

超滤膜分离技术提取茶多酚的研究

潘仲巍^{1,2}, 朱锦富², 李惠芬², 黄土芬², 李文良², 陈 森¹

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所, 甘肃, 兰州 730000; 2. 泉州师范学院 化学与生命科学学院, 福建 泉州 362000)

摘 要:以福建安溪铁观音茶叶的茶梗为原料,联合采用超滤法和沉淀法,水浸提其中活性成分茶多酚的最佳浸提条件为:温度(80 ±3),料液比 1 : 20,浸提时间 40 min. 使用 10 万分子量的超滤膜,在 25 的温度下,驱动压力 0.15 MPa,料液比 1 : 80 下进行超滤,使茶叶中的活性成分得到保留的情况下有效地澄清了茶汁,改善了茶饮料的感官品质. 进一步探讨了金属离子沉淀法自超滤后茶汁中提取茶多酚的条件,结果表明,最佳沉淀提取条件: Zn^{2+} 为沉淀剂, Na_2CO_3 溶液调节 pH = 6.00,茶多酚的沉淀率为 91.7%,纯度 97.1%.

关键词:茶多酚;超滤;离子沉淀;提取

中图分类号:TQ028.8

文献标识码:A

文章编号:1009 - 8224(2008)04 - 0052 - 07

茶多酚(Tea Poly-phenols, TP)是茶叶中三十几种酚类化合物的总称^[1-2],为茶叶中特有的主要成分,约占茶叶干基含量的 15% ~ 28%,它是决定茶叶风味、品质的主要物质,具有延缓衰老、抑制肿瘤、抗衰老、降胆固醇和预防龋齿等功效.

近年来,茶叶饮料在世界饮料市场占有越来越大的比例,我国作为世界茶叶生产和消费大国,生产茶饮料是国内饮料的发展方向.但在茶饮料生产过程中,由于茶水中的多酚类物质和水溶性蛋白质等络合形成絮状沉淀^[3],导致茶饮料冷却后出现浑浊沉淀现象.茶叶资源的澄清技术通常将过滤和离心联合使用,工艺繁琐、历时长、电能耗费大,使用絮凝剂、澄清剂或沉淀剂虽对产品的澄清度与冷溶性有所改善^[4],但加入的外源物对茶饮料的感官品质产生不利的影响.

膜技术于 20 世纪 50 年代初因海水淡化而发展^[5],目前该技术已成为一项新兴的用于澄清、分离、除菌和浓缩等方面的绿色和节能技术.膜分离技术具有以下优点:膜分离过程的能耗比较低;适合热敏性物质分离;分离装置简单、操作方便;工艺适应性强;便于回收;没有二次污染.

茶多酚的提取已有诸如树脂吸附法、超临界萃取法、超声波浸提法等方法的报道^[6],但以传统的溶剂提取法和金属盐沉淀方法的研究和报道较多^[7-10].但这两种方法由于加入了较多的外源物,使所提取的茶多酚产品均有不同程度的污染,并且其色泽也较重,使其广泛应用受到了限制.

本文以福建安溪铁观音茶叶的茶梗为原料,采用超滤膜分离法成功地除去了水浸出液中的果胶、蛋白质等物质,改善了茶饮料的感官品质;继而以离子沉淀法制得纯度较高的茶多酚.

1 实验部分

1.1 材料和试剂

铁观音茶梗由泉州闽南茶道提供;超滤膜(分子量 3 万、5 万、10 万)购自上海摩速科技器材有限公司;茶多酚标准品购自福建福州日晷科技开发有限公司(多酚纯度 > 99%);其余所用试剂均为分析纯,所用水为蒸馏水.磷酸氢二钠($Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$)、磷酸二氢钾(KH_2PO_4)、无水氯化钙($CaCl_2$)、氯化钡($BaCl_2$)、氯化铁($FeCl_3$)、无水碳酸钠(Na_2CO_3)、盐酸(HCl)、乙酸乙酯($C_2H_5COOC_2H_5$)、甲醛($HCHO$)、硫脲($(NH_2)_2CS$)、

收稿日期:2008 - 05 - 23

作者简介:潘仲巍(1965 -),男,福建南安人,副教授,博士,从事分离科学研究.

基金项目:教育部科学技术重点研究项目(204146);福建省自然科学基金资助项目(E0640019);福建省教育厅科技资助项目(JA05316)

氢氧化钠(NaOH)购自上海联试化工试剂有限公司;硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、酒石酸钾钠($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)、氨氮标液($\text{NH}_4 - \text{N}$)、茚三酮($\text{C}_9\text{H}_4\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)购自天津基准化学试剂有限公司;氯化亚锡($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)购自上海试剂四厂;氯化锌(ZnCl_2)购自天津市大茂化学试剂厂;浓硫酸(H_2SO_4)、乙酸钠($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、冰乙酸(CH_3COOH)购自龙吉利化工试剂有限公司;葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$)购自广西陇化工厂;蒽酮($\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}$)购自国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器

721E型可见分光光度计(上海光谱仪器有限公司);Mapada16/18紫外分光光度计(上海美谱达仪器有限公司);HH-2数显恒温水浴锅(国华电器有限公司);CL-2型恒温加热磁力搅拌器(上海实验仪器厂有限公司);TC-套式恒温器(浙江新华医疗器械厂);pHS-3C数字酸度计(杭州东星仪器设备厂);离心机(厦门精艺兴业科技有限公司);超滤杯(容量80 mL/300 mL,上海摩速科技器材有限公司);赛多利斯BS系列电子天平(北京赛多利斯仪器系统有限公司);SHB-III循环式多用真空泵(郑州长城科工贸有限公司);九阳料理机(市售);KQ-300DE型数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);501型超级恒温器(上海实验仪器厂有限公司);烘箱(上海精宏实验设备有限公司)。实验所用的超滤装置如图1所示。

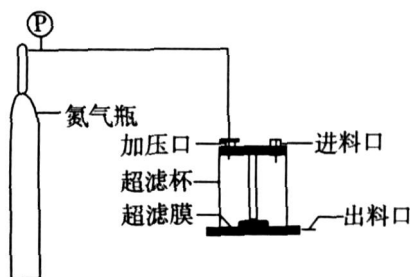


图1 超滤装置图

1.3 实验步骤

(1)浸提:称取一定量的茶梗用料理机捣碎后加入一定量的去离子水,在恒温器中加热至 $(80 \pm 3)^\circ\text{C}$,按一定的料液比在一定的时间内浸提;(2)将浸提后的茶汁经200目的筛网初滤,去除茶渣后抽滤、过滤;(3)将滤后的茶汁按一定比例与水混合,稀释后的茶汁置于超滤杯中,按超滤装置图1进行超滤,将超滤后所得的茶汁移至密封容器中,在冰箱中保存,待用;(4)取一定量超滤后茶汁,向其中加入金属盐,用1 mol/L的 Na_2CO_3 溶液调节pH值至沉淀完全;(5)过滤:离心分离后,收集沉淀;(6)酸化萃取:将沉淀酸化,用乙酸乙酯萃取;(7)减压蒸馏:将有机相减压蒸馏,真空干燥后即得淡黄色茶多酚粗品。

1.4 理化成分分析方法

茶汁中茶多酚(TP)采用酒石酸铁比色法测定^[11],茶多酚含量按 $w(\%) = A \times 1.957 \times 2 \times L_1 \times 100 / (1000 \times L_2 \times M)$ 计算。其中 L_1 是试样的总量(mL); L_2 是测定时的用液量(mL); M 是试样的质量(g); A 是试样的吸光度;1.957是指用10 mm比色杯,当吸光度等于0.50时,茶汤中含TP相当于1.957 mg。

茶汁中蛋白质(PRO)总量采用紫外分光光度法测定^[12];茶汁中果胶(PEC)含量采用果胶酸钙重量法测定^[13];茶汁中氨基酸(AA)含量采用茚三酮比色法测定^[14];茶汁中可溶性糖(SS)含量采用蒽酮比色法测定^[15]。

2 结果与讨论

2.1 浸提过程工艺条件研究

2.1.1 料液比对TP浸出率的影响 称取1.000 0 g磨碎茶叶分别置于不同体积(温度为 $(80 \pm 3)^\circ\text{C}$)的水中,浸提40 min,固液分离后定容50 mL,测定茶汁中TP的含量,结果如图2所示。图2中,测得TP占干茶叶的百分比表示浸出率。

图2的结果表明,TP的浸出率随着水用量的增加而增大,当料液比大于1:20后TP浸出率增加变得缓慢,此时液料比对TP的浸出率影响不大,为了节约溶剂(蒸馏水)和后续处理的方便,选择料液比为1:20作为最适宜料液比。

2.1.2 浸提时间对浸出率的影响 称取相同质量的磨碎茶叶(1.000 0 g),料液比1:20,温度为 $(80 \pm 3)^\circ\text{C}$ 的条件下,考察浸提时间对TP浸出率的影响,如图3所示。

由图3可见,TP浸出率随着时间的延长而增加,40 min后趋向稳定;本实验选择40 min作为最适宜浸提时间。

2.1.3 温度对浸出率的影响 称取相同质量的磨碎茶叶(1.000 0

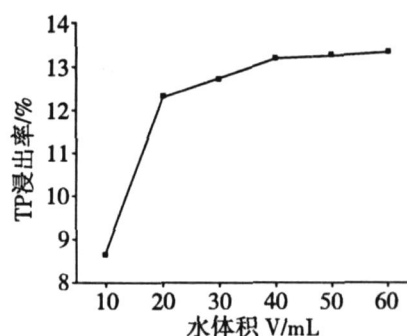


图2 料液比对浸出率的影响

g),在料液比 1 20,浸提时间 40 min 的情况下,考察浸提温度对 TP 浸出率的影响,如图 4 所示.由图 4 可见,温度对 TP 浸出率影响比较显著,当温度低于 80 时,TP 浸出率随着温度的升高而升高;超过 80 后,TP 浸出率随着温度的升高呈现下降的趋势.温度的升高无疑可以增加 TP 的溶解度,故适当提高温度对 TP 的提取是有利的,但过高的温度会使 TP 发生氧化,导致浸出率下降.本实验选择 TP 的最适宜浸提温度为 80 .

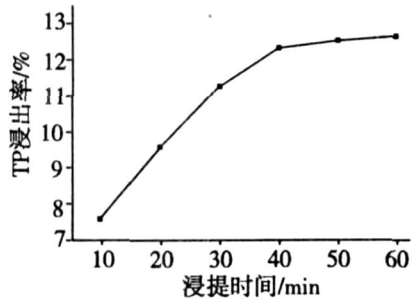


图 3 浸提时间对浸出率的影响

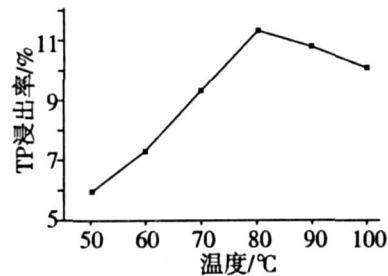


图 4 浸提温度对浸出率的影响

综上所述,水浸提 TP 较适宜条件为:料液比 1 20,温度 80 ,浸提时间 40 min.在此浸提条件下,TP 浸出率为 13.3 %.

2.2 超滤过程对提取茶多酚的影响

超滤的机理是利用膜孔选择性的筛分作用,在压力驱动下,把溶液中微粒、悬浮物、胶体和高聚物等大分子物质与溶剂和小分子溶质分离.经过超滤后,可将茶汁中大部分大分子物质(蛋白质、果胶等)截留,有利于后续 TP 的提取,从而提高 TP 的纯度.

2.2.1 超滤茶汁与超滤膜通量 膜通量是指单位时间内、单位面积膜上透过的溶液体积.在茶汁的超滤过程中,影响超滤膜膜通量因素有物料浓度、膜孔径、操作压力、转子转速、温度和超滤膜污染程度等.

茶汁的浓度越大,超滤膜通量就越小,而且膜污染越严重,本实验的结果表明将浸提液 1 20 的料液比稀释 4 倍后的料液比即 1 80 为超滤过程最适宜料液比.

超滤膜孔径的选择直接影响着茶汁超滤膜通量,超滤膜分子量越大超滤膜孔径越大,选用分子量越大的超滤膜则茶汁的膜通量越大.用水作为通过液时对用 3 万、5 万、10 万三种不同分子量的超滤膜研究表明,10 万分子量超滤膜的水超滤膜流量比 5 万分子量超滤膜高 1 ~ 2 倍左右,而比 3 万分子量超滤膜高 3 倍左右.当用茶汁作为通过液时,10 万分子量超滤膜的茶汁通过液是 5 万分子量超滤膜高 1.5 倍,而比 3 万分子量超滤膜高 3 ~ 4 倍.所得结果如表 1 所示.

表 1 超滤膜孔径对膜通量的影响								mL
测定时间/ min		1	2	3	4	5	6	7
3 万分子量	水	12.7	25.2	36.9	48.5	60.6	72.4	84.5
	茶汁	4.8	9.2	13.0	16.5	19.4	23.4	27.2
5 万分子量	水	18.1	36.0	47.9	71.9	89.5	107.3	124.9
	茶汁	8.0	15.2	20.1	25.2	30.1	35.2	40.1
10 万分子量	水	43.2	86.1	129.0	171.9	214.9	257.8	300.9
	茶汁	10.2	18.7	26.5	34.2	42.1	50.2	58.1

超滤茶汁时的温度对茶汁也有较大的影响,操作温度升高,可使茶水的粘度降低,减少了溶质的流动阻力.对 TP 来说,在低温时,茶水中的 TP 易和其他物质形成茶乳酪,呈絮状沉淀,所以截留率升高.当温度上升时,茶乳酪重新溶解,因为茶多酚分子较小,易于通过超滤膜,故截留率下降.但是温度过高使 TP 易于氧化,本实验温度在室温(25)下进行超滤.

压力是超滤的驱动力,所以压力的升高可使膜通量增加,以茶汁作为通过液,实验研究表明,在 0.10、0.15、0.18 MPa 三种不同条件下,在初始阶段,差异显著,但是,过一段时间后,压力对膜通量影响不大.但是当压力(大于 0.25 MPa)过大时膜通量严重下降,而本实验研究表明当压力超过 0.20 MPa 会使超滤膜寿命大大降低.超滤压力对膜通量的影响如表 2 所示.

表 2 不同超滤压力对膜通量的影响 mL

测定时间/ min	1	2	3	4	5	6	7
0.10 MPa	9.5	17.4	24.9	32.6	40.2	47.7	55.5
0.15 MPa	10.2	18.7	26.5	34.2	42.1	50.2	58.1
0.18 MPa	10.5	18.9	26.9	35.1	42.7	50.9	59.2

2.2.2 茶汁超滤前后化学成分研究 超滤后茶汁的化学成分与超滤前茶汁的化学成分的对比实验研究表明:超滤后可将茶汁中大部分大分子物质(蛋白质、果胶)截留,同时也可以将茶汁中活性成分尽可能的保留.影响茶汁超滤前后化学成分的因素有:膜孔径、操作压力以及温度等.本实验在室温下(25)研究不同膜孔径和不同操作压力下茶汁中化学成分的变化.

(1)膜孔径对茶汁中化学成分的影响.在室温(25)下,操作压力控制在 0.15 MPa 下,分别选用分子量为 3 万、5 万、10 万三种不同孔径超滤膜进行实验,茶汁中化学成分的变化及保留率如表 3 所示.

表 3 不同分子量的超滤膜对茶汁中化学成分的影响

超滤膜孔径	项目	茶多酚(TP)	氨基酸(AA)	可溶性糖(SS)	蛋白质(PRO)	果胶(PEC)
10 万分子量	原料液/ %	12.43	0.40	1.20	4.24	5.20
	超滤液/ %	8.90	0.32	0.94	1.10	0.33
	保留率/ %	71.65	80.00	78.30	25.94	6.35
5 万分子量	超滤液/ %	8.32	0.29	0.74	0.99	0.19
	保留率/ %	66.90	72.50	61.7	23.35	3.65
3 万分子量	超滤液/ %	3.13	0.19	0.51	0.64	0.00
	保留率/ %	25.18	47.50	42.50	15.09	0.00

注:茶叶中各成分均用各成分占干茶叶的百分比表示.

从表 3 数据可以看出,经过不同分子量的超滤膜,茶汁化学成分变化不同:其中大分子物质果胶、蛋白质含量明显减少.在茶汁饮料生产中,蛋白质往往是引起体系中状态不稳定的主要物质,它能与茶多酚等物质络合导致饮料中较小分子物质慢慢凝聚成大颗粒沉淀析出,使茶饮料变浑浊.经过 10 万、5 万、3 万三种不同分子量的超滤膜后蛋白质含量从茶叶干物质含量 4.24 %降至 1.10 %、0.99 %、0.64 %.果胶也是引起茶汁浑浊沉淀原因之一,经过三种不同分子量的超滤膜后基本能将其去除;而茶多酚、氨基酸、可溶性糖等活性成分的保留率随着超滤膜分子量减小逐渐下降,尤其是 3 万分子量的超滤膜与 5 万分子量、10 万分子量的超滤膜相比保留率差异很大,3 万分子量的超滤膜保留率较其他两种超滤膜下降较大,截留了大量的活性成分,5 万分子量的超滤膜与 10 分子量的超滤膜对活性成分的保留相差不大,综合考虑膜通量及保留率,本实验选择 10 万分子量的超滤膜进行后续实验.

(2)操作压力对茶汁中化学成分的影响.在室温下(25),用 10 万分子量的超滤膜,分别在 0.10、0.15、0.18 MPa 的操作压力下实验,研究结果如表 4 所示.

表 4 不同超滤压力对茶汁中化学成分的影响

操作压力	项目	茶多酚(TP)	氨基酸(AA)	可溶性糖(SS)	蛋白质(PRO)	果胶(PEC)
0.10 MPa	原料液/ %	12.43	0.42	1.20	4.24	5.61
	过滤液/ %	9.20	0.35	0.97	1.06	0.38
	保留率/ %	74.01	83.3	80.8	25.00	6.77
0.15 MPa	过滤液/ %	8.51	0.34	0.94	1.10	0.35
	保留率/ %	68.46	81.00	78.30	25.94	6.24
0.18 MPa	过滤液/ %	8.32	0.32	0.93	1.14	0.21
	保留率/ %	66.93	78.60	77.50	26.89	5.53

注:茶叶中各成分均用各成分占干茶叶的百分比表示.

由表 4 可见,超滤压力对茶汁中的化学成分的影响结果为:超滤后茶汁中活性成分的保留率随压力的增加而减小.但较低的压力使膜通量降低显著,浪费时间.本实验选择 0.15 MPa 的压力作为最适宜操作压力.

2.2.3 超滤对茶汁 pH 的影响 实验研究表明采用不同分子量的超滤膜时,对超滤前后茶汁的 pH 值影响不大,实验结果见表 5.

表 5 不同分子量的超滤膜对茶汁 pH 值的影响(室温:25℃)

项目	原料液	10 万分子量	5 万分子量	3 万分子量
pH	5.92	5.98	5.93	5.95

2.2.4 超滤前后感官品质的变化 将 3 万、5 万、10 万分子量三种不同超滤膜超滤液及原茶汁密封保存于冰箱中分别在 1、3、7、15、30 d 观察其澄清度,以考察其感官品质.结果如表 6 所示.

表 6 贮藏时茶汁澄清度的变化

时间/d	1	3	7	15	30
原茶汁	+	++	++	+++	+++
3 万分子量	-	-	-	-	-
5 万分子量	-	-	-	-	±
10 万分子量	-	-	-	-	±

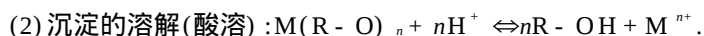
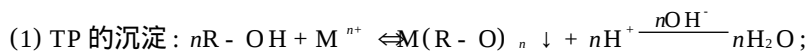
注:“+”表示浑浊、沉淀的程度,“-”表示茶汁澄清,“±”表示有极少量沉淀.

由表 6 可见,无论采用何种分子量的超滤膜,经过超滤后茶汁的抗沉淀能力均大大提高,基本上解决了茶饮料冷却后出现浑浊的现象,所以,超滤改善了茶汁的感官品质.

在超滤过程中,由于浓差极化,被分离物料中某些成分吸附、留存在膜的表面和膜孔径中造成超滤膜的污染.污染后超滤膜的膜通量下降,超滤效果恶化,膜寿命缩短,会严重影响超滤过程的工作效率,必须对膜进行定期清洗^[16].本实验对超滤膜的清洗步骤如下:(1)去离子水冲洗超滤膜;(2)超滤膜浸入 0.125 mol/L 的 NaOH 清洗液中于超声波中清洗(功率为 20 W、清洗时间为 30 min).清洗完成后待用的超滤膜用 0.5% 的甲醛溶液湿态保存.

2.3 沉淀过程各因素对茶多酚沉淀率的影响

沉淀法是利用茶多酚能与一些可溶性金属离子生成络合物沉淀的特性,使 TP 从茶叶浸提液中以沉淀的形式分离出来,然后再用酸溶解沉淀使 TP 游离析出的一种提取茶多酚的方法.其原理为:



茶多酚的沉淀率 $Q(\%)$ 为在一定 pH 值下,与沉淀剂形成沉淀的 TP 质量与沉淀前溶液中 TP 的质量比,即质量分数,按其计算公式为:

$$Q = (1 - \beta \frac{C_e}{C_0}) \times 100\%. \quad (1)$$

式中, $\beta = V_e / V_0$, V_0 是调 pH 前 TP 溶液的体积, V_e 是调节 pH 使 TP 部分沉淀后 TP 溶液的体积, C_0 是 TP 溶液的起始浓度(%), C_e 是 TP 部分沉淀后上清液中 TP 浓度.

2.3.1 沉淀剂的选择 称取 4 份 2.000 0 g 茶叶末,按前述方法超滤后,分别以 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Fe^{3+} 作沉淀剂^[9-10],用 Na_2CO_3 调节各自的 pH 值,使它们均沉淀完全(取上层清液 2 ~ 3 mL,加入 1 滴 Na_2CO_3 溶液,若无沉淀产生,则说明滤液已沉淀完全),离心分离,按式(1)计算各自的沉淀率,实验结果如表 7 所示.

表 7 沉淀剂种类对沉淀率的影响

沉淀剂	Zn^{2+}	Ca^{2+}	Ba^{2+}	Fe^{3+}
沉淀率/%	90.90	52.00	64.60	84.60
pH 值	5.72	8.45	7.60	6.42

由表 7 可见,4 种金属离子对 TP 的沉淀率顺序为: $\text{Zn}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$.实验过程中发现,以 Fe^{3+} 为沉淀剂,虽然沉淀率达 84.6%,但 Fe^{3+} 与 TP 生成的络合物颜色较深,操作过程不易控制; Ba^{2+} 对人体有毒,不宜选用; Ca^{2+} 虽然成本低,但沉淀过程中碱性太强,会使 TP 氧化损失,且沉淀率低,所以 Fe^{3+} 、 Ba^{2+} 、 Ca^{2+} 都不适宜作为 TP 的沉淀剂. Zn^{2+} 不但对 TP 的沉淀率高,且在酸性条件下就能使 TP 完全沉淀,避免碱性条件引起的 TP 氧化变性,因此本实验以 ZnCl_2 作为沉淀剂.

3.3.2 沉淀剂用量 称取 2.000 0 g 茶叶末,按前述方法超滤后,分别加入不同量的 Zn^{2+} 作沉淀剂,用 Na_2CO_3 调节 pH 值,沉淀完全后离心分离,按式(1)计算沉淀率.结果如图 5 所示.

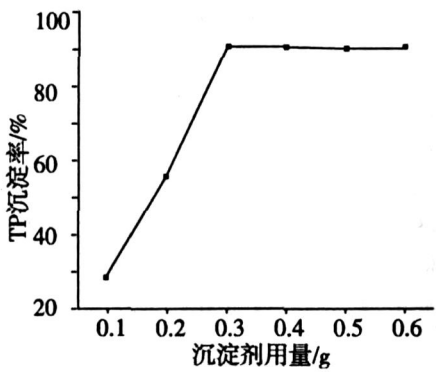


图 5 沉淀剂用量对沉淀率的影响

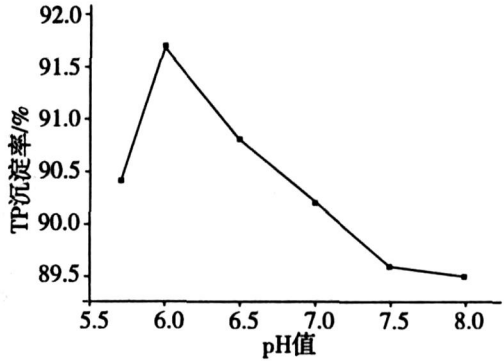


图 6 pH 值对沉淀率的影响

由图 5 可知,随着沉淀剂用量的增加,TP 的沉淀率逐渐上升,当加入沉淀剂用量 $\geq 0.3\text{ g}$ 时(即 $m_{\text{沉淀剂}}/m_{\text{茶叶}} \geq 3/20$),TP 的沉淀率基本保持恒定.本实验选择 $m_{\text{沉淀剂}}/m_{\text{茶叶}} = 3/20$ 作为最适宜沉淀剂用量.

2.3.3 pH 值对 TP 沉淀率的影响 2.000 0 g 茶叶末超滤后,分别加入 0.3 g Zn^{2+} 作为沉淀剂,用 0.1 mol/L Na_2CO_3 调节 pH 值,在不同的 pH 值下,按式(1)计算沉淀率,结果如图 6 所示.

由图 6 可见,当 $\text{pH} = 6.0$ 时,TP 沉淀率最高;当 $\text{pH} > 6.0$ 时,随着 pH 值增加,TP 沉淀率下降.这是因为 pH 过高引起 TP 氧化,本实验以 $\text{pH} = 6$ 作为最适宜沉淀 pH 值.

综上所述,以 Zn^{2+} 为沉淀剂, Na_2CO_3 溶液调节 $\text{pH} = 6.00$ 后茶多酚的沉淀率为 91.7%.

3.3.4 转溶、萃取、蒸馏 用 3 mol/L HCl 对沉淀阶段所得的 TP 盐沉淀进行转溶,把转溶后所得的茶多酚溶液用乙酸乙酯以 1:1 的体积比进行萃取,时间约 5 min,连续萃取 3 次.常压下蒸馏除去乙酸乙酯溶剂时,由于乙酸乙酯的沸点为 77.1,需要在较高的温度下进行蒸馏.考虑到随着温度的升高,TP 氧化会加剧,本实验选用减压蒸馏除去乙酸乙酯.在 -0.08 MPa 下,加热到 50 左右即可蒸馏除去乙酸乙酯.

3 茶多酚的提取率和纯度

按上述最佳工艺条件下制得的茶多酚,经真空干燥后,为深黄色的粉末.

(1) 茶多酚总提取率($P/\%$)为从一定的干茶末中提取的 TP(m)质量与干茶末(M)的质量之比,即

$$P = \frac{m}{M} \times 100\% \quad (2)$$

(2) 准确称量提取得到的茶多酚,根据式(2)计算得茶多酚的总提取率为 8%.

(3) 采用酒石酸亚铁比色法和紫外分光光度法测定本实验制得的茶多酚制品中 TP 的纯度为 97.1%,比用沉淀法制得的 TP 纯度提高了 7.1%.

(4) 对制得的茶多酚样品进行红外光谱扫描,结果如图 7 所示.图 7(a) 为自制茶多酚红外光谱图,图 7(b) 为茶多酚标准品红外光谱图,其两图基本能够重合.

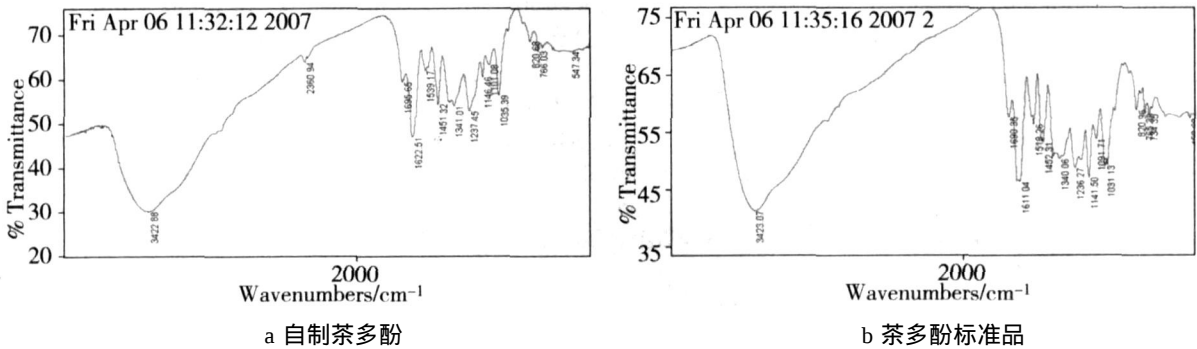


图 7 茶多酚的红外光谱图

由图 7(a) 可见,样品在 1620 cm^{-1} 和 1540 cm^{-1} 左右有苯环吸收峰,在 1230 cm^{-1} 和 1030 cm^{-1} 及 820 cm^{-1} 附近有吡喃的吸收峰,可见该制品具有苯基和吡喃的结构;在 3420 cm^{-1} 左右有酚性羟基的强吸收,说明

该制品具有 2 - 苯基苯并吡喃环的基本结构. 且在 $1\ 690\ \text{cm}^{-1}$ 及 $1\ 450\ \text{cm}^{-1}$ 有酯基的吸收峰, 应为儿茶素的酯.

4 结论

本文将超滤法和沉淀法联合使用, 在有效澄清茶汁的基础上, 成功提取了茶叶中的主要活性成分——茶多酚. 提取工艺分为三个步骤: 水浸提、超滤和沉淀. 在最适宜浸提条件下, TP 浸出率为 13.3%; 使用 10 万分量子的超滤膜, 在最适宜超滤条件下, 在保留活性成分(茶多酚)的情况下有效去除了果胶、蛋白质等大分子物质, 从而改善了茶饮料的感官品质; Zn^{2+} 离子沉淀法自超滤后茶汁中提取茶多酚的结果表明: 茶多酚的沉淀率为 91.7%, 茶多酚的纯度为 97.1%, 茶多酚的总提取率为 8%.

参考文献:

- [1] 贡长生. 茶多酚的提取和应用研究进展[J]. 现代化工, 1999(19): 14 - 16.
- [2] 单夏锋. 茶多酚的开发和应用[J]. 中国食品添加剂, 2000(4): 49 - 51.
- [3] 方元超, 杨 柳, 白小佳. 影响饮料生产中茶乳酪形成因素的探讨[J]. 食品工业科技, 1999(20): 13 - 15.
- [4] MIZUSAWA K. Application of enzymes to fruit juices and tea drinks[J]. Gekan Fudo Kemikaru, 1994(10): 36 - 41.
- [5] 安树林. 膜科学技术实用教程[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [6] 张庆云. 茶多酚提取方法的进展[J]. 中国茶叶, 2003, (1): 16 - 17.
- [7] 胡秋辉, 姜 梅, 朱建成. 茶叶中咖啡因和茶多酚提取技术研究[J]. 天然产物研究与开发, 1997, 9(2): 63 - 66.
- [8] 吴明光, 王金茂. 茶叶中儿茶素、咖啡因和叶绿素的提取和分析鉴定[J]. 厦门大学学报: 自然科学版, 1995, 34(1): 140 - 142.
- [9] 葛宜掌, 金 红. 茶多酚的离子沉淀提取法[J]. 应用化学, 1995, 12(2): 107 - 109.
- [10] 葛宜掌, 金 红. 茶多酚提取新方法[J]. 中草药, 1994, 25(3): 124 - 125.
- [11] 中华人民共和国国家标准. 茶 - 茶多酚测定[S]. GB/T 8313 - 2002.
- [12] 卫生部国家标准化管理委员会. 中华人民共和国国家标准食品卫生检验方法理化部分(一)[M]. 北京: 中国标准出版社, 2003.
- [13] 大连轻工业学院八大院校. 食品分析[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2005.
- [14] 朱文廉, 钟海文, 张爱琴. 植物生理实验[M]. 北京: 高等教育出版社, 1990.
- [15] 张妙霞, 孔祥生, 郭秀璞, 等. 蒽酮法测定可溶性糖显色条件的研究[J]. 洛阳农专学报, 1997, 4(17): 24 - 28.
- [16] 安树林. 膜科学技术实用教程[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.

Study on Clarifying Tiekuanyin Tea Juice of Ultra-filtration Technique and Extraction of Poly-phenols (TP) by Ion Depositing Method

PAN Zhong-wei^{1,2}, ZHU Jir-fu², LI Hui-fen², HUANG Shi-fen², LI Wen-liang², CHEN Miao¹

(1. Lanzhou Institute of Chemical Physics, Gansu 730000, China)

(2. School of Chemical and Biological Science, Quanzhou Normal University, Fujian 362000, China)

Abstract: The tea poly-phenols (TP) were extracted by the methods of ultra-filtration combined with deposition from the stems of Tiekuanyin tea produced in Anxi, Fujian. The optimal conditions of leaching TP with water are as follows: temperature (80 ± 3) , ratio between material and liquor 1 : 20, time 40 min. Using 10 thousand molecular weight of ultra-filtering membrane at the ultra-filtration condition of 25, 0.15 MPa driving pressure, ratio between material and liquor 1 : 80. So active components at tea are preserved, tea juice is clarified effectively and quality of sense for tea beverage is improved. Furthermore, the precipitating conditions of TP at tea juice after ultra-filtering are discussed by metal ion precipitation method. The appropriate conditions of precipitation method are: Zn^{2+} as precipitator, adjusting pH = 6.00 of solution with Na_2CO_3 , and the deposition rate and purity of TP are 91.7% and 97.1%, respectively.

Key words: tea poly-phenols; ultra-filtration; ion precipitation; extraction