

doi:10.16055/j.issn.1672-058X.2015.0006.010

高效液相色谱法微波辅助提取废次烟叶中烟碱的工艺研究*

黄 飞, 屈飞强, 任晓琼

(黄山学院 化学化工学院, 安徽 黄山 245041)

摘 要:以废次烟叶为原料,通过微波辅助处理废次烟叶,用高效液相色谱法检测提取液中烟碱的含量;考察了乙醇浓度、料液比、微波功率、微波辐射时间和微波提取温度对烟碱提取率的影响,得到了提取烟碱的最优工艺条件;实验结果表明,微波辅助提取烟碱的最佳条件为:乙醇浓度为 60%,料液比为 1:45,微波功率为 320 W,微波辐射时间为 6 min,微波提取温度 50 ℃,在优化条件下,烟碱提取率为 89.2%;方法具有快速准确、灵敏度高、节约能源、绿色环保、适应范围广等特点。

关键词:微波辅助;废次烟叶;烟碱;提取;高效液相色谱法

中图分类号:TS49

文献标志码:A

文章编号:1672-058X(2015)06-0051-05

我国是烟草生产大国,每年都有大量的废次烟叶及卷烟下脚料亟待处理与利用,否则将造成资源浪费和环境污染^[1]。在农业生产上,烟碱是生产绿色食品的理想高效杀虫剂、除草剂、植物生长调节剂和生物性农药,它与肥料的复合能增加肥效,降低铵氮的流失^[2];在医药工业上,烟碱是研制治疗心血管、皮肤病、蛇毒、关节痛等疾患药物的重要原料,高纯度的烟碱可用作戒烟膏^[3-6];在香烟生产上,烟碱可应用于高级香烟的品种改良剂组分等^[7]。近年来,随着农业、化工、医药和烟草业等领域的迅速发展,市场上对天然烟碱的需求量与日俱增,因此从废弃烟草中提取烟碱具有很高的经济价值,不仅可以变废为宝,而且还可以提高烟草的附加值,实现烟草的综合利用和开发,具有十分重要的意义。

目前从烟叶中提取烟碱的常见方法有溶剂萃取法^[8]、超临界萃取法^[9]、水蒸气蒸馏法^[10]、连续逆流提取法^[11]、离子交换法^[12]、超声辅助酶法^[13]等。以上方法技术要求和设备成本较高,提取过程中产生新的组分。微波辅助提取可以加速传质过程,提高提取效率,容易实现工业化应用^[14]。与传统的提取方法相比较,具有明显的优势。因此研究以废次烟草为原料,通过高效液相色谱法(HPLC)对微波辅助提取烟碱工艺进行了研究,获得了优化微波辅助提取的条件。方法具有快速准确、灵敏度高、节约能源、优化质量、适应范围广等特点。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent 1200 高效液相色谱仪(美国安捷伦科技公司);MCR-3 型微波化学反应器(巩义市予华仪器有

收稿日期:2014-07-02;修回日期:2014-09-09.

*基金项目:安徽省大学生创新创业训练计划项目(AH201310375027).

作者简介:黄飞(1983-),男,安徽砀山人,助教,硕士,从事有机合成化学研究.

限责任公司);FZ102 型微量植物粉碎机(上海申光仪器仪表有限公司);SHZ-D(Ⅲ)循环水式真空泵(巩义市予华仪器有限责任公司);PHS-B 型数显 pH 计(上海天达仪器有限公司);电子分析天平(梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司);

废次烟叶,购自黄山市烟草收购站;99%烟碱标准品,购于西安云芝生物科技有限责任公司;甲醇为色谱纯,乙醇、磷酸氢二钠、三乙胺等均为分析纯,购自中国国药化学试剂有限公司。

1.2 实验方法

准确称 1.0 g 烘干烟叶粉末置于干燥洁净的 100 mL 锥形瓶中,加入一定浓度、一定体积的乙醇溶液,使之均匀混合。将样品置于一定功率、一定处理温度的微波反应器中,微波辐射处理一定时间后,将提取液进行减压抽滤,并将滤液进行稀释,用高效液相色谱仪检测提取液中烟碱的含量。

高效液相色谱法检测条件如下:色谱柱为 Agilent TC-C18(2)(150 mm×4.6 mm,5 μm),流动相为甲醇 0.02 mol·L⁻¹磷酸盐缓冲溶液(三乙胺含量为 0.46%,pH=3.0)=60:40(体积比),流动相流速为 1.0 mL·min⁻¹,检测波长 259 nm,进样量 10 μL,柱温 35 °C^[15-20]。

1.3 标准曲线的绘制

精密称取一系列一定质量的烟碱标准品,分别置于 10 mL 容量瓶中,用甲醇溶解并定容,配制成一系列浓度的烟碱标准溶液。按所选择的色谱条件进样 10 μL,用高效液相色谱仪测定以上标准浓度系列样品,其标准品谱图如图 1 所示,重复测定其峰面积 3 次,取其平均值,拟合峰面积 Y 与烟碱浓度 $X(\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1})$ 的线性回归方程: $Y=8\ 376.3X+5.876\ 2(R^2=1)$ ^[17,18]。

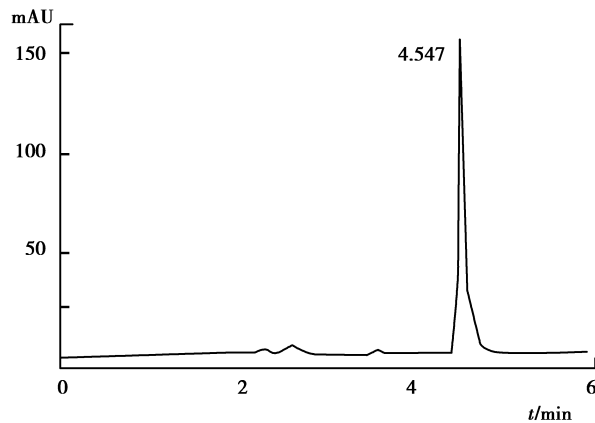


图 1 烟碱标准品高效液相色谱图

1.4 烟碱提取率计算公式

烟碱提取率计算公式如下:

$$R = (C \times V) \div (1\ 000 \times W) \times 100\%$$

其中 R 为烟碱提取率(%); C 为根据烟碱标准曲线公式计算出的所测样品中烟碱浓度($\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$); V 为样品体积(mL); W 为烟草粉末质量(g)。

2 结果与讨论

2.1 乙醇浓度对烟碱提取率的影响

准确称 4 份 1.0 g 烘干烟叶粉末分别置于干燥洁净的锥形瓶中,加入不同浓度的乙醇溶液 30 mL,置于一定功率和一定处理温度的微波反应器中,微波辐射处理一定的时间后,将提取液进行减压抽滤,用高效液相色谱仪检测提取液中烟碱的含量,考察乙醇浓度对烟碱提取率的影响,其实验结果见表 1。

表1 乙醇浓度对烟碱提取率的影响

乙醇浓度/ %	20	40	60	80
烟碱提取率/ %	67.2	79.4	82.5	81.9

由表1可知,随着乙醇浓度的增大,烟碱的提取率逐渐升高,当乙醇浓度为60%时,烟碱的提取率趋于平稳。这是因为较大浓度的乙醇溶液能够完全溶进烟碱分子中,使其提取效果更好;较小浓度乙醇溶液只能部分溶进烟碱分子中,使其提取效果不佳。因此乙醇浓度为60%时烟碱的提取率最佳。

2.2 料液比对烟碱提取量的影响

准确称4份1.0 g烘干烟叶粉末分别置于干燥洁净的锥形瓶中,加入浓度为60%的不同体积的乙醇溶液,置于一定功率和一定处理温度的微波反应器中,微波辐射处理一定的时间后,将提取液进行减压抽滤,用高效液相色谱仪检测提取液中烟碱的含量,考察料液比对烟碱提取率的影响,其实验结果见表2。

表2 料液比对烟碱提取率的影响

料液比/ g · mL ⁻¹	1:15	1:30	1:45	1:60
烟碱提取率/ %	76.4	84.3	86.1	86.4

由表2可知,随着料液比的增大,烟碱的提取率逐渐升高,当料液比为1:45时,烟碱的提取率烟碱提取率趋于平稳。因为当乙醇用量达到一定后,烟叶中的烟碱大部分已被提取出,仅增加乙醇用量,并不能再提取出更多的物质。因此料液比为1:45时烟碱的提取率最佳。

2.3 微波功率对烟碱提取量的影响

准确称4份1.0 g烘干烟叶粉末分别置于干燥洁净的锥形瓶中,加入浓度为60%的乙醇溶液45 mL,在相同温度下置于不同功率的微波反应器中,微波辐射处理一定的时间后,将提取液进行减压抽滤,用高效液相色谱仪检测提取液中烟碱的含量,考察微波功率对烟碱提取率的影响,其实验结果见表3。

表3 微波功率对烟碱提取率的影响

微波功率/ W	160	320	480	640
烟碱提取率/ %	82.6	85.2	79.3	76.8

由表3可知,随着微波功率的增大,烟碱的提取率逐渐升高,当微波功率为320 W时,烟碱的提取率达到最大,继续增加微波功率,烟碱的提取率反而减小。这是因为微波功率过高,容易使局部升温过快,使烟碱脱水,溶剂大量损失,烟碱提取率减小。因此微波功率为320 W时烟碱的提取率最佳。

2.4 微波辐射时间对烟碱提取量的影响

准确称4份1.0 g烘干烟叶粉末分别置于干燥洁净的锥形瓶中,加入浓度为60%的乙醇溶液45 mL,在相同温度下置于功率为320 W的微波反应器中,微波辐射处理不同的时间后,将提取液进行减压抽滤,用高效液相色谱仪检测提取液中烟碱的含量,考察微波辐射时间对烟碱提取率的影响,其实验结果见表4。

表4 微波辐射时间对烟碱提取率的影响

微波辐射时间/min	0.5	1	3	5
烟碱提取率/ %	83.6	81.6	85.4	84.1

由表4可知,随着微波辐射时间的增大,烟碱的提取率逐渐升高,当微波辐射时间为3 min时,烟碱的提取率达到最大。若延长微波辐射时间,溶剂挥发得较多,烟碱提取率降低;若时间太短,烟叶中的烟碱未能充分溶出,烟碱提取率偏低。因此微波辐射时间为3 min时烟碱的提取率最佳。

2.5 微波提取温度对烟碱提取量的影响

准确称4份1.0 g烘干烟叶粉末分别置于干燥洁净的锥形瓶中,加入浓度为60%的乙醇溶液45 mL,在

不同温度下置于功率为 320 W 的微波反应器中,微波辐射处理 3 min 后,将提取液进行减压抽滤,用高效液相色谱仪检测提取液中烟碱的含量,考察微波处理温度对烟碱提取率的影响,其实验结果见表 5。

表 5 微波处理温度对烟碱提取率的影响

微波提取温度/℃	30	40	50	60
烟碱提取率/%	84.3	87.2	89.2	88.1

由表 5 可知,随着微波提取温度的升高,烟碱的提取率逐渐升高,当微波提取温度为 50 ℃ 时,烟碱的提取率达到最大。这是因为随着微波提取温度的升高,烟叶中烟碱分子扩散速度加快,烟碱与乙醇形成络合物,使烟碱更好地溶解在乙醇溶液中,使其提取效果更好;当微波提取温度达到一定时,烟碱在乙醇溶液中达到饱和,不能继续溶解,烟碱提取率反而减小。因此微波提取温度为 50 ℃ 时烟碱的提取率最佳。

3 结 论

以废次烟叶为原料,通过微波辐射处理废次烟叶,用高效液相色谱法检测提取液中烟碱的含量。考察了乙醇浓度、料液比、微波功率、微波辐射时间和微波提取温度对烟碱提取率的影响,得到了提取烟碱的最优工艺条件。实验结果表明,微波辅助提取烟碱的最佳条件为:乙醇浓度为 60%,料液比为 1:45,微波功率为 320 W,微波辐射时间为 6 min,微波提取温度 50 ℃,在优化条件下,烟碱提取率为 89.2%。微波辅助提取可以显著加速传质过程,提高烟叶中烟碱的提取率。高效液相色谱法检测提取液中烟碱的含量具有快速准确、灵敏度高、节约能源、绿色环保、适应范围广等特点。

参考文献:

- [1] 周民杰,梁柏林,毛明现.废次烟叶超声提取烟碱的研究[J].化学工程师,2006,20(4):59-61
- [2] 刘华山,朱大恒,韩锦峰,等.外源植物生长调节物质对烟草根中烟碱含量和烟碱合成酶活性变化的生理效应[J].植物生理学通讯,2005,41(3):319-321
- [3] ZHONGBO L, ZHUXING T, XIANGMING Z. Fast Determination of Chlorogenic Acid in Tobacco Residues Using Microwave-assisted Extraction and Capillary Zone Electrophoresis Technique[J]. Talanta, 2010, 82(4): 1181-1185
- [4] AGRAWAL S S, RAJAGOPAL K. Nicotine Contents in Various Toothpowders (dant manjans): Measurement and safety evaluation [J]. Food and Chemical Toxicology, 2009, 47(3): 511-524
- [5] CROOKS P K. Chemical Propertiers of Nicotine and Other Tobacco Related Compounds, in: John W G and Peyton J, III (Eds), Analytical Determination of Nicotine and Related Compounds and Their Metabolites [M]. Amsterdam: Elsevier Sience, 1999: 69-147
- [6] ISAAC P F, RAND M J. Blood Levels of Bicotine and Physiological Effects after Inhalation of Tobacco Smoke [J]. European Journal of Pharmacology, 1969, 8(3):269-283
- [7] 孙红恋,赵田,周海燕,等.砍收时期对白肋烟上部叶晾制前后氨基酸含量的影响[J].华北农学报,2014,29(1):145-150
- [8] 刘丰五,烟碱生产中的溶剂萃取[J].河南化工,1997(7):35-36
- [9] ALAGIC S, STANIC, I. Chemical Composition of the Supercritical CO₂ Extracts of the Yaka Peilep and Otlja Tobaccos [J]. J Essent Oil res, 2006, 18(8):185-188
- [10] 卫青,刘维涓,蔡卿,等.烟碱蒸馏简易装置及实验条件研究[J].云南化工,2004,31(2):47-48,50
- [11] 朱献镭.连续动态逆流提取工艺流程及预浸器的设计[J].轻工机械,2005,23(4):127-129
- [12] 杨爱群,黄注传,李友权.一种综合提取烟碱方法的研究[J].烟草科技,1997,(1):27-28
- [13] 朱松,娄在祥,陈尚卫,等.超声辅助酶法提取废次烟叶中绿原酸、烟碱工艺研究[J].食品工业科技,2012,33(5):181-184
- [14] ZHANG B, YANG R, LIU C Z. Microwave-assisted Extraction of Chlorogenic Acid From Flower Buds of Lonicera Japonica Thund[J]. Separation and Purification Technology, 2008, 62(2):480-483
- [15] 毕富春.用高效液相色谱法测定农药制剂中的烟碱[J].中国农药,2004,43(1):38-39
- [16] 舒俊生,陈开波,徐志强,等.反相高效液相色谱法测定烟草中的茄尼醇[J].现代食品科技,2013,29(4):894-897

- [17] 储志兵,周新光,水恒福,等.超声提取-高效液相色谱法测定烟草中烟碱含量[J].化学与生物工程,2007,23(12):59-60,62
- [18] 储志兵,周新光,水恒福,等.超声提取-高效液相色谱法测定烟草中烟碱含量[J].化工技术与开发,2007,36(2):46-48
- [19] 陈燕舞,尹笃林,廉世勋,等.反相高效液相色谱法测定烟草中烟碱的优化[J].湖南师范大学自然科学学报,2005,28(3):52-54
- [20] 朱凯.HPLC法测定片剂中双氢青蒿素含量的不确定度评估[J].重庆工商大学学报:自然科学版,2013,30(1):81-85,99

Study on Technology of Microwave-assisted Nicotine Extraction From Discard Tobacco by High Performance Liquid Chromatography

HUANG Fei, QU Fei-qiang, REN Xiao-qiong

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Huang Shan University, Huang Shan 245041, China)

Abstract: Nicotine is extracted from discard tobacco by microwave-assisted extraction method, and the nicotine content in the extraction solution is detected by high performance liquid chromatography. The ethanol concentration, ratio of material to liquid, microwave power, microwave radiation time and extraction temperature are studied to get the optimal technique condition for nicotine extraction. The results show that the optimal conditions for microwave-assisted extraction are as follow: the ethanol concentration is 60%, the ratio of material to liquid is 1:45, microwave power is 320W, microwave time is 6 min, and extraction temperature is 50°C, under which the extraction rate of nicotine is up to 89.2%. The method has the qualities of rapidness, precision, energy efficiency, environmental protection, wide suitability, etc.

Keywords: microwave-assisted; discard tobacco; nicotine; extraction; high performance liquid chromatography

(上接第42页)

Research on the Model of Atmospheric Mixed Layer Height Based on Meteorological Conditions

GONG Kun

(School of Mechanical and Automotive Engineering, Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, China)

Abstract: According to the conventional meteorological data from 2011 to 2013 of Shapingba district in Chongqing, using MATLAB this paper analyzes the changes and features of the atmospheric mixing layer height in recent three years, and studies the correlation between meteorological parameters and atmospheric mixing layer height. The results show that during 8:00-19:00, atmospheric mixing layer height is positive correlation with the intensity of solar radiation, temperature, wind speed, negative correlation with pressure, relative humidity and no obvious correlation with the dew point temperature; during 20:00-7:00, atmospheric mixing layer height and intensity of solar radiation and wind speed is positively correlated, while it's unobvious to correlate with other parameters. By using the meteorological data the prediction model of atmospheric mixed layer height in Chongqing is established and the accuracy is verified.

Key words: mixing layer height; correlation analysis; predictive model