

马圣洲,赵飞,吴琴燕,等.真空微波脱除红茶中咖啡碱的工艺研究[J].江苏农业科学,2016,44(5):349-352.

doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2016.05.102

真空微波脱除红茶中咖啡碱的工艺研究

马圣洲¹,赵飞¹,吴琴燕¹,陈露¹,董占波²,庄义庆¹

(1.江苏丘陵地区镇江农业科学研究所,江苏句容 212400;2.温州科技职业技术学院,浙江温州 325006)

摘要:将真空微波技术应用到脱除红茶中咖啡碱的研究中,考察了不同温度、时间、含水率及超声预处理等因素对咖啡碱脱除效果的影响。结果表明,微波真空处理具有高效、快速的特点,在 -0.1 MPa、 120 °C条件下处理 3 h,干燥红茶中的咖啡碱脱除率可达 21.31% ,其他品质成分损失均在 10% 以内;感官品质除香气略带高火香、滋味稍淡之外,无其他明显不良变化。以 2 倍质量的水浸润并超声处理后,咖啡碱脱除率可提升至 29.62% ,但感官品质开始明显下降。

关键词:真空微波;红茶;脱咖啡碱;工艺

中图分类号:TS272.5⁺2 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2016)05-0349-03

咖啡碱在茶叶中的含量约 2% ~ 5% ,是茶叶的特征风味成分和重要品质成分,具有一定的保健功效^[1]。然而摄入过量的咖啡碱后往往会产生不利影响,尤其是对老人、孕妇、儿童、心脏功能不全及神经衰弱患者等敏感人群^[2-4]。因此,低咖啡因茶和茶制品,受到特定消费者的欢迎。

目前脱除茶叶中咖啡因的常用方法主要有溶剂萃取法^[5]、沉淀法^[6]、离子交换吸附法^[7]、超临界 CO_2 萃取法^[8]等,这些方法要么容易造成化学溶剂或添加物的残留,要么投入大、成本高,而且生产效率低;茶鲜叶热水浸渍法^[9],只适用于绿茶而不适于红茶;减压升华法在国内已经有少量报道,但是研究仅针对于绿茶展开,而且均采用传统加热方式^[10-12]。在真空条件下,热量主要靠辐射和料盘接触传递,由表及里加热茶叶,因此茶叶中不可避免地存在温度梯度,表面的水分和咖啡碱首先受热散失,其散失速率远大于茶叶内部的迁移速率,于是就形成了茶叶外干内湿的现象;同时由于茶叶表面干燥后形成一层相对致密的干结层,进一步阻碍了内部水分和咖啡碱向外迁移的速率。所以该方法存在升温速度慢、处理时间长、效率低下的问题。

微波加热则是通过茶叶内部偶极分子高频往复运动,产生“内摩擦热”而使其内外部同时、快速、均匀加热,这种运动可以破坏分子间的氢键,利于咖啡碱的脱除^[13-14]。而且微波加热不需任何热传导过程,所以更适合在真空条件下使用。本试验采用真空微波技术,研究了不同温度、时间、水浸润处理及超声预处理等条件下脱除红茶中咖啡碱的效果,旨在为脱咖啡碱红茶的研究和生产提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料

红茶由江苏省句容市张庙茶场提供。

1.2 主要试剂和仪器

1.2.1 主要试剂 冰乙酸、EDTA钠、维生素C、碳酸钠、福林酚、茚三酮、萘酚、浓硫酸等均为分析纯,甲醇、乙腈为色谱纯,娃哈哈饮用纯净水。

1.2.2 主要设备 全自动真空微波干燥箱GW-WZ-3D(南京国威干燥机械设备有限公司定制),基本构造如图1所示;超声波清洗器Biosafer SB25-12DT(南京赛飞生物科技有限公司)紫外分光光度计T6新世纪(普析通用)、LC-15 HPLC(日本岛津),检测器为SPD-15C UV-VIS Spectrophotometric Detector(190-700 nm),色谱柱为Wondasil C₁₈(4.6 mm×250 mm)。

1.3 方法

1.3.1 不同温度及时间对咖啡碱脱除率的影响 将 1 kg茶叶均匀平铺在干燥机料盘上,处理温度分别设定为 90 、 100 、 110 、 120 、 130 、 140 °C,在 -0.1 MPa条件下真空干燥处理,处理时间分别为 1 、 2 、 3 、 4 、 5 h,处理结束后取样待测。

1.3.2 不同含水率对咖啡碱脱除率的影响 取 1 kg茶叶分别喷洒 0 、 1 、 2 、 3 倍于茶样质量的水,混匀静置 2 h后置于 120 °C,在 -0.1 MPa条件下真空处理 3 h,处理结束后取样待测。

1.3.3 超声前处理对咖啡碱脱除率的影响 将 1 kg茶叶喷洒 2 kg水,混匀后静置 2 h后,利用 800 W超声波处理 5 、 10 、 15 、 20 、 25 、 30 min,然后在 -0.1 MPa、 130 °C条件下处理 3 h,处理结束后取样待测。

1.3.4 检测方法 咖啡碱及茶黄素测定参照GB/T 30483—2013《茶叶中茶黄素的测定 高效液相色谱法》;茶多酚总量测定参照GB/T 8313—2008《茶叶中茶多酚和儿茶素类含量的检测方法》;游离氨基酸总量测定GB/T 8314—2013《茶 游离氨基酸总量的测定》;可溶性糖含量测定采用萘酚比色法。

1.3.5 数据处理 采用DPS软件对试验数据进行处理。

收稿日期:2016-03-28

基金项目:江苏省镇江市农业科技支撑计划(编号:NY2013005)。

作者简介:马圣洲(1982—),男,山东临朐人,硕士,助理研究员,研究方向为茶叶加工及新产品开发。E-mail:markzhou983@163.com。

通信作者:庄义庆,博士,研究员,主要从事农业资源开发利用研究。

E-mail:yqzhuang@sina.com。



①真空室；②物料盘；③微波发生器；④红外温度探头
图1 真空微波干燥箱

2 结果与分析

2.1 不同温度及时间对咖啡碱脱除效果的影响

2.1.1 升华温度的影响 常压下咖啡碱在 120 ℃ 以上开始升华,至 180 ℃ 可大量升华^[15]。茶叶中的咖啡碱以氢键或疏水键与茶多酚及其他成分结合形成复合物,以混合态伴存于茶叶组织结构中,所以其升华温度较纯品更高^[16]。因此,如果在常压下利用升华方法脱除茶叶中的咖啡碱,将会导致茶叶炭化,失去饮用价值。而在真空条件下,咖啡碱的升华点会比常压下降低。

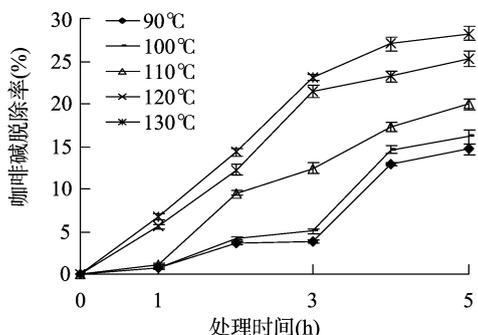


图2 不同温度及时间处理对咖啡碱脱除率的影响

由图 2 可见,在真空状态下,90 ℃ 处理 3 h 以上即有大量咖啡碱脱除,说明茶叶中咖啡碱的升华温度已明显下降。咖啡碱的脱除率随着处理温度的升高而升高,以处理 3 h 为例(图 3),100 ℃ 处理的咖啡碱脱除率较 90 ℃ 处理小幅上升;100 ~ 120 ℃ 之间咖啡碱脱除率迅速从 5.23% 上升至 21.31%;130 ℃ 处理时咖啡碱脱除率虽进一步小幅升高至 23.81%,但是茶叶开始出现不良变化,颜色变暗,并出现焦糊味;140 ℃ 处理 30 min 即出现明显焦糊现象,失去饮用价值。因此,最适温度确定为 120 ℃,这与赵卉等^[11,17]、尔朝娟等^[10]的报道不同,可能是因为红茶中茶色素等物质与咖啡碱结合

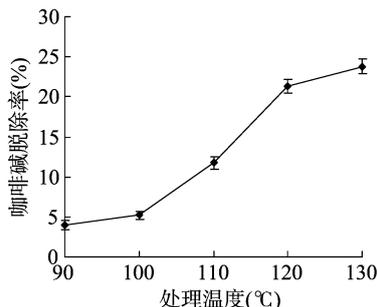


图3 不同温度对咖啡碱脱除率的影响

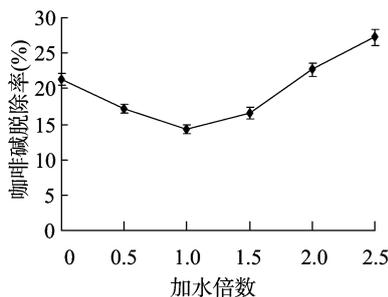


图4 不同加水量对咖啡碱脱除率的影响

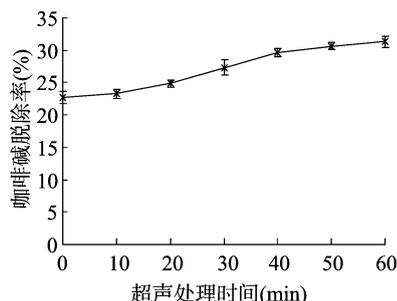


图5 不同时间超声预处理对咖啡碱脱除率的影响

更为牢固,或者茶叶条索紧结度、细胞破碎率等原因造成。

2.1.2 不同处理时间对咖啡碱脱除效果的影响 茶叶内部的咖啡碱从复合态解离出来,并从茶条内部迁移至表面,再进一步升华,这是一个缓慢的过程。因此处理时间也是影响咖啡碱脱除率的重要因素之一。由图 2 可见,随着真空微波处理时间的延长,不同温度处理的咖啡碱脱除率均呈逐渐升高趋势。其中 100 ~ 120 ℃ 处理的咖啡碱脱除率,分别在 1 ~ 2 h 和 3 ~ 4 h 2 个时间段内迅速上升,处理 4 h 后脱除率增幅放缓。前者可能是茶叶表层的咖啡碱大量升华,后者则是茶叶内部的咖啡碱大量升华,中间平缓阶段是咖啡碱从茶叶内部解离并转移到表面的过程。随着温度升高到 120 ℃ 以后这个过程时间变短,所以 120 ~ 130 ℃ 处理的前 3 h 咖啡碱脱除率迅速升高,然后放缓。

综上,咖啡碱的脱除率随着处理温度的升高和时间的延长而升高,但与此同时,茶叶的感官品质却随之下降,甚至失去饮用价值。在本试验中以 -0.1 MPa、120 ℃ 条件下处理 3 h 为宜,真空升华处理后的茶样色、香、味基本正常。

2.2 不同含水率对咖啡碱脱除效果的影响

原始茶样含水率 5.24%,按照不同倍数加水后再进行真空微波脱除处理,咖啡碱脱除率呈现先降后升的变化趋势(图 4)。茶水比在 1 : 1 时咖啡碱脱除率最低,只有 14.27%;随后上升,至茶水比 1 : 2.5 时,咖啡碱脱除率继续上升达到 27.22%。原因可能是随着水分的增加,处理过程中需要更多的时间和能量蒸干水分,造成咖啡碱的脱除效率降低;但是当水分进一步升高,特别是茶叶吸水“饱和”后,茶叶内部的咖啡碱被“浸泡”到茶叶表面的茶汤中,进而容易升华脱除。但是随着加水比例的升高,对茶叶感官品质带来的不良影响也愈加明显,至茶水比 1 : 2 时,茶叶吸水已达到“饱和”,处理后的茶叶条索开始变松,颜色变暗;茶水比 1 : 2.5 时料盘底部开始出现液态茶汤,处理后的茶叶条索松散,表面干结成块,感官品质严重劣变。因此,若对茶叶外形和感官品质要求更高,应以含水率较低的干茶直接脱除咖啡碱为宜;若以咖啡碱含量更低为要求,则可采用 2 倍体积的水浸润后再进行脱除处理。

2.3 超声处理对咖啡碱脱除效果的影响

超声波会使液体微粒间及液固界面发生猛烈的空化作用,也能使固体介质产生强烈的机械作用^[18]。这些作用有可能破坏咖啡碱与茶叶中其他物质的结合,使其从复合态解离出来或溶解到水中,从而更容易升华。但是过多的水会导致茶叶感官品质的劣变(如“2.2”节所述),所以本试验采用添加 2 倍质量的水,使茶叶处于吸水“饱和”,又未出现液态茶汤的状态,然后进行真空微波脱除处理。

由图5可见,茶叶中咖啡碱的脱除率随着超声预处理时间的延长而升高。超声预处理40 min后再经真空微波脱除处理,咖啡碱脱除率从22.68%提高到29.62%,但此后咖啡碱脱除率增长趋势变缓。说明超声预处理有助于咖啡碱的解离和溶出,但是因为茶条之间无多余的水分作为超声传播的液体介质,而结构松散的茶叶作为固体介质的传播效率又大为降低,从而影响了咖啡碱脱除效果的进一步提升。

2.4 真空微波脱除咖啡碱对茶叶品质的影响

以未经处理的红茶作为对照,对比不同处理方式对茶叶内含物质的影响,如图6、表1所示。干茶直接在-0.1 MPa、120℃条件下微波处理3 h后,氨基酸和茶黄素含量与对照相比并无显著变化,其他品质成分中茶多酚总量损失4.29%,可溶性糖含量损失9.48%;感官品质香气略带高火香,滋味较对照稍淡。经2倍质量的水浸润预处理后,咖啡碱脱除率并未显著升高,但除可溶性糖外的其他各品质成分含量却显著下降;进一步经超声40 min预处理后,所有检测成分均显著下降,其中茶多酚总量损失13.86%,氨基酸损失21.14%,茶黄素损失15.14%,可溶性糖损失17.68%。而且后2种预处理因为水的浸渍,对感官品质带来的负面影响较为显著,茶

叶经过真空微波处理后,色泽变枯暗,香气变低带焦味,滋味粗淡苦涩。

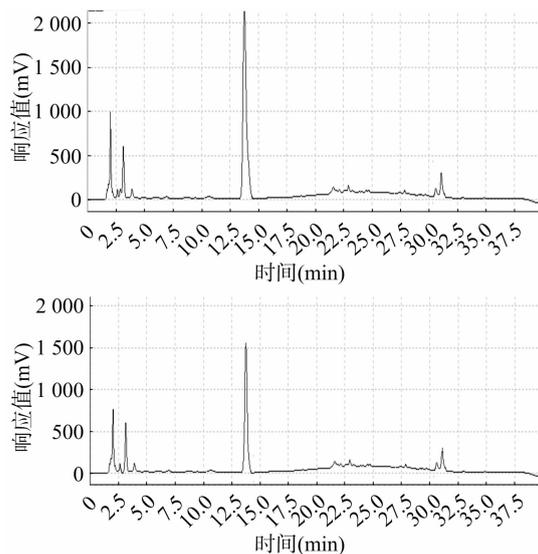


图6 对照(a)及干茶处理(b)的HPLC图谱

表1 不同处理方式脱除咖啡碱对茶叶内含品质成分及感官品质的影响

处理方式	茶多酚 (%)	氨基酸 (%)	咖啡碱 (%)	茶黄素 (%)	可溶性糖 (%)	感官品质
对照 (CK)	11.74a	2.98a	1.00a	1.00a	3.13a	条索紧结、色泽乌润,汤色红艳明亮、香气带蜜糖香,滋味浓醇
干茶处理 (T1)	11.38b	2.86a	0.79b	0.98a	3.01b	条索紧结、色泽尚乌润,汤色红艳尚明亮、香气略带高火香,滋味尚醇
浸润处理 (T2)	10.63c	2.64b	0.77b	0.92b	2.79b	条索较粗松、色泽稍枯暗,汤色红稍暗,香气略带焦味,滋味尚浓、微苦
超声处理 (T3)	10.14d	2.45c	0.70c	0.85c	2.64c	条索粗松、色泽枯暗,汤色红暗,香气略带焦味,滋味略粗淡、微苦

注:同列数据后的不同小写字母表示在0.05水平上具有显著性差异;其中咖啡碱和茶黄素数值为HPLC峰面积比,其余为质量百分数。

3 讨论与结论

在真空微波条件下,升高温度、延长时间、水浸润处理和超声波预处理等均能提高咖啡碱的脱除率,但同时也会造成品质成分的损失和感官品质的劣变。在本试验中,红茶在-0.1 MPa、120℃条件下处理3 h,其咖啡碱脱除率可达21.31%,其他品质成分损失较少,且感官品质变化不大,是最优工艺。虽然其最适温度高于前人报道,但是处理时间大大缩短。

本试验中茶叶经2倍质量水浸润处理后咖啡碱脱除效果较好,这与尔朝娟等的报道^[10]相似,但与其不同的是,咖啡碱的脱除率并非随着含水率的升高而升高,而是呈现先下降后上升的变化趋势,具体原因有待于进一步研究。赵卉等利用某食用溶剂将茶叶浸润后,发现可明显提升咖啡碱脱除率^[17],可能是因为该溶剂对咖啡碱的溶解性更好,且沸点比水更低,更容易蒸发散失。

现有关于微波干燥或脱除咖啡因的报道,多是在固定功率和一定时间条件下的研究,由于物料数量、铺放厚度及均匀程度均会显著影响物料的实际温度和处理效果,可控性差。本研究中所用的真空微波干燥机,采用红外感应的温控系统,根据茶叶的实时温度控制微波的启停和功率,确保茶叶是在设定温度下处理,可控性大大提高;而且设备投入低,生产效率高,易应用于实际生产。但是真空室内缺乏冷凝装置,试验中经常发现茶叶表面凝结灰白色咖啡碱的现象,这也影响了最终脱除率的提高。

此外,茶叶的种类、形状、紧结度及浸润溶剂的性质等均会影响咖啡碱的脱除效果,在后续研究中将针对以上因素改进和继续深入,以期获得能应用于实际生产的低咖啡碱红茶生产工艺。

参考文献:

- [1] Ashihara H, Shimizu H, Takeda Y, et al. Caffeine metabolism in high and low caffeine containing cultivars of camellia scientist [J]. Zeitschrift Fur Naturforschung, 1995, 50: 602 - 607.
- [2] Hindmarch I, Rigney U, Stanley N, et al. A naturalistic investigation of the effects of day - long consumption of tea, coffee and water on alertness, sleep onset and sleep quality [J]. Psychopharmacology, 2000, 149(3): 203 - 216.
- [3] Hsu C W, Chen C Y, Wang C S, et al. Caffeine and a selective adenosine A2A receptor antagonist induce reward and sensitization behavior associated with increased phospho - Thr75 - DARPP - 32 in mice [J]. Psychopharmacology, 2009, 204(2): 313 - 325.
- [4] Masdrakis V G, Markianos M, Vaidakis N, et al. Caffeine challenge and breath - holding duration in patients with panic disorder [J]. Progress in Neuro - Psychopharmacology & Biological Psychiatry, 2009, 33(1): 41 - 44.
- [5] Onami T, Kanazawa H. A simple method for isolation of caffeine from black tea leaves—Use of a dichloromethane - alkaline water mixture as an extractant [J]. Journal of Chemical Education, 1996, 73(6): 556 - 557.

王桂楨,郭 森. 甜味剂对不同乳品感官品质和稳定性的影响[J]. 江苏农业科学,2016,44(5):352-354.

doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2016.05.103

甜味剂对不同乳品感官品质和稳定性的影响

王桂楨,郭 森

(南阳农业职业学院,河南南阳 473000)

摘要: 单体甜味剂间的协同增效作用可明显改善乳品感官口味及稳定性。采用单体甜味剂并在允许用量范围内进行复配,研究不同配比的复配甜味剂对不同乳品品质的影响。结果发现,白砂糖与甜蜜素、安赛蜜和阿斯巴甜复合剂配合使用对发酵乳口感和余味有较大改善,白砂糖使用量增加,发酵乳品口感和余味提升明显。添加不同配比甜味剂的酸性乳、调制乳和中性含乳饮料,品质改善明显,但随着保质期的延长,产品的口感和余味均有所下降,特别是单用阿斯巴甜的酸性乳口感和余味下降明显。研究结果为乳制品企业科学复配复合甜味剂提供了事实依据。

关键词: 乳品;复合甜味剂;品质;稳定性

中图分类号: TS252.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2016)05-0352-03

甜味剂是指使食品呈现甜味的食品添加剂,在食品加工中不可缺少,随着人们对生活质量要求的提高,甜味剂的使用也愈来愈多,发达国家甜味剂的用量很大,美国、澳大利亚消耗最多。由于我国糖尿病、肥胖症、心脑血管病在现代人人群中发病比例日益增高,因而我国甜味剂的使用量越来越大,对甜味剂的质量要求也愈加高^[1],但每种甜味剂都有缺陷,如果使用不当,不仅影响食品的口感,还会出现安全问题,所以如何科学选用、如何合理配比组合很重要。根据生产的食品类别不同,采用不同的多种甜味剂科学复合配比,取长补短,可以发挥其共同的优势,市场上复合甜味剂很多,但其中的成分配比商家不会公开,企业使用时心里没底,是否适合本类食品使用、是否允许使用、是否过量使用都不明确,因此导致产品抽检不合格的现象时常发生。企业应学会自己根据生产需要复配,是最经济最可靠的办法。因此,在清楚了解各种单体甜味剂的理化特性和功能后,选择合适的组合,采用不同

的配比,进行余味和口感 2 个方面的试验测试,筛选出最佳组合,把各单体甜味剂进行复配,利用其协同增效作用^[2],达到近似蔗糖的口感和余味是各个企业一直追求的目标。

笔者从事了 20 多年乳制品生产、研发和教学工作,给多种乳品复配过复合甜味剂,本研究概括、总结了多种甜味剂复配试验研究和生产使用情况,详细介绍了乳品中甜味剂的合理选用和科学配比。

1 乳品中使用复合甜味剂的优势

1.1 增加甜度、降低成本

甜味剂的甜度一般都是以蔗糖为参照标准来定义。甜味剂间的协同增效作用可使其甜度超过几种甜味剂实际甜度的总和,甚至能成倍增加,从而减少复合甜味剂的用量,降低生产成本。

1.2 降低单一甜味剂的副作用、改善口感、提高食品的安全性

复合甜味剂不仅能提高甜度,还能赋予食品良好的风味、口感。单一甜味剂使用时都有一定程度的缺陷,如甜蜜素(环己基氨基磺酸钠)价格相对较低,但口感微苦,耐酸性稍差;甜菊糖苷有一定的草腥味;安赛蜜(乙酰磺胺酸钾)的甜

收稿日期:2015-12-01

基金项目:河南省南阳市 2014 年农业重点科技攻关项目。

作者简介:王桂楨(1967—),女,河南信阳人,副教授,主要从事乳品生产研究。E-mail:1298488709@qq.com。

[6] 陆导仁,裴庆云,单达先,等. 一种脱咖啡因的茶多酚的生产方法:中国,CN94105114.5 [P]. 1995-01-18.

[7] 王 重,史作清. 酚醛型吸附树脂吸附咖啡因的热力学研究[J]. 离子交换与吸附,2003,19(1):23-30.

[8] Lee S, Park M K, Kim K H, et al. Effect of supercritical carbon dioxide decaffeination on volatile components of green teas[J]. Journal of Food Science, 2007, 72(7):497-502.

[9] Liang, L H, Liang, et al. Decaffeination of fresh green tea leaf (*Camellia sinensis*) by hot water treatment[J]. Food Chemistry, 2007, 101(4):1451-1456.

[10] 尔朝娟,王洪新,金 循,等. 真空升华法脱除绿茶中咖啡碱工艺研究[J]. 食品工业科技,2012,33(17):223-226,230.

[11] 赵 卉,杜 晓. 减压升华脱除绿茶中的咖啡碱[J]. 四川农业大学学报,2008,26(1):53-58.

[12] Lou Zaixiang, Er Chaojuan, Li Jing, et al. Removal of caffeine from green tea by microwave-enhanced vacuum ice water extraction[J]. Analytica Chimica Acta, 2012, 716:49-53.

[13] 祝圣远,王国恒. 微波干燥原理及其应用[J]. 工业炉,2003,25(3):42-45.

[14] 张 蕾,吴华勇,邓丹雯,等. 微波辅助干燥荷叶茶的新工艺研究[J]. 食品工业科技,2011,32(4):295-298.

[15] 宛晓春. 茶叶生物化学[M]. 3 版. 北京:中国农业出版社,2007:37.

[16] 安徽农学院. 茶叶生物化学[M]. 北京:农业出版社,1984:72.

[17] 赵 卉. 绿茶咖啡碱的减压升华脱除技术基础研究[D]. 雅安:四川农业大学,2008.

[18] 李 婷,侯晓东,陈文学,等. 超声波萃取技术的研究现状及展望[J]. 安徽农业科学,2006,34(13):3188-3190.