

# 用超临界 CO<sub>2</sub> 脱除绿茶浓缩液中咖啡碱的工艺研究

岳鹏翔<sup>1</sup>, 吴守一<sup>2</sup>

(1. 安徽农业大学; 2. 江苏大学)

**摘要:** 对绿茶浓缩液中咖啡碱的超临界 CO<sub>2</sub> 萃取工艺进行了研究, 通过 4 因素正交试验探讨了浓缩液的浓度、操作压强、操作温度、萃取时间对咖啡碱脱除率的影响。结果表明, 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取技术可以有效地脱除绿茶浓缩液中大部分的咖啡碱, 在此基础上完成了用超临界 CO<sub>2</sub> 脱除绿茶浓缩液中咖啡碱的连续作业试验, 从而获得了加工脱咖啡碱绿茶浓缩液或速溶绿茶的新工艺。

**关键词:** 超临界 CO<sub>2</sub>; 绿茶浓缩液; 萃取; 咖啡碱

中图分类号: S377

文献标识码: A

文章编号: 100226819(2002)0320120203

茶叶中富含咖啡碱, 约占茶叶干物质重的 2% ~ 5%<sup>[1]</sup>, 茶浓缩液和速溶茶中的咖啡碱含量则更高<sup>[2]</sup>。咖啡碱对人体的新陈代谢有着广泛的影响, 有些是有利的, 有些是不利的, 过量摄入咖啡碱对人体的健康不利<sup>[3]</sup>。近年来, 低咖啡碱或脱咖啡碱茶及其制品已在欧美国家行销, 使得从茶叶中脱除咖啡碱的技术越来越受到重视<sup>[4]</sup>。目前, 从茶叶中脱咖啡碱的工艺主要有 2 种, 即乙酸乙酯萃取法和超临界 CO<sub>2</sub> 萃取法, 乙酸乙酯法在去除咖啡碱的同时也去除了茶叶中的部分其它有效成分; 超临界 CO<sub>2</sub> 法因其高选择性、无有效成分损失与劣变、无有机溶剂残留, 有着明显的优势, 但工业化生产中存在着萃取过程不能连续作业的缺点<sup>[5~7]</sup>。加工脱咖啡碱茶浓缩液或速溶茶都是采取先将茶叶进行脱咖啡碱再进行加工的工艺<sup>[8]</sup>。

本文以绿茶浓缩液为对象, 研究了其咖啡碱的脱除情况, 同时进行了不卸压、连续进料、连续萃取的试验, 以期为工业化生产脱咖啡碱的茶叶深加工产品提供适宜的工艺和参数。

## 1 试验材料与方法

### 1.1 试验材料

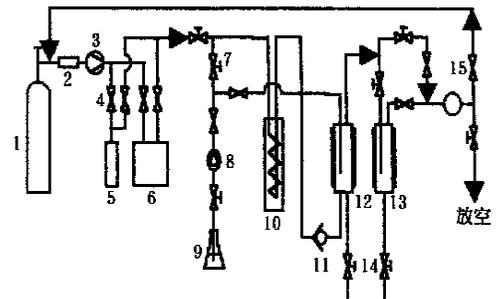
**绿茶浓缩液:** 将大闽食品(漳州)有限公司提供的速溶绿茶粉充分溶解到 25 的蒸馏水中, 调配成不同浓度的待试绿茶浓缩液。

**CO<sub>2</sub> 气:** 江苏镇江氧气厂生产, 纯度 > 99.5%

### 1.2 试验装置

**超临界 CO<sub>2</sub> 压强萃取装置:** 江苏大学农产品加

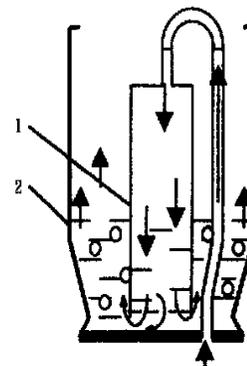
工教研室研制, 流程如图 1, 萃取釜容积 2 L, 操作压强 0~40 MPa, 操作温度 20~90。在萃取釜中安装有能防止液体因压强波动产生倒流的止逆分布器, 如图 2。



1. CO<sub>2</sub> 钢瓶 2 过滤器 3 膜片压缩机 4 截止阀 5 缓冲器  
6 制冷液化装置 7 节流阀 8 高压计量泵 9 夹带剂容器  
10 换热器 11 单向阀 12 萃取釜 13 分离釜底 14 采样阀  
15 流量计

图 1 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取装置流程图

Fig 1 Process of supercritical CO<sub>2</sub> extraction instrument



1. 止逆分布器内胆 2. 止逆分布器  
图 2 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取止逆分布器

Fig 2 Unit of preventing CO<sub>2</sub> from back flow and distributing CO<sub>2</sub>

收稿日期: 2002201228

作者简介: 岳鹏翔, 博士, 副教授, 合肥市长江西路 130 号 安徽农业大学农业工程系, 230036

HPLC 仪: HP1050 高效液相色谱仪, UV 检测器, HP3396A 积分仪, C218 ZOXBA X ODS 分析柱, 进样量 5 mL。

### 1.3 试验方法

正交试验: 为了考察浓缩液浓度、操作压强、操作温度、萃取时间对超临界 CO<sub>2</sub> 萃取咖啡碱效果的影响, 选用 4 因素 3 水平正交试验表进行试验, 正交试验因素和水平见表 1。

表 1 正交试验因素和水平表

Table 1 Factors and levels of orthogonal test design

因素	各水平点参数		
	1	2	3
A 浓缩液浓度 $\rho\%$	20	27	34
B 压强 $\rho\text{MPa}$	16	23	30
C 温度 $\rho$	36	46	56
D 时间 $\rho\text{h}$	2	3	4

试验时先将配好的绿茶浓缩液注入到止逆分布器中再安装到萃取釜中, 封闭萃取釜, 打开 CO<sub>2</sub> 钢瓶, CO<sub>2</sub> 经过滤后由压缩机经热交换器打入到萃取釜中, 在设定的操作压强和温度下进行萃取, 然后超临界 CO<sub>2</sub> 携带萃取物从釜顶部流出, 经减压后进入分离釜中, 释放出咖啡碱后经过滤器进入压缩机, 循环使用。到达设定的萃取时间关闭压缩机, 回收 CO<sub>2</sub>, 再放掉剩余的 CO<sub>2</sub>, 使系统内的压强降到常压, 再打开萃取釜, 取出止逆分布器, 收集被萃取过的浓缩液, 结束试验。

连续试验: 试验时将绿茶浓缩液注入到夹带剂容器中, 在系统正常工作后, 开启高压计量泵, 将茶浓缩液打入萃取釜内的止逆分布器中, 实现连续进料, 而出料是在不卸压的情况下打开萃取釜底下的取样阀, 放出已萃取过的茶浓缩液。

### 1.4 样品分析

每个试验结束后, 收集萃取过的绿茶浓缩液, 用真空冷冻干燥法干燥获得固体样品, 再用 HPLC 法测定其中的咖啡碱含量<sup>[9]</sup>, 并按下式计算咖啡碱的脱除率:

$$\text{咖啡碱脱除率} = \left( 1 - \frac{\text{萃取过的固体样品咖啡碱的含量}}{\text{原速溶茶中咖啡碱的含量}} \right) \times 100\%$$

## 2 结果与分析

### 2.1 正交试验结果

根据下述正交试验表进行试验, 见表 2, 其中浓缩液浓度偏差  $\pm 0.1\%$ , 操作压强偏差  $\pm 0.2\text{MPa}$ , 操作温度偏差  $\pm 0.5$ 。试验结果见表 2, 咖啡碱脱除率为 3 次重复试验的平均值。

表 2 超临界脱除绿茶浓缩液中咖啡碱的正交试验结果

Table 2 Results of orthogonal experiment on decaffeination from green tea concentration with supercritical CO<sub>2</sub>

序号	A	B	C	D	咖啡碱脱除率 $\rho\%$
1	1	1	1	1	24.24
2	1	2	2	2	45.02
3	1	3	3	3	75.00
4	2	1	2	3	43.74
5	2	2	3	1	40.97
6	2	3	1	2	50.20
7	3	1	3	2	34.05
8	3	2	1	3	55.40
9	3	3	2	1	39.24
$K_1$	48.09	34.01	43.28	34.82	$G = \sum_{i=1}^9 Y_i = 407.86$
$K_2$	44.97	47.13	42.67	43.09	
$K_3$	42.90	54.81	50.01	58.05	
$K_4$	5.19	20.8	7.34	23.23	$CT = \frac{G^2}{9} = 18483.31$

由表 2 可见, 4 个因素对咖啡碱脱除率的影响的主次顺序为  $DBCA$ , 即萃取时间、操作压强、操作温度、浓缩液浓度; 随萃取时间的延长、操作压强的增大、操作温度的提高、浓缩液浓度的降低, 绿茶浓缩液中咖啡碱的脱除率增大; 较佳的工艺参数为  $A_1 B_3 C_3 D_3$ , 即操作压强 30 MPa、操作温度 56、萃取时间 4 h、浓缩液浓度 20%。

### 2.2 正交试验结果分析

从正交试验结果可知, 随萃取时间的延长, 咖啡碱脱除率明显增加, 主要是试验设计中所选的萃取时间不够长, 在较短的时间内, 浓缩液中的咖啡碱难以被充分萃取脱除, 故萃取时间的影响最大。操作压强的影响次之, 主要是温度一定, 超临界 CO<sub>2</sub> 的密度随压强的增加而增加, 渗透和传递能力都随之增强<sup>[7]</sup>, 其对咖啡碱的溶解能力也就增强, 故要充分脱除绿茶浓缩液中的咖啡碱选用越大的操作压强效果越好, 但过大的操作压强会对整个系统提出很高的要求。操作温度的影响再次之, 温度的变化有正反两方面的影响, 一方面, 压强一定, 超临界 CO<sub>2</sub> 的密度随温度的升高而降低, 渗透和传递能力都随之减弱<sup>[7]</sup>, 其对咖啡碱的溶解能力也就减弱; 另一方面, 在茶浓缩液中咖啡碱通常与茶多酚类物质、蛋白质以氢键的形式结合, 温度越低结合量就越多结合力就越强, 当温度升高, 体系的熵增加, 自由能降低, 按氢键结合的配位体就趋向解聚<sup>[2]</sup>, 咖啡碱就易于被超临界 CO<sub>2</sub> 萃取。两方面共同作用, 使得操作温度与咖啡碱脱除率的关系相对较复杂, 但要充分脱除绿茶浓缩液中的咖啡碱应选用较高的操作温度, 考虑萃取过程较长, 过高的操作温度对绿茶浓缩液的品质不利, 操作温度也不宜过高。浓缩液的浓度影响

最小, 3 种浓度的咖啡碱脱除率差异不大, 主要是 3 个浓度值本身差异不大且都有足够的水存在, 能保证与超临界  $\text{CO}_2$  形成共溶剂, 从而有效地萃取咖啡碱, 只是浓度越高, 浓缩液的粘度就越大, 不利于超临界  $\text{CO}_2$  的渗透与传质, 浓度越低, 咖啡碱与茶多酚、蛋白质的结合力就越小, 有利于咖啡碱被超临界  $\text{CO}_2$  萃取, 但浓度越低, 处理的有效量就越少, 从经济角度上讲是不利的。

用超临界  $\text{CO}_2$  能有效地脱除绿茶浓缩液中的咖啡碱还有一个重要原因是试验中使用止逆分布器, 超临界  $\text{CO}_2$  以冒泡的形式均匀透过茶浓缩液, 茶叶中会有茶皂甙, 茶皂甙是一种非离子型表面活性剂, 有很强的起泡能力且泡沫稳定性好<sup>[10]</sup>, 萃取时, 在超临界  $\text{CO}_2$  的带动下绿茶浓缩液会不断形成气泡, 超临界  $\text{CO}_2$  透过浓缩液液层后还要通过一层层的气泡, 进行分层萃取, 而茶液气泡升到萃取釜顶部接触到烧结板时会破裂, 气泡破裂后茶液向下流, 又和超临界  $\text{CO}_2$  形成逆流萃取, 使得萃取过程充分有效。

### 2.3 连续试验结果分析

控制操作压强 ( $30 \pm 0.2$ ) MPa、操作温度 ( $56 \pm 0.5$ ), 开启高压计量泵向萃取釜中打入浓缩液, 然后关闭泵, 萃取 4 h 后, 再开启高压计量泵, 同时打开萃取釜下的取样阀, 实现连续进料连续出料。结果发现刚开始收集到的 15 mL 已萃取过的绿茶浓缩液的固体样品咖啡碱脱除率为 70.35%, 随后的样品咖啡碱脱除率越来越低, 主要是由于连续进料, 新加入的绿茶浓缩液与萃取釜中已被长时间萃取过的浓缩液发生混合, 有些没有经过充分的萃取就被排出, 故而使得后期收集的样品咖啡碱脱除率较低。为了克服这一问题, 改为先用高压计量泵向萃取釜中

打入浓缩液, 然后关闭高压计量泵, 萃取一定时间后打开萃取釜底部的取样阀, 放出釜中所有浓缩液, 再关闭取样阀, 开启高压计量泵打入新的绿茶浓缩液, 每次控制萃取时间 6 h, 连续作业, 收集萃取过的浓缩液 262 L, 冻干后其固体样品的咖啡碱脱除率为 84.26%。如此连续作业, 效率明显提高, 同时也减少了  $\text{CO}_2$  气的消耗, 无需如前面的正交试验或超临界  $\text{CO}_2$  萃取茶叶那样, 而都是常压下装料再加压萃取, 然后放气降压卸料。可以设想, 在速溶茶生产线上连接一套生产型的超临界  $\text{CO}_2$  萃取装置就可以实现脱咖啡碱茶浓缩液或速溶茶的连续作业。

### [参 考 文 献]

- [1] 安徽农学院 茶叶生物化学[M] 北京: 农业出版社, 1989
- [2] 阎守和 速溶茶生物化学[M] 北京: 北京大学出版社, 1990
- [3] James J E. Caffeine and Health [M] London: Academic Press, 1995
- [4] Tressl R, Vollbrecht H R. Health effects of decaffeinated tea[J] Tea and Coffee Trade, 1998, 170(6): 52 ~ 58
- [5] 岳鹏翔, 吴守一, 陈 钧 超临界流体萃取技术在茶叶加工上的应用进展[J] 江苏理工大学学报, 1997, 18(5): 11~ 15
- [6] Zosel K. US Patent, 1981, 4247570
- [7] McHugh M A, Krukonis V J. Supercritical fluid extraction: Principles and practice [M], Boston: Butterworth Publishers, 1986
- [8] 高碧穗 茶精制造技术之探讨[J] 食品工业, 1995, 27(1): 25~ 36
- [9] 钟 蓼 茶叶品质理化分析[M] 上海: 上海科技出版社, 1989
- [10] 潘根生 茶叶大全[M] 北京: 农业出版社, 1995

## Technology of Decaffeination of Green Tea Concentrative Liquid Using Supercritical $\text{CO}_2$

Yue Pengxiang<sup>1</sup>, Wu Shouyi<sup>2</sup>

(1. Department of Agricultural Engineering, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China;

2. Jiangsu University, Zhenjiang 212000, China)

**Abstract:** Decaffeinating test of green tea concentrative liquid was carried out using supercritical  $\text{CO}_2$ . The effect of concentrative liquid consistence, operating pressure, operating temperature and extracting time on decaffeination rate was investigated by using orthogonal experiments. The results showed that great majority of caffeine in green tea concentrative liquid could be removed with supercritical  $\text{CO}_2$ . A new method of processing decaffeinated tea concentrative liquid or instant tea was presented through the experiment of continuous extraction.

**Key words:** supercritical  $\text{CO}_2$ ; green tea concentrative liquid; extraction; caffeine