

## 茶叶酵素无机陶瓷膜过滤工艺优化

李春燕, 魏福晓, 王瑜, 张朝举, 徐甜甜, 王道平

### Optimization of Inorganic Ceramic Membrane Filtration Process for Tea Enzymes

LI Chunyan, WEI Fuxiao, WANG Yu, ZHANG Chaoju, XU Tiantian, and WANG Daoping

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2023040166>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

基于陶瓷膜过滤工艺制备甘蔗红糖的多酚组成以及抗氧化研究

Polyphenol Compositions and Antioxidant Activity of Non-centrifugal Sugars Prepared by Ceramic Membrane Filtration Process

食品工业科技. 2021, 42(18): 89-97 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2021010141>

小孔径陶瓷膜澄清甜叶菊提取液的工艺研究

Study on the Clarification Process of Stevia Extract by Small-Aperture Ceramic Film

食品工业科技. 2021, 42(11): 180-184 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020090012>

粉煤灰基陶瓷膜过滤苹果汁及其污染机理研究

Microfiltration of apple juice and membrane fouling mechanism using fly-ash based ceramic membranes

食品工业科技. 2017(07): 216-220 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2017.07.034>

甜茶苷和甜茶多酚同时提取工艺优化

Optimization of Simultaneous Extraction for Rubusoside and Polyphenols from Sweet Tea

食品工业科技. 2019, 40(6): 173-178 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2019.06.029>

陶瓷膜微滤耦合大孔树脂处理对罗非鱼肉酶解多肽理化性质的影响

Effect of Ceramic Membrane Microfiltration Coupled with Macroporous Resin on Hydrolyzed Peptides of Tilapia Meat

食品工业科技. 2019, 40(8): 43-48 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2019.08.008>

毛茶茶多酚提取工艺优化及其对鲜切苹果品质的影响

Optimization of Extraction Process of Tea Polyphenols from Maocha Tea and Its Effect on Quality of Fresh-Cut Apples

食品工业科技. 2019, 40(23): 124-129 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2019.23.021>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

李春燕, 魏福晓, 王瑜, 等. 茶叶酵素无机陶瓷膜过滤工艺优化 [J]. 食品工业科技, 2024, 45(4): 180-186. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023040166

LI Chunyan, WEI Fuxiao, WANG Yu, et al. Optimization of Inorganic Ceramic Membrane Filtration Process for Tea Enzymes[J]. Science and Technology of Food Industry, 2024, 45(4): 180-186. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023040166

· 工艺技术 ·

# 茶叶酵素无机陶瓷膜过滤工艺优化

李春燕, 魏福晓, 王瑜, 张朝举, 徐甜甜, 王道平\*

(贵州省天然产物研究中心, 贵州医科大学, 省部共建药用植物功效与利用国家重点实验室,  
贵州贵阳 550014)

**摘要:** 为了提高茶叶酵素的澄清度, 同时保证茶叶酵素在澄清过程中功能成分得到最大的保留, 本试验以夏秋茶发酵所得茶叶酵素为原料, 采用单因素实验和响应面试验考察无机陶瓷膜孔径、过膜功率、过膜压力、过膜温度对过膜后酵素液功能成分含量、膜通量、透光率、可溶性固形物含量的影响, 旨在优选出最佳的茶叶酵素陶瓷膜过滤条件。结果表明, 茶叶酵素陶瓷膜过滤的最佳条件为: 膜孔径 400 nm、过膜功率 47 Hz、过膜压力  $0.28 \pm 0.02$  MPa, 过膜温度  $15 \pm 2$  °C, 在此条件下, 茶叶酵素中茶多酚含量保留率为 95.28%, 茶氨酸含量保留率为 82.91%, 锌含量保留率为 90.48%, 硒含量保留率为 91.67%, 可溶性固形物含量保留率为 84.46%, 透光率为  $85.10\% \pm 0.12\%$ , 透光率与过膜前相比提高了 2.5 倍, 膜通量为  $123.25 \pm 2.68$  m<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>·h), 该条件既能最大程度的保留茶叶酵素中功能成分的含量, 又能使茶叶酵素透亮、均一。因此, 采用该条件对茶叶酵素进行过滤澄清方法可行。

**关键词:** 茶叶酵素, 无机陶瓷膜, 过滤, 工艺优化, 茶多酚, 茶氨酸, 保留率

中图分类号: TS272

文献标识码: B

文章编号: 1002-0306(2024)04-0180-07

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2023040166

本文网刊:



## Optimization of Inorganic Ceramic Membrane Filtration Process for Tea Enzymes

LI Chunyan, WEI Fuxiao, WANG Yu, ZHANG Chaoju, XU Tiantian, WANG Daoping\*

(Natural Products Research Center of Guizhou Province, Guizhou Medical University, State Key Laboratory of Medicinal Plant Efficacy and Utilization, Guizhou 550014, China)

**Abstract:** In order to enhance the clarity of tea enzymes while maximizing the preservation of their functional components during the clarification process, this experiment utilized tea enzymes derived from summer and autumn tea fermentation as the primary material. Through both single-factor and response surface experiments, the effects of inorganic ceramic membrane pore size, transmembrane power, transmembrane pressure, and transmembrane temperature on the content of functional components, membrane flux, transmittance, and soluble solids content of the enzyme solution after membrane filtration were examined. The objective was to determine the optimal conditions for ceramic membrane filtration of tea enzymes. The results showed that, the ideal conditions for ceramic membrane filtration of tea enzymes were as follows: Membrane pore size of 400 nm, transmembrane power of 47 Hz, transmembrane pressure of  $0.28 \pm 0.02$  MPa, and transmembrane temperature of  $15 \pm 2$  °C. Under these conditions, the retention rates of tea polyphenols, theanine, zinc, selenium, and soluble solids content in tea enzymes were 95.28%, 82.91%, 90.48%, 91.67%, and 84.46% respectively. The transmittance reached  $85.10\% \pm 0.12\%$  with 2.5-fold improvement compared to before membrane filtration. Additionally, the membrane flux achieved  $123.25 \pm 2.68$  m<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>·h). These optimal conditions not only maximized the retention of functional components in tea enzymes, but also ensured their transparency and uniformity. Therefore, employing these conditions for the filtration and clarification of tea enzymes was a viable approach.

收稿日期: 2023-04-19

基金项目: 贵州省科技计划项目(黔科合支撑[2021]一般125); 贵州省科技计划项目(黔科合服企[2020]4013)。

作者简介: 李春燕(1989-), 女, 硕士, 助理研究员, 研究方向: 食品与药品分析, E-mail: 1251585306@qq.com。

\* 通信作者: 王道平(1979-), 男, 本科, 副研究员, 研究方向: 食品与药品分析, E-mail: WDP-7897@aliyun.com。

**Key words:** tea enzyme; inorganic ceramic membrane; filtration; process optimization; tea polyphenols; theanine; retention rate

澄清对于保证酵素稳定性、延长贮藏期和提高酵素感官品质等方面具有重要作用。传统的澄清方法有加酶<sup>[1-2]</sup>(果胶酶、复合酶)澄清法、加吸附剂<sup>[1-2]</sup>(膨润土、硅藻土)澄清法、化学澄清法<sup>[3]</sup>(冻融法、醇沉法、壳聚糖絮凝法)等,但这些澄清法在一定程度上会发生物理化学反应,导致酵素中功效成分发生变化,直接影响酵素的色、香、味,破坏其生物活性物质的含量。膜过滤技术<sup>[4-6]</sup>是天然或人工合成的高分子薄膜以压力差、浓度差、电位差和温度差等外界能量位差为推动力,对双组分或多组分的溶质和溶剂进行分离、分级、提纯和富集的方法。目前,膜分离所使用的材料大致可以分为无机膜和有机膜两大类,有机膜化学稳定性与机械强度较弱,寿命较短,较易堵塞;而无机陶瓷膜<sup>[7-9]</sup>化学稳定性好,耐酸、碱和有机溶剂的化学侵蚀;耐高温,抗微生物能力强,不与微生物发生作用;机械强度高,耐高压,有良好的耐磨、耐冲刷性能;孔径分布窄,分离性能好、渗透量大;可反复清洗、再生,弥补了高温浓缩法和有机膜分离法的不足,且采用膜分离技术可以滤除提取液中蛋白质、淀粉、果胶、鞣质等大分子物质以及微生物<sup>[10-11]</sup>,对酸度、糖度无影响<sup>[12]</sup>,且功效成分基本无截留<sup>[13-14]</sup>,广泛应用于药品、食品的工业除杂领域。

目前,一些研究者应用陶瓷膜对乌龙茶水<sup>[15]</sup>、蔗汁<sup>[16]</sup>、红茶茶汤<sup>[17]</sup>、山茱萸水提液<sup>[18]</sup>、粗制茶多糖<sup>[19]</sup>等进行了研究,结果证明,应用陶瓷膜进行分离可达到澄清、除杂和功效成分富集的效果。但是目前以发酵的茶叶酵素为研究对象的还未有报道,且因发酵的原因,茶叶酵素的内含物质比茶水多,过膜时比茶水难,本课题组前期预实验发现无机陶瓷膜(20~400 nm)过滤后茶叶酵素感官品质(色泽、香气、滋味)基本无变化,透光率和保质期能得到较大的提高,同时该方法较易实现工业化生产。因此本文采用不同孔径的陶瓷膜对凤冈锌硒夏秋茶发酵后的茶叶酵素进行过滤澄清,对过滤后茶叶酵素的功能成分、透光率、膜通量、可溶性固形物含量进行测定,筛选出最佳的膜孔径和过膜条件,最终将其应用于工业生产,对贵州凤冈锌硒夏秋茶酵素工业化的可持续发展具有重要的推进意义。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

夏秋茶 2021年9月采摘于贵州省遵义市凤冈县田坝村,包括夏秋茶嫩叶、老叶及部分枝干;白砂糖 购买于德旺佳超市;红茶菌菌种 实验室自制引种;L-茶氨酸(DST211028-021)、茶多酚(DSTDC013001) 成都德思特生物技术有限公司;锌、硒标准溶液(1000 μg/mL) 国家有色金属及电子材料分析测试中心;硝酸、高氯酸 GR,国药集团化学试剂有限

公司;甲醇 GR,默克化工技术(上海)有限公司;三氟乙酸、磷酸氢二钠、磷酸二氢钾、硫酸亚铁、酒石酸钾钠 AR,天津市科密欧化学试剂有限公司。

Cary 60 紫外可见分光光度计 美国安捷伦公司;Prodigy XP 电感耦合等离子发射光谱仪 利曼科技有限公司;AFS-2100 双道原子荧光光度计 北京海光仪器有限公司;BONA-GM-22 陶瓷膜过滤实验机 [CT-30-300 无机陶瓷膜 20 nm(膜编号:12200125)、50 nm(膜编号:05112073)、100 nm(膜编号:01081062)、200 nm(膜编号:07282049)、400 nm(膜编号:05272176)] 长度 30 cm,过滤面积 0.07 m<sup>2</sup>,通道 19 个,通道直径 4 nm,山东博纳生物科技有限公司。

### 1.2 茶叶酵素发酵

红茶菌悬液培养:按凤冈锌硒夏秋茶:蔗糖:水=10:100:1000(m:m:V)的比例,先将水煮沸,加入夏秋茶浸泡于 85~90 °C 水中保持 20 min,滤去茶叶渣得茶汁,按比例加入溶化的糖水,混匀后分装到三角瓶中,每 500 mL 装入 300 mL 糖茶水,用牛皮纸包扎,进行巴氏消毒,冷却至室温,加入 15% 红茶菌菌种,于 30 °C 恒温培养箱培养 15 d,即得。

茶叶酵素制备:按茶水比 3%,称取相应质量的夏秋茶,加入煮沸纯水,浸泡 20 min,过滤,滤液加白砂糖 10%(m/V),搅拌均匀并溶化,冷却至室温,装瓶 40 L/50 L,接种 15% 红茶菌液,置于恒温发酵室内,发酵 15 d,发酵温度 30±2 °C。

### 1.3 茶叶酵素膜过滤工艺

1.3.1 单因素实验 本文依次考察膜孔径、过膜功率、过膜压力、过膜温度对茶叶酵素过膜通量,过膜后酵素液透光率、固形物、功能成分含量的影响。

1.3.1.1 无机陶瓷膜孔径范围的确定 固定功率 40 Hz,温度 10~20 °C,压力 0.35 MPa,以膜孔径为单因素变量,分别考察膜孔径 20、50、100、200、400 nm对茶叶酵素过膜通量,过膜后酵素液透光率、固形物含量、功能成分含量的影响。

1.3.1.2 过膜功率考察 固定膜孔径 400 nm,过膜压力 0.18 MPa,过膜温度 10~20 °C,以过膜功率为单因素变量,分别考察过膜功率 30、35、40、45、50 Hz对茶叶酵素过膜通量,过膜后酵素液透光率、固形物含量、功能成分含量的影响。

1.3.1.3 过膜压力考察 固定膜孔径 400 nm,过膜功率 40 Hz,过膜温度 10~20 °C,以过膜压力为单因素变量,分别考察过膜压力 0.15、0.20、0.25、0.30、0.35 MPa对茶叶酵素过膜通量,过膜后酵素液透光率、固形物含量、功能成分含量的影响。

1.3.1.4 过膜温度考察 固定膜孔径 400 nm,过膜



功率 40 Hz, 过膜压力 0.25 MPa, 以过膜温度为单因素变量, 分别考察过膜温度 10~20 °C、20~30 °C、30~40 °C、40~50 °C、50~60 °C 对茶叶酵素过膜通量, 过膜后酵素液透光率、固形物含量、功能成分含量的影响。

1.3.2 响应面试验设计 通过对单因素的系统考察, 固定 400 nm 孔径的陶瓷膜, 以过膜功率(A)、过膜压力(B)、过膜温度(C)为自变量, 因过膜的主要目的是在获得功能成分较高保留量的基础上获得最佳透光率。通过单因素实验的筛选, 已经能够确保茶叶酵素中功能成分得到最大的保留, 所以响应面试验设计以过膜后酵素液透光率为响应值, 运用 Design Expert V8.0.6 软件进行三因素三水平<sup>[20-21]</sup> 试验设计, 茶叶酵素膜过滤工艺因素水平见表 1。

表 1 茶叶酵素膜过滤工艺响应面优化试验因素水平设计  
Table 1 Level design of experimental factors for optimal response surface of tea enzyme membrane filtration process

水平	因素		
	A过膜功率(Hz)	B过膜压力(MPa)	C过膜温度(°C)
-1	40	0.25	10
0	45	0.30	20
1	50	0.35	30

### 1.4 理化指标测定方法

1.4.1 茶多酚、茶氨酸含量测定方法 用 UV-VIS 法测定, 茶多酚含量测定参照 GB/T 8313-2018 茶叶中的茶多酚和儿茶素类含量的检测; 茶氨酸含量测定参照 GB/T 8314-2013 茶 游离氨基酸总量的测定。

1.4.2 锌、硒含量测定方法 锌、硒含量测定方法: 锌测定参照 GB 5009.14-2017《食品安全国家标准 食品中锌的测定》第二法; 硒测定参照 GB 5009.93-2017《食品安全国家标准 食品中硒的测定》第一法。

1.4.3 膜通量测定方法 膜通量是指单位时间、单位膜面积透过组分的通过量, 以 J 表示, 本试验记录膜通量为发酵液过滤的平均膜通量<sup>[22]</sup>。

$$J = \frac{V}{A \times t}$$

式中: J 为膜渗透通量, m<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>·h); V 为透过组分的体积, m<sup>3</sup>; A 为膜有效面积, m<sup>2</sup>; t 为操作时间, h。

1.4.4 透光率、可溶性固形物含量测定方法 透光率测定方法<sup>[23]</sup>: 用紫外可见分光光度计在 625 nm 处测量。

可溶性固形物含量测定方法<sup>[24]</sup>: 取一定体积的茶叶酵素于蒸发皿中, 放于烘箱中(105 °C, 5 h)进行烘干, 烘干后固体物的重量即为可溶性固形物的含量。

### 1.5 数据处理

所有试验数据均为 3 次重复试验结果的平均值, 采用 SPSS Statistic 17 进行单因素显著性分析, Design Expert V8.0.6 软件进行响应面试验数据

分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 单因素实验结果

2.1.1 无机陶瓷膜孔径对过滤效果的影响 不同孔径无机陶瓷膜对茶叶酵素膜通量、透光率、固形物含量、功能成分含量的影响见图 1 和表 2。

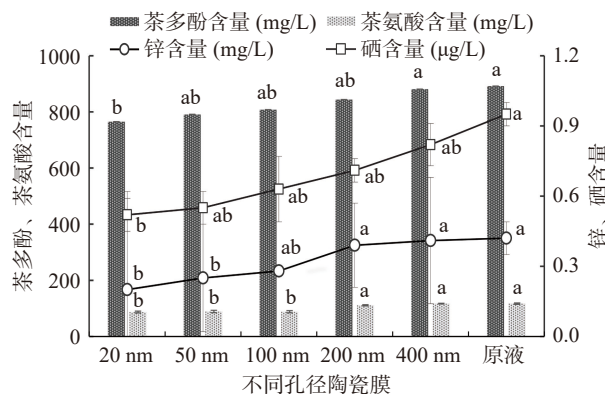


图 1 不同孔径陶瓷膜过滤后茶叶酵素功能成分含量(n=3)

Fig.1 Contents of functional components of tea enzymes filtered by ceramic membrane with different pore sizes (n=3)  
注: 不同小写英文字母表示数据差异显著 (P<0.05); 图 2~图 4 同。

表 2 不同孔径陶瓷膜过滤后茶叶酵素的膜通量、透光率、可溶性固形物(n=3)

Table 2 Membrane flux, light transmittance and soluble solids of tea enzymes filtered by ceramic membranes with different pore sizes (n=3)

实验组	膜通量[m <sup>3</sup> /(m <sup>2</sup> ·h)]	透光率(%)	可溶性固形物(g/L)
原液	-	49.10±0.02 <sup>d</sup>	95.67±0.48 <sup>a</sup>
20 nm	32.66±3.73 <sup>cd</sup>	94.94±0.99 <sup>a</sup>	78.79±0.36 <sup>c</sup>
50 nm	43.10±2.63 <sup>cd</sup>	88.79±1.94 <sup>b</sup>	83.45±0.20 <sup>d</sup>
100 nm	49.88±2.33 <sup>c</sup>	87.91±0.38 <sup>b</sup>	82.96±0.48 <sup>d</sup>
200 nm	88.16±2.07 <sup>b</sup>	79.18±0.13 <sup>c</sup>	84.81±1.12 <sup>c</sup>
400 nm	142.86±1.80 <sup>a</sup>	80.11±0.18 <sup>c</sup>	88.42±0.21 <sup>b</sup>

注: 同列数据差异显著, P<0.05; 表3~表5、表8同。

由图 1 可知, 原液组中 4 种功能性成分的含量最高, 其他组随着陶瓷膜孔径的增大, 功能成分含量也随之增大。对于茶多酚含量, 原液组与 400 nm 组含量最高, 20 nm 组含量最低, 显著 (P<0.05) 低于原液组与 400 nm 组; 对于茶氨酸含量, 原液组、400 nm 组、200 nm 组含量最高, 20 nm 组、50 nm 组、100 nm 组含量最低, 显著 (P<0.05) 低于原液组、400 nm 组、200 nm 组; 对于锌含量, 原液组、400 nm 组、200 nm 组含量最高, 20 nm 组、50 nm 组含量最低, 显著 (P<0.05) 低于原液组、400 nm 组、200 nm 组; 对于硒含量, 原液组含量最高, 20 nm 组含量最低, 显著 (P<0.05) 低于原液组。因此, 选择 400 nm 能尽可能多的保留功能成分的含量。由表 2 可知, 随着陶瓷膜孔径的增大, 膜通量逐渐增大、可溶性固形物含量也有增加趋势, 酵素液的透光率呈降低趋势, 各个陶瓷膜孔径过滤后酵素液透光率在 79% 以上, 均为透

亮澄清溶液, 考虑到实际工业生产中生产量大, 选择 400 nm 孔径过滤不仅膜通量大且不易堵塞。推测膜孔径增大, 孔隙度也越大, 孔径越均匀, 允许通过的分子量也增多, 因此功能成分含量、可溶性固形物含量增大; 此外, 增大的膜孔径会减小过膜阻力, 功能成分的通行更顺畅, 通过的物质增多, 膜通量增大, 透光率减小<sup>[25]</sup>。

2.1.2 过膜功率对过滤效果的影响 过膜功率对茶叶酵素膜通量、透光率、固形物含量、功能成分含量的影响见图 2 和表 3。

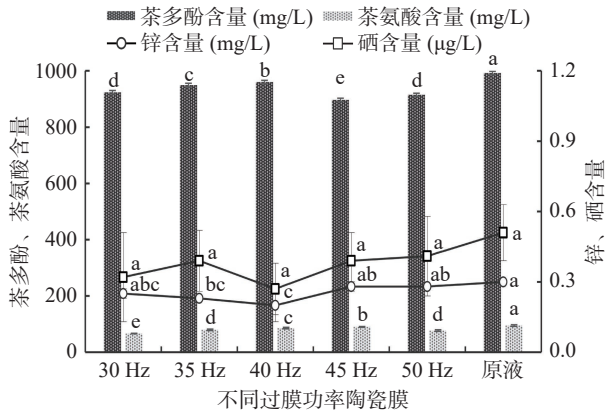


图 2 不同功率过滤后茶叶酵素功能成分含量(n=3)

Fig.2 Contents of functional components of tea enzymes after filtration with different powers (n=3)

表 3 不同功率过滤后茶叶酵素膜通量、透光率、可溶性固形物含量(n=3)

Table 3 Tea enzyme membrane flux, light transmittance and soluble solids content after filtration with different powers (n=3)

实验组	膜通量[m <sup>3</sup> /(m <sup>2</sup> ·h)]	透光率(%)	可溶性固形物含量(g/L)
原液	-	50.73±0.08 <sup>d</sup>	138.49±0.09 <sup>a</sup>
30 Hz	98.18±3.62 <sup>e</sup>	69.44±0.17 <sup>c</sup>	127.23±0.65 <sup>c</sup>
35 Hz	102.86±2.61 <sup>c</sup>	75.95±0.24 <sup>b</sup>	127.29±1.50 <sup>c</sup>
40 Hz	115.71±1.81 <sup>b</sup>	81.05±0.86 <sup>a</sup>	129.11±2.61 <sup>c</sup>
45 Hz	115.71±2.82 <sup>b</sup>	80.30±0.88 <sup>a</sup>	133.76±1.04 <sup>b</sup>
50 Hz	137.14±4.84 <sup>a</sup>	82.61±1.69 <sup>a</sup>	132.46±1.97 <sup>b</sup>

由图 2 可知, 原液中 4 种功能成分的含量最高, 随着过膜功率的变化, 功能成分的含量也发生着变化。对于茶多酚含量, 原液组含量最高, 40 Hz 组含量次高, 45 Hz 组含量最低, 显著 ( $P < 0.05$ ) 低于其余各组; 对于茶氨酸含量, 原液组含量最高, 45 Hz 组含量次高, 30 Hz 组含量最低, 显著 ( $P < 0.05$ ) 低于其余各组; 对于锌含量, 原液组含量最高, 50 Hz 组、45 Hz 组含量次高, 40 Hz 组含量最低, 显著 ( $P < 0.05$ ) 低于原液组、50 Hz 组、45 Hz 组; 对于硒含量, 各组均差异不显著, 说明过膜功率对其影响不大。因此, 40 Hz 时茶多酚含量保留率最高, 45 Hz 时茶氨酸含量保留率最高, 45 和 50 Hz 时锌含量保留率最高, 从过膜后功能成分最大保留的条件出发, 40、45、50 Hz 对茶叶中功能成分有不同程度的保留作用。由表 3 可知, 随着过膜功率的增大, 膜通量逐渐增大, 酵素液的

透光率和可溶性固形物也呈增大趋势, 40、45、50 Hz 组酵素液透光率超 80%, 较为透亮澄清。因此, 选用 40、45、50 Hz 作为过膜功率均可。综上, 适当增大过膜功率有助于保留酵素液中的功能成分。推测设备功率增大, 单位时间内工作效率变高, 茶叶酵素中通过的功能成分增多, 单位时间内的过膜速率增大, 膜通量增大; 此外, 膜上的挤压力增大, 膜孔径之间的缝隙变小, 大分子物质不易透过, 因此透光率增大。

2.1.3 过膜压力对过滤效果的影响 过膜压力对茶叶酵素膜通量、透光率、固形物含量、功能成分含量的影响见图 3 和表 4。

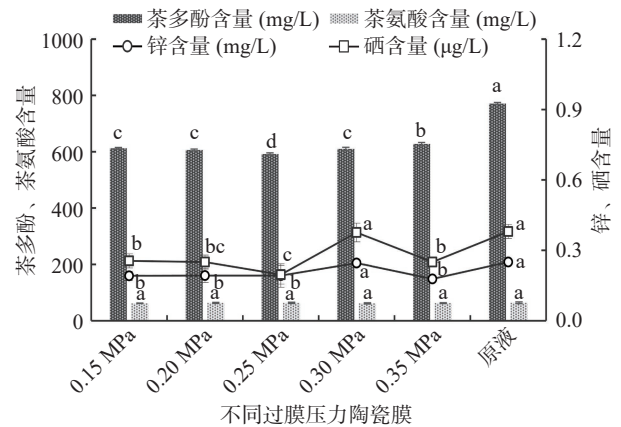


图 3 不同压力过滤后茶叶酵素功能成分含量(n=3)

Fig.3 Contents of functional components of tea enzymes after filtration under different pressures (n=3)

表 4 不同压力过滤后茶叶酵素膜通量、透光率、可溶性固形物含量(n=3)

Table 4 Membrane flux, light transmittance and soluble solids content of tea fermentation under different pressure filtration (n=3)

实验组	膜通量[m <sup>3</sup> /(m <sup>2</sup> ·h)]	透光率(%)	可溶性固形物含量(g/L)
原液	-	31.02±0.09 <sup>d</sup>	128.32±2.32 <sup>a</sup>
0.15 MPa	72.73±4.23 <sup>bc</sup>	65.80±2.12 <sup>c</sup>	107.94±2.26 <sup>c</sup>
0.20 MPa	70.59±3.26 <sup>cd</sup>	72.11±1.32 <sup>b</sup>	106.39±2.25 <sup>c</sup>
0.25 MPa	72.73±4.16 <sup>bc</sup>	79.29±0.98 <sup>a</sup>	106.74±2.14 <sup>c</sup>
0.30 MPa	75.00±2.65 <sup>ab</sup>	79.89±1.02 <sup>a</sup>	107.91±1.85 <sup>c</sup>
0.35 MPa	77.42±3.62 <sup>a</sup>	81.75±1.23 <sup>a</sup>	110.46±1.65 <sup>b</sup>

由图 3 可知, 原液中 4 种功能成分的含量最高, 随着过膜压力的变化, 功能成分的含量也发生着变化。对于茶多酚含量, 原液组含量最高, 0.35 MPa 组含量次高, 0.25 MPa 组含量最低, 显著 ( $P < 0.05$ ) 低于其余各组; 对于茶氨酸含量, 各组均差异不显著, 说明过膜压力对其影响不大; 对于锌含量, 原液组与 0.30 MPa 组含量最高, 其余各组含量差异不显著; 对于硒含量, 原液组与 0.30 MPa 组含量最高, 0.25 MPa 组含量最低, 显著 ( $P < 0.05$ ) 低于原液组与 0.30 MPa 组。因此, 0.35 MPa 时茶多酚含量保留率最高, 0.30 MPa 时锌和硒含量保留率最高。由表 4 可知, 随着过膜压力的增大, 酵素液的透光率、可溶性固形

物含量、膜通量呈增大趋势,0.25、0.30、0.35 MPa 组酵素液透光率值较大且差异不显著,因此,选用0.25、0.30、0.35 MPa 作为过膜压力均可。分析原因,在临界压力范围内<sup>[26]</sup>,设备压力增大,过膜推动力增大,单位时间内的过膜速率增大,工作效率增高,膜上挤压力增大,膜孔径之间的缝隙变小,因此,增大设备压力,膜通量、透光率、可溶性固形物含量有增大趋势。该结果与 Loizzo 等<sup>[27]</sup> 研究结果部分一致,Loizzo MR 使用膜分离对意大利 *Femminello comune* 果汁进行了分离,结果表明:在膜上施加越来越大的压力导致可溶性固形物含量略有减少,但不会导致总酚类活性化合物的损失。

2.1.4 过膜温度对过滤效果的影响 过膜温度对茶叶酵素膜通量、透光率、固形物含量、功能成分含量的影响见图4和表5。

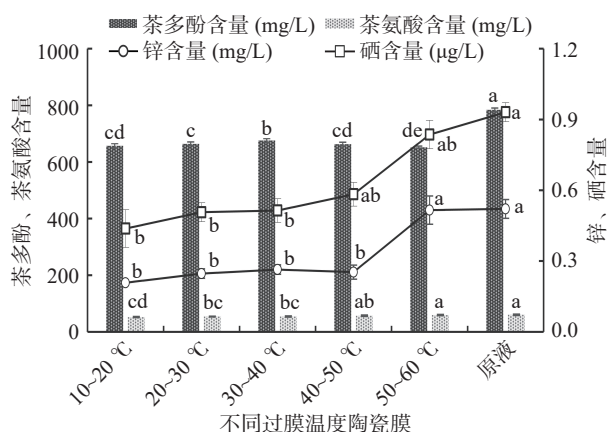


图4 不同温度过滤后茶叶酵素功能成分含量(n=3)

Fig.4 Contents of functional components of tea enzymes after filtration at different temperatures (n=3)

表5 不同温度过滤后茶叶酵素膜通量、透光率、可溶性固形物含量(n=3)

Table 5 Membrane flux, light transmittance and soluble solids content of tea enzymes filtered at different temperatures (n=3)

实验组	膜通量[m <sup>3</sup> /(m <sup>2</sup> ·h)]	透光率(%)	可溶性固形物含量(g/L)
原液	-	49.84±0.08 <sup>e</sup>	129.58±0.09 <sup>a</sup>
10~20℃	88.10±3.35 <sup>e</sup>	86.79±0.31 <sup>a</sup>	103.28±0.15 <sup>d</sup>
20~30℃	113.27±3.12 <sup>d</sup>	80.73±0.64 <sup>b</sup>	104.75±0.19 <sup>c</sup>
30~40℃	192.86±2.64 <sup>e</sup>	74.33±1.68 <sup>c</sup>	105.15±1.58 <sup>c</sup>
40~50℃	226.53±2.82 <sup>b</sup>	67.65±1.65 <sup>d</sup>	104.90±0.68 <sup>c</sup>
50~60℃	257.14±2.61 <sup>a</sup>	66.73±2.52 <sup>d</sup>	105.74±1.32 <sup>b</sup>

由图4可知,原液中4种功能成分的含量最高,随着过膜温度的升高,功能成分的含量也呈增加趋势。对于茶多酚含量,原液组含量最高,30~40℃组含量次高,50~60℃组含量最低,显著(P<0.05)低于原液组和30~40℃组;对于茶氨酸含量,原液组、50~60℃组含量最高,10~20℃组含量最低,显著(P<0.05)低于原液组和50~60℃组;对于锌含量,原液组、50~60℃组含量最高,显著(P<0.05)高于其余各组;对于硒含量,原液组、50~60℃、40~50℃组含

量最高,其余各组含量差别不大。因此,50~60℃对茶叶酵素功能成分的保留效果最佳。由表5可知,随着过膜温度的增大,酵素液的膜通量、可溶性固形物呈增大趋势,但透光率呈降低趋势,10~20℃、20~30℃组酵素液透光率超80%,较为透亮澄清。因此,选用10~30℃作为最佳过膜温度。推测过膜温度升高,膜的渗透性升高,茶叶酵素的溶解度增加,粘度降低,浓差极化层变薄,从而降低了流阻,相应地提高了渗透率,过膜速率增快,过膜物质增多,因此酵素液功能成分含量增高,膜通量增大,可溶性固形物含量增大,透光率减小<sup>[28]</sup>。

## 2.2 响应面试验结果

根据孔径考察结果可知,孔径为400nm时,茶叶酵素透光率超80%,且功能成分含量相对原液组最高;根据过膜功率考察结果可知,过膜功率为40、45、50Hz时,茶叶酵素透光率超80%;根据过膜压力考察结果可知,过膜压力为0.25、0.30、0.35MPa时,茶叶酵素透光率在80%左右;根据温度考察结果可知,温度为10~30℃时,茶叶酵素透光率超80%。因此,过膜功率、过膜压力、过膜温度对茶叶酵素透光率和功效成分有一定的影响,本文旨在提高茶叶酵素透光率的情况下尽可能多的保留酵素中的功效成分,因此在保证茶叶酵素透光率超80%的条件下,以合适的过膜功率(40~50Hz)、过膜压力(0.25~0.35MPa)、过膜温度(10~30℃)为自变量,过膜后酵素液透光率为响应值,应用响应面-星点设计法优化茶叶酵素膜过滤工艺的试验结果见表6和表7,其中表6为星点设计试验和结果;表7为茶叶酵素膜过滤工艺所建立的回归方程的方差分析。

表6 响应面设计试验与结果(n=3)

Table 6 Test and results of response surface design (n=3)

实验号	A过膜功率(Hz)	B过膜压力(MPa)	C过膜温度(°C)	透光率(%)
1	40	0.35	20	80.95
2	45	0.35	10	82.20
3	40	0.25	20	80.35
4	45	0.3	20	84.42
5	50	0.35	20	82.54
6	45	0.25	10	82.41
7	45	0.3	20	83.14
8	40	0.3	10	83.05
9	45	0.25	30	78.27
10	40	0.3	30	74.74
11	50	0.3	30	78.68
12	45	0.35	30	79.29
13	50	0.25	20	83.48
14	45	0.3	20	81.87
15	50	0.3	10	83.42

通过多元线性回归二项式拟合,在三重复的条件下以过滤液透光率(Y)为响应值,得回归方程为:  $Y = -21.9298 + 3.7202A + 147.3350B - 0.3474C - 1.5400AB + 0.0179AC + 0.6150BC - 0.0377A^2 - 148.6000B^2 - 0.0222C^2$ ,  $R^2 = 0.9148$ ,说明该模型与试验拟合良好,可用此模型



表 7 回归方程方差分析  
Table 7 Variance analysis of regression equation

方差来源	SS(平方和)	Df(自由度)	MS(均方差)	F值	P值	显著性
模型	85.50	9	9.50	5.97	0.0317	*
A-过膜功率	10.19	1	10.19	6.40	0.0525	
B-过膜压力	0.028	1	0.028	0.02	0.9004	
C-过膜温度	50.50	1	50.50	31.72	0.0024	*
AB	0.59	1	0.59	0.37	0.5684	
AC	3.19	1	3.19	2.00	0.2163	
BC	0.38	1	0.38	0.24	0.6466	
A <sup>2</sup>	3.27	1	3.27	2.06	0.2111	
B <sup>2</sup>	0.51	1	0.51	0.32	0.5960	
C <sup>2</sup>	18.35	1	18.35	11.52	0.0194	*
残差	7.96	5	1.59			
失拟项	4.69	3	1.56	0.95	0.5483	不显著
纯误差	3.27	2	1.64			
总变态	93.47	14				

注:  $P < 0.05$ , 差异显著;  $P < 0.01$ , 差异极显著;  $R^2 = 0.9148$ 。

进行分析和预测。由表 7 可知, 方差模型  $P < 0.0317$ , 显著, 说明建立的模型是有意义的; 失拟项  $P(0.5483) > 0.05$ , 不显著, 表明该模型能很好地预测过膜后酵素

液的透光率;  $P$  值反映各因素对透光率的重要性, 一次项  $C$  显著 ( $P < 0.05$ ), 二次项  $C^2$  显著 ( $P < 0.05$ ), 说明对茶叶酵素过膜工艺的影响顺序为: 过膜温度 > 过膜功率 > 过膜压力, 过滤温度对茶叶酵素的影响较大。软件预测最佳过膜条件为: 过膜功率 47.17 Hz, 过膜压力 0.28 MPa, 过膜温度 14.99 °C, 在此过膜条件下, 预测透过液的透光率为 84.01%。

### 2.3 验证试验

基于响应面法优化的茶叶酵素最佳的过膜条件, 结合实施的便利, 将优化条件修正为过膜功率 47 Hz, 过膜压力  $0.28 \pm 0.02$  MPa, 过膜温度  $15 \pm 2$  °C, 试验重复 3 组, 得到过膜后茶叶酵素透光率平均值为  $85.10\% \pm 0.12\%$ , 接近于预测值; 由表 8 可知, 最佳过膜条件过滤后, 茶多酚含量保留率为 95.28%, 茶氨酸含量保留率为 82.91%, 锌含量保留率为 90.48%, 硒含量保留率为 91.67%, 可溶性固形物含量保留率为 84.46%, 透光率与过膜前相比提高了 2.5 倍, 膜通量为  $123.25 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。

表 8 原液组与验证组功能成分、膜通量、透光率、可溶性固形物含量变化 ( $n=3$ )

Table 8 Changes of functional components, membrane flux, light transmittance and soluble solid content between the original solution group and the verification group ( $n=3$ )

实验组	茶多酚含量(mg/mL)	茶氨酸含量(mg/mL)	锌含量(mg/mL)	硒含量( $\mu\text{g/mL}$ )	膜通量 [ $\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ]	透光率 (%)	可溶性固形物含量(g/L)
原液组	$1133.27 \pm 0.52$	$271.86 \pm 0.07$	$0.42 \pm 0.26$	$0.24 \pm 0.16$	—	$35.36 \pm 0.03$	$96.49 \pm 0.19$
验证组	$1079.75 \pm 2.41$	$225.41 \pm 1.35$	$0.38 \pm 0.08$	$0.22 \pm 0.06$	$123.25 \pm 2.68$	$85.16 \pm 0.12$	$81.50 \pm 0.08$

## 3 结论

本文应用无机陶瓷膜过滤技术对茶叶酵素进行过滤澄清, 结果最佳的过膜条件为: 膜孔径 400 nm、过膜功率 47 Hz、过膜压力  $0.28 \pm 0.02$  MPa, 过膜温度  $15 \pm 2$  °C, 在此条件下, 茶叶酵素功能成分含量保留率、可溶性固形物含量保留率 > 80%, 透光率平均值为  $85.10\% \pm 0.12\%$ 。表明将无机陶瓷膜应用于茶叶酵素过滤澄清是可行的, 其优点是在不改变茶叶酵素的色、香、味的前提下, 能使茶叶酵素中功能成分损失少, 过滤后滤液澄清度高, 稳定性好, 且工业生产中极易实现的操作, 易于连续化、自动化、标准化生产, 但工业生产中由于生产量大, 易造成陶瓷膜的堵塞, 因此陶瓷膜的定期清洗和保养是后期需要重点研究的方向。

### 参考文献

[1] 晏敏, 周宇, 贺肖寒, 等. 红柠檬果汁澄清工艺的优化[J]. 食品与发酵工业, 2018, 44(8): 224-230. [YAN Min, ZHOU Yu, HE Xiao han, et al. Optimization of clarification process of red lemons juice[J]. Food and Fermentation Industries, 2018, 44(8): 224-230.]

[2] 李西腾, 魏楠, 郑楠, 等. 木瓜果汁澄清工艺的优化研究[J]. 食品研究与开发, 2017, 38(14): 100-105. [LI Xiteng, WEI Nan, ZHENG Nan, et al. Study on optimal clarification process of paw-paw fruit juice[J]. Food Research and Development, 2017, 38(14):

100-105.]

[3] 章国磊, 王静, 李璐铭, 等. 人参口服液澄清工艺的优化[J]. 中成药, 2021, 43(11): 3121-3124. [ZHANG Guolei, WANG Jing, LI Junming, et al. Optimization of clarifying process of ginseng oral liquid[J]. Optimization of Clarifying Process of Ginseng Oral Liquid, 2021, 43(11): 3121-3124.]

[4] 杨晓萍. 茶叶深加工与综合利用[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2021: 1-8. [YANG Xiaoping. Tea intensive processing and comprehensive utilization[M]. Beijing: China Light Industry Press, 2021: 1-8.]

[5] 王湛, 宋芄, 陈强, 等. 膜技术及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2022: 1-5. [WANG Zhan, SONG Peng, CHEN Qiang, et al. Membrane technology and application[M]. Beijing: China Light Industry Press, 2022: 1-5.]

[6] DIVAKAR S, PADAKI M, BALAKRISHNA R G. Review on liquid-liquid separation by membrane filtration[J]. ACS Omega, 2022, 7(49): 44495-44506.

[7] ABDULLAYEV A, BEKHEET M F, HANAOR D A H, et al. Materials and applications for low-cost ceramic membranes[J]. Membranes, 2019, 9(9): 105.

[8] SJLIN M, THUVANDER J, WALLBERG O, et al. Purification of sucrose in sugar beet molasses by utilizing ceramic nanofiltration and ultrafiltration membranes[J]. Membranes, 2020, 10(1): 2-17.

[9] HAKAMI M W, ALKHUDHIRI A, AL-BATTY S, et al. Ceramic microfiltration membranes in wastewater treatment: Filtration behavior, fouling and prevention[J]. Membranes, 2020, 10(9): 248.

- [ 10 ] FIKSDAL L, LEIKNES T. The effect of coagulation with MF/UF membrane filtration for the removal of virus in drinking water[J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 279(1-2): 364-371.
- [ 11 ] DORNIER M, BELLEVILLE M-P, VAILLANT F. Membrane technologies for fruit juice processing[J]. *Fruit Preservation*, 2018; 211-248.
- [ 12 ] COSIO M S, PELLICANO A, GARDANA C, et al. Debitting of grape juice by electrospun nylon nanofibrous membranes: Impact of filtration on physicochemical, functional, and sensory properties[J]. *Polymers*, 2022, 15(1): 192.
- [ 13 ] 王玉梅, 李洋, 罗佳沂, 等. 基于传统分离培养和高通量测序不同孔径陶瓷膜过滤前后泡菜汁中微生物变化的研究[J]. *中国调味品*, 2022, 47(5): 60-68. [ WANG Yumei, LI Yang, LUO Jiayi, et al. Study on the microbial changes in pickle juice before and after filtration with ceramic membranes of different pore size based on traditional isolation culture and high throughput sequencing[J]. *China Condiment*, 2022, 47(5): 60-68. ]
- [ 14 ] UROSEVIC T, POVRENOVIC D, VUKOSAVLJEVIC P, et al. Recent developments in microfiltration and ultrafiltration of fruit juices[J]. *Food Bioprod Process*, 2017, 106: 147-161.
- [ 15 ] 林清霞, 杨军国, 王丽丽, 等. 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. [ LIN Qingxia, YANG Junguo, WANG Lili, et al. Preparation of oolong tea water extract by membrane separation and evaluation of antioxidant activity *in vitro*[J]. *Journal of Tropical and Subtropical Botany*, 2022, 30(5): 645-654. ]
- [ 16 ] 李文, 谢彩锋, 彭文博, 等. 基于红糖生产的蔗汁陶瓷膜过滤工艺技术[J]. *食品科技*, 2022, 47(1): 61-69. [ LI Wen, XIA Caifeng, PENG Wenbo, et al. Ceramic membrane filtration of cane juice for brown sugar production[J]. *Food Science and Technology*, 2022, 47(1): 61-69. ]
- [ 17 ] 周天山, 方世辉, 夏英英, 等. 陶瓷膜过滤及原料配比对速溶红茶品质的影响[J]. *食品与发酵工业*, 2006, 32(9): 140-143. [ ZHOU Tianshan, FANG Shihui, XIA Yingying, et al. Effect of ceramic membrane filtration and raw material ratio on quality of instant black tea[J]. *Food and Rmentation Industries*, 2006, 32(9): 140-143. ]
- [ 18 ] 武婧, 唐志书, 古川, 等. 无机陶瓷膜微滤精制山茱萸水提液的工艺研究[J]. *中南药学*, 2015, 13(9): 943-946. [ WU Jing, TANG Zhishu, GU Chuan, et al. Refinement of aqueous extract of *Cornus officinalis* with inorganic ceramic membrane[J]. *Central South Pharmacy*, 2015, 13(9): 943-946. ]
- [ 19 ] 张艳, 杜先锋. 膜技术分离纯化茶多糖的工艺研究[J]. *安徽农业大学学报*, 2015, 42(1): 12-17. [ ZHANG Yan, DU Xi-angfeng. Separation and purification of tea polysaccharides with membrane technology[J]. *Journal of Anhui Agricultural University*, 2015, 42(1): 12-17. ]
- [ 20 ] ECHAKOURI M, HENNI A, SALAMA A. High-frequency pulsatile parameterization study for the titania ceramic membrane fouling mitigation in oily wastewater systems using the box-behnen response surface methodology[J]. *Membranes*, 2022, 12(12): 1198.
- [ 21 ] ONYEOGAZIRI F C, PAPANEOPHYTOU C. A general guide for the optimization of enzyme assay conditions using the design of experiments approach[J]. *SLAS Discov*, 2019, 24(5): 587-596.
- [ 22 ] 赵亚辉, 胡志伟, 王一鸣, 等. 喷涂-浸涂结合法制备高渗透通量平板陶瓷超滤膜[J]. *膜科学与技术*, 2019, 39(6): 16-20. [ ZHAO Yahui, HU Zhiwei, WANG Yiming, et al. High permeable flux plate ceramic ultrafiltration membrane was prepared by spraydip coating method[J]. *Membr and Science and Technology*, 2019, 39(6): 16-20. ]
- [ 23 ] 范远景, 马凌云, 徐晓伟, 等. 膜技术分离金银花绿原酸提取液工艺研究[J]. *食品科学*, 2010(20): 43-46. [ FAN Yuanjing, MA Lingyun, XU Xiaowei, et al. Application of membrane separation for the purification of chlorogenic acid-rich extract from *Lonicera japonica* Thunb.[J]. *Food Science*, 2010(20): 43-46. ]
- [ 24 ] 朱苗, 田奇, 王锡念, 等. 天麻苦瓜绿茶复合饮料配方工艺优化[J]. *食品研究与开发*, 2021, 42(4): 112-116.142. [ ZHU Miao, TIAN Qi, WANG Xinian, et al. Formulation process optimization of compound beverage with *Gastrodia elata*, *Momordica charantia* L. and green tea[J]. *Food Research and Development*, 2021, 42(4): 112-116.142. ]
- [ 25 ] CHRISTOPHER P, MORROW, AMY E, et al. Evidence, determination, and implications of membrane-independent limiting flux in forward osmosis systems[J]. *Environ Sci Technol*, 2019, 53: 4380-4388.
- [ 26 ] 杨文银, 赵士明, 章小同, 等. 小孔径陶瓷膜澄清甜叶菊提取液的工艺研究[J]. *食品工业科技*, 2021, 42(11): 180-184. [ YANG Wenyin, ZHAO Shiming, ZHANG Xiaotong, et al. Study on the clarification process of stevia extract by small-aperture ceramic film[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2021, 42(11): 180-184. ]
- [ 27 ] LOIZZO MR, SICARI V, TUNDIS R, et al. The influence of ultrafiltration of *Citrus limon* L. Burm. cv femminello comune juice on its chemical composition and antioxidant and hypoglycemic properties[J]. *Antioxidants*, 2019, 8(1): 23.
- [ 28 ] ALI M. B, HAMDI N, RODRIGUEZ M. A, et al. Preparation and characterization of new ceramic membranes for ultrafiltration[J]. *Ceram Int*, 2018, 44: 2328-2335.