

# 用茶末及废茶枝叶提取高纯茶多酚的研究

戴群晶

(华南理工大学轻工与食品学院, 广东 广州 510641)

**摘要:** 本文研究了以茶末和废枝叶为原料提取茶多酚的工艺。工艺流程为: (1) 原料经微沸水浸提后加入碳酸氢铵调pH至中偏酸性后用硫酸锌沉淀纯化; (2) 然后用硫酸解析溶解沉淀, 加入乙酸乙酯进行萃取, 分相后, 水相(硫酸锌溶液)循环供沉淀纯化用, 有机相(乙酸乙酯+茶多酚)真空分离、干燥制取高纯茶多酚, 萃取剂乙酸乙酯回收循环使用; 茶末、废茶枝叶和碳酸氢铵、硫酸进行茶多酚的浸提和纯化后, 以有机多元复合肥形式回收综合利用。茶多酚的综合提取率大于13%, 质量达到GTP-I(大于95%)要求。

**关键词:** 茶末; 废茶枝叶; 水浸提; 沉淀纯化; 萃取提纯; 茶多酚

中图分类号: TS201.2; 文献标识码: A; 文章篇号: 1673-9078(2007)01-0045-04

## Study on Extraction of Active Tea Polyphenols from Tea Dust and Waste Tea Branches and Leaves

DAI Qun-jing

(College of light industry and food science, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

**Abstract:** In this paper, isolation and purification of tea polyphenols from tea dust, waste tea branches and leaves were systematically studied. Firstly, several key factors in water extraction of tea polyphenols was investigated and the most suitable ratio of tea leaves to water (g/ml), extraction temperature and extraction times were 1: 25, 95°C, 3 times (each time for 30min), respectively. Then, various precipitators were tried to purify the achieved crude tea polyphenols and ZnSO<sub>4</sub> was shown to be the best one. Using Zn<sup>2+</sup> as precipitator, the optimal precipitator additive dosage and pH value (regulated with NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>) were 5~6% and 6.4-6.8, respectively. Furthermore, the purified tea polyphenols was dissolved in sulfuric acid and extracted with ethyl acetate. The collected solution was evaporated and dried to give the final product. The total extraction ratio of tea polyphenols was above 13%.

**Key words:** Tea branches; Tea leaves; Water-soaked; Deposition and purification; Extraction; Tea polyphenols

随着茶饮料的普及推广、茶叶生产和茶叶市场的快速发展, 在茶叶种植和生产过程中, 数量庞大的茶场修整枝叶和茶厂废碎茶末, 抛之可惜甚至污染环境, 用之无法或者效率低价值差。我国产茶大省云南、福建、浙江等尤为突出。仅就云南省的调查结果, 现有茶叶种植面积280万亩, 年产茶叶10万余吨, 每年自修整、采摘、加工过程中, 约有30%即3万余吨成为废枝叶、茶末被遗弃。而这些被遗弃者多为老叶, 一般含茶多酚都较为丰富。

目前, 从茶叶提取茶多酚的工艺大致有五种: 溶剂萃取法、金属盐沉淀法、树脂吸附分离法、膜渗透分离法、超临界萃取法。这些方法均存在工艺复杂、生产成本低、提取率低、有效成份含量低、咖啡因脱除程度不够, 甚至抗氧化性能达不到要求等缺点<sup>[1]</sup>。采用饱和Ca(OH)<sub>2</sub>清液作沉淀剂, 由于Ca(OH)<sub>2</sub>属微溶化合物, 而茶多酚和Ca<sup>2+</sup>离子形成的沉淀物溶度积大, 需要

收稿日期: 2006-09-30

在较高的Ca<sup>2+</sup>离子浓度和较强的碱性介质中方可生成, 因而Ca(OH)<sub>2</sub>作沉淀剂, 其饱和清液中Ca<sup>2+</sup>离子浓度偏低, 不易沉淀完全; 又由于Ca(OH)<sub>2</sub>属碱性, 而茶多酚为还原性物质, 在碱性介质中极易氧化成红色酸类物质而失去抗氧效果。因此, 从茶多酚提取率和纯度以及抗氧化效果的角度, Ca(OH)<sub>2</sub>饱和清液并不是理想的沉淀剂; 除此之外, 该方法还存在冗余的工序、辅料多、操作体积大、工艺繁琐复杂、产品中含CaSO<sub>4</sub>杂质等缺点<sup>[2,3]</sup>。

为使这种茶叶天然抗氧化剂能够廉价、高效地普及使用, 取得良好的经济效益和社会效益, 本研究研发了一条以茶末及废茶枝叶为原料, 沸水浸出, 中(偏酸)性沉淀, 酸化萃取、真空干燥, 制取高纯茶多酚的工艺路线。

### 1 材料与仪器

材料: 云南昆明某茶厂提供废弃绿茶枝叶/末

仪器：真空旋转蒸发仪，瑞士 BUCHI R-200；UV-2401PC 紫外分光光度计，日本岛津；Eppendorf 高速离心机，Eppendorf 公司。

## 2 工艺设计与工艺流程

### 2.1 工艺设计

#### 2.1.1 萃取分离剂的选择

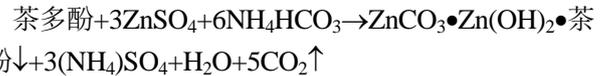
茶多酚具有显著生理活性的物质，由三十多种酚类物质组成，按照化学结构不同，分为儿茶素、黄烷酮类、酸类和花色甙及其甙元四类，其中儿茶素是茶多酚的主体，约占茶多酚总量的70%<sup>[4]</sup>。儿茶素的结构至少包括三个环核，是一苯基苯并吡喃的衍生物，是含多个(两个以上)互为邻位的羟基多元酚。

儿茶素有8个主要种类的结构<sup>[5-7]</sup>，从结构看，茶多酚的分子中具有多个羟基，亲水性较好，易溶于水及甲醇、乙醇、乙酸乙酯、丙酮、冰醋酸等极性溶剂，其中水最廉价，因而用来作为与大量茶叶中不溶性异杂物的分离；而精提时则选用萃分效率高的基本有机溶剂，考虑到萃分效率高及食品生产的安全性要求，本研究采用乙酸乙酯作为精提纯化的萃取分离剂。

#### 2.1.2 纯化沉淀剂的选择

为了提高茶多酚产品的纯度，在两次浸提中间插入一个创新工艺，在中性至弱酸性环境中，加入能使茶多酚共沉淀的可溶性无机盐，如硫酸锌、硫酸铝、

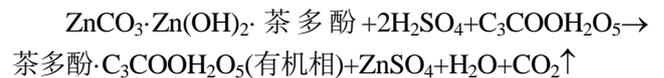
氯化钙等，使其生成极性沉淀物 [如Zn(OH)<sub>2</sub>] 与茶多酚共沉淀，进一步脱除水浸共溶杂质。考虑到沉淀分离完全及食品生产的安全要求，本研究采用硫酸锌作为纯化沉淀剂，为了环境保护和综合利用选用碳酸氢铵作中至弱酸性的调整剂，浸取废液则转化成了硫酸铵氮肥。方程式如下：



#### 2.1.3 沉淀解析剂的选择

纯化沉淀后的茶多酚，用中强酸（本研究采用7mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>）解析溶解后，再进入乙酸乙酯萃取提纯，以清除共沉淀进入的杂质。

经过上述固→液→固→液的三级分离提纯，得到了含高纯茶多酚的有机相，然后真空分离脱去有机相中的乙酸乙酯(可回收循环使用)，真空干燥脱水，制得高纯度茶多酚产品。方程式如下：



↓  
真空分离→ C<sub>3</sub>COOH<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(循环萃取用)

↓  
茶多酚

### 2.2 具体工艺流程(如图1)

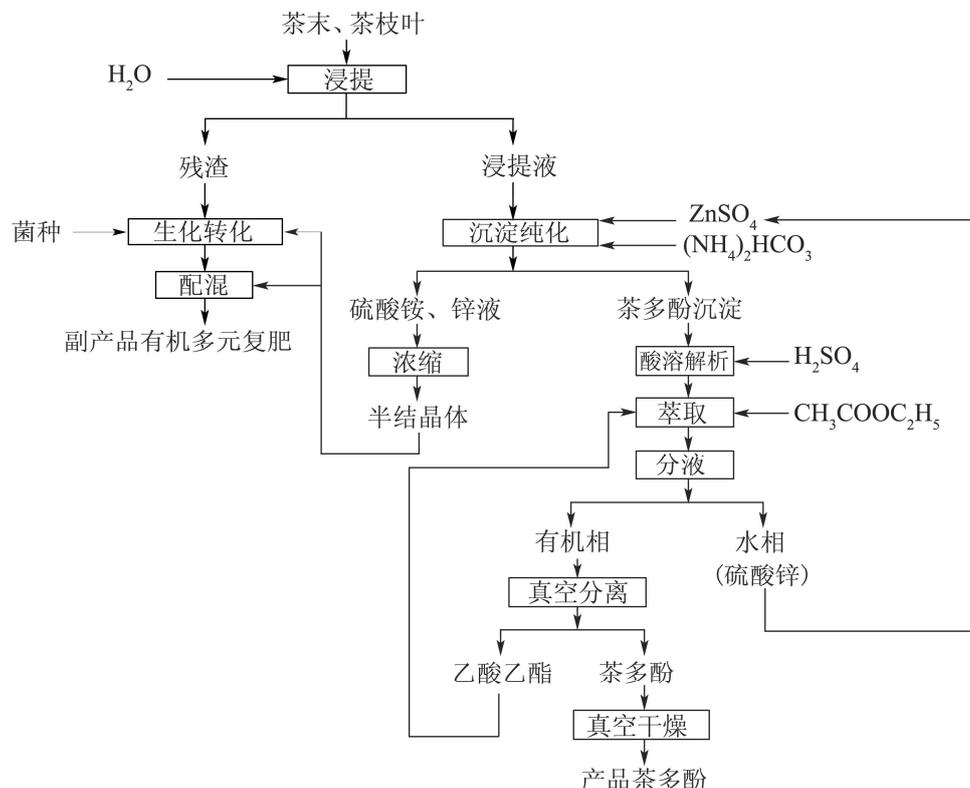


图1 茶末及废茶枝叶提取高纯茶多酚的工艺流程图

### 3 试验方法与工艺参数的优选

#### 3.1 试验方法

将茶末、废茶枝叶碎至所需细度,装入1000mL三口圆底烧瓶中,加入沸水并在电炉一石棉板上加热浸提。(半工业试验用13m<sup>3</sup>夹套蒸汽加热带搅拌搪瓷反应釜)。布氏漏斗抽滤过滤洗涤。(半工业试验用300×800×2400抽滤床进行液固分离)。固相(茶末渣)用生化菌种转化有机肥;液相在1000mL三口圆底烧瓶中加入硫酸锌,共沉淀茶多酚(半工业试验用5000L搪瓷反应釜),布氏漏斗抽滤分离(半工业试验用300×800×1200抽滤床)。液相(硫酸铵锌)在1000ml烧杯中浓缩结晶后与生化转化之有机肥配混为有机多元复合肥,(半工业试验用不锈钢单效蒸发器);固相(共沉淀茶多酚)在烧杯中以7mol/L硫酸溶解解析后转入500mL分液漏斗中加等体积的乙酸乙酯进行萃取分离。(半工业试验在1000L搪瓷反应釜中及YL-3圆筒式离心萃取器上进行);水相(硫酸锌溶液)返回作沉淀剂。有机相经真空分离及真空干燥制得高纯度的产品茶多酚,分离出的乙酸乙酯返回作萃取剂用。(小型及半工业试验用的真空分离及真空干燥设备均自行设计制作)。

#### 3.2 工艺条件的优选

##### 3.2.1 水浸条件的选择

用正交试验对影响水浸的四个因素(温度、时间、液固比、搅拌速度)进行最佳选择,影响次序从强到弱为液固比>温度>时间>搅拌速度,最佳工艺参数为95℃,2.5h,液固比:25:1,搅拌速度:40r/min。此条件下茶多酚的水浸出率可高达90%以上。

##### 3.2.2 沉淀纯化条件的选择

用正交试验对影响沉淀纯化的四个因素(温度、时间、硫酸锌用量、pH)进行最佳选择,结果表明四因素对茶多酚纯化沉淀的影响次序从强到弱为:硫酸锌用量>pH>时间>温度。纯化沉淀最佳工艺条件为常温,pH=6.4~6.8,沉淀1h,硫酸锌:茶末=0.06:1

##### 3.2.3 萃取条件的选择

用正交试验对影响萃取提纯(萃取剂为乙酸乙酯)的四个因素(酸化液比例、振摇次数、静置分层时间)进行最佳选择,结果表明,三因素对萃取提纯的各工艺条件都有较强的影响,又稍有不同,其影响顺序为:酸化液比例>振振次数>静置分层时间。最佳工艺条件为乙酸乙酯:盐酸转化液=1:1,振摇次数:1000次,静置分离时间:3h。

### 4 试验结果与讨论

#### 4.1 试验结果

用茶末和茶枝叶提取高纯茶多酚的最佳工艺为:浸出水温为微沸(95~98℃,根据海拔不同温度稍有所异),浸水用水量为茶末、茶枝叶的25倍;沉淀纯化沉淀剂选用硫酸锌,用量为茶末(茶枝叶)的5~6%,沉淀pH值为6.4~6.8,用碳酸氢铵调整;萃取剂(乙酸乙酯)用量与硫酸酸化液等量,振摇混均1000次后静置分离3h;然后真空分离、真空干燥回收乙酸乙酯,制得高纯度的茶多酚。茶多酚的综合提取率大于13%,纯度达到GTP-1(>95%)。废渣废弃物以有机多元复合肥回收,共沉淀剂硫酸锌和萃取剂乙酸乙酯回收循环使用。

#### 4.2 讨论

##### 4.2.1 有利环境保护与综合利用

本研究在工艺路线及辅料选择中,充分考虑了环境保护与综合利用,既遵循了循环经济的原则,又实现了物尽其用回归自然、保护环境的效益经济原则:

(1)无有害气体产生。(2)液相可综合利用与循环使用。浸提溶液在加入碳酸氢铵调整至中偏弱酸性并加入硫酸锌共沉淀茶多酚时,转化成硫酸铵溶液(含少量未反应锌),浓缩结晶后作为含锌等微量元素的氮肥与废茶渣可转化成有机多元复合肥;以硫酸溶解解析ZnCO<sub>3</sub>·Zn(OH)<sub>2</sub>·茶多酚共沉淀物所得的酸化液用乙酸乙酯萃取茶多酚后,水相又转为硫酸锌循环用于共沉淀纯化;有机相真空分离制得高纯度茶多酚·乙酸乙酯可回收循环用于萃取。(3)固化物原辅料的综合利用。提取茶多酚后的浸提渣生化菌可转化为有机肥料;硫酸锌沉淀剂与调试剂碳酸氢铵在各自发挥作用后反应生成硫酸铵,并与沉淀分离后进入溶液的微量元素的硫酸盐:硫酸亚铁、硫酸铜、硫酸锰、硫酸钙、硫酸镁等一起和浸提渣转化的有机肥料配混为有机多元复合肥。

##### 4.2.2 工艺合理

(1)本研究以茶叶中茶多酚的羟基亲水结构为理论依据。理论依据充分,工艺简捷明了、容易控制操作。并得到了较为满意的提取率和产品质量。

(2)整个反应过程均在中性或弱酸性环境中进行,避免了茶多酚的碱性氧化,保证了产品的高质量。

(3)用茶末及废茶枝叶作原料,使之原料来源广、生产成本低,使从天然植物中提取抗氧化剂能够廉价、高效地普及。

(4)在辅料的选择上,不但考虑了符合工艺要求,而且考虑了廉价易得,符合食品卫生要求。

(下转第53页)