

废弃烟蒂中烟碱的含量测定

 赵杰扬¹ 张静² 夏雪梅¹ 谭鹏程¹ 唐雅廷¹ 曾星星¹

(长沙医学院 湖南长沙 410219; 长沙市北雅中学 湖南长沙 410000)

摘要: 建立 HPLC 法测定废弃烟蒂中烟碱的含量, 并以此来验证不同提取方法对于烟碱提取率的影响, 选取提取率最高的方法, 对其进行含量测定。方法: 色谱条件为: 色谱柱: GLScience-BP 氨基柱 (4.6 × 250mm, 5 μm); 流动相: 甲醇: 含 0.2% 的三乙胺的磷酸缓冲溶液 (70:30); UVD 检测波长: 259nm; 流速: 1.0mL/min; 柱温: 40℃; 进样量: 10 μL。通过 HPLC 方法检测不同提取方法废弃烟蒂中烟碱的含量, 确定最佳加工工艺, 测得烟碱的提取率。结果: 废弃烟蒂中烟碱最佳提取方法: 采用 70℃ 水浴加热, 以水为提取溶剂, 水浴时间为 1h 重复三次, 乙酸乙酯萃取三次。HPLC 法测定经水浴加热、超声方法提取烟碱, 烟碱提取率分别为 111.73%, 145.52%, 53.41%。水浴加热方法最佳。萃取溶剂乙酸乙酯可回收重复利用。结论: 废弃烟蒂中烟碱以水浴加热提取最佳, 此法简单有效, 条件温和, 易于操作, 可用于大规模提取工作。

关键词: 废弃烟蒂; 烟碱; 提取方法; HPLC

烟蒂等废弃物数量庞大, 其产生量与烟支消费量成正比, 每年全球烟支消费约 5.5 万亿支, 可产生烟蒂约 76.7 吨, 仅中国每年就超过了 1.8 亿支^[1]。根据国家统计局提供的最新数据, 2021 年全国卷烟产量为 24182.4 亿支。废弃烟蒂作为卷烟燃吸后的产物, 废弃烟蒂中含有烟碱、茄尼醇, 绿原酸, 醋酸纤维等物质。每年都有数以万计的废弃烟蒂产生, 是世界范围内环境垃圾清理中最容易收集的单一物品, 但以往的处理方式多为随意丢弃, 掩埋, 焚烧等形式^[2], 对环境造成会巨大的污染, 所以研究如何处理废弃烟草有巨大的环境效益^[3]。

目前, 烟草中烟碱的检测方法主要有气相色谱法^[4-6]、硅钨酸重量法^[7]、流动分析法^[8]、紫外分光光度法^[9,10]。为降低误差, 提高工作效率, 实现废弃烟蒂的回收再利用, 本实验通过比较水浴加热法与超声方法对烟碱提取率的影响, 建立一个适用于大批量生产的提取方法和建立一个高效液相色谱法测定的废弃烟蒂中烟碱含量的色谱方法, 以达到降低废弃烟蒂环境污染和回收再利用的目的。

1. 实验部分

1.1 材料

1.1.1 仪器与试剂

仪器	型号	厂家
高效液相色谱仪	LC-20AT	岛津有限公司
超声波清洗机	KQ-3200DB	巩义市予华仪器有限责任公司
玻璃仪器气流烘于器	C30	上海力辰邦西仪器科技有限公司
集热式恒温加热磁力搅拌器	DF-101S	上海力辰邦西仪器科技有限公司
精密电子天平	JA22002HM	天津市德安特传感技术有限公司
移液枪		BIOHIT
旋转蒸发器	YRE-52A	巩义市予华仪器有限责任公司
循环水式多用真空泵	SHZ-S(III)	上海力辰邦西仪器科技有限公司
低温冷却循环泵	DLSB-101/20	巩义市予华仪器有限责任公司

司		
1.1.2 试剂		
试剂	批号/纯度	厂家
烟碱标准品 (98% HPLC)	AF20070322	成都埃法生物科技有限公司
乙酸乙酯	分析纯	天津市致远化学试剂有限公司
甲醇	色谱纯	天津市致远化学试剂有限公司
甲醇	分析纯	天津市富宇精细化工有限公司
水 (H ₂ O)	超纯水	实验室自制
氢氧化钠	分析纯	天津市恒兴化学试剂制造有限公司
三乙胺	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
磷酸	分析纯	天津市科密欧化学试剂有限公司
磷酸二氢钠	分析纯	天津市恒兴化学试剂制造有限公司
磷酸氢二钠	分析纯	汕头市西陇化工有限公司

标准溶液的制备: 精密称定烟碱标准品 (98% HPLC) 20.00mg, 用色谱纯甲醇稀释并转移至 25.00mL 的棕色容量瓶中, 用甲醇定容至 25.00mL。用塑封膜封口, 2-8℃ 冰箱保存。

含 0.2% (体积分数, 下同) 三乙胺的 0.02mol · L⁻¹ 磷酸盐缓冲液: 称取 2.20g 磷酸二氢钠和 1.07g 磷酸氢二钠, 加入 1L 水和 2mL 三乙胺, 摇匀, 用磷酸调节溶液 pH 至 6.0, 用 0.22 μm 滤膜过滤, 滤液经超声脱气后备用。

1.2 方法

提取方法: 将废弃烟蒂做剥皮处理, 废弃烟蒂与水料液比 1:10, 恒温水浴加热至 70℃ 保温 1h (重复以上操作 3 次), 在合并后水层加入适量氢氧化钠调节 pH 值 10-11 后搅拌 10min。用乙酸乙酯按照料液比 1:6 进行萃取, 重复三次, 合并乙酸乙酯层使用旋转蒸发仪将乙酸乙酯旋干。

高效液相工作条件: GL Science-BP 氨基柱 (4.6 × 250mm, 5 μm) 色谱柱; 柱温: 40℃; 流速: 1.0mL · min⁻¹; 检测波长: 259nm; 进样量: 10 μL。

2 结果与讨论

依据参考文献^[11-13]条件,分别经 HPLC 检测,证明采用甲醇-含 0.2%三乙胺的 0.02mol·L⁻¹磷酸缓冲溶液(70:30)为流动相,能较好分离出主要成分烟碱,而采用甲醇-含 0.2%的三乙胺的磷酸缓冲溶液(40:60)烟碱分离效果不佳(结果如图 1 所示)。

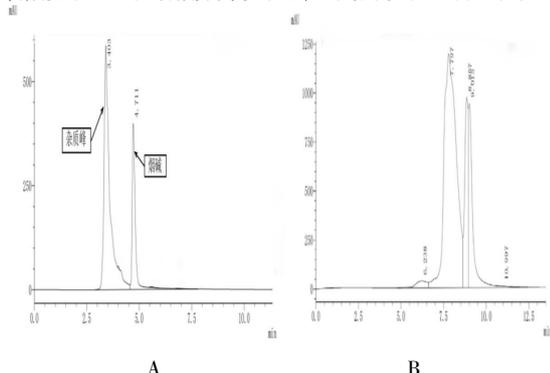


图 1 不同流动相烟碱的 HPLC 色谱图 (A 甲醇:磷酸 70:30; B 甲醇:磷酸 40:60)

2.2 提取方法的选择

参考黄登峰^[14],李野^[15]等人的试验方法,称取约 10.00g 废弃烟头,按下列方法提取方法进行烟碱提取,将萃取后的乙酸乙酯层旋干,加入 8mL 甲醇复溶,取 200 μL 复溶烟碱样品液加入 7mL 甲醇,通过微孔滤膜过滤后制成样品溶液,按仪器工作条件对样品溶液进行高相液相操作。实验结果如表 1 所示。

表 1 不同提取方法对烟碱的影响

废弃烟头量	提取方法	烟碱浓度 (mg·L ⁻¹)	烟碱粗品提取率 (%)
10.07g	加入 100mL 超纯水, 70℃水浴加热 1h, 重复三次	92.60	111.73
10.07g	加入 150mL50%乙醇超声 10min, 重复两次	120.61	145.52
10.07g	加入 150mL 超纯水超声 20min, 重复两次	44.27	53.41

结果表明,采用水溶液提取方法时烟碱粗品的提取率为 111.73%,采用 50%乙醇超声提取烟碱粗品提取率为 145.52%,采用超纯水超声提取烟碱粗品提取率为 52.22%,但由于采用 50%的乙醇超声提取的产物中含有其他杂质,导致色谱图分离效果不佳,为提高分离效率,节约试剂成本,实验选择提取方法为水浴加热,提取时间为 3h。

2.3 萃取溶剂的选择

将废弃烟蒂做剥皮处理,称定 10.07g 废弃烟蒂放置在烧杯中,加入 100mL 超纯水,用恒温磁力搅拌器水浴加热至 70℃保温 1h,经过滤后提取水层(重复以上操作 3 次),将合并后的水层加入氢氧化钠 0.5g 调节 pH 值 10-11 后搅拌 10min。将水层均分为两份,一份采用新乙酸乙酯 30mL 对水层进行萃取(编号 1),另一份采用回收乙酸乙酯 30mL 对水层进行萃取(编号 2),各自按照以上萃取操作重复三次,合并乙酸乙酯层后用旋转蒸发器旋干后得到烟碱粗品,加入 8mL 甲醇复溶,取复溶液 200 μL 于离心管中,加入 7.00mL 甲醇,经 0.22 μm 微孔滤膜过滤后制成样品溶液。按仪器工作条件

进行高效液相操作。实验结果如表 2 所示。表 2 不同提取溶剂烟碱粗品含量测定结果

实验编号	提取溶剂	峰面积	烟碱浓度 (mg·L ⁻¹)	烟碱粗品提取率 (%)
1	新乙酸乙酯	673728	92.79	111.96
2	回收乙酸乙酯	675481	93.03	112.25

结果表明,通过比较不同萃取溶剂的回收率,采用新乙酸乙酯和回收乙酸乙酯对烟碱的提取率无较大影响,为获得高经济效益,萃取水层中的烟碱时可以重复利用回收乙酸乙酯。

2.4 提取量的选择

分别称取约 10.00g, 25.00g, 50.00g, 100.00g 处理好的烟头,采用水浴加热对其进行提取,加入料液比为 1:10 的水 70℃水浴保温 1h,重复提取三次,加入适量氢氧化钠调 pH 至 10-11 后搅拌 10min 后,加入料液比为 1:6 的乙酸乙酯,重复萃取三次,将烟碱粗品浓缩液稀释 75 倍后,通过 0.22 μm 微孔滤膜过滤后制得样品溶液。按照仪器工作条件对样品进行高效液相操作,实验结果如表 3 所示。

表 3 不同烟蒂量提取烟碱粗品含量测定结果

样品量	峰面积	烟碱浓度 (mg·L ⁻¹)	烟碱粗品提取率 (%)
10.07g	674028	92.83	112.00
25.08g	1663333	232.57	112.67
50.04g	3243254	455.73	110.74
100.32g	6449728	908.64	109.81

结果表明,通过比较不同烟碱样品量中烟碱的浓度,烟头样品量对提取率影响较小,可用于大批量生产烟碱粗品。

2.5 线性试验

移取烟碱储备液适量,用甲醇逐级稀释,配置成烟碱质量浓度为 3.00,6.00,12.50,25.00,50.00,100.00mg·L⁻¹ 的烟碱标准溶液系列,按照仪器工作条件进行测定。以烟碱的质量浓度为横坐标,其对应峰面积为纵坐标绘制标准曲线。结果如图 2 所示,烟碱质量浓度在 3.00~100 mg·L⁻¹ 内与其对应的峰面积呈线性关系,其线性方程为 $y=7.079 \times 10^3x+1.682 \times 10^3$, 相关系数为 0.9991。

基于响应值的标准偏差和标准偏差斜率法 (LOD=3.3 δ / S), 计算得烟碱的检测限为 4.20mg·L⁻¹。

烟碱对照品标准曲线

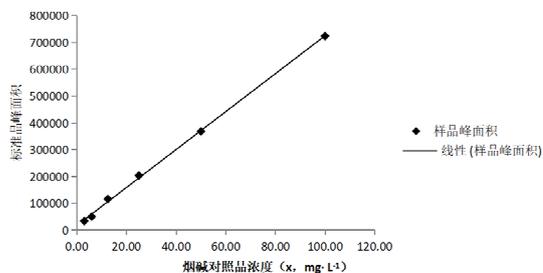


图 2 烟碱标准品标准曲线

2.6 精密度试验

将废弃烟蒂做剥皮处理,称定 10.07g 废弃烟蒂,放置在烧杯中,加入 100mL 超纯水,使用恒温磁力搅拌器水浴加热至 70℃保温 1h,过滤出水层(重复以上操作 3 次),在合并后的水层加入氢氧化钠 0.3g 调节 pH 值 10-11 后搅拌 10min。用乙酸乙酯按照料液比 1:6 进行萃取,重复三次,将乙酸乙酯层合并。使用旋转蒸发器将乙酸乙酯旋干,加 8.0mL 甲醇复溶,精密量取复溶样品 200 μ L 于离心管中,加入 7.00mL 甲醇,通过 0.22 μ m 微孔滤膜过滤后制得样品溶液根据仪器工作条件对样品溶液进行高效液相色谱分析,重复测定样品六次,求 RSD 值结果如表 4 所示。

表 4 烟碱同一产品的不同测量值

实验编号	峰面积	烟碱浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	烟碱粗品提取率 (%)	RSD 值
1	668264	92.01	111.02	0.52%
2	667259	91.87	110.85	
3	659128	90.72	109.46	
4	666481	91.76	110.71	
5	665239	91.59	110.51	
6	667728	91.94	110.93	

结果表明,采用本实验设定的色谱条件测得烟碱样品浓度的 RSD 值在 0.52%,表明该法精密度良好。

2.7 重复性试验

将废弃烟蒂做剥皮处理,称定约 10.00g 废弃烟蒂六份,按照以下操作重复六次:将烟蒂放置在烧杯中,加入 100mL 超纯水,使用恒温磁力搅拌器水浴加热至 70℃保温 1h,过滤出水层(重复以上操作 3 次),在合并后的水层加入氢氧化钠 0.3g 调节 pH 值 10-11 后搅拌 10min。用乙酸乙酯按照料液比 1:6 进行萃取,重复三次,将乙酸乙酯层合并。使用旋转蒸发器将乙酸乙酯层旋干,加 8.0mL 甲醇复溶,精密量取复溶样品 200 μ L 于离心管中,加入 7.00mL 甲醇,经 0.22 μ m 微孔滤膜过滤后制成样品溶液。根据仪器工作条件对样品溶液进行高效液相色谱分析,每一个烟碱样品进行测定一次,计算得 RSD 值,结果如表 5 所示。

表 5 不同批次样品的烟碱浓度

实验编号	峰面积	烟碱浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	烟碱粗品提取率 (%)	RSD 值
10.04g	659128	90.72	109.79	1.04%
10.07g	649955	89.43	107.90	
10.07g	649785	89.40	107.87	
9.99g	655052	90.15	109.64	
10.05g	661444	91.05	110.08	
10.07g	648417	89.21	107.64	

结果表明,不同批次的烟碱含量的 RSD 值在 1.04%,说明本实验方法提取烟碱可靠,不同批次提取率差别较大可能原因是不同批次原料内使用程度不一,萃取不充分等原因都会造成结果存在不稳定。

3 结论

烟蒂作为卷烟的一部分,每年都有大批量的废弃烟蒂产生,本实验通过比较不同水浴加热,超声方法对烟碱提取率的影响,但由于实验室缺乏提纯设备,提取的烟碱未进行纯化处理,本实验得到的为烟碱粗品,结果表明,水浴加热提取-高效液相测定废弃烟蒂中烟碱的含量测定的方法,操作简单,提取率高,可用于大批量回收利用烟蒂,降低环境污染,对废弃烟草的工业化。

参考文献:

- [1]吴海文,刘庆英,马军,等. 中国典型烟草种植土壤中重金属的浓度、影响因素及潜在健康风险[J].化学圈,2020,245(C): 125591.
 - [2]张敬,徐嘉良. 多功能烟头收集器的三维结构设计[J]. 机电信息,2022.
 - [3]娄晓平,赵炯平,张保全,等. 烟草废弃物无害化研究与应用探讨[J].江西农业学报,2020,32(04):90-97.
 - [4]柳树阳,邱慧慧,黄占斌,等. 烟草废弃物资源化利用现状及堆肥利用研究[J].腐植酸,2022(03):48-59.
 - [5]国家烟草专卖局.烟草及烟草制品烟碱的测定气相色谱法:YC/T246-2008[S].北京:中国标准出版社,2008.
 - [6]廖坤,彭春鸣.气相色谱法测定烟草中的烟碱含量[J].烟草科技,2003,50(3):105-112.
 - [7]国家烟草专卖局.烟草及烟草制品烟碱纯度的测定硅钨重量法:YC/T 247-2008[S].北京:中国标准出版社,2008.
 - [8]国家烟草专卖局.烟草及烟草制品总植物碱的测定连续流动(硫氰酸钾)法:YC/T 468-2013[S].北京:中国标准出版社,2013.
 - [9]T. Bense,C. E. Gastell ú ,D. La Buonora. A Simple UV Spectrophotometric Method for Nicotine in Smoke[J]. Applied Spectroscopy,1988,42(6):1131-1132.
 - [10]殷全玉,杨铁钊,郭宝银,等.紫外分光光度法测定烟草中的游离烟碱[J].中国烟草科学,2008,29(6):20-22.
 - [11]钱建瑞,杨清山,栗星,等.高效液相色谱法测定烟草中烟碱含量[J].理化检验(化学分册),2021,57(10):890-893.
 - [12]谭芳,王海明,胡丽,等.高效液相色谱法测定烟草中烟碱含量[J].宁夏农林科技,2012,53(10):146-147.
 - [13]储志兵,周新光,水恒福,等.反相高效液相色谱法测定烟草中烟碱的含量[J].农业环境科学学报,2006(S2):751-754.
 - [14]黄登峰. 烟蒂回收利用研究[D].齐齐哈尔大学,2012.
 - [15]李野. 废弃烟叶中有效成份分离纯化的工艺研究[D].大连理工大学,2020.
- 项目基金: 2023 年湖南省大学生创新创业项目,湘教通[2023]237 号—一般项目(4015)
- 2022 年湖南省大学生创新创业项目,湘教通[2022]174 号—一般项目(4609)
- 作者简介: 赵杰扬(2003-)男,汉,浙江台州人,长沙医学院本科生在读,主要研究方向:药物分析。
- 通讯作者: 曾星星(1989-)女,汉,湖南长沙人,硕士研究生,长沙医学院药学院讲师,主要研究方向:中药成分分析