

超滤技术和澄清剂对绿茶澄清效果的影响

饶铃, 吕怡, Karangwa Eric, 夏书芹, 张晓鸣*

江南大学食品学院食品科学与技术国家重点实验室, 江苏 无锡 (214122)

E-mail: xmzhang@jiangnan.edu.cn

摘要: 采用超滤 (UF) 技术与澄清剂硅胶、壳聚糖对绿茶进行澄清处理, 以绿茶的茶汤浊度和主要组分的变化为指标, 考察超滤技术和澄清剂对绿茶澄清效果的影响。结果显示经超滤处理后, 茶汤中蛋白质和茶多酚含量降低, 色泽变浅。硅胶和壳聚糖能有效地澄清绿茶茶汤, 显著降低浑浊活性蛋白含量, 分别使茶汤中的脯氨酸降低了 18.65 % 和 23.79%、组氨酸降低了 90.97% 和 90.31%, 但对茶多酚含量的影响均不显著。与原茶相比, 经壳聚糖和硅胶澄清处理后, 茶汤中蛋白质含量变化不显著, 但采用超滤处理后, 茶汤中蛋白质含量显著降低。同时经过壳聚糖和硅胶处理后的茶汤透光率分别为 95.0% 和 99.0%, 并且茶汤 Δa 增加而 Δb 降低, 意味着茶汤绿色和黄色色度降低。经研究发现采用澄清剂能够有效的澄清绿茶茶汤, 而超滤技术效果不明显。

关键词: 绿茶; 超滤; 硅胶; 壳聚糖; 澄清

中图分类号: TS272.4

引言

绿茶饮料由于其独特的滋味、香气及功能性, 是世界上最受欢迎的软饮料之一, 其含有的特殊功能性成分有几茶素、咖啡碱、抗坏血酸等^[1, 2]。

绿茶饮料含有蛋白质、茶多酚、游离氨基酸、咖啡碱、淀粉、多糖及果胶等, 呈现内在的不稳定胶体特性, 当茶汤置于 4℃ 的环境下, 茶汤组分之间联接系数增大, 逐渐显现为不溶性絮状物^[3], 从而导致茶汤澄清度的变化, 即改变茶汤光散射特性, 这种现象称为“茶乳酪”或“冷浑浊”^[4, 5]。浑浊形成的驱动力为贮藏过程中单聚合或二聚合多酚桥联多个蛋白质形成大粒径的胶体颗粒^[6, 7, 8], 可以通过浊度仪或者目测观察到这种现象。

茶乳酪的形成不仅影响了产品的表观形态, 给消费者一种产品变质的印象, 同时也影响了茶汤的滋味及颜色。这些感官特性的变化都与茶乳酪的形成有关。大多数相关研究主要集中在红茶中茶乳酪的形成^[9], 对于绿茶的研究较少。市售茶饮料不仅应符合法规规定的品质要求, 同时需考虑香气、营养和浑浊程度。天然绿茶饮料的制备方法应该在保持营养成分的同时增加低温的贮藏稳定性。

茶乳酪中的主要成分为茶多酚、咖啡碱和蛋白质, 其通过氢键和疏水作用力相结合, 这些非共价作用力, 在初始阶段被认为是可逆的^[10]。尽管茶乳酪中同样含有大量的碳水化合物, 但其并没有参与茶乳酪的形成机制中, 而只是单纯吸附于蛋白质和茶多酚的聚合物中^[11]。当温度降低时, 体系的总能量下降, 引起大量胶体颗粒沉淀或因溶解度降低而析出^[12]。现已有大量关于提高该体系稳定性的研究, 如添加酶 (木瓜蛋白酶、酸性脯氨酸水解酶^[13]、单宁酶^[14])、吸附剂^[15] (硅藻土、硅胶、壳聚糖、明胶、聚乙烯吡咯烷酮^[16])、包埋剂 (β -环糊精) 和采用 UF^[17, 18] 技术及低温贮藏处理。

UF 利用其特殊通道排除大分子及化学试剂, 已广泛应用于果汁和啤酒的澄清及浓缩^[19]。硅胶、壳聚糖由于能絮凝和聚合负电荷物质及与蛋白质的肽键组分形成氢键^[15], 也被用于澄清果蔬汁和啤酒^[20, 21, 22]。但上述方法对于茶饮料的澄清, 则鲜有文献涉及。本研究的主要目的是利用 UF、硅胶及壳聚糖澄清茶汤, 并研究其对茶汤质量和贮藏稳定性的影响。

1 材料和方法

壳聚糖（脱乙酰度 95%，100 kDa）购于浙江奥星生物技术有限公司，硅胶（Silica 10）由中比啤酒有限公司提供，纤维素超滤膜（10 kDa、30 kDa、50 kDa 和 100 kDa）购于上海摩速仪器有限公司，高速冷冻离心机（GL-20.B，上海安科有限公司），紫外可见分光光度计（UV-1600，上海美普达仪器有限公司），WSC-S 测色色差计（上海精密科学仪器有限公司），安捷伦液相色谱仪 1100，绿茶（念奴娇，无锡）购于无锡家乐福超市。

1.1 绿茶茶汤的制备

将茶叶粉碎并过 40-80 目筛。取茶粉 2 g 置于 200 mL 新煮沸去离子水中^[23]（pH 6），于 60℃ 水浴浸提 20 min，利用脱脂棉进行粗过滤，并通过冰浴快速降温，最后离心 15 min（3000 r/min）。每次吸附或超滤试验应使用同一批次、同一季节的茶叶以尽量减少实验误差。

1.2 澄清处理

进行超滤实验时，预先用 0.01%（w/v）NaOH 溶液浸泡超滤膜 30 min 以除去超滤膜上的污垢。将绿茶茶汤转移到超滤杯中，于压力 0.18 Mpa 下，用磁力搅拌进行超滤，这为超滤提供驱动力^[24, 25]和提高超滤膜的通透性^[26]。利用不同截留分子量的超滤膜进行茶汤超滤，以确定截留分子量对茶汤特性及膜通量的影响。超滤过程中每 30 min 测定超滤过的体积以计算不同截留分子量超滤膜的膜通量（L/h·m²）^[27]。超滤结束后，测定茶汤中茶多酚、游离氨基酸、蛋白质含量及浊度。

壳聚糖（0.04 g）溶于 5% 柠檬酸溶液，并添加于 100 mL 绿茶茶汤中，利用 NaOH 和柠檬酸溶液将茶汤 pH 调至 4-6，并搅拌 30 min；将 0.03%-0.08%（w/v）壳聚糖添加到绿茶茶汤中（pH 5.5）；添加有 0.04% 壳聚糖的茶汤（pH 5.5）搅拌不同的时间范围：20-60 min。处理后的茶汤利用高速冷冻离心机除去絮凝物（8000 r/min, 20 min）。

添加硅胶（0.05 g）于 100 mL 绿茶茶汤中，调 pH 2-4，并搅拌 30 min；将 0.01%-0.15%（w/v）壳聚糖添加于绿茶茶汤中（pH 3）；添加有 0.05% 壳聚糖的茶汤（pH 5.5）搅拌不同的时间范围：20-60 min。处理后茶汤利用高速冷冻离心机除去硅胶（8000 r/min, 20 min）。

1.3 绿茶茶汤成分测定

1.3.1 茶多酚测定

茶汤中茶多酚含量利用酒石酸亚铁显色法在 540 nm 测定吸光度^[23]，利用下式计算：

$$TP (\text{mg}/100 \text{ mL}) = A \times 1.957 \times 2 \times 100.$$

1.3.2 游离氨基酸含量测定

绿茶茶汤中游离氨基酸含量采用茚三酮法测定^[23]，利用谷氨酸作标准曲线：C (mg/100 mL) = 0.3603×A + 0.1197 (R² = 0.9947)。

1.3.3 蛋白质含量测定

蛋白质含量利用考马斯亮蓝 G-250 法测定^[23]，利用牛血清白蛋白作标准曲线：C (mg/100 mL) = 128.19×A - 7.0112 (R² = 0.9984)。

1.3.4 绿茶茶汤浊度测定

绿茶茶汤浊度在 640 nm 处利用分光光度计测定，去离子水作空白溶液。

1.3.5 色泽测定

澄清处理前后绿茶茶汤的色泽利用 Hunter 参数进行评价^[28]，去离子水为空白。 ΔL (亮度)， Δa (红-绿)， Δb (黄-蓝) 及 ΔE (总色差)。 ΔL 越小越透亮； Δa 正为红，负为绿； Δb 正为黄，负为蓝。

1.3.6 氨基酸分析

仪器：安捷伦液相色谱仪 1100；色谱柱：ODS Hypersil, 250*4.6 mm；柱温：40℃；流动相：20 mmol 醋酸钠溶液，甲醇:乙腈=1:2 (V/V)；检测器：UV 338 nm；流速：1.0 mL/min。

2 结果和讨论

2.1 超滤处理试验

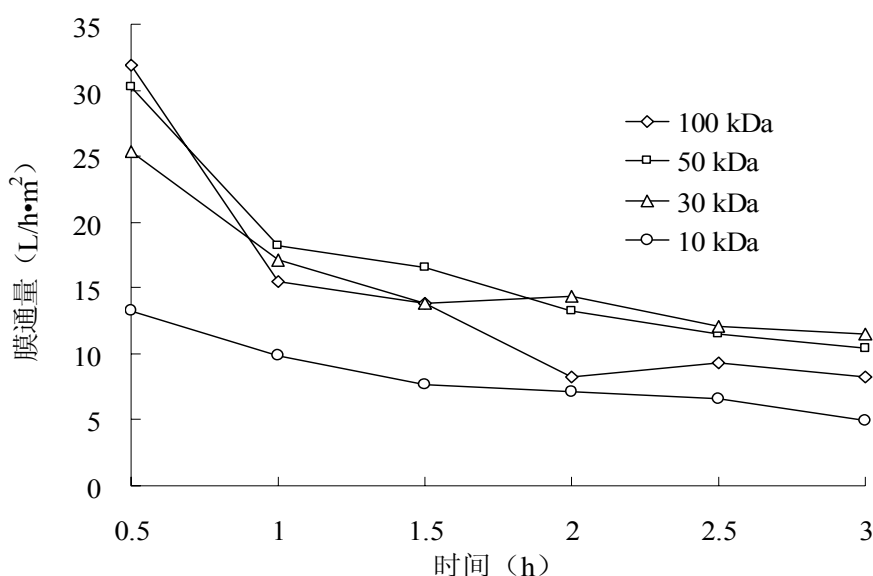


图1 超滤时间对不同截留分子量超滤膜通量的影响
Fig. 1 Changes of membrane flux in the ultra-filtration

由于超滤过程膜上压力一定，对膜表面茶汤具有浓缩效应，因此可以通过膜通量的公式： $\Delta V/\Delta t \cdot S$ 计算不同截留分子量超滤膜的膜通量变化。图1为膜通量-时间曲线，截留分子量为100 kDa、50 kDa、30 kDa超滤膜在超滤初始阶段表现相对大的渗透性，膜通量分别为31.60 L/m²·h、30.30 L/m²·h和25.34 L/m²·h。由于绿茶茶汤中大分子组分和颗粒截留于膜表面形成污垢，导致膜渗透性显著降低。随着时间增加，膜通量趋于稳定。然而截留分子量为10 kDa超滤膜的膜通量在初始阶段为13.22 L/m²·h，为其它三种膜的一半，并且随着时间的延长，变化较小。这表明绿茶茶汤中大分子组分的分子量大于10 kDa，因此在超滤初始阶段，这些大分子物质即在膜表面形成污垢^[25]，导致初始膜通量很小。这些由膜通量得到的关于茶汤组分分子量的结果与茶汤组分测定结果相对应（表1）。截留分子量大的超滤膜超滤茶汤后，其浊度相对较高，颜色较深，这与苹果汁超滤的研究结果相一致^[19]。但是如果膜截留分子量太小，一些色素如叶绿素、茶黄素并不能通过超滤膜，绿茶茶汤颜色将较淡。

表 1 不同截留分子量超滤后绿茶茶汤主要参数
Tab 1 Major parameters of clarified green tea infusion after UF

截留分子量	茶多酚 mg/100 mL	游离氨基酸 mg/100 mL	蛋白质 mg/100 mL	浊度 %
100 kDa	115.46±2.77	24.94±0.28	11.36±0.15	99.0±0.4
50 kDa	109.59±2.21	21.77±0.10	11.36±0.72	93.3±0.3
30 kDa	109.20±1.11	22.20±0.51	10.30±0.24	99.1±0.3
10 kDa	103.72±2.77	19.39±0.31	5.85±0.19	90.2±0.5

绿茶茶汤经超滤后, 主要成分含量随着截留分子量改变而显著改变。茶多酚含量从 115.46 mg/100 mL 降至 103.72 mg/100 mL, 蛋白质含量从 11.36 mg/100 mL 降低到 5.85 mg/100 mL (表 1)。这表明大多数蛋白质或蛋白质与茶多酚的聚合物^[29]分子量大于 10 kDa, 而被阻隔于膜表面。茶多酚和游离氨基酸含量也同时降低, 这可能是部分茶多酚和氨基酸与蛋白质之间存在作用力^[26]。因此可以推断超滤过程中污垢的主要组分为蛋白质及茶多酚。

蛋白质、茶多酚、游离氨基酸和多糖等被截留于膜表面, 降低了可溶性固形物含量。膜截留分子量和游离氨基酸显著相关, 表明截留分子量对于绿茶茶汤滋味影响很大, 同时绿茶茶汤中大多数组分为负电物质, 其不可逆吸附于膜表面也易形成污垢。因此绿茶饮料的质量与超滤膜的截留分子量相关。

绿茶茶汤超滤的截留分子量最适为 30 kDa, 但是普通超滤效率太低, 并且受制于经济因素及对茶汤感官品质的影响, 限制了其在天然绿茶饮料制备中的应用。目前有文献报道一些新型技术可在一定程度上解决上述问题: 反洗技术或低温超滤能减少污垢的形成速度, 提高膜通量^[30]; 利用预蒸发法收集绿茶茶汤加工过程中损失的风味, 并重新加入至超滤澄清后的绿茶茶汤中以恢复茶汤风味^[31]。

2.2 壳聚糖处理

壳聚糖^[32] (脱乙酰几丁质, 聚 β - (1-4) N-乙酰氨基葡萄糖) 是几丁质通过碱处理的聚电荷多糖, 也是唯一具有正电荷的多糖。壳聚糖作为第二大有机化合物, 加之其低毒、生物可降解, 可应用于农业、化学、医药、化妆品、食品、纺织和废水处理行业中作为增稠、絮凝、吸附、澄清、包衣、及赋形剂^[33], 并已广泛应用于果汁和饮料的澄清。壳聚糖能絮凝绿茶茶汤中具负电荷的组分, 如果胶、蛋白质等, 并能选择性地螯合金属离子, 实现与饮料中悬浮物质的分离。金属离子也能参与绿茶茶乳酪的形成, 而壳聚糖碳链上的 $-NH_2$ 基团与金属离子具有特殊的螯合作用。壳聚糖的脱乙酰度越大, 螯合能力越强。同时如果茶汤 pH 高于蛋白质等电点, 蛋白质带负电荷, 壳聚糖和蛋白质能通过静电作用联结。

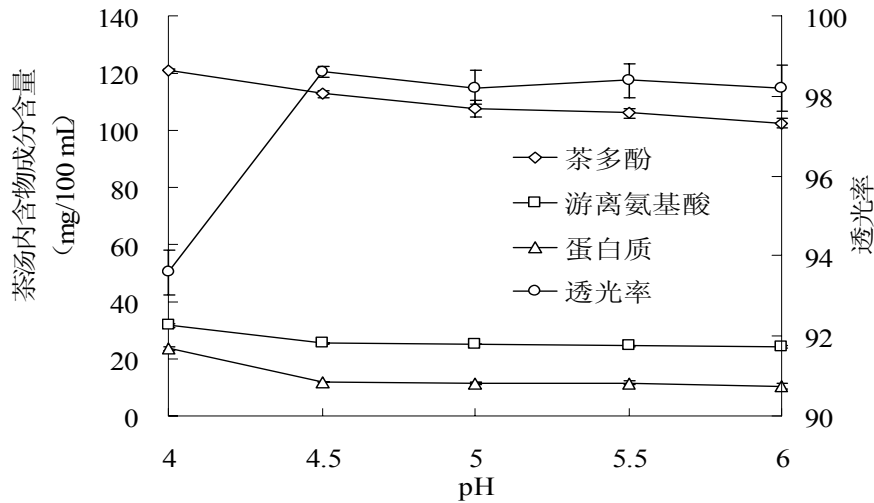
通常情况下将壳聚糖溶于乙酸溶液中, 但乙酸的加入影响了绿茶茶汤风味, 因此将壳聚糖溶于 5% 柠檬酸溶液中。壳聚糖澄清茶汤最佳 pH 为 5.5 (图 2 (a)), 可以从蛋白质和浊度曲线观察出绿茶茶汤中蛋白质的等电点在 pH 4-4.5, 因为在 pH 4-4.5 时澄清效果是很明显的, 且当茶汤 pH 超过等电点时, 茶汤中明显出现大量絮状物。茶汤中影响滋味的物质如茶多酚、游离氨基酸同样被降低了, 但降低幅度不如蛋白质显著。pH 4.5-6 差异并不是很显著, 但 pH 5.5 更接近天然泡制绿茶的 pH, 故选取此值。该结果与文献报道壳聚糖在 pH 5.6 能有效与果胶形成交联网状结构^[35]相吻合。对于绿茶茶汤不能完全追求澄清效果, 因为酚类物质的降低将引起副作用^[36], 同时丧失茶原有风味。有文献报道壳聚糖对于多酚类物质具有良好的吸附性^[37], 所以此法应进行进一步研究。

当壳聚糖添加量超过 0.04% 时, 蛋白质和游离氨基酸含量随之降低, 但茶多酚含量稍微增加, 这可能是由于茶多酚和壳聚糖竞争性吸附果胶和蛋白质, 导致原先吸附的茶多酚被释

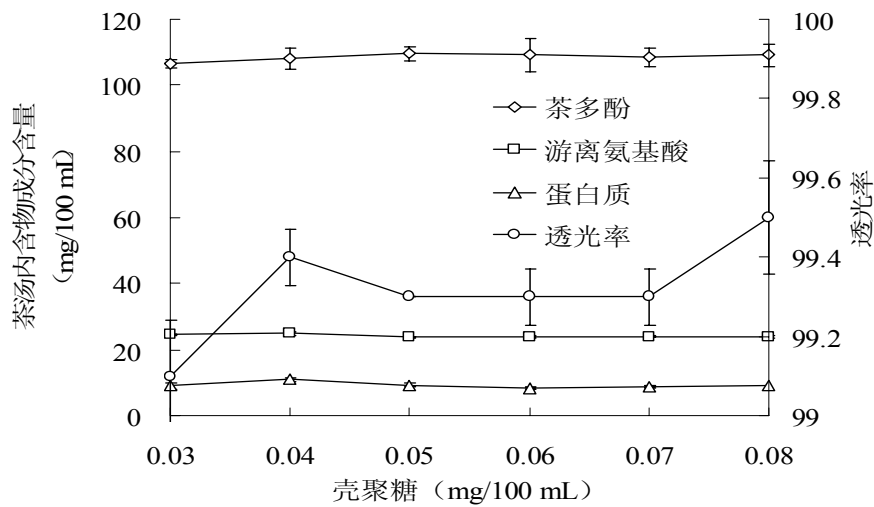
放出来(图 2 (b))。如果加入大量壳聚糖,壳聚糖将可能不完全溶于绿茶茶汤中,并导致茶汤澄清度降低,因此最适添加量为 0.04%,并且继续添加壳聚糖其澄清度并未显著增加。绿茶茶汤中壳聚糖提供活性吸附位点的饱和度为 0.50 g/L,在添加范围内,增加壳聚糖添加量并没有除去更多的蛋白质和浑浊活性物质。

壳聚糖的处理时间未显著影响茶汤组分,但使茶汤澄清度达到平衡。因此 20 min 为最适处理时间(图 2 (c))。

综上,壳聚糖澄清绿茶饮料的最佳处理条件为:pH 5.5、添加量 0.04%、处理时间 20 min。



(a)



(b)

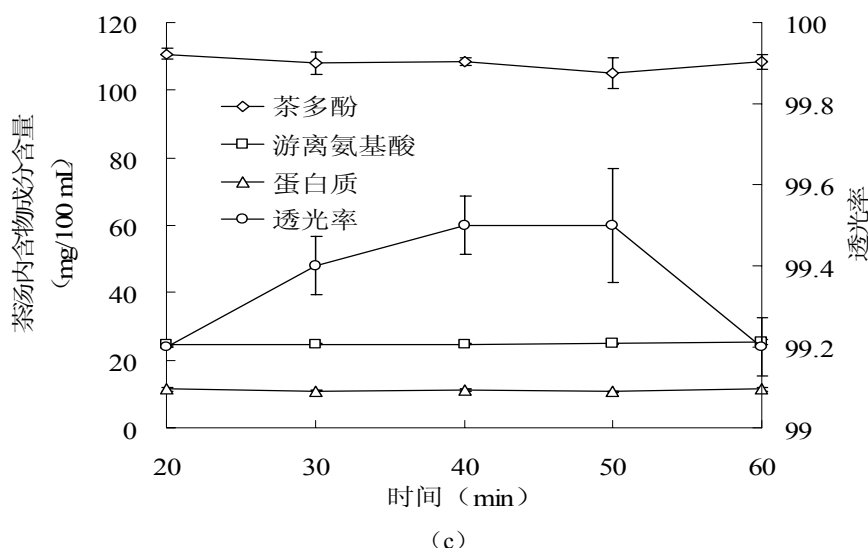


图2 壳聚糖澄清条件对绿茶茶汤的影响: (a) pH; (b) 壳聚糖添加量; (c) 时间
Fig. 2 Effects of processing conditions on tea infusion ingredient and turbidity with chitosan: (a) pH; (b) amounts of chitosan; (c) time

2.3 硅胶处理

硅胶因能除去浑浊活性蛋白质, 通常应用于啤酒和白酒的澄清稳定。硅胶的分子结构与多酚非常相似, 能与浑浊活性蛋白质通过脯氨酸、羟脯氨酸位点专一、快速地相联结^[38]。在绿茶茶汤中, 几个浑浊活性茶多酚联结到一个浑浊活性蛋白质分子上, 或者几个浑浊活性蛋白质分子联结到一个浑浊活性茶多酚上, 这取决于浑浊活性蛋白质分子中的脯氨酸含量及绿茶茶汤中蛋白质/茶多酚的比例^[12]。经硅胶澄清处理的绿茶茶汤中蛋白质含量并未显著改变, 因为绿茶茶汤中的茶多酚含量很高, 大多数蛋白质, 特别是浑浊活性蛋白质的活性位点被茶多酚占据^[29], 而硅胶很难与其联结。

硅胶吸附蛋白质不仅与氢键和构型相关, 同样也与蛋白质所带正电荷的多少相关。壳聚糖澄清试验得到了绿茶茶汤中蛋白质等电点为 pH 4-4.5。蛋白质所带正电荷越多, 硅胶和蛋白质分子之间的联结作用越强(图 3(a))。当茶汤 pH 低于等电点时, 茶汤中的蛋白质在 pH 2-4 时含量明显低于 pH 4.5-6, 并且茶多酚和游离氨基酸含量与蛋白质的变化趋势一致, 而澄清度则正好相反。茶多酚含量在 pH 2 时为 102.94 mg/100 mL, pH 3 时为 117.42 mg/100 mL, 但是当 pH 增加到 6 时, 茶多酚含量也明显地增加到 133.86 mg/100 mL, 表明浑浊活性蛋白含量可以通过降低处理 pH 而尽量地减少。考虑到 pH 2 时, 绿茶茶汤中茶多酚降低太多, 因此处理 pH 不能过低, 以免茶多酚的减少影响茶汤的风味与营养价值。

蛋白质和茶多酚的聚合物含量取决于绿茶茶汤中蛋白质/茶多酚比例, 因此, 硅胶添加量影响茶汤的澄清度。硅胶并没有显著影响游离氨基酸和蛋白质的含量, 但影响了茶汤中茶多酚含量及茶汤初始澄清度(图 3(b))。这种现象主要是由于硅胶特征性吸附浑浊活性蛋白质, 而对于正常蛋白质(不含脯氨酸或羟脯氨酸)吸附较少。蛋白质的变化范围为 10.24-7.91mg/100 mL, 从氨基酸分析中可以判断出硅胶处理显著地降低浑浊活性蛋白质。游离氨基酸含量变化范围为 26.50-25.67 mg/100mL, 茶多酚含量变化范围为 129.95-122.12 mg/100 mL, 因此绿茶饮料营养价值并没有受到影响。

硅胶澄清时间对于绿茶茶汤组分和澄清度的影响很微弱(图 3(c)), 因此硅胶澄清时间可缩短至 20 min。

硅胶澄清绿茶茶汤的最佳处理条件为：pH 3、添加量 0.11%、处理时间 20 min。

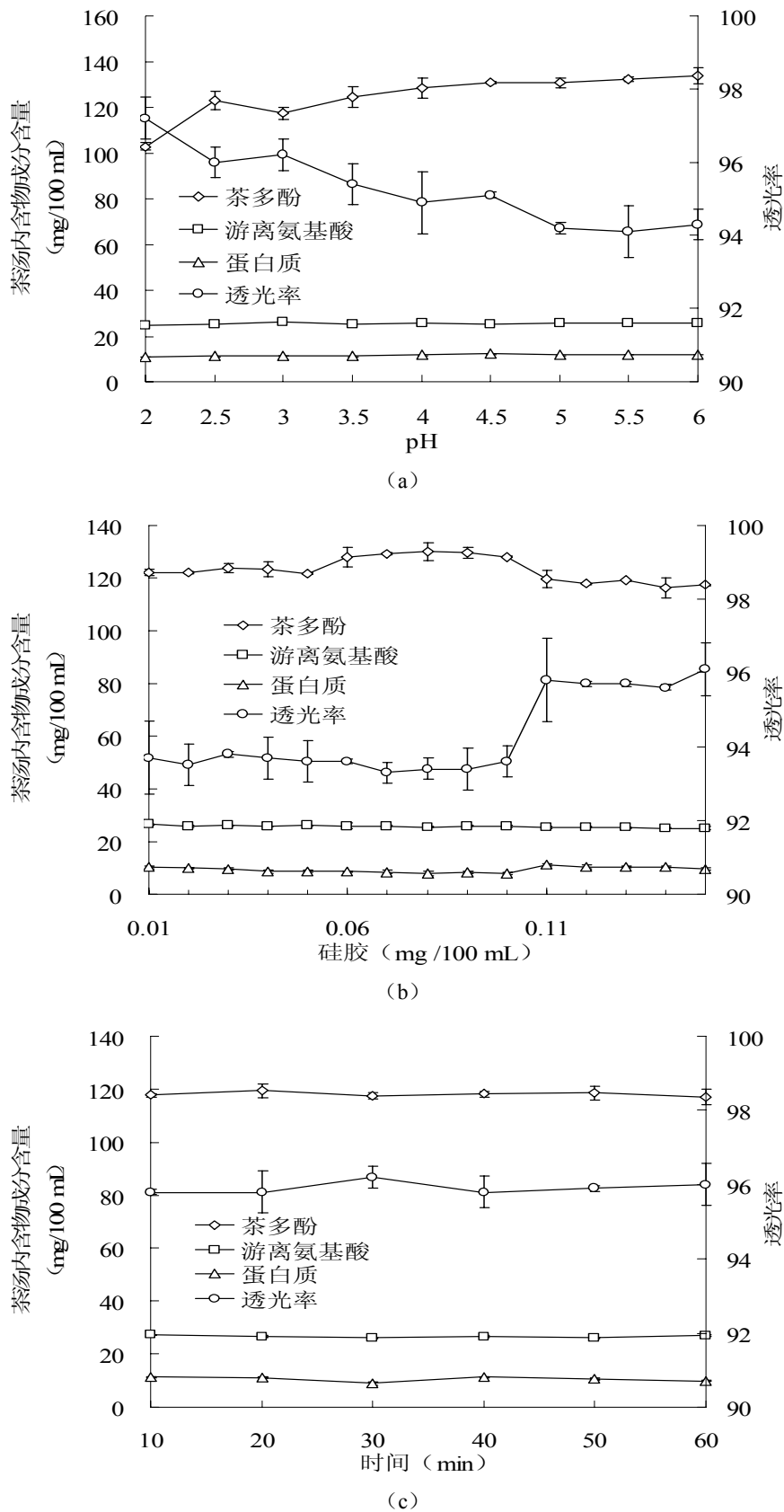
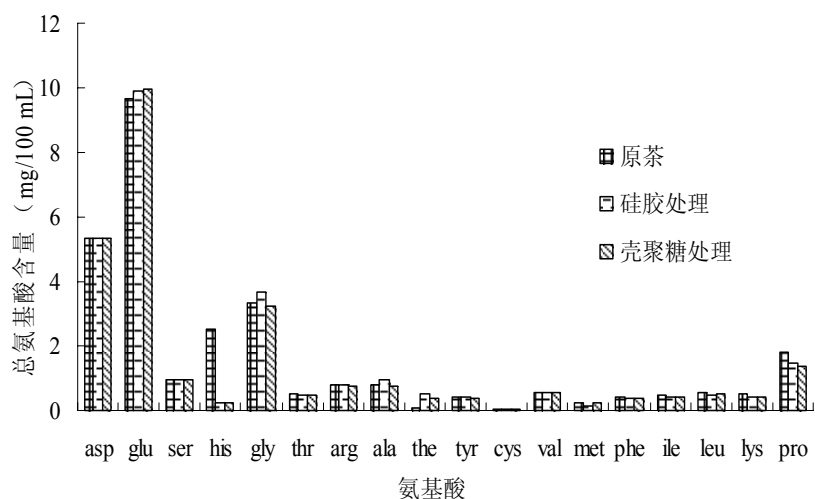


图3 硅胶澄清条件对绿茶茶汤的影响：(a) pH；(b) 硅胶添加量；(c) 时间
Fig. 3 Effect of processing conditions on tea infusion ingredients and turbidity with chitosan: (a) pH; (b) addition of silica gel; (c) time

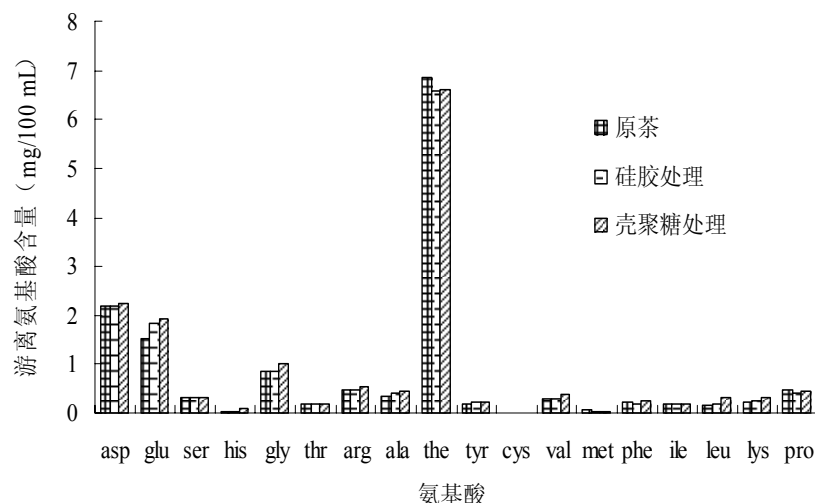
2.4 氨基酸分析

多酚对含有脯氨酸或羟脯氨酸蛋白质具有高度亲和性^[39], 蛋白质“起浑性”很大程度上取决于脯氨酸或羟脯氨酸含量^[40], 并且脯氨酸或羟脯氨酸为蛋白质和多酚的结合位点^[12]。

茶氨酸是天然绿茶饮料中主要的游离氨基酸 (图 4a, 图 4b), 对于绿茶茶汤鲜味起着很大作用。绿茶饮料的澄清处理并没有显著影响到茶氨酸的含量 (图 4a), 但组氨酸和脯氨酸显著降低, 因此可以推断脯氨酸和组氨酸是导致绿茶茶汤中茶乳酪形成的主要原因, 它们可能是茶多酚的结合位点。当添加壳聚糖和硅胶到绿茶茶汤中, 浊度迅速降低, 并且在 4 °C 下长时间保持澄清透明。在硅胶和壳聚糖澄清处理条件下, 脯氨酸分别减少 18.65 % 和 23.79%, 组氨酸分别减少 90.97%和 90.31%。大多数文献报道脯氨酸为多酚与蛋白质结合位点, 然而本实验表明组氨酸也有可能影响到蛋白质和多酚的结合, 这需要进一步研究来阐明组氨酸和茶乳酪之间的关系。



(a)



(b)

图 4 不同方法茶饮料澄清处理后氨基酸含量: (a) 总氨基酸含量; (b) 游离氨基酸含量
Fig. 4 AA content of different treatments of tea infusion: (a) total AA; (b) FAA

2.5 色泽分析

表2 澄清处理后茶汤色泽
Tab 2 The color property of treated tea infusion

种类	ΔL	Δa	Δb	ΔE
原茶	-3.99±0.02	-2.97±0.01	24.14±0.01	24.65±0.01
硅胶处理	-2.89±0.01	-1.94±0.03	16.67±0.01	17.03±0.01
壳聚糖处理	-1.98±0.01	-1.78±0.04	12.85±0.03	13.12±0.03

硅胶和壳聚糖能吸附绿茶茶汤中与颜色相关色素如^[41]：叶绿素、茶黄素、茶红素、茶褐素。叶绿素为绿色、茶黄素为黄色、茶红素和茶褐素为红色。与原茶茶汤颜色相比，硅胶和壳聚糖处理后的茶汤绿色和黄色均降低，壳聚糖处理茶汤汤色最浅，通过澄清处理， Δa 从-2.97增加到-1.78， Δb 从24.14降为12.85（表2），表明叶绿素和茶黄素被吸附剂吸附，同时茶汤的亮度也增加，这与绿茶茶汤组分如蛋白质、果胶和多糖有一定的关系。

3 结论

本文研究结果表明硅胶和壳聚糖能有效地通过氢键和静电吸附作用澄清绿茶茶汤，但超滤并不能有效地澄清绿茶茶汤。尽管其能同时降低蛋白质和茶多酚含量，但经超滤的茶汤只能保持在初始阶段澄清，低温储藏一周后即变浑浊。采用不同澄清方法得到的结果表明茶饮料处理过程中如不采取特殊处理方法，茶乳酪并不能有效地消除，而澄清吸附剂处理是防止浑浊产生的有效手段。壳聚糖和硅胶的复配或者复合物的制备及其与酶法相结合澄清绿茶茶汤的处理方法，可以在不破坏绿茶茶汤风味的前提下，有效抑制茶汤的浑浊，值得进一步的研究。

参考文献

- [1] Y. Yoshida, M. Kiso, G. Tetsuhisa. Efficiency of the extraction of catechins from green tea[J]. Food Chemistry, 1999, 67(1): 429-433.
- [2] S. Khokhar, S. G. M. Magnusdottir. Total phenol, catechin, and caffeine contents of teas commonly consumed in the United Kingdom[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2002, 50: 565-570.
- [3] A. J. Charlton, A. L. Davis, D. P. Jones, et al. The self-association of the black tea polyphenol theaflavin and its complexation with caffeine[J]. Journal of the American Chemical Society, 2000, 2: 317-322.
- [4] S. M. Peterson. Filtration and use of silica hydro gel and polyvinylpyrrolidone for removal of haze-active proteins and polyphenols in beer[D]. University of Wisconsin-Stout, 2003.
- [5] M. H. G. M. Penders, D. J.P. Scollard, D. Needham, et al. Some molecular and colloidal aspects of tea cream formation[J]. Food hydrocolloids, 1998, 12, 443-450.
- [6] M. Rehmanji, C. Gopal, A. Mola. Beer Stabilization Technology—Clearly a Matter of Choice[J]. Technical Quarterly of the Master Brewers Association of the Americas, 2005, 42(4): 332-338.
- [7] K. A. Leiper, G. G. Stewart, I. P. McKeown, et al. Optimising beer stabilisation by the selective removal of tannoids and sensitive proteins[J]. Journal of the Institute of Brewing & Distilling, 2005, 111(2): 118-127.
- [8] I. McMurrough, T. O'Rourke, New insight into the mechanism of achieving colloidal stability[J]. Technical Quarterly of the Master Brewers Association of the Americas, 1997, 34: 271-277.
- [9] E. Jobstl, J. P. A. Fairclough, A. P. Davies, et al. Creaming in Black Tea[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2005, 53: 7997-8002.
- [10] H. I. Oh, J. E. Hoff, G. S. Armstrong, et al. Hydrophobic interaction in tannin-protein complexes[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1980, 28: 394-398.
- [11] K. J. Siebert, P. Y. Lynn. Haze-active protein and polyphenols in apple juice assessed by turbidimetry[J]. Journal of Food Science, 1997, 62(1): 79-84.
- [12] K. J. Siebert. Haze formation in beverages[J]. LWT-Food Science and Technology, 2006, 39: 987-994.
- [13] M. Lopez, L. Edens. Effective prevention of chill-haze in beer using an acid proline-specific endoprotease from aspergillus niger[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2005, 53: 7944-7949.
- [14] M. J Lu, S. C. Chu, L. Yan, et al. Effect of tannase treatment on protein-tannin aggregation and sensory attributes of green tea infusion[J]. LWT-Food Science and Technology, 2009, 42: 338-342.
- [15] J. R. Morris and G. L. Main. Fining agents for wine[R]. Proc. 14th NM Conf, 1995
- [16] K. J. Siebert, P. Y. Lynn. Mechanisms of adsorbent action in beverage stabilization[J]. Journal of Agricultural

- and Food Chemistry, 1997, 45: 4275-4280.
- [17] L. R. Fukumoto, P. Delaquis, B. Girard. Microfiltration and ultrafiltration ceramic membranes for apple juice clarification[J]. Journal of Food Science, 1998, 63(5), 845-850.
- [18] V. Gokmen, Z. Borneman, H. H. Nijhuis. Improved ultrafiltration for color reduction and stabilization of apple juice[J]. Journal of Food Science, 1998, 63(3): 504-507.
- [19] B. Girard, L. R. Fukumoto. Apple juice clarification using microfiltration and ultrafiltration Polymeric membranes[J]. LWT-Food Science and Technology, 1999, 32(5): 290-298.
- [20] S. Chatterjee, S. Chatterjee, B. P. Chatterjee, et al. Clarification of fruit juice with chitosan[J]. Process Biochemistry, 2004, 39: 2229-2232.
- [21] A. B. Martin-Diana, R. Daniel, J. M. Barat, et al. Orange juices enriched with chitosan: optimisation for extending the shelf-life[J]. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 2009, 10: 590-600.
- [22] K. A. Leiper, G. G. Stewart, I. P. McKeown, et al. Optimising beer stabilisation by the selective removal of tannoids and sensitive proteins[J]. Journal of the Institute of Brewing & Distilling, 2005, 111(2): 118-127.
- [23] 方元超, 赵晋府. 茶饮料生产技术[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2001.
- [24] S. T. D. de Barros, C. M. G. Andrade, E.S. Mendes, et al. Study of fouling mechanism in pineapple juice clarification by ultra-filtration[J]. Journal of Membrane Science, 2003, 215: 213-224.
- [25] Q. Gan, R. W. Field, M. R. Bird, et al. Beer clarification by cross-flow microfiltration: fouling mechanisms and flux enhancement[J]. Institution of Chemical Engineers, 1997, 75(1): 3-8.
- [26] K. Riedl, B. Girard, R. W. Lencki. Influence of membrane structure on fouling layer morphology during apple juice clarification[J]. Journal of Membrane Science, 1998, 139: 155-166.
- [27] S. Ramarethinam, G. R. Anitha, K. Latha. Standardization of conditions for effective clarification and concentration of green tea extract by membrane filtration[J]. Journal of Scientific & Industrial Research, 2006, 65: 821-825.
- [28] Y. R. Liang, J. L. Lu, L. Y. Zhang, et al. Estimation of tea quality by infusion color difference analysis[J]. J Sci Food Agric, 2005, 85: 286-292.
- [29] C. W. Li, K. J. Siebert. Characterization of haze-active proteins in apple juice[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2002, 50: 3828-3834.
- [30] Q. Gan. Beer clarification by cross-flow microfiltration-effect of surface hydrodynamics and reversed membrane morphology[J]. Chemical Engineering and Processing, 2001, 40: 413-419.
- [31] H. E. Karlsson and T. Gun. Aroma recovery during beverage processing[J]. Journal of Food Engineering, 1997, 34: 159-178.
- [32] V. Rungsardthong, N. Wongvuttanakul, N. Kongpien, et al. Application of fungal chitosan for clarification of apple juice[J]. Process Biochemistry, 2006, 41: 589-593.
- [33] A. Noomhorm, S. Kupongsak, S. Chandkrachang. Deacetylated chitin used as adsorbent in production of clarified pineapple syrup[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 1998, 76: 226-232.
- [34] M. R. Prog. Chitin and chitosan: Properties and applications[J]. Journal of Polymer Science, 2006, 31: 603-632.
- [35] M. Marudova, A. J. MacDougall, S. G. Ring. Pectin-chitosan interactions and gel formation[J]. Carbohydrate Research, 2004, 339: 1933-1939.
- [36] G. Spagna, P. G. Pifferi, C. Rangoni, et al. The stabilization of white wines by adsorption of phenolic compounds on chitin and chitosan[J]. Food Research International, 1996, 29(334): 241-248.
- [37] F. Shahidi, J. K. V. Arachchi, Y. J. Jeon. Food applications of chitin and chitosans[J]. Trends in Food Science & Technology, 1999, 10: 37-51.
- [38] K. Riedl, B. Girard, R. W. Lencki. Influence of membrane structure on fouling layer morphology during apple juice clarification[J]. Journal of Membrane Science, 1998, 139: 155-166.
- [39] K. Asano, K. Shinagawa, N. Hashimoto. Characterization of haze-forming proteins of beer and their roles in chill haze formation[J]. Journal of the American Society of Brewing Chemists, 1982, 40: 147-154.
- [40] K. J. Siebert. Effects of protein-polyphenol interactions on beverage haze, stabilization, and analysis[J]. J. Agric. Food Chemistry, 1999, 47: 353-362.
- [41] V. Sharma, A. Gulati, S. D. Ravindranath. Extractability of tea catechins as a function of manufacture procedure and temperature of infusion[J]. Food Chemistry, 2005, 93: 141-148.

Effects of ultra-filtration and fining adsorbents on the clarification treatment of green tea

Rao Lin, Lv Yi, Karangwa Eric, Xia Shuqin, Zhang Xiaoming *
School of Food Science and Technology, State Key Laboratory of Science and Technology,
Jiangnan University, Jiangsu Wuxi (214122)

Abstract

Ultra-filtration (UF), silica gel and chitosan clarification methods were investigated to study the clarification effects on the green tea infusion. Their effects on the turbidity and the major components of tea infusion were shown. The results showed that UF reduce the protein and polyphenol content, as well as color. The Silica gel and chitosan treatment were effective methods to clarify green tea infusion; they decrease the haze-active protein significantly, without too much effect on the polyphenol. Also silica gel and chitosan reduced 18.65 % and 23.79% proline, and histidine amino acid was reduced 90.97%, 90.31%, respectively. The protein after the silica and chitosan treatment was not decreased significantly comparing to the raw infusion, while UF treatment reduced the protein content significantly. Transmittance of silica gel and chitosan on treated infusion is above 95.0% and 99.0%, respectively; and decrease slowly with a long storage time. The chitosan and silica treatment increased the Δa , and decreased the Δb , which means it decrease the greenness and yellowness of the green tea infusion. The fining adsorbents can clarify the green tea effectively, while the ultra-filtration not.

Keywords: green tea; ultra-filtration; silica gel; chitosan; clarify.

作者简介:

饶铃(1987-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 食品科学;

责任作者:

张晓鸣(1965-), 江苏无锡人, 工学博士, 教授, 博士生导师。