

海藻在卷烟添加剂中的应用研究进展

Present status of seaweeds application in cigarette additives

李 伟^{1,2,3}, 黄芳芳³, 杨 君³, 段德麟¹

(1. 中国科学院 海洋研究所, 山东 青岛 266071; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049; 3. 浙江中烟工业有限责任公司, 浙江 杭州 310002)

中图分类号: P745; TS426

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2011)07-0096-05

自从世界卫生组织开展控烟运动以来, 世界控烟运动取得了卓有成效的成果。据估计, 世界目前吸烟人口控制到大约 9 亿, 中国吸烟人数约为 3 亿^[1]。随着国内外该行业的不断竞争, 以及人们健康意识的逐渐增强, 我国烟草行业面临着国内外的多重压力, 为了在新一轮的国际烟草市场竞争中保持优势地位, 我国烟草业亟待提高卷烟产品的品质, 研制“高香气、低焦油、低危害”的中式卷烟已成为中国烟草业发展的必由之路^[2]。

天然烟用添加剂由于具有香味独特, 保润性能好, 毒副作用小等诸多优点, 近年来成为烟草业添加剂研究的热点。我国拥有丰富的海藻资源, 特别是海藻养殖产量位居世界第一, 但主要应用于食品及化工原料的供应^[3]。如何将一些海藻应用于卷烟添加剂的生产, 发挥好我国海洋领域独特的海藻资源优势, 开发出新型原料, 是该领域所面临的新课题。该问题的解决, 将有助于海藻成为新型烟用添加剂, 开发出新的产品, 参与市场竞争。因此, 从海藻原料角度, 寻求其增香保润降毒等作用在卷烟中的应用是解决该问题的新思路。目前卷烟产品中广泛使用的合成添加剂已经不能满足消费者的需求及世界控烟运动的需要, 天然卷烟添加剂成为发展方向。

1 海藻中增香保润及降毒减害的活性成分

1.1 海藻多糖及其衍生物

海藻多糖及其衍生物是海藻中含量最丰富, 研究最多的活性物质之一。人们对其保润性能及抗氧

化性能进行了大量研究, 并广泛应用于食品、药品、化妆品等领域。

海藻多糖中含有大量的亲水基团(如羟基, 羧基, 胺基, 酰胺基等), 这些基团通过与水分子形成氢键可结合大量的水分, 同时多糖分子链还能交织形成网状, 加强吸湿作用。另外, 多糖具有很好的成膜性能, 它们会在物质表面形成一层薄膜, 减少表面水分蒸发, 这使得多糖具有良好的保湿性能^[4]。Kobayashi 等^[5]发现, 低分子量的中性寡糖新琼脂二糖表现出比甘油和透明质酸更好的吸湿性能。傅晓妍^[6]通过对酶解法制备的两种不同聚合度的新琼寡糖体外吸湿保湿性能测试表明, 不同湿度环境中, 两种寡糖均能在短时间内达到良好的吸湿效果。吴幼青^[7]则对比了异枝麒麟菜多糖与常用保湿剂透明质酸、甘油和乳酸钠在不同湿度下的吸湿和保湿性能, 证明异枝麒麟菜多糖吸湿率比甘油和乳酸钠高, 保湿性能相对稳定、持久。赵峡等^[8]通过对 6 种聚糖的两两复配实验, 筛选出卡拉胶寡糖、羧甲基壳聚糖、透明质酸 3 种聚糖与其他多糖复配效果较好。

海藻多糖及衍生物具有很好的抗氧化活性, 有人认为海藻多糖结构中的还原性羟基可捕捉脂质过氧化链式反应中产生的活性氧, 阻断或减缓脂质过氧化的进行, 起到抗氧化的作用^[6]。也有研究发现, 糖环可与产生自由基所必需的金属离子(Fe^{2+} 、 Cu^{2+}

收稿日期: 2010-05-10; 修回日期: 2010-07-11

基金项目: 浙江中烟工业有限公司资助项目(20100022); 中科院-广东省联合资助项目(2009B091300086, 2010A090100023)

作者简介: 李伟(1985-), 男, 湖南常德人, 硕士, 主要从事海藻学研究, 电话: 0532-82898554, E-mail: liwei0309@mails.gucas.ac.cn; 段德麟, 通信作者, 研究员, E-mail: dlduan@qdio.ac.cn

等)络合,使其不能产生启动脂质过氧化的羟基自由基或使其不能分解脂质过氧化产生的脂过氧化氢,从而抑制活性氧的产生^[9]。于敬沂^[10]研究了6种海藻多糖清除超氧负离子自由基、羟自由基和脂自由基的效果,证明6种多糖清除超氧负离子自由基的活性明显强于羟自由基和脂质自由基。汤俊等^[11]研究表明地木耳(*Nostoc commune*)、球状念珠藻(*Nostoc sphaeroides*)和发菜(*Nostoc flagelliforme*)3种念珠藻多糖对超氧阴离子自由基和羟自由基具有很强的清除作用,而对二苯基-1-苦肟基(DPPH)的清除作用不明显。王晶等^[12]测定了乙酰化海带褐藻多糖硫酸酯清除超氧负离子自由基、羟自由基和有机自由基 DPPH 的能力及还原能力,证明乙酰化能明显增强多糖的抗氧化活性。Athukorala^[13]等用甲醇提取的蜈蚣藻(*Grateloupia filicina*)硫酸多糖对 DPPH 自由基及 O^{2-} 的清除能力及抑制脂质过氧化的效果比其他抗氧化剂(BHA, BHT, VE)都好。Zhao^[14]等从海带(*Laminaria japonica*)提取低分子量的硫酸多糖能有效清除超氧阴离子(O^{2-})和羟自由基($HO\cdot$)。Heo^[15]等发现采用酶法提取的褐藻硫酸多糖对 O^{2-} 清除能力达到90%,比 α -生育酚、BHA及BHT高。Qi^[16-17]等以孔石莼(*Ulva pertusa*)为原料,制备了石莼多糖,研究了分子量及硫酸基含量对抗氧化能力的影响,得出分子量最小的石莼多糖具有明显的自由基清除能力及较强的还原能力和金属螯合能力,高硫酸基含量的石莼多糖表现出更强的 $HO\cdot$ 清除能力和还原能力,低硫酸基含量的石莼多糖具有更好的亚铁离子螯合能力。上述研究表明,海藻多糖均具有很好的抗氧化性能。

1.2 海藻酚类物质

海藻中的酚类物质是海藻中另一类重要的活性物质,其主要的活性在于抗氧化作用。Antonio等^[18]发现海藻提取物清除自由基的活性与海藻中酚含量成正相关,其中墨角藻的酚含量及抗氧化活性最高。魏玉西等^[19-20]评价了鼠尾藻和海黍子两种褐藻中多酚的抗氧化活性,证明两种多酚的抗氧化活性明显强于人工合成抗氧化剂。徐秀丽等^[21]用不饱和脂肪酸测试了褐藻多酚的抗氧化性能,说明其具有明显的抗氧化活性,优于常用的食品抗氧化剂BHA、BHT和PG。段小娟^[22]对28种海藻的粗提物进行了抗氧化活性评估,发现酚含量较高的鸭毛藻(*Symphycladia latiuscula*)活性最高。对其中分离的

溴酚化合物进行活性筛选,发现它们具有显著的DPPH 自由基清除活性。初步的构效关系研究发现,具有双苯酚结构的化合物比单苯酚结构的化合物DPPH 自由基清除活性更强。分子中的羟基数目与活性有直接关系。李可^[23]对多管藻(*Polysiphonia urceolata*)及松节藻(*Rhodomela confervoides*)中分离得到的新溴酚类化合物和部分已知化合物进行了DPPH 自由基清除活性筛选,发现其中部分化合物具有显著的 DPPH 自由基清除活性,同时也发现稠环分子、多羟基和邻位甲氧基等单元能有效增强DPPH 自由基清除活性。

1.3 其他海藻活性成分

海藻成分复杂,除富含糖类、蛋白质、不饱和脂肪酸外,还含有甾类、多萜、维生素、矿物质等多种活性物质。其中许多物质都具有极好的增香保润或抗氧化作用。

增香保润方面,汪秋安^[24]分析了褐藻和绿藻提取物的香味成分,主要有效成分是一些醛类、醇类及酸类等。罗先群等^[25]采用气相色谱-质谱(GC-MS)联用技术对海南细基江蓠挥发油成分进行分析,其中含量较高的成分如十六烷酸、 γ -榄香烯、11-Z-十六碳烯酸、9-E-十八碳烯酸、十四酸等的混合香气构成了精油的特征香气。Kajiwaru等^[26]从绿藻、红藻及褐藻中分离了一些香味物质,鉴定出 β -环化枸橼醛、 β -紫罗兰香酮、乙酰半萜、叶绿醇等香味成份。

抗氧化方面,Endo等^[27-28]证明了叶绿素及脱镁叶绿素对脂有抗氧化的活性,其中叶绿素a显示出最强的活性,同时证明卟啉环起到了关键的作用。Yan等^[29]研究表明,5-Br-3,4-二羟基苯甲醛及高分子量的海藻鞣酸有重要的 DPPH 自由基清除活性。Pinero Estrada等^[30]为了探究钝顶螺旋藻中起抗氧化性能的物质,研究了藻胆蛋白提取过程中的各个组分,发现藻青蛋白是其中抗氧化活性的主要成分。罗广华等^[31]证明了新鲜海藻的提取液含有超氧化物歧化酶(SOD),能清除超氧自由基。其中孔石莼(*Ulva pertusa*)、江篱(*Gracilaria verrocosa*)和凤尾菜(*Gracilaria eucheumoides*)中活性较高。李来好等^[32]采用不同氧化体系对江蓠(*Gracilaria*)、麒麟菜(*Eucheuma*)、马尾藻(*Sargassum*)、海带(*Laminaria*)的膳食纤维清除自由基的活性进行研究,证明了这4种海藻膳食纤维对自由基有一定的清除作用。黄海兰^[33]等利用磷钼络合物法对青岛沿海16种海藻的脂

类成分进行了抗氧化活性研究,证明松节藻和鸭毛藻的抗氧化活性最强。

2 海藻活性成分在卷烟中的应用研究

由于海藻生长在海洋(高盐、高压等)特殊环境中,其代谢过程中可能产生了许多陆生植物所不具备的代谢产物,因此,海藻活性组分(氨基酸、蛋白质、海藻多糖、维生素)及特殊功能的活性物质等应用于卷烟增香保润及降毒的开发具有重要意义。

2.1 烟用海藻增香保润剂研究进展

许多海藻具有独特的香气及保润性能,人们将海藻提取物应用于卷烟增香。蒋美红等^[34]用紫菜、海带、裙带菜、石莼、石花菜、刺松藻等海藻的提取物与特殊烟草、香草的提取物以一定比例进行调配制成新型保润增香添加剂,加入卷烟中能显著保留烟丝水分,丰富烟香,提高卷烟的舒适度。

有关海藻提取物应用于卷烟保润增香方面的报道还较少,由于富含海藻多糖,其主要还是应用于化妆品、食品等方面^[35-38]。海藻活性物质研究表明,海藻中富含特殊香味的物质,且不同海藻的香味也不相同,若将其加入到卷烟中,会产生烟草本身不具备的独特香味。独特香味是树立卷烟品牌特色的关键因素之一,不同香味的香烟能满足消费者的不同需求。同时,海藻中具有保润功能的多糖等活性物质主要是通过其强亲水基团及良好的成膜性能起到吸湿保湿作用,这与卷烟中的保润剂作用机理较为相似^[39],因此可以考虑将已经开发的具有良好保湿性能的海藻活性物质加入卷烟中评价其对卷烟的保润效果,进而开发出保润性能良好的卷烟添加剂。

2.2 烟用海藻降毒减害添加剂研究进展

海藻用于卷烟中降焦减害的研究在国外很早便已经开展。Meyers 等^[40]发明了一种卷烟用滤嘴,在滤嘴中添加了褐藻提取物用以过滤卷烟燃吸时产生的焦油等有害物质,使用效果十分良好。Yamaguchi^[41]则以小球藻为原料发明了一种改进的香烟过滤嘴,这种滤嘴能有效地清除香烟中的尼古丁、焦油和一氧化碳等有毒物质。Takanashi^[42]使用螺旋藻和小球藻制成颗粒状海藻吸附剂用于卷烟添加剂,证明该添加剂去除烟气中有毒、有害物质的效果较好,尤其适用于卷烟滤嘴制作。Agarie 等^[43]发明

了一种用来过滤烟气中有毒及致癌物质的装置,其中主要包含一些从海带及一些沿岸海藻中提取出的成分。

随着烟用植物添加剂的广泛研究和应用,国内许多人开始关注海藻在卷烟添加剂中的应用,开展了一些相关研究。谢杰等^[44]用褐藻、红藻和蓝绿藻等的多糖或者其衍生物制成卷烟过滤嘴添加剂,表明该卷烟过滤嘴对烷氧自由基抑制率可达 20%~63%,对焦油也有一定清除作用。曾晓鹰等^[45]以石莼、刺松藻、紫菜、石花菜等海藻与果蔬和中草药等为原料发明了一种卷烟用海藻复合添加剂,该添加剂能明显降低卷烟烟气的刺激性,改善吸味,同时能清除自由基,减少焦油和 CO 的毒害。裘锡贤等^[46]将海藻或其他植物提取物与维生素、茶多酚以一定比例混合,研制了一种烟用添加剂,直接添加到卷烟滤嘴中能有效减少主流烟气中的焦油及多种有毒物质含量,并降低进入呼吸道的主流烟气温度。海藻中的抗氧化活性成分研究开展较多,且许多活性成分抗氧化效果优于常用的合成抗氧化剂,但是目前这类抗氧化剂主要是应用于药物、化妆品及防腐剂等方面,对于其在卷烟中应用研究还十分不足。卷烟烟气中对人体产生毒害主要是焦油、自由基等物质^[47]。因此,将海藻中抗氧化效果良好的活性物质作为卷烟添加剂,能有效减少卷烟燃吸过程中产生的有害物质,保护吸烟者的健康。

3 展望

虽然已有报道将海藻提取物应用于卷烟添加剂中,但规模化生产香烟还未见产品,因此,该领域依然具有良好的市场前景,相信未来将会有更多的研究和相关的产品报道。对海藻改善卷烟品质方面,不仅需要加大增香、保润和减害的研究,而且要大力开发新的产品和形成相关的核心技术。围绕我国独特海藻资源和地域特性,形成具有中国特色的烟草的产品。同时大力加强以下几个方面的研发:

海藻活性物质筛选及鉴定。加大对海藻中具有开发为卷烟添加剂潜力的活性物质的研究,重点应关注能够人工增殖具有较高生物量海藻的活性物质筛选,以保证原料的供应。

加大对已知活性物质的应用研究。对于已经应用于其他领域,具有增香保润及降毒作用的海藻活性物质,因为在作用机制上具有相似性,可直接研

究其在卷烟中应用的可能性, 这样可增加筛选的目的性, 降低开发成本。

加大对海藻活性物质作用机理研究。通过作用机理的研究, 可以有目的的对已知的活性物质进行化学修饰, 增加其活性。同时, 也可根据机理进一步指导筛选工作。

加大对卷烟烟气作用及毒害机理研究。通过烟气作用研究, 可对增香保润物质的筛选及添加方式提供指导, 对于毒害机理的研究则有助于扩大活性物质开发的范围, 确保筛选的针对性。

参考文献:

- [1] 卫生部履行《烟草控制框架公约》领导小组办公室. 2008年中国控制吸烟报告[R]. 北京: 卫生部履行《烟草控制框架公约》领导小组办公室, 2008.
- [2] 国家烟草专卖局. 中国卷烟科技发展纲要[Z]. 北京: 国家烟草专卖局, 2003.
- [3] Dhargalkar V K, Verlecar X N. Southern Ocean seaweeds: A resource for exploration in food and drugs[J]. Aquaculture, 2009, 287(3-4): 229-242.
- [4] Sebt I, Coma V. Active edible polysaccharide coating and interactions between solution coating compounds[J]. Carbohydrate Polymers, 2002, 49: 139-144.
- [5] Kobayashi R, Takisada M, Suzuki T, et al. Neogaro-biose as a novel moisturizer with whitening effect[J]. Bioscience Biotechnology and Biochemistry, 1997, 61(1): 162-163.
- [6] 傅晓妍. 新琼寡糖的酶法制备和化妆品功效的初步评价[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2006.
- [7] 吴幼青. 异枝麒麟菜(*Eucheuma striatum*)多糖化妆品的制备及功能性分析[D]. 广州: 暨南大学, 2007.
- [8] 赵峡, 杨海, 于广利, 等. 海洋多糖保湿乳剂的制备研究[J]. 中国海洋大学学报, 2007, 37(4): 605-608.
- [9] Xue C H, Fang Y, Lin H, et al. Chemical characters and antioxidative properties of sulfated polysaccharides from *Laminaria japonica*[J]. Journal of Applied Phycology, 2001, 13: 67-70.
- [10] 于敬沂. 几种海藻多糖的提取及其抗氧化、抗病毒(TMV)活性研究[D]. 福州: 福建农林大学, 2005.
- [11] 汤俊, 胡征宇. 3种念珠藻多糖对自由基的清除作用[J]. 武汉植物学研究, 2006, 24(1): 63-66.
- [12] 王晶, 张全斌, 张忠山, 等. 乙酰化海带褐藻多糖硫酸酯的制备及其抗氧化活性研究[J]. 中国海洋药物杂志, 2008, 27(1): 50-54.
- [13] Athukorala Y, Lee K W, Song C, et al. Potential anti-oxidant activity of marine red alga *Grateloupia Filicina* extracts[J]. Journal of Food Lipids, 2003, 10: 251-265.
- [14] Zhao X, Xue C H, Li Z J, et al. Antioxidant and hepatoprotective activities of low molecular weight sulfated polysaccharide from *Laminaria japonica*[J]. Journal of Applied Phycology, 2004, 16: 111-115.
- [15] Heo S J, Park E J, Lee K W, et al. Antioxidant activities of enzymatic extracts from brown seaweeds[J]. Bioresource Technology, 2005, 96: 1613-1623.
- [16] Qi H M, Zhao T T, Zhang Q B, et al. Antioxidant activity of different molecular weight sulfated polysaccharides from *Ulva pertusa* Kjellm (Chlorophyta)[J]. Journal of Applied Phycology, 2005, 17: 527-534.
- [17] Qi H M, Zhang Q B, Zhao T T, et al. Antioxidant activity of different sulfate content derivatives of polysaccharide extracted from *Ulva pertusa* (Chlorophyta) in vitro[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2005, 37: 195-199.
- [18] Antonio J E, Isabel J J, Raquel P, et al. Antioxidant activity of fresh and processed edible seaweeds[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2001, 81: 530-534.
- [19] 魏玉西, 于曙光. 两种褐藻乙醇提取物的抗氧化活性研究[J]. 海洋科学, 2002, 26(9): 49-51.
- [20] 魏玉西, 徐祖洪. 褐藻中高相对分子质量褐藻多酚的抗氧化活性研究[J]. 中草药, 2003, 34(4): 317-319.
- [21] 徐秀丽, 范晓, 宋福行. 中国经济海藻提取物生物活性[J]. 海洋与湖沼, 2004, 35(1): 55-63.
- [22] 段小娟. 海洋红藻鸭毛藻化学成分及抗氧化活性的研究[D]. 北京: 中国科学院研究生院, 2007.
- [23] 李可. 海洋红藻多管藻和松节藻的化学成分及抗氧化活性研究[D]. 北京: 中国科学院研究生院, 2008.
- [24] 汪秋安. 海藻等水产品的香气成分分析[J]. 海洋科学, 1997, (2): 26-29.
- [25] 罗先群, 林强, 梁振益, 等. 细基江蕨挥发油化学成分的研究[J]. 中国食品添加剂, 2009, (2): 112-115.
- [26] Kajiwarra T, Matsui K, Akakabe Y, et al. Antimicrobial browning-inhibitory effect of flavor compounds in seaweeds[J]. Journal of Applied Phycology, 2006, 18: 413-422.
- [27] Endo Y, Usuki R, Kaneda T. Antioxidant effects of chlorophyll and pheophytin on the autoxidation of oils in the dark.I: Comparison of the inhibitory effects[J].

- Journal of the American Oil Chemists' Society, 1985, 62(9): 1375-1378.
- [28] Endo Y, Usuki R, Kaneda T. Antioxidant effects of chlorophyll and pheophytin on the autoxidation of oils in the dark.II: the mechanism of antioxidative action of chlorophyll[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1985, 62(9): 1387-1390.
- [29] Yan X J, Nagata T, Fan X. Antioxidative activities in some common seaweeds[J]. Plant Foods for Human Nutrition, 1998, 52: 253-262.
- [30] Pinero Estrada J E, Bermejo Bescos P, Villar del Fresno A M. Antioxidant activity of different fractions of *Spirulina platensis* protean extract[J]. IL Farmaco, 2001, 56: 497-500.
- [31] 罗广华, 王爱国, 柯德森. 海藻中清除氧自由基的物质[J]. 热带亚热带植物学报, 1998, 6(1): 15-18.
- [32] 李来好, 李刘冬, 石红, 等. 4种海藻膳食纤维清除自由基的比较研究[J]. 中国水产科学, 2005, 12(4): 471-476.
- [33] 黄海兰, 赵祖亮, 王斌贵. 磷钼络合物法与 β -胡萝卜素-亚油酸法测定海藻脂类成分抗氧化活性的比较[J]. 中国油脂, 2005, 30(3): 32-35.
- [34] 蒋美红, 番绍军, 念小魁, 等. 一种保润增香添加剂及其制备方法: 中国, 101171976A[P]. 2008-05-07.
- [35] Rao P V S, Mantri V A, Ganesan K. Mineral composition of edible seaweed *Porphyra vietnamensis*[J]. Food Chemistry, 2007, 102(1): 215-218.
- [36] López-López I, Cofrades S, Jiménez-Colmenero F. Low-fat frankfurters enriched with n-3 PUFA and edible seaweed: Effects of olive oil and chilled storage on physicochemical, sensory and microbial characteristics[J]. Meat Science, 2009, 83(1): 148-154.
- [37] 沈颂东. 海藻营养保水新用途: 中国, CN1239675C[P]. 2006-02-01.
- [38] 郭占勇, 杨少丽, 周少燕, 等. 一种羧甲基海藻糖的吸湿保湿剂及其制备: 中国, 101348507A[P]. 2009-01-21.
- [39] 陈建军, 李奇, 安毅, 等. 双向保润剂的性能及其在卷烟中应用[J]. 中国烟草学报, 2008, 14(增刊): 21-24.
- [40] Meyers A, Orange W. Cigarette filter: US, 3294096[P]. 1966-12-27.
- [41] Yamaguchi T. Cigarette filter: US, RE31700[P]. 1984-10-09.
- [42] Takanashi S. Process for producing granular algal adsorbents: US, 4756319[P]. 1988-07-12.
- [43] Agarie Y, Irimaji S. Apparatus for removing toxic materials contained in tobacco and methods there for: US, 5083578[P]. 1992-01-28.
- [44] 谢杰, 赵跃伟, 赵井泉. 海藻多糖及其衍生物用于卷烟过滤嘴添加剂的用途: 中国, 1682614A[P]. 2005-10-19.
- [45] 曾晓鹰, 者为, 蒋美红. 卷烟用海藻复合添加剂及其制备方法: 中国, 1875795A[P]. 2006-12-13.
- [46] 龚锡贤, 喻昕. 卷烟抽吸时用的即时嘴棒添加溶液及制法和用途: 中国, 101141891[P]. 2008-03-12.
- [47] 孟冬玲, 刘绍华. 中草药添加剂在中式卷烟中应用的研究进展[J]. 广西烟草, 2006, (3): 20-21.

(本文编辑: 张培新)