



乌龙茶水提物的膜分离制备及其体外抗氧化活性评价

林清霞, 杨军国, 王丽丽, 宋振硕, 陈林

引用本文:

林清霞, 杨军国, 王丽丽, 宋振硕, 陈林. 乌龙茶水提物的膜分离制备及其体外抗氧化活性评价[J]. 热带亚热带植物学报, 2022, 30(5): 645–654.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11926/jtsb.4514>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

'柿大茶'品系间芳香类物质、儿茶素及游离氨基酸差异分析

Analysis of Aromatics, Catechins and Free Amino Acids in Different Strains of 'Shida Tea'

热带亚热带植物学报. 2018, 26(3): 302–308 <https://doi.org/10.11926/jtsb.3809>

白茶对弹性蛋白酶活性的抑制研究

Studies on Anti-elastase Activity of White Tea

热带亚热带植物学报. 2021, 29(3): 293–300 <https://doi.org/10.11926/jtsb.4282>

根际不同供氮水平对紫青菜生长和营养品质的影响

Effect of Nitrogen Supply Level in Rhizosphere on Growth and Nutritional Quality of Purple Pak-choi

热带亚热带植物学报. 2016, 24(1): 56–62 <https://doi.org/10.11926/j.issn.1005-3395.2016.01.008>

升振山姜茎的黄酮类成分

Flavonoids from the Stems of Alpinia hainanensis 'Shengzhen'

热带亚热带植物学报. 2017, 25(5): 517–522 <https://doi.org/10.11926/jtsb.3736>

大孔树脂纯化嘉宝果叶片多酚及其生物活性和组成分析

Biological Activities and Composition Analysis of Polyphenols in Jaboticaba Leaves Purified with Macroporous Resin

热带亚热带植物学报. 2021, 29(5): 563–572 <https://doi.org/10.11926/jtsb.4352>

向下翻页，浏览PDF全文

乌龙茶水提物的膜分离制备及其体外抗氧化活性评价

林清霞¹, 杨军国², 王丽丽¹, 宋振硕¹, 陈林^{1*}

(1. 福建省农业科学院茶叶研究所, 福州 350013; 2. 闽南师范大学生物科学与技术学院, 福建 漳州 363000)

摘要: 为探究乌龙茶水提液的不同膜分离工艺对产品品质、生化成分及体外抗氧化活性的影响, 采用陶瓷膜(500 nm)和超滤膜(20、10、5、3.5 kD)对乌龙茶水提液进行分离, 经喷雾干燥制得茶粉。通过感官品质、物理性质等方面评价不同膜分离工艺所制备的茶粉品质, 并对茶粉的主要生化成分进行分析比较。同时, 通过 DPPH 自由基清除力、FRAP 氧化还原力、羟基自由基清除力、抗超氧阴离子活力方法评价茶粉的体外抗氧化活性。结果表明, 陶瓷膜透过液的感官品质综合得分最高, 体外抗氧化活性亦最高。500 nm 陶瓷膜可有效分离与富集茶多酚(TPs)、游离氨基酸(FAAs)、咖啡碱(CAF)、可溶性糖(SPS)等物质, 还可达到除杂效果, 经陶瓷膜分离后的乌龙茶水提液再经超滤膜分离, 对 TP、CAF、SPS、儿茶素组分无分离与富集效果。截留分子量小于 10 kDa 的超滤膜可有效分离与富集游离氨基酸。500 nm 陶瓷膜截留液的 SPS 含量最高, 但综合感官品质最差, 抗氧化活性最低。基于品质、功效、节能 3 大要素考虑, 500 nm 陶瓷膜透过液制备的茶粉综合品质最优。

关键词: 闽南; 乌龙茶; 水提物; 膜分离; 抗氧化活性

doi: 10.11926/jtsb.4514

Preparation of Oolong Tea Water Extract by Membrane Separation and Evaluation of Antioxidant Activity *In Vitro*

LIN Qingxia¹, YANG Junguo², WANG Lili¹, SONG Zhenshuo¹, CHEN Lin^{1*}

(1. *Tea Research Institute, Fujian Academy of Agricultural Sciences*, Fuzhou 350013, China; 2. *School of Biological Science and Biotechnology, Minnan Normal University*, Zhangzhou 363000, Fujian, China)

Abstract: In order to investigate the effects of different membrane separation processes on product quality, biochemical components and antioxidant activity *in vitro*, the water extract of Oolong tea was separated by ceramic membrane (500 nm) and ultrafiltration membrane (20, 10, 5, 3.5 kD), and tea powder was prepared by spray drying. The quality of tea powder prepared by different membrane separation processes was evaluated through sensory quality and physical properties, and the main biochemical components of tea powder were analyzed and compared. Meanwhile, the antioxidant activity of tea powder *in vitro* was evaluated by DPPH radical scavenging capacity, the ferric ion reducing antioxidant power (FRAP), hydroxyl radical scavenging capacity and anti-superoxide anion activity. The results showed that the sensory quality and antioxidant activity of ceramic membrane were the highest. The 500 nm ceramic membrane can effectively separate and enrich tea polyphenols (TPs), free amino acids (FAAs), caffeine (CAF), soluble sugar (SPS) and other substances, but also achieve the

收稿日期: 2021-09-02 接受日期: 2021-11-18

基金项目: 福建省自然科学基金项目(2020J011367); 福建省属公益类科研院所专项(2019R1029-3, 2022R1029006); 福建省农业科学院科技创新团队项目(CXTD2021004-2)资助

This work was supported by the Project for Natural Science in Fujian (Grant No. 2020J011367), the Special Project for Public Welfare Research Institutes in Fujian (Grant No. 2019R1029-3, 2022R1029006), and the Project for Science and Technology Innovation Team of Fujian Academy of Agricultural Sciences (Grant No. CXTD2021004-2).

作者简介: 林清霞(1989 生), 女, 助理研究员, 从事茶叶精深加工。E-mail: 735801309@qq.com

* 通信作者 Corresponding author. E-mail: chenlin_xy@163.com

effect of impurity removal. The water extract of Oolong tea separated by ceramic membrane and then separated by ultrafiltration membrane, TPs, CAF, SPS, catechin components have no separation and enrichment effect. Ultrafiltration membranes with molecular weight less than 10 kDa can effectively separate and enrich free amino acids. The 500 nm ceramic membrane interception solution had the highest SPS content, but the worst sensory quality and the lowest antioxidant activity. Therefore, considering the three factors of quality, efficiency and energy saving, the comprehensive quality of tea powder prepared by 500 nm ceramic membrane through liquid is the best.

Key words: Southern Fujian; Oolong; Water extract; Membrane separation; Antioxidant activity

茶叶深加工是将茶叶资源的开发利用拓展到功能食品、保健品、医药品、日化用品等领域，不仅丰富了茶叶市场的产品形态，更为传统的茶产业带来了良好的发展机遇，解决中低档茶叶销路，提升了茶叶附加值，增加茶产业的经济效益。近年来，高品质、高功效、绿色节能这 3 大要素成为茶叶深加工行业的主旋律。膜分离技术具有高效、绿色、节能、不发生相变等优点，在茶叶精深加工领域已开展了广泛的应用。Subramanian 等^[1]指出茶提取液内的小颗粒悬浮物，儿茶素及其氧化产物的相互作用，咖啡碱、蛋白质、果胶和金属离子等络合形成絮状物是目前制约茶饮料发展的重要因素，需去除冷后浑或阻止冷后浑的形成，保障产品的澄清透彻。文中对红茶和绿茶提取物的膜澄清技术进行讨论，认为膜技术潜力巨大，对提高产品稳定性，减少冷后浑，保留茶提取液固有风味均有重要意义。Kumar 等^[2]采用两级水基萃取法并结合微滤、超滤技术从绿茶中提取了高纯度的表没食子儿茶素没食子酸酯。Chandini 等^[3]采用不同孔径的微滤膜和超滤膜对红茶提取物进行澄清，随着膜孔径的减小，茶叶澄清度增加，但截留分子量为 500 kDa 的超滤膜和微滤膜能更大程度地保留茶叶原有的颜色，固体回收率更高，包括澄清提取物中的多酚含量。萧力争等^[4]比较了截留分子量为 2 500、3 500 和 5 000 D 的超滤膜对儿茶素渣料中茶氨酸得率与纯度的影响，结果表明 3 500 D 的超滤膜效果最佳，可获得纯度为 8.92% 的茶氨酸料液。程文娟等^[5]采用膜分离与大孔吸附树脂联用技术纯化茶皂素，茶皂素得率为 55.3%，纯度可达 95%。姜绍通等^[6]以绿茶茶末为原料，水相浸提后，选用 10 万分子量超滤膜过滤再上吸附树脂吸附分离制得产品纯度达 91.82% 的茶多酚，比未超滤前茶多酚产品纯度提高了 13.14%。然而，研究多聚焦于膜分离产品的澄清、得率、纯度，以及与其他技术的联用。茶叶提取物的膜分离产品的生物学活性变化评价尚缺乏系统性的研究。

茶叶具有多种保健功效，尤以抗氧化活性成为众多学者关注的焦点^[7-9]。因此，本研究以陶瓷膜、超滤膜对乌龙茶水提液进行分离，比较不同膜分离对乌龙茶提取物的品质、生化成分及体外抗氧化活性的影响，从而为膜分离在茶叶深加工领域进一步应用奠定理论基础。

1 材料和方法

1.1 材料

铁观音品种制作的清香型乌龙茶(表 1)，购自茶叶市场。主要试剂：1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(DPPH，纯度 >97.0%)、2,4,6-三吡啶基三嗪(TPTZ，纯度 >98%)、6-羟基-2,5,7,8-四甲基色烷-2-羧酸(Trolox，纯度 >98%)购自合肥博美生物科技有限责任公司；六水合氯化铁、福林酚、蒽酮、茚三酮等均为分析纯试剂，购自上海国药；羟基自由基试剂盒、超氧阴离子试剂盒，购自南京建成生物工程研究所；标准品(纯度均大于 98.0%)，购自美国 Sigma 公司。

表 1 样品来源及编码

Table 1 Sample source and code

样品来源 Sample soucre	编码 Code
乌龙茶水提液 Water extract	S0
陶瓷膜透过液 Ceramic membrane permeate	S1
超滤膜透过液 Ultrafiltration membrane permeate 20 kD	S2
超滤膜透过液 Ultrafiltration membrane permeate 10 kD	S3
超滤膜透过液 Ultrafiltration membrane permeate 5 kD	S4
超滤膜透过液 Ultrafiltration membrane permeate 3.5 kD	S5
陶瓷膜截留液 Ceramic membrane retentate	S6
超滤膜截留液 Ceramic membrane retentate 20 kD	S7
超滤膜截留液 Ceramic membrane retentate 10 kD	S8
超滤膜截留液 Ceramic membrane retentate 5 kD	S9
超滤膜截留液 Ceramic membrane retentate 3.5 kD	S10

1.2 主要仪器设备

HWS.28 电热恒温水浴锅(上海恒科公司)；VARIO-

SKAN LUX 酶标仪(美国 Thermo SCIENTIFIC 公司); T6 新世纪紫外可见分光光度计(北京普析通用); R-100 旋转蒸发仪(瑞士 BUCHI 公司); B-290 喷雾干燥机(瑞士 BUCHI 公司); 膜分离系统(济南博纳生物技术有限公司): 包括 BONA-GM-22 陶瓷膜小型实验机, BONA-GM-19 反渗透膜小型试验机, 陶瓷膜元件(长度 30 cm, 直径 3 cm, 孔径 500 nm, 过滤面积 0.08 m²), 超滤膜元件(PES 聚醚砜材质, 长度 30 cm, 直径 5 cm, 过滤面积 0.4 m², 选用截留分子量 20、10、5、3.5 kD 几种超滤膜元件进行试验); Agilent 1260 型高效液相色谱系统(美国 Agilent 公司): 包括四元泵(G1311CVL)、标准自动进样器(G1329B)、柱

温箱(G1316A)和二极管阵列检测器(G1315DVL)。

1.3 方法

1.3.1 样品制备

茶样磨碎, 过 40 目, 按 1:25 (m/V)加入沸水, 100 °C 浸提 45 min^[10-12], 每 10 min 振摇 1 次趁热抽滤; 过滤液灌入陶瓷膜过滤设备中微滤, 维持操作压力 0.15~0.2 MPa、全程冷凝水处理, 平均温度约为 25 °C; 适时加水洗膜, 收集陶瓷膜透过液和截留液。陶瓷膜透过液灌入超滤膜过滤设备中, 适时加水洗膜, 收集超滤膜透过液和截留液。样品制作工艺流程见图 1。

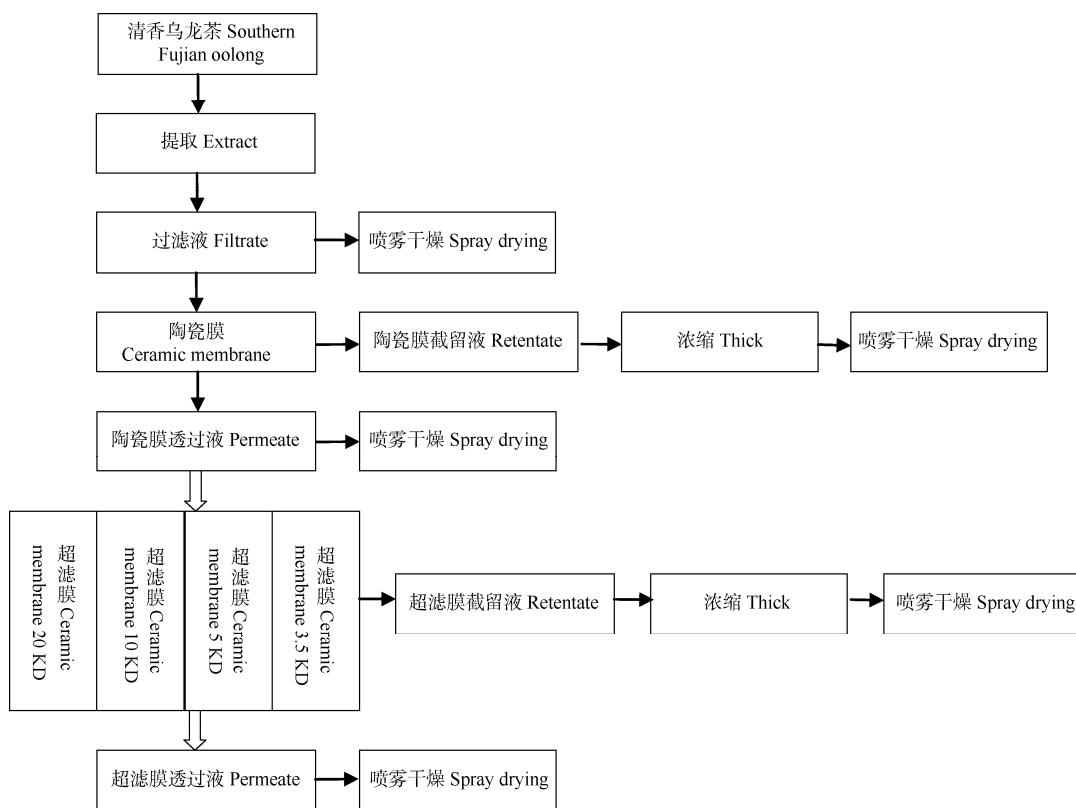


图 1 样品制作工艺流程

Fig. 1 Sample production process

1.3.2 茶粉品质及主要生化成分检测

茶粉感官审评参照 GB/T 23776—2018 和 GB/T 31740.1—2015^[13-14], 茶多酚(tea polyphenols, TPs)含量参照 GB/T 8313—2018 (福林酚比色法)^[15], 游离氨基酸(free amino acids, FAAs)参照 GB/T 8314—2013 (茚三酮比色法)^[16], 可溶性糖(soluble polysaccharide, SPS)含量测定参照傅博强等^[17]的方法(硫酸-蒽酮比色法), 咖啡碱(caffeine, CAF)、没食子酸

(gallic acid, GA)、儿茶素及氨基酸组分含量分别参照文献^[18-19]中的 HPLC 方法测定。

1.3.3 茶粉体外抗氧化活性测定^[10,20]

DPPH 自由基清除力 精密称取 100 mg 茶粉, 用蒸馏水定容至 10 mL 作为母液备用, 取适量母液, 用蒸馏水梯度稀释至 4、6、8、10、12 μg/mL。取 2 mL 溶液于试管中, 加入 0.1 mmol/L 的 DPPH 溶液 2 mL, 测定茶粉的 DPPH 自由基清除能力, 并

计算 IC_{50} 。

总抗氧化能力 采用 FRAP (ferric ion reducing antioxidant power) 法测定。取 10 mg/mL 的母液用蒸馏水稀释至 200 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 分别取 0.3 mL 上述溶液于试管中, 加入 2.7 mL 的 FRAP 工作液, 混匀后 37 °C 暗处静置 40 min, 593 nm 下测吸光值。以 Trolox 梯度浓度绘制标准曲线, 以 1 g 茶粉的毫摩尔 Trolox 当量(mmol TE/g)表示。

羟基自由基清除力、抗超氧阴离子能力 采用羟基自由基试剂盒、超氧阴离子试剂盒检测。羟基自由基清除试验系列梯度浓度为 100、150、200、250、300 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 并计算 IC_{50} 。抗超氧阴离子试验浓度为 10 mg/mL, 以维生素 C 为标准, 1 mg 维生素 C 所抑制的超氧阴离子自由基的值为 1 个活力单位。

1.4 数据统计分析

所有数据以平均值 \pm 标准差($n=3$)表示。采用 ChemPattern 2017 Pro 对供试样的氨基酸组分和儿茶素组分进行主成分分析; 采用 Excel 对数据进行处理和作图; 采用 SPSS 19.0 软件对数据进行单因素方差分析, 显著性水平为 0.05。

2 结果和分析

2.1 不同膜分离部分对茶粉品质的影响

从表 2、3 可见, 乌龙茶提取液经过陶瓷膜、不同孔径的超滤膜进行分离, 茶汤透过液的透光率、吸光度、冷溶性均得到明显改善, 感官品质佳。S0

保持茶汤原有的纯正香气和醇厚滋味, 观音特征明显, 然而其溶液透明度欠佳(图 2), 冷溶性较差。S1 的铁观音特征稍有减弱, 其花香清高, 滋味浓厚甘甜, 并且其透光性、吸光度、冷溶性均明显优于 S0。S3、S4、S5 鲜味明显增加, 同时其收敛性也加强; S6 综合感官品质最差; S7、S8、S9、S10 得率较低。

2.2 膜分离对茶粉主要化学成分的影响

2.2.1 茶粉的 TPs、FAAs、CAF、SPS

TPs 是茶汤中苦涩味的主体成分, 亦是茶叶抗氧化的主要活性成分; FAAs、SPS 分别是茶汤中鲜爽味和甜味的主体成分; CAF 是茶叶中含量最高的嘌呤碱, 呈苦味^[21-22]。鲜、甘、苦、涩是茶汤的主味, 因此, 考察茶粉的 TPs、FAAs、SPS 和 CAF 含量对评价其感官品质具有重要意义。从表 4 可见, S1 的 TPs、FAAs、CAF 含量均显著高于 S0 和 S6, S6 的 SPS 含量显著高于 S0 和 S1, 这说明 500 nm 孔径的陶瓷膜过滤乌龙茶提取液可有效分离与富集 TPs、FAAs、CAF、SPS 等物质; 结合表 2 和 3, 孔径为 500 nm 陶瓷膜可有效去除茶浸提液中的细微颗粒、悬浮杂质等大分子物质, 这从另一方面说明, 陶瓷膜过滤不仅可以分离与富集茶汤中的主要活性物质, 还可达到除杂效果, 进而大大提高茶粉品质。S1 的 TPs、CAF、SPS 含量显著高于 S2、S3、S4、S5; 除 S2 的 CAF 含量显著低于 S7, 其他各膜透过液的 TPs、CAF、SPS 与截留液均无显著性差异。综上所述, 经陶瓷膜过滤后的乌龙茶提取液再

表 2 不同茶粉的感官品质

Table 2 Sensory quality of tea

编号 Code	外形 Shape (10%)		汤色 Color (20%)		香气 Aroma (35%)		滋味 Taste (35%)		综合得分 Weighted score
	评语 Remark	得分 Score	评语 Remark	得分 Score	评语 Remark	得分 Score	评语 Remark	得分 Score	
S0	色鲜活、细、匀	90	黄色	92	铁观音特征显著	90	浓厚、细腻、	92	91.1
S1	色鲜活、细、匀	90	浅黄、明亮	96	清高、花香	88	浓厚、甘甜	92	91.2
S2	色鲜活、细、匀	90	浅黄、明亮	96	清高、花香	88	醇厚、甘甜	90	90.5
S3	色鲜活、细、匀	90	浅黄、明亮	98	甜香、清高	86	鲜醇、收敛	88	89.5
S4	色鲜活、细、匀	90	浅黄、明亮	96	甜香、清高	86	鲜醇、略有收敛	86	88.4
S5	色鲜活、细、匀	90	浅黄、明亮	96	甜香、清高	86	鲜醇、略有收敛	86	88.4
S6	色尚鲜活、稍有结块	85	暗黄、汤浊	85	青草气	80	青涩、有粗糙感	80	81.5
S7	色鲜活、细、匀	90	黄色、较亮	94	略有甜香	84	醇厚	84	86.6
S8	色鲜活、细、匀	90	黄色、较亮	94	略有甜香	84	醇厚、稍涩	82	85.9
S9	色鲜活、细、匀	90	黄色、较亮	94	略有甜香	84	醇厚、稍涩	82	85.9
S10	色鲜活、细、匀	90	黄色、较亮	94	略有甜香	84	浓厚	82	85.9

S0~S10 见表 1。以下图表同。

S0~S10 see Table 1. The same is following Tables and Figures.

表3 不同茶粉的物理性质

Table 3 Physical properties of tea powders

编号 Code	得率 Yield /%	冷溶性 Cold solubility	OD ₄₂₀	透明度 Transmittance (T ₆₄₀ /%)
S0	33.08±0.63a	难溶	0.316±0.004b	80.5±0.26e
S1	18.33±0.38b	可溶	0.143±0.001g	97.8±0.72b
S2	15.42±0.38c	可溶	0.120±0.003h	99.4±0.10a
S3	13.67±0.38d	可溶	0.114±0.002i	99.0±0.36a
S4	13.17±0.14d	可溶	0.114±0.004i	98.7±0.53ab
S5	11.83±0.29e	可溶	0.115±0.001i	98.7±0.53ab
S6	10.67±0.14f	难溶	0.674±0.004a	52.0±0.52f
S7	2.67±0.29i	可溶	0.189±0.002e	96.2±0.79c
S8	3.08±0.14hi	可溶	0.170±0.003f	96.5±0.46c
S9	3.42±0.29gh	可溶	0.204±0.002c	94.9±1.04d
S10	3.83±0.14g	可溶	0.199±0.001d	94.9±1.04d

同列数据后不同字母表示差异显著($P<0.05$)。下表同。

Data followed different letters within column indicate significant differences at 0.05 level. The same is following Tables.

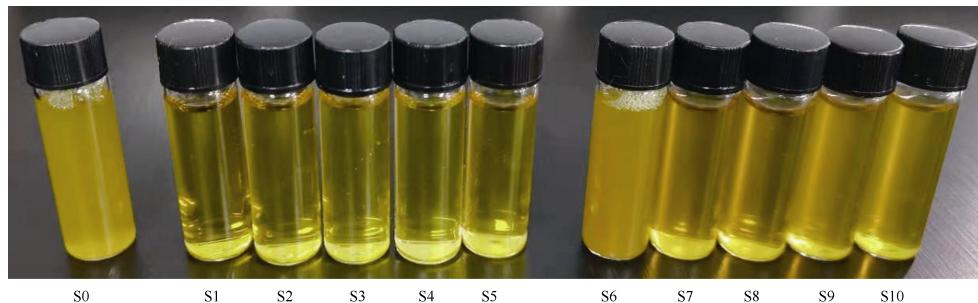


图2 0.6 g 茶粉加入 150 mL 蒸馏水得到的水溶液

Fig. 2 0.6 g tea powder and add 150 mL distilled water to obtain an aqueous solution

表4 茶粉的主要化学成分含量(%)

Table 4 Main composition contents (%) of tea powder

编号 Code	茶多酚 (TPs) Tea polyphenols	游离氨基酸 (FAAs) Free amino acids	可溶性糖 (SPS) Soluble polysaccharide	咖啡碱 (CAF) Caffeine
S0	27.29±0.53c	3.58±0.07e	12.12±0.33bc	1.02±0.05d
S1	31.53±1.33a	4.08±0.001bc	12.44±0.30b	1.26±0.01a
S2	28.93±0.95bc	4.20±0.02b	11.82±0.16c	1.10±0.03c
S3	28.62±0.77bc	4.35±0.02a	11.77±0.36c	1.13±0.01bc
S4	29.10±0.32b	4.30±0.062a	11.62±0.29c	1.18±0.02b
S5	29.23±0.16b	4.37±0.04a	11.66±0.12c	1.15±0.06bc
S6	23.69±0.20d	3.24±0.02f	13.58±0.26a	0.79±0.07e
S7	28.02±1.60bc	3.69±0.08de	11.84±0.10c	1.18±0.03b
S8	29.05±0.54b	3.87±0.001d	11.79±0.38c	1.18±0.02b
S9	28.77±0.76bc	3.81±0.17d	11.73±0.34c	1.13±0.03bc
S10	28.61±1.17bc	3.84±0.16cd	11.66±0.30c	1.14±0.04bc

经截留分子量为 20、10、5、3.5 kDa 的超滤膜过滤, 对 TPs、CAF、SPS 无分离与富集效果。S3、S4、S5 的 FAAs 含量显著高于 S0、S1、S2, S2、S3、S4、S5 的 FAAs 含量均显著高于 S7、S8、S9、S10, 这说明分离与富集游离氨基酸适合选择截留分子

量小于 10 kDa 的超滤膜。

2.2.2 不同茶粉的儿茶素组分

儿茶素类是茶多酚的主体成分, 占多酚类总量的 60%~80%, 主要包括表没食子儿茶素没食子酸酯(epigallocatechin gallate, EGCG)、表儿茶素没食子

酸酯(epicatechin gallate, ECG)、表没食子儿茶素(epigallocatechin, EGC)和表儿茶素(epicatechin, EC)^[7]。对茶粉的主要儿茶素组分和没食子酸进行主成分分析(principal component analysis, PCA)，以茶粉在第1、2主成分(PC1、PC2)上的得分作图，数据预处理采用基于变量的单位方差标度(unit variance scaling, UV-scaling)。由图3可见，各茶粉主要儿茶素组分的PC1和PC2分别为78.64%和14.37%，累积方差贡献率达93.01%，各茶粉有3个明显的类群区分。结合多重比较结果(表5)分析，乌龙茶提取液经陶瓷膜过滤后，儿茶素组分以及没食子酸含量均显著提高，即经膜分离，各茶粉均向右偏移，以S1的偏移幅度最大。S1中的儿茶素组分及没食子酸含量均显著高于S0和S6，由此可见，孔径为500 nm的陶瓷膜可有效分离与富集没食子酸及儿茶素组分。以S0为参照，S1和S9向上偏移，其他向下偏移，S3向下偏移幅度最大。S3的EGCG和ECG的含量显著低于其他茶粉，而这2个组分含量占儿茶素总量50%以上。除S0和S3外，其他茶粉间不存在明显的类群区分，这说明乌龙茶提取液经500 nm孔径的陶瓷膜过滤后，其体系中的没食子酸以及儿茶素组分不适合再选用截留分子量为10、5、3.5 kDa的超滤膜进一步分离与富集。这与肖文军^[23]的研究结果不一致，可能是由于3.5 kDa的超滤膜对儿茶素组分具有一定的富集效果，但其含量的增加收效甚微，而每增加一道工艺环节均会增加儿茶素组分的损失，从而最终未表现出儿茶素组分含量的富集效果。

表5 茶粉的没食子酸、儿茶素组分含量

Table 5 Contents of gallic acid and catechins in tea powder

编号 Code	GA	EGC	C	EGCG	EC	ECG	TC	TC/TPs %
S0	0.25±0.02e	3.75±0.23d	0.71±0.04d	7.78±0.49e	1.59±0.10e	2.05±0.13c	15.88±0.99c	58.20
S1	0.41±0.02a	6.47±0.32a	1.12±0.06abc	11.63±0.58a	2.53±0.13ab	2.84±0.14a	24.58±1.22a	77.97
S2	0.38±0.04ab	6.34±0.06a	1.17±0.07ab	10.33±0.11bcd	2.52±0.07ab	2.32±0.09b	2.68±0.39abc	78.39
S3	0.38±0.02ab	6.53±0.24a	1.21±0.09a	9.43±0.06d	2.57±0.18a	1.82±0.04c	21.58±1.41bc	75.39
S4	0.34±0.02c	6.40±0.34a	1.11±0.06abc	10.50±0.56bc	2.52±0.13ab	2.34±0.12b	2.87±0.12abc	78.60
S5	0.38±0.02abc	6.49±0.44a	1.12±0.07abc	10.83±0.92ab	2.56±0.18a	2.49±0.20b	23.50±1.80ab	80.39
S6	0.29±0.02d	5.70±0.36bc	1.03±0.06c	9.57±0.60cd	2.26±0.14cd	2.43±0.15b	20.99±1.31c	88.61
S7	0.35±0.02bc	5.84±0.33bc	1.10±0.06abc	10.62±0.59bc	2.40±0.13abc	2.55±0.14b	22.52±1.26abc	80.35
S8	0.38±0.02abc	5.80±0.30bc	1.04±0.05bc	10.38±0.54bcd	2.29±0.12bcd	2.38±0.12b	21.90±1.14bc	75.39
S9	0.42±0.02a	5.36±0.28c	1.08±0.06bc	10.19±0.53bcd	2.13±0.11d	2.56±0.13b	21.33±1.12bc	74.12
S10	0.41±0.02a	6.05±0.34ab	1.15±0.06abc	10.61±0.59bc	2.37±0.13abcd	2.57±0.14b	22.76±1.27abc	79.57

EGC: 表没食子儿茶素；C: 儿茶素；EGCG: 表没食子儿茶素没食子酸酯；EC: 表儿茶素；ECG: 表儿茶素没食子酸酯；TC: 儿茶素总量。

EGC: Epigallocatechin; C: Catechin; EGCG: Epigallocatechin gallate; EC: Epicatechin; ECG: Epicatechin gallate; TC: Total catechin.

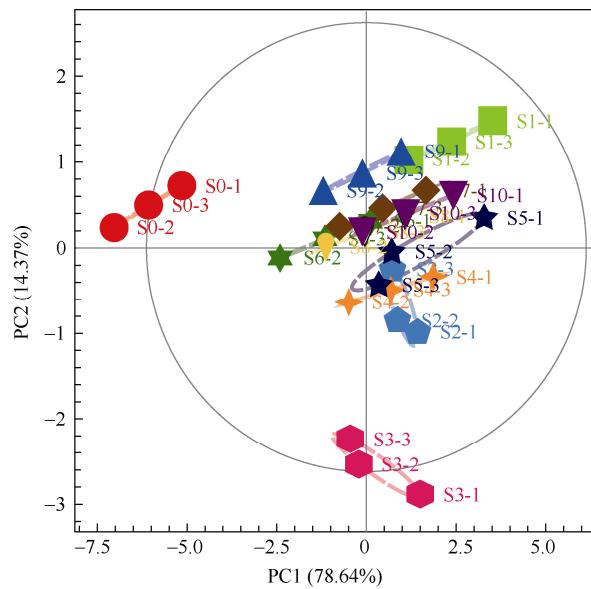


图3 不同茶粉的没食子酸和主要儿茶素主成分分析

Fig. 3 Scatter plot of PCA scores on gallic acid and main catechins in different tea powder samples

2.2.3 不同茶粉的氨基酸组分

采用基于变量的UV-scaling预处理，对茶粉的游离氨基酸组分进行主成分分析，以茶粉在第1、2主成分(PC1、PC2)上的得分作图。由图4可见，各茶粉游离氨基酸组分的PC1和PC2分别为75.68%和8.77%，累积方差贡献率达84.45%，各茶粉有3个明显的类群区分。以S0为参照，S3向右偏移幅度最大。多重比较分析结果(表6)表明，16种氨基酸组分中，茶氨酸、谷氨酸、天冬氨酸3种约占FAAs的70%，主要表现为鲜爽味，其中代表性氨基酸-

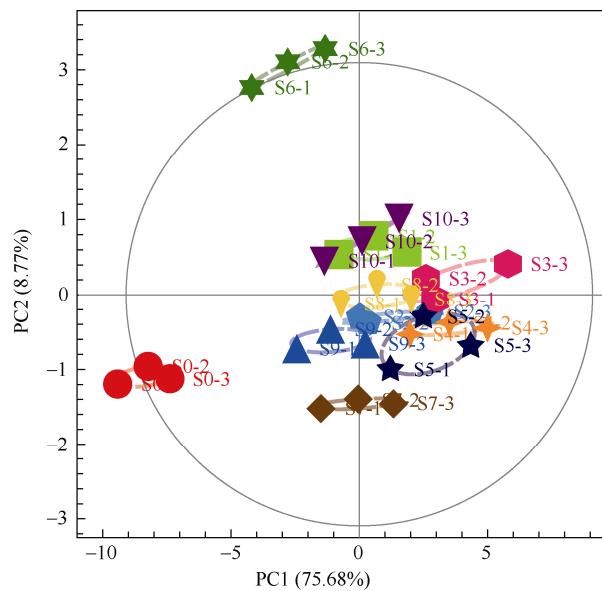


图4 不同茶粉的游离氨基酸组分主成分分析

Fig. 4 Scatter plot of PCA scores on free amino acids in different tea powder samples

茶氨酸约占FAAs的40%~60%。S3的Thea、Glu、ASP的含量显著高于S0和S6，而S3、S4、S5间无显著性差异；S3、S4、S5的Thea、Glu、ASP含量显著高于S7、S8、S9、S10，这与FAAs的变化趋势是一致的，说明截留分子量小于10 kDa的超滤膜能有效分离与富集Thea、Glu、ASP。Tyr、Val、Leu、Phe、Lys为芳香族氨基酸，其变化趋势与Thea、

Glu、ASP等氨基酸基本一致。Ser与Ala为甜味氨基酸，S1的Ser和Ala含量显著高于S0，但显著低于S3、S4、S5。Ile、Leu、Phe为苦味氨基酸，S1的含量显著低于S3、S4、S5。

2.3 不同茶粉的体外抗氧化活性分析

体外抗氧化能力测定方法具有快速、简便、稳定等特点，但其反应是在非生理条件下进行的，且不同方法中的自由基或离子反应不同，单用某一方法缺乏说服力^[24~25]。因此，本研究综合多种抗氧化能力测定方法以考察其活性的高低。由图5可以看出，DPPH清除能力、羟自由基清除能力、FRAP还原力3种抗氧化活性的变化趋势基本一致，S1的抗氧化活性显著高于S0，S6的活性最低，即500 nm陶瓷膜分离可显著提高茶粉的抗氧化活性。S2、S3、S4、S5间的DPPH清除能力、羟自由基清除能力、FRAP还原力无显著差异，S7、S8、S9、S10间亦无显著差异，这说明不同孔径的超滤膜分离对茶粉抗氧化活性影响不大。抗超氧阴离子的变化趋势与上述3种抗氧化活性的变化趋势略有不同，S1亦显著高于S0和S6，然而S8的抗超氧阴离子活力最高，显著高于S7、S9、S10，S5的抗超氧阴离子活力显著低于S2、S3、S4。推测某种高抗超氧阴离子的物质能透过分子量为20 kD的超滤膜，却被分子量为10 kD超滤膜截留，即高抗超氧阴离子的物质在该部分富集。

表6 茶粉的氨基酸组分含量(%)

Table 6 Contents (%) of amino acids in tea powders

氨基酸 Amino acid	S0	S1	S2	S3	S4	S5
天冬氨酸 Asp	0.105±0.007d	0.156±0.008b	0.162±0.012ab	0.173±0.001ab	0.174±0.009a	0.168±0.010ab
苏氨酸 Thr	0.033±0.002e	0.067±0.003abc	0.069±0.006ab	0.073±0.006a	0.073±0.004a	0.070±0.004ab
丝氨酸 Ser	0.076±0.005e	0.144±0.007ab	0.141±0.011abc	0.152±0.009a	0.150±0.008a	0.148±0.009a
天冬酰胺 Asn	0.018±0.001g	0.039±0.002bc	0.042±0.010b	0.049±0.003a	0.036±0.002bcd	0.032±0.007cde
谷氨酸 Glu	0.306±0.019d	0.464±0.023ab	0.459±0.028ab	0.495±0.033ab	0.507±0.027a	0.485±0.030ab
茶氨酸 Thea	1.437±0.0090g	2.227±0.111bcd	2.337±0.241abcd	2.531±0.179a	2.433±0.129abc	2.463±0.148ab
丙氨酸 Ala	0.053±0.003d	0.079±0.004bc	0.083±0.006abc	0.090±0.006a	0.092±0.005a	0.085±0.005ab
缬氨酸 Val	0.023±0.001de	0.025±0.001cd	0.027±0.003c	0.027±0.003bc	0.031±0.002ab	0.033±0.002a
异亮氨酸 Ile	0.013±0.001d	0.014±0.001bc	0.016±0.002bc	0.021±0.001ab	0.021±0.001bc	0.019±0.001c
亮氨酸 Leu	0.011±0.001e	0.016±0.001e	0.018±0.001d	0.020±0.001a	0.019±0.001a	0.019±0.001ab
酪氨酸 Tyr	0.012±0.001f	0.016±0.001de	0.018±0.001bcd	0.023±0.001a	0.022±0.001ab	0.021±0.001abc
苯丙氨酸 Phe	0.034±0.002e	0.064±0.003d	0.071±0.008c	0.078±0.004a	0.069±0.004a	0.074±0.009ab
γ-氨基丁酸 GABA	0.012±0.001g	0.018±0.001ef	0.018±0.001bcde	0.020±0.002ab	0.020±0.001cdef	0.019±0.001abcd
组氨酸 His	0.010±0.001d	0.015±0.001bc	0.013±0.001bc	0.015±0.001a	0.014±0.001ab	0.014±0.001abc
色氨酸 Try	0.062±0.004e	0.096±0.005b	0.090±0.005cd	0.097±0.005b	0.093±0.005bc	0.091±0.007bc
赖氨酸 Lys	0.017±0.001d	0.023±0.001a	0.019±0.001ab	0.021±0.002a	0.024±0.001ab	0.022±0.001ab

续表(Continued)

氨基酸 Amino acid	S6	S7	S8	S9	S10
天冬氨酸 Asp	0.132±0.008c	0.155±0.009b	0.157±0.008b	0.153±0.008b	0.160±0.009ab
苏氨酸 Thr	0.046±0.003d	0.061±0.003c	0.061±0.003c	0.061±0.003c	0.064±0.004bc
丝氨酸 Ser	0.100±0.006d	0.128±0.007c	0.130±0.007bc	0.127±0.007c	0.130±0.007bc
天冬酰胺 Asn	0.023±0.001fg	0.036±0.002bcd	0.036±0.002bcd	0.026±0.001ef	0.030±0.002def
谷氨酸 Glu	0.390±0.024c	0.446±0.025b	0.446±0.024b	0.446±0.023b	0.461±0.026b
茶氨酸 Thea	1.806±0.113f	2.138±0.119de	2.193±0.114cde	2.049±0.107e	2.210±0.124bcde
丙氨酸 Ala	0.089±0.006a	0.070±0.005bc	0.078±0.004bc	0.075±0.004c	0.076±0.004bc
缬氨酸 Val	0.021±0.001e	0.031±0.002ab	0.027±0.001bc	0.025±0.001cd	0.022±0.001de
异亮氨酸 Ile	0.016±0.001ab	0.017±0.001ab	0.018±0.001a	0.017±0.001bc	0.016±0.001bc
亮氨酸 Leu	0.015±0.001cd	0.017±0.001bcd	0.017±0.001bc	0.016±0.001bcd	0.016±0.001bc
酪氨酸 Tyr	0.013±0.001e	0.020±0.001cd	0.020±0.001cd	0.019±0.001de	0.020±0.001de
苯丙氨酸 Phe	0.065±0.004e	0.060±0.003bc	0.077±0.004bc	0.066±0.003c	0.081±0.005bc
γ-氨基丁酸 GABA	0.017±0.001ef	0.017±0.001f	0.018±0.001abc	0.017±0.001def	0.017±0.001a
组氨酸 His	0.017±0.001c	0.012±0.001c	0.014±0.001bc	0.012±0.001c	0.014±0.001c
色氨酸 Try	0.075±0.005a	0.086±0.005d	0.091±0.005bc	0.085±0.004d	0.075±0.005bc
赖氨酸 Lys	0.019±0.001c	0.020±0.001b	0.019±0.001ab	0.016±0.001b	0.019±0.001b

同行数据后不同字母表示差异显著($P<0.05$)。

Data followed different letters within a row indicate significant differences at 0.05 level.

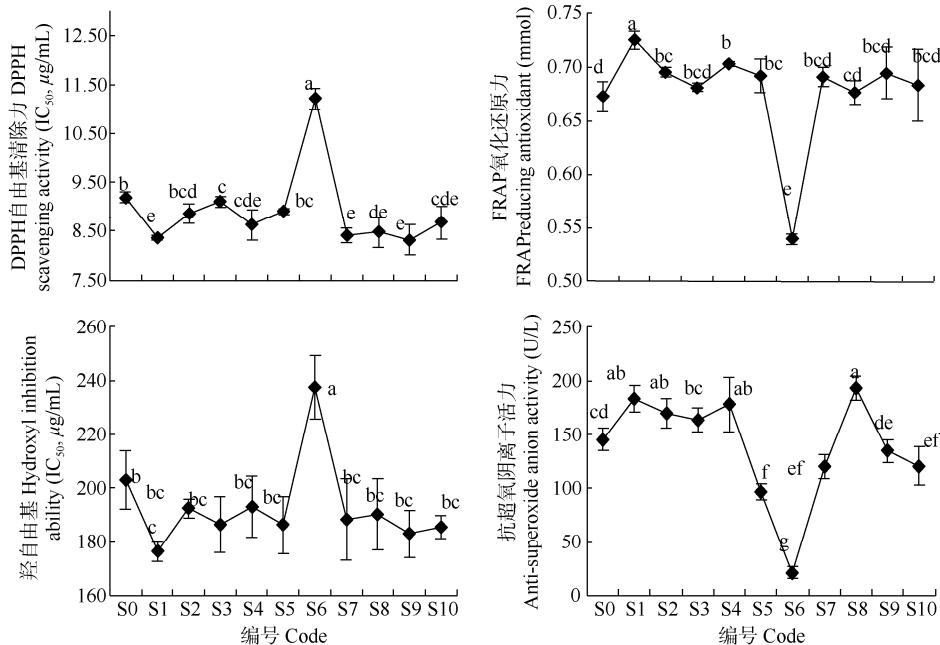
图 5 茶粉的抗氧化活性。不同字母表示差异显著($P<0.05$)。

Fig. 5 Antioxidant activities of tea powders. Data with different letters indicate significant differences at 0.05 level.

3 结论和讨论

膜分离是20世纪60年代迅速发展起来的一门分离新技术，通过借助外界能量或化学位差的推动实现不同组分气体或液体进行分离、分级和富集，具有高效、节能、工艺简单、污染少且不发生相变等优点，因而在医药、食品、环保、水处理等领域

得到了广泛的应用，成为当今分离学科中最重要的手段之一^[26]。茶叶浸提过程中，提取有效成分的同时也会浸出蛋白质、果胶、纤维素等杂质，直接影响茶叶的感官品质、溶解性和澄清度。膜技术的引进可以达到理想的除杂效果，并能有效解决因高温操作引起茶叶理化性质改变、高能耗和三废等问题^[27]。本研究采用陶瓷膜、超滤膜对乌龙茶水提液

进行分离, 结果表明经陶瓷膜、超滤膜分离的乌龙茶提取液, 其透过液的透光率、吸光度、冷溶性均得到明显改善, 感官品质佳; 以陶瓷膜透过液制备的茶粉感官品质综合得分最高, 抗氧化活性亦最高, 各生化成分含量均处于较高水平。陶瓷膜透过液再经截留分子量为 20、10、5、3.5 kDa 的超滤膜分离, 会提升其透过液的吸光度、透光率, 但对 TPs、CAF、SPS、儿茶素组分等无显著富集效果; 截留分子量小于 10 kDa 的超滤膜对游离氨基酸及其组分具有分离与富集效果。综合品质、功效、节能等因素, 今后乌龙茶水提物的功能性产品的开发, 可以考虑 500 nm 陶瓷膜进行分离富集。

肖文军等^[23]认为超滤膜可分离纯化 EGCG、EGC 等有效成分, 通过多级或组合膜工艺能够提高膜功效, 这与本研究结果不一致。这一方面可能是由于料液体系成分复杂, 各成分间相互作用, 各种膜对茶叶功能性成分的分离并不是严格按照各化学成分的分子大小、形状或电荷等特性进行分离; 另一方面可能是由于选择的膜产品的品种、规格不适合本实验膜技术处理要求, 今后需系统性地探究膜材、膜孔径及操作技术等对膜分离功效的影响, 并针对具体的茶叶料液体系设计筛选高效膜及其工艺。

参考文献

- [1] SUBRAMANIAN R, KUMAR C S, SHARMA P. Membrane clarification of tea extracts [J]. Crit Rev Food Sci Nutri, 2014, 54(9): 1151–1157. doi: 10.1080/10408398.2011.628424.
- [2] KUMAR A, THAKUR B K, DE S. Selective extraction of (−)epigallocatechin gallate from green tea leaves using two-stage infusion coupled with membrane separation [J]. Food Bioprocess Technol, 2012, 5(6): 2568–2577. doi: 10.1007/s11947-011-0580-0.
- [3] CHANDINI S K, RAO L J, SUBRAMANIAN R. Membrane clarification of black tea extracts [J]. Food Bioprocess Technol, 2013, 6(8): 1926–1943. doi: 10.1007/s11947-012-0847-0.
- [4] XIAO L Z, XIAO W J, GONG Z H, et al. Study on separation and concentration of theanine in de-catechined tea extracts by membrane system [J]. J Tea Sci, 2005, 26(1): 37–41. doi: 10.3969/j.issn.1000-369X.2006.01.006.
- 萧力争, 肖文军, 龚志华, 等. 膜技术富集儿茶素渣中茶氨酸效应研究 [J]. 茶叶科学, 2005, 26(1): 37–41. doi: 10.3969/j.issn.1000-369X.2006.01.006.
- [5] CHENG W J, XIE H R, QIN Y, et al. Separation and purification of tea saponin by membrane separation combined with macroporous resin [J]. Food Machin, 2015, 31(4): 172–177. doi: 10.13652/j.issn.1003-5788.2015.04.045.
- 程文娟, 谢海荣, 秦永, 等. 膜分离与大孔树脂联用技术纯化茶皂素 [J]. 食品与机械, 2015, 31(4): 172–177. doi: 10.13652/j.issn.1003-5788.2015.04.045.
- [6] JIANG S T, HOU C Y. Preparation on tea polyphenol based on the membrane separation [J]. Food Sci Technol, 2013, 38(5): 227–231. doi: 10.13684/j.cnki.spkj.2013.05.034.
- 姜绍通, 侯晨晔. 基于膜分离的茶多酚绿色制备方法研究 [J]. 食品科技, 2013, 38(5): 227–231. doi: 10.13684/j.cnki.spkj.2013.05.034.
- [7] ZHANG L, HO C T, ZHOU J, et al. Chemistry and biological activities of processed *Camellia sinensis* teas: A comprehensive review [J]. Compr Rev Food Sci Food Saf, 2019, 18(5): 1474–1495. doi: 10.1111/1541-4337.12479.
- [8] LIAO Y Y, ZHOU X C, ZENG L T. How does tea (*Camellia sinensis*) produce specialized metabolites which determine its unique quality and function: A review [J]. Crit Rev Food Sci Nutri, 2022, 62(14): 3751–3767. doi: 10.1080/10408398.2020.1868970.
- [9] LÜ X F, ZHOU X H, WANG Y, et al. Component analysis of *Dendrobium phalaenopsis* anthocyanin extract and its antioxidant activity and irritation *in vitro* [J]. J Trop Subtrop Bot, 2021, 29(4): 374–381. doi: 10.11926/jtsb.4327.
- 吕晓帆, 周新红, 王莹, 等. 秋石斛花青素提取液成分分析及其体外抗氧化活性和刺激性研究 [J]. 热带亚热带植物学报, 2021, 29(4): 374–381. doi: 10.11926/jtsb.4327.
- [10] LIN Q X, WANG L L, SONG Z S, et al. Chemical compositions and antioxidant activity of teas in Fujian [J]. Acta Tea Sin, 2020, 61(3): 127–132. doi: 10.3969/j.issn.1007-4872.2020.03.005.
- 林清霞, 王丽丽, 宋振硕, 等. 福建主要茶类的化学成分及其体外抗氧化活性评价 [J]. 茶叶学报, 2020, 61(3): 127–132. doi: 10.3969/j.issn.1007-4872.2020.03.005.
- [11] WANG L L, LIN Q X, SONG Z S, et al. Studies on anti-elastase activity of white tea [J]. J Trop Subtrop Bot, 2021, 29(3): 293–300. doi: 10.11926/jtsb.4282.
- 王丽丽, 林清霞, 宋振硕, 等. 白茶对弹性蛋白酶活性的抑制研究 [J]. 热带亚热带植物学报, 2021, 29(3): 293–300. doi: 10.11926/jtsb.4282.
- [12] BAIK J H, SHIN K S, PARK Y, et al. Biotransformation of catechin and extraction of active polysaccharide from green tea leaves via simultaneous treatment with tannase and pectinase [J]. J Sci Food Agric, 2015, 95(11): 2337–2344. doi: 10.1002/jsfa.6955.
- [13] General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, China National Standardization

- Management Committee. GB/T 23776—2018 Methodology for sensory evaluation of tea [S]. Beijing: China Standard Press, 2018.
- 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. GB/T 23776—2018 茶叶感官审评方法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.
- [14] General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, China National Standardization Management Committee. GB/T 31740.1—2015 Tea products, Part 1: Instant tea in solid form [S]. Beijing: China Standard Press, 2015.
- 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. GB/T 31740.1—2015 茶制品 第1部分: 固态速溶茶 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.
- [15] State Market Supervision Administration, China National Standardization Management Committee. GB/T 8313—2018 Determination of total polyphenols and catechins content in tea [S]. Beijing: China Standard Press, 2018.
- 国家市场监督管理局,国家标准化管理委员会. GB/T 8313—2018 茶叶中茶多酚和儿茶素类含量的检测方法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.
- [16] General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, China National Standardization Management Committee. GB/T 8314—2013 Tea: Determination of free amino acids content [S]. Beijing: China Standard Press, 2013.
- 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. GB/T8314—2013 茶 游离氨基酸总量的测定 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2013.
- [17] FU B Q, XIE M Y, NIE S P, et al. Method simplified in assaying tea polysaccharide [J]. Food Sci, 2001, 22(11): 69–73. doi: 10.3321/j.issn: 1002-6630.2001.11.023.
- 傅博强, 谢明勇, 聂少平, 等. 茶叶中多糖含量的测定 [J]. 食品科学, 2001, 22(11): 69–73. doi: 10.3321/j.issn:1002-6630.2001.11.023.
- [18] SONG Z S, WANG L L, CHEN J, et al. Changes on free amino acids in fresh tea leaves during withering [J]. Acta Tea Sin, 2015, 56(4): 206–213. doi: 10.3969/j.issn.1007-4872.2015.04.003.
- 宋振硕, 王丽丽, 陈键, 等. 茶鲜叶萎凋过程中游离氨基酸的动态变化规律 [J]. 茶叶学报, 2015, 56(4): 206–213. doi: 10.3969/j.issn: 1007-4872.2015.04.003.
- [19] WANG L L, CHEN J, SONG Z S, et al. Simultaneous HPLC determination of gallic acid, catechins and alkaloids in tea [J]. Fujian J Agric Sci, 2014, 29(10): 987–994. doi: 10.3969/j.issn.1008-0384.2014.10.011.
- 王丽丽, 陈键, 宋振硕, 等. 茶叶中没食子酸、儿茶素类和生物碱的HPLC 检测方法研究 [J]. 福建农业学报, 2014, 29(10): 987–994. doi: 10.3969/j.issn.1008-0384.2014.10.011.
- [20] LIN Q X, WANG L L, YANG J G, et al. Spectrum-effect relationship between HPLC fingerprints and DPPH-scavenging activities of tea catechins [J]. Fujian J Agric Sci, 2020, 35(2): 210–216. doi: 10.19303/j.issn.1008-0384.2020.02.012.
- 林清霞, 王丽丽, 杨军国, 等. 基于DPPH法的茶叶儿茶素类抗氧化谱效关系研究 [J]. 福建农业学报, 2020, 35(2): 210–216. doi: 10.19303/j.issn.1008-0384.2020.02.012.
- [21] XU Y Q, JI W B, YU P G, et al. Effect of extraction methods on the chemical components and taste quality of green tea extract [J]. Food Chem, 2018, 248: 146–154. doi: 10.1016/j.foodchem.2017.12.060.
- [22] YU P H, HUANG H, ZHAO X, et al. Quantification of sweetness and correlation with the main taste compounds of Huangjincha congou black tea [J]. Food Sci, 2021, 42(8): 192–197. doi: 10.7506/spkx1002-6630-20191103-024.
- 余鹏辉, 黄浩, 赵熙, 等. 黄金茶工夫红茶的甜味量化及其与主要滋味物质相关性分析 [J]. 食品科学, 2021, 42(8): 192–197. doi: 10.7506/spkx1002-6630-20191103-024.
- [23] XIAO W J. Study on theory and applied technology of high performance membrane separation in tea comprehensive processing [D]. Hunan: Hunan Agricultural University, 2004.
- 肖文军. 茶叶深加工中高效膜分离理论与应用技术研究 [D]. 长沙: 湖南农业大学, 2004.
- [24] TAI A, SAWANO T, ITO H. Anti-oxidative properties of vanillic acid esters in multiple antioxidant assays [J]. Biosci Biotechnol Biochem, 2012, 76(2): 314–318. doi: 10.1271/bbb.110700.
- [25] HOFMANN T, NEBEHAJ E, ALBERT L. Antioxidant properties and detailed polyphenol profiling of European hornbeam (*Carpinus betulus* L.) leaves by multiple antioxidant capacity assays and high-performance liquid chromatography/multistage electrospray mass spectrometry [J]. Ind Crop Prod, 2016, 87: 340–349. doi: 10.1016/j.indcrop.2016.04.037.
- [26] LUO S L, ZHANG Z, HAN K K, et al. Research progress of application of membrane separation technology in food industry [J]. J Anhui Agric Sci, 2021, 49(6): 43–45. doi: 10.3969/j.issn.0517-6611.2021.06.012.
- 罗世龙, 张中, 韩坤坤, 等. 膜分离技术在食品工业中的应用研究进展 [J]. 安徽农业科学, 2021, 49(6): 43–45. doi: 10.3969/j.issn.0517-6611.2021.06.012.
- [27] XIAO W J, LIU Z H. Advances in tea resources comprehensive processing technology by membrane system [J]. Memb Sci Technol, 2004, 24(6): 61–65. doi: 10.3969/j.issn.1007-8924.2004.06.013.
- 肖文军, 刘仲华. 茶叶资源膜法深加工技术研究进展 [J]. 膜科学与技术, 2004, 24(6): 61–65. doi: 10.3969/j.issn.1007-8924.2004.06.013.