

基于样品前处理工艺优化的云南宣威晒烟致香成分特征分析

张玲¹, 韦克毅^{1*}, 王夸平², 赵英良¹, 徐世涛², 李超¹, 汤丹瑜¹, 李振杰¹

(1. 云南中烟工业有限责任公司, 云南 昆明 650233;

2. 云南中烟新材料科技有限公司, 云南 昆明 650106)

摘要: 为优化晒烟分子蒸馏工艺, 探明主要成分含量, 通过 $L_9(3^4)$ 正交试验设计, 对宣威晒烟样品前处理工艺进行优化探索, 并采用气相色谱-质谱联用(GC-MS)方法进行致香成分检测。结果表明: 1) 采用高体积分数乙醇提取和活性炭过滤棉去除植物色素后, 云南宣威晒烟轻组分净油制备得率可达0.81%。较优的样品制备提取条件为: 物料比1:5、乙醇体积分数95%、提取温度60℃、活性炭过滤棉厚度5 mm。2) 云南宣威晒烟轻组分净油杂环类成分质量分数最高, 达55.0%; 其次为酸类, 达20.7%; 再次为醇类, 达15.8%; 烃类和酮类相对较低。3) 晒烟重组分的酸类成分质量分数较高, 达72.7%; 其次为烃类, 达16.0%; 而杂环类、醇类、酮类相对较低。成分主要以杂环类化合物为主。

关键词: 云南宣威; 分子蒸馏; 晒烟; 前处理优化; 致香成分

中图分类号: TS441; S572 **文献标志码:** A **文章编号:** 1674-5639 (2022) 06-0020-04

DOI: 10.14091/j.cnki.kmxyxb.2022.06.004

Optimization of Pretreatment Process and Composition Analysis of Sun-cured Tobacco of Yunnan Xuanwei Prepared by Molecular Distillation

ZHANG Ling¹, WEI Keyi^{1*}, WANG Kuaping², ZHAO Yingliang¹, XU Shitao², LI Chao¹, TANG Danyu¹, LI Zhenjie¹

(1. China Tobacco Yunnan Industrial Co., Ltd, Kunming, Yunnan, China 650233;

2. Yunnan Industrial Tobacco Hi-Tech Material Co., Ltd, Kunming, Yunnan, China 650106)

Abstract: In order to optimize the molecular distillation process of sun-cured tobacco and determine the content of main components, the pretreatment process of sun-cured tobacco of Yunnan Xuanwei by molecular distillation was optimized by orthogonal experimental design, and the aroma components were detected by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The optimal extraction conditions were as follows: material ratio 1:5, ethanol concentration 95%, extraction temperature 60℃, thickness of activated carbon filter cotton 5 mm. The content of heterocyclic components in the light components of sun-cured tobacco was high, accounting for 55.0%, and the main components were nicotine. The next were acids, accounting for 20.7%, mainly for palmitic acid, linoleic acid, linolenic acid, etc. The content of alcohols accounted for 15.8%, mainly chlorophyll and cibotrienediol, and relatively few hydrocarbons and ketones. The content of acid components in the recombination of sun-cured tobacco was higher, up to 72.7%, and the main components were acetic acid and 3-methylvalonate. The next was hydrocarbons, accounting for 16.0%, mainly 2, 4-dimethyl-1-heptene, neophydrene, heterocycles, alcohols, ketones were relatively few. In conclusion, after extraction with high concentration ethanol and removal of plant pigment by activated carbon filter cotton, the yield of net oil of sun-cured tobacco of Yunnan Xuanwei was 0.81%, and the main components were heterocyclic compounds.

Key words: Yunnan Xuanwei; molecular distillation; sun-cured tobacco; pretreatment; aroma components

收稿日期: 2022-08-18

基金项目: 云南中烟工业有限责任公司科技项目(2020GY03)。

作者简介: 张玲(1983—), 女, 云南昆明人, 工程师, 博士研究生, 主要从事卷烟产品开发研究。

*通信作者: 韦克毅(1983—), 男, 广西柳州人, 工程师, 博士研究生, 主要从事卷烟产品开发研究, E-mail: keyiwei@126.com.

云南晾晒烟种植历史悠久,并在云南独特的地理、气候条件下经过多年的栽培形成了云南的特有变种^[1]。晾晒烟的类别主要包括浅色晾烟、深色晾烟、晒红烟和晒黄烟^[2]。晾晒烟品质风格特色明显,是我国中式卷烟丰富的原料资源,具有潜在的开发优势。一些研究者^[3-8]对晾晒烟的外在质量和化学成分进行了一定的研究,从理论上证明了晾晒烟在烤烟型卷烟“减害”方面具有不可替代的作用。在众多的提取技术中,分子蒸馏技术因其适合于高沸点、热敏性以及易氧化物料的分离纯化,同时又具有高真空、分离温度低等优点,已被广泛应用于食品、医药、日化、香料等领域^[9,10],因此也被应用于晾晒烟成分的提取。相关报道^[11-16]利用分子蒸馏技术对制备烤烟和晾晒烟提取物的溶剂选择、工艺优化等方面进行了研究。上述文献涉及分子蒸馏技术主要以低浓度乙醇提取、现代膜技术过滤等技术为主,在安全性、去除杂质等方面具有一些优势,但存在以下问题:一是提取物原料中较高的水分含量会使提取溶剂的浓度降低,导致提取物中水溶性的糖类、蛋白质等含量偏高,分子蒸馏过程中容易发生炭化、起泡等现象;二是晾晒烟叶中含有脂溶性植物色素,易溶于乙醇、乙醚和氯仿等溶剂,因此采用乙醇作为提取溶剂的提取物含有大量植物色素,不去除其中色素则会影响分子蒸馏过程中的流动性;三是现有工艺技术要求高,设备成本高昂;四是不同的晾晒烟种质资源类型间,同一类型的不同种质间的化学成分、多酚、石油醚提取物、有机酸等致香成分差异较大^[17],会对晾晒烟提取物得率、品质产生影响。

云南宣威具有较久远的种植历史,且晒烟的种植规模较大。在宣威的禄乡、龙潭镇、乐丰乡均有晒烟种植,平均每年种植面积达 133.3 hm² 左右^[18]。以宣威晒烟作为研究对象对云南烟草产业发展具有一定现实意义。因此,本研究选取云南宣威地方晒烟样品开展分子蒸馏技术前处理工艺优化,并对当地晒烟致香成分特征进行分析,以期对云南宣威地方晒烟分子蒸馏技术转化生产和规模化应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试晒烟品种为大黑烟,产自云南宣威乐业镇,由宣威市鹏博种植养殖场提供。种植时间为 2021 年 4 月,种植株行距为 60 cm × 120 cm,取样时间为

2021 年 9 月,取样部位为中部,材料总质量为 50 kg。

1.2 试验方法

1.2.1 样品前处理优化试验

样品制备:采用 L₉(3⁴) 正交实验设计,试验设物料比(晒烟:乙醇)、提取溶剂体积分数、提取温度、活性炭过滤棉厚度 4 个因素,每个因素 3 个水平共 9 个处理,各处理组合及因素水平见表 1。使用旋转蒸发仪制备样品,提取液在 70 ℃、绝对压强为 1.5 × 10⁴ Pa 条件下浓缩至密度为 1.2 g/cm³。

萃取与脱色:在上述浓缩制备完成的样品中加入 4 倍样品质量的自来水,60 ℃ 溶解 1 h 后放置室温下分层,上层油膏得率为原料质量的 4%,加入体积分数为 95% 的乙醇溶液,60 ℃ 溶解 1 h,经活性炭无纺布脱色,冷沉过滤,制备得到晾晒烟滤液。

减压浓缩:在 70 ℃ 条件下,将滤液环境压强逐渐从大气压降至 5 × 10³ Pa 浓缩至无溶剂流出,制备得到晒烟净油初膏。

分子蒸馏:晒烟净油初膏进料速度为 5 mL/min,蒸馏温度为 130 ℃,冷凝温度为 60 ℃,真空压力为 4 Pa,根据不同物质分子运动平均自由程的差别实现分离,轻分子(轻组分)达到冷凝板被冷凝排出,而重分子(重组分)达不到冷凝板沿混合液排出,制备晒烟轻组分和重组分。

表 1 正交试验设计因素水平

处理编号	物料质量比	溶剂体积分数/%	提取温度/℃	活性炭过滤棉厚度/mm
1	1:4	85	60	3
2	1:4	90	70	5
3	1:4	95	80	8
4	1:5	85	70	8
5	1:5	90	80	3
6	1:5	95	60	5
7	1:6	85	80	5
8	1:6	90	60	8
9	1:6	95	70	3

1.2.2 致香成分检测

采用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)(型号:安捷伦 6890-5973)对样品致香成分进行检测。色谱条件:色谱柱为 DB-5 MS 柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm),载气 He,流速 1.0 mL/min,进样口温度 260 ℃,样量 1 μL,溶剂延迟时间 2 min,分流比 10:1;升温程序:50 ℃(保持 1 min) → 以 8 ℃/min 升温至 160 ℃(保持 2 min) → 8 ℃/min

升温至 260 ℃ (保持 15 min); 质谱条件: EI 离子源, 电子能量 70 eV; 质量扫描范围 30 ~ 550 u, 传输线温度 280 ℃; 离子源温度 230 ℃. 使用 NIST 和 WILEY 标准质谱库定性分析.

1.3 数据分析

采用 SPSS 软件进行单因素方差分析.

2 结果与分析

2.1 不同处理下晒烟轻组分净油得率比较

不同处理所制备的晒烟样品的轻组分净油得率

差异较明显, 从表 2 可见, 处理 6 与其他各处理间差异有统计学意义; 处理 7 和处理 9 与除处理 6 以外的其他各处理间差异有统计学意义. 由于烟草净油的得率非常低, 在品质一致的情况下得率高低是判断制备工艺的关键. 处理 6、处理 7 和处理 9 的净油得率较高, 分别为 0.81%、0.78%、0.79%, 处理 1 稍差, 净油得率为 0.69%. 因此, 综合考虑, 宣威晒烟净油制备的适宜提取条件为: 物料比 1:5、乙醇体积分数 95%、提取温度 60 ℃、活性炭过滤棉厚度 5 mm.

表 2 不同处理所制备的晒烟样品轻组分净油得率

处理编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
净油得率/%	0.69 e	0.73 d	0.76 c	0.74 d	0.76 c	0.81 a	0.78 b	0.76 c	0.79 b

注: 表中同行不同小写字母表示差异有统计学意义 ($p < 0.05$).

2.2 优化处理条件下样品净油致香成分分析

在筛选出的较为优化的处理条件下, 提取制备不同组分的晒烟净油. 先被蒸馏出来沸点较低的馏分为晒烟轻组分净油, 沸点较高馏分为晒烟重组分净油. 经检测, 晒烟轻组分净油和重组分净油致香成分检测结果见表 3 和图 1.

表 3 优化处理条件下样品致香成分检测结果

序号	检验项目	轻组分净油致香成分含量/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	重组分净油致香成分含量/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
1	乙酸	-	620.2
2	2, 4-二甲基己烷	-	7.7
3	2, 4-二甲基-1-庚烯	-	19.8
4	3-甲基戊酸	23.6	175.7
5	11-甲基-1-十二醇	-	5.9
6	2-己基-1-癸醇	-	5.9
7	茄酮	-	7.6
8	烟碱	4 348.8	65.3
9	新烟草碱	188.8	-
10	吡啶吡咯酮	34.7	-
11	肉豆蔻酸	55.0	-
12	新植二烯	627.2	188.2
13	植酮	34.9	26.0
14	十五烷酸	44.4	-
15	己酸酐	-	87.9
16	棕榈酸	870.5	48.2
17	叶绿醇	1 019.9	42.4
18	亚油酸	140.4	7.2
19	亚麻酸	395.7	42.4
20	西柏三烯二醇	282.3	-
21	硬脂酸	178.8	-

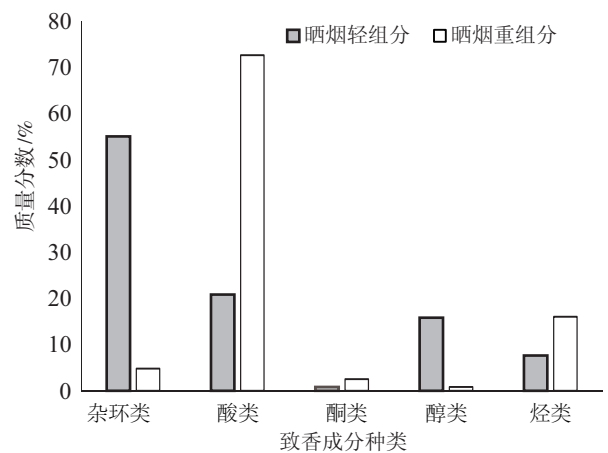


图 1 致香成分质量分数

检测结果表明, 晒烟轻组分的杂环类成分质量分数较高, 达 55.0%, 主要为烟碱; 其次为酸类, 为 20.7%, 主要为棕榈酸、亚油酸、亚麻酸等; 醇类质量分数为 15.8%, 主要为叶绿醇和西柏三烯二醇; 烃类和酮类的质量分数相对较低. 晒烟重组分的酸类成分质量分数较高, 达 72.7%, 主要为乙酸、3-甲基戊酸; 其次为烃类, 达 16.0%, 主要为 2, 4-二甲基-1-庚烯、新植二烯; 杂环类、醇类、酮类的质量分数相对较低.

3 讨论与结论

1) 已有研究报道烟草净油制备过程中, 一般采用传统的石油醚作为提取剂或萃取剂来去除掉烟草中的糖类、蛋白质等大分子物质^[19], 或采用现代膜技术过滤掉大分子物质^[20]. 对比 95% 乙醇和

石油醚, 石油醚的挥发性更强, 采用石油醚作为溶剂来生产晒烟净油, 安全生产和环境保护成本相较于95%乙醇要高, 而采用现代膜处理技术则存在成本较高的问题。本研究利用正交试验设计对云南宣威晒烟分子蒸馏前处理工艺进行优化, 提取晒烟净油流动性好, 无起泡、炭化等现象, 工艺操作简单。根据正交试验设计结果表明, 提取制备工艺按照: 物料比1:5、乙醇体积分数95%、提取温度60℃、活性炭过滤棉厚度5 mm时, 获得最高净油得率为0.81%。

2) 已有报道^[19]制备的晒黄烟分子蒸馏轻组分主要致香成分含量为新植二烯、茄酮、苯甲醇, 而本研究制备的晒烟轻组分净油杂环类成分质量分数较高, 达55.0%, 主要为烟碱; 其次为酸类, 达20.7%, 主要为棕榈酸、亚油酸、亚麻酸等; 醇类质量分数为15.8%, 主要为叶绿醇和西柏三烯二醇; 烃类和酮类相对较低。晒烟重组分净油的酸类成分质量分数较高, 达72.7%, 主要为乙酸、3-甲基戊酸; 其次为烃类, 达16.0%, 主要为2, 4-二甲基-1-庚烯、新植二烯; 杂环类、醇类、酮类相对较低。检测结果显示致香成分和已有报道差异较大, 因此, 有必要针对不同品种、产地、调制工艺的晒烟进行工艺优化。本研究结果可为晒烟分子蒸馏工艺规模化生产和应用提供参考。

[参考文献]

- [1] 高雪梅. 一种黄酮类化合物及其制备方法与应用: CN102796066B [P]. 2012-08-31.
- [2] 中国农业科学院烟草研究所. 中国烟草栽培学 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2005: 6-7.
- [3] 施建莲. 云南晾晒烟化学成分及致香成分分析 [D]. 昆明: 昆明医科大学, 2008.
- [4] 杨威, 张强, 董高峰, 等. 不同晒烟和烤烟理化特性与中性致香物质的对比分析 [J]. 南方农业学报, 2014, 45 (4): 648-653.
- [5] 孙福山, 王传义, 刘伟, 等. 南雄优质晒黄烟品质评价的研究 [J]. 中国烟草科学, 2006, 27 (3): 32-35.
- [6] 王传义, 孙福山, 王卫国, 等. 连州晒黄烟 [J]. 中国烟草科学, 2004, 25 (4): 16-18.
- [7] 王允白, 王宝华, 许家来, 等. 晒黄烟烟叶化学成分与总微粒物关系研究 [J]. 烟草研究与管理, 1997 (4): 19-21.
- [8] 程向红. 晒黄烟在烤烟型卷烟配方中的应用 [J]. 农产品加工, 2009, 182 (8): 46-47.
- [9] 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): 65-71.
- [10] 刘华, 葛发欢. 分子蒸馏技术在天然产物分离和其它领域的应用 [J]. 中药材, 1999, 22 (3): 125-156.
- [11] 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实验研究 [J]. 云南化工, 2003, 30 (2): 46-47.
- [12] 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, 12 (6): 31-34.
- [13] 杨艳芹, 袁凯龙, 夏琛, 等. 分子蒸馏分离废次烟末致香成分及在烟草中的应用 [J]. 应用化学, 2015, 32 (12): 1448-1454.
- [14] 苏加坤. 一种晒红烟烟草提取物的制备方法: CN105533793A [P]. 2016-05-04.
- [15] 张敦铁. 一种晒红烟的处理方法及含有该晒红烟的卷烟: CN108354220A [P]. 2018-08-03.
- [16] 徐世涛. 一种漂油法制备晒烟净油的方法及其应用: CN109700068A [P]. 2019-05-03.
- [17] 许美玲. 不同类型晾晒烟种质资源的化学成分和几种致香成分分析 [J]. 中国烟草学报, 2020, 26 (4): 56-65.
- [18] 宣威发布. 宣威龙潭: 2300亩旱烟促农增收 [EB/OL]. (2022-09-03)[2022-08-08]. https://mp.weixin.qq.com/s/__biz=MzAxNDM3OTg0OQ==&mid=2650802535&idx=6&sn=5c37309bf5bad835026948d6d8060d49&chksm=80609741b7171e573aee0234e168a6fb05d3e43347e9e80ce522e54e5cdab6001b25d3a4d373&scene=27.
- [19] 张献忠. 废次烟末中烟草香味物质提取、应用及生物活性 [D]. 杭州: 浙江大学, 2013.
- [20] 张敦铁. 一种晒黄烟分子蒸馏物的制备方法: CN108354220A [P]. 2018-08-03.