

鲜茶叶 γ -氨基丁酸富集的机理与关键技术

廖明星, 朱定和

(韶关学院英东生物工程学院, 广东 韶关 512006)

摘要: 阐述了茶叶加工过程 γ -氨基丁酸的富集机理与鲜茶叶富集 γ -氨基丁酸的关键技术, 着重介绍了厌氧处理技术与茶树品种选育技术。

关键词: γ -氨基丁酸; 关键技术; 厌氧处理; 品种选育

中图分类号: TS272; 文献标识码: A; 文章编号: 1673-9078(2007)07-0075-04

Mechanism and Key Technologies of Gamma-aminobutyric Acid

Enrichment in Tea Shoots

LIAO Ming-xing, ZHU Ding-he

(Henry FOK Bio-engineering College, Shaoguan University, Shaoguan 512006, China)

Abstract: In this paper, the enrichment mechanism of Gamma-aminobutyric Acid (GABA) in Tea Shoots and the influential factors were reviewed. The key enrichment technologies of GABA enrichment in tea materials, especially the anaerobic treatment and breeding of the tea varieties, were also summarized.

Key words: gamma-aminobutyric acid; key enrichment technology; anaerobic preconditioning; varieties bred

γ -氨基丁酸 (*gamma-aminobutyric acid*, GABA) 是一种非蛋白质氨基酸, 具有降血压、抗惊厥、镇痛和改善记忆等多种药理作用^[1]。GABA 含量在 150 mg/100 g 以上的茶被称为 Gabaron 茶^[2], 即 γ -氨基丁酸茶, 最早于 20 世纪 80 年代中后期由日本研制成功, 我国学者翻译为康帕龙茶或金白龙茶, 该茶经动物实验和临床试验证实具有明显的降血压效果^[3-6]。Gabaron 茶加工的关键技术是对茶鲜叶进行特殊处理来提高茶叶中 GABA 含量。目前, 我国这方面的研究正在逐步深入。本文对茶叶中 GABA 形成机理与 GABA 茶制取的关键技术进行阐述。

1 茶叶中 GABA 的富集机理

1.1 茶叶中 GABA 的生物合成

茶叶中 GABA 主要是由 *L*-谷氨酸在 *L*-谷氨酸脱羧酶的催化作用下脱酸形成 (图 1), 已由 ¹⁴C-Glu 的经 *L*-谷氨酸脱羧酶催化下转化成 ¹⁴C-GABA 证实^[7]。



图 1 γ -氨基丁酸的生物合成

收稿日期: 2007-04-04

作者简介: 廖明星 (1975-), 男, 硕士, 研究方向为农产品贮藏加工与新资源开发

1.2 茶叶中富集 GABA 的影响因素

1.2.1 与 GABA 的合成代谢途径有关的酶

茶叶中与 GABA 的合成代谢途径有关的酶主要有三种, 分别是 *L*-谷氨酸脱羧酶、 γ -氨基丁酸转氨酶和琥珀酸半醛脱氢酶。从茶叶细胞质内提取的谷氨酸脱羧酶^[7]是磷酸吡哆醛和蛋白质的复合体, 具有 *L*-谷氨酸底物专一性, K_m 为 8.3×10^{-3} mol/L, 最适 pH 为 5.8, 加入磷酸吡哆醛可使酶活性增加, 而巯基乙醇、二硫苏糖醇、半胱氨酸和对氯高汞苯甲酸等抑制其活性, 金属离子不能激活该酶。

γ -氨基丁酸转氨酶与琥珀酸半醛脱氢酶活性下降均限制了 GABA 的降解, 从而促进 GABA 的积累^[8]。 γ -氨基丁酸转氨酶以 GABA: 丙酮酸转氨酶和 GABA: α -酮戊二酸转氨酶 2 种形式存在, 最适 pH 值在 8.6~9.0 范围内, 能使 GABA 降脱去氨基成为琥珀酸半醛 (SSA)。茶叶 GABA: α -酮戊二酸转氨酶最适 pH 为 9.0^[7]。琥珀酸半醛脱氢酶以 NAD^+ 为辅酶, 最适 pH 高于 γ -氨基丁酸转氨酶, 专一性催化 SSA 氧化成琥珀酸, 酶活性受高浓度 SSA 抑制。

1.2.2 *L*-谷氨酸浓度

GABA 的合成受 *L*-谷氨酸脱羧酶的底物 *L*-谷氨酸浓度的调节。增大 *L*-谷氨酸浓度可使 GABA 支路中碳流量增加, 茶叶 *L*-谷氨酸脱羧酶活性增高^[7], 长时

间限制谷氨酰胺合成可能抑制蛋白质合成或促进蛋白质降解,促使 GABA 富集。笔者用添加外源 L-谷氨酸的方法处理茶鲜叶,结果也表明随外源 L-谷氨酸浓度增大,茶叶 GABA 含量迅速增加^[9]。

1.2.3 pH 值

γ -氨基丁酸转氨酶、琥珀酸半醛脱氢酶的最适 pH 较 L-谷氨酸脱羧酶高。细胞质 pH 值下降,激活 L-谷氨酸脱羧酶,同时,在 L-谷氨酸脱羧酶的最适 pH 值范围内 γ -氨基丁酸转氨酶活性下降,且因细胞质 pH 值下降导致线粒体氧化磷酸化作用减弱,还原电位增高, NADH/NAD⁺ 比值变大, ADP 转化为 ATP 使得琥珀酸半醛脱氢酶活性降低,催化 SSA 生成琥珀酸的反应减弱。因此,细胞质 pH 值下降,有利于茶叶 L-谷氨酸脱羧形成 GABA,却不利于 GABA 的转氨作用,因而 GABA 产生积累。笔者通过外源 pH 值调控试验,结果表明,外源 pH 值在小于 7 的某个范围内,茶叶内 GABA 含量随外源 pH 值下降而增高^[9]。

2 加工 γ -氨基丁酸茶的关键技术

普通加工的茶叶中每 1 g 干重则 GABA 含量为 0.2~2.0 μmol ,但茶叶中含有丰富的谷氨酸及其衍生物如谷氨酰胺^[10]。Gabaron 茶的加工原理就是将茶鲜叶进行特殊处理,促使 GABA 生成并产生积累。然后,将处理后的鲜叶,按正常的茶叶加工工艺加工即可。目前,对鲜叶处理富集 GABA 的关键技术进行的大量研究,较有成效的成果如下。

2.1 低氧/真空缺氧处理技术

低氧可使细胞质 pH 值下降 0.4~0.8^[11]。因此,人为制造低氧/真空缺氧条件可增加 L-谷氨酸脱羧酶的活性,降低 γ -氨基丁酸转氨酶和琥珀酸半醛脱氢酶的活性,从而使茶鲜叶 GABA 产生富集。中国农业科学院茶叶研究所已研制成功 Gabaron 茶加工的关键设备—茶鲜叶厌氧处理机^[12]。

低氧/真空缺氧处理的关键技术是确定使用气体的种类、处理方法(时间、温度、处理次数)。茶鲜叶在空气、氧气、氮气和 CO₂ 等不同条件中进行嫌气处理^[2],发现在氮气中或二氧化碳中嫌气处理后,茶中 γ -氨基丁酸与丙氨酸含量增加,而天门冬氨酸、谷氨酸与谷氨酰胺等减少,咖啡碱、茶多酚和茶氨酸相对稳定,含量变化不大,茶鲜叶谷氨酸含量大大减少,更由于 GABA 含量增加,加速了 GABA 与丙酮酸的转氨作用形成了多量的丙氨酸。在氧气中处理的茶叶谷氨酸脱羧酶活性受阻, GABA 含量最低^[2]、CO₂ 处理则显著优于氮气^[2,12,13]。研究还发现^[12],真空缺氧处理

茶鲜叶的 GABA 含量显著高于 CO₂ 处理,且成品茶品质最高。目前日本生产的 γ -氨基丁酸茶普遍采用氮气处理。

厌氧处理生产上大都采用 5~10 h。茶鲜叶在氮气处理 5 h 后其 GABA 含量达 173.9 mg/100g;处理 10 h 后其 GABA 含量达 233.9 mg/100g,比对照提高 8.2 倍^[2]。也有研究表明,连续长时间厌氧处理茶鲜叶生产 Gabaron 茶的工艺不可取:一是因为厌氧处理后阶段 GABA 的合成量大为减少^[14],二是连续长时间厌氧处理会导致茶氨酸含量降低,茶鲜叶闷味刺鼻,幼嫩芽叶大多红变,产生红梗、红叶,成茶叶底花杂,闷味严重,影响成品茶品质^[12]。

厌氧处理温度对提高茶叶中 GABA 含量影响不大^[12,14]。因此,生产上一般在常温下进行厌氧处理即可。但发现厌氧处理温度对茶叶品质影响很大。如厌氧处理温度在 40 °C,会导致儿茶素和茶氨酸含量的降低,并且在短时间内使茶叶叶片发黄,汤色加深,影响成品茶的品质^[12]。所以,在气温较高的夏、秋季进行厌氧处理,应考虑适当降温,以保持茶叶品质。

茶鲜叶在真空>0.09 MPa、25 °C、处理 8 h 的最佳处理条件下^[12],春茶 GABA 含量最高可达 9.0 mg/g 以上,夏、秋茶 GABA 含量可达 3.0 mg/g 左右。

厌氧/好气交替处理技术。由于在厌氧处理后的好气处理使得茶叶内源谷氨酸含量再度增加,因而交替处理技术后茶叶的 GABA 含量较一次厌氧处理高出许多^[15]。即使是谷氨酸含量较低的夏季鲜叶原料,经过厌氧/好气交替处理 3 次,其 GABA 含量是单独进行厌氧处理的 2~3 倍。但针对春茶和夏、秋茶采用的厌氧/好气交替处理的次数不同。

2.2 茶树品种选育与原料鲜叶选用技术

谷氨酸含量代表了 GABA 的生物合成潜力。不同茶树品种、不同季节和不同采摘标准的鲜叶原料加工成的 Gabaron 茶的 GABA 含量也不相同。因此,在没有外源谷氨酸进入茶树叶片时,谷氨酸含量可作为选择适制 Gabaron 茶的茶树品种与原料鲜叶的一个重要的生化指标。

一般地,加工 GABA 茶采摘标准为一芽四五叶的未成熟新梢。研究表明^[16]:采用氨基酸含量高,特别是谷氨酸含量高的茶树品种鲜叶为原料加工成的 Gabaron 茶的 GABA 含量较高;春茶、夏茶和秋茶都可以生产 γ -氨基丁酸茶。但一年中,春茶鲜叶中谷氨酸含量最高,其次是秋茶,夏茶最低,因此,采用春季和秋季的鲜叶为原料可加工 GABA 含量较高的 Gabaron 茶;鲜叶原料的嫩度不同,加工而成的

Gabaron 茶的 GABA 含量也不同。新梢嫩茎中 GABA 含量最高,其次是一芽一叶,以后随叶位下降而降低。因此, Gabaron 茶的精制过程中,梗不可弃去,否则会引起 GABA 含量下降。

日本生产绿茶类 Gabaron 茶一般用薮北等绿茶品种、生产乌龙茶类和红茶类 Gabaron 茶则用红富士等红茶品种。5 h 嫌气处理后,28 个中国种鲜叶中 GABA 生成量在 3.61 mg/g 之间;在阿萨姆种的 7 个品种中, GABA 量在 1.50~2.48 mg/g 之间。我国已筛选出适制 γ -氨基丁酸茶的绿茶品种 7 个、乌龙茶品种 1 个^[16]。

2.3 迅速降温/升温技术

温度的迅速降低或升高会导致植物组织细胞内的区室化加强,同时 *L*-谷氨酸脱羧酶与 γ -氨基丁酸转氨酶的活性比也会变大,从而引起 GABA 的增加。茶叶中 GABA 富集采用的迅速降温/升温技术主要有:

2.3.1 微波照射

用功率 0.3~0.4 kW 微波照射 10~20 min,制成富 GABA 半发酵茶,春茶 GABA 含量达 2.02 mg/g,夏茶 0.86~1.14 mg/g。在兼顾 GABA 含量和 GABA 茶品质时,关键是选择合适的微波功率和照射时间。研究表明,微波功率 0.3~0.4 kW 照射 20 min 为佳^[17]。

2.3.2 低温冲击

在笔者研究试验范围内,随冷激时间延长,茶鲜叶 5 °C 冷激后 GABA 含量随之增加,但并非冷激温度越低茶叶 GABA 含量越高^[9]。

2.4 茶叶富集 GABA 的其他技术

2.4.1 外源谷氨酸处理技术

鲜叶用谷氨酸钠溶液处理^[7],由于溶液处理在增加 GABA 生物合成底物的同时造成了低氧条件,*L*-谷氨酸脱羧酶被迅速激活且其活性大量增高,因而 GABA 能大量合成而在茶叶内富集,且 GABA 含量随外源谷氨酸钠溶液浓度升高、处理时间延长而增加,但处理时间过长、外源谷氨酸钠溶液浓度过高影响成品茶品质,如茎叶红变、滋味变劣等^[9]。

2.4.2 外源 pH 值调控技术^[9]

外源 pH 值调控技术处理鲜茶叶,可使其 GABA 大量富集。在试验范围内,茶叶内 GABA 含量随外源 pH 值下降而增高,且茶叶 GABA 含量最高时的外源 pH 值低于 *L*-谷氨酸脱羧酶作用的最适 pH 值 5.8。外源 pH 值调控技术处理条件的正交试验结果表明,外源 pH 值大小、处理温度、处理时间及是否摊晾对茶叶 GABA 的累积有显著影响。

2.4.3 组合处理技术

添加谷氨酸钠和红外线照射^[15]。日本提出一种新

的加工工艺,该工艺流程为:

谷氨酸钠溶液处理鲜叶→搅拌、红外线加温→蒸热→粗揉→干燥。

经该工艺加工的茶叶的 GABA 含量可较单纯用谷氨酸钠处理高 1.7~2.7 倍。

外源 pH 值调控与外源谷氨酸组合处理技术^[9],茶叶 GABA 含量较单独应用外源 pH 值调控技术或外源谷氨酸处理技术均较大幅增高。

3 展望

Gabaron 茶的主要特征是 GABA 和丙氨酸的含量较高,是普通绿茶的 10~30 倍,而其他主要成分如儿茶素、茶氨酸等的含量保持不变,因而比普通茶具有更好的降血压效果。茶叶是世界三大植物性饮料之一。茶叶中 GABA 富集的关键技术研究在日本等国家取得了较大的进展,我国这方面的研究虽起步较晚,近几来也已取得较大进步。我国属于高血压高发地区,同时又是一个茶叶大国,因而 Gabaron 茶具有十分广阔的市场需求潜力和开发基础,随 GABA 的生理功能特性逐渐被人类认识,所有这些必然有助于茶叶中 GABA 富集的关键技术研究不断取得突破,以利于对茶叶进行深度开发利用,提高茶叶的附加值,以满足广大消费者日益增长的对食用安全性高的功能性茶饮料的需求。

参考文献

- [1] 薛启萱.神经系统的生理和病理化学[M].北京:科学出版社.1978,138-143
- [2] 津志田藤二郎,村井敏信,大森正司,等. γ -アミノ酪酸を蓄積させた茶の製造とその特徴[J].日本农芸化学会誌,1987,61(7):817-822
- [3] 大森正司,津志田藤二郎,村井敏信,等.嫌气处理绿茶(ギャバロン茶)による高血圧自然発症ラットの血圧上昇抑制作用[J].日本农芸化学会誌,1987,61:1449-1451
- [4] ABE Y, Umemura S, Sugimoto K, *et al.* Effect of green tea rich in gamma-aminobutyric-acid on blood-pressure of Dahl salt-sensitive rats [J]. American Journal of Hypertension, 1995,8(1):74-79
- [5] 林智,大森正司. γ -氨基丁酸茶(Gabaron Tea)降血压机理的研究[J].茶叶科学,2001,21(2):153-156
- [6] 林智,大森正司. γ -氨基丁酸茶成分对大鼠血管紧张素转换酶(ACE)活性的影响[J].茶叶科学,2002,22(1):43-46

(下转第 93 页)