

# 茶籽油的超临界 CO<sub>2</sub> 萃取

郭华<sup>1</sup>, 罗军武<sup>2</sup>, 周建平<sup>1</sup>

(1. 湖南农业大学食品科技学院, 湖南 长沙 410128) (2. 湖南农业大学园艺园林学院, 湖南 长沙 410128)

**摘要:** 本文介绍了超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取技术在提取茶籽油中的应用, 并分析了萃取压力、萃取温度、原料颗粒度、萃取时间对茶籽油的提取率和产物品质的影响。确定了较佳的工艺条件, 为茶籽油的批量生产提供了依据。

**关键词:** 茶叶籽; 超临界流体萃取; 二氧化碳; 保健食用油

中图分类号: TS225.1; 文献标识码: A; 文章编号: 1673-9078(2007)12-0040-04

## Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Tea Seed Oil

GUO Hua<sup>1</sup>, LUO Jun-wu<sup>2</sup>, ZHOU Jian-ping<sup>1</sup>

(1. College of Food Science and Technology, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China)

(2. College of Horticultural and Landscape, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China)

**Abstract:** In this paper, the application of supercritical carbon dioxide in the extraction of tea seed oil was introduced and the influences of extracting pressure, extracting temperature, the particle size of materials and extracting time on the yield and quality of the tea seed oil were investigated. The optimal extraction conditions were determined to provide a basis for mass production of the tea seed oil.

**Key words:** tea seed; supercritical fluid extraction; Carbon dioxide; health vegetable oil

茶籽是山茶科植物茶树 (*Camellia sinensis* O.Ktze) 的果实<sup>[1]</sup>, 茶籽仁中含脂肪 18%~32%, 茶籽油色清而味香, 油酸含量高, 是潜在的食用植物油资源。

超临界流体技术是一种新型的分离技术, 它是利用超临界流体为萃取剂, 在临界温度与压力条件下, 从流体或固体物料中获取分离组分的方法。常用的超临界流体萃取剂有 CO<sub>2</sub>、CCl<sub>4</sub>、CH<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub>、NH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O 等, 食品工业中使用最广泛的是超临界 CO<sub>2</sub> 萃取。

超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取技术是利用 CO<sub>2</sub> 在超临界状态下对溶质有很高的溶解能力, 而在非超临界状态下对溶质的溶解能力又很低的这一特性, 来实现对目标成分的提取和分离<sup>[2]</sup>。超临界 CO<sub>2</sub> 对分子量大于 500 道尔顿的物质具有一定的溶解能力, 对低分子量的 (C<sub>20</sub>)、非极性的脂族烃和小分子的芳烃化合物是溶解的; 对分子量很低的极性有机物是可溶的, 对生物碱<sup>[3]</sup>、氨基酸、果酸和大多数无机盐不溶。

近 20 年来, 国外在超临界 CO<sub>2</sub> 萃取植物油脂的基础理论研究和应用开发上都取得了一定的进展<sup>[4]</sup>, 国内近年来也有不少同仁对超临界 CO<sub>2</sub> 萃取油脂作了大量的研究, 如提取油菜籽油、籽粒苋油、葡萄籽油、红花籽油、猕猴桃籽油等。与传统方法相比, 传统的

压榨法制得的油脂得率低; 用有机溶剂萃取法提油时, 虽然油脂的收率大大提高, 但存在溶剂回收和产品中溶剂残留等问题。而超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取得到的油品收率高, 杂质含量低, 色泽浅, 并可省去后续的减压蒸馏和脱臭等精制工序。

茶叶籽中含有不少活性物质如角鲨烯、VE、植物甾醇等, 其中茶籽油中角鲨烯的含量达到 1%~2%, 但用常规精炼方法制取的茶籽油中角鲨烯含量仅 30~40 mg/kg, 说明角鲨烯热稳定性很差, 在制油过程中易分解或转化成别的物质。角鲨烯具有较强的生物活性, 在血液中输送活性氧的能力很强, 可增强机体生理功能, 提高免疫力, 还可帮助抵抗紫外线伤害, 是性能优良的血液输氧剂和生物抗氧化剂。角鲨烯还是表皮乳化膜的组成成分, 在人体皮肤表面脂质组成中约占 10%, 有润泽皮肤和修复皮肤创伤的作用, 皮肤表面分泌减少时, 皮肤则干燥。要生产保健食用油和化妆品油, 就要尽可能保留茶籽油中的角鲨烯, 就要改变常规的制油方法, 超临界二氧化碳萃取法可在接近室温 (35~40 °C) 的条件下进行萃取, 能有效地防止热敏性物质的氧化和逸散, 应该是一种适合提取保健茶籽油的方法。鉴于此, 笔者进行了一系列试验, 意在探索一种行之有效的、能保留较多活性物质的茶籽油提取工艺。

收稿日期: 2007-09-14

基金资助: 湖南省科技厅重大科技专项 (04NK1008)

作者简介: 郭华 (1956-), 女, 山西寿阳人, 副教授

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与设备

材料: 茶叶籽-采自湖南农业大学长安茶场, 为安化群体、福鼎大白茶和碧香早品种茶籽的混和物。将茶叶籽烘干, 使其中水分降到 8.5% 以下然后用剥壳机剥壳, 去掉茶籽壳, 将茶籽仁粉碎, 过筛备用。

试剂: 氢氧化钾, 苯二甲酸氢钾, 三氯化碘, 三氯甲烷, 冰醋酸, 硫代硫酸钠, 重铬酸钾, 萃取剂—高纯二氧化碳气体。

设备: HA221-40-48 超临界二氧化碳萃取仪, 比较测色仪, 分析天平, 滴定装置

### 1.2 方法

#### 1.2.1 萃取操作单因素试验

利用超临界 CO<sub>2</sub> 萃取植物油脂时, 影响萃取的因素主要是萃取压力、萃取温度、原料颗粒度和萃取时间 4 个因素<sup>[5]</sup>, 一般选择萃取压力 20~40 MPa, 萃取温度 35~55 °C, 原料颗粒度 40~60 目, 萃取时间 1~5 h, 分离温度 50~100 °C, 故分别在上述范围内选择参数做单因素试验。

##### 1.2.1.1 萃取压力

萃取压力是影响油脂提取效率的主要因素, 油脂在 CO<sub>2</sub> 中的溶解度随压力的增大而增加, 但是压力的增加会导致设备投资大幅增加。而且操作压力较高时, 萃取出的油脂的颜色加深, 对油的品质有一定的影响。

分别称取过 40 目筛的茶籽粉 20.00 g 一式 4 份, 填入 50 mL 萃取釜中, 选取萃取压力 25 MPa, 30 MPa, 35 MPa, 40 MPa, 固定萃取温度 40 °C, 二氧化碳流量为 0.5 L/min, 萃取时间 3 h, 分离温度 60 °C 以观察萃取温度对提取率的影响。

##### 1.2.1.2 萃取温度

萃取温度影响油脂在 CO<sub>2</sub> 中的溶解度, 在低压下, 温度升高将大大降低流体的密度, 从而减少溶质的溶解度。而在高压下, 温度升高引起的流体密度变化很小, 这时溶质的饱和蒸汽压随温度升高而增大的影响起了主导作用, 结果使溶质的溶解度增大, 此转折压力为 29 MPa。但温度高有碍于扩散过程的进行, 同时能量消耗加大, 因此应选择合适的萃取温度。

称取过 40 目筛的茶籽粉 20.00 g 一式 4 份, 填入 50 mL 萃取釜中, 分别选取萃取温度 35 °C, 40 °C, 45 °C, 50 °C, 固定萃取压力 35 MPa, 萃取时间 3 h, 分离温度 60 °C 以观察萃取温度对提取率的影响。

##### 1.2.1.3 原料颗粒度

原料的颗粒度也是影响萃取效率的重要因素。为

提高效率, 需要将茶籽仁破碎, 但颗粒不能太细, 否则原料中油脂渗出, 造成结块, 阻碍 CO<sub>2</sub> 进入团块内部, 反而使提取率降低。

分别称取过 20, 40, 60, 80 目筛的茶籽粉 20.00 g 填入 50 mL 萃取釜中, 选取萃取压力 30 MPa, 萃取温度 40 °C, 二氧化碳流量为 0.5 L/min, 萃取时间 3 h, 分离温度 60 °C 做试验。

#### 1.2.1.4 萃取时间

萃取时间是与成本有很大关系的参数。在一定条件下, 随着提取时间的增长, 被提取物的含油率逐渐降低<sup>[6]</sup>。当低于一定值后, 再延长萃取时间则只会增大成本。虽然不同型号的仪器要求的萃取时间不同, 但对于某一种型号的仪器来说, 选择合适的萃取时间是很有必要的。

称取过 40 目筛的茶籽粉 20.00 g 一式 4 份, 填入 50 mL 萃取釜中, 分别选取萃取时间 1 h、2 h、3 h、4 h、5 h, 固定萃取温度 40 °C, 萃取压力 30 MPa, 二氧化碳流量为 0.5 L/min, 分离温度 60 °C 以测定萃取时间的影响。

#### 1.2.2 正交试验

因素试验结果中选择合适的因素与水平, 做 L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>) 正交试验。因素水平表如下。

表1 L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>) 正交试验因素水平设计表

Table 1 Design of factors and levels for L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>) orthogonal test

水平	因素			
	A(萃取压力/MPa)	B(萃取温度/°C)	C(萃取时间/h)	D(颗粒度/目)
1	25	35	2.0	20~40
2	30	40	2.5	40~60
3	35	45	3.0	60~80

#### 1.2.3 油脂品质分析<sup>[7]</sup>

测定优化条件下萃取出的茶籽油的色泽、酸价、过氧化值与碘值, 并以水酶法和有机溶剂萃取法得到的茶籽油作对照, 结果见表 3。

## 2 结果与讨论

### 2.1 萃取压力对提取率的影响

从图 1 可看出, 在一定范围内, 提取率随萃取压力加大而增加, 25 MPa 时油脂的提取率仅 45.33%, 而压力在 35 MPa 时油脂的提取率已接近 90%, 40 MPa 时提取率超过了 90%。虽然 40 MPa 时提取率较高, 但此时油脂颜色已成为深黄色, 需要精炼脱色才能符合食用油标准, 因此选取萃取压力为 35 MPa。

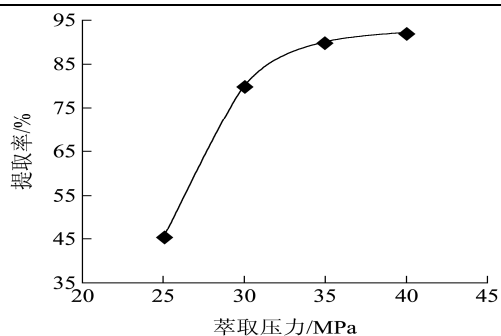


图1 萃取压力与提取率的关系

Fig.1 Relationship between extracting pressure and yield

2.2 萃取温度对提取率的影响

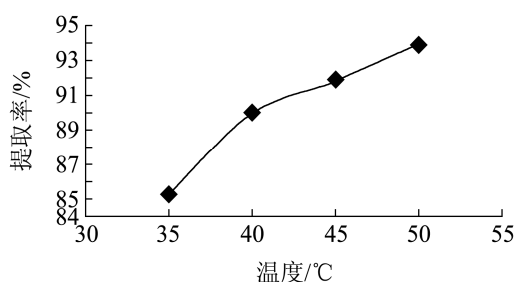


图2 萃取温度与提取率的关系

Fig.2 Relationship between extracting temperature and yield

从图 2 得知, 压力固定在 35 MPa 时, 油脂的提取率随萃取温度上升而加大, 温度为 35 °C 时提取率为 85.14%, 温度为 45 °C 时提取率达到 91.86%。35 °C 时萃取出的油脂颜色为黄色, 但 45 °C 时已成为深黄色, 因此茶籽油的萃取温度应低于 45 °C。

2.3 颗粒度对茶籽油萃取的影响

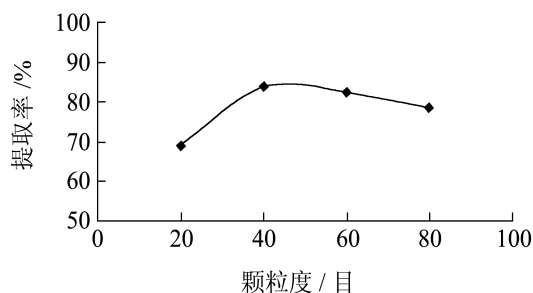


图3 颗粒度与提取率的关系

Fig.3 Relationship between size of granule and yield

由图 3 得知, 萃取压力固定在 30 MPa 时, 茶籽粉的颗粒度在 40~60 目范围内时(过 40 目筛)茶籽油的提取率较高。原因是颗粒度大于 40 目时, 由于细胞较完整, CO<sub>2</sub> 较难以渗透到细胞内部与脂体接触, 因此提取率较低; 而颗粒度小于 80 目时, 由于部分脂体破碎, 造成油脂渗出, 原料结块, 或由于在高压作用下原料被压紧, 从而限制了 CO<sub>2</sub> 与油脂的接触, 同样使提取率下降。

2.4 萃取时间对提取率的影响

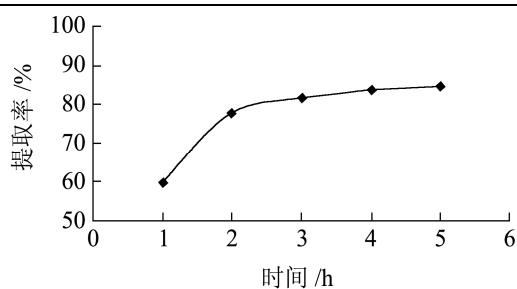


图4 萃取时间与提取率的关系

Fig.4 relationship between leaching time and yield

从图 4 可看出, 压力固定时, 油脂的提取率随萃取时间延长而加大, 但增加的幅度越来越小。萃取时间为 1 h 时提取率为 59.81%, 油脂颜色为淡黄色, 时间为 5 h 时提取率达到 84.63%。由于时间长造成 CO<sub>2</sub> 耗量上升以及油料中色素等成分的溶出, 使萃取成本增加, 故应合理选择萃取时间。

2.5 正交试验结果

表2 正交试验设计及结果分析

Table 2 Analysing results of orthogonal test

试验次数	A(压力 /MPa)	B(温度 /°C)	C(时间/h)	D(颗粒度/目)	提取率 /%
1	1	1	1	1	70.15
2	1	2	2	2	83.76
3	1	3	3	3	83.90
4	2	1	2	3	83.25
5	2	2	3	1	87.31
6	2	3	1	2	86.56
7	3	1	3	2	86.71
8	3	2	1	3	86.83
9	3	3	2	1	83.76
K <sub>1</sub>	237.81	240.11	243.54	241.22	
K <sub>2</sub>	257.12	257.90	250.77	257.03	
K <sub>3</sub>	257.80	254.22	257.92	253.98	
k <sub>1</sub>	79.27	80.04	81.18	80.41	
k <sub>2</sub>	85.71	85.97	83.59	85.68	
k <sub>3</sub>	85.77	84.74	85.97	84.66	
R	6.50	5.93	4.79	5.27	

从上表可知, 各因素对茶籽油提取率的影响大小顺序为: 萃取压力 > 萃取温度 > 颗粒度 > 萃取时间。通过水平选择可知, 在萃取过程中萃取压力、萃取温度、萃取时间和颗粒度的较佳水平组合为 A<sub>3</sub>B<sub>2</sub>C<sub>3</sub>D<sub>2</sub>, 即萃取压力为 35 MPa、萃取温度为 40 °C、萃取时间为 3 h、原料颗粒度为 40~60 目。在此条件下茶籽油的提取率为 89.97%。

2.6 油脂理化指标测定结果

表3 不同方法提取的茶籽油的理化指标测定结果

Table 3 The determination results of tea seed oils for different treatment

样品名称	色泽(比较测色仪133 mm槽)	酸价(mg KOH/g油)	碘值(mg I <sub>2</sub> /g油)	比重 $d_4^{20}$	过氧化值(meq/kg)
超临界萃取茶籽油	Y30, R3.8	1.12	89.27	0.9124	2.46
水酶法提取茶籽油	Y30, R3.5	4.01	86.50	0.9117	3.41
石油醚萃取茶籽油	Y30, R3.5	0.52	87.24	0.9112	3.27

表3的结果表明,超临界CO<sub>2</sub>萃取的茶籽油的色泽高于后两种方法提出的油的色泽;酸价略高于用石油醚提取出的茶籽油的酸价,过氧化值低于后两者,油分子中不饱和脂肪酸组分稍高后两者。

超临界CO<sub>2</sub>萃取的茶籽油的理化指标除酸价稍微偏高外,其它都符合国家二级食用油标准。酸价偏高的原因是原料中含有8.5%的水分,水分成了天然的夹带剂,使萃取出的油中含有较多的极性物质和游离脂肪酸类,只要降低水分含量,就应该可以解决这个问题。

### 3 结论

3.1 萃取压力是影响茶籽油提取率的最重要的因素,压力在35 MPa时茶籽油的提取率已接近90%,油脂颜色为黄色,符合食用油标准。

3.2 萃取温度影响油脂和色素在CO<sub>2</sub>中的溶解度,温度越高提取率越大。对于茶籽油来说,为了降低油脂色泽,应选择萃取温度为40℃。

3.3 原料的颗粒度对茶籽油提取率影响较大,为了达到萃取时间短、萃取效率高的目的,应根据原料中的含油率和原料细胞的大小,选择合适的粉碎与研磨设备。子叶细胞大,细胞壁薄、含油量高的油料最好压成半透明的薄片,颗粒度应在20~40目之间。细胞小,含油量低的油料颗粒度应小些,控制在60目左右。茶籽仁含油量中等,颗粒度应控制在40~60目。

3.4 正交试验的结果表明,各因素对茶籽精油提取率的影响大小顺序为:萃取压力>萃取温度>颗粒度>萃取时间。较佳组合为:萃取压力35 MPa、萃取温度40℃、萃取时间3 h、原料颗粒度为40~60目。

3.5 超临界CO<sub>2</sub>流体萃取茶籽油工艺具有操作简单、萃取时间短、萃取温度低等优点。这一技术具有无毒、无害、可避免产物氧化、无化学试剂残留和污染、不需要精炼等优点,因此是一种提取保健茶籽油的好方法。

### 4 展望

超临界CO<sub>2</sub>提取技术是一种新型的分离技术,具

有工艺简单、操作方便等传统工艺不可比拟的优点。它克服了溶剂提取法在分离过程中,需蒸馏加热,油脂易氧化、酸败,存在溶剂残留的缺陷;另外它也克服了压榨法产率低、精制工艺繁琐、油品色泽不理想的缺点。但此技术至今还未能大规模工业化生产方面取得大的进展,这主要是经济基础上还竞争不过传统方法。主要问题在工业连续化生产的设备费用和生产能耗过高,从实验规模放大到工业规模比较困难。目前,超临界CO<sub>2</sub>提取法主要用于经济价值高的精油提取上。随着物质生活水平的提高和对健康的日益重视,人们越来越崇尚“回归自然”,对食品需求增加的同时,对其质量要求也越来越高。由于超临界流体萃取本身所固有的优越性,其应用前景是非常广阔的。随着对超临界CO<sub>2</sub>流体的性质,萃取机理以及过程控制因素等方面认识的进一步深化和完善,通过努力,超临界CO<sub>2</sub>流体技术一定会有更大的发展。

### 参考文献

- [1] 周素梅,王强.我国茶籽资源的开发利用及前景分析[J].资源与生产,2004,(2):18-20
- [2] 朱弼编著.超临界流体萃取-原理和应用[M].北京:化学工业出版社,2000.6
- [3] Ikushima Y. Selective Extraction of a Mixture of Steric , Oleic , Linoleic ,and Linolenic Acid Methyl Esters with Supercritical Carbon Dioxide Using a Gas Flow Method[J] . Journal of Chemical Engineering of Japan ,1988 ,21(4) :439 - 441
- [4] 邵荣,钱仁渊,秦金平,等.超临界CO<sub>2</sub>萃取技术在油脂和脂肪酸分离中的应用[J].中国油脂,2001,2(26):9-11
- [5] Sovova. H., Kucera.J., Jez.J. Rate of the vegetable oil extraction with supercritical carbon dioxide [J].Chem. Eng. Science, 1994,49(3):415-420
- [6] Bharath. R., Inomate.H., Arai. K. et al .Vapour-Liquid equilibria for binary mixture of CO<sub>2</sub> and fatty acid ethyl esters[J].Fluid Phase Equilibria, 1989(50):315-327
- [7] 王肇慈主编.粮油食品品质分析[M].北京:中国轻工业出版社,2000.4