

水力空化-真空提取茶多酚工艺研究

程海涛^{1*}, 申献双²

(1. 衡水学院化工学院, 河北 衡水 053000; 2. 衡水学院美术学院, 河北 衡水 053000)

摘要:以绿茶为研究对象,通过水力空化-真空技术的结合提取茶多酚,设计了水力空化-真空一体提取设备,研究了乙醇体积分数、水力空化压力、水力空化时间、真空度、液料比(mL/g)、水力空化温度等影响因素对茶多酚提取率的影响,以单因素实验为基础,利用响应面优化了水力空化-真空一体提取最佳工艺。结果表明,水力空化-真空一体提取最优工艺条件:水力空化压力 0.43 MPa、水力空化时间 28.7 min、水力空化温度 73℃、乙醇体积分数 80%、液料比 20、真空度 0.6 MPa,提取率 28.19%。

关键词:水力空化;茶多酚;响应面;绿茶

中图分类号:TS201.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)10-0157-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.10.039

The technology of extracting tea polyphenols by cavitation

CHENG Hai-tao^{1*}, SHEN Xian-shuang²

(1. Department of Applicative Chemistry, Hengshui University, Hengshui 053000, China;

2. Department of Art, Hengshui University, Hengshui 053000, China)

Abstract: Hydraulic and vacuum are used to extract polyphenols from green tea. The integrated hydraulic cavitation-vacuum extraction equipment is designed. The effects of ethanol concentration, hydrodynamic cavitation pressure, hydrodynamic cavitation time, vacuum degree, liquid to material ratio, hydrodynamic cavitation temperature on the extraction of tea polyphenols are researched. Based on single factor experiments, the best conditions are obtained using response surface methodology. The optimal technological conditions for extraction of hydraulic cavitation and vacuum are shown as follows: 80% of the ethanol concentration, 0.43 MPa of hydrodynamic cavitation pressure, 28.7 minutes of hydrodynamic cavitation time, 0.6 MPa of vacuum degree, 20 of liquid to material ratio and 73℃ of hydrodynamic cavitation temperature. Under the optimal condition, the extraction rate is 28.19%.

Key words: hydrodynamic cavitation; tea polyphenols; response surface; green tea

水力空化是在一定水利条件下形成的空化的一种方式,空化主要是液体内部局部压力降低时,溶于液体内部的气体空穴的形成、发展和溃灭过程。空化现象的出现将产生一系列强化效应,这些效应对过程会产生强化作用,起到节能、增效的效果。水力空化形成的空泡和液体可以整体流动,于是在很大面积内一个均匀的水力空化场产生了,因此水利空化产生的空化能量能够更加高效地被利用^[1-3],水利空化形成的条件只需要简单的水利条件就可以,具有运行简单、能量消耗少、利用率高的优点^[4],为水力空化在工业大规模推广应用打下基础。

茶多酚提取有很多工艺已经被报道,例如微波辅助提取、回流提取、抽真空-回流提取、超声提取、真空耦合超声提取、超高压提取、超临界流体提取^[5-10],虽然对于提取工艺有很大改进但是适合于工业大规模使用的较少,水力空化和真空结合进行茶多酚提取工艺设备尚未见报道。本文中利用绿茶为研究对象设计了水力空化真空提取设备,同时利

用响应对提取工艺进行了优化,得到水力空化-真空提取茶多酚的最优工艺。

1 材料与方 法

1.1 材 料

主要材料与试剂:绿茶茶叶,市售;茶多酚对照品(≥95%),北京拜尔迪生物技术有限公司;乙醇(95%,分析纯),天津市大茂化学试剂厂;硫酸亚铁(AR),天津市河东区红岩试剂厂;酒石酸钾钠(AR),天津市化学试剂一厂;磷酸氢二钾(AR),北京红星化工厂;磷酸氢二钠(AR),北京红星化工厂。

主要仪器与设备:T6 新型紫外-可见分光光度计,普析通用仪器有限责任公司;FWI71 型粉碎机,天津市泰斯特仪器有限公司产品;FA22048 型电子分析天平,上海精科天美科学仪器有限公司。

1.2 方 法

1.2.1 水力空化真空一体提取设备

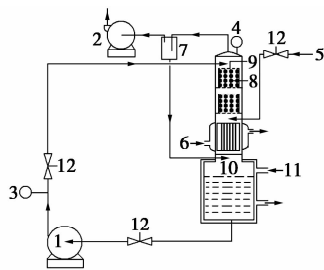
自行设计的水力空化真空一体提取茶多酚的设

收稿日期:2016-02-04

基金项目:河北省高等学校科学技术研究项目(Z2015205);衡水市 2016 年度社会科学(重点)研究课题(2016047);衡水学院教育教学改革与研究课题(jg2016050)

作者简介:程海涛(1981-),男,硕士,讲师,研究方向为功能分子化学修饰与分析、精细化工产品合成与分析,通讯联系人,0318-6016533, chenghaitao123456@163.com。

备如图 1 所示。



1—涡轮泵;2—风机;3—压力表;4—真空表;5—空气;
6—冷凝水;7—分离槽;8—茶叶;9—300 目滤网;
10—乙醇储槽;11—热水;12—阀门

图 1 水力空化真空一体提取设备

把粉碎后的一定质量茶叶装入提取槽内,上下各有 300 目滤网包围,将一定比例的乙醇加到储槽,如图 1 所示连接好提取设备,首先开动涡流泵,形成循环,再开启真空泵形成一定负压,调节涡流泵出口压力,进行水力空化提取,过滤收集后进行茶多酚含量测定。

1.2.2 茶多酚含量的测定

利用标准曲线来确定提取液中茶多酚含量。把茶多酚对照品配置一系列浓度溶液,利用酒石酸亚铁分光光度法^[11],测定溶液在 540 nm 处吸光度,做出茶多酚标准曲线,拟合后回归方程为 $Y = 0.3334A - 0.0016$ ($R^2 = 0.9998$), Y 为茶多酚含量, mg/kg, A 为吸光度。提取率 (%) = $Y/1000 \times M1 \div M2 \times 100\%$ 。($M1$ 为提取液, kg; $M2$ 为茶叶重量, kg)。

1.3 水力空化真空提取茶多酚的工艺条件选择

考察乙醇体积分数、水力空化压力、水力空化时间、真空度、液料比 (mL/g)、水力空化温度等影响因素对茶多酚提取率的影响,在此基础上确定影响茶多酚提取率的主要因素,选取影响范围,为进一步响应面分析、确定最优工艺条件提供信息支持。

1.3.1 乙醇体积分数

选取液料比 20,水力空化压力 0.2 MPa,水力空化时间 20 min,真空度 0.6 MPa 条件,水力空化温度 70℃,确定乙醇体积分数 50%~90% 之间梯度为 10 的各个条件下,乙醇体积分数对茶多酚提取率的影响,选定提取茶多酚最佳乙醇体积分数。

1.3.2 水力空化压力

选取液料比 20,水力空化时间 20 min,真空度 0.6 MPa 条件,乙醇体积分数 75%,水力空化温度 70℃,确定水力空化压力 0.1~0.4 MPa 之间梯度为 0.1 条件下,水力空化压力对茶多酚提取率的影响,选定提取茶多酚最佳水力空化压力。

1.3.3 水力空化时间

选取液料比 20,水力空化压力 0.3 MPa,真空度 0.6 MPa 条件,乙醇体积分数 75%,水力空化温度 70℃,确定水力空化时间 10~60 min 之间梯度为 10 条件下,水力空化时间对茶多酚提取率的影响,选定提取茶多酚最佳水力空化时间。

1.3.4 真空度

选取液料比 20,水力空化压力 0.3 MPa,水力空化时间 20 min,乙醇体积分数 75%,水力空化温度 70℃,确定真空度 0.2~0.8 MPa 之间梯度为 0.2 条件下,真空度对茶多酚提取率的影响,选定提取茶多酚最佳真空度。

1.3.5 液料比

选取水力空化压力 0.3 MPa,水力空化时间 20 min,真空度 0.7 MPa,乙醇体积分数 75%,水力空化温度 70℃,确定料液比 10~30 之间梯度为 5 条件下,料液比对茶多酚提取率的影响,选定提取茶多酚最佳料液比。

1.3.6 水力空化温度

选取水力空化压力 0.3 MPa,水力空化时间 20 min,真空度 0.7 MPa,乙醇体积分数 75%,料液比 1:20,确定水力空化温度 50~80℃ 之间梯度为 10 条件下,水力空化温度对茶多酚提取率的影响,选定提取茶多酚最佳水力空化温度。

1.4 响应面优化水力空化真空提取茶多酚工艺

基于影响水力空化真空提取茶多酚单因素实验的基础上,选取茶多酚提取率为响应值 (Y)、水力空化压力 (X_1)、水力空化时间 (X_2)、水力空化温度 (X_3) 的变化因素,根据 Box-Behnken 的试验设计原理,通过 SAS 软件对实验数据进行回归分析,确定最佳工艺。响应面优化实验因素水平见表 1。

表 1 响应面优化工艺的因素和水平

实验因素	因素水平与编号		
	-1	0	1
X_1 (水力空化压力)/MPa	0.3	0.4	0.5
X_2 (水力空化时间)/min	20	30	40
X_3 (水力空化温度)/℃	60	70	80

2 结果与分析

2.1 水力空化真空提取茶多酚工艺条件的确定

2.1.1 乙醇体积分数对提取率的影响

图 2 变化趋势表明,提取率随乙醇体积分数增加先逐步升高后又有下降趋势,由此确定乙醇体积

分数为80%提取率最大。乙醇体积分数低时含有较多水分,其中溶解的氧气会氧化茶多酚,浓度较大时会浸提出茶叶中其他副产物,副产物会和茶多酚相互作用而沉降,造成提取率先增大后降低。

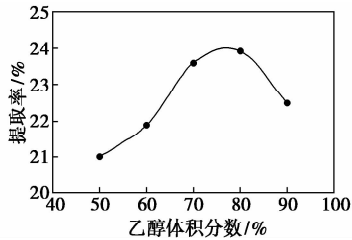


图2 乙醇体积分数对提取率的影响

2.1.2 水力空化压力对提取率影响

图3变化趋势表明,水力空化压力在0.1~0.5 MPa变化时,茶多酚提取率先增大后减小,其中在0.4 MPa条件下提取率最大。随水力空化压力逐步增大,水力空化效应逐渐显著,提取率逐步增大,当压力很高时水力空化效应也会破坏茶多酚结构,使得提取率下降。

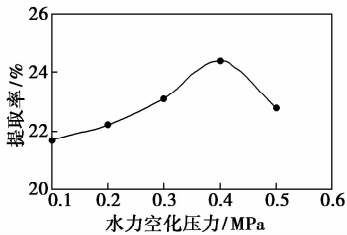


图3 水力空化压力对提取率的影响

2.1.3 水力空化时间对提取率的影响

由图4可知,茶多酚提取率随着水力空化时间的增加,先增大后降低,在30 min左右提取率达到峰值。在一定真空度下,茶多酚会快速进入乙醇溶液,长时间的水力空化作用会破坏茶多酚结构,降低茶多酚提取率。

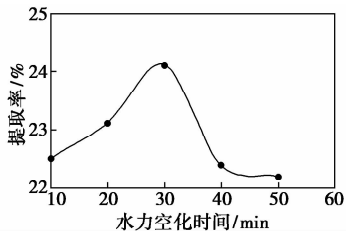


图4 水力空化时间对提取率的影响

2.1.4 真空度对茶多酚提取率的影响

由图5可以看出,茶多酚提取率随着真空度的增大逐步提高,达到峰值后变化趋势平缓,综合考虑最佳真空度选择0.6 MPa。

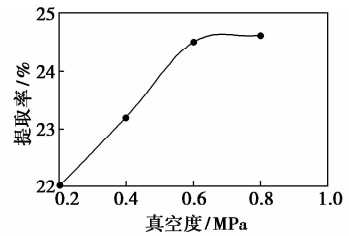


图5 真空度对提取率的影响

2.1.5 液料比对茶多酚提取率的影响

由图6可知,茶多酚提取率与液料比之间的关系是,先平稳提升,达到峰值后变化趋势平缓,综合提取设备特点以及成本考虑,选取液料比20为最佳值。

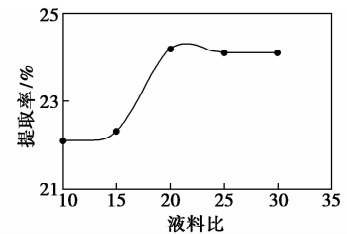


图6 液料比对提取率的影响

2.1.6 水力空化温度

由图7变化趋势可知,茶多酚提取率随温度的逐步爬升逐步提高,在70℃左右达到最大值,温度再提升提取率有下降趋势。高温情况有助于茶多酚分子运动,但是同样情况下有氧气存在会造成茶多酚氧化,降低提取率。

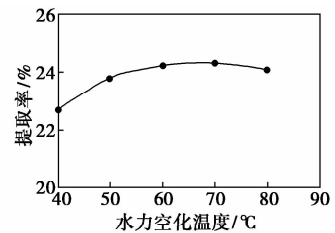


图7 水力空化温度对提取率的影响

2.2 响应面优化水力空化真空提取茶多酚实验数据

2.2.1 响应面优化工艺回归方程建立

由单因素实验分析可以看出,影响水力空化真空提取茶多酚工艺的因素中,乙醇体积分数、液料比、真空度对茶多酚提取率影响较弱,结合单因素实验结果、实际提取设备参数等综合因素,乙醇体积分数、液料比、真空度最佳条件分别是80%、20、0.6 MPa,以此为基础选取茶多酚提取率 Y 为响应面响应值, X_1 (水力空化压力/MPa)、 X_2 (水力空化

时间/min)、 X_3 (水力空化温度/℃) 为自变因素, 根据 Box-Benhnken 的试验设计原理, 设计三因素三水平的响应面试验 (见表 2), 实验结果见表 3。

表 2 响应面分析方案及试验结果

编号	X_1	X_2	X_3	Y	编号	X_1	X_2	X_3	Y
1	0.3	20	70	20.24	9	0.3	30	60	19.98
2	0.3	40	70	24.72	10	0.5	30	60	21.24
3	0.5	20	70	21.08	11	0.3	30	80	25.44
4	0.5	40	70	23.11	12	0.5	30	80	24.72
5	0.4	20	60	20.24	13	0.4	30	70	26.76
6	0.4	20	80	25.98	14	0.4	30	70	25.87
7	0.4	40	60	25.02	15	0.4	30	70	25.97
8	0.4	40	80	26.75					

表 3 回归分析结果

变量	自由度	平方和	均方	F 值	$Pr > F$
X_1	1	0.006613	0.006613	0.030749	0.8677
X_2	1	18.18045	18.18045	84.54254	0.0003
X_3	1	33.66101	33.66101	156.5301	< 0.0001
$X_1 * X_1$	1	28.58698	28.58698	132.9394	< 0.0001
$X_1 * X_2$	1	1.500625	1.500625	6.978191	0.0459
$X_1 * X_3$	1	0.9801	0.9801	4.557651	0.0859
$X_2 * X_2$	1	4.714708	4.714708	21.92428	0.0054
$X_2 * X_3$	1	4.020025	4.020025	18.69388	0.0075
$X_3 * X_3$	1	1.210177	1.210177	5.627552	0.0638
模型	9	90.37262	10.0414	46.69442	0.0003
误差	5	1.075225	0.215045		
总和	14	91.44784	$R^2 = 98.82\%$		

通过拟合回归处理数据得到拟合函数模型:

$$Y = -117.571 + 275.3375 * X_1 + 1.7755 * X_2 + 1.505375 * X_3 - 278.25 * X_1^2 - 0.6125 * X_1 * X_2 - 0.495 * X_1 * X_3 - 0.0113 * X_2^2 - 0.010025 * X_2 * X_3 - 0.005725 * X_3^2$$

由回归结果得到的函数模型 $R^2 = 98.82\%$, 说明模型计算值和实验值拟合度高, 模型确定的方程预测茶多酚提取率最大值是可信的。由回归方程的方差分析结果可以看出, X_1 (水力空化压力/MPa)、 X_2 (水力空化时间/min)、 X_3 (水力空化温度/℃) 3 个影响因素影响程度 $X_3 > X_2 > X_1$, 影响因素之间的交互影响水力空化压力 X_1^2 影响非常显著, 水力空化温度影响 $X_1 * X_3$ 、 X_3^2 不显著, 其余二次项相互影响显著。

2.2.2 影响因素之间相互作用响应面分析

由图 8 可以看出, 水力空化温度与水力空化时间之间相互作用对提取率影响最为显著, 响应曲面坡度最陡, 其次是水力空化压力与水力空化时间之间交互作用对提取率较为显著, 响应面坡度次陡, 相互作用最为不显著的是水力空化压力与水力空化温度, 相应曲面最为平缓。

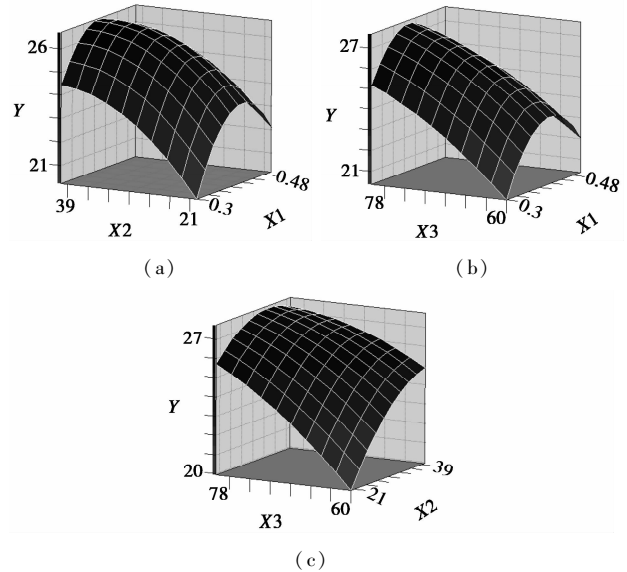


图 8 相互作用对提取率的影响

2.2.3 响应面优化工艺实际验证试验

对经过响应面优化得到的数学回归方程进行求极大值, 得到 X_1 为 0.43 MPa, X_2 为 28.7 min, X_3 为 73℃, 提取率最大值 Y 为 28.21%。根据响应面优化结果和综合因素影响得到水力空化真空提取茶多酚最佳工艺是: 水力空化压力 0.43 MPa、水力空化时间 28.7 min、水力空化温度 73℃、乙醇体积分数 80%、液料比 20、真空度 0.6 MPa。在最优条件下进行 3 次实际茶多酚提取试验, 试验结果表明, 茶多酚提取率分别为 28.19%、28.20%、28.19%, 和数学模型求极值得到数值相差很小, 同时证明得到的数学回归拟合模型可信度很高。

3 结论

本研究以影响水力空化真空提取茶多酚因素的单因素试验为基础, 利用 SAS 软件, 根据 Box-Benhnken 的试验设计原理, 利用响应面优化水力空化真空提取茶多酚的提取工艺, 回归方程为:

$$Y = -117.571 + 275.3375 * X_1 + 1.7755 * X_2 + 1.505375 * X_3 - 278.25 * X_1^2 - 0.6125 * X_1 * X_2 - 0.495 * X_1 * X_3 - 0.0113 * X_2^2 - 0.010025 * X_2 * X_3 - 0.005725 * X_3^2$$

(下转第 162 页)

露点温度较低,104℃除氧给水直接进入省煤器换热,长期下来也未出现腐蚀情况,故认为烟气露点温度低于104℃,为了多回收余热,排烟温度需要进一步降低。本次借脱硝适应性改造时机,可通过优化布置省煤器受热面结构进一步降低排烟温度至160℃,回收烟气余热,为企业创造效益。

(2)省煤器接近使用寿命

该装置省煤器于2007年进行的整体更新,已接近使用寿命,针对今后运行长周期的特点,将不满足长周期运行要求。

2 系统改造后的状况

2.1 余热锅炉的改造

SCR脱硝工艺系统需和余热锅炉工艺相结合,必须对原余热锅炉本体结构布置进行适应性改造,才能满足脱硫脱硝系统的运行要求。

(1)为满足SCR脱硝催化剂的反应条件,对余热锅炉进行改造,增设3层脱硝反应模块,并且在每层催化剂的上方设置2台靶式蒸汽吹灰器,共6台,保证催化剂的清洁和反应活性。

(2)将原省煤段管束拆除,在原位置上采用当前最先进、最成熟可靠的催化余热锅炉模块结构、高效翅片管式受热面、适合建设脱硝及脱硫系统后的正压烟气运行要求的箱体结构,即新增高温省煤器、一级低温省煤器、二级低温省煤器,高、低温省煤器换热管均采用翅片管结构,受热面布置形式均为水平蛇形管,顺列布置,箱体采用模块化箱体结构,保

(上接第160页)

次回归方程可信度高。回归分析表明,水力空化时间与水力空化温度对茶多酚提取率都有显著影响。通过回归数学模型得到最优工艺条件:水力空化压力0.43 MPa、水力空化时间28.7 min、水力空化温度73℃、乙醇体积分数80%、液料比20、真空度0.6 MPa,提取率28.19%,与模型计算值28.21%相差很少。本研究为茶多酚提取大规模产业化提供了理论支持。

参考文献

[1] Kumar P Senthil, Kumar M Siva, Pandit A B. Experimental quantification of chemical effects of hydrodynamic cavitation[J]. Chemical Engineering Science, 2000, 55(9): 1633 - 1639.
 [2] Kalumuck K M, Chahine G L. The use of cavitation jets to oxidize organic compounds in water[J]. Journal of Fluids Engineering, 2000, 122(3): 465 - 470.

温方式为外保温。每台省煤器模块上布置3台基波吹灰器。

2.2 脱硝还原剂和催化剂

装置采用的脱硝还原剂为氨气,氨气来源依托硫磺装置现有的酸性水汽提装置所产生的氨气,其纯度为97.0%~99.3%,SCR脱硝催化剂型号为托普索的DNX-FCC催化剂,3年更换1次,分3层布置在高温省煤器上方,其主要规格见表1。

表1 脱硝催化剂的规格

技术参数	数据	备注
基材	TiO ₂ , MoO ₃	
活性化学成分	V ₂ O ₅	
每层催化剂模块数	8 × 10	
模块尺寸/mm	466 × 466 × 1130	
催化剂初装量/m ³	52.11	
允许使用温度范围 (min/max)/℃	295/420	最大连续运温度 450℃,连续运行时间5 h
在允许使用温度范围内时, 催化剂化学使用寿命/h	24000	初装催化剂

2.3 SCR脱硝原理

SCR(selective catalytic reduction)即选择性催化还原技术,是目前世界上最先进、有效的脱硝工艺。从烟机出来的烟气进入余热锅炉,在余热锅炉温度295~420℃处把烟气引到SCR反应器里面,进行脱硝,脱硝后的烟气再回到余热锅炉进行热量回收。其原理^[1]是NH₃与NO_x在SCR反应器内,在催化剂的作用下反应生成N₂和H₂O,发生的主要反应为:

[3] Vogel A, Lanterbom W, Timm R. Optical and acoustic investigation of the dynamics of laser produce cavitation bubbles near a solid boundary[J]. J Fluid Mech, 1998, 208(3): 209 - 308.
 [4] 李志义, 张晓东, 刘学武, 等. 水力空化及其对化工过程的强化作用[J]. 化学工程, 2004, 32(4): 27 - 29.
 [5] 刘运荣, 胡健华. 植物多酚的研究进展[J]. 武汉工业学院学报, 2005, 12(4): 63 - 65.
 [6] 刘佳, 焦士蓉, 唐远谋, 等. 苦荞茶多酚的提取及抗氧化活性[J]. 食品科学, 2011, 32(14): 134 - 138.
 [7] 李崑. 表没食子儿茶素没食子酸酯的多靶点抗癌机理[J]. 生命科学, 2009, 29(6): 784 - 788.
 [8] 范红艳, 王艳春. 茶多酚抗衰老的研究进展[J]. 中国老年学杂志, 2011, 31(5): 893 - 895.
 [9] 朱德文, 岳鹏翔. 超声波辅助浸提茶叶中茶多酚的工艺研究[J]. 中国农机化, 2011, 55(1): 112 - 116.
 [10] 罗登林, 丘泰球, 卢群. 超声波技术应用(IV)[J]. 日用化学工业, 2006, 36(2): 120 - 123.
 [11] 王丽珠, 吴棣. 酒石酸亚铁分光光度法测定茶多酚[J]. 光谱实验, 1999, 14(3): 52 - 54. ■