸附和保留薄荷醇的能力都很强, 但当烟气通过时, 仅有少量的薄荷醇进入主流烟气中。虽然 Tiggelbeck 等人^[50]采用蔗糖掩蔽孔体积的方法降低了活性炭的吸附性能, 但至今市场上未见以活性炭作为薄荷醇吸附剂的卷烟产品。

Charles Badgett 等人用薄荷醇溶液处理的有机聚合物如二乙烯基苯、乙基乙烯基苯和苯乙烯的共聚物和乙二醇二甲基丙烯酸酯的均聚物等有机高聚物固体颗粒作为卷烟滤嘴薄荷味释放剂。他声称, 这些聚合物颗粒具有一定大小的微孔, 能吸附大量的薄荷醇, 当烟通过时, 可放出需要量的薄荷醇, 同时又除去了烟气中不需要的物质。笔者用具有类似结构的 GDX 系列吸附剂进行吸附薄荷醇的试验发现, 此类吸附剂也具有与活性炭相同的缺点。

Hiroshi 等人用锆或钛的氧化物和多磷酸盐类等无机离子交换剂作为卷烟滤嘴薄荷味释放剂。他宣称, 这些交换剂具有抗热、抗辐射、抗氧化、选择性吸附和对有机溶剂稳定等性质, 且具有良好的吸附薄荷醇的特性。吸附薄荷醇的交换剂加入滤嘴后, 被吸附的薄荷醇几乎不挥发, 仅当湿热的烟气通过滤嘴时, 薄荷醇才顺利释放出来, 产生柔和香气和吃味的薄荷醇量比直接加到烟丝中的薄荷醇量小, 且不影响卷烟的香气和吃味。

1981 年, 瑞士 Jaques Bonnet 等人声称, 用多孔性硅酸镁或水合硅酸镁作为薄荷醇吸附剂, 可以有效地防止薄荷卷烟生产和贮存过程中薄荷醇的挥发, 燃吸时又能向烟气中释放出足量的薄荷味。吸附薄荷醇的硅酸镁在空气中放置 2 个月, 吸附的薄荷醇仅损失 17%。

1982 年, 英美烟草公司^[16]介绍, 沸石不仅具有良好的吸附薄荷醇的能力, 而且加到卷烟滤嘴中燃吸时, 释放到烟气中的薄荷醇比例比硅酸镁大。浸渍薄荷醇的沸石颗粒既可以加到二段复合滤嘴邻接烟支段的过滤材料中, 也可以加到三段复合滤嘴中间段空腔中,

添加量 10—20mg/支, 每 g 沸石含 3—60mg 薄荷醇。此外, K.K.Yang 等人还用斜发沸石进行了固定薄荷醇的研究。笔者用人造沸石和分子筛的试验结果是, 沸石的薄荷醇吸附量太小, 分子筛保留薄荷醇的能力太弱, 吸附薄荷醇的分子筛在空气中仅放置 2—3 天, 分子筛中的薄荷醇就大量析出。

1985 年, 刘立全提出用硅酸铝类作为卷烟滤嘴薄荷醇吸附剂。他指出, 吸附薄荷醇的硅酸铝类吸附剂, 在空气中放置 2 个月, 薄荷醇仅损失 1.23%—10.41%。每支滤嘴含 40—70mg 吸附薄荷醇的硅酸铝类吸附剂的卷烟, 在空气中裸露放置 60 天燃吸时, 其烟气的薄荷味强度比同样条件下处理的两种美国名牌薄荷卷烟略高, 远远超过国产烟。此外, 滤嘴含硅酸铝类吸附剂卷烟的总粒相物比具有同样长度的普通醋酸纤维滤嘴的对照卷烟低 20.2%—32.3%, 烟碱低 16.7%—28.6%。后续试验结果还表明, 每支滤嘴头加 40mg 硅酸铝类吸附剂的卷烟, 在烟盒无透明玻璃纸外包保护的条件下, 于空气中放置 4 年多 (1989 年 2 月—1993 年 6 月), 燃吸时, 烟气中仍有较浓的薄荷味。

6 香线法

从本质上讲也属于吸附法。实际上就是在滤棒成型时, 将浸渍薄荷香精的线包裹于滤嘴过滤丝束中, 这种线可能是用某种特殊方法处理的棉线或合成纤维。1986 年, 英国菲尔创纳公司^[21]宣布, 用特制的纺织线作为薄荷醇载体加到卷烟滤嘴中。1988 年, Woods D.K. 等人介绍, 将吸附薄荷醇的微孔聚乙烯、聚丙烯、醋酸纤维以及各种用聚烯烃、共聚物、缩聚物的混合物制成的微孔聚合物的膜片、颗粒、纤维或挤压的泡沫棒加到卷烟滤嘴中, 能防止贮存期间薄荷醇穿透烟盒的损失, 且燃吸时薄荷醇能均匀地释放到烟气中, 并声称该发明比其他任何已知的实用方法都能更好地控制薄荷醇的释放。1989 年, 郑素珍等人声称, 将浸透薄荷香精的介质随开松的丝束成型滤嘴棒, 分切后接装于烟支上, 可达到卷烟加香的目的。

总之, 上述方法各有优缺点。如溶剂法简便易行, 薄荷味保持期较短; 衍生物法应用广泛, 但某些衍生物如薄荷醚可能比薄荷醇更容易挥发, 且某些衍生物制备时危险性较大。如用碳酰氯 (光气) 制备碳酸薄荷酯时, 由于碳酰氯是一种剧毒气体, 所以反应时要格外注意安全。包合物法和胶囊法制备工艺较复杂, 所用的主要原材料如环糊精、阿拉伯树胶和黄菁胶等价格也较贵。此外, 前四种方法都存在与薄荷醇同时加入卷烟中的其他物质, 燃吸时是否给卷烟带来不必要的气味, 其热解产物是否有害等问题。吸附剂法固然新颖, 然而目前市场上很少见到此类卷烟产品。因为, 虽然某些吸附剂具有良好的吸附和保留薄荷醇的能力, 但需要专用设备才能将吸附剂加到卷烟滤棒中, 滤棒制备工序多, 工艺较复杂。香线法滤棒制备工艺简便, 目前市场上一些牌号的薄荷卷烟都采用了香线技术。然而, 就薄荷味的保持时间而言, 不管是国产的还是进口的滤棒, 其留香能力均需提高。除上述 6 类方法外, 还有用薄荷醇溶液喷洒滤嘴内包纸^[22]、水松纸^[23]、铝箔纸及其他内衬纸^[24,25], 或将薄荷醇溶于液态二氧化碳中, 通过膨胀加入烟丝内^[26], 或在密闭系统中, 用薄荷醇蒸气处理烟丝, 使薄荷沉积在烟丝上^[27], 以及直接将薄荷叶加入烟线中^[28]等方法。

参 考 文 献

- 1 Alles & Fisher Inc. Mentholated Cigar Tobacco S. Rosenbeng U.S. 3 085 581 1963-04-16.
- 2 Darby Food Corporation Flavor Improving Filter E. Eichwald J. P. Coan U. S. 3 144 024 1964-08-11.
- 3 Sci. Pap. 1965 107: 147-51.
- 4 Goro Yamaji et al Flavored Tobacco Smoke Filter Containing Aigher Fatty Acid Ester of Sucrose U. S. 3 344 796 1967-10-3.
- 5 Sci. Pap. 1972 114: 197-207.
- 6 J. G. Curran Effect of Certain Liquid Filter Additives on Menthol Delivery Tob. Int. 1975 177(14): 28-29.
- 7 Aulbach Paul L.; Carman Frederick R. Jr. Smokable tobacco Product Chem. Abs. 1974 80(5): 24977b.
- 8 Ligget & Myers Inc. Applying Menthol to Tobacco in a Pneumatic System R. L. Key 111 M. G. Christy U. S. 3 548 838 1970-12-22.
- 9 薄荷醇——葡萄糖混合碳酸酯香料研究成功. 烟草科技, 1981; (1): 48.
- 10 Philip Morris Inc. Inclusion Complexes A. Bavley E. W. Robb 11 U.S. 3 047 431 1962-07-31
- 11 Philip Morris Inc. Tri-o-Thymotide Inclusion Complex A. Bavley E. W. Robb 11 U. S. 3 047 432 1962-07-31.
- 12 Philip Morris Inc. Composition for Incorporating Flavor Into Tobacco Smoke A. Bavley
- 13 Dempun. Kagaku. 1977, 24(4): 112-19.
- 14 J. P. 1978, 78. 104. 742.
- 15 R. M. Irby Jr. E. S. Harlon. American Tobacco Company Tobacco Smoke Filter Element. U. S. 3 236 244 1966, (02): 22
- 16 G. B. 2 122 473 1982.
- 17 K. K. Yang S. H. Cho A Study On The Fixation of Menthol by clinoptilolites Tob. Abs. 1986 30(5) 682-3 (1591)
- 18 A Method of Mentholating Cigarette Smoke By The Filter Tob. Int. 1981 198(4) 24-26.
- 19 Japan Tobacco & Salt Public Corporation Flavorant Composition For Tobacco, Method For Producing The Same Tobacco Product Comprising Composition Matsushita Shinozaki Matsue Int. Cl³. A24 b 3 / 12 U. S. 4 318 417 1982-03-9.
- 20 Philip Morris Inc. Flavor-releasing Smoking Article And Method of Making The Same Int. cl. A246 15 / 02 U. S. 3 603 319 1971, (09):7.
- 21 Flavour Filter Tob Abs 1987, (5-6): 1141-2(1998).
- 22 Olin Corporation Flavored Cigarette W. F. Owens In Int. Cl². A24d 1 / 02 A24d 1 / 04 U.S. 4 082 098 1978-04-4.
- 23 U. S. Pat. 4 184 495 1980.
- 24 G. B. 976 792 1964.
- 25 Can. Pat. 931 038 1973.
- 26 Philip Morris Inc. Method For Uniform Incorporation of Additives Into Tobacco R. Z. de la Burde

- P. E. Aument Int. Cl.³. A24b 3 / 00 U.S. 4 243 056 1981-01-6.
- 27 Brown & Williamson Tobacco Corporation Deposition of Menthal on Tobacco J. F. Banks Int. Cl. A24b 03 / 12 U. S. 3 800 806 1974-04-2
- 28 Res. Disl. 1978 (168): 8

Progress in Montholation of Tobacco Smoke

Liu Liquan Wang Yuexia Shao Guoquan

Zhengzhou Tobacco Research Institute of CNTC
Hefei Institute of Economics and Technolgy

Abstract

Review and discuss the problem of mentholated cigarette manufacturing and progress in mentholation of tobacco smoke in the world tobacco industry for about 30 years. Putting special emphasis on derivation and absorption, this article will give briefly the description and comparison to all 6 kinds of mentholation methods of dissolution, derivation, inclusion complex, encapsulation, absorption and flavoring .