

超临界 CO₂ 萃取技术在烟草中的应用

邵惠芳, 焦桂珍, 刘金霞, 赵铮钦, 黄元炯

(1. 河南农业大学农学院, 国家烟草栽培生理生化研究基地, 河南郑州 450002; 2. 河南省烟草公司, 河南郑州 450008)

摘要 综述了超临界 CO₂ 萃取技术在烟草烟碱、茄尼醇和烟用精油萃取、烟草化学成分分析、烟草品质改善和烟草风味改良等方面的应用, 指出该技术在烟草领域有广泛的应用前景。

关键词 超临界 CO₂ 萃取; 烟草; 应用

中图分类号 S572 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2008)13-05473-02

Study on the Application of Supercritical CO₂ Extraction Technology in Tobacco

SHAO Hui-fang et al (Agronomy College of Henan Agricultural University, National Tobacco Cultivation, Physiology and Biochemistry Research Base, Zhengzhou, Henan 450002)

Abstract The applications of supercritical CO₂ extraction technology in the extraction of nicotine, solanesol and essential oil for cigarette from tobacco, the chemical composition analysis of tobacco, the improvement of tobacco quality and the trend of tobacco flavor and so on were summed up. It was pointed out that this technology had a broad application foreground in tobacco field.

Key words Supercritical CO₂ extraction; Tobacco; Application

超临界流体萃取技术是20世纪60年代兴起的一种新型分离技术, 利用高于临界温度和临界压力的流体对许多物质具有良好的溶解能力, 对物质进行提取和分离。超临界流体(Supercritical Fluid)兼有气、液两重性的特点, 即密度接近于液体, 而粘度、扩散系数又与气体相似。因此, 它不仅具有与液体溶剂相当的萃取能力, 而且具有优良的传质性能^[1]。超临界流体萃取技术就是利用超临界流体的特殊性质, 使之在高压条件下与待分离的固体或液体混合物接触, 调节系统的操作压力和温度, 萃取出所需的物质, 随后通过降压或升温的方法, 降低超临界流体的密度, 使萃取物得到分离^[2]。被用作超临界流体的溶剂有二氧化碳、乙烷、乙烯、丙烷、丙烯、甲醇、乙醇、水等。其中, CO₂ 因具有无毒无害、溶解能力强、成本低等一系列的优点, 成为首选的工业萃取剂^[3]。目前超临界二氧化碳(SCCO₂)已广泛应用于食品、医药、香精香料等诸多领域。笔者拟对SCCO₂萃取在烟草方面的研究进行综述, 并且提出其发展方向。

1 烟草中烟碱的萃取

自从20世纪50年代“吸烟与健康”提出之后, 对烟草中有害成分含量的控制越来越严格。由于尼古丁对人体健康有害, 人们进行了许多从烟草中去除尼古丁的尝试^[4-5]。然而, 用有机溶剂处理烟草常出现形似橡胶的结构, 不利于进一步加工。SCCO₂萃取技术就显示出明显的优越性^[6]。在烟碱萃取中, 水是不可缺少的附加物^[7]。据报道, 使用SCCO₂提取烟碱, 以水和乙醇作为夹带剂, 通过调整烟草中水分含量以增加烟碱在SCCO₂中的溶解度, 可以收到较好的提取效果^[8]。王宏发等研究表明, 在烟草样品中加入4.0%~4.5%的水, SCCO₂中添加5%~10%甲醇作为夹带剂, 在60℃下加压到35 MPa萃取30 min, 提取的烟碱量是普通溶剂提取的2~7倍, 并且分离简单、省时、省溶剂^[9]。董超宇等确定的提取烟碱的最佳工艺条件为: 萃取压力2~16 MPa, 萃取温度

315~325 K, 萃取时间1.5~2 h(添加一定量的夹带剂), 得到的粗品含有油状杂质、胶质等, 经过减压蒸馏, 得到纯度为98%以上的烟碱^[10]。廖华卫等研究了夹带剂、萃取压力和萃取温度等条件对SCCO₂萃取烟碱效率的影响, 发现以70%酒精作夹带剂, 在60℃和25 MPa条件下萃取, 烟碱的提取率最高, 油状杂质少^[11]。

2 烟草中茄尼醇的萃取

烟草中茄尼醇(Solanesol)的含量为1%~3%。研究表明, 吸烟时的烟冷凝物中可导致肿瘤的主要成分是多核芳烃化合物(其中, 苯并[a]芘是重要活性组分), 而烟叶中的茄尼醇是生成多核芳烃的主要前体^[12]。因此, 若使用含茄尼醇较少的烟叶, 则能制造出更为安全的烟草产品。另一方面, 茄尼醇可以用作合成医用辅酶Q和维生素K₂的原料, 且其本身也有希望成为有医疗效果的物质^[13]。因此, 从烟草尤其是从废弃烟草中提取有很高利用价值的茄尼醇, 是提高烟草工业附加值的一条好途径。目前较成熟的提取方法是有有机溶剂浸取。采用该法, 有机溶剂用量大, 污染环境, 且产品有溶剂残留。所以, 超临界流体萃取技术有望取而代之。虽然国内目前将超临界流体萃取技术应用于烟草中茄尼醇的提取研究较少, 但从已有的报道可以看出, 只要加入适量的夹带剂采用超临界流体萃取技术的效果较好。李烈等研究表明, 在无夹带剂的条件下, 萃取量很少, 效果不明显, 但加入适量的95%乙醇后, 萃取量及对茄尼醇的提取率大大增加^[14]。位华等确定超临界CO₂萃取茄尼醇的试验条件为: 萃取压力20 MPa、萃取温度55℃、萃取时间1.5 h、95%乙醇为改性剂, 由此得到质量分数为30%的茄尼醇粗品^[15]。杨群力等采用SFE-CO₂技术提取茄尼醇, 在20 MPa和50℃条件下连续萃取2~4 h, 通过改变分离器的压力和温度(压力在8 MPa以下, 温度高于10℃)达到分离目的, 得到纯度为40%的粗品, 精制后得到纯度70%~80%产品, 提取率大于90%^[16]。

3 烟草精油的萃取

植物中的挥发性芳香成分又称精油, 是香料工业的重要原料。随着低焦油卷烟的发展, 经过过滤和稀释后的卷烟制品香气量明显不足。所以, 卷烟加香显得越来越重要。而烟

基金项目 国家烟草专卖局重大科技攻关项目(110200401004)。

作者简介 邵惠芳(1971-), 女, 河南三门峡人, 讲师, 从事烟草教学与烟草科学研究。

收稿日期 2008-03-05

草的特征香气物质主要是微量有机物,其作用大大超过以往使用的各种烟用香精香料。从烟草中提取香气物质用于烟草加香是解决目前低焦油卷烟所面临难题的一条重要途径^[17]。这些成分多是不稳定物质,易受热变质或挥发,因此操作温度低的超临界萃取就成为传统的提取方法(水气蒸馏和有机溶剂萃取)的理想替代,并且精油在超临界 CO₂ 流体中溶解度很大。但为了针对性地萃取所需的精油,往往加入乙酸乙酯等夹带剂来降低其溶解性,提高选择性,从而提高精油的萃取率^[18]。采用超临界萃取技术,可从烟草中萃取与天然原材料相近的精油,再将其添加于烟丝中,不但可以增补烟草本香,而且能起到透发烟香的效果,提高卷烟品质。田景洲等研究表明,用超临界和亚临界 CO₂ 可以较好地从中草中提取精油,从云南中一烟叶萃取的烟草精油提供给延吉卷烟厂生产卷烟,效果甚佳^[19]。高勇等用超临界 CO₂ 对烟草进行 2 级萃取,再经过分离柱精制,得到烟草精油^[20]。这些烟草精油的香味醇正,接近烟叶本香。张明福等对烟草 CO₂ 超临界萃取物进行初步研究,发现萃取物主要是非极性和弱极性化合物,包含许多重要的致香成分,这些化合物与卷烟质量有密切关系^[21]。李雪梅等研究表明,无论是在亚临界状态还是超临界状态下,即使萃取压力高达 35 MPa,都基本上萃取不出精油,只能得到极少量的黄色油滴;加香试验结果显示,烟香不充足,有刺激,气味差,加香效果不明显^[22]。而选用特定的混合溶剂作为夹带剂后,即可萃取出黄色油状的带香料烟特征香气的净油,而且烟草精油中香味物质更加全面、丰富,卷烟加香效果也有明显的改善。国外有人对 SCCO₂ 提取烟草中香气成分进行了深入的研究,并且申请了专利^[23-24]。由于烟草和烟草精油成分复杂,烟草精油的 SC-CO₂ 萃取与应用还处在起步阶段,尚需要进行大量的基础性研究。

4 烟草化学成分的分析

N 亚硝基胺类化合物(TSNA)是烟草中烟碱经过酶解、去甲基化反应、还原等过程所得的一系列产物。Francis 等用毛细管 SFC 分析烟草中硝基和亚硝基类化合物,检出限可达到 pg 级^[25]。1992 年,Prokopczyk 等以甲醇为带剂,采用 SCCO₂ 提取和 GC 法联用,测定了烟草中 TSNA,主要的 TSNA 检测重复性达到 83%~98%,检测限低于 2 ng/g^[26]。此外,与传统的溶剂提取法相比,该法得到的 1-(3-吡)-1-丁酮(NNK)是溶剂提取的 7 倍以上。1995 年 Prokopczyk 等改进了 SCCO₂ 提取和 GC 法联用定量测量 TSNA 的方法,在超临界 CO₂ 中添加 10% 甲醇,以 4-乙基亚硝基 1-(3-吡)-1-丁酮为内标,发现该法重复性好,可作为一种标准的分析方法^[27]。1999 年 Song 等利用超临界萃取和 GC/MS 联机分析了烟草中 TSNA,通过 NaOH 洗涤固相萃取物和乙酸乙酯洗脱液提纯 TSNA,然后用 GC/MS 进行定量分析,N-亚硝基降烟碱和 N-亚硝基假木贼碱的检出限为 4 ng/g,4-甲基亚硝基 1-(3-吡)-1-丁酮的检出限为 2 ng/g^[28]。

毛细管 SCFE 与色谱联用组成超临界流体色谱(SCFC)可用于化合物分析。GC,LC,GC/MS 等常被应用。SCFE 用于分析烟草类化合物,灵敏度高,并且这种定量检测的方法具有良好的再现性,能够满足作为一种标准分析方法的各

种条件^[26-28]。

5 烟草品质的改善

SCCO₂ 萃取在改善烟草品质方面也有一定的效果。Reverchon 等用超临界 CO₂ 萃取装置使烟草中的尼古丁质量分数降为 5%,而对烟草的吃味没有实质性影响^[29]。也有人尝试应用 SCCO₂ 萃取改善烟草品质,降低有害成分含量。研究发现,在不高于 30 MPa 的压力下,SCCO₂ 萃取可以去除约 20% 焦油前体物质和约 5% 烟碱,而且处理过的烟叶在吸味上没有发生根本性的变化^[30]。美国菲利普·莫里斯公司采用 SCCO₂ 萃取脱除烟丝 85%~97% 的烟碱,制成的“NEXT”牌卷烟烟碱含量只有 0.05~0.10 ng/支,而且抽吸时仍有一定的劲头和足够的烟草自然香味^[9]。为了提高上部烟叶的可用性,杨叶昆等以 10%(体积分数)的 95% 乙醇为夹带剂,采用超临界 CO₂ 流体萃取法降低上部烟叶中的烟碱,并对萃取前后的烟叶进行了常规化学成分分析和评吸。结果表明,在 18 MPa、45 和 30 MPa、60 条件下萃取,烟叶中烟碱含量分别降低 15.08% 和 39.04%;萃取对烟叶的总糖、还原糖、总氮、氯和蛋白质含量的影响较小;萃取可以提高烟叶样品的烟气细腻性、柔顺感,降低刺激与劲头,减少杂气,改善余味,且对烟香浓度无明显的影响^[31]。

6 烟草风味的改良

生产具有良好香气、风味且低含量有害成分的烟草是近几十年来烟草工业长期追求的目标。为了获得更多的改良烟草,采用 SCF 技术对烟草进行预处理是一项有益的尝试。超临界 CO₂ 在烟草中的停留和释放过程,都会导致烟草风味的改进^[32]。并且,在用超临界 CO₂ 处理烟草时,加入一定量的乙醇为夹带剂有利于改良烟草风味。

7 结语

超临界流体萃取因表现出特殊的物质溶解性,显示出代替传统对环境有害有机溶剂的强大生命力,在极其崇尚自然的香料界和烟草工业因能够萃取出近乎完美的“天然”香料而倍受人们重视。由于萃取烟草制品的利润巨大,可以承担超临界萃取所需较大的一次性投资费用。随着基础理论研究和应用研究的不断深入,SCCO₂ 萃取技术一定能在烟草工业,尤其是烟草活性物质如生物酶和质体色素的提取方面,得到更深入、更广泛的应用从而给烟草行业带来巨大的经济效益和社会效益。

参考文献

- [1] 萧效良,甘海涛,戚东林.CO₂ 超临界萃取技术提取中药有效成分[J].化工进展,2001(5):7-9.
- [2] 李迎春,曾健青.超临界流体萃取中草药的研究进展[J].广州化学,2000,25(3):59-64.
- [3] 周湘池,刘必谦,姜永江,等.虾青素的 CO₂ 超临界流体萃取[J].水利渔业,2004,24(5):21-23.
- [4] 王献科,李玉萍.液膜法提取烟草中的尼古丁[J].信阳师范学院学报:自然科学版,2001(4):450-453.
- [5] 王幼君,李淑芬.茄尼醇和尼古丁的提取与工艺研究[J].天津化工,2003,17(3):37-40.
- [6] 朱仁发,冯乙巳.超临界流体技术及其在烟草工业中的应用[J].安徽化工,1999(2):18-19.
- [7] WILLIAMS D F. Extraction with supercritical gases[J]. Chem Eng Sci, 1981, 36:1769-1788.
- [8] UCHAM K, IDOGAWA K. Production of tasty tobacco raw material. JP3127975 [P]. 1991.
- [9] 王宏发,曾晓鹰,王超.超临界流体萃取在烟草中的应用及前景展望[J].

以灌水周期,即得每天的灌水量,再除以每天灌水工作时数,最终计算出每小时流量。然后根据经验公式来计算。

2.3.7.3 主管沿程水头损失。可按以下公式计算:

$$h_f = f \frac{LQ^m}{d^b} \quad (8)$$

h_f :沿程水头损失(mH_2O); L :管道长度(m),设计时一般计算出水口至最高点距离即可(最高点下去压力呈增加状态); d :管道内径(mm)。其余各参数含义参见式(4)。

2.3.7.4 管道的局部水头损失。可按下式计算:

$$h_j = \frac{v^2}{2g} \quad (9)$$

h_j :局部水头损失(mH_2O); ξ :局部阻力系数; v :管道流速(m/s); g :重力加速度(m/s^2)。具体项目设计时可取沿程水头损失的10%~20%作为局部水头损失来估算。

2.3.8 水泵的选择。根据以下公式计算流量和扬程,即可确定水泵型号。

$$\text{水泵水量: } Q = N_{\text{喷头}} q \quad (10)$$

$$\text{水泵扬程: } H = H_{\text{设}} + H_f + H_j \pm \quad (11)$$

式(10)中, $N_{\text{喷头}}$:同时工作喷头数; q :单喷头流量。式(11)中, H_f :水泵出水口至最不利喷头间管道沿程水头损失之和(mH_2O); $H_{\text{设}}$:喷头设计工作压力(mH_2O); H_j :水泵出水口至最不利喷头间局部水头损失之和(mH_2O); \pm :水泵出水口中心线至最不利喷头高差(m)。

根据计算结果,依据水泵出水量、水泵扬程来选择安装相应流量、扬程、功率的离心水泵,同时应使出水口的公称直径与主管管径相符。

3 项目设计说明及建议

(1) 该文的设计为初步设计,因笋用毛竹林为山地,地形

(上接第5474页)

烟草科技,1998(5):20-22.

- [10] 董超宇,赵辉,张镭,等.超临界 CO_2 从烟草中提取天然烟碱[J].化学工程师,1998(5):51-52.
- [11] 廖华卫,吕华冲,李晓蒙,等.超临界流体萃取烟草中天然烟碱[J].广东药学院学报,2002,2(18):89-90.
- [12] CHORIYK O T, SCHLOZHAUER W S. Increasing selenium in cigarettes and smoke[J]. J Ag Food Chem,1984,12(4):992-997.
- [13] 李文松,杨运泉,段正康,等.夹带剂在超临界萃取烟草有效成分中的应用[J].精细化工中间体,2005,35(6):11-13.
- [14] 李烈,马振元,丛晓东.超临界 CO_2 从烟叶中萃取茄尼醇的研究[J].中国药科大学学报,2002,33(4):351-353.
- [15] 位华,宓鹤鸣,柳正良.超临界流体萃取结合柱色谱法从废次烟叶中分离纯化茄尼醇的研究[J].中草药,2005,36(5):690-692.
- [16] 杨群力,吴建华.茄尼醇的提取工艺:CN294111A[P].2001.
- [17] 朱尊权.我国卷烟降焦与发展混合型卷烟是一项艰巨的系统工程[J].烟草科技,1999(3):3-5.
- [18] SONGS Q, ASHLEY DAMD L. Supercritical fluid extraction and gas chromatography/mass spectrometry for the analysis of tobacco-specific Nitrosamines in cigarettes [J]. Anal Chem, 1999,71(7):1301-1308.
- [19] 田景州,金革,马亚萍,等.用 CO_2 溶剂从烟草(烟末)中萃取烟精的研究[J].中国烟草学报,1995,2(4):75-79.
- [20] 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.
- [21] 张明福,张建平.烟草二氧化碳超临界萃取物的初步研究[J].烟草科技,2001(8):24-27.

条件复杂,设计时无精密的测量图纸,只是按照1:10000的山林现状图进行估算,无法绘制出精密的管线布置图,而且毛竹地为分散经营,涉及农户多,原则上每户应安装1或2只控制阀,施工时可按设计提供的技术参数沿等高线方向进行布置,并可作适当调整。

(2) 项目设计时的实施面积可根据实际情况作出调整,若项目地与水源点高差增加,可适当扩大实施面积。原则上轮灌1次所需时间的总和应小于毛竹地灌水周期,否则需另外安装动力设备及更新主管管道。

(3) 实际施工中主管走向会影响到主管实际长度 L ,也会影响沿程水头损失,从而影响出水口压力,施工时应尽量使主管沿最短距离走向。

(4) 项目设计时要考虑到PPR管的管壁厚度及抗压强度,常见的PPR管一般为 $\text{PN}=1.25$,即可抗最大压强为125 mH_2O 。因而水管最低点与出水口的高差应不大于125 m ,否则要安装安全阀防止水管爆裂。

(5) 项目设计时还要考虑到水源容量,按无水源补给情况灌水4~6次来计算水源可供设计实施面积,如水源可补给可另行增加项目实施面积。

参考文献

- [1] 毛恩平,陆志敏,余通海.毛竹笋用林旱季人工浇水试验初报[J].浙江林业科技,2003,23(1):35-37.
- [2] 何奇江,汪奎宏,翁甫金,等.毛竹笋用林供水试验初报[J].浙江林业科技,2001,21(5):17-19.
- [3] 郑经池.不同喷灌处理对毛竹冬笋生长和综合效益的影响[J].林业勘察设计,2006(2):98-101.
- [4] 沈立铭,郑传江,丰晓庆.毛竹笋用林喷滴管设施安装及应用效果初报[J].浙江林业科技,2003,23(6):34-36.
- [5] 喷灌工程技术规范.GB85-85[S].1985.
- [22] 李雪梅,杨叶昆,徐若飞,等.利用超临界流体技术制备烟草净油的研究[J].中国烟草学报,2004,6(3):1-5.
- [23] UEMASU H,IDENT, TAKEUCHI M, et al. Interior container for soluble matter extraction device:JP6134203[P].1994.
- [24] YONET Y, KITAMI H, ITOJ, et al. Method for extracting soluble substance of natural solid raw material:JP6154506[P].1994.
- [25] FRANCIS E S, EATOUGH D J. Capillary supercritical fluid chromatography with nitro- and nitroso-specific chemiluminescence [J]. J Microcolumn Sep, 1994,6(4):395-401.
- [26] PROKOPCZYK BOGDAN, HOFFMANN DIETRICH, COX JONATHAN E, et al. Supercritical fluid extraction in the determination of tobacco-specific Nitrosamines in smokeless tobacco [J]. Chem Res Toxicol, 1992(3):336-340.
- [27] PROKOPCZYK BOGDAN, WU MING, COX JONATHAN E, et al. Improved methodology for the quantitative assessment of tobacco-specific Nitrosamines in tobacco by supercritical fluid extraction [J]. Agric Food Chem, 1995,43(4):916-922.
- [28] STAHL E, SCHLIZ W. Chromatography with supercritical fluids [J]. Chem Ing Tech, 1976,48:773.
- [29] REVERCHON E, DONSI G, BARCA L. Tobacco smoke: new technique to control biological impact [J]. Russ Chim, 1989,41(6):265-270.
- [30] 车国勇,庞浩,廖兵,等.超临界 CO_2 萃取薰衣草挥发性组分的研究[C].第五届全国超临界流体技术学术及应用研讨会论文集,2004:165-168.
- [31] 杨叶昆,李雪梅,周瑾,等.超临界 CO_2 流体萃取降低上部烟叶中的烟碱[J].烟草科技,2006(1):38-40.
- [32] UCHAMA KENSUKE, IDOGAWA KIYOSHI. Extraction essential oil from rosemary leaves. JP03127975[P].1991.