

龙井皇袍茶的主要功能成分研究

陈小强, 叶 阳, 成 浩

(中国农业科学院茶叶研究所, 农业部茶叶化学工程重点实验室浙江, 浙江杭州, 310008)

摘 要 研究了龙井皇袍茶散茶、饼茶及其原料茶的主要功能性生化成分。结果表明: 龙井皇袍茶散茶、饼茶和原料茶的茶氨酸含量分别为 5.60、1.80 和 16.37 mg/g, 游离氨基酸含量为 32.06、15.27 和 46.00 mg/g; 三者茶多糖中性糖含量分别为 17.87、13.79 和 15.61 mg/g, 茶多糖酸性糖含量分别为 28.17、22.90 和 28.81 mg/g; 没食子酸含量分别为 22.36、11.73 和 0.87 mg/g; 咖啡碱含量分别为 37.16、24.11 和 33.49 mg/g; 茶多酚含量分别为 205.48、124.39 和 270.85 mg/g, 并分析了儿茶素的组成及其含量; 水浸出物含量分别为 387.33、216.37 和 431.33 mg/g; 并检测到散茶含有微量乳酸菌(1.24×10^4 个/g)。

关键词 龙井皇袍茶, 功能成分

龙井皇袍茶又名皇袍茶, 是近几年开发出来的茶叶新品。它以小叶种茶树——龙井群体种采制的龙井干茶为原料, 通过渥堆、发酵、干燥、拼配等加工工艺制作的后发酵茶。根据其加工工艺, 按六大基本茶类的分类来分龙井皇袍茶属黑茶类。口感上, 龙井皇袍茶味厚甘爽, 与龙井绿茶相比, 是 2 种不同的风味, 其品质和功能成分有其自身特点。龙井皇袍茶有散茶和紧压茶(饼茶)之分, 采用的后发酵工艺和小叶种龙井茶树原料, 预示了在功能活性成分和口味感官上不同于龙井绿茶和同属黑茶类的普洱茶。医学及茶叶生物化学研究表明, 茶叶是一种对人体健康有益的功能性饮品, 茶叶里含有的茶多酚、茶氨酸、茶多糖及茶色素等活性物质对人体有不同的生理调节作用^[1]。

作为一种以南方小叶种茶树加工制作的新品类黑茶, 目前关于龙井皇袍茶的典型功能活性物质尚未有过报道, 基于此, 本工作着重研究了龙井皇袍茶的散茶、饼茶和原料茶的主要的功能性生化成分, 以加深对此种茶的了解。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

1.1.1 材 料

龙井皇袍茶及其原料茶(龙井茶), 购自杭州狮峰茶叶有限公司。本实验采用的龙井皇袍散茶, 为 2a 贮藏期; 饼茶, 1a 贮藏期。

1.1.2 主要试剂与仪器

儿茶素单体和咖啡碱标样, Sigma 公司; 茶氨酸标准品, 由中国农业科学研究院茶叶研究所茶叶加工

项目组提供; 乙腈, Merck 公司, 色谱纯; 蛋白胨、酵母膏, OXOID 公司; 琼脂, Sanland 公司; 其他试剂为国产分析纯。WATERS HPLC 系统: Waters 600 四元泵, 717 Plus 自动进样器, 2487 双波长紫外/可见检测器, Millennium32 色谱工作站; Angilent 1100 系列 HPLC 系统: 四元泵、在线真空脱气机、可变波长紫外检测器(VWD)、ChemStation 工作站, 紫外可见分光光度计, SHIMADZU UV-2550。

1.2 方 法

1.2.1 茶叶样品及处理

茶叶样品: 龙井皇袍茶散茶、龙井皇袍茶饼茶和原料茶(龙井茶)。

水浸出物、茶氨酸、游离氨基酸、水溶性多糖分析样品处理: 精确称取茶样 1.500 g, 加 200 mL 水, 100℃水浴加热 45 min, 期间摇晃数次, 3 层滤纸减压抽滤, 滤液定容至 250 mL, 待分析。

茶多酚(儿茶素)、咖啡碱及没食子酸分析样品处理: 精确称取茶 2.000 g, 加入 100 mL 体积分数 50% 乙醇水溶液, 25℃放置 24 h, 期间摇晃多次, 3 层滤纸减压抽滤, 滤液定容至 250 mL, 待分析。

各样品取 3 个重复, 测定结果取平均值。

1.2.2 龙井皇袍茶及其原料茶的茶多酚(儿茶素)、没食子酸和咖啡碱分析

茶叶总多酚含量测定: 采用酒石酸亚铁分光光度法, 参见 GB/T8313—2002 操作方法 7.3.2。HPLC 法测定儿茶素组成及其含量, 色谱条件: Angilent 1100 系列 HPLC 系统, 色谱柱: Zorbax SB-C₁₈ ODS (5μm, 4.6 mm×150 mm); 流动相 A 为 2% 冰乙酸水溶液, 流动相 B 为乙腈, 流速 1 mL/min, 柱温 40℃, 检测波长 280nm, 进样量: 5μL, 线性梯度洗脱,

第一作者: 硕士, 助理研究员。

收稿日期: 2007-09-11, 改回日期: 2007-10-09

流动相 B: 0~9.00 min, 6.5%~8.0%; 9.00~12.00 min, 8.0%; 12.00~16.00 min, 8.0%~15.0%; 16.00~20.00 min, 15.0%~25.0%; 20.01~26.00, 6.5%。

1.2.3 龙井皇袍茶及其原料茶的茶氨酸和游离氨基酸分析

(1) 茶氨酸含量测定采用 HPLC 柱前衍生法测定。色谱条件: WATERS HPLC 系统, 色谱柱: KF-AA(200 mm × 4.6 mm, 5 μ m), 流动相 A 液, 60 mmol/L pH 6.4 NaAc 水溶液(含 0.1% 乙二胺, 用冰乙酸调节至 pH 6.4); 流动相 B 液, V(乙腈): V(水)=50:50, 氨基酸柱前衍生化及洗脱条件参见参考文献[2], 进样量: 20 μ L, 柱温: 30 $^{\circ}$ C, 检测波长: 360 nm。

(2) 茶叶游离氨基酸测定: 茶游离氨基酸总量测定采用茚三酮显色法, 参见 GB/T 8314-2002 操作方法 7.3.2 和 7.3.3。

1.2.4 龙井皇袍茶散茶及其原料茶的茶多糖分析^[3]

精确量取各茶样分析溶液 20 mL, 用透析袋(分子截留量 7 000~12 000)流水透析 24 h, 透析溶液定容至 50 mL, 蒽酮-硫酸法测茶多糖的中性糖含量, 硫酸-咔唑法测茶多糖的酸性糖含量。

1.2.5 龙井皇袍茶及其原料茶水浸出物测定

水浸出物测定方法参见国标 GB/T 8305-2002。

1.2.6 龙井皇袍茶活性乳酸菌含量分析

分别取 25 g 经粉碎的龙井皇袍茶散茶和饼茶, 浸入 225 mL 无菌生理盐水中, 充分搅拌, 制成 10⁻¹、10⁻²、10⁻³ 均匀稀释液。活菌计数: MRS 固体培养基平板菌落计数法。

2 结果与讨论

2.1 龙井皇袍茶及其原料茶的茶多酚(儿茶素)、没食子酸和咖啡碱分析

龙井皇袍茶散茶、饼茶和原料茶的茶多酚总量、儿茶素的组成及其含量见表 1。龙井皇袍茶散茶和饼茶的茶多酚为原料茶的 3/4 和近 1/2。原料茶和龙井皇袍茶散茶均检测出 8 种儿茶素单体, 饼茶则检测出 6 种儿茶素单体, +C(儿茶素)和 CG(儿茶素没食子酸酯)未检出。散茶和饼茶中的 8 种儿茶素总量不足原料茶的 40% 和 20%。主要儿茶素组分 EGCG(表没食子儿茶素没食子酸酯)、ECG(表儿茶素没食子酸酯)、EC(表儿茶素)、EGC(表没食子儿茶素)和 C(儿茶素)的含量在散茶和饼茶中均有所减少, 尤其

以 EGCG 的含量降低为最, 其含量分别为原料茶的 18.42% 和 8.84%。渥堆和发酵等工艺导致了上述主要儿茶素组分含量的剧烈减少。饼茶的塑形采用了一定温度条件下的烘培工艺, 这使部分儿茶素几乎损失殆尽。较原料茶, 龙井皇袍茶散茶茶多酚总量的减少量小于它们 8 种儿茶素的减少量, 原因有二: (1) 国标法测定的茶叶多酚类含量是包括了没食子酸等众多多酚类物质的总量; (2) 少部分儿茶素如 GC(没食子儿茶素)等在散茶和饼茶中含量有所增加。另外, 以 HPLC 方法亦未检测到散茶和饼茶中的 TF(茶黄素)、TF-3-G(茶黄素-3-没食子酸酯)、TF-3'-G(茶黄素-3'-没食子酸酯)和 TFDG(茶黄素双没食子酸酯)这 4 类主要的茶黄素单体的存在, 依照茶汤的棕褐色, 可知茶多酚(儿茶素)的氧化产物主要为茶褐素等色素聚合物。

表 1 龙井皇袍茶及其原料茶的茶多酚和儿茶素分析 mg/g

	原料茶	龙井皇袍 茶(散茶)	龙井皇袍 茶(饼茶)
茶多酚	270.85	205.48	124.39
没食子儿茶素(GC)	3.95	5.99	10.77
表没食子儿茶素(EGC)	15.94	12.92	7.18
儿茶素(+C)	14.58	6.27	N D
表没食子儿茶素没食子酸酯(EGCG)	88.99	16.39	7.87
表儿茶素(EC)	16.97	11.32	1.51
没食子儿茶素没食子酸酯(GCG)	2.48	2.51	1.42
表儿茶素没食子酸酯(ECG)	21.75	7.58	1.96
儿茶素没食子酸酯(CG)	0.60	0.84	N D
儿茶素合计	165.26	63.82	30.71BH

注: N D: (未检出)

从表 2 可知, 龙井皇袍茶散茶和饼茶的没食子酸含量较原料茶高出 25 倍和 13 倍。在茶叶生化研究中, 没食子酸作为黑茶尤其是普洱茶中的特征性酚类物质受到关注。吕海鹏等人检测了 35 个云南普洱茶样品中没食子酸含量平均值为 9.01 mg/g, 其中 19 个样品的含量介于 5~10 mg/g, 最高含量为 20.72 mg/g^[4]。相比普洱茶, 龙井皇袍茶散茶和饼茶没食子酸含量亦均较高, 导致其含量增高的原因可能和龙井皇袍茶独特的加工工艺以及小叶种茶树原料有关, 如没食子酸单宁的微生物分解和 EGCG 等酯型儿茶素的氧化分解。但由于龙井皇袍茶为新品茶, 其具体工艺方法暂处于保密阶段, 尚无法确定没食子酸含量在加工过程中的变化规律。龙井皇袍茶散茶咖啡碱含量与原料茶相当, 饼茶咖啡碱含量则只有原料茶的 72%, 可能部分咖啡碱与多酚类物质氧化的产物如茶色素在饼茶的烘培过程中形成了水不溶性的聚合物。

对于茶叶中茶多酚(儿茶素)、咖啡碱等成分的含量分析,多数研究者采用高温(80~100℃)水提的样品处理方式。笔者采用3种处理条件对龙井皇袍茶散茶茶多酚(儿茶素)和咖啡碱含量测定做了对比分析:(1)50%乙醇提取,25℃(室温放置)12 h,(2)50%乙醇提取,85℃水浴30 min。(3)水提取,85℃水浴30 min。研究发现,处理(1)茶样的茶多酚总量、EGCG和咖啡碱含量比处理(2)的茶样分别高10%、15%和12%,比处理(3)高65%、54%和26%。说明,茶叶样品的处理方式对测定结果影响较大。

表2 龙井皇袍茶及其原料茶的没食子酸和咖啡

碱含量分析 mg/g			
	原料茶	龙井皇袍茶(散茶)	龙井皇袍茶(饼茶)
没食子酸	0.87	22.36	11.73
咖啡碱	33.49	37.16	24.11

2.2 龙井皇袍茶及其原料茶的游离氨基酸和茶氨酸分析

原料茶加工成龙井皇袍茶,其游离氨基酸和茶氨酸含量均有不同程度降低。龙井皇袍茶散茶和饼茶的游离氨基酸含量约为原料茶的70%和33%(见表3),茶氨酸分别约是原料茶的34%和11%,各占游离氨基酸的比例也大幅下降。氨基酸在龙井皇袍茶发酵的条件下发生氧化、降解和转化,与多酚类起反应生成色素聚合物,茶氨酸的含量同样显著降低,原因是茶氨酸很容易降解为谷氨酸和乙酰胺,但龙井皇袍茶散茶的茶氨酸含量要高于文献报道的普洱茶茶氨酸含量^[5]。

表3 龙井皇袍茶及其原料茶的游离氨基酸和

茶氨酸含量分析			
	原料茶	龙井皇袍茶 (散茶)	龙井皇袍茶 (饼茶)
游离氨基酸/mg·g ⁻¹	46.00	32.06	15.27
茶氨酸/mg·g ⁻¹	16.37	5.60	1.80
茶氨酸/游离氨基酸/%	35.59	17.47	11.79

2.3 龙井皇袍茶及其原料茶的茶多糖分析

从表4可知,龙井皇袍茶散茶的中性多糖和酸性多糖与原料茶相当,中性糖略有增高。饼茶的中性多糖和酸性多糖均较原料茶低,可能是饼茶的烘培工艺使部分可溶性多糖复合物发生了变性或转化。

表4 龙井皇袍茶及其原料茶的茶多糖含量分析 mg/g

	原料茶	龙井皇袍茶(散茶)	龙井皇袍茶(饼茶)
中性多糖	15.61	17.87	13.79
酸性多糖	28.81	28.17	22.90
多糖合计	44.42	46.04	36.69

2.4 龙井皇袍茶及其原料茶的水浸出物测定

水浸出物测定结果见表5。龙井皇袍茶散茶和饼茶的水浸出物约为原料茶90%和50%,水浸出物的减少可能和多酚类、氨基酸、咖啡碱以及生物大分子等物质在龙井皇袍茶加工过程中互相作用及转化,从而产生了大量的不溶固形物有关。

表5 龙井皇袍茶及其原料茶的水浸出物分析 mg/g

	原料茶	龙井皇袍茶(散茶)	龙井皇袍茶(饼茶)
水浸出物	431.33	387.33	216.37

2.5 龙井皇袍茶的活性乳酸菌含量分析

MRS固体培养基平板菌落计数法测得龙井皇袍茶散茶的乳酸菌含量为 1.24×10^4 个/g,饼茶没有检测到乳酸菌。龙井皇袍茶散茶含有微量乳酸菌可能与其发酵的工艺条件、环境及小叶种茶树品种有关,由于工艺的保密性,目前还无法确定乳酸菌在加工过程中的变化规律。饼茶的塑形采用了的烘培等工艺,这导致了活性乳酸菌的死亡。

3 结 论

以龙井茶为原料制作的黑茶——龙井皇袍茶,其成分在加工过程中发生了复杂而深刻的变化。龙井皇袍茶中的茶多酚(儿茶素)、游离氨基酸包括茶氨酸等成分均有不同程度的下降,饼茶中下降更多。没食子酸含量显著增高,其本身具有一定的抗肿瘤和抗氧化功效^[6]。在日常饮用经验中,发现皇袍茶具有一定的通便功效,这和其中含有的微量乳酸菌有关。没食子酸和乳酸菌可以说是龙井皇袍茶(散茶)中的2个特征性成分。

参 考 文 献

- 1 朱永兴. 茶医学研究[M]. 杭州:浙江大学出版社,2005
- 2 王玲娜,丁建. RP-HPLC法测定18种氨基酸中有关物质[J]. 药物分析杂志,2005,25(10):1271~1272
- 3 张惟杰. 糖复合物生化研究技术(第二版)[M]. 浙江:浙江大学出版社,1999
- 4 吕海鹏,林智,谷记平,等. 普洱茶的没食子酸研究[J]. 茶叶科学,2007,27(2):104~110
- 5 折改梅,张香兰,陈可可,等. 茶氨酸和没食子酸在普洱茶中的含量变化[J]. 云南植物研究,2005,27(5):572~576
- 6 李肖玲,崔岚,祝德秋. 没食子酸生物学作用的研究进展[J]. 中国药师,2004,7(10):767~769

Study on the Main Functional Components in Longjing Huangpao Tea

Chen Xiaoqiang, Ye Yang, Cheng Hao

(Tea Research Institute of China Academy of Agricultural Sciences, Key Laboratory of
Chemical Engineering, Ministry of Agriculture, Hangzhou 310008, China)

ABSTRACT This research studied the main functionally biochemical components in casual tea, tea cake and Longjing Huangpao tea. The theanine contents in casual tea, tea cake and raw tea were 5.60, 1.80 and 16.37 mg/g respectively. The free amino acid contents were 32.06, 15.27 and 46.00 mg/g. The neutral polysaccharide contents were 17.87, 13.79 and 15.61 mg/g. The acidic polysaccharide were 28.17, 22.90 and 28.81 mg/g. The gallic acid contents were 22.36, 11.73 and 0.87 mg/g. The caffeine contents were 37.16, 24.11 and 33.49 mg/g. The tea polyphenols contents were 205.48, 124.39 and 270.85 mg/g, and the compositions and contents of catechin were also determined. The water extracts were 387.33, 216.37 and 431.33 mg/g. Trace lactobacillus was detected in casual tea.

Key words Huangpao tea, functional components

会
讯

益生元国际论坛在京召开

2007年11月16~17日,由公众营养与发展中心主办、中国食品科技学会功能食品分会、中华预防医学会微生物学会、中国发酵工业协会、全国工商联烘焙业公会支持的“益生元国际论坛”,在北京国宏宾馆成功召开。此次论坛,国内外专家学者达成一致共识,保龄宝公司成功打造人体“益生元”——低聚糖系列产品,将大大有力改善公众营养状况。

此次国际论坛主题是针对现阶段我国国民大量存在微生态营养失衡的状况,通过倡导食品企业在公众摄入的食物中添加OLIGO(即低聚糖的英文缩写,中文音译为“欧力多”)益生元,激活与增殖人体内的益生菌群,从而达到促进微生态平衡,改善公众营养健康的目的,将进一步促进对益生元的深入研究、开发和应用,搭建产、学、研沟通结合的高层次平台,使我国益生元产业快速健康地发展,从而更加广泛、有效地为人类健康服务。

保龄宝先后承担完成了国家重点火炬计划项目、国家高技术产业化生物示范工程,国家“双高一优”项目。赤藓糖醇、异麦芽酮糖醇、F55高果糖等一批食品配料相继诞生。30万t F55高果糖、10万t低聚糖的相继投产。在保龄宝的带动下,功能糖发展分别被列入了《山东省“十一五”发展规划》和《中国食品工业“十一五”发展规划》。其制订的《低聚异麦芽糖》、《果葡糖浆》两项企业标准被直接作为国家行业标准,今年又上升为国家标准。7月,与山东大学等单位共建的“国家糖工程技术研究中心”正式揭牌成立。随着“保龄宝功能糖科技产业园”全面达产,企业综合产能将达到65万吨,销售收入达到60亿元。

2007年,国家发改委公众营养与发展中心等部门联合启动了“公众营养改善OLIGO项目”。这一项目是继“食盐加碘”、“营养强化面粉”、“酱油加铁”、“食用油加维生素A”之后中国最新推出的公众营养项目,项目已被纳入《国民经济与社会发展第十一个五年规划纲要》。功能糖应用进入国家公众营养计划,由国家发改委联合功能糖企业,正式启动“公众营养改善OLIGO项目”,保龄宝被确定为以其为核心建立国家功能糖生产基地,成为中国公众营养改善OLIGO项目的合作伙伴,并推荐“保龄宝牌低聚异麦芽糖(益菌因子)”为“营养健康倡导产品”。

低聚异麦芽糖作为功能性低聚糖中功能性强、应用最广泛的一种新型功能性生物糖源,伴随着这一项目的启动,为低聚异麦芽糖的发展迎来了黄金机遇期。”据了解,按照营养发展中心的规划,3年时间内将使低聚糖的应用联盟企业发展至300家,使3亿人受益,低聚异麦芽糖市场需求总量将超过100万t,项目发展前景广阔(保龄宝生物股份有限公司杨海军等)。

政
策
法
规
标
准

淀粉糖国家标准出台

《低聚异麦芽糖》(GB/T20881—2007)和《果葡糖浆》(GB/T20882—2007)2项国家标准于2007年8月30日由国家质量监督检验检疫总局和国家标准化管理委员会联合正式颁布。保龄宝公司的2项企业标准被认定为国家标准。

在国家标准制定过程中,保龄宝公司结合公司的产品质量水平,认真进行了《低聚异麦芽糖》、《果葡糖浆》国家标准制定需要的重要技术指标的数据采集、检测、分析以及统计固化工作。该公司提升产品的标准水平,以保龄宝公司的产品标准为蓝本,使制定的国家标准更具有先进性和国际性,更贴近于体现保龄宝公司产品在市场上的竞争优势。

在《果葡糖浆》国家标准的制定方面,保龄宝公司以国际饮料技术协会(ISBT)标准和可口可乐的标准为参考,结合公司的生产实际对其进行了制定。国标中增加了“葡萄糖+果糖”和“不溶性颗粒物”的指标,并与国际饮料协会(ISBT)标准和可口可乐标准进行了有力接轨,部分指标达到甚至超过其标准要求。

《低聚异麦芽糖》和《果葡糖浆》两项国家标准的颁布是保龄宝公司“南融北接”,在国家政策方面的一个成功典型,有助于更好地实现公司倡导的社会责任、食品安全和改善饮食结构、倡导营养产品的OLIGO项目,体现功能糖旗舰企业的品牌效应。