

应用转盘塔逆流萃取器从夏秋季次品茶中制备茶多酚

卫哲¹, 肖维¹, 黎忠健¹, 王俊^{1,*}, 吴福安^{1,2}

(1. 江苏科技大学生物与化学工程学院, 江苏 镇江 212018; 2. 中国农业科学院蚕业研究所, 江苏 镇江 212018)

摘要: 探究基于转盘塔连续逆流萃取器从夏秋季次品茶中制备茶多酚的工艺可行性。以夏秋季次品茶为原料, 预处理制备茶多酚粗提水溶液, 考察萃取溶剂、料液pH值、萃取温度、反萃取温度及转盘转速等因素对茶多酚萃取效果的影响。结果表明应用自制转盘塔连续逆流萃取器制备茶多酚的最佳工艺条件为: 三乙酰甘油酯为萃取剂, 等体积萃取pH3.17的次品茶料液, 萃取器夹套温度10~20℃, 反萃取器夹套温度70~80℃, 转盘轴转速200r/min, 萃取5h制备茶多酚的得率高达18.9%。该工艺流程短, 投资少, 成本低, 能耗低, 环保高效。

关键词: 茶多酚; 次品茶; 转盘塔; 逆流萃取

Preparation of Tea Polyphenols from Summer-Autumn Low-Grade Tea by Countercurrent Extraction Using Rotary Disc Extractor

WEI Zhe¹, XIAO Wei¹, LI Zhong-jian¹, WANG Jun^{1,*}, WU Fu-an^{1,2}

(1. School of Biology and Chemical Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212018, China; 2. Sericultural Research Institute, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Zhenjiang 212018, China)

Abstract: The applicability of the countercurrent rotary disc extractor was examined in this study for liquid-liquid extraction of tea polyphenols (TPs) from summer-autumn low-grade tea. Crude aqueous extracts were prepared and operating parameters including extraction solvent, initial solvent pH, extraction temperature, back extraction temperature and rotation speed were explored. The results indicated that the best conditions for liquid-liquid extraction of TPs were addition of the same volume of the extraction solvent glyceryl triacetate to crude aqueous extract at pH 3.17, extraction at 10 to 20 °C and back extraction at 70 to 80 °C with a rotation speed of 200 r/min. The recovery rate of TPs was 18.9% after 5 h extraction under the optimized conditions. The advantages of the developed countercurrent extraction process using rotary disc extractor are characteristics of short process flow, low investment, low cost, low energy consumption, environmental friendliness and high efficiency.

Key words: tea polyphenols; low-grade tea; rotary disc extractor; countercurrent extraction

中图分类号: TS272.4

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2013)14-0035-05

doi:10.7506/spkx1002-6630-201314008

茶多酚是茶叶中多酚类的总称, 由黄烷醇类、花色素类、花黄素类、羧酸及羧酚酸类成分组成^[1], 具有抗氧化、抗菌、抗癌、消除自由基等生理功能, 对心血管、肿瘤等疾病有一定的预防和治疗作用^[2-5], 广泛应用于食品、医药、化妆及保健等行业^[6-8]。据《中国食品报》报道, 当前国内外对茶多酚的需求量为2000t左右, 其市场

效益可达十几亿元。众所周知, 传统茶叶是以茶叶的嫩叶及芽为原料, 而除此之外的叶子大多没有得到充分的利用。另外, 夏秋茶由于其味道苦涩, 市场占有率低。据统计, 我国茶叶产量中约有70%的低值茶叶没有得到利用, 且在茶叶加工过程中又产生2%~4%的副产物^[9]。因此, 本实验用夏秋茶等低档茶为原料来生产茶多酚,

收稿日期: 2012-06-19

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(21206061); 中国博士后基金面上项目(2012M510124);

江苏省2010年高校“青蓝工程”优秀青年骨干教师资助计划项目; 江苏省科技支撑计划(农业)项目(BE2010419);

江苏省自然科学基金面上项目(BK2009213); 国家现代农业产业技术体系建设专项(CARS-22);

江苏科技大学科研项目(35211002; 33211002); 江苏省2011年高等学校大学生实践创新训练计划项目(808)

作者简介: 卫哲(1991—), 男, 本科生, 主要从事生物活性物质的提取与分离研究。E-mail: weishuzhe@hotmail.com

*通信作者: 王俊(1979—), 男, 副教授, 博士, 主要从事生物化工与制药工程研究。E-mail: wangjun@just.edu.cn

一方面提高茶叶资源的综合利用率,以期提高茶农的经济收入;另一方面也扩充茶多酚的原料来源,提高茶多酚的产量,以期满足日益增长的市场的的需求。

有关茶多酚的提取工艺报道较多^[1, 7, 9-11],总体上包括溶剂萃取法、离子沉淀法、树脂吸附法、超临界萃取法等方法。传统的溶剂提取法过程包括浸提、萃取、脱色、浓缩干燥等一系列步骤,需要使用大量的有机溶剂(如乙酸乙酯、氯仿、丙酮及乙醇等),一些有毒溶剂往往使得产品难以达到医药、食品行业的标准^[1];离子沉淀法成本较低,操作简便,但由于使用一些对人体有潜在危害的重金属离子,使得其产品的重金属残留往往超标^[7];树脂吸附法可操作性好,产品纯度高,但树脂造价高和操作时间长严重限制了工业化生产;超临界流体萃取茶多酚工艺绿色环保,无溶剂残留,但设备投资成本高,间歇式固体物料提取效率低导致成本过高难以扩大规模^[10]。可见,上述已报道的茶多酚传统制备方法均存在一定的局限性,因此迫切需要开发一种操作性能好、工作成本低及产品纯度高的茶多酚制备新方法。

转盘塔(rotating disks contactor, RDC)是一种常用的微分接触式逆流萃取设备,具有处理能力大、分离效率较高、结构简单及操作性能稳定、易于放大以及适合处理含固量较高的悬浮物系而不易堵塞等突出优点,是一种适应性较强的化工设备,已广泛应用于石油化工、湿法冶金、焦炭工业和原子能工业等领域^[12]。本实验在化工转盘塔基础上通过适当改进自制了一套小型转盘塔逆流萃取器,在轴上装有多层带孔圆盘,改善了传质效率,并应用其液-液萃取及反萃取茶多酚,依次探究萃取溶剂、萃取温度、转盘转速及反萃取温度对提取茶多酚效果的影响,从而构建一种切实可行的从夏秋季次品茶中制备茶多酚的高效萃取工艺,以期茶多酚的工业化生产提供一种新方法。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

夏秋季次品茶 南京市雨花茶叶有限公司;儿茶素标品 中国食品药品检定研究院;三乙酰甘油酯、磷酸氢二钠、磷酸二氢钠、酒石酸钾钠、硫酸亚铁等(均为分析纯) 上海国药集团化学试剂有限公司。所用的水均为蒸馏水。

1.2 仪器与设备

自制转盘塔组成及其结构尺寸见图1,塔内装有多层的固定环形板,中间一搅拌轴,在轴上装有多层带孔圆盘;UC-9600紫外-可见分光光度计 北京瑞丽分析仪器有限公司;AR1530电子精密天平 奥豪斯国际贸易有限公司;PHS-2F pH计 上海精密科技有限公司。

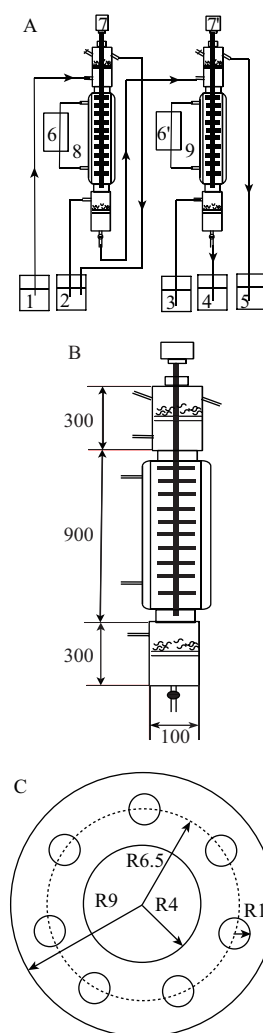


图1 自制转盘塔及连续逆流萃取茶多酚流程图
A. 转盘塔连续逆流萃取装置图及工艺; B. 转盘塔主要部件尺寸图(单位: mm); C. 带孔圆盘尺寸图(单位: mm)。1. 三乙酰甘油酯储罐; 2. 茶多酚原液储罐; 3. 反萃取剂储罐; 4. 三乙酰甘油酯回收池; 5. 反萃取相储罐; 6. 恒温循环水; 7. 电动机; 8. 萃取塔; 9. 反萃取塔。

图1 自制转盘塔及连续逆流萃取茶多酚流程图

Fig.1 Flow chart of tea polyphenol extraction

1.3 材料预处理及水提液制备

将次品茶用自来水快速冲洗,除去尘土和杂质后置于105℃烘箱中干燥6h。将干燥后的次品茶粉碎,过60目筛,将过筛后茶粉与水以1:25的比例在100℃条件下浸提1h,浸提两次,合并提取液,备用。

1.4 自制转盘塔逆流萃取器及萃取方法

料液和三乙酰甘油酯分别由恒流泵从左边转盘塔的轻相加料口和重相加料口以相同的流速泵入萃取转盘塔内,开启塔顶搅拌器,转盘旋转使得两相充分接触。萃取平衡后,萃余液由塔顶流出,后泵入料液储料罐内继续循环,而萃取相由塔底流出后,和反萃液以相同的流速泵入反萃取塔内,开启搅拌器使得转盘以一定的速度转动促使两相充分接触。反萃取平衡后,反萃余相由塔底流出,反萃取相由塔顶流出。

1.5 转盘塔萃取实验方法

1.5.1 萃取剂的筛选

选取6种有机溶剂作为萃取剂,在18℃的摇床中以200r/min振荡2h,以茶多酚在两相中的分配系数为指标比较不同溶剂的萃取效果^[11]。

1.5.2 料液pH值对萃取效果的影响

以三乙酰甘油酯为萃取剂,在18℃的摇床中以200r/min振荡2h,以茶多酚在两相中的分配系数为指标,分别研究不同的料液pH值对三乙酰甘油酯萃取茶多酚效果的影响,不同pH值的料液是由茶多酚浓缩母液与不同pH值的缓冲液按照一定比例混合而成。其中,pH1.0~1.5采用氯化钾-盐酸缓冲液,pH2.6~5.0采用磷酸氢二钠-柠檬酸缓冲液,pH6.0采用磷酸氢二钠-磷酸二氢钠缓冲液。

1.5.3 萃取时转盘塔夹套温度的选择

在两相流速均为27.6mL/min、转盘转速为200r/min的条件下萃取5h,在转盘塔夹套温度依次为10、20、30、40℃和50℃时,考察茶多酚在两相中的分配系数的变化。

1.5.4 转速的选择

在两相流速均为27.6mL/min、萃取转盘塔夹套温度为10℃的条件下萃取5h,在转盘转速依次为150、200、250r/min和300r/min时,研究茶多酚在两相中分配系数的变化。

1.5.5 反萃取时转盘塔夹套温度的选择

以pH9的碱液为反萃取剂^[11],在反萃取转盘塔中两相流速均为27.6mL/min、转盘转速200r/min条件下反萃取5h,在反萃时转盘塔夹套温度依次为50、60、70℃和80℃时,研究茶多酚的反萃取得率的变化。

1.6 茶多酚检测方法

依照文献[11]酒石酸亚铁比色法进行操作。

1.7 实验指标计算

茶多酚在水相和有机相两相间的分配系数计算公式如式(1):

$$K = \frac{\rho_{\text{有机相}}}{\rho_{\text{水相}}} \quad (1)$$

式中: $\rho_{\text{有机相}}$ 为有机相中茶多酚的质量浓度/(g/L); $\rho_{\text{水相}}$ 为水相中茶多酚的质量浓度/(g/L)。

茶多酚的得率计算公式如式(2):

$$Y\% = \frac{m}{M} \times 100 \quad (2)$$

式中: m 为反萃平衡后反萃取相中茶多酚的质量/g; M 为浸提液中茶多酚质量/g。

2 结果与分析

2.1 萃取溶剂的选择

不同萃取剂萃取茶多酚的效果如图2所示,三乙酰甘油酯、正丁醇及乙酸乙酯三者的分配系数均远高于其他3

种溶剂,分别为5.64、4.61和3.43,其中三乙酰甘油酯的分配系数最大。这是由于茶多酚在三乙酰甘油酯中的溶解度远大于在其他5种溶剂,因而应用溶解度大的溶剂可以利用较少的溶剂用量和较少的萃取次数将茶多酚从料液相中萃取完全。因此,基于各种溶剂萃取实际效果和用量及成本的综合考虑,选择应用三乙酰甘油酯作为最佳萃取溶剂。

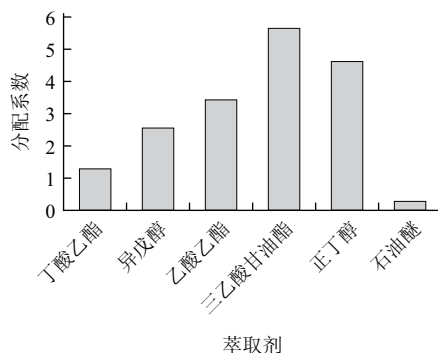


图2 不同萃取剂萃取茶多酚的分配系数

Fig.2 Distribution coefficients of TPs by different extraction solvents

2.2 料液pH值对分配系数的影响

利用三乙酰甘油酯作为萃取剂,不同pH值料液中茶多酚的萃取效果如图3所示,在料液pH值为3.1~3.2之间三乙酰甘油酯达到了最佳的萃取效果,分配系数是5.89。茶多酚主要成分是儿茶素,主要结构是吡喃环和酚羟基环,呈现弱酸性^[1],在茶多酚水溶液中,当pH值小于3时,水相中的氢离子和吡喃环上的氧原子结合,增大了儿茶素分子的电解程度,水相中儿茶素分子浓度降低,从而导致分配系数降低;当pH值大于3.2时,儿茶素的电离程度增大,水相中儿茶素分子质量浓度降低,因此随着pH值的增加,茶多酚的分配系数逐渐降低;而当pH值处于3.1~3.2之间时,几乎不电离,水相中儿茶素以分子形式存在,因此此时分配系数最高^[13]。基于萃取效果、溶剂成本和安全性两方面考虑,选取三乙酰甘油酯为最佳萃取剂,3.17为最佳料液pH值。

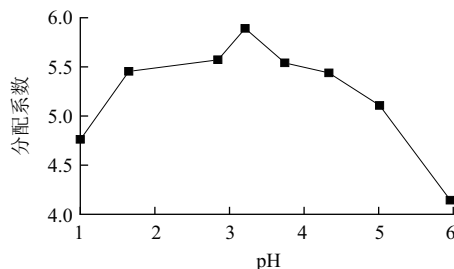


图3 三乙酰甘油酯中料液pH值对茶多酚分配系数的影响

Fig.3 Effect of solvent pH on distribution coefficient of TPs

表 1 茶多酚制备工艺的比较
Table 1 Comparison of different extraction techniques for TPs

方法	可操作性	产品质量、环境保护	得率/%	参考文献
溶剂萃取	工序步骤多, 不能连续操作	溶剂用量大, 且部分为有毒溶剂, 环境不友好, 产品品质及安全性难以保证	15.0	[14]
离子沉淀	工艺简单, 不能连续操作	产品纯度高, 产品重金属残留, 且重金属离子的合理排放增加工艺成本	23.0	[15]
树脂吸附	可连续操作, 淋洗液消耗大, 树脂造价高, 且耗时长	产品纯度高, 淋洗液回收及排放增加成本	14.0	[16]
转盘塔萃取	可连续操作, 溶剂循环, 单位时间萃取效率高	产品纯度高, 溶剂用量少且可回收	18.9	本实验

注：以上参考文献中的得率均为制备得到的茶多酚质量与茶叶质量之比。

2.3 转盘塔夹套温度对萃取效果的影响

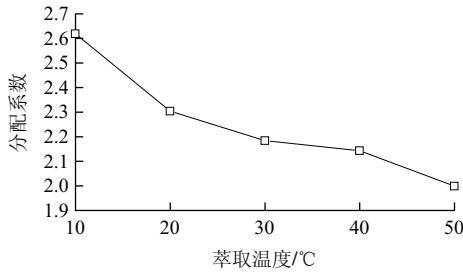


图 4 萃取温度对萃取平衡时茶多酚分配系数的影响

Fig.4 Effect of extraction temperature on distribution coefficient of TPs

如图4所示, 随着温度从10℃升高到50℃, 茶多酚在两相中的分配系数由2.62逐渐降低至2.00, 结果表明三乙酰甘油酯萃取茶多酚的焓变为负值, 萃取为放热过程, 所以低温有利于萃取进行^[11]。另外, 茶多酚的水解和电离都是吸热过程, 随着温度的升高, 茶多酚的电离常数和电解常数都增大, 水相中茶多酚分子的质量浓度逐渐减小, 从而导致茶多酚在两相中的分配系数降低^[13]。因此, 基于萃取工艺的收益和能耗综合考虑, 选取10~20℃为最佳萃取温度。

2.4 转盘塔转速对萃取效果的影响

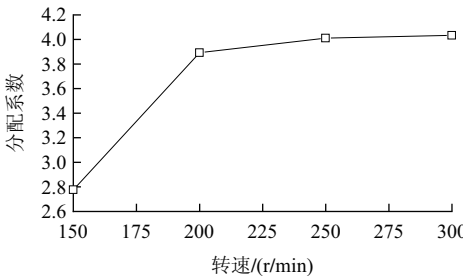


图 5 转速对萃取平衡时茶多酚分配系数的影响

Fig.5 Effect of rotation speed on distribution coefficients of TPs

如图5所示, 随着转速提高, 茶多酚在两相中的分配系数得以提高, 当转速由150r/min升到200r/min时, 分配系数增幅明显, 由2.78升到3.9, 而转速在200r/min和300r/min之间变化时, 分配系数变化不明显。结果表明, 转盘塔的轴转速加快, 两相充分接触使得萃取效率提高, 当转速达到一定速度后萃取会达到一个临界点, 致使转速的继续增加对萃取效果影响不大。然而, 当转速

过高时, 发现在两相界面发生乳化现象, 从而延长分离两相所需的时间, 降低转盘塔的工作效率。因此基于萃取效果和分离成本综合考虑, 选取200r/min为最佳转速。

2.5 反萃转盘塔夹套温度对反萃取的影响

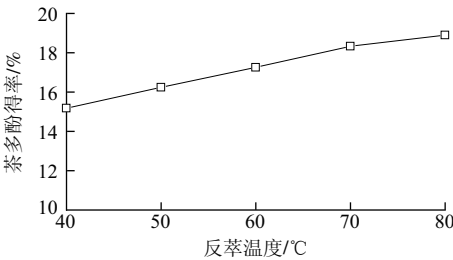


图 6 反萃取温度对茶多酚产率的影响

Fig.6 Effect of back extraction temperature on the yield of TPs

如图6所示, 随着温度由40℃升高到80℃, 反萃相中的茶多酚质量浓度由2.08g/L上升到2.32g/L, 茶多酚的得率也由15.2%相应提高到18.9%。茶多酚的反萃过程中, 随着温度的升高, 茶多酚的电离常数和电解常数随之升高, 导致水相中茶多酚分子转变为离子形式, 水相中茶多酚分子质量浓度降低, 致使有机相和水相之间的茶多酚分子的平衡朝向水相移动, 即有机相中茶多酚分子逐渐移向水相中, 从而使得水相中茶多酚浓度逐渐升高^[12], 因此温度越高反萃效果越好, 然而温度过高会增加能耗, 所以基于反萃效果和能耗而言, 选取70~80℃为最佳反萃温度。

2.6 转盘塔连续逆流萃取工艺结果及讨论

基于上述研究, 本实验建立了基于自制转盘塔的连续逆流萃取工艺。即在三乙酰甘油酯为萃取剂、茶多酚料液pH3.17、萃取温度10~20℃、反萃温度70~80℃及转盘轴转速200r/min条件下, 从夏秋季次品茶中提取茶多酚所测得的得率为18.9%。将该工艺与4种传统的茶多酚制备工艺比较, 如表1所示, 分别从可操作性、产品质量、环境保护及产品得率等角度作了分析。通过表1比较, 可以看出采用本实验自制转盘塔逆流萃取器制备茶多酚突出了两个优点: 1)转盘塔逆流萃取器结构紧凑, 萃取与反萃通过逆流联合简化了操作步骤, 过程连续, 容易控制, 适用于工业生产。2)转盘塔结构简单, 投资少, 生产适应性强; 分离能力高, 萃取效果好; 生产能

力大。生产实践证明,转盘塔在设备放大时,其效率几乎无损失,而且操作弹性好,能量消耗较低^[12]。

此外,本实验转盘塔萃取茶多酚过程中仅使用三乙酰甘油酯作为萃取剂,该溶剂稳定性好、安全性好、萃取效果好,经过水洗后可循环利用,降低生产成本,不会污染环境。以转盘塔为基础的多级逆流萃取装置和工艺在化工中应用广泛,但在食品工业中应用报道较少,本研究结果为该装置及环保型工艺在食品行业中的应用提供了可行性,同时为夏秋季次品茶的综合利用及茶多酚的高效制备提供了新思路。

3 结 论

应用自制转盘塔的连续逆流萃取器从夏秋季次品茶中制备茶多酚的最佳工艺条件为:三乙酰甘油酯为萃取剂、pH3.17、萃取温度10~20℃、反萃温度70~80℃及转盘转速200r/min,该条件下茶多酚的得率为18.9%。应用转盘塔连续逆流萃取器制备茶多酚,工艺可操作性强,可连续化,能耗低,环保,高效。

参考文献:

- [1] 杨贤强,王岳飞,陈留记.茶多酚化学[M].上海:上海科技大学出版社,2003:3-8.
- [2] MACEDO J A, BATTESTIN V, RIBEIRO M L, et al. Increasing the antioxidant power of tea extracts by biotransformation of polyphenols [J]. Food Chemistry, 2011, 126(2): 491-497.
- [3] LAMORAL-THEYS D, POTTIER L, DUFRASNE F, et al. Natural polyphenols that display anticancer properties through inhibition of kinase activity[J]. Current Medicinal Chemistry, 2010, 17(9): 812-825.
- [4] GUPTA J, SIDDIQUE Y H, BEG T, et al. A review on the beneficial effects of tea polyphenols on human health[J]. International Journal of Pharmacology, 2008, 4(5): 314-338.
- [5] CHO Y S, OH J J, OH K H. Antimicrobial activity and biofilm formation inhibition of green tea polyphenols on human teeth[J]. Biotechnology and Bioprocess Engineering, 2010, 15(2): 359-364.
- [6] 陈志华.茶多酚是食品行业很有前途的天然抗氧化剂[J].食品科学, 2001, 22(11): 94-97.
- [7] 郭新荣,王岳飞,张士康,等.茶多酚保健功能研究进展与保健食品开发[J].茶叶科学, 2010, 30(增刊1): 501-505.
- [8] 杨贤强,王岳飞.茶多酚药理药效研究进展[J].茶叶, 2005, 31(3): 139-142.
- [9] 罗怡文,韩晶,梁月荣.加强茶叶深加工产品开发,促进茶产业提升[J].茶叶, 2010, 36(2): 87-89.
- [10] 黄丽凤,刘友平,黎代余.茶多酚提取纯化工艺研究进展[J].中国食品添加剂, 2010, 98(1): 69-72.
- [11] LI Zhongjian, WEI Zhe, XIAO Wei, et al. Recovery of tea polyphenols from green tea waste by liquid-liquid extraction[C]. Advanced Materials Research, 2012, 396-398: 1592-1595.
- [12] 齐鸣斋,戴杰.转盘萃取塔的改进[J].化工学报, 2000, 51(3): 399-402.
- [13] 范新年,宋航,兰先秋,等.温度和pH对儿茶素萃取平衡的影响[J].食品科技, 2006, 31(4): 34-37.
- [14] 罗亚楠,于晓洋,刘立群.茶叶中茶多酚的提取及分析检测[J].化学世界, 2011, 52(9): 526-528; 533.
- [15] 杨晓萍,钟梅,周帅祥,等. Zn^{2+} 沉淀法提取茶多酚工艺研究[J].食品与发酵工业, 2006, 32(4): 122-125.
- [16] 张斌,陈剑,周义卉,等.大孔树脂吸附分离速溶茶副产品中茶多酚的研究[J].离子交换与吸附, 2011, 27(4): 334-341.