



王茹楠,许红涛,吕新亮,等.大孔树脂富集再造烟叶浓白水中致香成分的研究[J].轻工学报,2023,38(2):94-101.

WANG R N, XU H T, LYU X L, et al. Enrichment of aroma components in cloudy water of reconstituted tobacco by macroporous adsorption resin[J]. Journal of Light Industry, 2023, 38(2): 94-101.

DOI: 10. 12187/2023. 02. 012

# 大孔树脂富集再造烟叶浓白水中致香成分的研究

王茹楠,许红涛,吕新亮,薛建中,李华雨

河南卷烟工业烟草薄片有限公司技术中心,河南许昌461000

**摘要:**通过气相色谱质谱技术、超高效液相色谱质谱技术分析再造烟叶浓白水中致香成分,采用大孔树脂富集浓白水中致香成分并优化富集工艺参数,考查不同富集组分对卷烟感官品质的影响。结果表明:浓白水中主要致香成分为烟碱,质量浓度约为63 mg/L,还含有少量的3-氧代- $\alpha$ -紫罗兰酮、苯乙醇、去氢新烟碱等成分;LS313型大孔树脂最适用于富集浓白水中的致香成分,最佳富集工艺为上样流速11 mL/min,上样量8.2 L,洗脱溶剂为无水乙醇,洗脱流速2 mL/min,乙醇用量140 mL,该条件下洗脱液中烟碱质量浓度相对于浓白水提高了53倍,回收率为92.6%,表明大孔树脂法对浓白水中致香成分有较好的富集效果;富集组分对卷烟样品感官品质具有不同的正向作用,主要影响烟气浓度、劲头和烟香。

**关键词:**再造烟叶;浓白水;大孔树脂;致香成分;烟碱

**中图分类号:**TS452 **文献标识码:**A **文章编号:**2096-1553(2022)05-0094-08

## 0 引言

造纸法再造烟叶因其填充值高、焦油释放量低、内在化学成分可调等优点,已成为卷烟配方中不可缺少的组成部分,其生产过程主要包括萃取浓缩、制浆、抄造、涂布干燥等工序。抄造工序中上网浆料需进行网部脱水,大部分的水及细小固体物穿过成形网流出,呈奶白色的悬浮液,称为浓白水,其主要来源于纸机网部过滤、真空脱水压榨及损纸浆<sup>[1-2]</sup>,年产10 000 t的造纸法再造烟叶生产线每天约产生1000 t浓白水。浓白水成分复杂,含有细小纤维、碳

酸钙填料、助留剂等物质,同时还富含尼古丁、酯类、醛酮类、芳香环类等烟草致香成分<sup>[3-4]</sup>。生产企业通常将浓白水净化处理后用于上网浆料调浓、纸机高低压喷淋及配浆,最终作为废水排放,其中的烟碱及其他致香成分进入废水处理系统,不仅造成烟草本香物质损失,同时还会增加污水处理负荷。近年来,关于再造烟叶浓白水的研究主要集中在菌落分析<sup>[5]</sup>、净化处理<sup>[6-8]</sup>等方面,对再造烟叶生产过程中致香成分的相关研究主要集中在提取和浓缩工序<sup>[9-13]</sup>,关于浓白水中致香成分回收利用的相关研究尚不多见。

收稿日期:2022-03-02

基金项目:国家烟草专卖局资助项目(110202102016)

作者简介:王茹楠(1989—),女,河南省郑州市人,河南卷烟工业烟草薄片有限公司工程师,主要研究方向为烟草化学。E-mail:wangrunanwrm@126.com

通信作者:李华雨(1974—),女,河南省漯河市人,河南卷烟工业烟草薄片有限公司高级工程师,博士,主要研究方向为烟草化学。E-mail:lihuayu266@163.com

香精香料、中草药等行业对加工过程中致香成分或有效成分的富集分离均有报道,常用的提取方法有溶剂萃取法<sup>[14-15]</sup>、大孔树脂吸附法<sup>[16-17]</sup>、超临界 CO<sub>2</sub> 萃取法<sup>[18-20]</sup>、膜分离法<sup>[21-22]</sup>等。其中大孔树脂吸附法具有吸附量高、化学稳定性好、成本低、树脂易再生等优势,已广泛应用于天然产物中目标物的分离提取。鉴于此,本研究拟以再造烟叶浓白水为研究对象,利用气相色谱质谱技术(GC-MS)和超高效液相色谱质谱技术(UPLC-MS)分析浓白水致香成分,采用大孔树脂富集浓白水中致香成分,通过静态和动态吸附-解吸实验筛选适宜的大孔树脂并优化富集工艺参数,考查富集成分对卷烟感官品质的影响,以期对浓白水中致香成分的回收和资源化利用提供依据,进而促进卷烟生产企业清洁生产 and 绿色发展。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

主要材料:浓白水,由河南卷烟工业烟草薄片有限公司提供,经 100 nm 碳化硅陶瓷膜净化处理;大孔树脂(LS106B、LS305、LS5、LS620、LS300B、LS313),由蓝深特种树脂有限公司提供,其物性参数见表 1;黄金叶(硬红旗渠)空白烟,河南中烟工业有限责任公司提供。

主要试剂:二氯甲烷(分析纯),天津市富宇精细化工有限公司产;无水乙醇、氢氧化钠,均为分析纯,天津市凯通化学试剂有限公司产;盐酸(分析纯),洛阳市化学试剂厂产;甲醇、正己烷、乙腈,均为色谱纯,德国 EMD Millipore 公司产;烟碱,美国 A Chemtek 公司产;正构烷烃 C7-C30,上海安谱实验科技股份有限公司产。

表 1 大孔树脂物性参数

Table 1 Physical parameters of macroporous resin

树脂编号	极性	比表面积/m <sup>2</sup>	孔径/nm
LS106B	非极性	1000~1200	3~5
LS301	非极性	1000~1200	4~6
LS305	非极性	800~1000	7~8
LS5	弱极性	700~800	7~8
LS620	弱极性	800~1000	8~10
LS300B	弱极性	600~800	10~12
LS313	中极性	600~800	10~12

主要仪器:ZHP-2102 L 恒温振荡培养箱,常州普天仪器制造有限公司产;DryVap 全自动定量浓缩仪,美国 Horizon Technology 公司产;ME-204E 型电子天平(感量 0.1 mg),梅特勒-托利多公司产;Reveleris X2 Flash 中压制备色谱仪,美国 Grace 公司产;Millipore A10 超纯水仪,美国 Millipore 公司产;Xevo G2Q TOF UPLC-MS 联用仪,美国 Waters 公司产;ISQ7000 GC-MS 联用仪,美国 Thermo Fisher 公司产。

### 1.2 实验方法

**1.2.1 浓白水中致香成分提取与分析** 致香成分提取:取 20 mL 浓白水,加入 80 mL 水,再加入 20 mL 二氯甲烷进行液液萃取,在恒温振荡培养箱中于 25 °C、200 r/min 条件下吸附 30 min;分离获得有机相,加入适量无水硫酸钠过夜,定量滤纸过滤,并用 60 mL 二氯甲烷洗涤 3 次,合并滤液后浓缩至 1 mL,0.45 μm 滤膜过滤后用于 GC-MS 分析。

GC-MS 分析条件:DB-5 MS 毛细管色谱柱(60 m×0.25 mm×0.25 μm);进样口温度 280 °C;载气流速为 1.0 mL/min;进样量 1 μL;分流比为 10:1;GC 升温程序为 50 °C 并保持 3 min,以 10 °C/min 的速率升温至 150 °C 并保持 0.5 min,以 5 °C/min 的速率升温至 280 °C 并保持 5 min。EI 电离源,离子源温度为 280 °C,电离能量为 70 eV,传输线温度为 280 °C,溶剂延迟为 6 min,总离子流模式扫描。

GC-MS 分析结果利用 NIST21 标准谱库进行检索,结合保留指数(RI)进行定性分析。烟碱质量浓度以烟碱标准曲线进行定量,其他致香成分的质量浓度以烟碱计。

正构烷烃系列标准品按照相同分析条件进行 GC-MS 检测,目标物 RI 的计算采用正构烷烃系列标准品作为参考,计算公式为

$$RI = 100n + 100[t(x) - t(n)]/[t(n+1) - t(n)]$$

式中, $n$  和  $n+1$  分别为目标物出峰前后相邻正构烷烃的碳原子数, $t(x)$ 、 $t(n)$  和  $t(n+1)$  分别为目标物及其出峰前后相邻正构烷烃的保留时间。

**1.2.2 大孔树脂预处理** 将大孔树脂于乙醇中浸泡 24 h 后,采用抽滤法去除乙醇,并用蒸馏水多次反复洗涤,直至滤液没有乙醇味。之后采用 1 mol/L 的氢氧化钠溶液浸泡大孔树脂 5 h,抽滤

法去除大孔树脂中的氢氧化钠溶液并用蒸馏水将树脂洗至中性,再用 1 mol/L 的盐酸溶液充分浸泡大孔树脂 5 h,抽滤法去除树脂中的盐酸溶液,同样再用蒸馏水反复洗至中性,并去除残留的蒸馏水备用。

**1.2.3 大孔树脂富集工艺优化** 大孔树脂类型筛选:为筛选适宜的大孔树脂回收浓白水中的致香成分,通过静态吸附-解吸实验考查 7 种大孔树脂对浓白水中致香成分的吸附效果,采用 GC-MS 分析洗脱液中致香成分的质量浓度。具体方法为:将 7 种大孔树脂各取 1 g 分别置于不同的锥形瓶中,加入 300 mL 浓白水,在恒温振荡培养箱中于 30 ℃、200 r/min 条件下吸附 6 h。滤去浓白水,用 16 mL 无水乙醇分 4 次洗脱,每次洗脱时间为 30 min,合并洗脱液,经 0.45 μm 滤膜过滤后进行 GC-MS 分析,分析方法同 1.2.1。

洗脱溶剂中乙醇体积分数选择:大孔树脂的解吸溶剂常用的有乙醇、甲醇、丙酮等有机溶剂,考虑到烟草的吸食安全性,本研究选用乙醇作为洗脱溶剂,并采用静态吸附-解吸实验结合 UPLC-MS,考查乙醇体积分数对解吸效果的影响。具体方法为:取 6.3 g 的筛选出的大孔树脂置于锥形瓶中,加入 1 L 浓白水,在恒温振荡培养箱中于 30 ℃、200 r/min 条件下吸附 6 h。滤去浓白水,将吸附后的大孔树脂分成 6 份,每份 1 g,置于 20 mL 顶空瓶中,分别用 16 mL 体积分数为 10%、30%、50%、70%、90% 和 100% 的乙醇分 4 次洗脱,每次洗脱时间为 30 min,合并洗脱液,经适当倍数稀释后对洗脱液中烟碱的质量浓度进行 UPLC-MS 分析。

大孔树脂最佳吸附流速和上样量选择:将筛选得到的大孔树脂进行预处理后,采用湿法装填于中压制备色谱仪配备的 70 mL 上样层析柱中,将净化后的浓白水分别以 8 mL/min、11 mL/min、14 mL/min、17 mL/min、20 mL/min 的流速通过装有大孔树脂的层析柱进行动态吸附,每处理约 500 mL 浓白水

收集一次流出液,并在临近吸附终点时加快取样速度,采用 UPLC-MS 测定烟碱质量浓度,以流出液中烟碱质量浓度达到进样质量浓度 10% 时为泄漏点,绘制吸附曲线,分析各吸附流速下达到泄漏点时处理的浓白水量,最终确定浓白水最佳吸附流速和上样量。

大孔树脂最佳洗脱流速选择:以最佳吸附流速过层析柱,待吸附完全后,用 1 倍柱体积蒸馏水洗脱上样柱,然后用无水乙醇以不同流速(1 mL/min、2 mL/min、3 mL/min、4 mL/min、5 mL/min)洗脱,紫外在线监测波长选择 220 nm,结合紫外监测峰,每瓶收集 20~35 mL 洗脱液,取少量的洗脱液经适当倍数稀释后,采用 UPLC-MS 测定其烟碱含量,绘制洗脱曲线,确定最佳洗脱流速。

UPLC-MS 分析条件:BEH C<sub>18</sub> 色谱柱(2.1 mm×100 mm,1.7 μm);流动相中 A 为 10 mmol/L 乙酸铵与 0.01% 甲酸混合溶液,B 为乙腈;柱温 35 ℃;进样量 5 μL;流速为 0.4 mL/min。梯度洗脱程序为 0~1 min,2% B;1~4 min,2%~10% B;4~6 min,10%~35% B;6~7 min,35%~2% B;7~8 min,2% B。电喷雾(ESI)离子源,正离子电离模式,毛细管电压为 3.0 kV,锥孔电压为 60 V,离子源温度为 120 ℃,脱溶剂气温度为 400 ℃,脱溶剂气(氮气)流量为 500 L/h。

**1.2.4 烟碱和致香成分质量浓度测定** 采用外标法对烟碱质量浓度进行定量。分别以甲醇和水为溶剂,将烟碱标准溶液母液配制成不同质量浓度的系列标准溶液,其中甲醇为溶剂的系列标准溶液用于 GC-MS 检测,水为溶剂的系列标准溶液用于 UPLC-MS 检测。GC-MS 和 UPLC-MS 测定的标准曲线如表 2 所示。

洗脱液中致香成分的质量浓度计算公式为

$$C_x = (A_x \times C_1) / A_1$$

式中: $C_x$  为洗脱液中致香成分的质量浓度/(mg·L<sup>-1</sup>), $A_x$  为 GC-MS 中该致香成分的峰面积, $A_1$  为

表 2 烟碱标准曲线

Table 2 Standard curve of nicotine

方法	保留时间/min	定量离子	质量浓度范围/(mg·L <sup>-1</sup> )	标准曲线	相关系数 R <sup>2</sup>
GC-MS	19.7	84.1	1.0~503.5	$y = 6\ 243\ 706.1x + 30\ 778\ 854.0$	0.999 1
UPLC-MS	2.2	163.1	0.08~10.07	$y = 4\ 727.9x + 207.8$	0.999 6

GC-MS 中烟碱的峰面积,  $C_1$  为根据 GC-MS 法标准曲线计算的烟碱质量浓度/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )。

**1.2.5 富集组分卷烟感官品质评价** 将浓白水以最优富集工艺得到的洗脱液进行分段收集并进行嗅闻分析,每段收集 20 mL,发现 40~140 mL 段的洗脱液具有烟香味,对这部分洗脱液进行感官品质评价。将富集分离的洗脱液按照质量分数 0.1% 的用量添加到黄金叶(硬红旗渠)空白烟中,对照组添加无水乙醇,1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>、4<sup>#</sup>、5<sup>#</sup> 分别为添加 40~60 mL、60~80 mL、80~100 mL、100~120 mL、120~140 mL 段洗脱液的卷烟,依据《卷烟中式卷烟风格感官评价方法》(YC/T 497—2014)<sup>[23]</sup> 对富集

组分进行感官品质评价,评价指标主要包括舒适感特征和烟气特征。

## 2 结果与讨论

### 2.1 浓白水中的致香成分分析结果

浓白水中各致香成分的质量浓度如表 3 所示。由表 3 可知,浓白水中主要致香成分是烟碱,每升浓白水约含烟碱 9 mg,约含其他致香成分 0.6 mg,烟碱占比约 94%。除烟碱外,浓白水中致香成分质量浓度较高的是 3-氧代- $\alpha$ -紫罗兰酮、2,7,11-西柏烷三烯-4,6-二醇、顺-Z- $\alpha$ -环氧化红没药烯、苯乙醇、去氢新烟碱,均高于 35  $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

表 3 浓白水中致香成分的质量浓度

Table 3 Mass concentration of aroma components in cloudy water

序号	保留时间/min	化合物	RI/RI*	定量离子	质量浓度/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	序号	保留时间/min	化合物	RI/RI*	定量离子	质量浓度/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )
1	6.174	丙酸	—/706	74.0	0.03	25	24.407	3-羟基- $\beta$ -大马酮	1619/1618	69.1	9.28
2	6.729	乙偶姻	713/713	45.1	17.55	26	24.819	巨豆三烯酮 2	1639/1473	133.0	3.77
3	7.164	异戊醇	740/736	55.1	—	27	25.101	3-氧代- $\alpha$ -紫罗兰醇	1652/1647	108.1	17.03
4	7.422	吡啶	750/746	79.1	3.91	28	25.203	3-氧代- $\alpha$ -紫罗兰酮	1656/1661	108.1	91.21
5	7.963	2,3-丁二醇	784/788	45.1	3.36	29	25.744	3-氧代-7,8-二氢- $\alpha$ -紫罗兰酮	1682/1682	135.1	10.22
6	9.358	糠醇	855/860	98.0	1.45	30	25.972	3-羟基-5,6-环氧- $\beta$ -紫罗兰酮	1693/1690	123.1	7.19
7	12.895	苯甲醇	1038/1036	79.1	12.19	31	26.383	3-氧代-7,8-二氢- $\alpha$ -紫罗兰醇	1712/1711	135.1	1.43
8	13.337	2-乙酰吡咯	1063/1063	94.1	15.73	32	26.472	可替宁	1717/1713	98.1	5.38
9	14.381	苯乙醇	1120/1116	91.1	36.72	33	27.020	松柏醇	1743/1743	137.1	2.03
10	14.949	4-氧代异佛尔酮	1152/1145	68.1	1.55	34	27.897	黑麦草内酯	1785/1793	111.1	1.92
11	18.139	2-甲氧基-4-乙炔基苯酚	1319/1316	150.1	0.47	35	28.064	4-羟基-3,5,6-三甲基-4-[(1E)-3-氧代-1-丁烯基]-2-环己烯-1-酮	1793/—	124.1	15.76
12	18.969	茄酮	1360/1373	93.1	2.41	36	28.941	新植二烯	1836/1838	68.1	5.06
13	19.901	香兰素	1406/1404	152.1	0.88	37	31.268	棕榈酸	1953/1968	73.0	30.23
14	20.282	对羟基苯乙醇	1425/1442	107.1	1.20	38	31.618	东莨菪内酯	1970/1985	192.2	14.90
15	20.561	降烟碱	1438/1435	119.1	1.00	39	32.175	9H-吡啶[3,4-b]吡啶	2000/2013	168.1	1.38
16	20.656	麦斯明	1443/1442	118.1	3.51	40	33.720	异西柏醇	2082/2073	43.1	5.73
17	21.687	二烯烟碱	1492/1488	158.1	15.60	41	35.080	十八酸	2156/2172	73.0	7.82
18	21.802	1,3,7,7-四甲基-2-氧杂双环[4.4.0]-5-萜烯-9-酮	1497/—	193.1	2.56	42	35.839	2,7,11-西柏三烯-4,5-二醇	2198/—	43.1	12.41
19	22.054	假木贼碱	1509/1514	105.1	4.54	43	36.148	顺-Z- $\alpha$ -环氧化红没药烯	2215/—	43.1	51.78
20	22.095	2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚	1511/1513	205.1	9.85	44	36.808	2,7,11-西柏烷三烯-4,6-二醇	2253/—	81.0	63.23
21	22.639	去氢新烟碱	1537/1532	105.1	35.95	45	38.662	9-十八烯酰胺	2363/2386	59.4	12.15
22	23.000	2,3'-联吡啶	1553/1556	156.1	30.12			合计			593.66
23	23.016	二氢猕猴桃内酯	1554/1532	111.1	18.85	46	19.040	烟碱	1363/1361	84.1	9 003.54
24	23.799	巨豆三烯酮 1	1591/1473	133.0	4.32			总计			9 597.20

注:1. 烟碱质量浓度=GC-MS 法标准曲线计算的烟碱质量浓度 $\times 1000/20$ ;2. 其他致香成分质量浓度=目标物峰面积 $\times$ 烟碱质量浓度/烟碱峰面积;3. RI 和 RI\* 分别为本实验测得和 NIST 库中保留指数;4. —表示未检出,下同。

采用二氯甲烷液液萃取法分析致香成分含量时,二氯甲烷不能把浓白水中的烟碱及其他致香成分完全萃取出来;而将样品稀释后采用 UPLC-MS 直接进样分析,结合标准曲线可快速准确地分析浓白水中的烟碱含量。UPLC-MS 测得浓白水中的烟碱含量约为 63 mg/L,是液液萃取法测定结果的 7 倍,由此可估算出浓白水中总致香成分含量约为 67 mg/L。由于浓白水中主要致香成分是烟碱,因此,选择烟碱作为优化大孔树脂对浓白水中致香成分富集条件(大孔树脂类型除外)的标志物,并采用 UPLC-MS 检测目标溶液中烟碱含量。

## 2.2 富集工艺优化结果

**2.2.1 大孔树脂类型筛选结果** 不同大孔树脂洗脱液中致香成分的质量浓度如图 1 所示。从图 1 可知,7 种大孔树脂吸附的烟碱量差异较大,而对烟碱以外的其他致香成分吸附量差异较小。LS313 型大孔树脂吸附的致香成分最多,其洗脱液中烟碱质量浓度为 187.1 mg/L,其他致香成分约 10.8 mg/L,烟碱占比 94.5%。LS5 次之,其洗脱液中烟碱质量浓度为 177.1 mg/L,其他致香成分约 11.2 mg/L。LS300B 对致香成分的吸附效果最差,其洗脱液中烟碱质量浓度为 98.1 mg/L,约是 LS313 洗脱液的 52%。因此,选择 LS313 型大孔树脂进行浓白水中致香成分的富集研究。

**2.2.2 洗脱溶剂中乙醇体积分数选择结果** 不同体积分数乙醇洗脱液中烟碱质量浓度如图 2 所示。从图 2 可知,乙醇体积分数越大,洗脱液中烟碱的质

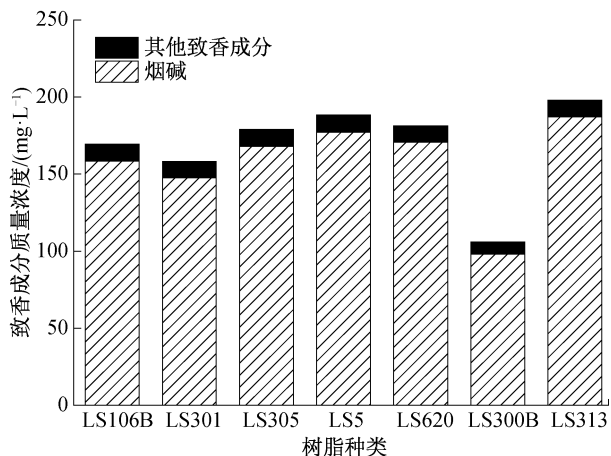


图 1 不同大孔树脂洗脱液中致香成分的质量浓度  
Fig. 1 Mass concentration of aroma components in different macroporous resin eluates

量浓度越高,说明对 LS313 型大孔树脂的洗脱能力越强。10%乙醇对 LS313 的洗脱效果最差,洗脱液中烟碱质量浓度仅为 10.9 mg/L;100%乙醇的洗脱效果最好,洗脱液中烟碱质量浓度为 558.5 mg/L,相对 10%乙醇洗脱液提高了 51 倍。因此,选择无水乙醇作为洗脱溶剂。

**2.2.3 大孔树脂吸附流速和上样量选择结果** 不同流速对大孔树脂吸附效果的影响如图 3 所示。从图 3 可以看出,大孔树脂对于浓白水的处理量随着流速增加呈降低趋势,这主要是因为流速影响目标物向树脂表面扩散,流速过快时,目标物因来不及扩散到大孔树脂的内表面而导致泄漏<sup>[24-25]</sup>。吸附流速 8 mL/min 条件下浓白水处理量最多,约为 8.5 L;吸附流速 11 mL/min 时,浓白水处理量次之,约为 8.2 L,相对于 8 mL/min 时的处理量下降 3.5%,但处理周期缩短 29.8%。吸附流速 20 mL/min 时,浓白水处理量约为 5 L,相当于 8 mL/min 流速时的 59%,流速过快使得烟碱等致香物质还未来得及被大孔树脂吸附就被冲出层析柱,造成大孔树脂对致香成分的吸附量大幅下降。综合考虑,选择 11 mL/min 为最佳上样流速,处理浓白水的体积为 8.2 L。

**2.2.4 大孔树脂洗脱流速选择结果** 不同流速对大孔树脂洗脱效果的影响如图 4 所示。从图 4 可知,洗脱流速不高于 3 mL/min 时,洗脱曲线的洗脱峰单一且尖锐,没有明显的拖尾现象。洗脱流速为 1 mL/min 时,洗脱曲线的峰顶最高,烟碱质量浓度最大可达到 11 g/L;洗脱流速达到 2 mL/min 时,烟

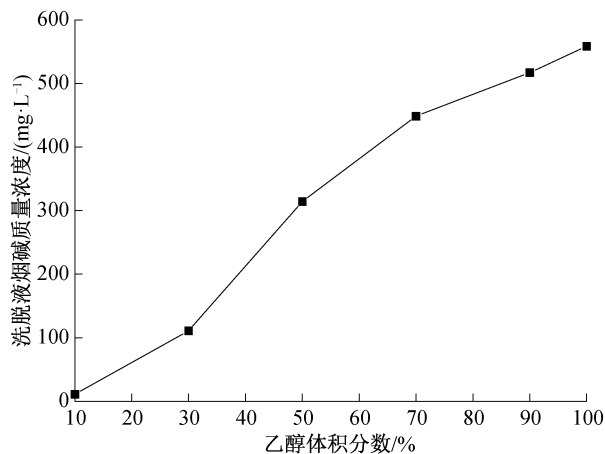


图 2 不同体积分数乙醇洗脱液中烟碱质量浓度  
Fig. 2 Mass concentration of nicotine in different concentrations of ethanol eluate

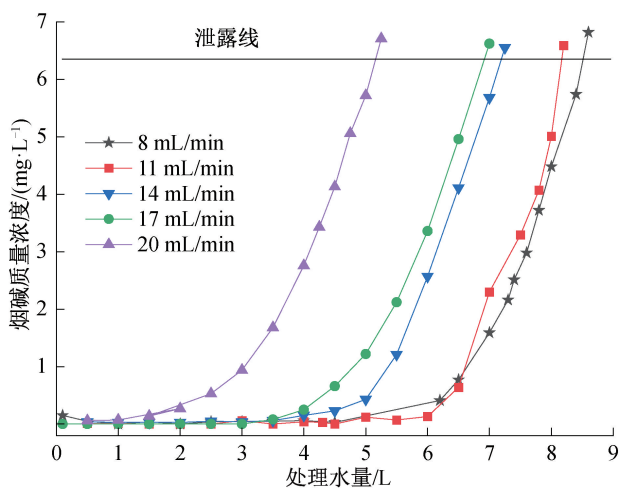


图3 不同流速对大孔树脂吸附效果的影响

Fig.3 Effect of different flow rates on the adsorption of macroporous resin

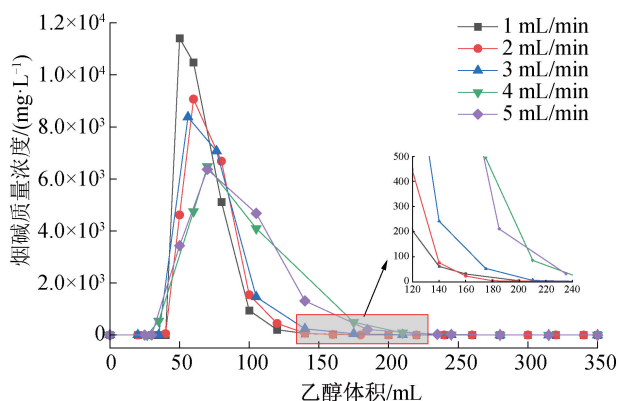
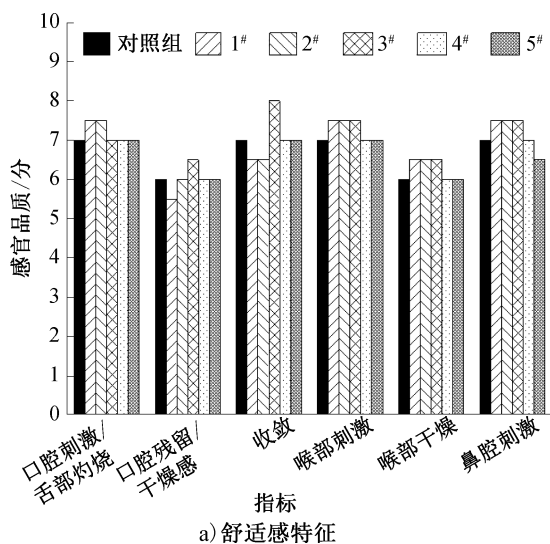
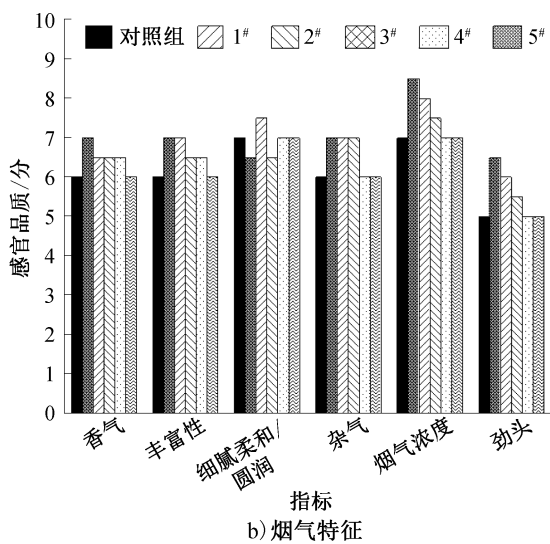


图4 不同流速对大孔树脂洗脱效果的影响

Fig.4 Effect of different flow rates on the elution effect of macroporous resin



a) 舒适感特征



b) 烟气特征

图5 不同洗脱液制备卷烟的感官评价结果

Fig.5 Sensory evaluation results of different eluents on cigarettes

碱质量浓度最大可达到 9 g/L。以洗脱液烟碱质量浓度不高于浓白水中烟碱质量浓度时为洗脱终点,流速越大达到洗脱终点时所消耗的乙醇越多。洗脱流速为 1 mL/min、2 mL/min、3 mL/min 时,达到洗脱终点的乙醇用量依次为 140 mL、140 mL、175 mL,可见洗脱流速为 2 mL/min 时消耗的乙醇较少,且用时较短。洗脱流速大于 3 mL/min 时,洗脱峰变宽,且拖尾严重,乙醇用量较多,不利于烟碱富集。综合考虑,选择 2 mL/min 为最佳洗脱流速,乙醇用量为 140 mL。收集 2 mL/min 洗脱流速下的前 140 mL 洗脱液,其中烟碱的质量浓度约为 3428 mg/L,相对于浓白水提高了 53 倍。计算洗脱液中的烟碱质量和处理浓白水中的烟碱质量,以前者占后者的质量分数作为回收率,得到该条件下烟碱回收率为 92.6%,说明大孔树脂富集浓白水中致香成分效果良好。

### 2.3 富集组分的感官品质评价结果

不同洗脱液制备卷烟的感官品质评价结果如图 5 所示,卷烟感官品质评价总体描述见表 4。结合图 5 与表 4 可知,1# 和 2# 卷烟所用洗脱液烟碱质量浓度约为 8 g/L,在卷烟舒适感特征方面 2 种洗脱液均增加口腔、喉部和鼻腔刺激,在烟气特征方面能提高香气和烟气浓度,并提升产品的劲头。3# 卷烟所用洗脱液烟碱质量浓度约为 4 g/L,洗脱液能增加卷烟的自然烟香和烟气浓度。4# 和 5# 卷烟所用洗脱液烟碱质量浓度小于 1 g/L,洗脱液能增加卷烟的甜香口感。说明不同的富集组分对卷烟产品感官品质具有

表4 卷烟感官评价总体描述

Table 4 General description of sensory quality evaluation of cigarettes

样品	洗脱液烟碱质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	卷烟感官品质评价描述
1 <sup>#</sup>	7 779.60	香气丰富性增加,有明显自然烟香,杂气小,浓度增加,烟气厚实,劲头大,口腔微涩,少量残留
2 <sup>#</sup>	8 175.00	自然烟香增加,烤甜增加,杂气小,浓度增加,柔和,余味甜,劲头较大,口腔微涩
3 <sup>#</sup>	3 990.60	自然烟香增加,杂气减小,浓度增加,烟气细柔,余味甜,劲头中
4 <sup>#</sup>	668.18	甜香增加,对烟气影响不大,劲头提升不明显,余味较干净
5 <sup>#</sup>	197.54	甜香增加不明显,烟气厚实,劲头提升不明显,余味变化小
对照组	—	香气较好,有典型浓甜,浓度中,劲头适中,刺激性小

不同的正向作用,主要影响产品的烟气浓度、劲头和烟香,可根据不同目的进行分类使用。

### 3 结论

本文通过 GC-MS、UPLC-MS 对再造烟叶生产浓白水中的致香成分进行定量分析,优化了大孔树脂富集浓白水致香成分的工艺参数,并考查了富集组分对卷烟感官品质的影响,得到如下结论:

1) 浓白水中主要致香成分为烟碱,烟碱质量浓度约为 63 mg/L,占比 94%,还含有少量的 3-氧代- $\alpha$ -紫罗兰酮、苯乙醇、去氢新烟碱等成分。

2) 大孔树脂最佳富集工艺为树脂类型 LS313,上样流速 11 mL/min,上样量 8.2 L,洗脱溶剂为无水乙醇,洗脱流速 2 mL/min,乙醇用量 140 mL。此条件下,洗脱液中烟碱质量浓度相对于浓白水提高了 53 倍,回收率为 92.6%。

3) 大孔树脂富集组分对卷烟产品感官品质具有不同的正向作用,主要影响烟气浓度、劲头和烟香。

本研究建立了浓白水中致香成分的大孔树脂法富集工艺,后续工作中将开展富集成分的精制工艺研究和应用于不同卷烟产品的研究,旨在为浓白水中致香成分的综合利用提供技术支撑。

### 参考文献:

- [1] 陈荣. 造纸法烟草薄片生产废水的处理[J]. 环境科学导刊, 2010, 29(1): 68-70.
- [2] 侯轶, 李友明, 郑振山. 造纸法烟草薄片废水中污染物的分析[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2008(3): 95-98.
- [3] LIU L, NONG Y F, LUO Q J, et al. Analysis of wastewater treatment engineering in reconstituted tobacco company

[J]. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2020, 598(1): 012042.

- [4] 李华雨, 薛建中, 王毅博, 等. 再造烟叶生产浓缩过程中挥发性致香成分的变化[J]. 烟草科技, 2018, 51(12): 52-64.
- [5] 吴茜. 再造烟叶循环白水中细菌种类与生长规律的研究[D]. 开封: 河南大学, 2017.
- [6] 袁磊, 郑洪兴. 三种回收装置在烟草薄片白水处理系统中的应用[J]. 中国造纸, 2020, 39(1): 71-74.
- [7] 王凤兰, 姚元军, 刘志昌, 等. 造纸法烟草薄片生产循环水限制性参数的探索[J]. 武汉科技学院学报, 2010, 23(3): 53-57.
- [8] 俞京, 袁广翔, 蒋宇凡, 等. 一种多元助留体系在再造烟叶生产中的应用[J]. 烟草科技, 2021, 54(4): 81-88.
- [9] 郭洋, 王相凡, 李学红, 等. 环糊精对烟草浸提液浓缩过程中化学成分挥发性的影响[J]. 烟草科技, 2020, 53(4): 59-68.
- [10] 杨紫刚, 彭国岗, 江文斌, 等. 降膜蒸发器在造纸法再造烟叶萃取液浓缩工艺中的应用[J]. 云南农业大学学报(自然科学), 2015, 30(5): 732-738.
- [11] 唐向阳, 唐蓉, 杨斌. 造纸法再造烟叶生产中分离浓缩新工艺研究[J]. 纸和造纸, 2019, 38(4): 33-36.
- [12] 王静怡, 丁璐, 魏玲, 等. 降膜式 MVR 蒸发器用于再造烟叶萃取液浓缩的工程应用[J]. 兰州石化职业技术学院学报, 2016, 16(4): 20-23.
- [13] 高猛峰. 烟草薄片萃取液膜浓缩技术研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2021.
- [14] 陈建军, 范长春, 蒋军荣. 有机溶剂萃取法分离纯化结晶母液中的衣康酸[J]. 食品与发酵科技, 2011, 47(4): 13-15.
- [15] AGARWAL S G, GUPTA A, KAPPAHI B K, et al. Chemical composition of rose water volatiles[J]. Journal of Essential Oil Research, 2005, 17(3): 265-267.
- [16] 胡迎丽, 夏璐, 雷福厚. 大孔吸附树脂在天然产物的分离纯化中的应用进展[J]. 化工技术与开发, 2021, 50(11): 29-34.
- [17] WANG H, DONG Q F, GUAN A, et al. Synergistic inhibition effect of 2-phenylethanol and ethanol on bioproduction of natural 2-phenylethanol by *Saccharomyces cerevisiae* and

- process enhancement[J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2011, 112(1):26-31.
- [18] 许远,魏和平,操璟璟.超临界 CO<sub>2</sub> 萃取长裙竹荪总黄酮的工艺优化及抗氧化研究[J]. *食品工业科技*, 2015, 36(12):204-210.
- [19] 张培超.超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取银杏叶、金银花、黄花蒿中药用组分的研究[D]. 济南:山东大学, 2016.
- [20] FABRE C E, CONDORET J S, MARTY A. Extractive fermentation of aroma with supercritical CO<sub>2</sub> [J]. *Biotechnology & Bioengineering*, 2015, 64(4):392-400.
- [21] 李存玉,马赞,吴晨曦,等.响应面分析法优化金银花的纳滤浓缩工艺[J]. *中药材*, 2017, 40(6):1389-1392.
- [22] ZHAO S Q, YAO S W, OU S Y, et al. Preparation of ferulic acid from corn bran: Its improved extraction and purification by membrane separation [J]. *Food and Bioprocess Processing*, 2014, 92(3):309-313.
- [23] 国家烟草专卖局.卷烟中式卷烟风格感官评价方法:YC/T 497—2014[S].北京:中国标准出版社, 2014.
- [24] 张献忠,钟烈洲,黄海智,等.大孔树脂纯化废次烟叶中烟草多酚的工艺[J]. *化工进展*, 2012, 31(12):2626-2631.
- [25] 娄嵩,刘永峰,白清清,等.大孔吸附树脂的吸附机理[J]. *化学进展*, 2012(8):1427-1436.

## Enrichment of aroma components in cloudy water of reconstituted tobacco by macroporous adsorption resin

WANG Runan, XU Hongtao, LYU Xinliang, XUE Jianzhong, LI Huayu

*Technology Center, Henan Cigarette Industry Tobacco Sheet Co., Ltd., Xuchang 461000, China*

**Abstract:** The aroma components in cloudy water of reconstituted tobacco were analyzed by GC-MS and UPLC-MS, macroporous resin was used to enrich the aroma components in cloudy water and the enrichment process parameters were optimized, and the effects of different enrichment components on the sensory effects of cigarettes were investigated. The results showed that the main aroma components in cloudy water was nicotine, with a content of 63 mg/L, and a small amount of 3-oxo- $\alpha$ -ionone, phenylethanol, anatabine and other aroma components were also contained. The macroporous resin LS313 possessed the best enrichment effect. The optimal enrichment parameters were as follows: the feeding rate was 11 mL/min, the loading volume was 8.2 L, absolute ethanol as the eluent solvent, elution rate was 2 mL/min, and the amount of ethanol was 140 mL. Under these conditions, the mass concentration of nicotine in the enriched solution was 53 times higher than that in cloudy water, and the recovery rate of nicotine reached 92.6%, indicating that the macroporous resin method had a good enrichment effect on the aroma components in cloudy water. The enrichment and separation solution had different positive effects on the sensory quality of cigarette products, mainly affecting the smoke concentration, cigarette impact and aroma of the products.

**Key words:** reconstituted tobacco; cloudy water; macroporous adsorption resin; aroma components; nicotine

(责任编辑:吴晓亭)