

树脂吸附法分离高纯茶多酚新工艺研究^{*}



陈龙胜, 钟世安, 周春山, 雷启福, 高 艺

(中南大学 化学化工学院, 湖南 长沙 410083)

CHEN L S

摘 要: 研究了树脂吸附法分离纯化茶多酚的绿色工艺。浸提低品位茶叶得到的浸提液, 乘热粗沙过滤, 调 pH 值至 1.5, 使色素、咖啡因和大分子物质得到预分离, 然后细沙过滤、上 AB-8 树脂进行吸附, 依次用蒸馏水和 pH 值为 2~4 的 5% 的乙醇溶液洗脱处理, 洗脱剂为质量分数 60% 的乙醇, 洗脱液喷雾干燥得到茶多酚产品, 纯度可达 90.22%。

关键词: 茶多酚; 沙滤; 吸附树脂

中图分类号: TQ 281 文献标识码: A 文章编号: 0253-2417(2004)04-0065-03

STUDY ON NEW TECHNOLOGY FOR ISOLATING HIGH-PURITY TEA POLYPHENOLS BY MACROPOROUS RESIN

CHEN Long-sheng, ZHONG Shi-an, ZHOU Chun-shan, LEI Qi-fu, GAO Yi

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: A green technology for isolating and purifying tea polyphenols (TP) from tea leaves by macroporous resins was studied as follows: soak low-grade tea leaves and filter the crude extract by coarse sand immediately, remove pigment, macromolecular substances and caffeine from crude extract by adjusting pH value, filter again by fine sand and load it onto a column containing macropore resin AB-8 for absorbing TP; TP was desorbed with 5% EtOH eluant of pH value 1.5 and 60% EtOH subsequently; dry the solution by spray dryer to obtain high purity TP of purity 90.22%.

Key words: tea polyphenols; sand filter; adsorption resin

茶多酚(TP)作为一种新型纯天然食品抗氧化剂,在我国已被认可,该类产物具有抗氧化、抑菌能力强,特别对葡萄球菌、肠内细菌、肺炎杆菌、黄曲霉菌、金黄色链球菌等有显著的抑制作用,并同时具有降血脂和血糖、降血压和胆固醇、抗动脉硬化、抗突变和抗癌变、抗衰老等功能^[1]。茶多酚在医药、饮料、食品、保健等行业中有着广泛的用途。

目前从茶叶中提取 TP 有 3 种方法:溶剂萃取法^[2]、离子沉淀法^[3]和树脂吸附法^[4]。溶剂萃取法需使用大量有机溶剂,生产成本高,环境污染严重,且产品有溶剂残留;离子沉淀法因使用重金属盐作沉降剂,产品的重金属离子残留非常高,达不到食品工业标准。作者采用树脂吸附法,研究出一种操作简单、产品质量高、生产成本低的绿色工艺流程。

* 收稿日期: 2004-02-26

基金项目: 湖南省科委重点攻关资助项目(00NK1010)

作者简介: 陈龙胜(1980-),男,安徽安庆人,硕士生,从事天然产物的提取与衍生研究。

1 实验

1.1 原料与试剂

主要试剂与原料:乙醇、甲醇、乙酸等均为分析纯(湖南师大试剂厂);树脂 AB-8、S-8、X-5、聚酰胺(天津南开大学化工厂);低档粗茶叶(湖南连源茶叶生产);粗沙,粒度>100目;细沙,粒度<100目。

1.2 高纯茶多酚的分离纯化

取100 g干茶叶,加入蒸馏水2000 mL,用盐酸调pH值3~4,煮沸提取1 h,用粗沙进行沙滤,得浸提液,用盐酸调pH值为1.5,5℃静置4 h,出现大量桔红色絮状沉淀,用细沙滤去沉淀,得澄清液。滤液以一定流速流经装有AB-8树脂10 mL层析柱(ϕ 800 mm \times 10 mm),茶多酚和咖啡因被吸附在树脂上,蒸馏水洗涤呈中性后用pH值2~4的5%乙醇溶液洗涤,再用60%乙醇以一定流速洗脱,洗脱液喷雾干燥,得高纯茶多酚,AB-8树脂用90%乙醇再生。

1.3 分析方法

1.3.1 茶多酚含量分析 采用酒石酸铁分光光度比色法^[5]。

1.3.2 茶多酚中咖啡因检测 BT 800 高效液相色谱仪,汉邦 C18 色谱柱(RSD, 250 mm \times 4.6 mm, 4.6 μ m),流动相为乙醇-水-乙酸(体积比87.5:10:5),流速为1.0 mL/h,柱温20℃,检测波长280 nm。

2 结果与讨论

2.1 沙滤对沉淀杂质的影响

董文宾等提出直接调整茶多酚溶液pH值1.5就会生成大量絮状沉淀,起到除杂的目的^[6],作者研究发现上述方法很难生成沉淀,在采用了粗沙沙滤和冷冻措施后,才产生橙红色沉淀,这是因为在使用粗沙过滤时一些粒度较小的微粒没有过滤掉,而这些微粒在溶液中成为晶种,促进了沉淀的生成;用细沙过滤效果与滤纸相同,同时还解决了滤纸过滤速度慢、难以在工业化生产中应用的难题,也大大降低了生产成本。这也正是本工艺的特别之处。

2.2 不同树脂的吸附和洗脱性能

分别以AB-8、S-8、X-5和聚酰胺树脂进行静态吸附,考察不同树脂的吸附和洗脱性能(见图1和表1)。AB-8的吸附率较高为87.9%,洗脱率为89.6%,并在30 min后就能达到吸附饱和,而且洗脱和再生容易,吸附和洗脱性能稳定。由表1可见,S-8的吸附率最高为93.8%,但是洗脱率不高,因此回收率比AB-8低很多。此外S-8如果吸附时溶液不调至酸性,吸附后树脂变黑,很难再生。综合考虑,选择AB-8作为吸附树脂。

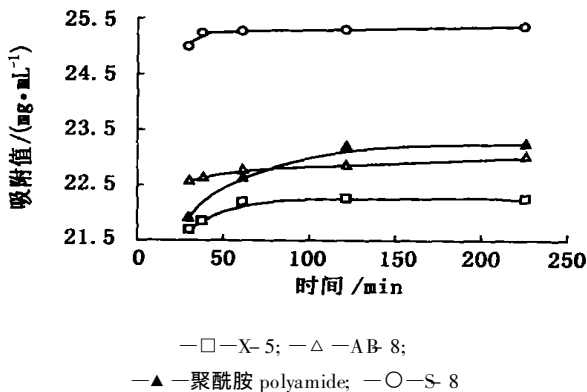


图1 吸附量和时间的关系曲线

Fig. 1 Relationship between adsorption and time

表1 不同树脂的吸附率和洗脱率

Table 1 Adsorption and desorption efficiency of different resins

树脂类型 resin types	吸附率/% adsorption	洗脱率/% desorption
X-5	85.0	77.1
S-8	93.8	75.4
AB-8	87.9	89.6
聚酰胺 polyamide	86.3	71.5

2.3 AB-8树脂对茶多酚的吸附

考察了上柱液茶多酚浓度、吸附速度(以上柱液流速表示,单位 V_B/h)和pH值对AB-8树脂吸附分离茶多酚性能的影响,结果见图2~图5。从图2可知,AB-8树脂对同浓度的茶多酚溶液30 min都能达到吸附平衡。由图3看出,上柱液茶多酚浓度小于3~5 mg/mL为宜。图4表明,当上柱液pH值为1.5时吸附率最高为88.9%,而且茶多酚在酸性条件下稳定性好,故选择上柱液pH值1.5。由图5看

出, 上柱液流速过快, 泄漏过早, 实验发现最佳吸附速度为 3.6 V_B/h 。

2.4 洗脱条件

研究了乙醇浓度和洗脱速度对洗脱能力的影响, 由实验可知, 洗脱率随着乙醇浓度的提高而增大, 但是当乙醇浓度(质量分数)达到 60% 后, 洗脱率增加缓慢, 且高浓度的乙醇洗脱会带来更多的杂质, 故选择 60% 乙醇溶液为洗脱液, 茶多酚洗脱率为 79.9%。由表 2 可知, 当洗脱速度为吸附速度的一半, 即 1.8 V_B/h , 洗脱剂用量为 2 V_B 时洗脱率最高, 为 90.0%。研究也发现 pH 值 2~4 的 5% 乙醇溶液对咖啡因有较好的选择吸附能力, 故在洗脱之前用 pH 值 2~4 的 5% 的乙醇溶液对树脂进行处理, 得到咖啡因含量小于 4.0% 的茶多酚产品。

2.5 茶多酚产品理化指标

本工艺得到的茶多酚纯度达 90.22%, 咖啡因含量 3.9%, 重

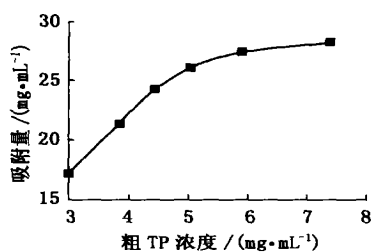


图 3 AB-8 树脂吸附等温线
Fig. 3 Adsorption isotherm of AB-8 resin

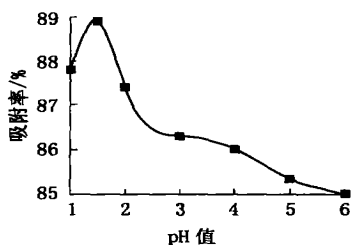


图 4 pH 值对吸附率的影响
Fig. 4 Effect of pH value on adsorption

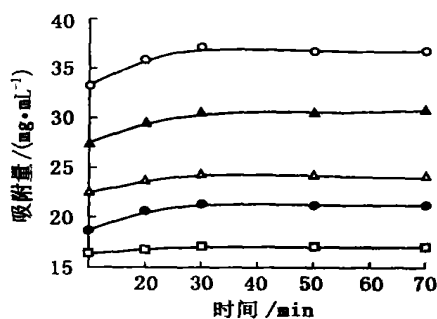


图 2 不同浓度下 AB-8 的吸附动力学曲线
Fig. 2 Adsorption kinetics under different concn.

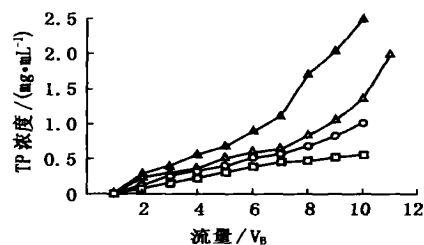


图 5 流速对吸附的影响
Fig. 5 Effects of flow rate on adsorption

金属(以 Pb 计)为 5×10^{-6} , 砷为 0.2×10^{-6} 。

3 结论

3.1 本研究用不同粒度的沙进行两次沙滤。粗滤步骤保留一些细小微粒于茶多酚溶液中, 增加了形成沉淀所需要的晶核, 使得调整 pH 值 1.5 沉淀杂质过程加速; 而细沙沙滤解决了滤纸速度太慢容易发生堵塞的问题, 并降低了生产成本。

3.2 选择 AB-8 作为吸附树脂, 吸附率达 88.9%; 用 60% 乙醇洗脱, 洗脱率达 79.9%。

3.3 通过 pH 值为 2~4 的 5% 乙醇溶液洗脱处理, 茶多酚产品中的咖啡因的含量小于 4.0%。

3.4 本研究提出的茶多酚提取工艺无污染, 工艺简单, 整个过程能耗低, 成本低。

参考文献:

[1] GB 12493-90, 食品添加剂分类和代码[S].
 [2] 董文宾, 胡英, 周玲. 有机溶剂法制备茶多酚的工艺研究[J]. 食品工艺技术, 2002, 23(9): 44-47.
 [3] 余兆祥, 王筱平. 复合型沉淀剂提取茶多酚的研究[J]. 食品工艺技术, 2001, 22(3): 32-34.
 [4] 王梅, 张笠, 李慕玲, 等. 树脂法提取茶多酚的研究[J]. 离子交换与吸附, 1998, 14(2): 428-432.
 [5] GB 8317-87, 茶多酚的测定[S].
 [6] 董文宾, 胡英, 张建华. 吸附树脂法制备茶多酚精品工艺的研究[J]. 西北轻工业学院学报, 2002, 20(5): 2-8.

表 2 洗脱剂流速对效果的影响

Table 2 Effects of flow rate on desorption

流速/($V_B h^{-1}$) flow rate	解吸率/% desorption rate	洗脱剂用量/ V_B eluant volume
1.8	90	2
3.6	87	3
6	64	4
9	56	5