

乙醇-氨水浸提法提取油茶饼粕中 茶皂素的工艺研究

史高峰,汪 虎,花蕊芬,周宝华,徐 静,邓 丽
(兰州理工大学石油化工学院,甘肃 兰州 730050)

摘要:研究乙醇-氨水浸提法从油茶饼粕中提取茶皂素的提取工艺。以乙醇为提取剂,分别考察提取次数、氨水量、乙醇浓度、料液比、提取温度、提取时间对茶皂素得率的影响,再经正交试验 $L_{16}(4^5)$ 得到茶皂素最佳提取工艺为:提取温度 78°C ,脱脂茶枯质量与溶剂体积的比值(料液比)为 $1:10(\text{g/mL})$,提取时间 55 min ,乙醇水溶液的体积分数为 70% ,氨水的体积分数为 0.1% ,其茶皂素得率达到 22.41% 。

关键词:油茶饼粕;茶皂素;乙醇;氨水;提取;工艺研究

中图分类号:TS229

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2011)04-0037-04

Technical study on ethanol-ammonia water extraction of tea saponin from camellia cakes

SHI Gao-feng, WANG Hu, HUA Rui-fen, ZHOU Bao-hua, XU Jing, DENG Li

(School of Petrochemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: The ethanol-ammonia water extraction of tea saponin from camellia cakes is studied. With ethyl alcohol as the extractant, the effects of extraction times, the content of ammonia water, the content of ethanol, the ratio of feed to liquid, extraction temperature and extraction time are investigated. By orthogonal test $L_{16}(4^5)$, the optimal extraction conditions are as follows: 78°C of extraction temperature, $1:10(\text{g/mL})$ of the ratio of feed to solvent, 55 min of extraction time, 70% of ethanol concentration, 0.1% of ammonia water concentration. Under above conditions, and the tea saponin yield reaches 22.41% .

Key words: camellia cakes; tea saponin; ethanol; ammonia water; extraction; technical study

油茶饼粕是油茶经榨油后剩下的残渣,含有蛋白质、油脂、茶皂素、粗纤维、糖类、单宁、咖啡碱等物质。我国油茶饼粕产量很高,由于茶饼味苦、有毒,不能直接作为饲料,所以目前大部分饼粕当作燃料被烧掉,一部分作肥料使用或者弃用,也有一部分廉价出口到日本、东南亚等国家和地区,造成了资源浪费。现阶段对茶皂素的提取方法研究包括水提法^[1-2]、有机溶剂浸提法^[3-4]、超临界萃取法^[5]等。笔者以乙醇和油茶饼粕为原料,对茶皂素的提取工艺进行了研究。

1 实验部分

1.1 主要原料

油茶饼粕,广西万峰药业有限公司;茶皂素标准品,阿拉丁试剂公司;乙醇,工业级;浓氨水、浓硫酸、香草醛,均为分析纯;实验用水为去离子水。日本日立公司U-2001紫外-可见分光光度计;美国 Nicolet 公司拉曼红外光谱仪。

1.2 实验方法

1.2.1 原料预处理

将油茶饼粕粉碎并在恒温鼓风干燥箱中(干燥温度为 105°C)干燥 2 h ,得到干燥茶枯。然后用石油醚浸提,提取残余油脂。之后将残渣放入干燥箱中挥发去残余石油醚,待用。

1.2.2 茶皂素提取

称取一定量的样品(脱脂茶枯)与乙醇的水溶液(加有氨水)加热回流,趁热过滤,得到滤液并将滤液浓缩后倒入培养皿中,然后将其放到干燥箱中干燥得到茶皂素浸膏并用分析天平称重。首先通过单因素实验分别考察提取次数、乙醇浓度、料液比、提取温度、提取时间、氨水量对提取效果的影响,然后通过正交试验确定最佳的工艺参数。

1.3 分析方法(香草醛-浓硫酸检测法)

1.3.1 最大吸收波长的选定

经光谱扫描表明,油茶皂苷与香草醛、浓硫酸反应生成物在 549 nm 处有最大吸收峰。

1.3.2 定量分析

(1) 标准曲线的建立

a. 溶液制备:配置质量浓度 0.08 g/mL 的香草醛的无水乙醇溶液;配置质量分数 77% 的硫酸溶液。

b. 标准曲线绘制:精确称取茶皂素标品 10 mg, 用体积分数 50% 的乙醇水溶液溶解并定容至 10 mL, 摇匀, 配制成 1 mg/mL 溶液。分别吸取此溶液 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 mL 于 10 mL 具塞试管中, 并分别加入体积分数 50% 的乙醇水溶液 0.4、0.3、0.2、0.1、0.0 mL 摇匀, 再分别加入 0.08 g/mL 香草醛乙醇溶液 0.5 mL、质量分数 77% 硫酸水溶液 4 mL, 摇匀, 水浴 60℃ 下加热 15 min, 然后在冰水浴中放置 10 min, 之后取出置于室温下, 在吸收波长为 549 nm 下分别测吸光度。

(2) 茶皂素浸膏含量测定

精确称取茶皂素浸膏 10 mg, 用体积分数 50% 的乙醇水溶液溶解并定容至 10 mL, 摇匀。吸取此溶液 0.1 mL 于 10 mL 具塞试管中, 加入体积分数 50% 的乙醇水溶液 0.4 mL 摇匀, 再加入 0.08 g/mL 香草醛乙醇溶液 0.5 mL、质量分数 77% 硫酸水溶液 4 mL, 摇匀, 水浴 60℃ 下加热 15 min, 然后在冰水浴中放置 10 min, 之后取出置于室温下, 在吸收波长为 549 nm 下测定吸光度。

1.4 计算茶皂素的得率

$$\text{茶皂素得率} = (\text{浸膏质量} \times \text{茶皂素在浸膏中的含量} / \text{脱脂茶枯总质量}) \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 标准曲线的建立

以茶皂素质量浓度为横坐标, 吸光度为纵坐标, 绘制标准曲线。得到该标准曲线的回归方程为: $y = 0.6066x - 0.0016$, $R^2 = 0.9995$ 。

2.2 各单因素对茶皂素得率的影响

2.2.1 提取次数对茶皂素提取效果的影响

称取脱脂茶枯 10 g, 乙醇水溶液的体积分数为 70%, 氨水的体积分数为 1.0%, 料液比为 1:10 (g/mL), 水浴温度为 80℃, 提取时间为 2 h, 提取次数分别为 1、2、3、4、5 次。将所得的浸膏按 1.3.2 小节的方法测定茶皂素的含量, 计算茶皂素得率, 分别考察提取次数对茶皂素提取效果的影响, 其结果如图 1 所示。

由图 1 可知, 提取次数由 1 次增加到 2 次时浸膏得率提高幅度较大, 之后随着提取次数的增加,

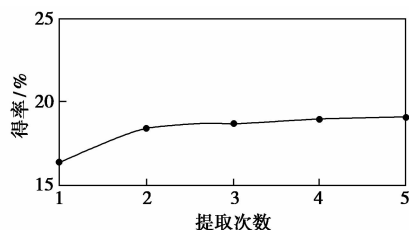


图 1 提取次数对提取效果的影响

茶皂素得率虽有所提高, 但是增幅极小。说明绝大部分茶皂素经过 2 次浸提就可以得到, 如继续增加提取次数, 虽可进一步获得茶皂素, 但是获得量较少, 并且随着提取次数的增多, 溶剂用量增多, 能耗等也随之增加, 进而增加了生产成本。综合考虑产率及成本等因素, 选择提取次数为 2 次。

2.2.2 加氨水量对茶皂素提取效果的影响

称取脱脂茶枯 10 g, 乙醇水溶液的体积分数为 70%, 料液比为 1:10, 提取温度为 80℃, 提取时间为 2 h, 提取次数为 2 次, 氨水的体积分数分别为 0.5%、1.0%、1.5%、2.0%、2.5%。将所得的浸膏按 1.3.2 小节的方法测定茶皂素的含量, 计算茶皂素得率, 分别考察加氨水量对茶皂素提取效果的影响, 其结果如图 2 所示。

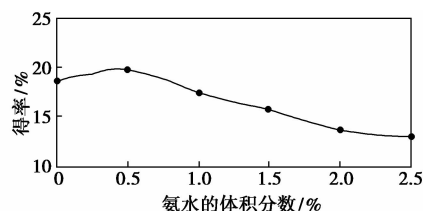


图 2 加氨水量对提取效果的影响

由图 2 所示, 随着加入氨水量的增加, 茶皂素得率增加, 当加氨水体积分数超过 0.5% 时, 茶皂素得率呈下降趋势。这是因为茶皂素的水溶液偏酸性, 所以用碱性溶液去浸提时会加快提取速度和提取量。但是溶液 pH 过高, 会使杂质浸出量增加, 所以在碱性较高时会使茶皂素得率下降。综合考虑, 选择浓氨水的体积分数为 0.5%。

2.2.3 乙醇浓度对茶皂素提取效果的影响

称取脱脂茶枯 10 g, 氨水的体积分数为 1.0%, 料液比为 1:10, 提取温度为 80℃, 提取时间为 2 h, 提取次数为 2 次, 乙醇浓度分别为 0% (即水)、20%、40%、60%、80%、96%。将所得的浸膏按 1.3.2 小节的方法测定含量, 计算茶皂素得率, 分别考察溶剂浓度对茶皂素提取效果的影响, 其结果如图 3 所示。

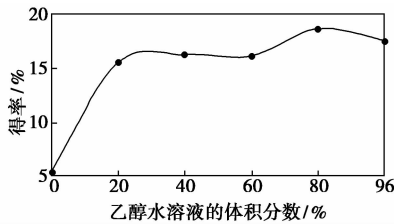


图3 乙醇浓度对提取效果的影响

由图3可知,随着乙醇浓度的提高,茶皂素得率增加,当乙醇水溶液的体积分数超过80%以后,茶皂素得率还有下降趋势。同时在实验过程中发现,当乙醇浓度较低时,提取液颜色较深,杂质含量较高,并且在后处理过程中,浓缩困难,有大量气泡产生,也给纯化过程带来困难。原因可能是由于溶剂中含水量高,大量水溶性杂质,如蛋白质、糖等溶出,浓缩时发生褐变反应。当乙醇浓度较高时,浸提液后处理过程中,产生气泡较少,浓缩比较容易。综合考虑,选择乙醇水溶液的体积分数为80%。

2.2.4 料液比对茶皂素提取效果的影响

称取脱脂茶枯10g,氨水的体积分数为1.0%,乙醇水溶液的体积分数为70%,提取温度为80℃,提取时间为2h,提取次数为2次,料液比分别为1:5、1:10、1:15、1:20、1:30。将所得的浸膏按1.3.2小节的方法测定含量,计算茶皂素得率,分别考察料液比对提取效果的影响,其结果如图4所示。

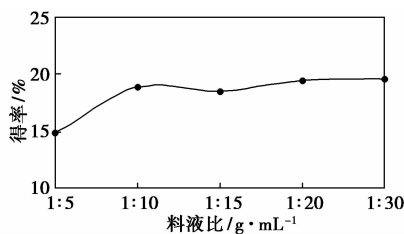


图4 料液比对提取效果的影响

由图4可知,随着料液比的增大,茶皂素得率逐渐提高,但当料液比达到1:10以后,茶皂素得率增长缓慢,说明在此料液比下,大部分茶皂素已经被浸提出来。料液比越大,则物料与有机溶剂的接触机会也就越大,所以浸出的溶质越多。但是料液比越大,消耗的溶剂就越多,浓缩、干燥的工作量也会越大,生产成本也就越高。综合考虑各因素,确定料液比为1:10。

2.2.5 提取温度对茶皂素提取效果的影响

称取脱脂茶枯10g,氨水的体积分数为1.0%,乙醇水溶液的体积分数为70%,料液比为1:10,提取时间为2h,提取次数为2次,提取温度分别为

20、40、60、80、90℃。将所得的浸膏按1.3.2小节的方法测定含量,计算茶皂素得率,分别考察不同提取温度对提取效果的影响,其结果如图5所示。

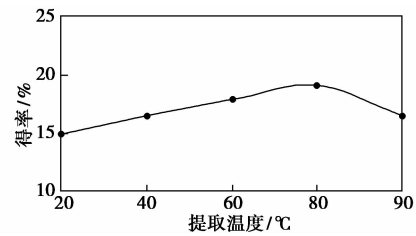


图5 提取温度对提取效果的影响

由图5可知,随着提取温度的提高,茶皂素得率提高。当提取温度达到80℃时,提取率最大,温度继续升高,茶皂素得率有所下降。高温浸提还将增加设备投资和能源消耗。综合考虑各因素,确定最佳提取温度为80℃。

2.2.6 提取时间对茶皂素提取效果的影响

称取脱脂茶枯10g,氨水的体积分数为1.0%,乙醇水溶液的体积分数为70%,料液比为1:10,提取温度为80℃,提取次数为2次,提取时间分别为15、30、60、90、120、150min。分别考察不同提取时间对提取效果的影响,其结果如图6所示。

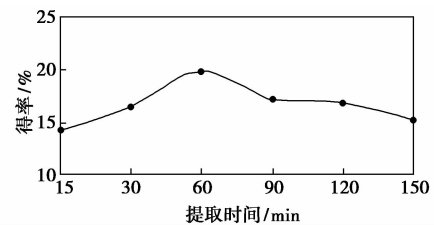


图6 提取时间对提取效果的影响

由图6可知,从15~60min过程中提取时间越长,茶皂素得率越高,但超过60min后,茶皂素得率不再增加。分析其原因,可能是随着提取时间的延长,液相主体溶质浓度增加,传质动力减小,浸提速度下降,最终达到平衡状态,提取率就不会再继续提高。从经济角度考虑,选择提取时间为60min。

2.2.7 最佳工艺条件选择

在单因素实验的基础上,选取提取温度(A)、提取时间(B)、料液比(C)、乙醇浓度(D)、加氨水量(E)作为参考因素,设计4个水平,以茶皂素得率为考察指标设计 $L_{16}(4^5)$ 正交试验,确定茶皂素提取的最佳工艺,因素水平见表1,正交试验结果见表2。

根据正交实验结果可知,影响茶皂素得率的因素按影响程度由大到小排列为 $R_B > R_D > R_C > R_A > R_E$,并得到最佳提取工艺为 $A_2B_3C_1D_1E_1$,即为提取

表1 正交试验因素水平

水平	因素				
	A 提取温度/℃	B 料液比/ g·mL ⁻¹	C 提取时 间/min	D 乙醇溶液的 体积分数/%	E 氨水体积 分数/%
1	75	1:7.0	55	70	0.1
2	78	1:8.5	58	75	0.3
3	81	1:10.0	61	80	0.5
4	84	1:11.5	64	85	0.7

表2 茶皂素提取实验正交结果

实验号	A 提取温 度/℃	B 料液比/ g·mL ⁻¹	C 提取时 间/min	D 乙醇溶液的 体积分数/%	E 氨水体积 分数/%	得率/ %
1	1	1	1	1	1	18.99
2	1	2	2	2	2	16.13
3	1	3	3	3	3	16.88
4	1	4	4	4	4	15.79
5	2	1	2	3	4	16.92
6	2	2	3	4	1	17.53
7	2	3	4	1	2	21.85
8	2	4	1	2	3	18.01
9	3	1	3	4	2	16.24
10	3	2	4	1	3	16.83
11	3	3	1	2	4	20.65
12	3	4	2	3	1	18.11
13	4	1	4	2	3	18.06
14	4	2	1	3	4	16.21
15	4	3	2	4	1	17.26
16	4	4	3	1	2	17.45
K ₁	16.948	17.553	18.465	18.780	17.973	
K ₂	18.578	16.675	17.105	18.213	17.918	
K ₃	17.958	19.160	17.025	17.030	17.445	
K ₄	17.245	17.340	18.133	16.705	17.393	
R	1.010	2.485	1.440	2.075	0.580	

温度 78℃, 料液比 1:10, 提取时间 55 min, 乙醇水溶液的体积分数为 70%, 氨水的体积分数为 0.1%。

2.2.8 茶皂素提取工艺验证实验

以茶皂素提取的最佳工艺进行 3 次平行实验, 验证其提取工艺的稳定性。即称取脱脂茶枯 10 g, 提取温度 78℃, 料液比 1:10, 提取时间 55 min, 乙醇溶液的体积分数为 70%, 氨水的体积分数为 0.1%, 按上述工艺提取茶皂素, 结果见表 3。

表3 茶皂素提取工艺验证实验数据

提取温 度/℃	料液比/ g·mL ⁻¹	提取时 间/min	乙醇溶液体 积分数/%	氨水体积 分数/%	得率/ %
78	1:10	55	70	0.1	22.36
78	1:10	55	70	0.1	21.94
78	1:10	55	70	0.1	22.41

由表 3 可知, 在提取温度 78℃、料液比 1:10、提取时间 55 min、乙醇溶液体积分数 70%、氨水体积分数 0.1% 的提取条件下, 茶皂素得率稳定。

3 结语

以乙醇为溶剂, 油茶饼粕为原料, 分别考察提取次数、加氨水量、乙醇浓度、料液比、提取温度、提取时间对茶皂素得率的影响, 再经正交试验, 得到茶皂素最佳提取工艺。该最佳提取工艺条件为: 提取温度 78℃, 料液比 1:10, 提取时间 55 min, 乙醇溶液体积分数 70%, 氨水体积分数 0.1%, 此时茶皂素得率最高达到 22.41%。

参考文献

- [1] 张可, 钱和, 张添, 等. 油茶饼粕中茶皂素提取工艺的研究[J]. 食品添加剂, 2003(10): 68-70.
- [2] 金月庆, 郑竟成, 桂小华. 水提发酵法纯化茶皂素的工艺研究[J]. 粮食与食品工业, 2008, 15(4): 34-37.
- [3] 杨坤国, 黄明泉, 罗国强. 以无水乙醇为提取剂的茶皂素提取方法研究[J]. 湖北民族学院学报: 自然科学版, 2000, 18(3): 19-21.
- [4] 李肇奖, 吕晓玲, 姚秀玲, 等. 油茶总皂苷提取工艺优化[J]. 中国食品添加剂, 2004(5): 1-4.
- [5] 吕晓玲, 李肇奖. CO₂ 超临界萃取油茶皂苷的研究[J]. 食品与发酵工业, 2005, 31(1): 23-26. ■

《现代化工》“海外纵横”栏目征稿启事

《现代化工》“海外纵横”主要介绍国外某一国家或地区热点科研领域的开发应用状况、开发方向, 或某一行业的发展现状、发展方向和问题探讨, 以及有突出表现的国外公司的科研动态和研发经验等。

有意投稿的作者, 请与“海外纵横”栏目编辑童志勇联系, 以确定合适的主题和格式。联系电话: 010-64444105-839, e-mail: tongzy@cheminfo.gov.cn。(本刊编辑部)