

乙醇——离子联合沉淀法分离茶多酚及果胶类物质的新工艺^{*}

吴增刚 黄 强 蒋元力 蒋登高
(郑州工业大学化工系)

摘 要 介绍了一种乙醇——离子联合沉淀法制备茶多酚的新工艺,并对工艺过程进行优化。在最佳工艺条件下,茶多酚的收率可达 12.1%,纯度达 92.3%。同时初步探讨了乙醇——离子联合沉淀法除果胶类物质的机理。

关键词 茶多酚;乙醇——离子联合沉淀法;抗氧化剂

中图分类号 TQ243

0 引言

茶多酚(tea polyphenol)是茶叶的一种重要成分,是一类以儿茶素为主体的多酚类物质。它是一种优良的天然抗氧化剂^[1],以其安全性高、抗氧化能力强、无毒副作用、防腐保鲜效果明显而日益受到人们的关注。现代科学证明,儿茶素还有捕集人体自由基、抗衰老、抗辐射、减肥降血脂等功效,具有重要的药用价值。随着研究的深入,还发现茶多酚在化妆品、日化、轻化、医药和保健等方面具有广阔的应用前景。

目前,茶多酚的提取方法很多,但较常用的可分为两类:溶剂法^[2,3]和沉淀法^[4]。两种方法都要经过浸提过程,其不同之处在于对浸提液的处理方法上。溶剂法是用溶剂萃取的方法将浸提液中的杂质去掉而分离出茶多酚;沉淀法则是用沉淀剂将茶多酚从浸提液中沉淀出来。溶剂法因溶剂消耗量大、安全性差、能耗高等原因限制了其进一步推广。传统的沉淀法中所加沉淀剂也能使浸提液中的果胶类物质和水溶蛋白一起盐析出来,混入茶多酚沉淀中,不但使后面的萃取过程缓慢,甚至不分层,乳化严重,乙酸乙酯用量过大,而且也影响产品的纯度。为此,我们提出乙醇——离子联合沉淀法,对传统的沉淀法加以改进,并对工艺过程进行优化。在最佳工艺条件下,产品收率可达 12.1%,纯度 92.3%。

1 材料与试验方法

1.1 实验中所用茶叶是河南信阳低档茶叶,三氯化铝、乙酸乙酯、硫酸锌、氯化钙、碳酸钠、酒石酸钾钠、硫酸亚铁、磷酸氢二钠、磷酸氢钾等均为分析纯,酒精是工业级。

^{*} 河南省科技攻关项目(971100315)
收稿日期:1997—08—20
第一作者 男 1972 年 10 月生 在读硕士

1.2 主要仪器设备

| | |
|-------------|-----------|
| 721 分光光度计 | 上海分析仪器厂 |
| DZKW—C 型水浴锅 | 河北黄骅航天仪器厂 |
| 真空泵 | 沈阳微电机厂 |

1.3 茶多酚含量的测定^[5,6,8,9]

茶水浸提液浓度按国际 GB8313—87 测定。
茶多酚制品浓度用没食子酸丙酯法测定。

1.4 茶多酚制品的制备

称取一定量的茶叶,研碎后用水浸提 30 分钟,滤饼经反复浸提后弃去,向滤液中加入适量乙醇和金属离子,过滤除去果胶类物质,用碳酸钠调节 pH 值至沉淀完全,过滤后将沉淀酸化,用乙酸乙酯萃取,减压蒸馏,真空干燥后即得浅黄色茶多酚粗品。

2 结果与讨论

2.1 浸提过程

2.1.1 浸提最佳工艺条件的选取

为了选取最佳工艺条件,我们采用了正交设计法。通过单因素实验发现,料液比、浸提时间、浸提温度和浸提次数对茶多酚的浸提速率、浸出率及产品质量有很大关系,因此,我们选用四因素三位级的正交表 L₉(3)⁴,实验安排见表 1^[7]。

由表 1 可知料液比(A)、浸提时间(B)、浸提温度(C)和浸提次数(D)对浸提过程影响的显著性依次是 A>B>C>D。水用量的多少直接影响到茶多酚浸出率。但太大,加重了后续工作的处理量,因此不宜选太大。次数较其他因素影响小,且浸提 2 次和 3 次差别不大,故可选 2 次。为测定其他因素的影响,对浸提温度和时间又做了单因素实验。

2.1.2 浸提时间及浸提次数的影响

称取一定量的茶叶,用水浸提,每 5min 取样一次,测其吸光度。所得吸光度随时间变化如图 1 所示。

由图 1 可知:当时间超过 30min 后,吸光度随时间的延长变化已不太明显。同时,加热时间越长,茶多酚的氧化就越严重。经综合考虑,浸提时间以 30min 为宜。由图 2 可知,浸提 2 次后,浸提液的吸光度已很低,表明茶多酚已基本浸提干净。

表 1 正交实验表

| 序号 | A 料液比 | B 浸提时间 | | C 浸提温度 | | D 浸提次 | | 吸光度 (A) | 浸提液 体积(V) | A * V |
|----|----------|-----------|----|-----------|----|----------|---|------------|--------------|-------|
| 1 | 1(1:10) | 3 | 40 | 1 | 60 | 2 | 2 | 0.565 | 100 | 56.5 |
| 2 | 2(1:13) | 1 | 20 | 1 | 60 | 1 | 1 | 0.505 | 130 | 65.65 |
| 3 | 3(1:1) | 2 | 30 | 1 | 60 | 3 | 3 | 0.495 | 160 | 79.2 |
| 4 | 1(1:10) | 2 | 30 | 2 | 70 | 1 | 1 | 0.69 | 100 | 69 |
| 5 | 2(1:13) | 3 | 40 | 2 | 70 | 3 | 3 | 0.58 | 130 | 75.4 |
| 6 | 3(1:16) | 1 | 20 | 2 | 70 | 2 | 2 | 0.52 | 160 | 83.2 |

| | | | | | | | | | | |
|----------------|---------|--------|--------|--------|----|---|---|------|-----|------|
| 7 | 1(1:10) | 1 | 20 | 3 | 80 | 3 | 3 | 0.59 | 100 | 59 |
| 8 | 2(1:13) | 2 | 30 | 3 | 80 | 2 | 2 | 0.55 | 130 | 71.5 |
| 9 | 3(1:16) | 3 | 40 | 3 | 80 | 1 | 1 | 0.45 | 160 | 72 |
| K ₁ | 184.5 | 207.85 | 201.35 | 206.65 | | | | | | |
| K ₂ | 212.5 | 219.7 | 227.6 | 211.2 | | | | | | |
| K ₃ | 234.5 | 203.9 | 202.5 | 213.6 | | | | | | |
| R | 49.9 | 15.8 | 26.25 | 6.95 | | | | | | |

吸光度与浓度成正比,故可用 $A * V$ 表示茶多酚的浸出量。

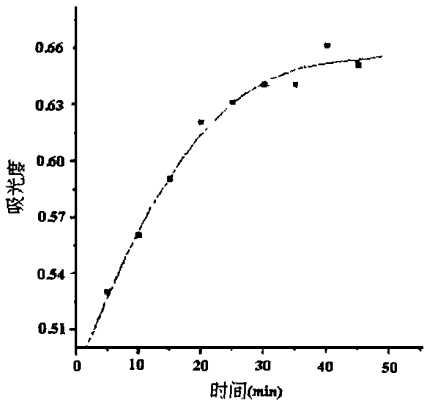


图 1 吸光度随浸提时间的变化关系

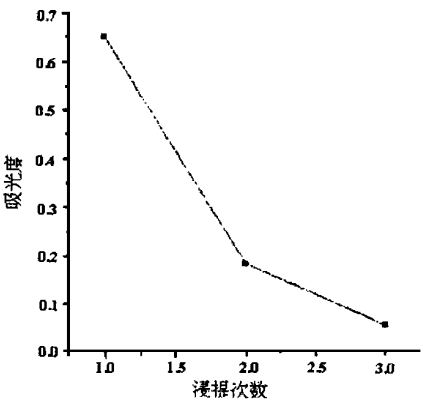


图 2 吸光度随浸提次数的变化关系

2.1.3 浸提温度的影响

浸提温度也是影响浸出率的一个重要因素。在其他条件一定下,分别与 50、60、70、80、100℃下浸提,测得吸光度(每次浸提 15min 后的吸光度)与温度关系如下:

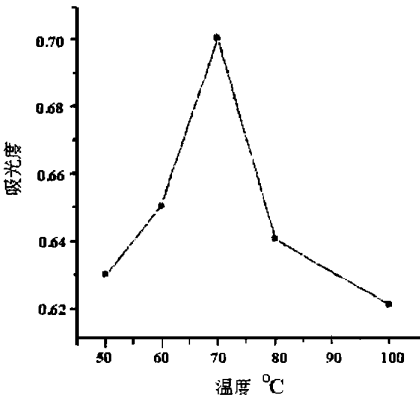


图 3 吸光度随浸提温度的变化关系

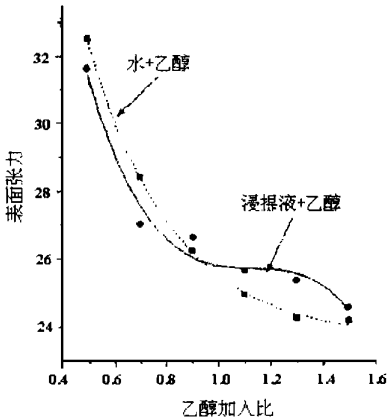


图 4 表面张力随乙醇比例的变化关系

由图 3 可以看出,最初,随浸提温度升高,吸光度也随之升高,超过一定温度后,由于氧化等原因,吸光度下降,故温度以 70℃为宜。

2.2 乙醇量的影响

乙醇量对果胶等物质的析出影响很大。由图 4 可知,若乙醇/浸提液(v/v)小于 0.5 时没有絮状物析出;大于 0.8 时明显有絮状物析出。由于乙醇的表面张力较小(18.7)随着乙醇的加入,两种溶液的表面张力都会降低,但因浸提液(55.7)较水(80.3)的表面张力小,混合后浸提液+乙醇体系较水+乙醇体系表面张力小,随着絮状物的析出,浸提液+乙醇体系的表面张力大于水+乙醇体系,表明一些表面活性物质被除去。

2.3 沉淀剂的影响

果胶等物质的析出和茶多酚的制备与沉淀剂的选择有很大关系。茶多酚有较强的还原性,在酸性和中性条件下较稳定,而在碱性条件下极易被空气中的氧气氧化。不同的金属离子在沉淀过程中对 pH 值要求也不同,AlCl₃ 在 pH 值为 6~7 条件下可使茶多酚沉淀完全;ZnSO₄ 最佳 pH 值为 7 左右;CaCl₂ 为 9~10,此时,茶多酚的氧化已比较严重,故沉淀剂选用 AlCl₃。

2.4 乙酸乙酯的用量

乙酸乙酯是萃取过程中的另一个重要指标。若太少,萃取不完全;若太大,增加了减压蒸馏的负担。以乙酸乙酯/酸化液为 2:1、分两次萃取较合适。

在以上最佳条件下,经实验得收率可达 12.1%,纯度 92.3%。

2.5 乙醇——离子联合沉淀法除果胶为物质的机理初探

茶叶水浸出物的成分极为复杂,主要成分有:多酚类、可溶性糖、水溶性纤维素、游离氨基酸、咖啡碱、水溶蛋白、果胶、无机盐等。茶叶浸出物含量的多少与茶叶种类及品质有关,其大致组成如表 2 所示^[3]。

表 2 茶叶浸出物的含量和组成

| 主要组成 | 含量(对茶干物), % |
|-------------|-------------|
| 多酚类(含水溶性色素) | 12~35 |
| 咖啡碱 | 2~4 |
| 游离氨基酸 | 1~4 |
| 水溶蛋白 | 1~2 |
| 水溶性糖 | 0.8~4 |
| 水溶性果胶 | 0.5~2 |
| 水溶性纤维素 | 0.1~0.5 |
| 无机盐 | 0.5~1.2 |

茶水浸出物中水溶性蛋白、果胶类物质,此类物质因其表面活性,使萃取时界面乳化严重。在加热和盐析作用下,它们就会沉淀出来。当我们加入 AlCl₃ 等金属盐就有一部分盐析出来。乙醇可以促进蛋白质的析出,这是因为蛋白质是两性物质,极性基团容易发生相互作用,使蛋白质趋于凝聚。在水中,水的介电常数较高(79),可以减弱蛋白质的这种相互作用;当向溶液中加入乙醇时,其介电常数较小(26),有利于蛋白质的凝聚析出^[10,11]。在这个过程中,AlCl₃ 不仅是茶多酚的沉淀剂,还有促进果胶物质盐析出来的双重作用。

3 结论

(1)经过正交试验和单因素优选,获得如下最佳工艺条件:料液比 1:16,70℃下浸提

30min,共浸提 2 次,按 0.8 的体积比加入乙醇,AlCl₃ 作沉淀剂,按 2:1 的比例加入乙酸乙酯萃取。

(2)在最佳工艺条件下,得收率 12.1%、纯度 92.3%。

(3)乙醇——离子联合沉淀法的确是一种行之有效的处理果胶、蛋白质的方法。处理后的酸化液萃取,分层迅速、澄清,不再有絮状物。

(4)乙醇比水的介电常数小,可以促进蛋白质的凝聚,在乙醇和金属离子的共同作用下,有效地去除了水溶蛋白和果胶类物质。

参考文献

1 食品添加剂工业:上海食品添加剂中心.1996.4.42
2 戚向阳,谢笔钧,胡慰望.精细化工.1994.11(4):40—46
3 杨昌炎.郑州工业大学硕士论文.1997.5
4 葛宜掌,金红.应用化学.1995.4(2):12—14
5 GB8313—87.茶——茶多酚测定
6 阮成宇.中国茶叶.1995.3:20—21
7 刘大壮,杨碧光.化工工艺过程中的数据处理与实验设计:河南科技出版社.1993.5
8 Michael Spiro,Deogratius Jaganyi.J.Chem.1992.45.333—335
9 D.Treutter.J.of Chromatography.1989.467.185—93
10 白蕴如等.第七届全国化学工程论文报告会论文集:1994.801—804
11 赵伟良.食品添加剂工业.1996(30):10—12

A new Process for the Separation of Tea Polyphenol and Pectin by Ethanol—ion Joint Precipitation

Wu Zenggang Huang Qiang Jiang Yuanli Jiang Denggao
(Zhenzhou University of Technology)

Abstract In this paper, a new method for the preparation of tea polyphenol is introduced. The optimal conditions are obtained under which the yield and purity reach 12.1% and 92.3% respectively. The mechanism on the removal of pectin and protein from tea polyphenol is correspondingly studied.

Keywords tea polyphenol; ethanol—ion jojnt precipitation; antioxidant