

天然烟用香料提取技术研究进展

刘绍华¹, 毛多斌², 李志华¹, 杨靖², 陈义昌¹,
罗会贤², 田兆福¹, 李小兰¹

(1. 广西中烟工业有限责任公司 技术中心, 广西 南宁 530001;
2. 郑州轻工业学院 食品与生物工程学院, 河南 郑州 450001)

摘要:综述了近年来水蒸气蒸馏、分子蒸馏、同时蒸馏萃取、旋转锥体柱蒸馏、连续液液萃取、连续动态逆流、固(液)相微萃取、单液滴微萃取、超临界流体萃取、微波萃取、超高压提取、搅拌棒吸附萃取等提取技术在国内外天然烟用香料提取方面的应用与进展,同时比较了这些提取技术的特点.指出安全、节能、低害、高效、广适是提取技术未来发展的方向.

关键词:烟用香料;提取技术;分子蒸馏;同时蒸馏萃取;旋转锥体柱蒸馏

中图分类号:TS572 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2013.04.006

Research progress of extraction technology of natural tobacco flavorant

LIU Shao-hua¹, MAO Duo-bin², LI Zhi-hua¹, YANG Jing², CHEN Yi-chang¹,
LUO Hui-xian², TIAN Zhao-fu¹, LI Xiao-lan¹

(1. Technology Center, China Tobacco Guangxi Industrial Co., Ltd., Nanning 530001, China;

2. College of Food and Bioengineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Different kinds of extraction techniques: steam distillation, molecular distillation, simultaneous distillation and solvent extraction, spinning cone column distillation, continuous liquid-liquid extraction, continuous dynamic countercurrent extraction, solid-phase micro extraction, liquid-phase micro extraction, single-drop micro extraction, supercritical fluid extraction, microwave extraction, ultrahigh-pressure extraction, stir bar sorptive extraction, etc. were reviewed, and their advantages and disadvantages of natural tobacco flavors both in domestic and abroad in recent years were described. And the future research was prospected that the extraction with safety, energy-saving, low damage, high efficiency, wide adaptability will be the direction.

Key words: tobacco flavorant; extraction technology; molecular distillation; simultaneous distillation and solvent extraction; spinning cone column distillation

0 引言

向烟草中施加香料的历史,最早可追溯到1492

年哥伦布发现美洲新大陆时:印第安人向烟草中添加柑桔皮油,用以增强烟香味.历史悠久的烟用香料物质有甘草水及抽提物、朗姆酒、玫瑰油及玫瑰

收稿日期:2013-03-29

作者简介:刘绍华(1962—),男,广西省桂林市人,广西中烟有限责任公司高级工程师,博士,主要研究方向为烟草化学.

通信作者:毛多斌(1962—),男,河南省南阳市人,郑州轻工业学院教授,博士,主要研究方向为烟草化学与香精香料.

水、香草浸膏、肉豆蔻、甘油、枫槭糖浆、橙皮油、法国白兰地、香菖提取物、茴香油、缬草抽提物、安息香酐、秘鲁香酐、妥卢香酐、桂皮油等。烟用香料是卷烟生产中不可缺少的原料,了解近年来其提取技术的发展,对开发提取效率高、目标产物明确、对环境影响小的天然烟用香料的提取技术有重大意义。

1 传统提取方法

1.1 水蒸气蒸馏法

水蒸气蒸馏法是最早的提取方法之一,按蒸馏方式分为水上蒸馏、水中蒸馏、直接蒸汽蒸馏和水扩散蒸汽蒸馏。B. Qiu 等^[1]用水蒸气蒸馏法从拟心叶党参的鲜根和干根中提取到挥发油。胡文杰等^[2]用水蒸气蒸馏法提取了樟树叶精油。该方法所用设备简单、操作简便、成本低、环保,但所需样品量较大且耗时较长,适用于具有挥发性、在水中稳定且难溶于水的香料的浸提。

1.2 溶剂萃取法

萃取法也是一种应用较为广泛的香料提取方法,分为浸提法(固液萃取法)和萃取法(液液萃取法)。陈汝盼等^[3]用浸提-沉淀法提取了茶叶脚料中的茶多酚;N. M. Kim 等^[4]采用浸提法对桂皮进行了研究并结合 GC-MS 进行了分析。该法操作简便易行,但耗用溶剂量大、步骤繁琐,且易引入新的杂质和导致被测物的损失、污染空气,效率较低,易乳化且重现性差。

回流法是另一种传统的溶媒萃取方法,S. J. Park 等^[5]用醇回流法提取,得到龙眼的醇提取物。郝彩琴等^[6]用醇回流法提取,从秦艽中获得了龙胆苦苷。该法操作较简便,但能耗大、耗时、耗用溶剂量大。

索氏提取法 SE(soxhlet extraction)也是一种传统的萃取方法。常城等^[7]采取 SE 技术提取,从裙带菜中得到裙带菜提取物。买买提江·依米提等^[8]采用 SE 法提取,从新疆小白杏的杏仁中得到杏仁油。该法耗时长、溶剂用量大、不易控制,提取的效率不高,但提取率尚可。

连续动态逆流提取方法也是一种提取分离天然产物的方法。王英^[9]采用连续动态逆流提取方法从灵芝和竹叶中得到了灵芝多糖和竹叶黄酮。宋伟等^[10]采用连续逆流提取法从丹参中得到了丹酚酸 A 等酚酸类物质。连续动态逆流提取法对植物有效成分的提取具有提取率高、溶剂用量少等优点,但

存在提取时间仍较长、设备体积较大及一次性投资大等缺陷,阻碍了动态逆流在实际中的应用和推广。

同时蒸馏萃取技术 SDE(simultaneous distillation and solvent extraction)也能有效提取天然烟用香料的有效成分。刘百战^[11]采用 SDE 技术提取了芥末膏制品的挥发性成分,并注意到 SDE 法不能分离出如丙二醇等水溶性成分。李红霞等^[12]采用改进的 SDE 法(水蒸气蒸馏同时用乙酸乙酯萃取)分离了凉山杜娟叶中的挥发油成分。黄世杰等^[13]采用 SDE 技术提取了多种香精。王花俊等^[14]采用 SDE 法提取枸杞酒的香味成分。同时蒸馏萃取技术具有良好的重复性和较高的萃取量,适合于天然香料的提取以及微量成分的定性和定量分析。

1.3 压榨法

压榨法是另一种传统的提取方法,集中应用在柑橘类精油的制取上,包括冷榨法和冷磨法。苏晓云^[15]指出,用该法制得的柑橘类精油出油色泽淡黄,虽出油率仅为 1.3% 左右,但其香气较接近于天然果香,适合于工业大规模的连续化生产。史云东等^[16]用压榨法提取,从普洱茶籽中制得了普洱茶籽油。该法提取率不高,但由于其提取过程没有加热,故香料不易氧化变质。

2 新兴技术

2.1 连续液液萃取

天然香料的提取还有许多近年来新兴的方法,而连续液液萃取 LLE(liquid-liquid extraction)就是其中的一种。朱晓兰等^[17]利用 LLE 技术从啤酒花中提取并分离出啤酒花酐的香味成分。黄世杰等^[18]同样利用 LLE 技术从烟用香精样品中提取成分。该法能够简化液液萃取步骤,从而高效、省时、节约溶剂,有效避免乳化现象,并能取得较好的回收率和重现性。

2.2 固相微萃取

固相微萃取技术 SPME(solid-phase micro extraction)自 1989 年提出以来,得到了广泛的研究和应用,该技术具有富集效率高、操作简单、无污染、选择性好等优点^[19-23],已经用于浸膏的分析。刘百战^[11]采用 SPME 技术分离得到了芥末膏制品的挥发性成分,并用 GC-MS 进行了分析,该方法用聚二甲基硅氧烷(PDMS)纤维头对极性较强的成分的取样效果不理想,而用聚乙二醇二乙烯苯纤维头顶空取样的萃取效果最好。王道平等^[24]采用 SPME 提取

茶叶的香气成分并进行了鉴定和定量分析. 该法快速、高效、污染小、成本低, 易于推广应用.

2.3 液相微萃取

液相微萃取技术 LPME (liquid-phase micro extraction) 是将微量的有机萃取液插入样品或悬于样品之上, 在溶剂用量上可以看做是液液萃取的微型化, 萃取与进样都只需一个极简单的装置——微量进样器. 廖堃等^[25]采用顶空—液相微萃取 (HS-LPME) 技术提取了 XJ1 香精. 黄妙玲等^[26]用 HS-LPME 提取法得到了金盏花中的挥发性成分. 该法萃取与浓缩一步完成, 灵敏度高、耗材少、简单快速、污染少、便宜且能达到与 SPME 相同的萃取效果.

2.4 单液滴微萃取

单液滴微萃取技术 SDME (single-drop micro extraction) 也是一种提取香料方法. 姜海珍等^[27]采用顶空—单液滴微萃取 (HS-SDME) 提取了模拟液体食品香精, 并用 GC-MS 鉴定出 2-乙酰基呋喃等物质. A. R. Fakhari 等^[28]采用 HS-HDME 提取法, 从狭叶薰衣草中得到了薰衣草的香精油. 该方法的优点是不使用溶剂、样品用量小、操作简便快捷、成本低.

2.5 分子蒸馏

分子蒸馏技术 MD (molecular distillation)^[29-30]是近年迅速发展的新型液液分离技术. 因该法特别适用于高沸点、热敏性以及易氧化物料的分离纯化, 尤其是香味、有效成分的活性等对温度极为敏感的天然产物的分离, 同时具有高真空、分离温度低等优点, 已广泛应用于食品、医药、日化、香料等领域, 特别是天然物质分离与提取. 常进文等^[31]采用分子蒸馏技术对苦水玫瑰浸膏的粗提取物进行精制, 获得了苦水玫瑰的挥发油. 高英等^[32]运用分子蒸馏技术于香附油有效成分的富集. 但是分子蒸馏的设备结构复杂、技术要求高、一次性投入较大.

2.6 超声萃取

超声萃取 UE (ultrasonic extraction) 也叫超声波提取, 也是一种提取香精香料的有效方法. 杨月云等^[33]利用超声萃取八角茴香得到八角茴香油. 刘职瑞等^[34]用乙醚对牡丹皮进行超声萃取, 得到了牡丹皮挥发油. 该技术是近年来应用到天然产物有效成分提取、分离的一种新的手段, 可简化操作、缩短提取时间、增加提出物的得率, 能量消耗较小.

2.7 超临界流体萃取

超临界流体萃取技术 SFE (supercritical fluid ex-

traction) 在生物制药、食品加工、天然成分提取、香精香料的纯化分离、精细化工等方面都获得了成功. 超临界 CO₂ 流体萃取过程可在常温下进行, 并且 CO₂ 无毒、无残留, 特别适合于性状不稳定的天然产物的提取和分离. 李晓等^[35]采用超临界 CO₂ 流体萃取技术提取, 得到了橙黄色澄清液体状的辛夷的挥发油. 舒俊生等^[36]采用 SFE 法从款冬花中提取得到其精油. 该方法得到的产品香气较好, 但设备及工艺技术要求较高, 投资较大.

2.8 微波萃取

微波辅助提取法 MAE (microwave assisted extraction) 也是一种高效的提取方法. 微波具有用量少、穿透力强、选择性高、加热效率高等特点, 微波辅助萃取技术已被应用于多种植物成分的萃取. 张成江等^[37]采用微波辅助水蒸气蒸馏法提取枸杞子挥发油. 卢圣楼等^[38]运用 MAE 提取, 从神秘果种子中得到齐墩果酸. 微波辅助萃取与常规索氏萃取法相比较, 微波加热的热效率高, 温度升高快速而均匀, 能够使药材中的有效成分得以充分释出, 缩短萃取时间, 较大程度地提高萃取效率. 石若夫等^[39]采用微波辐照诱导萃取法得到了香叶天竺葵的挥发油. 用该法得到的产品品质好、色泽浅, 而且高选择性、高效并不会破坏天然热敏物质的结构, 其不足之处是只能获得产物的部分的主要组分.

2.9 超高压提取

超高压提取 UHPE (ultrahigh-pressure extraction) 也称超冷等静压提取. 王花俊等^[40]采用 UHPE 对香荚兰豆进行提取处理, 得到香兰素; 宁志刚等^[41]采取 UHPE 技术与传统技术分别提取乌头原碱, 发现超高压耗时分别为热回流的 1/72、煎煮法的 1/14, 而提取率分别为热回流的 5 倍、煎煮法的 7 倍. 由此可见, 超高压法具有耗时短、效率高的优点, 但超高压萃取不能连续进行、设备投入大、机理研究不够充分等缺点, 限制了它在天然香料萃取中的应用.

2.10 搅拌棒吸附萃取

1999 年, E. Baltussen 等^[42]提出搅拌棒吸附萃取技术 SBSE (stir bar sorptive extraction), 该技术是一种较新的样品预处理技术. SBSE 的原理与 SPME 相同, 其不同之处在于 SPME 的聚合物涂层纤维由涂有 25 μL PDMS 涂层的 10 mm 长的搅拌棒代替, 而后者对水样中的溶质有很好的萃取富集能力. 因

SBSE 比 SPME 小得多,从而可获得更高的萃取回收率. 该法重现性好、灵敏度高、不使用有机溶剂. 目前,国外在环境、生物和食品^[43-46]等领域都已普遍地运用了 SBSE 技术,为挥发性和半挥发性溶质的测定提供了简单而灵敏的分析工具. 国内 SBSE 的应用还不够广泛^[47].

2.11 旋转锥体柱蒸馏

旋转锥体柱蒸馏方法 SCCD (spinning cone column distillation) 是天然香料提取中使用较为前沿的技术,特别适用于汽提和保存果味香味物质,以及富集水溶性物质. Y. Y. Belisario-Sanchez 等^[48]采用 SCCD 提取分离技术,从红葡萄酒、白葡萄酒和玫瑰红葡萄酒中脱去了其中所有的醇成分,得到了脱醇葡萄酒. 该提取技术的主要优点是可以灵活控制萃取的香味物质的组成及特性,能够处理浆料或高黏性的果浆,蒸馏时间短,温度可以调节,压力降可以忽略,方便清洗,提取出的挥发性物质最完整,回收量最多,物质损失最少,萃取可溶性物质耗时最短,且含量最大;但在国内,SCCD 的应用几乎仍然是空白.

3 展望

今后,天然烟用香料的提取和制备技术的研究还是需要向更安全、更低害的方向发展,诸如成品中的有害物质残留量更少,将有害物质转变为无害物质,重金属残留量降低,提取过程对环境友好等. 另外,一些新型材料的研究开发也是不可或缺的,如用于 SPME 的取样头,SBSE 的涂膜等. 由于到目前为止的提取手段都有其适用范围,并且能耗大都较大,从而造成资源浪费,因此,开发更加高效、节能并且适用范围广的提取天然香料的技术将是今后所追求的方向.

参考文献:

- [1] Qiu B, Lv Q, Cheng Y, et al. GC-MS analysis and antimicrobial activity of essential oils from the fresh and dried roots of *codonopsis cordifolioides*[J]. *Nat Prod Res Dev*, 2010(22):445.
- [2] 胡文杰,高捍东,江香梅. 响应面法优化樟树叶精油水蒸气蒸馏提取工艺[J]. *江西农业大学学报*, 2013, 35(1):144-151.
- [3] 陈汝盼,李大刚. 浸提-沉淀法提取茶叶脚料中的茶多酚[J]. *黎明职业大学学报*, 2012(4):51.
- [4] Kim N M, Ko S R, Choi K J, et al. Effect of some factors on extraction of effectual components in cinnamon extracts [J]. *J Korean Agric Chem Soc*, 1993, 36(1):17.
- [5] Park S J, Park D H, Kim D H, et al. The memory-enhancing effects of *Euphoria longan* fruit extract in mice [J]. *Journal of Ethnopharmacology*, 2010, 128(1):160.
- [6] 郝彩琴,郭鸿雁,冷晓红,等. 正交优选动态回流法提取秦艽中龙胆苦苷工艺[J]. *西北林学院学报*, 2013, 28(1):123.
- [7] 常城,胡有特,赵明月,等. 裙带菜提取物的 GC/MS 分析及其在卷烟中的应用[J]. *烟草科技*, 2011(2):39.
- [8] 买买提江·依米提,艾合买提·沙塔尔,张大海,等. 微波提取法与索氏提取法提取杏仁油的比较研究[J]. *新疆农业科学*, 2010, 47(4):731.
- [9] 王英. 强化连续动态逆流的研究[D]. 无锡:江南大学, 2009.
- [10] 宋伟,赵桓. 丹参动态连续逆流提取工艺初步探索[J]. *科学与财富*, 2011(3):217.
- [11] 刘百战. 固相微萃取和同时蒸馏萃取与气相色谱/质谱法分析芥末膏制品的风味物质[J]. *分析化学*, 2000, 28(12):1489.
- [12] 李红霞,董晓楠,丁明玉. 四川凉山杜鹃挥发油成分的同时蒸馏萃取与 GC/MS 分析[J]. *药物分析杂志*, 2000, 20(2):78.
- [13] 黄世杰,陈志燕,蒋宏霖,等. 主成分分析法在烟用香精质量控制中的应用[J]. *烟草科技*, 2009(8):31.
- [14] 王花俊,刘利峰,张峻松. 利用气相色谱-质谱法测定枸杞酒中的香味成分[J]. *河南农业科学*, 2011, 40(8):210.
- [15] 苏晓云. 压榨法在精油提取中的应用[J]. *价值工程*, 2010(1):51.
- [16] 史云东,贾琳,李祥,等. 压榨法与热浸提法提取普洱茶叶油的对比研究[J]. *粮油食品科技*, 2011, 19(4):17.
- [17] 朱晓兰,刘百战,时亮,等. 啤酒花甾挥发性香味成分的 GC/MS 分析[J]. *分析测试学报*, 2000, 19(1):59.
- [18] 黄世杰,王维刚,蒋宏霖,等. GC/MS 结合程度相似度用于烟用香精质量评价[J]. *安徽农业科学*, 2009, 37(19):8824.
- [19] Zhang Z Y, Pawliszyn J. Headspace solid phase microextraction [J]. *Anal Chem*, 1993, 65:1843.
- [20] Zhang Z Y, Pawliszyn J. Quantitative extraction using an internally cooled solid phase microextraction device [J]. *Anal Chem*, 1995, 67(1):34.
- [21] Eisert R, Levsen K. Solid phase microextraction coupled to gas chromatography: a new method for the analysis of organics in water [J]. *J Chromatogr A*, 1996, 733:143.

- [22] Louch D, Motlagh S, Pawliszyn J. Dynamics of organic compound extraction from water using liquid-coated fused silica fibers[J]. *Anal Chem*, 1992, 64(10):1187.
- [23] 曲国福, 陆舍铭, 詹家芬, 等. 固相微萃取-气相色谱-质谱法建立烟用香精指纹图谱[J]. *分析实验室*, 2008, 27(5):91.
- [24] 王道平, 甘秀海, 梁志远, 等. 固相微萃取与同时蒸馏萃取法提取茶叶香气成分[J]. *西南农业学报*, 2013, 26(1):131.
- [25] 廖莹, 张翼, 肖竞. 顶空-液相微萃取在烟用香精分析中的应用[J]. *烟草科技*, 2007(6):39.
- [26] 黄妙玲, 杨得坡, 梁祈, 等. 顶空液相微萃取法与水蒸汽蒸馏法提取金盏花挥发性成分的比较研究[J]. *中山大学学报:自然科学版*, 2010, 49(1):145.
- [27] 姜海珍, 陈海涛, 孙保国, 等. 液体食品香精挥发性成分顶空-单液滴冷凝分析方法的建立[J]. *食品科学*, 2007, 28(9):478.
- [28] Fakhari A R, Salehi P, Heydari R, et al. Hydrodistillation-headspace solvent microextraction, a new method for analysis of the essential oil components of *Lavandula angustifolia* Mill[J]. *J Chromatogr A*, 2005, 1098(1/2):14.
- [29] 邢红丽. 分子蒸馏技术的应用与发展[J]. *武汉工业学院学报*, 2005, 24(1):65.
- [30] 刘华, 葛发欢. 分子蒸馏新技术在天然产物分离和其它领域中的应用[J]. *中药材*, 1999, 22(3):152.
- [31] 常进文, 曹珊, 阳辉文, 等. 用亚临界四号溶剂和分子蒸馏技术提取苦水玫瑰挥发油[J]. *香精香料化妆品*, 2013(1):11.
- [32] 高英, 李卫民, 冯毅凡, 等. 分子蒸馏技术在富集香附油有效成分中的应用[J]. *中国民族医药杂志*, 2005, 11(6):41.
- [33] 杨月云, 王小光. 超声辅助萃取八角茴香油的工艺研究[J]. *中国调味品*, 2012, 37(9):55.
- [34] 刘取瑞, 刘文庸, 吴豪, 等. 水蒸汽蒸馏与乙醚超声萃取牡丹皮挥发油的比较研究[J]. *药学实践杂志*, 2010, 28(4):265.
- [35] 李晓, 姚光明, 邬亚萍, 等. 辛夷挥发油化学组分的GC/MS分析及在卷烟加香中的应用[J]. *烟草科技*, 2002(4):6.
- [36] 舒俊生, 黄兰, 牛勇, 等. 同时蒸馏萃取法和超临界萃取法制备款冬花精油成分的研究[J]. *现代食品科技*, 2013, 29(3):591.
- [37] 张成江, 娄方明, 谢增琨. 不同方法提取的枸杞子挥发油化学成分的研究[J]. *遵义医学院学报*, 2011, 34(2):117.
- [38] 卢圣楼, 刘红, 江虹, 等. 微波辅助提取-HPLC法测定神秘果种子中齐墩果酸[J]. *湖北农业科学*, 2012, 51(4):816.
- [39] 石若夫, 王关林. 微波辐射诱导萃取香叶天竺葵挥发油[J]. *大连理工大学学报*, 2001, 41(5):542.
- [40] 王花俊, 刘利锋, 张俊松. 超高压处理对香荚兰豆中香兰素提取率的影响[J]. *中国调味品*, 2011, 36(9):113.
- [41] 宁志刚, 崔彦丹, 刘春梅, 等. 超高压提取技术应用于乌头注射液生产[J]. *吉林中医药*, 2006, 26(11):68.
- [42] Baltussen E, Sandra P, David F, et al. Stir bar sorptive extraction (SBSE), a novel extraction technique for aqueous samples: theory and principles[J]. *J Microcolumn Sep*, 1999(11):737.
- [43] Kolahgar B, Hoffmann A, Helden A C. Application of stir bar sorptive extraction to the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous samples[J]. *J Chromatogr A*, 2002, 963(1/2):225.
- [44] Xu Z, Hu Y, Hu Y, et al. Investigation of ractopamine molecularly imprinted stir bar sorptive extraction and its application for trace analysis of β_2 -agonists in complex samples[J]. *J Chromatography A*, 2010, 1217:3612.
- [45] Popp P, Baucera C, Wennrich L. Determination of chlorophenols in soils using accelerated solvent extraction combined with solid phase micro extraction[J]. *Anal Chem*, 2001, 426:1.
- [46] Lowry S, Jager D, Gracia A, et al. Stir bar sorptive extraction-gas chromatography-mass spectrometry analysis of tetramethylene disulfotetramine in food: Method development and comparison to solid-phase micro extraction[J]. *Anal Chim Acta*, 2009, 635:162.
- [47] Xu Y, Liu W, Zhao J, et al. Using stir bar sorptive extraction-gas chromatography[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2005, 33(10):1401.
- [48] Belisario-Sanchez Y Y, Taboada-Rodriguez A, Marin-Iniesta F, et al. Dealcoholized wines by spinning cone column distillation: Phenolic compounds and antioxidant activity measured by the 1, 1-diphenyl-2-picrylhydrazyl method[J]. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 2009, 57:6770.