

超临界CO₂流体萃取制备天登烟净油及其致香成分分析

杨伟祖¹ 王洪云² 周瑾¹ 李雪梅¹ 熊文² 张育光² 杨叶昆¹

(1. 云南瑞升科技有限公司 650106)

(2. 大理卷烟厂技术中心 671000)

摘要: 利用超临界CO₂流体萃取技术萃取天登烟叶制备天登烟净油, 所得净油为红褐色澄清透亮的半膏体, 净油得率为3.6~4.3%。净油经GC/MS分析鉴定, 其中含有大量的烟草特征致香化合物如: 茄酮、BETA-大马酮、BETA-二氢大马酮、二氢猕猴桃内酯、巨豆三烯酮、 α -紫罗兰醇、新植二烯、六氢金合欢酮等。和丁酸、异丁酸、戊酸、异戊酸、己酸、异己酸、十二酸、十四酸、十六酸等有机酸。卷烟加香评吸试验结果表明该净油能提升烟草本身香气, 使烟香丰满飘逸、质地细腻柔和, 抑制刺激, 掩盖杂气, 并能赋予卷烟独特的风格特征, 可明显增加卷烟的抽吸品质, 是一种理想的高品质烟用香料。

关键词: 天登烟叶 超临界CO₂流体萃取 烟草净油 致香成份 气质联用分析

Extraction of Essence from Tianden Tobacco with Supercritical Carbon Dioxide Fluid and Analysis of Fragrance Component in Extract substance

YANG Wei-zu¹, WANG Hong-yun², ZHOU Jin¹, LI Xue-mei¹, XIONG Wen², ZHANG Yu-guang², YANG Ye-kun¹

(1. Yunnan Reascend Science & Technology CO. LTD 650106)

(2. The center of technology, Dali cigarette factory 671000)

Abstract: The essence was distilled from Tiandeng tobacco by means of supercritical carbon dioxide fluid extraction. The transparent semisolid essence with red-brown color, and the yield of extraction was 3.6-4.3 percent. The volatile chemical compositions in the essence were separated and identified by GC/MS. The main Fragrance compounds essence were 6,8-nonadien-2-one, 8-methyl-5-(methylethyl)-, (E)-, Bete-Damascenone, 3-Buten-1-one, 4-[2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl]-, 2(4H)Dihydroactindilide, Megastigmatrienone, Alpha-Ionol, Neophytadiene, Farnesyl Acetone. Also a mass of organic acids were identified from essence, such as Butyric acid, Isobutyric acid, valeric acid, isovaleric acid, Dodeccanic acid, Tetradecanoic acid, Hexadecanoic acid etc. The sensory evaluation and cigarette flavoring experiment showed that the essence of Tiandeng tobacco could enhance tobacco aroma, improve taste obviously, make smoke smooth and sweetness, reduce the irritancy of smoke, and provid particular fragrance. The essence of Tiandeng tobacco is an excellent tobacco flavor.

Keyword: Tiandeng Tobacco Supercritical Carbon Dioxide Fluid Extraction(SFE) Tobacco Essence Fragrance Component GC/MS

天登烟是云南省大理州地区所种植生产的一种独特的烟草品种, 其色、香、味、状都独具地方特色。属于云南地区的土种晾晒烟, 以大理州地区云龙县种植的天登烟最为出名, 在该地区有数百年的种植历史, 其种植和加工制作方法一直保留至今。天登烟香气馥郁浓厚, 其香气特征类似于香料烟, 但又有自身独特的风味。

近年来, 超临界流体萃取技术作为一种新型分离技术迅速发展起来, 它利用温度、压力高于临界点的超临界流体作为溶剂提取物料中的有效成分。由于具有萃取过程易于控制, 萃取效率高, 无有机溶剂残留, 操作条件温和等优点而广泛应用于食品、医药、香精香料等领域^[1]。

使用超临界流体萃取技术提取天登烟净油是利用新型提取技术开发地区特色香料原料的一次尝试。使用该

技术可以选择性地提取烟叶中的有效致香成份, 尽量保持烟叶的原有风味, 较之常规的溶剂提取方法生产的卷烟香料有明显的优势。1995年田景州^[2], 高勇^[3]等报道利用超临界二氧化碳从烟草中萃取烟草净油并应用于生产。2003年YANG YeKun^[4]等报道了利用超萃技术提取香料烟净油的研究。

1. 实验部分

1.1 试验材料和试剂

天登烟烟叶 (由大理卷烟厂提供)

CO₂, 食品级, 纯度99.5%

实验中使用的其它化学试剂均为分析纯

1.2 试验仪器

HA211-50-06超临界流体萃取装置, 江苏省南通市海安超临界萃取有限公司; R200旋转蒸发仪, 瑞士BUCHI公司; HP6890/5972气相色谱-质谱联用仪, 美国安捷伦公司。

1.3 超临界CO₂流体萃取天登烟净油的制备

天登烟烟叶切丝, 称取500g烟丝和80.0g夹带溶剂, 混合均匀, 添装入萃取釜, 通入CO₂, 提升萃取釜、分离釜温度和压力, 使CO₂形成超临界状态, 静态浸泡60min后进行动态萃取, 萃取时间90min。萃取结束收集分离釜中的萃取物, 使用旋转蒸发仪减压蒸馏使夹带溶剂从提取物中分离, 浓缩物即为天登烟净油。

1.4 超临界CO₂流体萃取天登烟净油的香气成分的分析检测

1.4.1 超临界CO₂流体萃取天登烟净油挥发性成分的GC-MS分析

称取1.00g净油样品, 以10ml CH₂Cl₂溶剂溶解, 加无水NaSO₄干燥12小时, 过滤, 滤液使用HP6890/5972仪进行GC/MS分析。

1.4.2 超临界CO₂流体萃取天登烟净油中有机酸的GC-MS分析

称取1.00g净油样品, 加入0.5ml的乙醇作为酯化剂, 于适宜条件进行酯化。样品酯化后以10ml CH₂Cl₂溶剂溶解, 加无水NaSO₄干燥12小时, 过滤, 滤液使用HP6890/5972仪进行GC/MS分析。

1.5 天登烟净油的卷烟加香试验

将超临界CO₂流体萃取天登烟净油与乙醇溶剂萃取制备的天登烟浸膏用乙醇稀释成0.1%的溶液, 按0.005% (净油与烟丝质量比) 的加入量加入到空白叶组, 卷制成卷烟, 平衡水分后由7人评吸小组进行评吸试验。

2. 实验结果

2.1 超临界CO₂流体天登烟净油的得率与外观状态

超临界CO₂流体萃取天登烟叶得到提取物为黄褐色溶液, 进行减压蒸馏浓缩物为红褐色澄清透亮的半膏体。净油得率为3.6-4.3%。

2.2 超临界CO₂流体萃取天登烟净油的挥发性香气成分

GC-MS分析结果显示天登烟净油含有大量的烟草特征致香成份如: 茄酮、BETA-大马酮、BETA-二氢大马酮、二氢猕猴桃内酯、巨豆三烯酮、ALPHA-紫罗兰醇、茄那士酮、新植二烯、六氢金合欢酮等, 这些成份是烟草烟气重要的特征成份, 对烟草抽吸品质有极为重要的影响^[5]。净油中这些致香成份不仅品种多样, 而且含量较高。同时净油中还含有大量对卷烟烟品质有提升作用的醇类、醛酮类、杂环类、芳香族类化合物。具体数据如表1、图1。

表1 超临界CO₂流体萃取天登烟净油的挥发性成分

序号	RT (min)	化合物名称	相对峰面积 (%)
1	5.45	1,1-二乙氧基-乙烷	0.01
2	5.63	3-戊烯-2-酮	0.03
3	5.77	吡啶	0.06
4	5.96	吡咯	0.02
5	6.15	2,5-二氢呋喃	0.03
6	6.47	3-甲基-2-丁烯醛	0.10
7	6.77	己醛	0.04
8	6.95	面包酮	0.04

9	7.65	糠醛	4.00
10	8.38	糠醇	0.07
11	8.92	1-(1-甲基-2-环戊烯-1-基)-乙酮	0.01
12	9.11	原白头翁素	0.15
13	9.49	未知物	0.05
14	9.92	1-(2-呋喃基)-乙酮	0.02
15	10.05	丁内酯	0.03
16	11.16	2-吡啶甲醛	0.01
17	11.56	苯甲醛	0.03
18	11.64	5-甲基糠醛	0.02
19	12.34	6-甲基-5-庚烯-2-酮	0.14
20	12.48	2-戊基-呋喃	0.04
21	12.83	苯酚	0.02
22	12.96	2,4-庚二烯	0.03
23	13.26	2,6-庚二烯醛	0.01
24	13.45	1H-吡咯-2-甲醛	0.01
25	14.55	苯乙醛	0.44
26	14.98	2-甲基苯酚	0.06
27	15.55	香叶醛	0.15
28	15.84	1-(2-呋喃基)-1-丙酮	0.04
29	16.60	壬醛	0.09
30	16.73	6-甲基-3,5-庚二烯-2-酮	0.08
31	16.92	1-(3-吡啶基)-乙酮	0.13
32	17.30	苯乙醇	0.28
33	18.19	氧化异佛尔酮	0.03
34	18.46	2,3-二甲基-1-戊烯	0.08
35	18.67	癸醛	0.04
36	19.75	萘	0.62
37	20.29	2,6,6-三甲基-1,3-环己二烯-1-甲醛	0.07
38	21.72	2-乙基-苯酚	0.02
39	23.36	环戊烯	0.14
40	23.76	未知物	0.07
41	23.92	2-甲基-苯甲醛	0.07
42	24.44	3-戊烯-1-炔	0.06
43	25.03	吡啶	0.29
44	25.84	烟碱	34.91
45	26.24	茄酮	0.03
46	26.73	BETA-大马酮	0.70
47	27.05	1,2-二氢-1,1,6-三甲基萘	0.11
48	27.61	BETA-二氢大马酮	4.52
49	28.02	麦斯明	1.94
50	26.64	香叶基丙酮	5.03
51	30.01	降茄二酮	7.74
52	30.82	丁基化羟基甲苯	1.94
53	30.95	未知物	1.81
54	31.09	未知物	4.39
55	32.01	二氢猕猴桃内酯+未知物	6.97

56	32.84	巨豆三烯酮 A	1.55
57	33.51	巨豆三烯酮 B	6.58
58	34.67	巨豆三烯酮 C	2.58
59	35.00	未知物	2.84
60	35.16	巨豆三烯酮 D	6.19
61	35.91	ALPHA-紫罗兰醇	1.42
62	36.67	未知物	2.45
63	37.53	2-十三烯-1-醇+未知物	5.81
64	39.71	蒽	1.42
65	40.01	十四酸	1.81
66	40.36	茄那士酮	4.52
67	41.00	新植二烯	43.10
68	41.11	六氢金合欢基丙酮	8.52
69	41.22	未知物	7.74
70	41.57	十五酸	1.03
71	41.76	邻苯二甲酸二丁酯	5.03
72	42.40	未知物	9.94
73	42.83	金合欢基丙酮 A+棕榈酸甲酯	5.29
74	44.48	棕榈酸	23.48
75	51.99	金合欢基丙酮 B	1.16

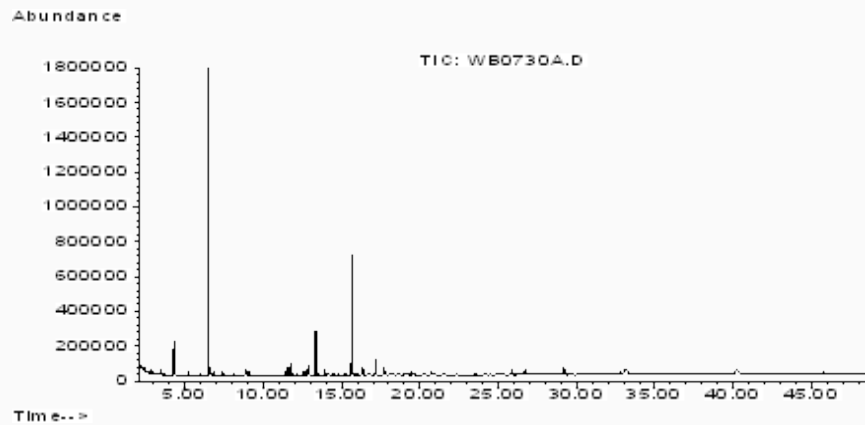


图1 超临界CO₂流体萃取天登烟净油的挥发性成分GC/MS总离子流图

2.3 超临界CO₂流体萃取天登烟净油中的有机酸成分

净油经酯化后，进行GC-MS分析，分析数据表明净油中含有丁酸、异丁酸、戊酸、异戊酸、己酸、异己酸等有机酸，这些成分与香料烟中的特征成分相似，有饱和烟香、醇和烟香的效果，而十二酸、十四酸、十六酸有抑制烟气刺激的效果。具体数据如表2、图2。

表2 天登烟叶超临界CO₂流体萃取净油中的有机酸成分

序号	RT (min)	化合物名称	相对峰面积 (%)
1	2.92	异丁酸	0.70
2	3.44	丁酸	0.91
3	4.30	3-甲基丁酸和2-甲基丁酸	7.40
4	5.22	戊酸	0.58
5	6.49	3-甲基戊酸	39.94
6	6.64	4-甲基戊酸	1.53
7	7.42	4-庚烯酸	0.64
8	8.94	4-氧代戊酸	0.57

9	9.14	己酸	0.77
10	11.59	苯甲酸	1.41
11	11.81	丁二酸	1.39
12	12.19	辛酸	0.34
13	13.34	苯乙酸	4.94
14	23.54	十二酸	0.46
15	25.89	十四酸	1.45
16	29.22	十六酸	0.92

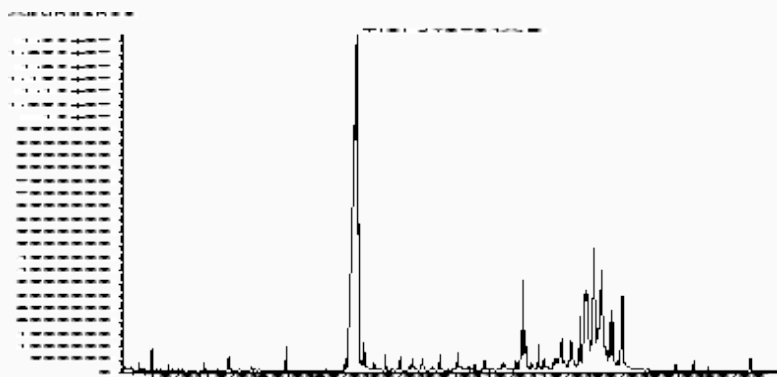


图2 超临界CO₂流体萃取天登烟净油的有机酸成分GC/MS总离子流图

2.4 天登烟净油的卷烟加香应用效果

对空白样、乙醇萃取浸膏添加样、超临界CO₂流体萃取净油添加样这三组样烟进行感官评吸，结果一致认为添加了超临界CO₂流体萃取净油的叶组样品比空白样和乙醇萃取浸膏添加样的抽吸效果明显提升。并认为该净油能增加烟香、抑制刺激、掩盖杂气、使烟气细腻甜润，并赋予卷烟其特有的风格特征。是一种理想的高品质烟用香精香料。评吸结果见表3。

表3 天登烟叶净油的卷烟加香评吸鉴定结果

样品	光泽	香气	协调性	刺激	杂气	余味	合计	其他
A	6	31	5	13	15	17	87	香气单薄，质地略显粗糙
B	6	32	5	13	15	17	88	烟香层次丰富，有类似于香料烟的独特风味
C	6	32	5.5	14	15	17	89.5	烟香层次丰富，细腻透发，有类似于香料烟的独特风味

(样品A空白样为空白样；样品B为乙醇萃取浸膏添加样；样品C为超临界CO₂流体萃取净油添加样)

3. 结论

3.1 利用超临界CO₂流体萃取技术从天登烟叶中提取净油的技术工艺可行。该技术提取净油得率高，香气好，外观澄清透亮。

3.2 分析结果表明超临界CO₂流体萃取技术从天登烟叶中提取净油中含有大量的烟草特征致香成份，和多种脂肪酸类化合物和其它香气成分。

3.3 该工艺提取的烟草净油能提升烟草本身香气，使烟香丰满飘逸、烟气质地细腻柔和，抑制刺激，掩盖杂气，并能赋予卷烟独特的风格特征，可明显增加卷烟的抽吸品质，是一种理想的高品质烟用香料。

参考文献：

- 张悠金，金博闻. 烟用香精香料[M]. 合肥：中国科技大学出版社，1996，52
- 田景州，金革，马亚萍等. 用溶剂从烟草（烟末）中萃取烟精的研究[J]. 中国烟草学报，1995，(4):75-79.
- 高勇，朱友民，吴庆之. 烟草净油的超临界流体技术提取[J]. 烟草科技，1995，(5)，28-30.
- YANG YE-KUN, LI XU-MEI, ZHANG XIAO-LONG. A study of the extraction of tobacco with supercritical carbon dioxide. 2003 CORESTA Smoke Science and Product Technology Meeting. ST06.

5. D. layten Davis, Mark T.Nielsen. 烟草——生产, 化学和技术. 北京: 化学工业出版社, 2003, 253-266.

www.tobacco.org.cn All Rights Reserved.

版权所有 中国烟草学会

本网站由中国烟草物资电子商务网提供技术支持