

分子蒸馏分离废次烟末致香成分及在烟草中的应用

杨艳芹^a 袁凯龙^a 夏琛^a 吴键^a 周国俊^{a*} 段太成^{b*} 储国海^a 蒋健^a
尹洁^a 刘金莉^a 史春云^a 胡安福^a 卢昕博^a 陶丰^c

(^a浙江中烟工业有限责任公司技术中心 杭州 310024; ^b中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022;

^c杭州利群环保纸业科技有限公司技术中心 杭州 310018)

摘要 采用分子蒸馏技术对超临界 CO₂ 萃取的废次烟末提取物进行分离,并对馏分进行 GC-MS 分析。GC-MS结果显示,三级分子蒸馏(80、120、160 ℃)共鉴定出 52 种化学组分。80 ℃轻组分鉴定出 15 种,以杂环类为主,占总量的 98.91%;其次为酯类,占总量的 0.606%。120 ℃轻组分鉴定出 26 种,以杂环类为主,占总量的 91.42%;其次为酮类、醇类和烃类,分别占总量的 4.16%、2.87% 和 0.74%。160 ℃轻组分鉴定出 26 种,以醇类为主,占总量的 67.97%;其次为杂环类,占总量的 11.57%,烃类、醚类、酮类、酯类、醛类分别占总量的 7.9%、4.09%、3.77%、2.80%、1.89%。不同馏分段化合物种类和含量存在明显差异性,充分体现了分子蒸馏选择性富集的特点。感官评吸表明,80 ℃轻组分和 120 ℃轻组分按照质量比 8:2 调配后,香气质较好,香气量较足,口腔较舒适,有甜香显现,吸味较纯净,评吸结果较为理想。

关键词 分子蒸馏;废次烟末;致香成分;感官评吸

中图分类号:O658

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2015)12-1448-07

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2015.12.150179

在烟草的采收和生产过程中会产生约 25% 的废次烟末等下脚料不能使用,多数作为垃圾处理,给环境带来污染的同时也造成自然资源的极大浪费。研究表明,废次烟末中含有新植二烯、香叶基丙酮、巨豆三烯酮、苯甲醇、二氢猕猴桃内酯等烟草重要致香成分,可以作为烟草香精的来源^[1]。因此对废次烟末的提取开发和废次烟末提取物中重要致香成分的分离分析,具有重要的理论和实际应用价值。

超临界流体萃取技术(Supercritical Fluid Extraction, SFE)具有传统提取方法无法比拟的高纯度、全天然、无溶剂残留和无污染等特点,现今已被广泛地应用于提取烟草中的精油和香料。值得一提的是,超临界 CO₂ 萃取产物复杂,选择性并不高,需要进一步分离纯化^[2-4]。

分子蒸馏(Molecular Distillation, MD)又称短程蒸馏,是一种高真空度下,利用不同沸点的物质的分子平均自由程的差异进行液液分离操作的连续蒸馏过程^[5-6]。该技术是高真空条件下的非平衡蒸馏,它可以在远低于物料沸点的情况下进行分离,物料的受热时间短,一般为几秒至几十秒,避免了物料受热分解的可能性,且不加入任何溶剂。具有蒸馏温度低、受热时间短、分离程度高及产品质量好等特点,尤其适用于高沸点、热敏性及易氧化物料的分离,在天然产物的分离提纯方面占有很大的优势。目前,该技术已被广泛应用于医药^[7-9]、食品^[10-12]、香料^[13-15]等领域。唐自文等^[16]采用分子蒸馏分离 95% 乙醇、工业无水丙酮、无水乙醚等溶剂热回流烟草提取物,考察以上溶剂对烟草提取物的选择性。杨靖等^[17]采用分子蒸馏技术对云烟萃取物进行了分离,以便较好地富集烟草特征香味成分。宋红平等^[18]采用分子蒸馏技术富集分离烟草造纸法薄片浓缩液中的致香物质。但是,利用分子蒸馏技术分离废弃烟末超提物的研究鲜有报道。

本次研究以废弃烟末为研究对象,采用分子蒸馏技术对超临界 CO₂ 提取物进行精制,GC-MS 联用技术对分子蒸馏产物进行了化学成分分析,并将分离产物用于卷烟加香试验。

2015-05-22 收稿,2015-07-07 修回,2015-08-21 接受

国家自然科学基金资助项目(21275138);浙江中烟工业有限责任公司科技项目(ZJZY2014A003);吉林省科技创新中心(大型科学仪器装备提升)项目(20150623001TC)

通讯联系人:周国俊,研究员;Tel:0571-81188389;Fax:0571-81188198;E-mail:zhougj@zjtobacco.com;研究方向:烟草化学

共同通讯联系人:段太成,研究员;Tel:0431-85262348;E-mail:teduan@ciac.ac.cn;研究方向:光谱分析

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

烟末、烟灰等废弃物(杭州卷烟厂);CO₂(纯度是 99.9%,苏州金宏气体);甲醇(色谱纯,德国 Merck 公司);二氯甲烷(色谱纯,德国 Merck 公司)。
HA220-50-06 型超临界流体萃取仪(江苏南通市华安超临界萃取有限公司);MDS-80-II 型分子蒸馏实验设备(佛山市新杰大型钢结构工程有限公司);KQ-500DB 型数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);7890A-5975C 型气相色谱-质谱联用仪(美国 Agilent 公司)。

1.2 废弃烟末超提物制备工艺

将颗粒细小的废弃烟末粉碎至 170 ~ 380 μm,装入萃取釜,萃取的工艺条件为萃取压力 25 ~ 30 MPa,萃取温度 45 ℃,CO₂流量 90 ~ 110 kg/h,萃取时间 4 h,得到包含致香物质的黄色萃取物。

1.3 分子蒸馏分离工艺

将黄色萃取物加热至 70 ℃熔融,在加热温度为 80 ℃冷凝得到一级轻组分与一级重组分;一级重组分进行二级分离,加热温度为 120 ℃,冷凝得到二级轻组分与二级重组分;二级重组分进行三级分离,加热温度为 160 ℃,冷凝得到三级轻组分与三级重组分。一级、二级、三级分离的轻组分即为目标致香物质。

1.4 样品处理及 GC-MS 分析

分子蒸馏 80 ℃轻组分和 120 ℃轻组分流动性比较好,可以直接进样分析;160 ℃轻组分比较粘稠,用 V(甲醇):V(二氯甲烷) = 1:1 的混合溶剂超声震荡溶解,然后进样分析。

色谱柱:毛细管色谱柱 DB-5ms,325 ℃,规格:60 m × 320 μm × 1 μm;进样口温度:270 ℃;进样量:1 μL,不分流进样;载气:He 气(纯度 ≥ 99.999%),恒流模式,流速:1.0 mL/min;升温程序:初始温度 40 ℃,保持 0 min,以 5 ℃/min 的速率至 100 ℃,保持 0 min,再以 2 ℃/min 的速率至 280 ℃,保持 20 min;电离方式:电子轰击源(EI);电离能量:70 eV;传输线温度:230 ℃;离子源温度:200 ℃;溶剂延迟:16 min;扫描范围 50 ~ 450 amu;测定方式:全扫描。

1.5 卷烟加料及评吸

按照卷烟国家标准 GB YC/T 498-2014,将得到的不同馏分用 5 mL 70% 乙醇稀释后,用喉头喷雾器按烟草香料占烟丝重量的 0.1% 分别均匀地喷洒在空白烟丝上,喷后,烟丝于温度(22 ± 1) ℃、湿度为(60 ± 2)% 的环境中平衡 48 h,然后卷制成烟支,再在温度(22 ± 1) ℃、湿度为(60 ± 2)% 的环境中平衡 48 h,以未添加的空白烟丝作对照评吸。

2 结果与讨论

2.1 致香成分 GC-MS 联用分析

超提物及不同馏分段的总离子流图如图 1 所示。通过谱库检索并结合标准质谱图和有关文献确定各馏分段的香气成分,并用色谱峰面积归一化法定量计算得各香气成分的相对百分含量,具体结果见表 1。

表 1 分子蒸馏致香成分分析结果
Table 1 The analytical results of aroma constituents by molecular distillation

No.	Retention time/min	Compounds	Similarity	SFE extracts	Contents/%		
					80 ℃ light fraction	120 ℃ light fraction	160 ℃ light fraction
1	26.301	Benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl)-	80	—	—	—	0.004
2	26.633	Limonene	93	—	—	—	0.008
3	26.936	Benzyl alcohol	97	0.011	0.085	—	—
4	33.49	Benzene, 1,2-dimethoxy-	93	—	0.013	—	—

Continued on next page

continued from previous page

No.	Retention time/min	Compounds	Similarity	Contents/%			
				SFE extracts	80 ℃ light fraction	120 ℃ light fraction	160 ℃ light fraction
5	33.976	Nicotinyl alcohol	96	0.012	—	0.016	—
6	34.654	4 <i>H</i> -Pyran-4-one, 2,3-dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-	90	0.094	—	0.064	—
7	35.226	Benzene, 1,4-dimethoxy-	80	—	0.019	—	—
8	36.537	2-Piperidinone	87	0.339	0.060	0.371	—
9	37.755	Estragole	89	—	—	0.013	—
10	43.204	Benzeneacetic acid	90	0.080	—	0.014	—
11	43.818	Benzene, 1-methoxy-4-(1-propenyl)-	98	0.071	0.109	0.456	—
12	45.391	Naphthalene, 2-methyl-	93	—	—	0.014	—
13	48.016	α-pinene	89	—	—	—	0.182
14	48.62	Pyridine, 3-(1-methyl-2-pyrrolidinyl)-, (<i>S</i>)-	97	84.336	98.876	90.082	10.347
15	50.021	Pyridine, 2-(1-methyl-2-pyrrolidinyl)-	93	—	0.019	—	—
16	50.721	Benzene, 1,2-dimethoxy-4-(2-propenyl)-	95	—	0.019	—	—
17	53.416	Caryophyllene	99	—	—	0.114	0.052
18	53.599	Pyridine, 3-(3,4-dihydro-2 <i>H</i> -pyrrol-5-yl)-	94	0.114	0.020	0.130	—
19	56.68	Pyridine, 3-(1-methyl-1 <i>H</i> -pyrrol-2-yl)-	93	0.053	—	0.145	—
20	59.166	5,6-Dimethyl-2-benzimidazolinone	81	—	—	0.088	—
21	60.567	2(4 <i>H</i>)-Benzofuranone, 5,6,7,7a-tetrahydro-4,4,7a-trimethyl-	98	—	0.053	—	—
22	60.591	2,3'-Dipyridyl	97	—	—	0.575	—
23	62.677	Megastigmatrienone A	97	0.168	—	0.511	0.137
24	64.402	3-Hydroxy-β-damascone	83	0.251	0.013	0.306	0.140
25	65.552	Megastigmatrienone B	97	0.119	0.058	0.308	0.095
26	66.053	Ethyl citrate	91	0.094	—	0.114	0.058
27	66.36	2-Cyclohexen-1-one,4-(3-hydroxy-1-butenyl)-3,5,5-trimethyl-	90	1.820	0.104	2.285	1.868
28	68.148	2-Cyclohexen-1-one, 3,5,5-trimethyl-4-(3-oxobutyl)-	93	—	—	0.056	—
29	69.877	2-Cyclohexen-1-one, 4-(3-hydroxybutyl)-3,5,5-trimethyl-	86	0.563	—	—	0.885
30	70.282	Cotinine	98	0.712	—	0.495	1.223
31	72.489	Benzene, 1,2-dimethoxy-4-(1-propenyl)-	81	0.105	—	—	—
32	73.685	2'-Hydroxy-4',5'-dimethylacetophenone	91	0.223	—	0.169	—
33	77.064	(+)-α-longipinene	90	0.383	—	0.349	1.261
34	80.795	Methyl palmitate	92	—	0.052	—	—
35	82.142	2,6-Octadienoic acid,3,7-dimethyl-, methyl ester	83	—	—	—	1.133
36	84.192	7,8-Dihydroxy-4-methylcoumarin	92	0.761	—	—	—
37	84.22	2 <i>H</i> -1-Benzopyran-2-one, 6,7-dimethoxy-	91	0.438	—	—	—
38	89.994	Phytol	89	—	—	0.283	4.219
39	90.15	Cyclohexene, 5-methyl-3-(1-methylethenyl)-, trans-(—)-		0.688	—	—	—
40	90.229	Tridecanedial	83	—	—	0.205	—
41	90.566	Thunbergol	83	—	—	—	0.614
42	91.695	Spiro[4.5] decan-7-one,1,8-dimethyl-8,9-epoxy-4-isopropyl-	94	—	—	—	0.688
43	92.379	Aromadendran ('2')	86	0.502	—	0.262	5.705
44	95.916	Longifolenaldehyde	87	—	—	—	1.886
45	96.460	(1 <i>S</i> ,2 <i>E</i> ,4 <i>S</i> ,5 <i>R</i> ,7 <i>E</i> ,11 <i>E</i>)-Cembra-2,7,11-trien-4,5-diol	87	0.385	—	—	1.629
46	96.867	4,8,13-Cyclotetradecatriene-1,3-diol,1,5,9-trimethyl-12-(1-methylethyl)	93	7.661	—	2.577	59.682
47	98.538	Sclareoloxide(<i>Cis</i> -A/B)	91	0.015	—	—	2.299
48	100.241	(—)-Isolongifolol, methyl ether	85	—	—	—	1.793
49	101.804	Geranylgeraniol	96	—	—	—	0.948
50	102.081	Hexanedioic acid, bis(2-ethylhexyl) ester	99	—	0.501	—	—
51	103.013	2(1 <i>H</i>)-Naphthalenone,octahydro-4a-methyl-7-(1-methylethyl)-, (4a. alpha.,7. beta.,8a. beta.)-	81	—	—	—	1.533
52	109.104	Di- <i>n</i> -octyl phthalate	86	—	—	—	1.612

“—” Not detected.

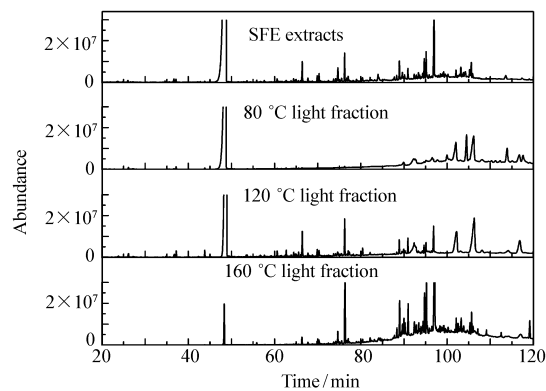


图 1 分子蒸馏不同馏分段总离子流图

Fig. 1 Total ion chromatograms of different fractions by molecular distillation

从表 1 可以看出,超临界提取物共鉴定出 26 种物质,其中醇类 5 种,包括苯甲醇、烟醇、3-氧代-7,8-二氢- α -紫罗兰醇、(1*S*,2*E*,4*S*,5*R*,7*E*,11*E*)-2,7,11-西柏三烯-4,5-二醇、 β -4,8,13-杜法三烯-1,3-二醇;醚类 2 种,包括异丁香酚甲醚、香紫苏醚;酸类 1 种,苯乙酸;烃类 4 种,包括 1-甲氧基-4-(1-丙烯基)苯、长叶蒎烯、5-甲基-3-(1-甲乙基)环己烯、香木兰烷;酮类 8 种,包括 2,3-二氢-3,5-二羟-6-甲基-4 氢-吡喃-4-酮、2-哌啶酮、5,6-二甲基-2-苯并咪唑啉酮、巨豆三烯酮 A、3-羟基- β -二氢-突厥烯酮、巨豆三烯酮 B、4-(3-羟基-1-丁烯基)-3,5,5-三甲基-2-环己烯-1-酮、2'-羟基-4',5'-二甲基苯乙酮、6,7-二甲氧基-2*H*-1-苯并吡喃-2-酮;杂环类 5 种,包括烟碱、麦司明、二烯烟碱、可铁宁、7,8-二羟基-4-甲基香豆素;酯类 1 种,为柠檬酸三乙酯(具体结果见表 2)。从含量来看,总体以杂环类为主,占总量的 85.97%;其次为醇类和酮类,分别占总量的 8.63% 和 3.45%,醚类、烃类、酯类、酸类分别占总量的 0.191%、1.57%、0.094%、0.08% (如图 2 所示)。

80 °C 轻组分鉴定出 15 种物质,其中,醇类 1 种,苯甲醇;醚类 3 种,包括对苯二甲醚、丁香酚甲醚、1,2-二甲氧基苯;烃类 1 种,为 1-甲氧基-4-(1-丙烯基)苯;酮类 4 种,包括 2-哌啶酮、3-羟基- β -二氢-突厥烯酮、巨豆三烯酮 B、4-(3-羟基-1-丁烯基)-3,5,5-三甲基-2-环己烯-1-酮;杂环类 3 种,包括烟碱、2-(1-甲基-2-吡咯烷基)吡啶、麦司明;酯类 3 种,包括二氢猕猴桃内酯、十六烷酸甲酯、己二酸二辛酯(具体结果见表 2)。从含量来看,总体以杂环类为主,占总量的 98.91%;其次为酯类,占总量的 0.606%;酮类、醚类、醇类分别占总量的 0.235%、0.16%、0.085% (如图 2 所示)。

表 2 分子蒸馏化合物类别统计结果

Table 2 The statistics results of compounds type by molecular distillation				
Compounds type	SFE extracts	80 °C light fraction	120 °C light fraction	160 °C light fraction
Alcohols	5	1	3	6
Ethers	2	3	1	2
Aldehydes	0	0	1	1
Acids	1	0	1	0
Hydrocarbons	4	1	5	7
Ketones	8	4	9	5
Heterocycles	5	3	5	2
Esters	1	3	1	3
In total	26	15	26	26

120 °C 轻组分鉴定出 26 种物质,其中醇类 3 种,包括烟醇、叶绿醇、 β -4,8,13-杜法三烯-1,3-二醇;醚类 1 种,为对烯丙基茴香醚;醛类 1 种,为十三烷二醛;酸类 1 种,为苯乙酸;烃类 5 种,包括 1-甲氧基-4-(1-丙烯基)苯、2-甲基萘、石竹烯、长叶蒎烯、香木兰烷;酮类 9 种,分别为 2,3-二氢-3,5-二羟-6-甲基-4 氢-吡喃-4-酮、2-哌啶酮、5,6-二甲基-2-苯并咪唑啉酮、巨豆三烯酮 A、3-羟基- β -二氢-突厥烯酮、巨

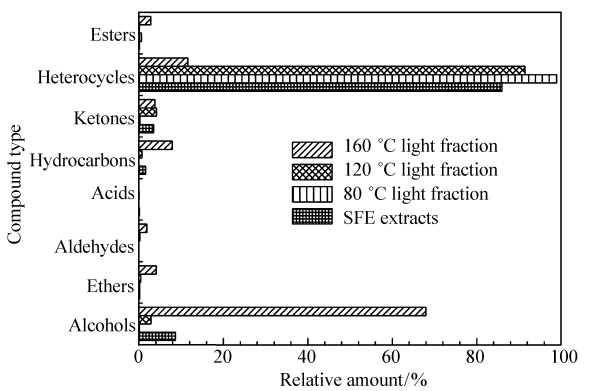


图 2 分子蒸馏不同馏分段化合物类别对比分析

Fig. 2 Comparison of the chemical classes of compounds by molecular distillation

豆三烯酮 B、4-(3-羟基-1-丁烯基)-3,5,5-三甲基-2-环己烯-1-酮、3,5,5-三甲基-4-(3-氧代丁基)-2-环己烯-1-酮、2'-羟基-4',5'-二甲基苯乙酮;杂环类 5 种,包括烟碱、麦司明、二烯烟碱、2,3'-联吡啶、可铁宁;酯类 1 种,为柠檬酸三乙酯(具体结果见表 2)。从含量来看,总体以杂环类为主,占总量的 91.42%;其次为酮类和醇类,分别占总量的 4.16% 和 2.87%;烃类、醚类、醛类、酯类、酸类分别占总量的 0.74%、0.47%、0.21%、0.11%、0.01%(如图 2 所示)。

160 ℃轻组分鉴定出 26 种物质,其中醇类 6 种,包括 3-氧代-7,8-二氢- α -紫罗兰醇、叶绿醇、黑松醇、(1*S*,2*E*,4*S*,5*R*,7*E*,11*E*)-2,7,11-西柏三烯-4,5-二醇、 β -4,8,13-杜法三烯-1,3-二醇、香叶基香叶醇;醚类 2 种,包括香紫苏醚、异长叶醇甲醚;醛类 1 种,为长叶醛;烃类 7 种,包括间异丙基甲苯、柠檬烯、 α -蒎烯、石竹烯、长叶蒎烯、8,9-环氧-4-异丙基-螺[4.5]癸烷、香木兰烷;酮类 5 种,包括巨豆三烯酮 A、3-羟基- β -二氢-突厥烯酮、巨豆三烯酮 B、4-(3-羟基-1-丁烯基)-3,5,5-三甲基-2-环己烯-1-酮、4 α -甲基-7-丙-2-基-1,3,4,5,6,7,8,8 α -八氢萘-2-酮;杂环类 2 种,包括烟碱、可铁宁;酯类 3 种,分别为柠檬酸三乙酯、香叶酸甲酯、邻苯二甲酸二正辛酯(具体结果见表 2)。从含量来看,以醇类为主,占总量的 67.97%;其次为杂环类,占总量的 11.57%,烃类、酮类、醚类、酯类、醛类分别占总量的 7.9%、3.77%、4.09%、2.80%、1.89(如图 2 所示)。

此外,从总离子流图(如图 1 所示)中可以看出,80 ℃轻组分具有很明显的烟碱峰,谱图比较干净,主要富集了一些小分子化合物,以苯甲醇和二氢猕猴桃内酯为主要代表成分;120 ℃轻组分主要富集了保留时间适中的组分,以苯乙酸和巨豆三烯酮为代表组分,色谱指纹图谱较 80 ℃轻组分更丰富一些;160 ℃轻组分主要富集了保留时间较长的部分,以 3-氧代-7,8-二氢- α -紫罗兰醇、十六烷酸甲酯、叶绿醇、香紫苏醚为代表性组分。本次三级分子蒸馏(80、120、160 ℃)共鉴定出 52 种化学组分,相较于原超提物鉴定出更多的组分,可能是原超提物中含量较小,通过分子蒸馏使痕量组分进行富集并通过 GC-MS 检出。这些充分说明了将超提物进行分子蒸馏的必要性和重要意义,也体现了分子蒸馏在不同温度段对化合物选择性富集的优点。

2.2 感官评吸结果

将分子蒸馏得到的 80 ℃轻组分(用字母 A 表示)、120 ℃轻组分(用字母 B 表示)和 160 ℃轻组分(用字母 C 表示),分别按照质量比 A:B=1:1、A:B=2:1、A:B=3:1、A:B=1:2、A:B=8:2 和 A:C=9:1 这 6 种比例进行调配。

将超提取、分子蒸馏得到的单个馏分段和调配后的馏分共计 10 个样品分别用 5 mL 70% 乙醇稀释后,依照卷烟国家标准 GB YC/T 498-2014,按烟草香料占烟丝重量的 0.1% 分别均匀地喷洒在空白烟丝上,由专业评吸小组进行评价,具体结果如表 3 所示。评吸结果一致表明,A:B=8:2 即 80 ℃轻组分;120 ℃轻组分=8:2 比例进行调配时,香气质好、香气量足、烟气较细腻、甜香显现、口腔舒适、吸味纯净,

表 3 感官评吸结果
Table 3 The results of sensory evolution

Sample	Sensory evolution
SFE extracts	good aroma quality; enough aroma quantity; heavier acid; strong irritant; strong dry feeling
A	good aroma quality; less aroma quantity; less smoking thickness; heavier acid; strong irritant; strong dry feeling; smoothly smoking; good after taste
B	good aroma quality; good harmony; more smoking thickness; heavier acid; top after taste
C	good aroma quality; more aroma quantity; heavier acid; slightly irritant in the mouth
A:B=1:1	good aroma quality; enough aroma quantity; rough smoking; slightly irritant in the mouth; good after taste
A:B=2:1	good aroma quality; enough aroma quantity; smoothly smoking; slightly acid; slightly irritant in the mouth
A:B=3:1	good aroma quality; enough aroma quantity; improving the flue gas state; slightly acid; slightly irritant in the mouth
A:B=1:2	good aroma quality; enough aroma quantity; unclear aroma; rough smoking; slightly acid
A:B=8:2	top aroma quality; full aroma quantity; smoothly smoking; full sweetness; purity and cleanness.
A:C=9:1	good aroma quality; enough aroma quantity; more aroma quantity; rough smoking; slightly irritant in the mouth
Blank	less aroma quantity; less smoking thickness; heavier acid; strong irritant; strong dry feeling

A:80 ℃ Light fraction; B:120 ℃ Light fraction; C:160 ℃ Light fraction.

去除了超提物中刺激性的杂气带来的粗糙、干燥感。

3 结 论

本次研究采用分子蒸馏技术对超临界 CO₂ 萃取的废次烟末提取物进行分离,并对馏分进行 GC-MS 分析。GC-MS 分析结果显示,本次三级分子蒸馏(80、120、160 ℃)共鉴定出 52 种化学组分,相较于原超提物鉴定出更多的组分。80 ℃轻组分主要富集了一些小分子化合物,以苯甲醇和二氢猕猴桃内酯为主要代表成分;120 ℃轻组分主要富集了保留时间适中的组分,以苯乙酸和巨豆三烯酮为代表组分,色谱指纹图谱较 80 ℃轻组分更丰富一些;160 ℃轻组分主要富集了保留时间较长的部分,以 3-氧代-7,8-二氢- α -紫罗兰醇、十六烷酸甲酯、叶绿醇、香紫苏醚为代表性组分。不同馏分段化合物种类和含量存在明显差异性,充分体现了分子蒸馏选择性富集的优点。将分子蒸馏后的 80 ℃轻组分与 120 ℃轻组分按照 8:2 的比例调配后,喷涂于薄片进行感官评吸,香气质较好、香气量较足、有甜香显现,口腔较舒适,吸味较纯净,去除了超提物中刺激性的杂气带来的粗糙、干燥感。

参 考 文 献

- [1] LI Yushan, XU Gongkui. Study on the Extraction of Solanesol from the Discarded Tobacco Leaves[J]. *Comput Appl Chem*, 2010, **27**(2): 253-256 (in Chinese).
李玉山, 徐功奎. 废次烟叶中茄尼醇的提取工艺研究[J]. 计算机与应用化学, 2010, **27**(2): 253-256.
- [2] Baananoua S, Bagdonaiteb E, Marongiu B, et al. Supercritical CO₂ Extract and Essential Oil of Aerial Part of *Ledum Palustre* L. -Chemical Composition and Anti-inflammatory Activity[J]. *Nat Prod Res*, 2015, **29**(11): 999-1005.
- [3] Zhao X H, Zeng J, Gao H Y. Optimization and Composition of Volatile Oil from *Polygonatum odoratum* (Mill Druce) Using Supercritical Fluid Extraction[J]. *Trop J Pharm Res*, 2014, **13**(5): 779-786.
- [4] Shao Q S, Huang Y Q, Zhou A C. Application of Response Surface Methodology to Optimise Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Volatile Compounds from *Crocus Sativus*[J]. *J Sci Food Agric*, 2014, **94**(7): 1430-1436.
- [5] TANG Zhiliang, WANG Hong. Application and Development of Molecular Distillation[J]. *Mod Chem Ind*, 2014, **34**(10): 44-48 (in Chinese).
唐智亮, 王红. 分子蒸馏的应用及发展[J]. 现代化工, 2014, **34**(10): 44-48.
- [6] Yu J, Yuan X G, Zeng A W. A Novel Purification Process for Dodecanedioic Acid by Molecular Distillation[J]. *Chinese J Chem Eng*, 2015, **23**(3): 499-504.
- [7] LIN Wen, SHI Yiqiang, HUANG Dechun, et al. Isolation Free Fat Acids from Crude Rice Bran Oil with Molecular Distillation[J]. *J Chinese Cereals Oils Assoc*, 2015, **30**(2): 68-73 (in Chinese).
林文, 史益强, 黄德春, 等. 分子蒸馏分离米糠毛油中游离脂肪酸的工艺研究[J]. 中国粮油学报, 2015, **30**(2): 68-73.
- [8] Yeoh C M, Phuah E T, Tang T K, et al. Molecular Distillation and Characterization of Diacylglycerol-enriched Palm Olein [J]. *Eur J Lipid Sci Technol*, 2014, **116**(12): 1654-1663.
- [9] ZHANG Xinxin, LI Jinwei, LIU Yuanfa, et al. Purification of *Ganoderma Lucidum* Spore Oil by Molecular Distillation[J]. *China Oils Fats*, 2013, **38**(7): 12-15 (in Chinese).
张新新, 李进伟, 刘元法, 等. 分子蒸馏精制灵芝孢子油的工艺研究[J]. 中国油脂, 2013, **38**(7): 12-15.
- [10] Liu N, Wang Y, Zhao Q Z, et al. Production of Palm Oil-based Diacylglycerol Using Lecitase Ultra-catalyzed Glycerolysis and Molecular Distillation[J]. *Food Sci Biotechnol*, 2014, **23**(2): 365-71.
- [11] LI Longying, JIN Qingzhe, ZHU Yuejin, et al. Deacidification of Tea Seed Oil by Molecular Distillation[J]. *China Oils Fats*, 2014, **39**(4): 19-22 (in Chinese).
李龙英, 金青哲, 朱跃进, 等. 茶叶籽油分子蒸馏脱酸工艺研究[J]. 中国油脂, 2014, **39**(4): 19-22.
- [12] WANG Wenyuan, ZHANG Yunlan, LONG Hongpin, et al. Research of Separating and Depurating Limonene in Cedrate Volatile Oil by Molecular Mistillation[J]. *Food Res Dev*, 2010, **31**(10): 59-62 (in Chinese).
王文渊, 张芸兰, 龙红萍, 等. 分子蒸馏技术分离纯化橘皮油中柠檬烯[J]. 食品研究与开发, 2010, **31**(10): 59-62.
- [13] KE Weichang. Gas Chromatographic-Mass Spectrometric Analysis of *Jasminum Sambac* Ait by using Molecular Distillation [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2014, **35**(4): 70-75 (in Chinese).
柯炜昌. 小花茉莉净油的分子蒸馏分离-气相色谱-质谱分析[J]. 食品工业科技, 2014, **35**(4): 70-75.
- [14] HUANG Min, LIU Jiefeng, ZHOU Rujin, et al. Application of Molecular Distillation to the Separation of Natural Perfumes [J]. *Chem Ind Eng Prog*, 2006, **25**(3): 340-342 (in Chinese).
黄敏, 刘杰凤, 周如金, 等. 分子蒸馏新技术在天然香料分离中的应用[J]. 化工进展, 2006, **25**(3): 340-342.

- [15] WANG Ping, YANG Junpen, WANG Na, *et al.* Tobacco Flavor Prepared by Molecular Distillation from Oriental Tobacco Extract[J]. *Flavour Fragr Cosmet*, 2010, (6): 31-34 (in Chinese).
王萍, 杨俊鹏, 王娜, 等. 分子蒸馏处理香料烟浸膏制备烟用香料[J]. 香料香精化妆品, 2010, (6): 31-34.
- [16] TANG Ziwen, KONG Ningchuan, LIU Xinyu. Studies on the Solvent Extraction of Tobacco by Molecular Distillation[J]. *Yunnan Chem Technol*, 2003, **30**(2): 46-47 (in Chinese).
唐自文, 孔宁川, 刘欣宇. 分子蒸馏分离烟草提取物溶剂选择性萃取试验研究[J]. 云南化工, 2003, **30**(2): 46-47.
- [17] YANG Jing, YU Cunfeng, ZHENG Fengyang, *et al.* The Application of Molecular Distillation on the Separation of Flavor Components from Yunnan Tobacco Extract[J]. *Flavour Fragr Cosmet*, 2009, (1): 10-12 (in Chinese).
杨靖, 于存峰, 郑峰洋, 等. 分子蒸馏在云烟萃取物分离中的应用[J]. 香料香精化妆品, 2009, (1): 10-12.
- [18] SONG Hongping, MEI Yong, LI Ling, *et al.* Application of Molecular Distillation on Separation of Concentrated Solution for Reconstituted Tobacco Produced by Paper-making Process[J]. *J. Yunnan Natl Univ*, Nat Sci Ed, 2013, **22**(1): 22-26 (in Chinese).
宋红平, 梅涌, 李玲, 等. 分子蒸馏技术分离薄片浓缩液中的致香成分[J]. 云南民族大学学报: 自然科学版, 2013, **22**(1): 22-26.

Separation of Aroma Constituents from Discarded Tobacco by Molecular Distillation and Its Application in Tobacco

YANG Yanqin^a, YUAN Kailong^a, XIA Chen^a, WU Jian^a, ZHOU Guojun^{a*}, DUAN Taicheng^{b*},
CHU Guohai^a, JIANG Jian^a, YIN Jie^a, LIU Jinli^a, SHI Chunyun^a, HU Anfu^a, LU Xinbo^a, TAO Feng^c
(^aTechnology Center, China Tobacco Zhejiang Industrial CO., LTD, Hangzhou 310024, China;
^bChangchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China;
^cTechnology Center, Hangzhou Liqun Environment-protecting Paper CO., LTD, Hangzhou 310018, China)

Abstract The discarded tobacco extracted by supercritical CO₂ was separated by molecular distillation techniques and analyzed by GC-MS. Fifty-two kinds of compounds were identified in total. 15 kinds of compounds were identified by the 80 °C light fraction. Among them, heterocycles were dominant, accounting for 98.91% of the total, followed by esters (0.606%). Twenty-six kinds of compounds were identified by the 120 °C light fraction. The chemical classes were mainly made up of heterocycles (91.42%), with relatively small amounts of ketones (4.16%), alcohols (2.87%) and hydrocarbons (0.74%). There were 26 kinds of compounds identified by the 160 °C light fraction. Alcohols (67.97%) were the dominant chemicals, followed by heterocycles (11.57%), hydrocarbons (7.9%), ethers (4.09%), ketones (3.77%), esters (2.80%) and aldehydes (1.89%), respectively. There were obvious differences in the compound types and contents of different fractions, which reflected the selective enrichment feature of molecular distillation. The sensory evaluation of the mixture of the 80 °C and 120 °C light fraction with the mass ratio of 8:2 was better. The sample's aroma quantity and quality increased, the after taste got more comfortable. Meanwhile it presented sweet aroma and more pure smoke flavor.

Keywords molecular distillation; discarded tobacco; aroma constituents; sensory evolution

Received 2015-05-22; Revised 2015-07-07; Accepted 2015-08-21

Supported by the Technology Project of China Tobacco Zhejiang Industrial Co., Ltd (No. ZJZY2014A003), the National Natural Science Foundation of China (No. 21275138), Jilin Scientific and Technological Development Program (No. 20150623001TC)

Corresponding author: ZHOU Guojun, professor; Tel: 0571-81188389; Fax: 0571-81188198; E-mail: zhougj@zjtobacco.com; Research interests: tobacco chemistry

Co-corresponding author: DUAN Taicheng, professor; Tel: 0431-85262348; E-mail: tcduan@ciac.ac.cn; Research interests: spectrographic analysis