

表5 姜茶饮料生产工艺参数的正交试验结果

试验号	T(℃)	pH	VC(%)	色泽	香气	口味	沉淀	总分
1	95	3.5	0.03	橙黄色	纯正	醇和	稍有	8
2	95	4.0	0.04	橙黄色	纯正	醇和	少	7
3	95	4.5	0.045	淡黄色	纯正	醇淡	稍有	7
4	100	3.5	0.04	淡黄色	纯正	醇和	稍有	8
5	100	4.0	0.045	浅黄色	纯正	醇和	少	9
6	100	4.5	0.03	浅黄色	芳香	醇淡	稍有	8
7	115	3.5	0.045	橙黄色	纯正	醇和	稍有	7
8	115	4.0	0.03	橙黄色	芳香	醇和	少	8
9	115	4.5	0.04	浅黄色	纯正	醇淡	稍有	7

表6 各因素对姜茶饮料品质的极差分析

试验号	杀菌温度 T(℃)	pH 值	VC 加入量%
K1	69	6.8	0.072
K2	72	7.4	0.071
K3	71	7.0	0.069
极差	3	6.0	0.02

表8 精滤对感官质量方面的影响

感官质量	无精滤	有精滤
沉淀	有沉淀	无沉淀
色泽	浅黄	浅黄
香气	有姜茶综合香气	有姜茶综合香气
滋味	有姜茶综合滋味	有姜茶综合滋味

表7 不同温度及 pH 值对姜茶感官质量的影响

工艺参数	沉淀	色泽	香气	滋味
121℃、pH=7.0	无	棕红	有姜茶综合香气	有碱味,味道不纯
121℃、pH=6.0	无	棕红	有姜茶综合香气	味道不纯
100℃、pH=4.5	有	浅黄	有姜茶综合香气	味道适口

表9 罐装姜茶饮料的稳定性比较

时间(d)	5	30	60	120
精滤	无沉淀	无沉淀	无沉淀	无沉淀
无精滤	沉淀	沉淀	沉淀	沉淀

入量为 0.03% 为好。

4.3 微孔滤膜过滤能降低大部分沉淀物质的含量,膜规格越高,姜茶饮料澄清度就越高,稳定性越好,一般选用规格为 0.25μm 的膜。

4.4 杀菌温度高,能有效杀死细菌,但会对姜茶的色泽造成影响,考虑到该产品为酸性食品,杀菌条件以 100℃,30min 为宜。

5 讨论

具有一定难度,形成了姜茶饮料加工的一个显著特点。

制作姜茶关键在于制备茶汁、解决姜茶饮料沉淀、褐变。影响茶乳酪生成的因素是很复杂的,在生产或保存姜茶饮料中往往几种因素共同作用,所以,为了提高姜茶饮料的品质,就必须保证茶汁中儿茶素、茶多酚的稳定性。实践证明采取调 pH 值、添加抗氧化剂、精滤、采用无离子水浸提取等工艺可提高姜茶饮料的稳定性,使姜茶饮料无沉淀形成。

参考文献

由于茶内含成分达 400 余种^[3],水浸出物一般占干物质 30%~40%,大分子物质多,在加工过程中各种化学成分易于彼此聚合,形成一些絮状物,而且随着溶液的温度、茶汤 pH 状况等不同而发生变化,因而姜茶饮料在生产工艺上难于控制,

1 食品工业科技,2000,21(2):23.
2 食品工业科技,1997(6):20.
3 食品工业科技,1999(4):12.

离子沉淀——絮凝综合脱咖啡碱的茶多酚生产新工艺

张效林 亢茂德 西北大学化工系 西安 710069
车红荣 长安大学雁塔校区应化系 西安 710054

摘要 提出一种非溶剂法脱咖啡碱,生产低咖啡碱含量茶多酚的新工艺。实验研究了乙醇水溶液环境中离子沉淀法分离茶多酚、絮凝法进一步脱除沉淀酸转溶液中咖啡碱的新工艺过程。结果表明,新工艺具有产品的咖啡碱含量低、茶多酚收率高、工艺简单等特点,并且避免了传统工艺使用有毒的有机溶剂氯仿进行萃取,提高了生产及产品的安全性。

关键词 茶多酚 咖啡碱 离子沉淀 絮凝

Abstract This paper studied a new technology for producing decaffeinated tea polyphenols(TP) from sresh tea
© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net
陕西省教育厅重点科研项目资助课题(97JK16)

leaves. Process of ion precipitation to separate TP in the medium of mixed solvent composed of water and alcohol and process of flocculation to remove caffeine from the precipitation transformation solution were studied experimentally. The results showed that in this new technology, product of TP with low caffeine content and good production yield could be gained. Meanwhile it can avoid using noxious organic solvent and raise the safety of production process.

Key words Tea polyphenols Caffeine Ion precipitation Flocculation

从绿茶中提取的多酚类物质茶多酚 (Tea - Polyphenols, 简称 TP) 是一种新型的食品抗氧化剂, 并具有高效的抗衰老、抗辐射、抗癌等药理功效^[1-2], 在生物医学、卫生保健、食品工业及日用化工等领域有十分广阔的应用前景, 其提取技术和应用研究倍受国内外学者的关注。

目前, 茶多酚的制备方法大致可分为三类^[3-4]: (1) 有机溶剂提取法; (2) 树脂吸附分离法; (3) 离子沉淀法。传统的离子沉淀法存在产品中咖啡碱 (简称 caf) 含量较高的问题, 从而影响了产品的纯度及应用范围。而生产脱咖啡碱的茶多酚产品, 一般需用氯仿萃取, 这样就会给生产带来安全问题。因此, 研究非溶剂法脱咖啡碱新工艺具有非常重要的价值。本文研究了一种离子沉淀——絮凝综合法生产茶多酚新工艺, 实验取得了理想的结果, 取得了咖啡碱含量低的茶多酚产品。

1 材料与方法

1.1 材料

陕西午子山茶树叶, 经杀青、粉碎后筛分, 选择粒径范围 450 ~ 1200 μm 。

1.2 主要仪器设备

722 型光栅分光光度计, 上海第三分析仪器厂; 751G 分光光度计, 上海分析仪器厂; 6511 型电动搅拌机, 上海标本模具厂; WMZK-01 型温度控制仪, 上海医用仪表厂; LD4-2 低速离心机, 北京医用离心机上; ZFQ85A 旋转蒸发器, 上海医械专机厂。

1.3 分析方法

茶多酚的测定: GB/T8312-87;

咖啡碱的测定: GB/T8313-87。

2 结果与讨论

2.1 茶多酚、咖啡碱的乙醇水溶液提取

作者详细研究了茶多酚、咖啡碱乙醇水溶液提取过程^[5], 确定以 50% 乙醇水溶液为溶剂, 溶剂用量 7ml/g, 60℃ 下, 35min, 经两级提取, 茶多酚、咖啡碱两者的提取率均达 90% 以上。

2.2 离子沉淀过程研究

笔者对提取液分别用 Al^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 五种金属盐进行茶多酚的离子沉淀实验, 发现 Al^{3+} 及 Zn^{2+} 对茶多酚的沉淀效果好, 沉淀率高达 90% 以上。但由于 Al^{3+} 的毒性目前还有争议, 故本文选择 Zn^{2+} 为沉淀剂。

在相同沉淀条件 (温度、浓度、盐加入量) 下, 比较茶多酚、咖啡碱分别在 50% 乙醇水溶液环境及水溶液环境中的沉淀效果, 实验结果见表 1。

由此表 1 可知, 50% 乙醇水溶液环境与水溶液环境相比, 茶多酚沉淀率略有提高而咖啡碱的沉淀率有显著的降低, 相差约

三分之一。

作者认为, 咖啡碱的沉淀是由于弱酸性的咖啡碱具有亲合性而产生的共沉淀现象。根据溶解度参数的计算表明, 咖啡碱在乙醇水溶液中的溶解度大于其在水中的溶解度^[3], 导致共沉淀现象减弱。因此, 笔者在脱溶剂之前于 50% 乙醇水溶液环境下进行沉淀分离茶多酚, 可以得到咖啡碱含量较低的茶多酚产品。

此外, 笔者研究了沉淀温度及沉淀剂加入量对沉淀率的影响。

图 1 所示为温度对茶多酚、咖啡碱沉淀率影响的实验结果。可以看出, 不同沉淀温度对茶多酚沉淀率无明显影响, 但随着沉淀温度的升高, 咖啡碱沉淀率有较大的降低, 这是由于温度提高时咖啡碱的溶解度加大, 咖啡碱与茶多酚的作用减弱, 共沉淀现象减少。因此, 可选择 50℃ 为沉淀的适宜温度。

图 2 所示为不同沉淀剂加入量对茶多酚沉淀率的影响。可以看出, 随着沉淀剂 Zn^{2+} 用量的增加, 茶多酚沉淀率提高, 但当 Zn^{2+} 与茶多酚的物质的量之比超过 1.5 时, 茶多酚沉淀率增加不大。在保证较高沉淀率的前提下, 应尽量避免沉淀剂用量过大而造成浪费, 故选择 $n_{\text{Zn}^{2+}}/n_{\text{TP}} = 1.5$ 为宜。

2.3 絮凝法脱除咖啡碱过程研究

利用天然食品添加剂 NW^[6] 可与咖啡碱形成复合物沉淀这一性质, 在沉淀酸转溶液中加入一定量的 NW, 实现咖啡碱与茶多酚的进一步分离, 可脱除沉淀酸转溶液中 50% 左右的咖啡碱。

笔者就 NW 的用量、沉淀酸转溶液的温度及 pH 值对絮凝法脱除咖啡碱效果的影响进行了研究, 实验结果分别见图 3、图 4 及图 5。

由图 3 可以看出, 不同 NW 加入量对沉淀酸转溶液中咖啡碱的脱除效果有显著的影响, 随着 $m_{\text{絮凝剂}}/m_{\text{caf}}$ 由 0.2 增到 0.8, 咖啡碱脱除率明显上升, 但当超过 0.8 时呈现下降趋势。因此, 选择 NW 加入量为沉淀酸转溶液中咖啡碱质量的 0.8 倍。

由图 4 可知, 随着温度的升高, NW 对咖啡碱的脱除率逐渐增加, 这是由于温度升高时分子运动加剧, 咖啡碱与茶多酚的缔合被破坏, 有利于咖啡碱与 NW 复合物的形成。而且, 根据沉淀生成动力学, 沉淀生成初期, 沉淀的生长为扩散速率控制, 扩散系数用 Stokes-Einstein 方程表示: $D = (KT)/(3\pi\eta d)$, 式中: K 为波尔兹曼常数, d 为布朗粒子直径, η 为溶液黏度。可见, 温度 T 的提高, 扩散系数 D 增大, 有利于絮凝颗粒的生长。初期形成的微细颗粒在搅拌剪切作用下通过碰撞而进一步凝聚成大颗粒沉淀。因此, 适当提高温度和适度的搅拌有利于复合物的

表 1 两种溶液环境中茶多酚、咖啡碱沉淀率

沉淀环境	50% 乙醇水溶液	水溶液
茶多酚沉淀率/%	96.15	95.70
咖啡碱沉淀率/%	52.67	80.28

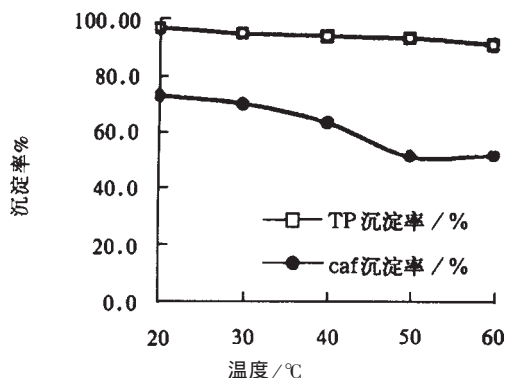


图1 温度对沉淀率的影响

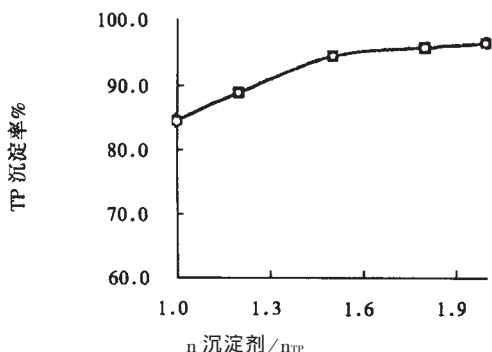


图2 沉淀剂加入量对沉淀率的影响

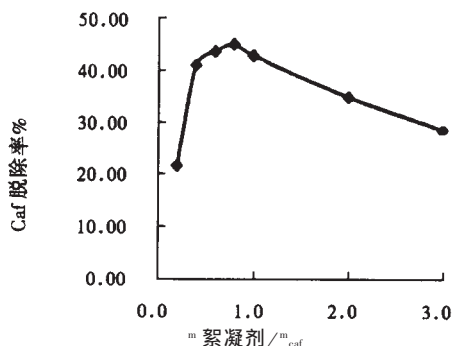


图3 NW加入量对caf脱除率的影响

形成和絮凝粒子的长大。但是,考虑到温度对高会造成茶多酚的氧化,因此选择50℃为适宜的操作温度。

由图5可以看出pH在3~6的范围内不会影响NW对咖啡碱的脱除率,而沉淀酸转溶液的pH为4左右,故不需另外调节pH值。

经过上述絮凝沉淀,在其优惠条件下,可以脱除沉淀酸转溶液中50%左右的咖啡碱。从而实现非溶剂法生产低咖啡碱含量的茶多酚产品,避免了传统方法脱咖啡碱时使用有毒的有机溶剂氯仿,提高了生产和产品的安全性。同时,絮凝过程也脱除了酸转溶液中的蛋白等胶体物质,使后续的乙酸乙酯萃取茶多酚过程避免了乳化现象的发生。

2.4 产品分析结论

本研究工艺所生产的茶多酚产品经过农科院茶叶研究所分析,乙醇环境下离子沉淀法所得产品,茶多酚和咖啡碱含量均达到部颁一级品要求,增加絮凝脱咖啡碱后咖啡碱含量下降1.6个百分点而茶多酚含量提高3.8个百分点,其它理化指标亦符合标准要求,茶多酚得率达13.9%。

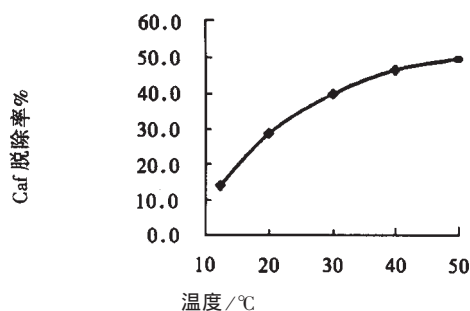


图4 温度对caf脱除率的影响

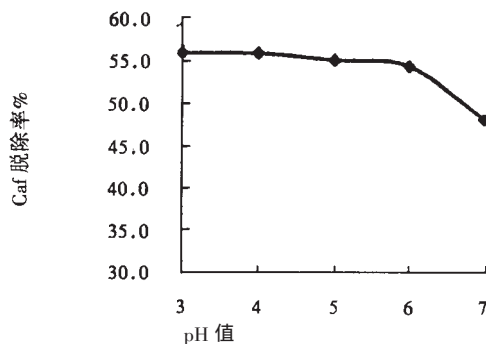


图5 pH值对caf脱除率的影响

可以看出,本研究所确定的离子沉淀——絮凝综合新工艺,不仅可以提高产品的茶多酚含量,大大降低咖啡碱含量,使产品质量高于一级品要求,而且产品得率也达到较高的水平。

3 结论

(1) 本工艺在50%乙醇水溶液环境下沉淀分离茶多酚,较传统的水溶液环境下沉淀茶多酚,可使茶多酚产品的咖啡碱含量降低三分之一。

(2) 对沉淀酸转溶液用NW进行絮凝沉淀,可脱除其中50%左右的咖啡碱。而NW为天然食品添加剂,无毒害,不与茶多酚发生反应。此工艺可用于生产低咖啡碱含量的茶多酚产品,开发出一种非溶剂法脱咖啡碱的新途径。

(3) 新工艺可生产茶多酚一级品,且茶多酚得率高达13.9%。

参考文献

- Ahmad N. et al. Green tea polphenols and cancer. Biologic mechanisms and practical implications (review). Nutrition Rev, 1999, 57(3): 78 ~ 83.
- 高永贵, 杨贤强, 周树红. 试论茶多酚清除生物自由基的高效性. 天然产物研究与开发, 1999, 11(2): 82 ~ 86.
- 张效林, 薛伟明, 李平等. 树脂吸附法分离茶多酚及咖啡碱. 化学工程, 2001, 29(3): 15 ~ 19.
- 严鸿德等. 茶叶深加工技术. 北京: 中国轻工业出版社, 1998.
- 车红荣, 苟小峰等. 茶多酚的乙醇水溶液提取及搅拌糟放大规律. 现代化工, 2001, 21(1): 29 ~ 31.
- 凌关庭等. 食品添加剂手册(第二版). 北京: 化学工业出版社, 1997.