

文章编号: 1000-5692(2001)01-0053-04

# 乙醇/己烷混合溶剂一次性浸提油茶枯饼

钟海雁, 王承南, 刘云, 张余权

(中南林学院 资源与环境学院, 湖南 株洲 412006)

**摘要:** 对95%乙醇和己烷构成的混合溶剂的特性、茶油对混合溶剂的混溶性质及混合溶剂对油茶枯饼的浸出工艺进行了研究。结果表明: 95%乙醇和己烷的体积比在7:30~4:6范围内, 两者均可混溶。茶油对混合溶剂的混溶温度有提高的趋势, 混合溶剂对茶油的最大溶解度在14.0%左右。当95%乙醇和己烷的体积比为5:5, 浸出温度为58℃, 料液比为2:1, 浸出时间为5h时, 对残油和油茶皂素的提取较合适; 残油和油茶皂素的得率分别为3.6%和7.0%。表6参7

**关键词:** 乙醇/己烷混合溶剂; 萃取; 油茶枯饼; 油茶皂素; 茶油

**中图分类号:** S789.7; TQ644 **文献标识码:** A

油茶 (*Camellia oleifera*) 是我国重要的食用油料树种。油茶籽目前多采用95型螺旋榨油机压榨, 出油率约为93%~95%。榨取茶油后所得的油茶枯饼, 全国每年产量约50万t。油茶枯饼中的残油量相当可观, 有必要对其进行综合利用。另外, 油茶枯饼中含有一种特殊的化学成分——油茶皂素。茶皂素(含油茶皂素)是从茶科植物中提取出来的一类糖苷化合物, 纯茶皂素容易溶于水、含水甲醇、含水乙醇, 难溶于无水甲醇、无水乙醇, 不溶于乙醚、己烷和石油醚等有机溶剂中。茶皂素是一种性能优良的天然非离子型表面活性剂, 具有乳化、分散、润湿、去污、发泡和稳泡等多种表面活性, 且不受水质硬度的影响。因此, 它在工业上得到广泛应用, 具有较高的经济价值。以乙醇和己烷为主体构成的烃-醇型混合溶剂是已被油脂工业界广泛采用的较为成熟的混合溶剂。我国在运用这类混合溶剂进行棉籽脱毒和大豆脱腥等方面已获得成功, 取得了一些可喜的成果<sup>[1~5]</sup>。在混合溶剂一次浸出中, 要求乙醇体积分数大于85%, 整个浸出过程中混合溶剂为均相体系。因此混合液中乙醇的存在并不影响己烷对油脂的提取, 己烷的存在也不影响乙醇对极性化合物的溶解提取, 而是混合溶剂中的己烷和乙醇共同分工协作溶解提取各自的组分。由于协同作用的影响, 浸出效率将会有所提高<sup>[3]</sup>。本文通过对乙醇和己烷混合溶剂的基本性质的研究, 从理论上论证了用乙醇和己烷混合溶剂浸出制油和提取茶皂素的可行性。在此基础上, 我们以油茶枯饼为原料, 用95%乙醇和己烷混合溶剂浸提, 一次性生产茶油和油茶皂素, 在保证粕中残油率达到要求的前提下, 尽可能多地获得油茶皂素, 这样既为节约成本, 又简化操作, 具有一定的实用价值。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 原料

100%纯茶籽油, 购于株洲湘大集团, 符合GB11765-89。毛油和油茶枯饼购于湖南省株洲市。

收稿日期: 2000-08-23; 修回日期: 2000-11-07

基金项目: 国家林业局重点科研项目(96-03)

作者简介: 钟海雁(1963-), 男, 浙江浦江人, 副教授, 博士, 从事经济林产品加工利用研究。

## 1.2 试剂及设备

正己烷 (AR): 购于湖南省株洲市医药经营公司。95%乙醇 (AR): 湖南师范大学化学试剂厂。FY-150型磨粉磨浆机: 湖北石首城南机械厂。S32-119型套式电热器: 500 mL, 川港电热器厂。

## 1.3 方法

水分测定: 电热恒温干燥箱 105 °C 烘干法。

油脂含量测定方法: 索氏抽提法<sup>[6]</sup>。

茶皂素的测定: 溴酸钾测定法<sup>[7]</sup>。

混合溶剂混溶温度的测定: 在不断搅拌的情况下缓慢升高体系的温度, 观察乳浊液由浊变清的温度, 以此作为混溶温度。

混合溶剂与纯茶油及毛油的混溶温度: 将 95%乙醇和己烷按体积比配成溶液, 分别取 100 mL 上述溶剂与纯茶籽油按不同比例配成混合油系列, 观察乳浊液由浊变清时的温度, 即为混合油的混溶温度。

混合溶剂对油茶枯饼的浸提能力研究: 将油茶枯饼粉碎, 过筛, 准确称取 50 g 置于三角瓶中, 加入 100 mL 混合溶剂, 装上冷凝装置, 在 58 °C 下加热回流抽提 5 h。撤下三角瓶, 趁热过滤, 冷却, 分离轻相和重相, 分别回收乙醇和己烷, 测定所得毛油和茶皂素。

## 2 结果与分析

### 2.1 油茶枯饼的成分分析

油茶枯饼分析测定结果见表 1。

表 1 油茶枯饼的主要成分

Table 1 Main components of defatted cake of oil camellia

脂肪/ (g·kg <sup>-1</sup> )	茶皂素/ (g·kg <sup>-1</sup> )	蛋白质/ (g·kg <sup>-1</sup> )	纤维素/ (g·kg <sup>-1</sup> )	无氮抽出物/ (g·kg <sup>-1</sup> )	水分/ (g·kg <sup>-1</sup> )	灰分/ (g·kg <sup>-1</sup> )	其他/ (g·kg <sup>-1</sup> )
47	86	121	73	397	129	74	73

### 2.2 95%乙醇和己烷的混溶性

不同体积分数乙醇与己烷的互溶性研究表明, 当乙醇和己烷的体积比为 4:6 时, 体积分数为 88% 和 93% 的乙醇构成的溶剂均不互溶, 但 95%乙醇混溶效果较好。为此, 我们选取 95%的乙醇来构成混合溶剂, 并测定不同比例混合溶剂的混溶性。测定结果见表 2。由表 2 可知, 95%乙醇和己烷在一定条件下是可以互溶的。乙醇体积分数对正己烷的互溶性影响极大。互溶程度随乙醇体积分数的增大而增加。体系的互溶性和温度的关系也很大, 互溶区域随温度的升高逐渐扩大。即混合溶剂的互溶程度由乙醇体积分数和温度 2 个因素决定。因此, 控制乙醇的体积分数及体系的温度, 可使混合溶剂互溶或相分离。

### 2.3 95%乙醇/己烷与纯茶油的混溶性

茶油溶于混合溶剂后, 混合溶剂的混溶温度发生了一系列的变化, 结果见表 3。把表 3 与表 2 对照进行分析可以看出, 乙醇/己烷混合溶剂在没有溶入茶油时, 混溶温度较低, 但溶入茶油后, 随溶入茶油量的增加, 混合油体系的混溶温度随之升高。这主要是由于茶油的存在, 使混合体系的非极性组分增多的结果。而对于乙醇和己烷的比例不同, 混溶程度并不完全随正己烷量的增加而增大, 说明混合溶剂对纯茶油的取油能力的大小并不完全

表 2 95%乙醇和己烷的混溶温度

Table 2 Dissolving temperature of 95% ethanol and hexane with different ratios

95%乙醇:己烷	混溶温度/°C	混溶情况
7:3	18.0	
6:4	20.6	
5:5	26.0	
4:6	30.0	
3:7		分层
2:8		分层

取决于己烷量的多少。

表 3 纯茶油量对 95%乙醇和己烷体系混溶温度的影响

Table 3 Effect of oil-tea seed oil amount on dissolving temperature of 95% ethanol and hexane

95% 乙醇:己烷	100 mL 溶剂中 的加油量/mL	混溶 温度/℃	95% 乙醇:己烷	100mL 溶剂中 的加油量/mL	混溶 温度/℃	95% 乙醇:己烷	100mL 溶剂中 的加油量/mL	混溶 温度/℃
4:6	4	42.0	5:5	4	28.0	6:4	4	32.5
	6	45.0		6	30.5		6	42.0
	8	48.5		8	35.0		8	49.0
	10	50.5		10	38.0		10	54.0
	12	52.0		12	43.0			
	14	54.0		14	44.5			
					16		48.5	
			20	50.5				
			25	58.0				

## 2.4 95%乙醇/己烷与毛油的混溶性

毛油中含有较多的杂质,如蛋白质和油茶皂素等,因此与纯茶油相比有较大的差异。具体测定结果见表 4。由表 4 可知,随着混合溶剂中己烷含量的增加,毛油在其中的溶解性增强。从表 4 与表 3 对比分析可知:在接近体系沸点的条件下,混合溶剂对毛油的溶解能力的大小主要取决于混合溶剂中己烷的含量;在远离体系沸点的条件下,混合溶剂取油能力的大小变得复杂,取油能力的大小不但与混合溶剂中己烷的含量有关,还与乙醇和己烷的比例及体系的温度等条件有关。

表 4 毛油对 95%乙醇/己烷体系的混溶温度的影响

Table 4 Effect of crude oil amount on temperature of mixed solvent of 95% ethanol and hexane

95% 乙醇:己烷	100 mL 溶剂中 的加油量/mL	混溶 温度/℃	95% 乙醇:己烷	100 mL 溶剂中 的加油量/mL	混溶 温度/℃	95% 乙醇:己烷	100mL 溶剂中 的加油量/mL	混溶 温度/℃
4:6	4	35.0	5:5	4	33.0	6:4	4	45.0
	6	39.0		6	37.0		6	49.0
	8	41.0		8	42.0		8	54.0
	10	44.5		10	46.0			
	12	48.0		12	52.0			
	14	52.0		14	54.0			
	16	58.0						

## 2.5 95%乙醇和己烷的比例对油茶枯饼浸出效果的影响

当浸出温度为 58℃,溶剂体积比枯饼质量为 2:1,枯饼过 20 目筛,浸出时间为 5 h 时,不同比例的混合溶剂对毛油和油茶皂素的提取能力见表 5。由表 5 可知,随着乙醇在混合溶剂中含量的增加,油茶皂素的浸出量迅速增加,而毛油量随己烷含量的减少而减少,说明茶皂素的提取主要靠乙醇,而己烷主要用于获得毛油。

## 2.6 浸出时间对油茶枯饼浸出效果的影响

按 2.5 节的浸出条件,50 g 枯饼在不同时间下的毛油和油茶皂素的提取量见表 6。由表 6 可知,在浸提初期,随着时间的延长,毛油

表 5 混溶溶剂比例对枯饼浸出能力的影响

Table 5 Effect of mixed solvent on extracting ability of defatted cake

95%乙醇:己烷	$\varphi$ (毛油)/%	w(油茶皂素)/%
4:6	4.60	3.92
5:5	3.60	7.00
6:4	1.00	8.34

表 6 浸出时间对浸出效果的影响

Table 6 Effect of extracting time on extracting result

浸出时间/h	毛油/mL	茶皂素/g
1	1.5	0.45
2	1.8	0.89
3	2.0	1.45
4	2.2	1.72
5	2.3	1.96
6	2.3	2.02

说明:枯饼质量为 50 g

本稳定, 故浸提时间以 5~6 h 为宜。

## 2.7 其他浸出条件对浸出效果的影响

料液比对浸出效果的影响从理论上要将茶油和油茶皂素浸提完全, 溶剂用量越多越好, 但溶剂用量越多, 能耗越多, 成本也越高。实验证明, 当溶剂体积比桔饼质量大于 2:1 时, 对油茶皂素和残油的提取能力的提高并不明显。

实验结果表明, 要获得较好的浸提效果, 原料颗粒越大, 则溶剂用量就越多, 浸提时间越长。但颗粒太细又易结块或成胶状, 甚至沉聚成饼, 造成浸提困难; 同时, 颗粒较小时, 使杂质较多, 从而影响产品的质量。当颗粒大小在 1~3 mm 时, 茶油和油茶皂素都能较完全的被浸出, 且产品质量较好。因此, 油茶桔饼的粒度在 1~3 mm 最佳。

## 3 小结

95%乙醇和己烷的体积比为 4:6~7:3 时, 混合溶剂在一般浸出温度下为互溶均相体系。当乙醇体积分数小于 95%时, 不能与己烷混溶。

适于油茶桔饼浸出的工艺条件为: 桔饼粒度为 1~3 mm, 浸出温度为 58 °C, 溶剂体积比桔饼质量为 2:1, 95%乙醇和己烷的体积比为 5:5, 浸出时间 5 h, 残油和油茶皂素的得率分别为 3.6%和 7.0%。

纯茶油和毛油可使混合溶剂的混溶温度提高。当 95%乙醇和己烷的体积比为 4:6~6:4 时, 茶油的溶解度可达 8%~25%, 所以, 在桔饼残油在 5%左右, 料液比在 1:1 以上时, 对桔饼中残油的提取是可行的。

## 参考文献:

- [1] 汤鲁宏, 刘复光. 己烷-乙醇-水体系的研究[J]. 无锡轻工业大学学报, 1996, 15(4): 313-317.
- [2] 汤鲁宏, 刘复光. 非共沸烃/醇型混合溶剂浸出大豆的研究[J]. 中国油脂, 1995, 20(5): 13-16.
- [3] 顾玉兴, 刘复光, 钱玉楼, 等. 混合溶剂对油料的浸出特性[J]. 中国油脂, 1996, 21(6): 6-9.
- [4] 刘大川, 阎杰. 丙酮/己烷/水混合溶剂基本性质的研究[J]. 中国油脂, 1999, 24(6): 22-24.
- [5] 刘大川, 阎杰. 丙酮/己烷/水均相混合溶剂浸出棉籽油及脱除棉酚工艺条件的研究[J]. 中国油脂, 1998, 23(6): 7-10.
- [6] 王肇慈. 粮油食品品质分析[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1994. 69-77.
- [7] 许国水. 溴酸钾法测定茶皂素[J]. 华侨大学学报(自然科学版), 1989, 10(4): 393-399.

## Extraction of defatted cake of oil-tea camellia by ethanol and hexane mixture

ZHONG Hai-yan, WANG Chen-nan, LOU Yun, ZHANG Yu-quan

(College of Resources and Environment, Central-south Forestry University, Zhuzhou 412006 Hunan, China)

**Abstract:** The property of mixed solvent composed of 95% ethanol and hexane (MSEH), the effect of oil-tea camellia seed oil (OCSO) on the mixing solubility of MSEH and the technique of extraction of defatted cake by MSEH were studied. The results showed that with the ratios form 7:3 to 4:6, 95% ethanol and hexane could be dissolved. Adding OCSO, the mixing soluble temperature was promoted. The maximum solubility of OCSO by MSEH was 14% or so. The defatted cake was extracted under the following suitable conditions: the extracting temperature, 58 °C; the MSEH-cake ratio, 2:1; 95% ethanol-hexane ratio, 5:5; the extracting time, 5 hours. The 3.6 g residual oils and 7.0 g thea saponins were retrieved from 100 g defatted cake.

**Key words:** ethanol/hexane mixed solvent; extraction; oil-tea camellia defatted cake of oil-tea camellia; thea saponin; tea oil