

# 茶多酚提取方法的研究进展

刘蒙佳 陈锦屏

(陕西师范大学食品工程系 陕西 西安 710062)

**摘要:** 茶多酚是一种理想的食品天然抗氧化剂,具有抗癌治病、防衰老、防辐射、消除人体自由基等多种生理功效,广泛用于食品、油脂、医药、化工等行业。近年来,对于茶多酚的提取方法多见于报道,本文就国内外茶多酚提取方法的研究进展情况作以综述。

**关键词:** 茶多酚; 抗氧化剂; 提取方法

**中图分类号:** S571.1 **文献标识码:** A

## Advances on research of extraction of tea polyphenols from green tea leaves

LIU Meng - jia, CHEN Jin - ping

(Department of Foods Engineering, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, Shaanxi, China)

**ABSTRACT:** Tea polyphenols is an ideal natural foods anti-oxidant, which has many physiological functions such as anticancer and treating disease, anti-aging, radiation protection and eliminating human body free radical, etc, and has been widely used in foods, fats, medicine and chemical industry. The extraction of tea polyphenols has been reported much for the past few years. In this article, internal and external advances on the extraction of tea polyphenols has been reviewed.

**Key words:** Tea polyphenols; Antioxidant; Extraction

### 1 前言

茶叶是我国丰富的天然植物资源,饮茶以及茶文化也有数千年的历史。茶叶不仅具有提神解渴的功效,而且富含具有保健药效功能的茶多酚。根据 GB8313-87,茶多酚是指在茶叶水浸物中与亚铁离子产生综合反应的酚类化合物的总称,包括儿茶素、黄酮类化合物、花青素、酚酸等 4 大类物质,其中尤以儿茶素含量最高,占茶多酚的 80% 左右。茶多酚的含量占茶叶干物质的 15%~30%,具有良好的抗氧化性能,其抗氧化性能比维生素 E 的抗氧化效价高 10~20 倍<sup>[1]</sup>,而且无毒,因此是一种理想的食品天然抗氧化剂<sup>[2]</sup>。茶多酚还具有抗癌治病、防衰老、抗辐射、消除人体自由基、降血糖、防治心血管疾病、抑菌抑酶、沉淀重金属等一系列特殊的药理功能<sup>[3,4]</sup>,因此,在食品、油脂、保健、医药、日化、精细化工等领域都有广泛的应用。

茶多酚可溶于水及甲醇、乙醇、乙酸乙酯、丙酮等有机溶剂,不溶于氯仿。在酸性介质中稳定,在碱性介质中易氧化并褐变。目前国内外茶多酚粗品的提取的方法主要有:水和有机溶剂提取法、离子沉淀法、树脂吸附分离法、低温纯化酶法、超临界流体萃取法、超声波浸提法、微波浸提法等七种方法。本文介绍了各种方法的工艺及其特点,以供大家参考。

### 2 提取方法

#### 2.1 溶剂提取法

有机溶剂提取方法是我国最早使用的一种方法,也是使用最为广泛的方法。其原理是利用茶叶中不同化合物在不同溶剂中的溶解度差异进行提取分离的(如图 1 所示)。

溶剂提取法的特点是:用水提取,一般提取率为 5%~6%,产品纯度低,产品易氧化,且其中含有大量杂质(如植物

多糖、茶棕色素、色素、咖啡碱、树脂等),茶多酚提取率低。而用有机溶剂提取,产品的纯度提高,得率约为 7%~8%。有机溶剂提取产品的氧化程度相对水提取法较低。但缺点是咖啡因、茶碱含量较高,若将浓缩后的茶多酚液用氯仿萃取除去咖啡碱,水层再用乙酸乙酯萃取后,进行真空干燥,得到的茶多酚纯度较高,产品的氧化程度较低,但溶剂法的共同缺点是,工序繁杂,蒸馏、浓缩时间长,耗能大,有机溶剂用量大,尤其使用氯仿为有毒溶剂,产品成本较高,不适合工业生产。

#### 2.2 离子沉淀方法

沉淀法通常先用水溶液将茶多酚浸提出来,再利用茶多酚可与金属离子产生络合沉淀的原理,通过离心分离、酸转溶和溶剂萃取等过程,得到纯度较高的茶多酚。目前,常用沉淀剂有三种:①重金属碱式盐,如 Pb(OH)Ac、Cu(OH)Ac 等;②氢氧化物,如 Ca(OH)<sub>2</sub>、强碱,均有腐蚀作用;③离子,如 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup>、Zn<sup>2+</sup> 等,可在碱性条件下沉淀,在酸、中性条件下转溶。到目前为止,已有 Al<sup>3+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Sn<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Se<sup>4+</sup> 等多种金属离子用作沉淀法提取茶多酚工艺的报道<sup>[5,6]</sup>。这些金属离子可以单独使用,也可以复合使用。研究表明<sup>[7]</sup>,相同条件下它们对茶多酚的沉淀顺序是:Al<sup>3+</sup> + Zn<sup>2+</sup> > Al<sup>3+</sup> > Zn<sup>2+</sup> > Fe<sup>3+</sup> > Mg<sup>2+</sup> > Ba<sup>2+</sup> > Ca<sup>2+</sup>。

不同沉淀剂使茶多酚沉淀完全的最低 pH 值和茶多酚的提取率如下:

表 1 不同沉淀剂的提取率和沉淀最低 pH 值

Table 1 Extraction rates of different precipitants and minimal precipitation pH values

沉淀剂	Al <sup>3+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Se <sup>4+</sup>
最低 pH 值	5.1	5.6	6.6	7.1	7.6	8.5	/
提取率	10.5	10.4	8.8	8.1	7.4	7.0	29.5

注:表中数据为 10 次结果的平均值。

Note: Data in the list are mean values of 10 results.

沉淀过程中,调节 pH 用的碱性溶液的碱性强弱对提取率也有影响<sup>[8]</sup>。不同的碱性溶液对提取率影响的高低顺序为:NaHCO<sub>3</sub> > Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> > NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O > NaOH。随着调节溶液浓度的提

作者简介:刘蒙佳(1981-),女(满族),吉林省吉林市人,在读硕士,主要从事果品蔬菜加工工艺学研究。

(收稿日期:2006-04-03 接受日期:2006-04-28)

高,茶多酚的提取率不断降低,NaHCO<sub>3</sub>溶液的浓度其影响很小,Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液的浓度对其影响较小,NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O的浓度对其影

响较大,NaOH的浓度对其影响更大(如图2所示)。

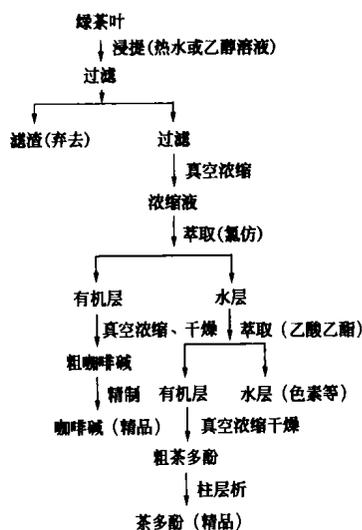


图1 有机溶剂萃取法提取茶多酚的工艺

Figure 1 Technological flowsheet of tea polyphenols extracted by organic solvent(OS) extraction

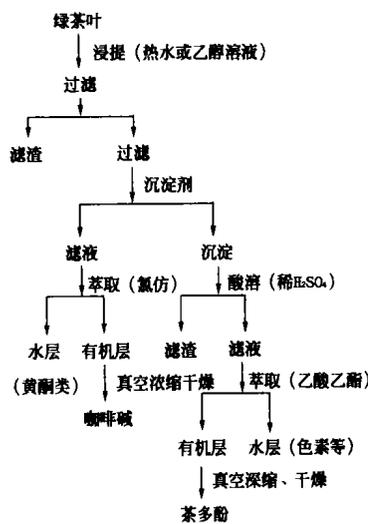


图2 离子沉淀法提取茶多酚的工艺流程

Figure 2 Technological flowsheet of tea polyphenols extracted by ion precipitation method

离子沉淀提取法特点:大幅度减少溶剂(仅溶剂法1/8),降低能耗,提取产率高,氧化程度低;由于沉淀剂的选择性较高,所以产品的纯度相对溶剂法高,可达95%以上,但操作工序较多,需要细心操作,工艺操作控制比较严格,废渣、废液处理量大。离子沉淀在转溶过程中用到了稀酸,由于茶多酚氧化等造成茶多酚损失较大。使用该方法关键是沉淀剂的选择和沉淀介质条件的确定,同时应避免使用有毒重金属离子。

### 2.3 树脂吸附分离提取方法

树脂吸附分离方法提取茶多酚是利用树脂能对茶多酚发生吸附-解吸作用的特性来实现茶多酚与其它浸提物组分之间的分离。根据所采用的树脂类型的不同可分为吸附柱分离法、离子交换柱分离法和凝胶柱分离方法,这三种方法原理相同,只是操作上有一定的差异。徐向群等<sup>[9]</sup>报道,国产的92-2型和92-3型树脂对茶多酚的分离提取效果较好,吸附率达93%以上,解吸率达92%以上,适合于茶多酚的分离。汪小刚<sup>[10]</sup>等也有树脂吸附法提取茶多酚的报道。

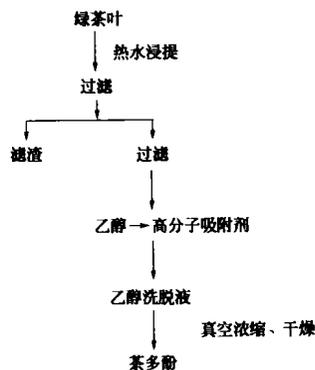


图3 树脂吸附分离方法提取茶多酚的工艺流程

Figure 3 Technological flowsheet of tea polyphenols extracted by resin adsorption separation

该方法工艺技术简单,操作方便,能耗较低。操作条件温

和,避免了有效成分的失活,产品质量高。在整个过程中只使用了乙醇,它的回收容易、无毒,避免了使用更多的有毒的溶剂,可以实现连续生产。但是需要对茶多酚选择性高吸附量的吸附剂,而且吸附剂用量较大,且由于茶多酚被氧化,茶叶中蛋白质、多糖等堵塞树脂空隙,造成树脂失活,树脂活化和再生比较麻烦,所以投资较大。该方法的产品纯度只有60-90%左右,低于沉淀法<sup>[11]</sup>。

### 2.4 低温纯化酶提取方法

鲜茶叶低温冷冻干燥(或在常温下用酶抑制剂)→非水溶剂提取→减压蒸馏回收溶剂加水溶解成水溶液→加絮凝剂沉降脱除色素、多糖、果胶、水解单宁等高分子物质→氯仿脱除咖啡因→乙酸乙酯提取茶多酚→减压蒸馏回收溶剂→真空干燥→粉晶态茶多酚。

该法的优点是茶多酚损失少,得率高,缺点是需要在茶场设厂生产。

### 2.5 超临界二氧化碳萃取法<sup>[12-14]</sup>

与一般的萃取分离技术相比,超临界流体萃取技术具有优良的传递性能,较强的渗透力,良好的选择性,对有机物溶解度大,萃取率高,产品质量好,操作条件温和,特别适用于分离热敏性物质等优点。目前,人们较多选用CO<sub>2</sub>流体作超临界流体,因为它是惰性溶剂,和绝大部分被提取物不发生化学反应;无毒,无污染,不会在被提取物中造成残留;临界点低(P<sub>c</sub>=7.374×10<sup>4</sup> kPa, T<sub>c</sub>=304.1 K),设备技术易于满足,同时较低的操作温度又能保证被提取物质不受破坏;CO<sub>2</sub>价廉易得,操作费用低。国外已有专利利用超临界气体脱除咖啡碱的方法提取茶多酚。王小梅<sup>[15]</sup>等人运用超临界二氧化碳萃取方法对茶多酚进行了提取试验,结果表明:超临界CO<sub>2</sub>萃取茶叶中的茶多酚在工艺上是完全可行的。采用超临界CO<sub>2</sub>萃取茶叶中的茶多酚的适宜实验条件是:萃取压力为20Mpa,萃取温度为50℃,分离压力为5Mpa,分离温度为40℃,CO<sub>2</sub>流量为2.5L/h,萃取时间为5h,在此条件下,茶多酚的萃取率达9.0%。

就目前已报道的研究成果看,用超临界二氧化碳萃取法

提取茶多酚仍然有一定的技术障碍。主要表现在提取率较低,可能与茶多酚在临界二氧化碳中的溶解度有关(茶多酚在临界二氧化碳中的溶解度为10-6重量分率数量级,加入乙醇作为夹带剂后也只有10-5重量分率数量级),同时还与其他的因素有关,如萃取时间、流体的流速等等。但是,超临界二氧化碳萃取过程中茶多酚不被氧化,所得产品纯度很高,粗品只要经过简单精制即可得到95%以上的茶多酚,这是其他方法所达不到的。

### 2.6 超声波浸提法<sup>[16]</sup>

超声波浸提法是利用超声波的机械破碎和空化作用,加速茶多酚浸提物从茶叶中向溶剂扩散的速度,缩短浸提时间。具有节时、节能、提取率高的优点。南京医药大学的尹莲<sup>[17]</sup>用频率为20KHz的超声波提取茶多酚,结果得出:用超声波提取10min,比水提取30min的得率高40%以上。但也有资料报道用超声波提取茶多酚,其得率并未有很大的提高。

### 2.7 微波浸提法

微波浸提法是最近几年发展的一种新方法,其原理是利用物质在微波场中分子发生变频运动,扩散速率增大,大大减少了茶多酚长时间处在高温下的氧化,提高产品品质与得率。经研究表明,微波短时处理茶叶对茶多酚的化学结构无影响,但对其组分有一定影响,表没食子儿茶素没食子酸酯(EGCG)和儿茶素没食子酸酯(EGC)含量各有下降,下降率分别为3.5%和3.4%,并出现了GCG,增加量达5.2%,但与沸水提取相比,儿茶素组分变化是较小的。周志<sup>[18,19]</sup>等人以水为介质,对绿茶进行微波处理,结果得出茶多酚浸出率达90%以上。与传统水煮法及溶剂法相比,此法提取率高,节约了溶剂,大大提高了提取效率。

## 3 结语

从已有报道看,大多数工艺的茶多酚提取率都不到15%,而茶叶含有的茶多酚大约在20~30%<sup>[15]</sup>,因此,目前的各种提取工艺还需要进一步改进。而且许多新方法如超临界流体萃取技术等,在茶多酚提取工艺中的应用还处于起步阶段,许多技术条件还不成熟,还不适宜大规模生产。但就其方法本身而言,比现有方法具有更大的优越性。因此,广大科研工作者应当继续深入研究茶多酚的提取生产技术。

## 参考文献

- [1] 刘焕云.  $Ca^{2+}$  沉淀法提取茶多酚的方法研究[J]. 广州食品工业科技, 2004, 3: 26-28
- [2] 李新生. 从莲花绿茶中提取茶多酚[J]. 化学世界, 1997, (5): 255-258
- [3] 杨贤强. 茶多酚保健功效研究的新进展[J]. 茶叶, 1992, 18(3): 42-45
- [4] 刘学铭, 梁世中. 茶多酚的保健和药理作用及应用前景[J]. 食品与发酵工业, 1998, 24(5): 47-51
- [5] 杨世军, 张会香. 茶多酚的提取工艺研究[J]. 食品工业, 2004, 6: 34-35
- [6] 林建平.  $Se^{6+}$  沉淀法提取茶多酚及制备工艺比较[J]. 三明高等专科学校学报, 2004, 12: 62-65
- [7] 余兆祥, 王筱平. 复合型沉淀剂提取茶多酚的研究[J]. 食品工业科技, 2001, 22(3): 32-34
- [8] 葛宜掌, 金红. 茶多酚的离子沉淀提取法[J]. 应用化学, 1995, 4: 107-109
- [9] 徐向群. 茶叶科学, 1995, 15(2): 137-140
- [10] 汪小刚, 萧伟祥. 吸附树脂层析在茶多酚分离制备中的应用[J]. 茶业通报, 1997, 19(2): 27-29
- [11] 徐磊杰, 庄新民, 吴燕翔. 茶多酚三种提取工艺的比较[J]. 福建化工, 2004, 1: 4-6
- [12] Chiehming J. Chang. Separation of catechins from green tea using carbon dioxide extraction[J]. Food Chemistry, 2000: 109-113
- [13] Antero. Laitinen, J uha. Kaunissto[J]. Separation Science and Technology, 1999, 34(9): 1859-1892
- [14] A. Laakinen and J. Kaunisto, Ind. Eng. Chem. 1998, Res, 27(6): 2529-2534
- [15] 王小梅, 黄少烈. 茶多酚的提取工艺研究[J]. 广州化工, 2001, 29(4): 27-29
- [16] Pan Xuejun, Ni Guoguang, Liu Huizhou. Microwave-assisted extraction of tea polyphenols and tea caffeine from green tea leaves[J]. Chemical Engineering and Processing, 2003, (2): 129-133
- [17] 尹莲. 超声法提取茶多酚的实验研究[J]. 食品工业, 1999, (3): 10-11
- [18] 周志, 汪兴平, 张家年, 等. 微波在茶多酚提取技术上的应用研究[J]. 湖北民族学学报, 2001, 5(2): 8-10
- [19] 洪兴平, 周志. 微波对茶多酚结构及其儿茶素组成的影响[J]. 食品科学, 2002, 23(1): 37-39

(上接第66页)

- [11] Susana B, Mory Li. Thalamic dysfunction in juvenile myoclonic epilepsy: a proton MRS study[J]. Epilepsia, 2003, 44(11): 1402-1405
- [12] Pevett MC, Duncan JS, Jones T, et al. Demonstration of thalamic activation during typical absence seizures using H2(15)O and PET[J]. Neurology, 1995, 45(7): 1396-1402
- [13] Mattson RH. Overview: Idiopathic generalized epilepsies[J]. Epilepsia, 2003, 44(2): 2-6
- [14] Avoli M, Rogawski MA, Avanzini G, et al. Generalized epileptic disorders: an update[J]. Epilepsia, 2001, 42(4): 445-457
- [15] Chrysostomos P. Panayiotopoulos MD. Idiopathic generalized epilepsies: a review and modern approach[J]. Epilepsia, 2005, 46(9): 1-6
- [16] Hajek M, Dezortova M, Komardk V, et al. 1H MR spectroscopy in patients with mesial temporal epilepsy[J]. MAGMA, 1998, 7(2): 95-114
- [17] Pan JW, Bebin EM, Chu WJ, et al. Ketosis and epilepsy: 31P spectroscopic imaging at 4.1 T[J]. Epilepsia, 1999; 40(6): 703-707
- [18] Rothman DL, Petroff OA, Behar KL, et al. Localized 1H NMR measurements of gamma-aminobutyric acid in human brain in vivo[J]. Proc Nat Acad Sci USA, 1993, 90(12): 5662-5666
- [19] Duncan JS. Magnetic resonance spectroscopy[J]. Epilepsia, 1996, 37(7): 598-605
- [20] Urenjak J, Williams SR, Gadian DG, et al. Proton nuclear magnetic resonance spectroscopy unambiguously identifies different neural cell types[J]. J. Neurosci, 1993, 13(3): 981-989