

醋酸乙酯逆流萃取绿茶茶多酚的研究*

姜绍通 潘丽军 黄树新

(合肥工业大学)

提 要 对醋酸乙酯多级逆流萃取绿茶茶多酚(TP)的工艺过程进行了理论分析。通过试验,研究了多级逆流萃取级数、相比和茶水比对茶多酚的提取率、纯度以及茶多酚中儿茶素含量的影响,确定了茶多酚工业生产萃取操作的较佳参数。

关键词 绿茶茶多酚 逆流萃取 操作参数

Study on the Multistage Countercurrent Extracting Green Tea Polyphenols with Ethyl Acetate

Jiang Shao-tong Pan Li-jun Huang Shu-xin

(Hefei University of Technology, Hefei)

Abstract In this paper, a technology of multistage countercurrent extracting tea polyphenols (TP) from green tea with ethyl acetate as extractant was theoretically analyzed. The effects of countercurrent extraction stages, ratio of phase and ratio of tea/water on TP extraction rate, purity and catechins content in TP were also investigated. The optimal operation parameters for the extraction of TP on industrial scale were provided in the end.

Key words Green tea polyphenols Countercurrent extraction Operation parameters

1 引 言

绿茶茶多酚(TP)是一种天然高效食品抗氧化剂,也是一种很有开发前途的药用原料。TP具有很强的抗氧化活性,可用于防止油脂及油脂类食品氧化变质^[1]。近年来,TP在食品、医药、日用化工方面的应用范围不断扩大,国内外市场需求逐步上升。以低档绿茶为原料,工业规模提取TP愈来愈受到人们的重视。

目前,TP工业生产的工艺主要有溶剂萃取法和金属盐沉淀-溶剂萃取法两种^[2]。用醋酸乙酯($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$)萃取TP是其工业生产的共性技术,也是关键技术。萃取工艺及操作参数直接关系到TP的提取率、纯度、TP中儿茶素的含量、色泽和生产成本等指标,本文根据实验室实验和课题组承建的TP工业生产线的验证试验,探求醋酸乙酯—茶水萃取体系多级逆流萃取过程的茶水比、萃取级数、相比等操作参数对TP提取率和品质的影响。

收稿日期:1997-09-04

* 安徽省科技进步二等奖(95-2-012-02)

姜绍通,副教授,合肥市六安路269号 合肥工业大学(北区)食品工程系,230069

2 萃取过程的理论分析

多级逆流萃取与微分萃取、错流萃取比较, 具有溶剂耗用量少, 设备投资低, 易于工业实现等优点^[3], 所以在目前 TP 工业生产中采用这种工艺较多, 其流程如图 1 所示。

图中 x_f 为原始茶水中 TP 的浓度, y_0 为新鲜醋酸乙酯中 TP 的浓度, L 为溶液(茶水)体积, V 为萃取溶剂(醋酸乙酯)体积, y_i, x_i 分别为萃取相和萃余相中 TP 的浓度。茶水从左边第一级与溶剂相充分接触传质, 分离后依次向右流动, 至第 N 级流出为萃余相。醋酸乙酯从右边第 N 级流入, 与茶水逆向流动, 到第一级流出成为萃取相。若假设在每一萃取级体系均达到平衡, 且忽略醋酸乙酯与水之间的微溶, 进行逐级物料恒算, 则由第一级平衡关系可得:

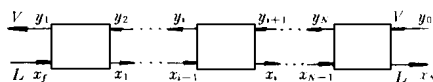


图 1 醋酸乙酯多级逆流萃取 TP 流程图

类推到第 N 级(最后一级)

$$x_1 = \frac{x_f + n \cdot y_2}{1 + \epsilon} \quad (1)$$

$$x_N = \frac{x_f + n \cdot y_0(1 + \epsilon + \epsilon\epsilon + \dots + \epsilon\epsilon\dots\epsilon_{N-1})}{1 + \epsilon + \epsilon\epsilon + \dots + \epsilon\epsilon\dots\epsilon_N} \quad (2)$$

式中 $n = \frac{V}{L}$ —— 相比; $\epsilon = m_i \cdot n$ —— 萃取因子; $m_i = \frac{y_i}{x_i}$ —— 分配系数; N —— 逆流萃取级数; x_N —— N 级萃取平衡后萃余相中 TP 的浓度, mol/L。

式(2)中 令 $A = \epsilon + \epsilon\epsilon + \dots + \epsilon\epsilon\dots\epsilon_N$, $B = \epsilon\epsilon\dots\epsilon_N$, 则

$$x_N = \frac{x_f + n \cdot y_0(1 + A - B)}{1 + A} \quad (3)$$

同理可推得

$$y_1 = y_0 + \frac{1}{n} [x_f - \frac{x_f + n \cdot y_0(1 + \epsilon + \epsilon\epsilon + \dots + \epsilon\epsilon\dots\epsilon_{N-1})}{1 + \epsilon + \epsilon\epsilon + \dots + \epsilon\epsilon\dots\epsilon_N}] = \frac{1}{n} \frac{x_f A + y_0}{1 + A} \quad (4)$$

式中 y_1 —— 最终萃取相的浓度, mol/L。

多级逆流萃取率为

$$\rho = \frac{V y_1}{L x_f} = n \frac{x_f A + y_0}{x_f(1 + A)} \quad (5)$$

若所用新鲜醋酸乙酯中不含 TP, 则 $y_0 = 0$, 式(5)简化为

$$\rho = \frac{A}{1 + A} = 1 - \frac{1}{1 + A} \quad (6)$$

从式(6)可知, TP 的萃取率 ρ 随 A 的增大而增大, A 又与相比 n 、逆流萃取级数 N 和分配系数 m_i 有关。因为茶叶的化学成分很复杂, 其中的 TP、咖啡因、茶多糖等多种水溶性物质溶于水构成萃取溶液, 溶液的非理想性很强, 加之醋酸乙酯与水之间存在相互微溶, 所以实际的 TP 萃取体系是一个复杂的体系。用式(6)来计算 TP 的萃取率偏差较大, 但该式表征

了 TP 萃取过程萃取率与操作参数之间的定性关系。为获得对 TP 工业生产有参考价值的较优操作参数,宜用实际的 TP 萃取体系进行试验研究。

3 试验研究与结果分析

3.1 试验材料与方法

根据图 1 所示醋酸乙酯萃取 TP 的流程,在实验室用分液漏斗进行模拟试验。试验用茶叶为皖南三级绿茶,其 TP 含量为 28.6% (干基)。每次试验取茶样 25 g,磨碎至 30 目,90 去离子水浸提 15 min,分离固体杂质后作为萃取用茶水,其 pH 值为 5.64。醋酸乙酯为蚌埠化学试剂厂产品,分析纯。醋酸乙酯与茶水按规定的相比加入分液漏斗中,振摇 4~5 min,平衡后静置分层。每支分液漏斗相当于一个萃取平衡级。萃取环境温度为 20 。

TP 分析方法按 GB 8313-87 标准,采用酒石酸铁比色法,儿茶素含量采用香荚兰素比色法。试剂均为分析纯。

3.2 试验设计与结果

为寻求 TP 萃取过程的最佳操作参数,采用正交试验寻优。根据式(6)的分析和萃取过程的初步试验,选择逆流萃取级数 N 、萃取相比 n 和茶水比 Z 作为试验因素。试验指标为 TP 提取率 η 、TP 纯度 Φ 和 TP 中儿茶素的含量 Q 。提取率 η 定义为 TP 萃取相脱除溶剂后得到的 TP 成品质量与所用茶叶原料的 TP 质量的百分比。选用 $L_9(3^4)$ 正交表。试验因素水平及试验结果见表 1。

表 1 TP 逆流萃取试验方案与试验结果

试验号	试验因素			试验结果		
	A 茶水比 Z	B 逆流萃取级数 N	C 相比 n	提取率 $\eta/\%$	纯度 $\Phi/\%$	儿茶素含量 $Q/\%$
1	1(1-10)	1(一级)	1(0.8-1)	25.87	97.7	74.1
2	1	2(二级)	2(1-1)	34.27	95.1	73.1
3	1	3(三级)	3(1.2-1)	43.36	95.4	69.6
4	2(1-15)	1	2	29.37	96.3	72.1
5	2	2	3	39.86	96.2	71.2
6	2	3	1	37.06	95.4	71.2
7	3(1-20)	1	3	32.17	94.6	74.3
8	3	2	1	35.66	96.9	70.3
9	3	3	2	41.96	95.2	72.0

3.3 结果分析

3.3.1 茶水比 Z 对各项指标的影响

根据试验结果,将试验用干茶与浸提水之比 Z 对试验指标的影响标绘于图 2。图示表明,随着茶水比由 1-10 上升到 1-20,提取率 η 有上升趋势,TP 纯度 Φ 和 TP 中儿茶素含量 Q 变化幅度低于 2%。通过进一步的方差分析,知道在所取的水平范围内 Z 对 η 、 Φ 和 Q 影响均不显著。对于 TP 工业生产来说,在萃取相比恒定的情况下,茶水比值越小,用水量则越

大, 所需的萃取溶剂液越多, 溶剂损耗量随着变大, 生产成本上升, 所以希望采用较大的茶水比。若茶水比大, 浸提用水少, 由于干茶吸水约为 1 : 3.2, 则茶水浓度上升, 粘度变大, 萃取时易发生乳化现象, 影响萃取相和萃余相的分层, 不利于 TP 的生产。试验中发现当 Z 为 1 : 10 时就偶有乳化现象发生, 故茶水比 Z 宜取 1 : 15 左右。

3.3.2 相比 n 对试验指标的影响

相比 n 是醋酸乙酯萃取 TP 过程的一个重要参数。从图 3 可以看出, 随着 n 增大, TP 提取率 η 逐渐增大。当相比由 0.8 : 1 增大到 1.2 : 1 时, 茶水相由连续相转变为分散相, 萃取体系的传质界面面积增大, 有利于萃取传质。相比增大以后, 则在每一萃取级有机相中的 TP 质量分率下降, 溶剂与溶液间的浓度差变大, 传质速率增大。进一步试验发现, 当相比大于 1.2 : 1 时提取率 η 趋于稳定, 而当相比小于 0.6 : 1 时, TP 萃取体系极易发生乳化现象。相比 n 对 TP 纯度 Φ 和儿茶素的含量 φ 影响不显著, 对应于 n 的三个水平, 它们的波动幅度小于 1.5 %。

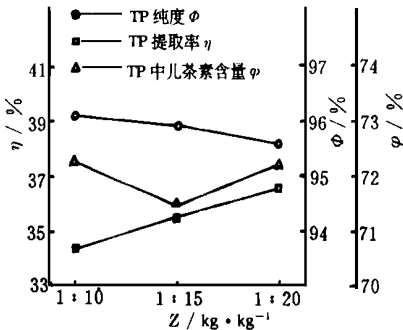


图 2 茶水比对试验指标的影响

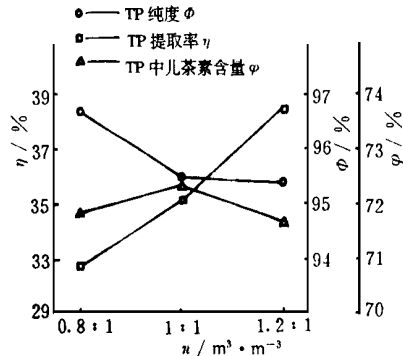


图 3 相比对试验指标的影响

3.3.3 萃取级数 N 对试验指标的影响

逆流萃取级数对试验指标的影响如图 4 所示。随着 N 的增加, TP 纯度 Φ 和儿茶素含量 φ 呈下降趋势。这是因为随着逆流萃取级数 N 的增加, 茶水中的杂质被萃入有机相的几率上升。另外, 萃取级数增加, 萃取操作的时间延长, 操作过程中 TP 的自身氧化也会引起其品质指标的下降。从单级萃取到逆流三级萃取, Φ 值从 96.2 % 下降到 95.3 %, φ 值从 73.5 % 下降到 70.96 %, 未超出优质 TP 产品的指标范围, 是许可的。

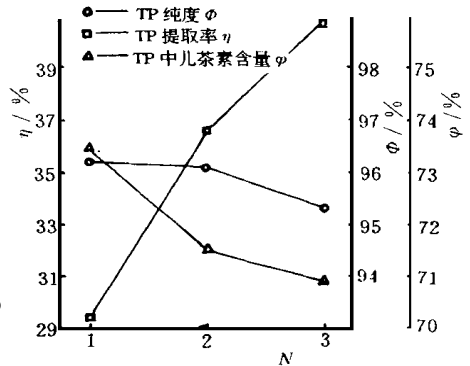


图 4 萃取级数对试验指标的影响

萃取级数对 TP 提取率的影响极显著。从单级萃取到三级逆流萃取, TP 提取率 η 值从 29.19 % 单边上升到 40.79 %。因为在保证 TP 品质的条件下, 提取率 η 是首要指标, 为此, 笔者进一步作了萃取级数对 TP 提取率影响的单因素试验。结果表明, 与 TP 的稳态提取率相比, 单级萃取的 TP 提取率约占 72 %, 二级逆流萃取占 85 % 左右, 三级逆流萃取已高达 97 %。所以在 TP 工业生产中, 采用三级逆流萃取, 结果较好, 也较为经济。

3.4 综合分析

从上述分析可知, 表征 TP 品质的指标 Φ 和 Q 随各试验因素波动较小, 方差分析结果表明各试验因素对它的影响不显著, 这说明多级逆流萃取工艺对 TP 的品质是稳定的, 所以在决定较优方案时可主要考察各试验因素对 TP 提取率 η 的影响。

从表 2 知, 影响值的主次因素顺序为: 逆流萃取级数 N (B)、相比 n (C)、茶水比 Z (A)。优搭配为 $A_3B_3C_3$ 。综合考虑 TP 工业

生产成本因素, 可选用 $A_3B_3C_3$ 方案。对两种方案进行对比试验, $A_3B_3C_3$ 方案 TP 提取率为 43.90%, $A_2B_3C_3$ 方案为 43.48%, 仅相差 0.42%。在 TP 生产线上进行验证试验, 方案较经济。

4 结 论

1) 多级逆流萃取工艺适合于醋酸乙酯萃取绿茶茶多酚的萃取操作, 其优点在于使每一萃取级都获得较大的传质推动力, TP 提取率高; 单位体积萃取溶剂对 TP 的夹带量上升, 减少了溶剂使用量; TP 产品的品质稳定。

2) 逆流萃取级数对 TP 提取率影响极为显著。提取率随着萃取级数的增加而增大, 但三级逆流萃取后, TP 提取率趋于稳定值。

3) TP 萃取操作过程的操作参数宜为: 三级逆流萃取, 茶水比 1:15, 萃取相 1:2.1。

参 考 文 献

- 1 Matsuzaki Tacko, Hara Yukihiko. Antioxidative activity of tea leaf catechins. 日本农芸化学会志, 1985, 59(2): 129~134
- 2 王华夫, 陈瑞锋, 徐向群等. 茶叶高活性天然抗氧化剂的制备工艺. 茶叶科学, 1995, 15(1): 49~56
- 3 李以圭, 李 洲, 费维扬. 液液萃取过程和设备(上). 北京: 化学工业出版社, 1989. 96~186

表 2 各试验因素对 TP 提取率的影响分析

\bar{K} 值	A	B	C
	茶水比 Z	萃取级数 N	相比 n
\bar{K}_1	34.50	29.14	32.86
\bar{K}_2	35.43	36.60	35.20
\bar{K}_3	36.60	40.79	38.46
R	2.10	11.65	5.60
优水平	A_3	B_3	C_3
主次因素	B	C	A