

茶叶抗氧化剂及副产品综合制取

曹 栋 裘爱泳 江志伟

(粮油科学与工程系)

摘要 研究了以碎茶为原料获得了在一次工艺中制取茶叶抗氧化剂、咖啡碱、叶绿素的
最佳工艺条件,并对茶多酚的纯度与抗氧化性的关系,柠檬酸对茶多酚的抗氧化增效
作用进行了研究,指出茶多酚作为抗氧化剂产品必须具有较高的纯度。

关键词 茶;茶多酚;咖啡碱、叶绿素;抗氧化剂;儿茶素

0 前 言

我国是世界上主要的产茶国之一,也是最先发现和利用茶叶的国家。唐代陆羽所著《茶经》就是世界上第一本系统论述茶叶的专著。近年来世界茶叶生产稳步增长,我国的云南、福建、湖南、江西、江苏等省都是重要的产茶区。由于茶叶含有大量对人体有益的成分(如蛋白质、氨基酸、脂肪、多种维生素、矿物质、茶多酚、生物碱等(见表1)^[1]。茶叶已成为人们日常生活中使用量最大的饮料之一。然而我国目前茶叶的应用水平很低,特别是对碎茶,废茶的利用与日本、印度、前苏联、斯里兰卡、英国等国相比尚处于落后局面。日本从茶叶中提取的多酚类物质单宁,单宁酸可与烟中尼古丁化合成无毒的复合物,多酚类物质对烟碱有较好的过滤作用,研制成低烟碱含量的香烟——茶烟。日本还从茶叶的枝叶中提取酚醛酯,聚合后的物质用于胶合板工业。印度从废茶叶中提取咖啡碱。英国迈索尔食品研究中心从碎茶中直接提取三十烷醇,英国费拉默蒂有限公司研制成功茶酒,如威士忌茶酒,白兰地茶酒。前苏联学者则从碎茶中提取茶红素与茶黄素并应用于高档食品。80年代中期,日本又研制成功了商品化的茶叶天然抗氧化剂。我国这些方面工作还处于起步阶段,前商业部茶叶司也曾多次列项鼓励全国各茶叶研究所等单位大力开展低档茶的应用。目前我国低档茶的应用研究除制作茶精外,主要研究方向都集中在以茶叶为原料制取天然抗氧化剂上。

以上研究基本上都是对茶叶进行单类成分的应用研究。本研究是对低档茶进行综合开发,探讨了在一次工艺中同时制取作为油脂稳定剂的茶多酚,以及咖啡碱,叶绿素的可行性及最佳工艺条件。由于茶多酚,咖啡碱,叶绿素在医药、食品等方面有着重要作用,因而本研究将为低档茶的利用提供更广阔的前景,并为提高作为油脂稳定剂的茶多酚的质量提供依

收稿日期:1994-02-26

据。

表 1 茶叶中主要成分含量

成 分	芽	第 1 叶	第 2 叶	第 3 叶	第 4 叶	第 5 叶	茎梗
水 分 (%)	77.60	76.70	76.30	76.00	73.80	—	34.60
单宁物质 (%)	24.38	24.61	22.18	20.11	17.60	—	11.22
L-EGC (mg/g)	19.6	24.2	32.1	36.1	—	—	22.00
DL-GC+D-EC+DL-C (mg/g)	7.8	12.2	14.3	15.0	—	—	11.1
L-EGCG (mg/g)	70.0	90.4	86.9	64.9	—	—	23.4
L-ECG (mg/g)	24.2	22.7	18.4	13.4	—	—	4.6
咖啡碱 (%)	3.78	3.64	3.19	2.62	2.19	—	1.63
蛋白质(粗) (%)	33.81	32.26	29.67	21.23	23.73	—	21.60
粗纤维 (%)	6.34	6.44	7.06	8.46	—	—	—
淀 粉 (%)	0.11	0.19	0.30	—	—	—	—
还原糖 (%)	0.99	1.15	1.40	—	—	—	—
全果胶 (%)	2.45	3.31	3.80	4.31	4.51	—	2.11
醚浸出物 (%)	6.98	7.90	11.35	11.43	—	—	8.03
水浸出物 (%)	46.74	47.52	46.90	45.59	43.70	—	44.37
V-C (mg/g)	3.58	3.98	5.15	5.15	5.19	—	2.05
总灰分 (%)	5.38	5.59	5.46	5.48	5.44	—	6.02

1 材料与方法

1.1 原料

茶叶 江苏常州雪堰费巷茶场,水分含量 8%。

1.2 工艺路线

目前由茶叶制取茶多酚主要有如下三条工艺路线^[2]:

1) 用含水的有机溶剂提取→氯仿脱咖啡碱和色素→乙酸乙酯萃取→浓缩干燥。

2) 用水或有机溶剂提取→有机溶剂脱色素→浓缩干燥。

3) 有机溶剂提取→重金属沉淀→酸溶→有机溶剂萃取→浓缩干燥。而由茶叶制取咖啡碱主要有升华法与溶剂提取法^[1],前者由于产量小工业上已不采用。综合以上各工艺,本研究的工艺流程如图 1。

1.3 茶多酚纯度的测定

国标法,见 GB8313-87*

1.4 茶多酚抗氧性的测定

瑞士 617 型 Raneinnat 仪,仪器条件:测定温度 120±2℃,空气流量 20L/h。

* 国标法测出的茶多酚含量偏高,本文只要求相比较,因此不对国标法中的系数作校正。

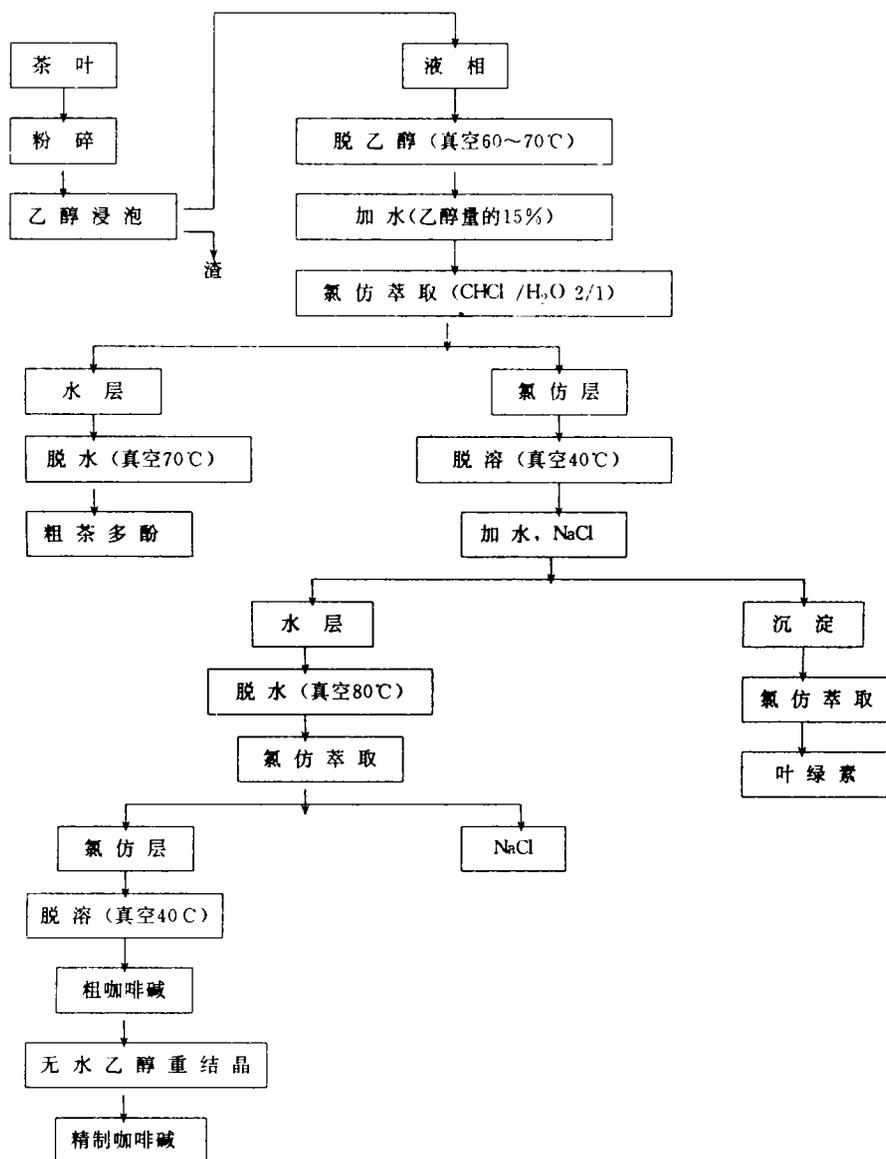


图1 茶叶综合利用工艺流程

1.5 咖啡碱纯度的测定^[3]

HPLC法 仪器型号为日立 638-50型 HPLC.

1.6 叶绿素纯度的测定^[4]

HPLC法 仪器型号为日立 638-50型 HPLC.

1.7 茶多酚、咖啡碱、叶绿素得率的测定

均采用重量法。

1.8 正交表的设计

为了寻找出最佳工艺条件,本研究采用了正交设计法。据资料介绍,一般认为浸出温度,乙醇溶液的浓度,料液比,浸出时间是对茶叶中这三种成分的浸出速率,浸出效果及产品质量影响较大的因素,因此本研究选用三水平四因素的正交表 $L_9(3)^4$ 作9次试验。按 $L_9(3)^4$

正交表排列试验方案如表 2.

表 2 $L_9(3)^4$ 排列试验方案

试验号	A		B		C		D	
	浸出温度 (°C)		浸出时间 (h)		料液比 (w/w)		乙醇浓度 (%)	
1	A ₁	60	B ₁	2	C ₁	1 : 10	D ₁	95
2	A ₁	60	B ₂	3	C ₂	1 : 14	D ₂	85
3	A ₁	60	B ₃	4	C ₃	1 : 17	D ₃	70
4	A ₂	70	B ₁	2	C ₂	1 : 14	D ₃	70
5	A ₂	70	B ₂	3	C ₃	1 : 17	D ₁	95
6	A ₂	70	B ₃	4	C ₁	1 : 10	D ₂	85
7	A ₃	80	B ₁	2	C ₃	1 : 17	D ₂	85
8	A ₃	80	B ₂	3	C ₁	1 : 10	D ₃	70
9	A ₃	80	B ₃	4	C ₂	1 : 14	D ₁	95

2 结果与讨论

2.1 正交表的分析

$L_9(3)^4$ 正交表的试验结果见表 3.

表 3 $L_9(3)^4$ 实验结果

试验号	A	B	C	D	粗茶多酚 得率 (%)	茶多酚 纯度 (%)	茶多酚** 回收率 (%)	茶多酚* 抗氧性 (min)	咖啡碱 回收率** (%)	叶绿素** 回收率 (%)
1	1	1	1	1	12.0	80.2	9.62	156	1.1	0.072
2	1	2	2	2	21.5	71.8	15.44	191	162	0.052
3	1	3	3	3	32.4	61.2	19.8	166	2.1	0.016
4	2	1	2	3	38.2	69.2	26.4	195	1.5	0.154
5	2	2	3	1	24.6	78.3	19.3	141	0.4	0.135
6	2	3	1	2	18.9	76.3	14.4	153	0.2	0.134
7	3	1	3	2	20.0	54.7	10.9	182	0.5	0.150
8	3	2	1	3	26.1	48.0	12.5	156	1.1	0.066
9	3	3	2	1	21.0	78.6	16.5	146	0.2	0.073

* 抗氧化性测试用底物为猪油,同等条件下猪油的诱导时间为 115min

** 回收率=产品得率×产品纯度

以茶多酚,咖啡碱,叶绿素的回收率作为控制指标的正交试验结果数据分析见表 4 与图 2. 由于制得的茶多酚为粗制品且茶多酚的抗氧性已被许多学者证实^[2],因此这里不将茶多酚的抗氧性作为控制指标.由表 4 及图 2 看出三种产品的回收率其最佳工艺条件是不同的,且因素的主次也不相同.本方案属于多指标试验,且本研究的重点仍然是茶多酚的回收率,因此茶多酚的回收率是主要指标.当水平的确定发生矛盾时,应权衡各指标的影响关系,优先考虑主要指标.本着这个原则,较好的工艺条件为 $A_2B_1C_2D_3$,也就是表 2 中的第 4 组试验.即温度 70°C,浸出时间 2h,料液比 1 : 14,乙醇浓度 70%. 在这一条件下茶多酚的回收率为 26.4%,咖啡碱的回收率为 1.5%,叶绿素的回收率为 0.15%.

表4 正交试验的数据处理

项目	茶多酚回收率(%)				咖啡碱回收率(%)				叶绿素回收率(%)			
	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D
K_1	44.8	46.9	36.5	45.4	4.4	3.1	2.4	1.7	0.14	0.38	0.27	0.38
K_2	60.1	47.2	58.3	40.7	2.1	3.7	2.9	1.9	0.42	0.25	0.28	0.34
K_3	39.9	50.7	50.0	58.7	1.8	2.5	3.0	4.7	0.29	0.22	0.30	0.24
R_1	14.9	15.6	12.2	15.1	1.47	1.03	0.8	0.57	0.05	0.13	0.09	0.13
R_2	20.0	15.7	19.4	13.6	0.7	1.23	1.0	0.63	0.14	0.08	0.09	0.11
R_3	13.3	16.9	16.7	19.6	0.6	0.83	1.6	1.57	0.10	0.07	0.10	0.08
极差 R	6.7	1.3	7.2	6.0	0.87	0.4	0.8	1.0	0.09	0.051	0.01	0.048
较优水平	A_1	B_3	C_2	D_3	A_1	B_2	C_3	D_3	A_2	B_1	C_3	D_1
因素主次	CADB				DACB				ABDC			

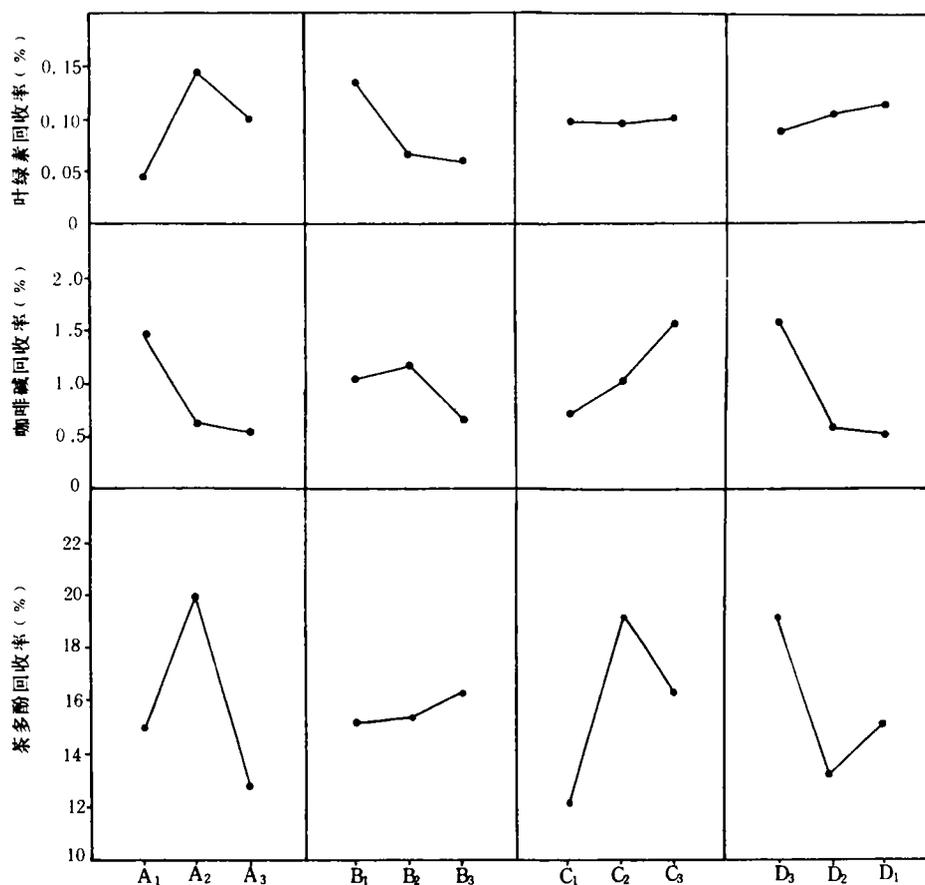
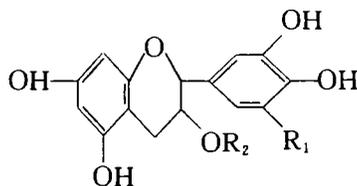


图2 各因素与指标的关系

2.2 不同工艺制得的茶多酚的抗氧化性

茶多酚之所以具有抗氧化性是由于在茶多酚中约含有 60%~80% 的儿茶素类物质, 这些物质其基本结构如右所示:



可见它们都含有两个以上互为邻位的羟基, 具有捕获过氧基团的能力从而显示出抗

氧化性。如 $\text{ROO}\cdot + \text{ArOH} \longrightarrow \text{ROOH} + \text{ArO}\cdot$, 从分子结构上看 $\text{ArO}\cdot$ 具有共振稳定性, 对 RH 和 O_2 具有相对不反应性, 因此它可中断链式反应, 属于链断裂型抗氧化剂(而不属于阻

滞型抗氧化剂 $\text{ROOH} \xrightarrow{[\text{H}]} \text{ROH} + \text{H}_2\text{O}$), 并且最终和第二个过氧基团作用而同归于尽 $\text{ROO}\cdot + \text{ArO}\cdot \longrightarrow \text{M}$ (中性分子)。值得注意的是在某些系统中, 通过配对, 如和一个还原剂作用又能变成开始的酚 $\text{ArO}\cdot + \text{AH} \longrightarrow \text{ArOH} + \text{A}\cdot$, 这就是所谓的增效作用, 从而使得抗氧化剂的抗氧效果大大增强。同时某些有机酸还能钝化催化氧化的金属离子。但也有某些成分具有助氧化作用, 如某些色素, 离子等。这就造成了不同的工艺条件所得到的粗制茶多酚抗氧化性具有较大的差别且没有发现在粗制茶多酚中茶多酚的纯度与抗氧化性规律性关系(见表 3)。即粗制茶多酚纯度高的其抗氧化性不一定就高, 茶多酚作为抗氧化剂必须进行精制。

茶多酚的精制方法很多, 如沉淀法, 溶剂法, 柱色谱法等。本文选用乙酸乙酯萃取法进行精制, 其方法如下: 粗制茶多酚 \longrightarrow 乙酸乙酯/ H_2O (2/1) 萃取 2 次 \longrightarrow 分出乙酸乙酯层 \longrightarrow 真空 50 C 脱溶 \longrightarrow 精制茶多酚。经过测定其数据见表 5。由表 5 看出精制茶多酚, 其纯度越高抗氧化性越强。

表 5 精制茶多酚的纯度与抗氧化性的关系

样品号	粗制茶多酚纯度 (%)	精制茶多酚纯度 (%)	抗氧化性(诱导时间 min)
1	61.2	119.9	193
2	69.2	126.6	243
3	80.2	135.7	292

国内目前茶多酚生产厂商已有多家, 但产品销路尚未全面打开, 这除了应用研究尚未跟上外, 茶多酚的质量也是主要因素之一, 国外厂商与中国定货时, 首要条件就是要求有高纯度的茶多酚产品。

2.3 茶多酚与增效剂的作用

本文以柠檬酸为增效剂, 其试验结果见表 6。

可见柠檬酸对茶多酚的抗氧化性具有增效作用, 并使茶多酚的抗氧化性明显增强。其原因一方面是由于柠檬酸可以钝化催化氧化的金属离子, 另一方面经红外光谱分析证明茶多酚与柠檬酸产生氢键缔合, 形成大的氢给予体之故。

表 6 柠檬酸对茶多酚的增效作用

序号	样 品	诱导时间(min)
1	猪 油	115
2	猪油 + 200ppm 茶多酚	290
3	猪油 + 200ppm 茶多酚 + 200ppm 柠檬酸	340

2.4 茶多酚对稳定油脂的效果

目前我国油脂及油脂食品抗氧化剂种类不多,除VE,异抗坏血酸钠外,我国批准使用的合成抗氧化剂有BHA,BHT,PG. PG由于对某些食品具有着色作用,其应用受到一定限制,而BHA,BHT作为人工合成抗氧化剂,人们日益担心它们的安全性,许多科学家的研究证明BHA在一定程度上很可能损害人体的酶系统^[9].为此世界上正在寻求更为高效安全的抗氧化剂,如1975年美国批准使用的TBHQ等.茶多酚属于天然抗氧化剂,安全无毒且具有保健作用,其抗氧化性一直是天然抗氧化剂工作者的研究课题.为此我们对本工艺制得的茶多酚进行了油脂的应用试验,结果见表7与表8.由表7与表8可见,茶多酚不管是在动物油脂猪油中还是在植物油脂菜子色拉油中其抗氧化活性都明显高于BHT,约为BHT的2.5倍左右,能够显著抑制油脂的氧化劣变,延长油脂的稳定期.在实际使用中,我们是将茶多酚溶于无水乙醇后再加到油脂中去的,尽管油脂的稳定性大为提高,但油脂的透明度受到一定影响,特别是对菜子色拉油,尚有待于进一步研究.

表7 猪油中茶多酚与其它抗氧化剂
抗氧化活性的比较

样 品	诱导时间 (min)	活性指数 PI**
猪 油	98	
猪油+200ppm 茶多酚	285	2.9
猪油+200ppm BHT	119	1.2
猪油+100ppm PG***	132	1.3

表8 菜子色拉油中茶多酚与其它抗氧化剂
抗氧化活性的比较

样 品	诱导时间 (min)	活性指数 PI**
菜子色拉油	90	
菜子色拉油+200ppm 茶多酚	296	3.3
菜子色拉油+200ppm BHT	113	1.3
菜子色拉油+100ppm PG***	201	2.2

* 测定方法与条件:瑞士617 Rancimat,120℃,20l/h

** $PI = \frac{\text{添加抗氧化剂的诱导时间}(\text{min})}{\text{没有添加抗氧化剂的诱导时间}(\text{min})}$,用来表示抗氧化剂的抗氧化活性^[10]

*** 国家允许使用最大量

2.5 咖啡碱的精制

咖啡碱的精制方法主要有升华法与重结晶法两种,本研究选用重结晶法.重结晶法又分为水中重结晶法与其它溶剂中的重结晶法两种.我们经过大量试验发现水中重结晶法必须用活性碳进行脱色,否则颜色发黄,而且活性碳对咖啡碱具有吸附作用,从而导致咖啡碱的损失.改用乙醇重结晶,可以省去活性碳脱色的步骤,而且所得到的咖啡碱不带黄色.本工艺中乙醇二次结晶即可使咖啡碱纯度达到98%.有关活性碳对咖啡碱的吸附情况作者也将另文报告.

3 结 论

1) 通过以上研究,我们认为一次工艺中生产茶多酚,咖啡碱,叶绿素是可行的.只要控制好残溶问题是不会产生溶剂混溶现象的.

2) 茶多酚作为抗氧化剂其抗氧化活性与生产工艺有关.粗品茶多酚的抗氧化活性与其纯度没有明显的相关性,但精品茶多酚的抗氧化活性与其纯度相关,因而国外要高纯度茶多酚是有道理的.本工艺中精品茶多酚在猪油与菜子色拉油中的抗氧化活性为BHT的2.5倍左右.

3) 咖啡碱的精制改用乙醇重结晶法可省去传统的活性碳脱色,且减少了活性碳对咖

啡碱的吸附损失。

4) 叶绿素需进一步转化为叶绿素铜钠盐方可成为商品化产品,尚有待于进一步研究。

参 考 文 献

- 1 安徽农学院. 茶叶生物化学. 北京农业出版社,1980:43~87
- 2 贾之慎. 茶多酚的研究与应用. 食品科学,1990,11:1~5
- 3 北京大学. 高效液相色谱法及其在食品分析中的应用. 北京大学出版社,1988.110
- 4 JAOCS 1989,66(8),1124
- 5 陈宗道. 食品科学,1992,1:1~2
- 6 姚立葵. 食品科学,1992,1:3~5
- 7 Mai, Jimdin, Chambers, Laura J. Mc Donald, us Appl 561678, 15 Dec 1983
- 8 冈田文雄(日). 茶,1987,(3):30~33
- 9 沈国惠,曹 栋等. 生姜、红辣椒提取物的抗氧化性. 无锡轻工业学院学报,1989,(4),1~6
- 10 TAYLOR M J. JAOCS 1981,(5):622~626

Tea Antioxidant ant Its By-products Utilization

Cao Dong Qiu Aiyong Jin Zewei
(Dept. of Cereal and Oil Sci. Eng.)

Abstract The optimal technique for extraction of antioxidant, catfeine, chlorophyll from tea leaves were researched. The relationship between tea polyphenol purity and antioxygenic activity and the synergistic effect of citric acid on tea polyphenol's antioxygenic activity were also researched. It was showed clearly that tea polyphenol must be in high purity if to be used as antioxidant.

Key-words Tea; Tea polyphenol; Caffeine; Chlorophyll; Catechins; Antioxidant