

沙棘果油的超临界 CO<sub>2</sub> 萃取及其在卷烟中的应用研究

郑宏伟, 苏海建\*, 张帅, 李玉辉, 杜文杰, 王艳 (山东中烟工业有限责任公司技术中心, 山东青岛 266101)

**摘要** [目的] 获得高出油率且原有生物活性物质最大限度保留的沙棘油, 开发出新型天然烟用添加剂。[方法] 以沙棘果为原料, 采用 CO<sub>2</sub> 超临界萃取工艺, 在单因素试验的基础上结合正交试验法研究萃取压力、萃取温度、萃取时间、CO<sub>2</sub> 流量、分离压力等因素对出油率的影响, 并对沙棘果油进行卷烟加香试验探讨。[结果] 通过正交试验确定最佳工艺条件: 萃取压力选择为 26 MPa、萃取温度 47 °C、萃取时间 4 h、CO<sub>2</sub> 流速 7 kg/h、分离压力 6.0 MPa, 在此工艺条件下沙棘油萃取率为 5.82%。CO<sub>2</sub> 超临界萃取工艺得到的沙棘油从酸价、碘价、皂化价、过氧化值等 8 项检测值符合国家标准, 此提取工艺不会影响沙棘籽油的品质。卷烟加香试验结果表明, 卷烟叶组中加入沙棘油后, 能与烟香协调, 提高香气质, 增加香气丰富性, 同时, 还能减轻刺激性, 去除杂气和改善余味。[结论] 研究可为沙棘果油的萃取提供理论依据, 并为卷烟增香保润工作提供参考。

**关键词** 沙棘果油; 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取; 卷烟加香

**中图分类号** S572 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2015)04-286-03

Supercritical CO<sub>2</sub> Extraction of Sea Buckthorn Fruit Oil and Its Application in Cigarette

ZHENG Hong-wei, SU Hai-jian\*, ZHANG Shuai et al (Technical Center of China Tobacco Shandong Industrial Corporation, Qingdao, Shandong 266101)

**Abstract** [Objective] To obtain sea buckthorn fruit oil with high yield and maximum retention of original biological active substances, develop a new type natural tobacco additive. [Method] With sea buckthorn fruit as raw material, using supercritical CO<sub>2</sub> extraction technology, on the basis of single factor orthogonal test, effects of extraction pressure, temperature, time, CO<sub>2</sub> flow rate, separation pressure on oil yield were studied, cigarette aroma improvement test was discussed. [Result] The best process condition is determined by orthogonal test: extraction pressure 26 MPa, extraction temperature 47 °C, extraction time 4 h, CO<sub>2</sub> flow rate 7 kg/h, separation pressure 6.0 MPa, under this condition, sea buckthorn oil extraction rate was 5.82%. The seabuckthorn oil acid value, iodine value, saponification value, peroxide value and so on eight values conform to the national standard, this extraction process does not affect the quality of sea buckthorn seed oil. Experimental results show that flavored cigarettes, tobacco leaf group after the addition of sea buckthorn oil, with the incense smoke coordination, improve aroma richness, increase the aroma, but also can reduce the irritation, eliminate noise and improve air aftertaste. [Conclusion] The study can provide theoretical basis for extraction of sea buckthorn fruit oil, also provide reference for improving aroma richness.

**Key words** Sea buckthorn fruit oil; Supercritical CO<sub>2</sub> extraction; Tobacco flavoring

沙棘为胡颓子科算刺属的落叶灌木或小乔木, 又名醋柳, 主要分布在我国西北、华北、东北及西南等十多个省区。沙棘果实富含多种维生素、有机酸、黄酮及微量元素, 具有很高的营养和药用价值。我国对沙棘的应用研究已取得了一定的进展, 主要用于食品、药品、化妆品等方面<sup>[1-3]</sup>。

随着现代科学技术的发展, 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取作为一项新型分离技术, 具有渗透力强、操作时间短、产品质量高等优点, 被普遍采用。银建中等利用超临界 CO<sub>2</sub> 萃取沙棘油, 建立了一套沙棘油的萃取工艺流程, 分别考察了萃取温度、萃取压力及粒径等对萃取得率的影响, 并采用动态法对沙棘油在超临界 CO<sub>2</sub> 中的溶解度进行了测定<sup>[4]</sup>。殷丽君等利用超临界 CO<sub>2</sub> 流体直接从沙棘果皮中萃取得到高品质的沙棘黄色素, 确定了沙棘黄色素萃取的较佳工艺参数<sup>[5]</sup>。王巨成等采用超临界 CO<sub>2</sub> 萃取技术提取沙棘果渣中的 β-胡萝卜素, 确定了沙棘果渣萃取 β-胡萝卜素的最佳工艺条件<sup>[6]</sup>。张红霞等以沙棘果皮和沙棘籽为原料, 采用超临界 CO<sub>2</sub> 萃取沙棘果皮油和沙棘籽油, 获得较佳的工艺参数<sup>[7]</sup>。

为获得高出油率且原有生物活性物质最大限度保留的沙棘油, 笔者采用溶剂法, 在单因素试验的基础上结合正交试验法研究萃取压力、萃取温度、萃取时间、CO<sub>2</sub> 流量、分离

压力等因素对出油率的影响, 并对沙棘果油进行加香试验, 对其在卷烟中的应用进行探讨, 旨在开发出新型天然烟用添加剂, 为卷烟增香保润工作提供参考。

## 1 材料与方法

## 1.1 材料

**1.1.1 原料。**沙棘干果, 采自新疆, 由颐中(青岛)实业有限公司提供; A# 参比卷烟, 泰山 QX 卷烟叶组; B# 参比卷烟, 泰山 HT 卷烟叶组。

**1.1.2 主要仪器。**超临界 CO<sub>2</sub> 萃取设备, 江苏海安, 工作压力 1~60 MPa, 工作温度 -5~100 °C; PL203 型电子天平(量程 210 g, 感量 0.001 g), 梅特勒-托利多仪器有限公司; FED115 型电热恒温鼓风干燥箱, 德国 BINDER 公司; FSJ-114 型植物样本粉碎机, 农牧渔业部扶沟科学仪器厂; PBF240 型恒温恒湿箱, 德国 BINDER 公司; 锥形瓶(250 ml); 试剂瓶; 移液管; 称量瓶; 碘价瓶(250 ml); 微量滴定管; 回流冷凝管; 恒温水浴锅; 电炉; 25 ml 吸管; 烧杯; 量筒(5, 50 ml); 容量瓶(100, 1000 ml); 滴瓶; 分液漏斗; 大肚吸管(25 ml)。

**1.1.3 主要试剂。**CO<sub>2</sub>, 食品级, 纯度 ≥99.5%, 购于青岛氧气厂; 0.1 mol/L 氢氧化钠标准液; 中性乙醚-乙醇(2:1)混合溶剂(使用前用 0.1 mol/L 碱液滴定至中性); 中性乙醇; 0.5 mol/L 氢氧化钾乙醇溶液; 0.5 mol/L 盐酸标准溶液; 1% 酚酞乙醇溶液; 精馏乙醇; 氯仿-冰醋酸混合液(取氯仿 40 ml 加冰乙酸 60 ml, 混匀); 饱和碘化钾溶液(取碘化钾 10 g, 加水 5 ml, 贮于棕色瓶中); 0.01 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液

**作者简介** 郑宏伟(1974-), 男, 山东菏泽人, 工程师, 硕士, 从事卷烟调香技术方面的研究。\* 通讯作者, 助理工程师, 从事卷烟香精香料等方面的研究。

**收稿日期** 2014-12-18

(吸取约 0.1 mol/L 的硫代硫酸钠溶液 10 ml, 注入 100 ml 容量瓶中, 加水稀释至刻度); 0.5% 淀粉指示剂; 0.1 mol/L 硫代硫酸钠溶液; 15% 碘化钾溶液、氯仿、盐酸、硫酸、碘、冰乙酸、韦氏液。

## 1.2 试验方法

**1.2.1 工艺流程。**将沙棘干果洗净并去除杂质后, 置于 40 °C 烘箱中烘干, 粉碎, 过 40 目筛。工艺流程见图 1。

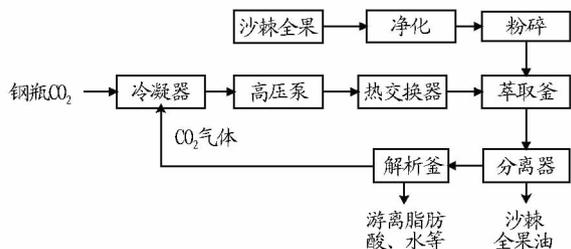


图1 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取沙棘果油工艺流程

**1.2.2 萃取率的计算。**按下式计算沙棘籽油的提取率:

$$\text{沙棘果油萃取率} = \frac{\text{沙棘油重量}}{\text{沙棘果粉重}} \times 100\%$$

**1.2.3 沙棘籽油理化指标的测定。**酸价测定: GB/T 5530 - 2005《动植物油脂 酸值和酸度测定》<sup>[8]</sup>; 碘价测定: GB/T 5532 - 2008《动植物油脂 碘值的测定》<sup>[9]</sup>; 皂化值测定: GB/T 5534 - 2008《动植物油脂 皂化值的测定》<sup>[10]</sup>; 水分及挥发物的测定: GB/T 5528 - 2008《动植物油脂 水分及挥发物含量测定》<sup>[11]</sup>; 不皂化物含量测定: GB/T 5535.2 - 2008《动植物油脂 不皂化物测定》<sup>[12]</sup>; 相对密度测定: GB/T 5526 - 1985《植物油脂检验 比重测定法》<sup>[13]</sup>。

**1.2.4 沙棘果油适宜萃取条件的试验设计。**沙棘果油适宜萃取条件的试验, 依据参考文献及试验设备, 以沙棘果为原料, 选取萃取压力、萃取温度、萃取时间、CO<sub>2</sub> 流速、分离压力 5 个主要影响因素, 采用 L<sub>16</sub>(4<sup>5</sup>) 正交试验设计, 确定最佳反应条件, 正交试验因素水平见表 1。

表1 沙棘果油适宜萃取条件试验因素水平

| 水平 | 因素              |                |               |                                |                 |
|----|-----------------|----------------|---------------|--------------------------------|-----------------|
|    | 萃取压力 (A) // MPa | 萃取温度 (B) // °C | 萃取时间 (C) // h | CO <sub>2</sub> 流速 (D) // kg/h | 分离压力 (E) // MPa |
| 1  | 22              | 38             | 1             | 7                              | 5.5             |
| 2  | 24              | 41             | 2             | 10                             | 6.0             |
| 3  | 26              | 44             | 3             | 13                             | 6.5             |
| 4  | 28              | 47             | 4             | 16                             | 7.0             |

**1.2.5 卷烟加香与感官评价。**将沙棘果油用 70% 乙醇稀释成 10% (质量比) 的溶液, 取平衡好的 A#、B# 空白烟丝叶组各 4 份, 每份 100 g, 按照 0.01%、0.03%、0.05% 称取配好的沙棘果油乙醇溶液, 用喷雾器均匀喷洒在叶组中, 对照样采用同样量的 70% 乙醇溶液。处理好的样品密闭储存约 4 h, 低温 (40 °C) 烘干, 手工制作卷烟, 然后置于温度 (22 ± 1) °C, 相对湿度 (60 ± 2) % 的恒温恒湿箱中, 单层平放 48 h, 平衡至水分 (12 ± 1) %。

评价小组由山东中烟工业有限责任公司具有国家烟草专卖局颁发的卷烟感官评吸技术合格证书的 7 名评委组成,

分别从影响指标 (香气质、香气量、细腻程度、干燥感、刺激性、余味) 及影响方向 (改善、明显改善、差) 方面进行内在质量评吸评价。

## 2 结果与分析

**2.1 正交试验结果** 由正交试验结果 (表 2) 可看出, 各因素对出油率的影响主次顺序为: 萃取压力 > 萃取温度 > 萃取时间 > CO<sub>2</sub> 流速 > 分离压力, 由正交试验得出最佳试验条件为 A<sub>3</sub>B<sub>4</sub>C<sub>4</sub>D<sub>1</sub>E<sub>2</sub>, 即萃取压力选择为 26 MPa, 萃取温度 47 °C, 萃取时间 4 h、CO<sub>2</sub> 流速 7 kg/h、分离压力 6.0 MPa。

表2 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取沙棘果油正交试验设计及结果

| 试验号            | 因素       |          |          |                        |          | 萃取率 % |
|----------------|----------|----------|----------|------------------------|----------|-------|
|                | 萃取压力 (A) | 萃取温度 (B) | 萃取时间 (C) | CO <sub>2</sub> 流速 (D) | 分离压力 (E) |       |
| 1              | 1        | 1        | 1        | 1                      | 1        | 4.62  |
| 2              | 1        | 2        | 2        | 2                      | 2        | 4.74  |
| 3              | 1        | 3        | 3        | 3                      | 3        | 4.89  |
| 4              | 1        | 4        | 4        | 4                      | 4        | 5.12  |
| 5              | 2        | 1        | 2        | 3                      | 4        | 4.81  |
| 6              | 2        | 2        | 1        | 4                      | 3        | 4.76  |
| 7              | 2        | 3        | 4        | 1                      | 2        | 5.27  |
| 8              | 2        | 4        | 3        | 2                      | 1        | 5.03  |
| 9              | 3        | 1        | 3        | 4                      | 2        | 5.16  |
| 10             | 3        | 2        | 4        | 3                      | 1        | 5.43  |
| 11             | 3        | 3        | 1        | 2                      | 4        | 5.44  |
| 12             | 3        | 4        | 2        | 1                      | 3        | 5.81  |
| 13             | 4        | 1        | 4        | 2                      | 3        | 5.21  |
| 14             | 4        | 2        | 3        | 1                      | 4        | 5.30  |
| 15             | 4        | 3        | 2        | 4                      | 1        | 5.62  |
| 16             | 4        | 4        | 1        | 3                      | 2        | 5.56  |
| k <sub>1</sub> | 4.843    | 4.950    | 5.095    | 5.250                  | 5.175    |       |
| k <sub>2</sub> | 4.968    | 5.058    | 5.245    | 5.105                  | 5.183    |       |
| k <sub>3</sub> | 5.460    | 5.305    | 5.095    | 5.172                  | 5.167    |       |
| k <sub>4</sub> | 5.422    | 5.380    | 5.258    | 5.165                  | 5.168    |       |
| R              | 0.617    | 0.430    | 0.163    | 0.145                  | 0.016    |       |

**2.2 稳定性试验** 为了验证所选工艺的稳定性, 按上述优选条件作 4 组平行试验, 结果如表 3。从表 3 可以看出, 试验结果重现性较好, 该工艺符合要求。

表3 重复性验证试验

| 重复 | 萃取率 // % | 平均值 // % | 相对偏差 // % | 标准偏差                    |
|----|----------|----------|-----------|-------------------------|
| 1  | 5.82     | 5.82     | 0         | 2.94 × 10 <sup>-2</sup> |
| 2  | 5.86     |          | 0.69      |                         |
| 3  | 5.79     |          | -0.52     |                         |
| 4  | 5.81     |          | -0.17     |                         |

**2.3 沙棘理化指标** 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取沙棘油的分析结果及行业标准比较分析, 对比检测项目 V<sub>E</sub>、过氧化值、水及挥发物、不皂化物含量、碘价、皂化值、密度、酸价 8 个方面进行比较分析。

根据国家标准对常温浸提得到的沙棘籽油与 CO<sub>2</sub> 超临界萃取工艺得到的沙棘油从酸价、碘价、皂化价、过氧化值等方面进行理化性质的测定比较。如表 4 检测结果可知, 用

CO<sub>2</sub> 超临界萃取工艺提取沙棘油 8 项检测值符合国家标准, 此提取工艺不会影响沙棘精油的品质。

**2.4 卷烟感官评价结果** 卷烟感官评价结果见表 5。综上

评价结果表明, 适当比例的沙棘油能与烟香相协调, 提高香气, 增加香气丰富性, 微带果香韵, 劲头适中, 烟气细腻, 刺激性减少, 余味舒适, 干燥感明显降低, 并略带回甜。

表 4 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取沙棘油与国标比较

| 项目                     | V <sub>E</sub> | 过氧化值           | 水及挥发物          | 不皂化物含量           | 碘价             | 皂化值            | 比重(20 ℃)       | 酸价             |
|------------------------|----------------|----------------|----------------|------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|                        | mg/kg          | %              | %              | %                | g/kg           | mgKOH/g        |                | mgKOH/g        |
| 沙棘油标准<br>(HB/QS002-94) | ≥1 000         | ≤0.4           | ≤0.3           | ≥1               | 1 300~2 000    | 184~210        | 0.890~0.950    | ≤40            |
| 超临界 CO <sub>2</sub> 法  | 1 380          | 0.12           | 0.29           | 2.6              | 1 850          | 202            | 0.9468         | 4.62           |
| 测定方法                   | GB/T 5530-2005 | GB/T 5528-2008 | GB/T 5528-2008 | GB/T 5535.2-2008 | GB/T 5532-2008 | GB/T 5534-2008 | GB/T 5526-1985 | GB/T 5530-2005 |

表 5 添加沙棘油的样品卷烟与空白对照卷烟评价结果

| 卷烟<br>样品       | 施加<br>比例//% | 香气质 | 香气量 | 细腻<br>程度 | 干燥<br>程度 | 刺激性 | 余味 |
|----------------|-------------|-----|-----|----------|----------|-----|----|
| A <sub>1</sub> | 0.01        | 0   | 0   | +        | 0        | 0   | 0  |
| A <sub>2</sub> | 0.03        | ++  | +   | -        | 0        | 0   | ++ |
| A <sub>3</sub> | 0.05        | -   | -   | 0        | -        | -   | +  |
| B <sub>1</sub> | 0.01        | +   | +   | 0        | +        | 0   | 0  |
| B <sub>2</sub> | 0.03        | +   | +   | +        | 0        | 0   | +  |
| B <sub>3</sub> | 0.05        | -   | 0   | 0        | +        | 0   | 0  |

注:“0”表示与对照样无明显变化,“+”表示与对照样有改善,“++”表示与对照样明显改善,“-”表示较对照样变差。

### 3 结论

该试验以沙棘果为原料,采用 CO<sub>2</sub> 超临界萃取工艺提取沙棘精油,通过正交试验确定最佳工艺条件:萃取压力选择为 26 MPa、萃取温度 47 ℃、萃取时间 4 h、CO<sub>2</sub> 流速 7 kg/h、分离压力 6.0 MPa,在此工艺条件下沙棘油萃取率为 5.82%。

根据国家标准对常温浸提得到的沙棘籽油与 CO<sub>2</sub> 超临界萃取工艺得到的沙棘油从酸价、碘价、皂化价、过氧化值等方面进行理化性质的测定比较,得出 CO<sub>2</sub> 超临界萃取工艺对于沙棘籽油的品质无影响。

卷烟加香试验结果表明,卷烟烟组中加入沙棘油后,能与烟香协调,提高香气,增加香气丰富性,同时,还有减轻

刺激性、去除杂气和改善余味的作用。

### 参考文献

- [1] 于长青,阳辉文. 沙棘油的特性及超临界 CO<sub>2</sub> 提取工艺[J]. 甘肃轻纺科技,1998(4):22-24.
- [2] FRANCISCO GRANDE. Sea-buckthorn oil and health[J]. Sea-buckthorn, 1998,23: 32-34.
- [3] MIRONOV V A,VASILEV G S,MATROSOV V S. Sea-buckthorn oil obtained by the extraction method and its biological activity[J]. Pharmaceutical Chemistry Journal,1980,14(8):555-560.
- [4] 银建中,孙献文,李志义,等. 超临界流体萃取沙棘油实验研究[J]. 化学工程,2002,30(4):31-38.
- [5] 殷丽君,殷力. 超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取沙棘黄色素的研究[J]. 中国林副特产,2000,53(2):3-4.
- [6] 王巨成. 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取沙棘果渣中 β-胡萝卜素的初步研究[J]. 山西林业科技,2002(1):3-5.
- [7] 张红霞,申林. 超临界二氧化碳萃取装置及萃取沙棘油的研究[J]. 沙棘,2002,15(2):28-30.
- [8] 国家粮食局. GB/T 5530-2005 动植物油脂 酸值和酸度测定[S]. 北京:中国标准出版社,2005.
- [9] 全国粮油标准化技术委员会. GB/T 5532-2008 动植物油脂 碘值的测定[S]. 北京:中国标准出版社,2008.
- [10] 全国粮油标准化技术委员会. GB/T 5534-2008 动植物油脂 皂化值的测定[S]. 北京:中国标准出版社,2008.
- [11] 全国粮油标准化技术委员会. GB/T 5528-2008 动植物油脂 水分及挥发物含量测定[S]. 北京:中国标准出版社,2008.
- [12] 全国粮油标准化技术委员会. GB/T 5535.2-2008 动植物油脂 不皂化物测定[S]. 北京:中国标准出版社,2008.
- [13] 商业部粮食储运局. GB/T 5526-1985 植物油检验 比重测定法[S]. 北京:中国标准出版社,1985.
- [14] properties of dietary fibre prepared from sugarcane bagasse[J]. Food Chemistry,2003,80(2):221-229.
- [15] 宁正祥. 食品成分分析手册[M]. 北京:中国轻工业出版社,1998:175-176.
- [16] 吕金顺,徐继明. 马铃薯膳食纤维对胆固醇的吸附特性及动力学研究[J]. 食品科学,2006,27(6):55-58.
- [17] 陈亚菲,赵谋明. 水溶性与水不溶性膳食纤维对油脂、胆固醇和胆酸钠吸附作用研究[J]. 现代食品科技,2005,21(3):58-60.
- [18] 李莲花,李锐莉. 莲藕对油脂和胆固醇吸附作用研究[J]. 长江蔬菜,2013(2):47-49.
- [19] 时政,黄凯丰. 水芹对油脂和胆固醇吸附作用研究[J]. 北方园艺,2011(19):29-31.
- [20] 黄凯丰,时政,饶庆琳,等. 苦芥对油脂和胆固醇的吸附作用[J]. 北方园艺,2011,39(4):379-380.
- [21] 黄凯丰,时政,饶庆琳,等. 辣椒籽吸附油脂和胆固醇的研究[J]. 北方园艺,2011(11):42-44.
- [22] 刘晓芳,王如阳,王泓,等. 薯类物质对使用油脂的吸附作用研究[J]. 云南中医药杂志,2008,29(10):49-50.

(上接第 285 页)

油脂和胆固醇的吸附能力均较强,是一种十分值得开发利用、美味可口、具有较强保健功能的蔬菜。

### 参考文献

- [1] 关键,薛淑静,陈学玲,等. 藕带加工研究进展与展望[J]. 农产品加工,2010(5):39-40.
- [2] 刘玉蝶,张长峰,高梦祥,等. 藕带褐变与软化的控制及其机理的研究[J]. 食品科技,2007(5):95-98.
- [3] 黄志杰,胡永年,俞小平. 本草纲目新编本草纲目中药学[M]. 沈阳:辽宁科学技术出版社,2006:513.
- [4] 贾冬英,胡黄英,姚开,等. 柚中果皮水不溶性膳食纤维对胆固醇的吸附研究[J]. 四川大学学报,2008,40(5):86-90.
- [5] 方波,江体乾. 磺化羟丙基壳聚糖凝胶选择吸附血液低密度脂蛋白[J]. 华东理工大学学报,1998,24(2):134-138.
- [6] 黄才欢,欧仕益,张宁,等. 膳食纤维吸附脂肪、胆固醇和胆酸盐的研究[J]. 食品科技,2006(5):133-136.
- [7] SANGNARK A, NOOMBORM A. Effect of particle sizes on functional