

有机溶剂提取萃取法生产茶多酚工业试验

黄秋森

(福建中医学院药理学系, 福建福州 350003)

摘要:介绍了以质量分数 75% 的酒精为提取溶剂、氯仿为去杂萃取剂、乙酸乙酯为纯化萃取剂生产茶多酚的工艺流程、相关装置和生产过程。对不同浓度的酒精提取、杂质去除萃取、纯化萃取等过程和干燥条件进行了工业生产研究, 制得的产品茶多酚质量分数大于 94.5%, 其中活性成分儿茶素总量达 80.0%。

关键词:茶多酚; 萃取剂; 儿茶素; 工业试验

中图分类号: TQ028.65

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)09-0049-03

Industrial trial for producing tea polyphenols by organic solvent extraction

HUANG Qiu-sen

(Department of Pharmacy, Fujian College of Traditional Chinese Medicine, Fuzhou 350003, China)

Abstract: The process and equipment for producing tea polyphenols (TP) with alcohol (75wt%) as solvent, chloroform as extraction solvent for removing impurities and ethyl acetate as extraction solvent for purifying TP were introduced. The process for extraction by use of alcohol with different concentration, impurities removing, TP purifying and the drying conditions for TP were studied in an industrial scale. The mass content of TP and catechins (the active matter of TP) in the product are over 94.5% and 80.0%, respectively.

Key words: tea polyphenols; extraction solvent; catechins; industrial trial

茶多酚(tea polyphenols, TP)是从茶叶中提取、分离得到的天然抗氧化剂, 具有抗衰老、抗辐射、消除自由基、降血糖降血脂、防治心血管疾病等药理功能, 目前已应用于食品、医药、化妆品等领域^[1]。其生产方法主要有^[2-3]: ①以绿茶或其角料为原料, 热水浸提、离子沉淀分离法; ②有机溶剂浸提、树脂分离法; ③有机溶剂浸提、萃取分离法。其中有机溶剂浸提、萃取分离法由于茶多酚的生产得率高、生产成本较低而得到较广泛的应用, 但有关工业试验和生产装置报道较少。笔者在福建省教育厅的资助下完成了一套有机溶剂浸提、萃取生产茶多酚生产装置的设计, 并对相关装置进行了工业试验, 考察了装置运行的可行性, 确定了溶剂提取、洗涤、反萃取和干燥等环节的工艺参数。

1 试验方法

1.1 主要原料与生产设备

绿茶(当年产); 酒精、甲醇、丙酮、氯仿、乙酸乙酯均为工业产品; 500 L 提取罐、500 L 萃取罐、1 000 L 减压蒸馏罐、冷凝器(换热管为铝质)、高位罐、低位罐, 以上材质为 0Cr19Ni9 不锈钢; 流量计、

视镜, 上述设备为自行设计的非标设备; LPG-25 型喷雾干燥器(常州市长江干燥设备厂); 高效液相色谱仪(美国 Waters 公司)、气相色谱仪(美国 Agilent 仪器公司)、722 分光光度计(上海第三分析仪器公司)。

1.2 工艺流程

有机溶剂提取萃取法生产茶多酚主要由 4 个工段组成: ①利用溶剂从茶叶中提取茶多酚; ②萃取去除物料中的杂质; ③萃取纯化茶多酚; ④干燥去除残留物。工艺流程简图如图 1 所示, 生产装置示意图如图 2 所示。

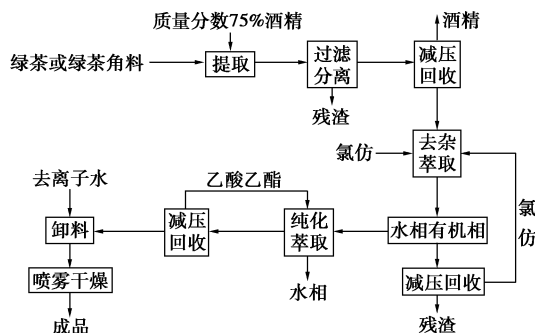
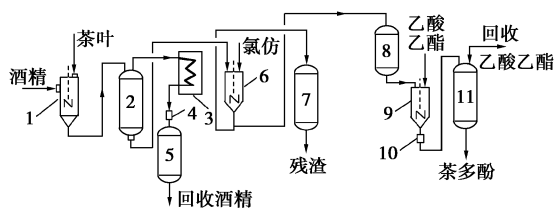


图 1 茶多酚生产工艺流程图



1—提取罐;2—酒精减压回收罐;3—换热器;4,10—视镜;
5—回收溶剂低位储罐;6—去杂萃取罐;7—氯仿减压浓缩罐;
8—物料高位储罐;9—纯化萃取罐;11—乙酸乙酯减压浓缩罐

图 2 茶多酚主要生产装置流程图

1.3 试验过程

称取一定质量当年产的绿茶至提取罐中,加入质量分数 75% 的酒精,搅拌浸提 45 min,分 3 级提取,抽滤后合并物料滤液。滤液真空抽送至酒精减压浓缩罐,温度为 55 ~ 65℃ 时减压回收酒精,发现视镜内不滴酒精后,在 65℃ 时再回收酒精 10 min;不含酒精的物料抽送至去杂萃取罐,用氯仿分 3 级萃取,萃取剂与物料的体积比为 1:1,合并氯仿相;氯仿相抽送至氯仿减压浓缩罐,在 70℃ 时回收氯仿,残渣用于提取叶绿素和咖啡因;含茶多酚水相料液抽送至纯化萃取罐,用乙酸乙酯分 3 级错流萃取,乙酸乙酯与物料的体积比为 1:1,合并含茶多酚的乙酸乙酯相。水相用于提取茶红素,酯相抽送至乙酸乙酯减压浓缩罐,温度在 55 ~ 65℃ 时减压回收乙酸乙酯,发现视镜内不再滴乙酸乙酯后关闭浓缩罐与冷凝器的连接,待浓缩罐内温度冷却至室温后,用去离子水溶解罐内的固体茶多酚,得茶多酚水溶液。用去离子水调节茶多酚水溶液质量浓度约为 1.08 kg/L 后离心喷雾干燥(进口温度 200℃,出口温度 90℃),得到成品固体茶多酚。

2 试验结果与讨论

2.1 不同浓度酒精的提取试验

分别以质量分数 98%、85%、75%、65%、60% 和 50% 的酒精为提取溶剂进行提取试验,结果发现:用质量分数大于 85% 的酒精提取的物料经回收酒精后呈半流态,需要加水以便后续工段的萃取去杂。质量分数小于 60% 的酒精用于提取时,由于其含水量大,将茶叶中的大量糖类、果胶、植物蛋白质、色素、树脂等水溶性杂质提取到物料中,回收酒精后的料液黏度很大,杂质大量增加,使后续工段的萃取去杂变得困难。因此,最终选定质量分数 75% 的酒精为提取溶剂。

2.2 杂质去除萃取试验

由于叶绿素为物料中的大组分杂质之一,其去除是否干净可以作为其他杂质是否去除的标志,因此可以用萃取后氯仿中的叶绿素是否达到平衡来判断去杂效果,方法简便可靠^[4]。试验方法为:将每级萃取后的氯仿稀释至原来浓度的 1/8,以氯仿为参比,在波长 660 nm(叶绿素的吸收最大吸收波长)处测定其吸光度 A 值。氯仿与物料的体积比为 1:1 时的 5 级萃取结果列于表 1,由表 1 可知,经 3 级萃取后氯仿的 A 值接近于零,表明氯仿去杂效果非常好。

表 1 萃取剂在波长 660 nm 处的吸光度 A 值

吸光度(A)	萃取级数				
	1	2	3	4	5
	0.627	0.133	0.007	0.006	0.007

2.3 乙酸乙酯萃取纯化茶多酚试验

试验中乙酸乙酯与物料的体积比为 1:1,采用 5 级萃取,每级萃取后水、酯两相分别稀释至原来浓度的 1/3,参照 GB8313—87 测定吸光度 A(A 值反应酯、水两相中 TP 浓度的大小,A 值大则 TP 含量高)。萃取过程中乙酸乙酯中的茶多酚含量变化如表 2 所示,结果显示,1 ~ 3 级萃取后乙酸乙酯和水相中的茶多酚含量下降梯度明显,表明乙酸乙酯是良好的茶多酚萃取剂。3 级萃取以后的酯相的吸光度 A 已几乎为零,而水相的吸光度 A 也不再变化,表明 TP 已被完全萃取,因此 3 级萃取即能满足要求。

表 2 乙酸乙酯萃取茶多酚过程中萃取剂所含茶多酚的变化

	萃取级数				
	1	2	3	4	5
酯相吸光度(A)	0.403	0.102	0.011	0.005	0.006
水相吸光度(A)	0.215	0.097	0.092	0.090	0.091

2.4 干燥条件试验

将回收乙酸乙酯后的固体茶多酚用去离子水溶解,喷雾干燥去除溶剂残留物。干燥过程为:①料液雾化;②雾化料与热风混合接触;③蒸发干燥;④干燥成品与热风的分离和收集。料液雾化是干燥的关键。由于物料有一定的黏度,采用压缩空气传动离心喷雾头离心喷雾干燥。对干燥液的浓度和干燥器进出风温度试验,结果表明,溶液质量浓度低于 1.06 kg/L 时,成品茶多酚含水质量分数大于 5%,并且干燥时间长,耗电量大;溶液质量浓度高于 1.12 kg/L 时,溶液容易在雾化头中黏结,致使无法正常

干燥;进风温度高于 250℃、出风温度高于 120℃时,茶多酚产品颜色发红,氧化明显;进风温度低于 170℃、出风温度低于 80℃时,成品茶多酚含水质量分数大于 5%。最终选定溶液质量浓度为 1.06 ~ 1.10 kg/L,进口温度为 180 ~ 220℃,出口温度为 90 ~ 110℃。

3 产品质量、得率和效益分析

3.1 产品质量和得率

3批次的试验产品质量检测结果如表3所示,由表3可知,成品茶多酚中的活性成分儿茶素总质量分数达 80.0%,其他各项指标符合出口日本和欧盟的要求。对6批不同产地、不同年份的茶叶进行茶多酚生产试验,得率在 6.1% ~ 12.6%,对相同产地的新茶生产得率要高于隔年茶。茶叶对生产成本有相当重要的作用^[5-6]。

表3 3批次产品的分析结果 质量分数/%

TP 阶段	儿茶素	咖啡因	氯仿	乙酸乙酯	重金属(以 Pb 计)
94.5	81.2	3.8	<0.0001	<0.0001	<0.0001
95.0	80.6	3.9	<0.0001	<0.0001	<0.0001
94.7	80.4	3.8	<0.0001	<0.0001	<0.0001

注:表3中的数据与日本某公司的测定结果基本一致。

3.2 效益分析

中试生产每吨茶多酚消耗的原材料如表4所示,每吨耗电、蒸汽和水费用约 1.8 万元。

表4 生产每吨茶多酚消耗的原材料消耗量 t

茶叶	食用酒精	氯仿	乙酸乙酯
11.0	8.6	3.5	3.3

上述产品质量的茶多酚目前市场售价约为 50

万元/t,生产成本约为 20 万元/t。表4所列的茶多酚得率为 9.1%,如果使用茶多酚含量更高的茶叶和进一步利用残渣提取叶绿素、咖啡因和茶色素,其成本将更低,因为除茶叶外其他原料消耗量都是一样的。

4 结语

(1)试验结果表明,所采用的生产流程和相关装置合理可行,生产流程和 90%的设备为自行设计,具有自主知识产权。

(2)生产过程中,全部液体物料、溶剂均由负压输送,全套装置自动化程度较高;所有溶剂均能循环使用,既节约成本又不会造成环境污染;残渣可进一步用来提取叶绿素、咖啡因和茶色素,原料茶叶得到充分利用,有较高的经济效益。

(3)成品: $w(\text{茶多酚}) > 94.0\%$, $w(\text{咖啡因}) < 2.5\%$, $w(\text{氯仿}) < 0.0001\%$, $w(\text{乙酸乙酯}) < 0.0001\%$, $w(\text{重金属})(\text{以 Pb 计}) < 0.0001\%$,符合出口日本和欧盟国家的要求。

参考文献

- [1] 马福坤.绿茶提取物:茶多酚对人体健康作用及应用[J].职业与健康,2004(12):26-28.
- [2] 李咏梅,王学松,于艳春,等.茶叶中茶多酚的提取方法研究[J].广州化学,2003(1):61-65.
- [3] 黄秋森.有机溶剂萃取法生产茶多酚过程中溶剂残留的原因和消除措施[J].福建中医学院学报,2005,15(5):25-26.
- [4] 吴志旭,张雅燕.叶绿素 a 测定方法的改进及最优提取时间的探讨[J].甘肃环境研究与监测,2003(2):55-57.
- [5] 黄秋森.气相色谱法测定茶多酚中的氯仿和乙酸乙酯残留[J].福建分析测试,2005,14(2):2173-2174.
- [6] 罗晓明.高效液相色谱快速测定茶叶中儿茶素的含量[J].湖北化工,2003(1):48-50. ■

陶氏亚太区宣布造纸乳胶产品价格上涨

陶氏化学(Dow Chemical)公司宣布自 2006 年 8 月 15 日起(或按照合同条款执行),其亚太区苯乙烯/丁二烯(S/B)乳胶价格将调高 7%。陶氏乳胶产品主要原材料包括苯乙烯、丁二烯的价格以及能源和运输成本的持续上升是造成此次价格调整的直接原因。陶氏乳胶业务亚太区商务总监 Brett Simpson 说:“自 2006 年上半年以来,陶氏公司直接消化了所有原料成本的涨价,但是,原料价格的持续飞速上涨已使盈利率严重受压,超过了可持续

发展的界限。此次加价是一个困难但必须的决定,旨在确保我们的业务保持可持续发展”。陶氏将保持对其亚太市场的信心和承诺,并将通过对价格及产量的持续调整,使公司能够继续对全新及现有设备进行投资,以支持客户在未来实现增长。陶氏乳胶业务致力于为造纸和毛毯工业提供最广泛、最新的 S/B 乳胶技术。陶氏是 S/B 乳胶和硬质及中空塑性颜料的领先制造商,其产品可用于高级纸、出版用纸及涂布纸板。(童)