

废弃烟叶中有效成分提取的研究进展

李豪豪¹, 李照民², 王成卓³, 李威^{2*}, 赵世民¹, 江凯¹, 澹台晓伟³, 朱桃玉³

(1. 河南省烟草公司洛阳市公司, 河南洛阳 471100; 2. 洛阳市烟草公司嵩县分公司, 河南嵩县 471400; 3. 天津大学化工学院, 天津 300072)

摘要 烟叶中含有大量珍贵的天然成分, 可供提取出来反添加到卷烟中, 能够有效改善、提升卷烟品质。概述了烟叶中主要有效成分, 综述了废弃烟叶中有效成分提取的主要方法, 展望了废弃烟叶中有效成分提取的未来发展方向。

关键词 废弃烟叶; 有效成分; 提取; 研究进展

中图分类号 S572 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2015)34-083-05

Research Progress of Effective Ingredients Extraction in Discarded Tobacco

LI Hao-hao¹, LI Zhao-min², WANG Cheng-zhuo³, LI Wei^{2*} et al (1. Luoyang Tobacco Company, Luoyang, Henan 471100; 2. Songxian Branch of Luoyang Tobacco Company, Songxian, Henan 471400; 3. School of Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract Tobacco leaves contain a large number of precious natural ingredients that can be extracted and anti-added to the cigarette. It can effectively improve and enhance the quality of cigarettes. This paper outlined the the main effective ingredients in tobacco, summarized the main methods of effective ingredients extracted from discarded tobacco. Finally, the future direction of the effective ingredients extracted from discarded tobacco was predicted.

Key words Discarded tobacco; Effective ingredients; Extraction; Research progress

烟草产业目前已在全世界范围内发展成为一个异常庞大的产业, 世界上生产烟叶国家超过 120 个, 世界烟草消费达到 4 000 亿美元^[1]。我国是烟草大国, 种植面积大约 13 300 km², 年产量约 240 × 10⁴ t, 居世界首位。由于种植技术、地理环境、生产技术等原因制约, 并不是所有的烟叶都可以用作加工与生产。每年有将近 25% 的烟叶以及烟末等下脚料被遗弃^[2], 不仅造成自然资源的浪费, 而且对环境造成严重污染。烟叶中含有大量珍贵的天然成分, 可供提取出来反添加到卷烟中, 能够有效改善、提升卷烟品质。现阶段超临界萃取、分子蒸馏等先进无污染的提取分离手段发展成熟, 为有效利用废弃烟叶中珍贵的天然产物提供了可能, 可以有效弥补我国乃至全世界天然产物领域的产能不足。目前, 一大批研究学者对烟叶中有效成分的提取工艺做了大量研究, 对烟叶中成百上千种致香物质的提取工艺进行了优化, 并取得了显著的成就。我国加入世界贸易组织(WTO)以后, 与国际烟叶市场竞争激烈, 我国烟草行业面临着提高烟叶生产水平和质量水平的双重要求。有效利用废弃烟叶, 将更加有利于我国烟草事业的可持续发展。

1 烟叶中主要成分

烟叶中含有丰富的天然物质, 目前检测到的已达到 4 900 余种^[3], 主要包括生物碱、氨基酸、糖类、蛋白质、有机酸等物质。1956 年, Rowland 等从烟叶中分离茄尼醇、新植二烯等致香物质^[4]。1968 年, Stedman 总结了烟草中发现的 100 多种酸性成分^[5]。1992 年, 洗可法等利用多种提取方法, 结合 GC-MS、GC-IR 等分析手段, 对河南和云南烤烟成分进行了分析^[6], 共发现烃类 31 种、醇类 19 种、醛类 19 种、酮类 37 种、酯类 14 种、酸类 13 种、呋喃及其他类化合物 5 种、

含氮化合物 5 种。烟叶中的主要致香成分是含有 -OH、-NH、-SH 等特定致香基团的有机物。按照所含香味基团的不同, 烟草致香物质可以分为: 醇类、酮类、醛类、酸类、酯类、酚类、氮杂环类、内酯类、酰胺类、呋喃类、醚类及烃类等^[7]。

1.1 挥发酸类化合物 烟叶中所含有机酸是指除了氨基酸以外的有机酸: 脂肪酸、芳香酸、萜烯酸、羧基酸, 是烟叶的重要组成部分。有机酸种类极其复杂, 含量差异大, 总含量一般达到烟叶总重 12% ~ 16%。其中挥发性有机酸仅占 0.01% ~ 0.20%, 却是烟叶感官的最主要影响因素^[8]。早在 1955 年, 李炎强等利用水蒸气蒸馏并结合 GC-MS 等设备考察了烟叶及烟梗中挥发性酸的含量, 共发现挥发性酸二十余种^[9]。并发现分子量小、挥发性强的酸主要聚集在烟叶中, 而分子量大、挥发性弱的酸集中在烟梗之中。李海锋等采用全二维气相色谱-飞行时间质谱, 对烟叶中有机酸进行了鉴定与含量分析, 共鉴定出 143 种挥发性以及半挥发性有机酸^[10]。薛超群等对 44 个国产和 2 个进口烟叶进行了对比分析, 发现国产烟叶中半数以上普遍烟碱含量偏高, 挥发酸总量均低于 2 个进口烟叶^[11]; 并指出烟叶中总挥发酸含量越高, 其香气则越纯正。虽然挥发酸含量多少对烟气是否醇和有着至关重要的作用, 但是低碳的挥发酸, 如甲酸、乙酸和丙酸等刺激性较强, 反而会会影响烟气品质。

1.2 醇类化合物 烟叶中醇类化合物主要分为苯甲醇、苯乙醇、茄尼醇、芳樟醇、糠醇、3-甲基-1-丁醇、寸拜醇、西柏三烯二醇等。烟草中醇类化合物含量约占烟叶总量的 0.77% ~ 1.25%, 并对烟叶香气质量有很大的影响。烟叶中醇类化合物的致香作用主要是由于羟基的存在, 但是香气的强弱与羟基的多少成反比关系^[12]。倪戈婷等采用同时蒸馏萃取法在云南 K326 烟叶中鉴定出 18 种醇类化合物的存在^[13]。赵高坤等考察了不同烘烤工艺对烟叶内醇类化合物含量的影响, 综合评价了不同烘烤工艺对烟叶醇类化合物含量的影响, 对

作者简介 李豪豪(1987-), 男, 河南洛阳人, 农艺师, 硕士, 从事烟草化学和工艺的研究。* 通讯作者, 农艺师, 从事烟草栽培研究。

收稿日期 2015-11-04

改善烟叶品质起到一定的指导作用^[14]。宣晓泉等研究了烟叶内醇类化合物随烟叶不同成熟度的变化,发现烟叶内醇类化合物随着烟叶成熟度增加而增加,并在成熟后逐渐减少^[15]。

1.3 羰基化合物 烟叶中羰基化合物主要包括醛类和酮类有机物,其主要影响烟叶的味觉品质。其中大马酮、茄尼酮、紫罗兰酮、巨豆三烯酮以及香草醛、柠檬醛等是烟叶中重要的致香成分。武圣江等研究了烤烟烘烤方式对烤烟内所含羰基类化合物含量的影响^[16]。张碰元等考察了津巴布韦烟叶等5种烟叶中羰基类化合物的含量,发现津巴布韦及白肋烟中羰基类化合物的含量较高^[17]。徐华军等研究了烟叶中羰基类化合物对烟叶味觉特性的影响,发现甲醛致苦,丙烯醛、丙酮致甜,乙醛、丙醛与味觉特性多元线性相关^[18]。

1.4 烟碱 烟碱俗称尼古丁,是烟叶中含量最高的生物碱,在烟叶中多以S型存在,具有很强的生理活性。根据N-甲基四氢吡咯环上取代基的种类与位置不同,可以分为 α -烟碱、 β -烟碱、 γ -烟碱等。常说的烟碱指的是 β -烟碱^[19],结构如图1所示。烟碱在室温下成无色或者淡黄色油状液体。多年来烟碱主要用于杀虫剂的制造产业,近年来逐渐深入到保健、食品、医药等行业。研究表明,烟碱对各种疾病,比如:精神分裂症、帕金森综合征、老年痴呆症、妥瑞氏症候群、大肠溃疡等有积极影响^[20]。因此,市场对烟碱特别是高纯烟碱的需求巨大。目前应用于烟碱提取、提纯的工艺主要包括水蒸气蒸馏法、溶剂提取法、同时蒸馏萃取法、离子交换法、液膜法以及超临界萃取法等。

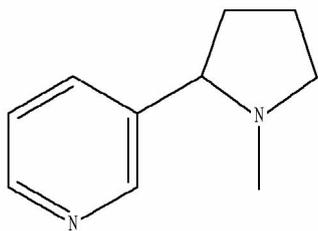


图1 烟碱分子结构

1.5 蒎烷 蒎烷有顺式、反式2种结构,其中顺式蒎烷(图2)较反式有更重要的用途。蒎烷是合成高级香料以及维生素A、E、K的重要原料,同时也是烟叶中的关键致香成分之一。目前蒎烷的获取途径主要是由蒎烯经加氢过程人工合成。早在1944年,A. L. Rummelsburg就研究了蒎烷的加氢合成工艺^[21]。1991年,徐之雒等研究了硼化镍型催化剂用于 α -蒎烯液相常压加氢合成蒎烷的工艺过程^[22]。蒎烷产率达到95%,其中顺式蒎烷选择性高达97%以上,蒎烯转化率接近100%。张献忠等^[23]和冷璐等^[24]分别报道在烟叶中发现蒎烷,但是二者所用提取方法提取产物蒎烷含量较低。

1.6 天然维生素E 维生素E又称生育酚,具有很强的生物活性,极易被氧化。天然维生素E主要有4种同系物,分别是 α -维生素E(α -tocopherol)、 β -维生素E(β -tocopherol)、 γ -维生素E(γ -tocopherol)和 δ -维生素E(δ -tocopherol),结构如图3所示。

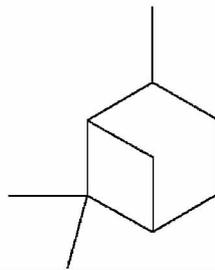


图2 蒎烷分子结构

4种天然维生素E中属 α -维生素E的生物活性最高。早在19世纪20年代,Evans等就在研究生殖过程中发现了维生素E的存在^[25]。1924年,Sure. B等对维生素E进行了命名^[26]。但是目前此类命名在国际上基本不再使用,取而代之的是国际生物化学联合会(IUB)发布的通用名:2R,4R',8R'-生育酚或(RRR)-生育酚^[27]。天然维生素E主要来源于油脂加工废料:脱臭馏出物。脱臭馏出物中天然维生素E含量丰富,占总量的4%~15%^[28],但是经过脱臭馏出物提出的天然维生素E生物活性较低^[29]。目前国外合成维生素E的生产技术已经处于发达水平。2004年9月,荷兰斯曼集团已建成年产2.5万t的维生素E生产线,相比之下,我国的维生素E生产技术水平处于摸索前进状态^[30]。虽然合成天然维生素E的技术已到达如此高的境界,但是合成维生素E仍然不能取代天然维生素E的位置。合成维生素E在立体结构上与天然维生素E存在一定差异,合成天然维生素E共有8种不同的立体异构分子结构,其中仅有1种与天然维生素E相同,剩余7种在天然维生素E中并不存在。在生物活性方面,天然维生素E比合成维生素E具有更高的生物活性。早在20世纪50年代,就通过“鼠胎吸收法”测定了天然维生素E的生物活性要比合成维生素E高出36%^[31]。

2 烟叶主要成分的提取方法

常用的从烟草中分离香气成分的方法有水蒸气蒸馏、溶剂萃取、同时蒸馏萃取、超临界CO₂萃取等。

2.1 水蒸气蒸馏 水蒸气蒸馏作为一个传统、常用的提取方法,在20世纪中叶植物天然产物的提取过程中被广泛应用^[32-34]。该方法操作简单,过程稳定,尤其应用在植物挥发油的提取研究之中。在烟叶挥发性成分的提取纯化研究中,水蒸气一直扮演着较为重要的角色。Robert S等利用传统的水蒸气蒸馏方法对尼古丁进行了测定^[35]。但是这种传统的水蒸气蒸馏具有一定的弊端:由于暴沸以及大量的蒸汽的产生在整个水蒸气蒸馏的过程中,必须花费大量精力在看管设备上面。同时由于需要收集大量体积的冷凝液,整个蒸馏过程需要花费相当长的时间^[36]。Kirk在Pozzi-Escot的设备基础上做了相应的修改,添加了独立的水蒸气发生器,从而发明了更加令人满意的能进行大规模生产的水蒸气蒸馏设备^[37]。随着超声、微波等手段的出现,水蒸气蒸馏法得到了进一步的提升。邹小兵等利用微波水蒸气蒸馏法对八角茴香挥发油的提取进行了研究,结果表明,微波水蒸气蒸馏法的提取效率与普通水蒸气蒸馏的效率基本无异,所得挥发油

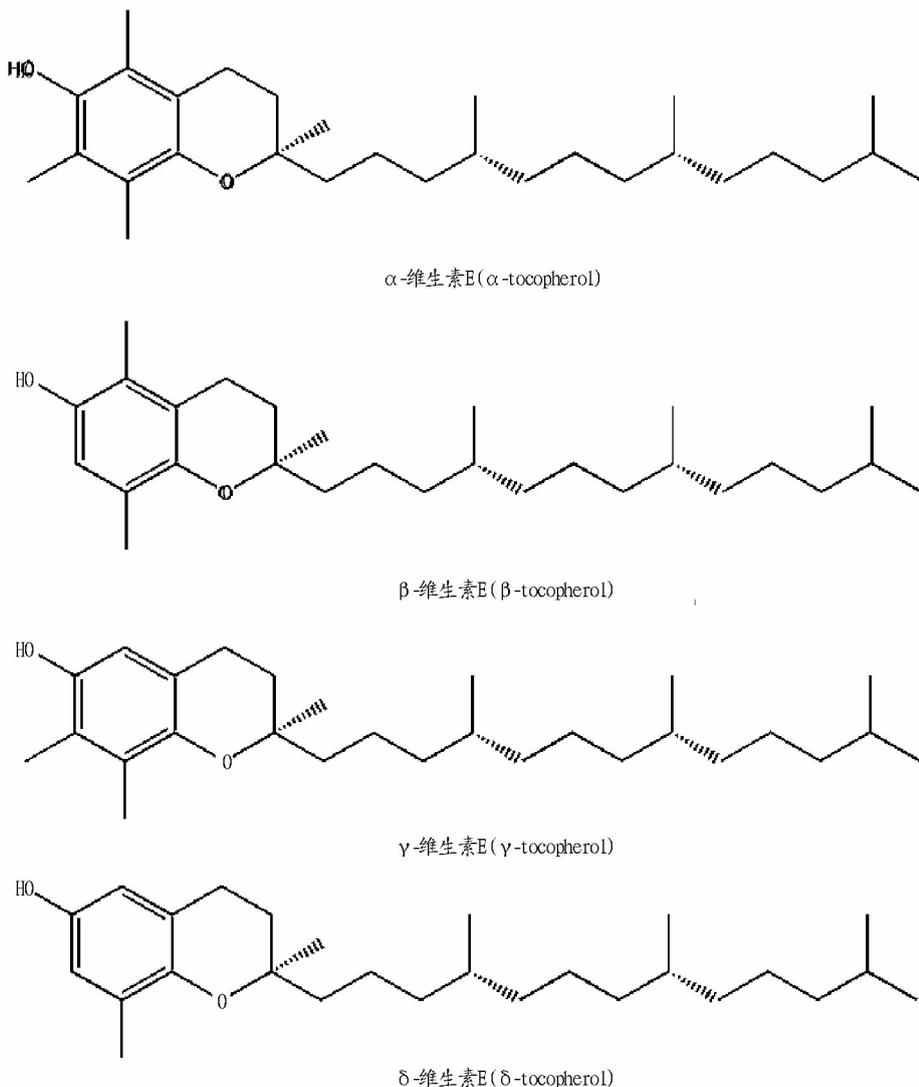


图3 4种天然维生素E分子结构

成分也几近相同,不同之处仅仅在于不同成分的含量有所差异^[38]。但是相比普通水蒸气蒸馏,微波水蒸气蒸馏所用的时间减半。谢捷等利用闪蒸辅助水蒸气蒸馏对生姜挥发油的提取进行了研究,结果表明,闪蒸辅助水蒸气蒸馏法提取产物成分与传统水蒸气蒸馏基本相同,但精油收率得到了31%的提升^[39]。上述两位作者通过减少提取时间或提高精油收率使得挥发油的提取效率有了较高的提升。耿永勤等对烟叶中挥发酸采用水蒸气蒸馏法进行分离,挥发酸的回收率达到了98%以上^[40]。高宏建等对烟草精油的水蒸气蒸馏法提取工艺进行了研究,通过单因素试验及正交试验的方法得到最佳提取条件,并获得了1.7%的精油收率^[41]。K. R. Kim研究了烟叶精油的水蒸气蒸馏提取-萃取过程,此过程的重复性良好,主要成分提取率的误差保持在±3%以内,并将此过程应用于其他天然产物的提取^[42]。此方法的缺陷在于蒸馏过程中消耗大量水蒸气,也就意味着大量的能源消耗;另外,提取液还需要大量有机溶剂进行萃取,处理量很大,溶剂消耗量也极其巨大。

2.2 溶剂萃取 溶剂萃取通常在低温或较低温下进行,因

此特别适用于热敏性及易挥发性物质的萃取,且易于实现大规模工业生产,因此其应用范围迅速扩大至石油、化工、医药、湿法冶金等领域^[43-44]。卢红兵等考察了不同极性的有机溶剂对不同烟草中的亚硝胺含量的萃取效果,得到了对指导低危害性卷烟的生产有着重要意义的研究结果^[45]。在烟叶指纹图谱的建立过程中,溶剂萃取法又是简单有效的样品前处理方法^[46]。

溶剂萃取作为一种常用的分离和提纯物质的方法,主要包括有索氏萃取、搅拌萃取、超声波辅助萃取和微波辅助萃取等技术^[47]。1975年,Adel Abu-Samra等首次报道了以微波为热源对生物样品进行湿法灰化^[48]。20世纪80年代后期,Ganzler首次利用微波炉进行有机物的萃取^[49]。微波辅助萃取一般具有降低萃取时长、提升萃取效率等优点。超声辅助萃取与微波辅助萃取有一定的相似之处,都是通过一种辅助手段强化萃取过程中的传质过程。Zhu X等对烟叶中挥发性有机酸进行了微波辅助溶剂萃取,并与传统萃取方法进行了比较^[50]。此种方法在提高提取效率(2倍)、缩短提取时间(0.33:4.00 h)、减少提取溶剂消耗(20:100 ml)上均取得了

良好的成果。超声辅助萃取始于 1936 年 Chambers 等利用超声波辅助从各种细菌培养液中提取酶的过程中^[51]。Thompson 等报道超声辅助萃取效率比索氏提取法高出 2.76 倍^[52]。超声波产生强烈振动、高加速度、强烈空化效应、热效应、搅拌作用等,可以加速药物有效成分进入溶剂,从而提高萃取效率并避免了高温对热敏物质的破坏^[53]。同微波辅助萃取一样,超声辅助萃取具有缩短萃取时长、减少溶剂使用、提高萃取效率等优点。但二者又都有难以实现大规模生产、操作条件不当会损害目的产物等缺点。

2.3 同时蒸馏萃取 1964 年 Likens 和 Nickerson 首次提出同时蒸馏萃取技术 (Simultaneous Distillation Extraction, SDE)^[54]。当时同时蒸馏萃取技术作为样品的前处理技术。同时蒸馏萃取技术是通过同时对 2 个装有有机溶剂及样品水溶液的加热釜进行加热,待两釜内的液体沸腾之后,上升蒸汽在同一个冷凝器内冷凝,带有样品的水相与有机相混合从而达到萃取的目的,之后由于两股物料的密度不同且不互溶,分别进入各自所对应的加热釜内实现循环萃取,如图 4。此方法只需要少量溶剂便可大量提取样品,弥补了水蒸气蒸馏技术消耗大量溶剂、设备尺寸较大等不足。目前同时蒸馏萃取技术广泛应用于香料、食品、中药等领域的提取分离等。在烟叶挥发性物质的提取分析过程中,同时蒸馏萃取相比水蒸气蒸馏法提取分析的物质范围稍广一些,水蒸气蒸馏法主要适用于挥发半挥发性物质的提取,然而同时蒸馏萃取对大分子高沸点的半挥发性物质的提取效果稍高于水蒸气蒸馏。另外,同时蒸馏萃取简化了水蒸气蒸馏的实验步骤,节省了大量的有机溶剂,缩短了试验时间,减少大量工作量^[55]。杨再波等采用同时蒸馏萃取方法,研究了烤烟烟梗中挥发性香气成分的组成,鉴定出 39 种香气成分,且实验稳定,重复性好^[56]。目前常用的常压同时蒸馏萃取存在一些问题:污染问题,水蒸气以及有机溶剂带来的污染,对试剂的检测带来了一定干扰;氧化问题,样品中常常会有一些热敏性物质在提取过程中发生反应,导致热敏性物质的损失;没有解决水蒸气蒸馏巨大能耗的问题。正是由于以上缺点,减压同时蒸馏萃取技术 (VDE) 应运而生,较好地解决了以上问题^[57]。在烟叶香气成分提取过程中,同时蒸馏萃取技术的回收率高、重复性好、有利于香气物质的定量分析。减压同时蒸馏萃取法重复性及回收率较同时蒸馏萃取法较差,但是能降低挥发性物质的蒸汽压,使其在较低温度下逸出,避免高温下可能带来的损失,因此可以更真实地反映烟叶香气成分的原组成^[58]。

2.4 超临界流体萃取 超临界流体 (Supercritical Fluid, SF) 是指温度和压力都高于其临界温度和压力的流体。由于其密度接近液体,而黏度与扩散系数却接近于气体,故而 SF 拥有与液体相当的萃取能力,还有优良的传质能力。在超临界区域内,如果 SF 的压力、温度稍有改变,都会引起 SF 密度的相当大的变化,从而导致溶质在 SF 中的溶解度发生相当大的变化,所以调节 SF 的压力与温度可以达到选择性萃取的效果。超临界萃取 (Supercritical Fluid Extraction, SFE) 正是

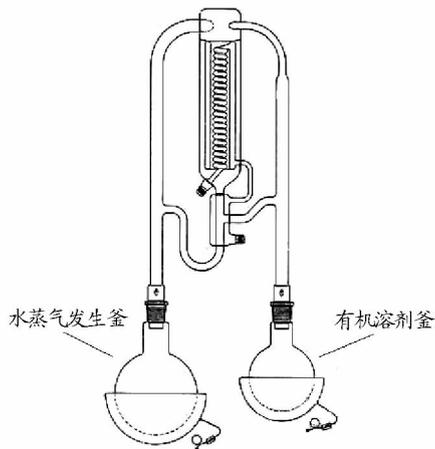


图 4 同时蒸馏萃取装置

利用了 SF 上述优点,形成了独特的新型分离工艺^[59]。可作为超临界流体的物质有很多种,最常用的是二氧化碳,主要是因为其临界温度低 (31.06 °C),故而在室温条件下达到超临界状态,减少萃取过程中的热敏性物质分解以及易挥发性物质的逸散。二氧化碳的临界压力为 7.39 MPa^[60],也较容易达到,压缩气体所需要能耗消耗较少。SFE 的兴起,一定程度上避免了萃取过程中的溶剂使用,对毒性要求较高的食品、医药领域以及减少环境污染具有重要意义。

超临界 CO₂ (Supercritical Carbon Dioxide, SCCO₂) 是超临界流体的一种。超临界 CO₂ 萃取的理论依据实际上是相似相溶的原理。气态 CO₂ 本身是无极性的分子,但是在超临界状态下,分子结构由于压力的作用而变弯曲,呈现出一定的极性。因此,超临界 CO₂ 对与它极性类似的有机物有一定的提取作用。超临界 CO₂ 萃取不仅萃取效率高、耗能低,而且分离方便、无残留,在萃取过程中无 O₂ 的混入,从而在一定程度上避免了某些强还原性物质的氧化,例如烟叶中所含的天然维生素 E (α-生育酚)。虽然超临界 CO₂ 表现出一定的极性,但超临界 CO₂ 萃取对非极性物质及弱极性物质的提取效果良好,对极性物质的提取效果却一般,为了解决这个问题,萃取过程中通常加入极性夹带剂,常用的极性夹带剂有乙醇、甲醇、水等^[61]。超临界 CO₂ 在萃取烟叶香气成分中具有得天独厚的优势,传统的溶剂提取、水蒸气蒸馏等方法不仅不利于环保,而且会在提取过程中损失大量香气成分,并难以避免溶剂残留问题,超临界 CO₂ 萃取则不存在上述问题。董超宇等采用超临界 CO₂ 萃取烟叶中的烟碱,确定最佳提取工艺为:萃取压力 12 ~ 16 MPa,温度 42 ~ 52 °C,时间 1.5 ~ 2.0 h,得到含有一定杂质的烟碱粗品,经过减压蒸馏精制,最终得到烟碱含量 98% 以上的纯品^[62]。

3 展望

废弃烟叶中含有丰富的天然产物资源,烟碱等可以用作杀虫剂的生产;蒽烷、西伯三烯-1,3-二醇等致香成分重要的食用香精、香水精油;α-维生素 E 是重要的抗氧化剂,在医药、食品等领域有着极其重要的地位。合理利用这些废弃烟叶中的天然产物,不仅可以减轻环境压力,同时也可为我国

带来巨大的经济效益,实现废物的二次利用。

参考文献

- [1] 吕忠信. 中国卷烟市场几个主要指标变化特点及其走势[R]. 经济研究报告, 2003:36.
- [2] 彭靖里, 马敏象, 吴绍情, 等. 论烟草废弃物的综合利用技术及其发展前景[J]. 中国资源综合利用, 2001(8):18-20.
- [3] 张献忠. 废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.
- [4] ROWLAND R L. Flue-cured tobacco. II. Neophytadiene[J]. J Am Chem Soc, 1957, 18:5007-5010.
- [5] STEDMAN R L. The chemical composition of tobacco and tobacco smoke[J]. Chemical reviews, 1968, 68(2):153-207.
- [6] 洗可法, 沈朝智, 戚万敏, 等. 云南烤烟中性香味物质分析研究[J]. 中国烟草学报, 1992(2):1-9.
- [7] 刘宇, 颜合洪. 烟草致香物质的研究进展[J]. 作物研究, 2006, 20(5):470-474.
- [8] 李莉, 蔡君兰, 蒋锦锋, 等. 全二维气相色谱/飞行时间质谱法分析烟草挥发和半挥发性酸性成分[J]. 烟草科技, 2006(5):25-32.
- [9] 李炎强, 胡有持, 王耀, 等. 烤烟叶片与烟梗挥发性、半挥发性酸性成分的研究[J]. 中国烟草学报, 2001(7):1-5.
- [10] 李海锋, 路鑫, 鹿洪亮, 等. 全二维气相色谱/飞行时间质谱(GC×GC-TOFMS)用于烟叶中酸性成分的分离与分析[J]. 高等学校化学学报, 2006, 27(4):612-617.
- [11] 薛超群, 尹启生, 王信民, 等. 烤烟烟叶香气质量与其常规化学成分的相关性[J]. 烟草科技, 2006(9):27-30.
- [12] 吴丽君, 刘玮, 曹金莉, 等. 大理红花大金元烟叶中醇类香气物质含量差异的研究[J]. 中国烟草科学, 2012(5):71-74.
- [13] 倪文婷, 周冀衡, 徐兴阳, 等. 不同生态因子对云南 K326 烟叶醇类致香物质质量分数的影响[J]. 昆明学院学报, 2013, 35(3):16-19.
- [14] 赵高坤, 崔国民, 黄维, 等. 不同烘烤工艺对烟叶醇类化合物的影响[J]. 安徽农学通报, 2012(18):147-149.
- [15] 宣晓泉, 薄云川, 徐如彦, 等. 不同成熟度烟叶中香味成分分析[J]. 中国农学通报, 2007, 23(2):98-102.
- [16] 武圣江, 潘文杰, 官长荣, 等. 不同装烟方式对烤烟烘烤烟叶品质和安全性的影响[J]. 中国农业科学, 2013, 46(17):3659-3668.
- [17] 张碰元, 范运涛, 刘维涓, 等. 不同烟碎片制备的造纸法再造烟叶致香成分分析比较[J]. 光谱实验室, 2008, 25(6):1239-1243.
- [18] 徐华军, 邹鹏, 徐志强, 等. 烟叶中挥发性羰基化合物与卷烟味觉特性相关性研究[J]. 安徽农业科学, 2014, 42(33):11951-11953.
- [19] 王超杰, 赵瑾, 孙心齐, 等. 烟碱的提取与应用[J]. 化学世界, 1996(11):568-571.
- [20] 赵宝路. 尼古丁[C]//北京烟草学会第四次代表大会暨学术交流会议论文集. 中国烟草学会, 2008:105-108.
- [21] RUMMELSBURG A L. Vapor-phase thermal isomerization of pinane[J]. Journal of the American chemical society, 1944, 10:1718-1721.
- [22] 徐之维, 张景文. 蒎烷的合成[J]. 吉林大学自然科学学报, 1991(1):73-76.
- [23] ZHANG X Z, GAO H J, ZHANG L F, et al. Extraction of essential oil from discarded tobacco leaves by solvent extraction and steam distillation, and identification of its chemical composition[J]. Industrial crops and products, 2012, 39(1):162-169.
- [24] 冷璐, 陆引罡. 烤烟品种南江 3 号烟叶油分成分的初步研究[J]. 浙江农业科学, 2014(12):1899-1901, 1910.
- [25] EVANS H M, BURR G O. Vitamin E:II. The destructive effect of certain fats and fractions there of on the antiserility vitamin in wheat germ and in wheat germ oil[J]. The journal of the American medical association, 1927, 19:1587-1590.
- [26] SURE B. Dietary requirement for reproduction. II. The existence of a specific vitamin for reproduction[J]. Journal of biological inorganic chemistry, 1924, 58:698-709.
- [27] IUPAC-IUB joint commission on biochemical nomenclature, nomenclature of tocopherols and related compounds recommendations 1981[J]. Archives of biochemistry and biophysics, 1982, 218(3):347-348.
- [28] 朱圣东, 吴迎. 天然维生素 e 的制备及应用[J]. 精细石油化工进展, 2001(2):30-34.
- [29] 汪多仁. 维生素 e 的开发与应用进展[J]. 饮料工业, 2012(15):20-24.
- [30] 崔旭海. 维生素 e 的最新研究进展及应用前景[J]. 食品工程, 2009(1):8-14.
- [31] 刘云凤, 邵斌. 天然维生素和合成维生素的活性与标识[C]//食物营养强化营养标识及数据应用研讨会与培训班资料集. 中国营养学会, 2004:32-37.
- [32] DEMOLE E, BERTHET D. A chemical study of burley tobacco flavour (Nicotiana tabacum L.). I. Volatile to medium-volatile constituents (B. P. $\leq 84^{\circ}/0.001$ Torr [J]. Helvetica chimica acta, 1972, 55(6):1866-1882.
- [33] DEMOLE E, BERTHET D. A chemical study of burley tobacco flavour (Nicotiana Tabacum L.). II. Medium - olatile, free acidic constituents (B. P. $\sim 84 - 114^{\circ}/0.001$ Torr) [J]. Helvetica chimica acta, 1972, 55(6):1898-1901.
- [34] ROBERTS D L, ROHDE W A. Isolation and identification of flavor components of burley tobacco[J]. Tobacco Science, 1972, 16:107-112.
- [35] BREED R S. Official and tentative methods of analysis [J]. American journal of public health and the nations health, 1937, 27(8):846-847.
- [36] BOWEN C, BARTHEL W. Improved steam-distillation apparatus [J]. Ind Eng Chem Anal Ed, 1943, 15(9):596-596.
- [37] KIRK P L. A one-piece glass micro-kjeldahl distillation apparatus [J]. Ind Eng Chem Anal Ed, 1936, 8:223-224.
- [38] 邹小兵, 陶进转, 喻彦林, 等. 微波水蒸气法提取八角茴香挥发油[J]. 食品研究与开发, 2010, 31(10):238-240.
- [39] 谢捷, 施力瑕, 朱兴一, 等. 闪式辅助水蒸气蒸馏法提取生姜挥发油的研究[J]. 中成药, 2010, 32(11):1882-1885.
- [40] GENG Y Q, MIAO E M, JIANG C Q, et al. Potentiometric determination of total volatile acids in tobacco with separation by steam distillation [J]. Physical testing and chemical analysis: Part B, 2011, 47(10):1206-1210.
- [41] GAO H J, ZHANG X Z, ZHONG J J, et al. Research on extraction tobacco essential oils by steam distillation [J]. Science and technology of food industry, 2011, 32(10):388-390.
- [42] KIM K R, ZLATKIS A, PARK J W, et al. Isolation of essential oils from tobacco by gas co-distillation/solvent extraction [J]. Chromatographia, 1982, 15(9):559-563.
- [43] 汪家鼎, 费维扬. 溶剂萃取的最新进展 [J]. 化学进展, 1995(3):219-224.
- [44] RAY M S. Science and practice of liquid-liquid extraction [M]. UK: J. D. Thornton, 1992:1039.
- [45] 卢红兵, 魏万之, 钟科军. 烟草中亚硝酸盐含量与烟草溶剂萃取物含量的相关性研究[J]. 湖南文理学院学报(自然科学版), 2004, 16(2):18-21.
- [46] LI Y, PANG T, GUO Z, et al. Accelerated solvent extraction for gc-based tobacco fingerprinting and its comparison with simultaneous distillation and extraction [J]. Talanta, 2010, 81(1/2):650-656.
- [47] 袁连山, 顾国亮, 廖传华, 等. 微波对萃取过程的强化 [J]. 香料香精化妆品, 2005(1):29-32.
- [48] ABU-SAMRA A, STEVEN MORRIS J, KOIRTYOHANN S R, et al. Wet ashing of some biological samples in a microwave oven [J]. Anal Chem, 1975, 47(8):1475-1477.
- [49] GANZLER K, SALGO A, VALKÓ K. Microwave extraction: A novel sample preparation method for chromatography [J]. Journal of Chromatography A, 1986, 371:299-306.
- [50] ZHU X, SU Q, CAI J, et al. Optimization of microwave-assisted solvent extraction for volatile organic acids in tobacco and its comparison with conventional extraction methods [J]. Anal Chim Acta, 2006, 579(1):88-94.
- [51] 彭海卿, 董家岐. 超声波在药物萃取上的应用 [J]. 中国药学杂志, 1964, 10(1):1-5.
- [52] THOMPSON D, SUTHERLAND D G. Ultrasonic insonation effect on liquid-solid extraction [J]. Ind Eng Chem, 1955, 47(6):1167-1169.
- [53] 万水昌, 王志祥, 乐龙, 等. 超声提取技术在中药及天然产物提取中的应用 [J]. 西北药学杂志, 2008, 23(1):60-62.
- [54] LIKENS S T, NICKERSON G B. Detection of certain hop oil constituents in brewing products [J]. Proc Am Soc Brew Chem, 1964:13-19.
- [55] 李炎强, 洗可法, 同时蒸馏萃取法与水蒸气蒸馏法分离分析烟草挥发性、半挥发性中性成分的比较 [J]. 烟草科技, 2000(2):18-21.
- [56] 杨再波, 彭黔荣, 赖东辉, 等. 烤烟烟梗中挥发性中性香味成分的分析研究 [J]. 贵州工业大学学报(自然科学版), 2005, 34(1):31-34.
- [57] 安红梅, 尹建军, 张晓磊, 等. 同时蒸馏萃取技术在食品分析中的应用 [J]. 食品研究与开发, 2011, 32(12):216-220.
- [58] 李小福, 殷金玉. 同时蒸馏萃取和减压蒸馏萃取方法提取烟叶香气成分的比较 [J]. 中国科技论文在线, 2008(3):672-676.
- [59] 张定安, 陆志禹, 时钧. 超临界流体及超临界萃取(I)(II) [J]. 南京工业大学学报(自然科学版), 1992(2):79-93.
- [60] 李钢, 白玉. 超临界 CO₂ 萃取技术在医药化工领域的应用新进展 [J]. 河北化工, 2009, 32(4):34-35.
- [61] 王艳艳, 王团结, 宋娟. 超临界流体萃取技术与装置研究 [J]. 机电信息, 2011(8):28-35.
- [62] 董超宇, 赵辉, 张镭. 超临界 CO₂ 从烟草中提取天然烟碱 [J]. 化学工程师, 1998(5):51-52.