

# 紫外分光光度法测定复合滤棒中茶末的添加量<sup>①</sup>

黎洪利, 曾天一, 马扩彦, 何蓉, 文鹏, 朱立军

重庆中烟工业有限责任公司, 重庆 400060

**摘要:** 为建立检测复合滤棒中茶末添加量的紫外分光光度法, 对样品前处理条件和分析测试条件进行了优化, 最终确定最优的条件为: 1支复合滤棒用 50 mL 75%的乙醇溶液振荡萃取 120 min, 采用紫外分光光度法获得萃取液在一定波长处的响应值, 从而得到复合滤棒中茶末的添加量。在优选的实验条件下, 方法的检出限为 0.35 mg/支, 加标回收率范围在 96.0%~98.5%之间。该方法简便、回收率高, 适用于复合滤棒中茶末添加量的测定。

**关键词:** 紫外分光光度法; 复合滤棒; 茶末

中图分类号: TS426

文献标志码: A

文章编号: 1673-9868(2017)01-0179-06

茶末作为添加剂或者添加剂载体添加到滤嘴中, 能有效降低卷烟对人体的危害, 在烟草行业得到广泛的应用<sup>[1-4]</sup>, 其减害效果与添加量密切相关。目前, 测定茶末添加量的方法有两种, 一种是根据成型机喷洒设备进行统计, 通过出棒率计算单位长度滤棒的茶末添加量, 此方法简单, 但误差比较大, 因为成型机开机不稳定期间的试运行棒的损耗不易统计; 另一种是通过比较添加茶末前后的质量变化来计算其添加量, 此方法也不够科学, 因为添加茶末前后的质量差并不完全来源于茶末的质量, 还可能是丝束或者增塑剂质量的变化。现有的两种方法不能测定每支滤棒的确切含量, 而且仅能应用于滤棒生产企业, 烟草工业企业则无相关的检测方法报道。因此, 为建立更为严格的质量保证体系, 有必要开发一种能够准确测定复合滤棒中茶末添加量的方法, 以便生产企业自我监控以及使用单位入库检验。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料、仪器与试剂

烟用茶末、茶末复合滤棒(重庆中烟工业有限责任公司提供)。Lambda 35 紫外/可见分光光度计(美国 PERKIN ELMER 公司); P270 普通摇床(中国科学院武汉科学仪器厂); AX504 电子分析天平(感量: 0.1 mg, 瑞士梅特勒公司)。95%乙醇(AR, 重庆川东化工(集团)有限公司)。

### 1.2 样品测定

标准曲线: 以茶末整体作为标准物质, 分别准确称取一定量的茶末于 150 mL 锥形瓶中, 加入 50 mL 75%的乙醇溶液, 振荡萃取 120 min, 称取一定量萃取液于比色管中定容, 在紫外波长范围内进行全波段扫描, 以茶末质量浓度  $Y(\text{mg/mL})$  对其一阶导数 262 nm 处响应值做回归分析, 得到标准曲线。

样品测定: 取 1 支茶末复合滤棒, 用剪刀剪成长度约 10 mm 的小段, 将这些小段放入 150 mL 锥形瓶

① 收稿日期: 2016-02-23

基金项目: 四川省科技厅省级科技计划立项项目(2016JY0206)。

作者简介: 黎洪利(1978-), 男, 四川眉山, 硕士, 高级工程师, 主要从事烟草、香精等化学成分分析研究工作。

通信作者: 朱立军, 硕士, 高级工程师。

中,加入50 mL 75%的乙醇溶液,振荡萃取120 min,称取一定量萃取液于比色管中定容,在紫外波长范围内进行全波段扫描,将一阶导数262 nm处的响应值代入标准曲线,求得茶末质量浓度,进而得到复合滤棒中的茶末含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品前处理条件的优化

#### 2.1.1 萃取剂体积分数和萃取时间

茶末提取液在紫外波长范围内有较大吸光度值的物质主要是茶多酚和咖啡碱,而提取这两种物质的方法较多<sup>[5-9]</sup>,本试验并不是准确测定具体物质的含量,而是采集茶末成分的总体信息,主要包括茶多酚和咖啡碱,所以借鉴以上萃取方法,综合考虑甲醇的毒性及对环境的危害、茶多酚高温下易氧化性以及超声萃取时溶液温度变化等因素,主要探讨不同体积分数的乙醇溶液振荡萃取的效果。

分别以茶末、茶末复合滤棒、茶末与空白滤棒(空白滤棒与茶末复合滤棒的差异仅为是否含有茶末,“茶末与空白滤棒”简称为“空白加标”)为试验对象,分别用不同体积分数的乙醇溶液萃取不同时间后称取提取液测定,得到一阶导数262 nm处的响应值与测试液中茶末质量浓度或者复合滤棒浓度的关系,所得结果见表1—表3。

表1 不同浓度萃取剂下茶末质量浓度与响应值的比值随提取时间的变化率

时间/ min	乙 醇 体 积 分 数/%						
	30	40	50	60	70	80	90
30~60	-4.97	-2.72	-2.28	-3.87	-3.57	-4.54	-15.19
60~120	-1.39	-2.67	-2.43	-1.26	-1.52	-1.59	-5.47
120~180	-0.39	-0.88	-0.47	-0.12	-0.38	-0.85	-2.63
180~240	-0.10	-0.65	-0.40	-0.63	-0.18	-0.14	-3.73

注:变化率为后一时间点测定值相对于前一时间点测定值变化的百分率。

表2 不同体积分数萃取剂下复合滤棒浓度与响应值的比值随提取时间的变化率

时间/ min	乙 醇 体 积 分 数/%						
	30	40	50	60	70	80	90
30~60	1.83	4.99	0.61	-1.18	1.08	-1.10	-14.30
60~120	2.66	1.22	0.80	2.50	0.29	-0.39	-3.91
120~180	1.33	1.72	1.85	-0.80	-0.49	-1.22	-1.59
180~240	1.55	1.81	1.99	-1.82	-1.86	0.39	-2.41

注:变化率为后一时间点测定值相对于前一时间点测定值变化的百分率。

从表1—表2可见,采用不同体积分数萃取剂,茶末质量浓度与响应值的比值随萃取时间的增加,逐渐减小,萃取120 min以后,除乙醇体积分数为90%的以外,其他体积分数的变化率均小于2%;而复合滤棒浓度与响应值的比值随萃取时间的增加,趋势不一致,乙醇体积分数为30%,40%和50%所得的比值随萃取时间的增加,逐渐增大,90%的随时间逐渐减小,其他体积分数的无明显规律,萃取120 min以后,所有体积分数的变化率均小于3%;因此,可以将120 min作为萃取的终点。

表3 不同体积分数萃取剂萃取120 min后所得的茶末质量浓度与响应值的比值

样品类型	乙 醇 体 积 分 数/%						
	30	40	50	60	70	80	90
茶末	-0.890 9	-0.880 0	-0.832 4	-0.827 5	-0.832 1	-0.823 4	-0.881 0
空白加标	-0.970 4	-0.950 7	-0.896 8	-0.861 2	-0.841 2	-0.831 4	-0.887 8
相对偏差/%	8.54	7.73	7.45	3.99	1.09	0.97	0.78
回收率/%	89.69	91.52	92.42	94.41	98.20	98.26	97.34

从表3可见, 对于茶末样品, 萃取120 min后, 乙醇体积分数为30%, 40%和90%所得的比值略高于其他体积分数所得比值, 乙醇体积分数为50%, 60%, 70%和80%的比值比较一致; 对于空白加标样品, 萃取120 min后, 其比值与仅含有茶末的样品相比, 有一定的偏差。当乙醇体积分数为70%, 80%和90%时, 其相对偏差小于2%, 其回收率也更接近100%, 茶末质量浓度与响应值的比值越小说明萃取效率越高, 两种样品间的相对偏差越小说明萃取效率越一致。因此, 最佳的乙醇体积分数为70%~80%, 在此浓度范围内, 萃取效率高, 且一致。故用75%的乙醇溶液作为萃取剂, 即使乙醇体积分数略有变化也不至于影响测定结果。

### 2.1.2 滤棒样品分切方式

先将复合滤棒沿轴向撕成不同比例, 再用剪刀剪成长度约10 mm的小段, 将这些小段放入150 mL锥形瓶中, 加入50 mL 75%的乙醇溶液, 振荡萃取不同时间后, 取一定量萃取液进行测定, 得到测试液中复合滤棒浓度与一阶导数262 nm处响应值的比值, 计算该比值随时间的变化率。从表4可以看出, 萃取60 min后, 3种分切比例的变化率均小于2%, 这3种分切比例间无明显差异。为了操作方便, 防止分切过程中茶末损耗, 因此选择轴向不分切的方式。

表4 不同分切方式下复合滤棒浓度与响应值的比值随萃取时间的变化率

%

时间/ min	轴向分切比例		
	1	1/2	1/4
60~120	-1.32	-1.11	0.46
120~180	-1.53	-0.20	-1.75
180~240	1.08	-0.67	0.94

注: 变化率为后一时间点测定值相对于前一时间点测定值变化的百分率。

### 2.1.3 滤棒支数及萃取剂体积

因每支茶末复合滤棒中茶末的添加量可能存在一定差异, 所以用空白加标样品代替茶末复合滤棒样品, 然后加入100 mL 75%的乙醇溶液, 振荡萃取120 min后测定, 测定结果见表5。从表5中可以看出, 不同的滤棒支数, 其空白加标回收率、空白滤棒含量均无明显的差异, 考虑到本测定的意义是表述出每支滤棒的差异, 而不是滤棒的平均值, 在确保萃取剂能浸没全部丝束的前提下, 采用50 mL 75%的乙醇溶液萃取一支滤棒。

表5 滤棒支数对结果的影响

每100 mL萃取液中滤棒支数/支	空白加标回收率/%	空白滤棒含量/(mg·支 <sup>-1</sup> )
1	98.63	-0.054 1
2	98.12	-0.057 6
3	99.20	-0.056 0

## 2.2 分析测定条件的优化

### 2.2.1 数据处理方法的选择

分别对茶末、空白滤棒、茶末复合滤棒、空白加标样品进行萃取后, 对萃取液进行全波长扫描, 并对原谱图进行一阶求导, 得到的吸收光谱图见图1和图2, 然后用不同的数据处理方法进行计算, 结果见表6。从表6中可以看出, 以茶末质量浓度与对应响应值建立的拟合方程,  $R^2$ 均接近0.999, 线性良好, 空白加标回收率也无明显区别, 计算所得的茶末质量浓度也比较一致, 5种计算方法所得茶末质量浓度的极差小于1%, 说明这5种计算方法均可以用于计算茶末质量浓度, 但从空白滤棒含量与零的接近程度来看, 优选一阶导数(262 nm)处的响应值。

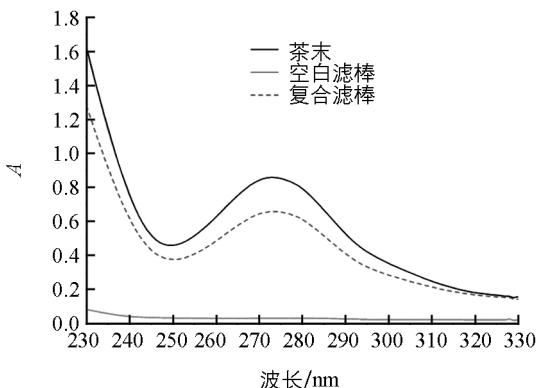


图1 3种样品吸收曲线

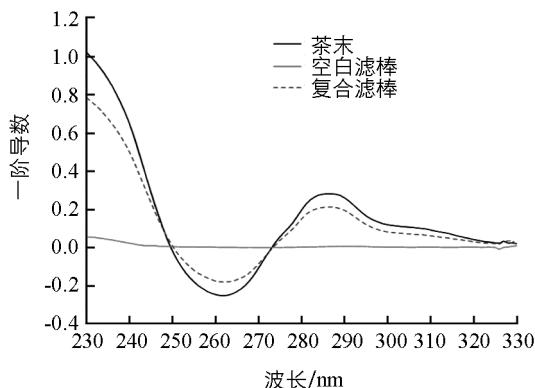


图2 3种样品一阶导数吸收光谱

表6 不同的数据处理方法计算结果

测定指标	三波长	双波长	一阶导数差值	一阶导数	一阶导数
	(250, 274, 320)	(250, 274)	(287-262)	(287)	(262)
$R^2$	0.999 0	0.998 9	0.998 8	0.998 7	0.998 9
$a$	0.433 1	0.535 0	0.401 9	0.764 9	-0.847 1
$b$	-0.000 3	0.000 2	-0.001 2	-0.001 6	-0.000 7
空白加标回收率/%	97.04	97.86	98.29	98.30	98.27
空白滤棒含量/(mg·支 <sup>-1</sup> )	0.52	-0.32	0.87	1.66	-0.06
滤棒含量/(mg·支 <sup>-1</sup> )	80.57	80.78	81.00	81.06	80.96

## 2.2.2 测试溶液的稳定性

用75%乙醇溶液分别萃取茶末和茶末复合滤棒120 min后,称取一定量萃取液于比色管中,其中一部分比色管立即定容并立即测定,另一部分比色管留待240 min时再定容测定,而原样品继续振荡萃取至240 min时再取样定容测定。结果表明,萃取液无论稀释与否,都具有较高的稳定性,质量浓度与响应值的比值在120 min内的相对变化量小于1.5%,计算所得茶末质量浓度的相对变化量也均在2.0%以内,说明萃取120 min后,在240 min以内,测定时间和萃取时间对结果基本无影响。

## 2.3 标准曲线、检测限与回收率

### 2.3.1 标准曲线和检测限

分别准确称取一定量的茶末于150 mL锥形瓶中,加入50 mL 75%的乙醇溶液,振荡萃取120 min后,称取一定量萃取液于比色管中定容测定,以茶末质量浓度Y(mg/mL)对其一阶导数262 nm处响应值做回归分析,得到标准曲线和相关系数,  $Y = -0.8331X + 0.0007$ ,  $R^2 = 0.9993$ ,  $n = 5$ , 对最低质量浓度的茶末样品萃取液进行10次重复测定,按10倍标准偏差(SD)计算所得的定量检测限为0.0014 mg/mL,对应复合滤棒含量为0.35 mg/支。

### 2.3.2 回收率

由于复合滤棒中的茶末含量可能存在较大差异,所以仅对空白滤棒进行加标回收率测定,根据加入量和测定值计算回收率,结果见表7。由表可知,茶末的回收率在96.0%~98.5%之间,说明方法的准确度较高。

表7 空白滤棒加标回收率

加标量/mg	测定值/mg	回收率/%	加标量/mg	测定值/mg	回收率/%
12.3	11.89	96.7	64.3	63.33	98.5
21.4	20.76	97.0	89.1	85.98	96.5
41.6	39.94	96.0	120.6	117.29	97.3

## 2.4 部分样品的测定

### 2.4.1 茶末的均匀性

茶末在本试验中作为标准物质, 其均匀性即响应值的一致性是开展本试验的前提条件, 从库房中抽取茶末样品 30 个, 各实验样品的布点充分考虑各方位深度、袋数的代表性, 每个样品由一点集中取样, 取样时不翻动或混合, 然后采用已确定的方法进行测定, 得到茶末质量浓度与响应值比值的统计结果, 从表 8 可以看出, 其变异系数(CV)为-1.42%, 说明茶末比较均一, 可以作为标准物质.

表 8 茶末浓度与响应值比值的统计结果

均值	极大值	极小值	CV/%
-0.843 5	-0.816 9	-0.864 1	-1.42

注:  $n=30$ .

### 2.4.2 茶末复合滤棒测定结果

分别称量两种空白滤棒以及复合滤棒的每支质量, 并进行统计分析, 结果见表 9, 从表 9 中可以看出, 各种滤棒质量的极差和标准偏差均较大, 说明滤棒质量的变化并不仅仅来源于茶末, 因此, 用添加茶末前后质量差来评价茶末添加量的方法不准确. 另外, 采用统计法计算生产每批滤棒所使用的茶末量, 从而得到每支滤棒的添加量也仅能表示一批样品中每支含量的均值, 不能评价某一时段的添加量, 更不能代表某支的添加量. 而采用已确定的方法测定不同含量的两种样品, 每种样品的样品数量为 30, 可以得到每支滤棒的准确含量, 并对结果进行统计分析. 从表 10 可以看出, 各种样品的含量波动范围较大, 变异系数也较大, 说明茶末复合滤棒中茶末的添加准确性和稳定性有待提高, 因此, 所建立的方法优于质量差法和统计法, 可以测定每支滤棒的准确含量, 进而评价添加量的稳定性.

表 9 滤棒重量统计结果

样品编号	均值	极大值	极小值	标准偏差
1号空白滤棒	644.9	670	626	9.75
1号复合滤棒	720.5	744	703	8.85
2号空白滤棒	733.8	746	720	6.70
2号复合滤棒	743.7	761	726	7.25

注:  $n=50$ .

表 10 不同含量样品测定值的统计结果

样品编号	均值/(mg·支 <sup>-1</sup> )	极大值/(mg·支 <sup>-1</sup> )	极小值/(mg·支 <sup>-1</sup> )	CV/%
1号复合滤棒	81.08	97.57	69.78	8.84
2号复合滤棒	12.16	14.90	8.94	11.63

注:  $n=30$ .

## 3 结 论

将茶末整体作为标准物质, 采用紫外法得到一定条件下的响应值, 而不区分成某种物质的响应值, 简化了操作步骤, 避免使用测定具体物质时的化学试剂, 从而简便地测得每支复合滤棒中茶末的添加量, 进而评价添加量的稳定性, 有利于复合滤棒质量的提高.

## 参考文献:

- [1] 姚二民, 张峻松, 梁永林. 茶叶对降低吸烟危害的应用研究 [J]. 茶叶科学, 2009, 29(2): 127—130.
- [2] 姚二民, 张峻松, 梁永林, 等. 茶叶滤棒降低吸烟有害成分的应用研究 [J]. 食品研究与开发, 2009, 30(9): 36—39.
- [3] 徐建荣, 李桂珍, 龚安达, 等. 铁观音茶梗颗粒在卷烟滤嘴中的应用初探 [J]. 应用化工, 2011, 40(7): 1232—1234.

- [4] 戴亚, 汪长国, 朱立军, 等. 一种复合生化制剂在卷烟减害中的应用 [J]. 烟草科技, 2008(05): 5—8.
- [5] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T8313-2008 茶叶中茶多酚和儿茶素类含量的检测方法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [6] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T8313 2002 茶 茶多酚的测定 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1987.
- [7] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GBT 8312-2002 茶 咖啡碱测定 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2002.
- [8] 莫燕霞, 胡宝祥, 莫卫民. 不同提取方法测定新鲜茶叶中茶多酚含量的比较研究 [J]. 浙江工业大学学报, 2008, 36(2): 158—161.
- [9] 梁艳, 黄亚亚, 邓永亮, 等. 不同浸提方法茯砖茶多酚和咖啡碱的 HPLC 测定 [J]. 安徽农业科学, 2012, 40(19): 10267—10268.

## Determination of Tea Powder in Composite Filter Rods with Ultraviolet Spectrophotometry

LI Hong-li, ZENG Tian-yi, MA Kuo-yan,  
HE Rong, WEN Peng, ZHU Li-jun

China Tobacco Chongqing Industrial Co. Ltd, Chongqing 400060, China

**Abstract:** A method to determine tea powder in composite filter rods using ultraviolet spectrophotometry was developed. Pretreatment conditions of the samples were optimized: a composite filter rod was extracted 120 min by mechanical shaking with 50 mL 75% ethanol solution, the response value of the diluted liquid at a certain wavelength was obtained, and then the adding amount of tea powder was obtained. Under optimum conditions, this method gave a quantification limit of 0.35 mg/rod and a recovery rate of 96.0%—98.5%. Conclusion: this method is simple and easy to operate for the determination of tea powder in composite filter rods.

**Key words:** ultraviolet spectrophotometry; composite filter rod; tea powder

责任编辑 潘春燕