

不同加工工艺紫娟茶中氨基酸及微量元素的比较研究

姜东华¹, 陈保¹, 张怀志¹, 王齐², 杨俊², 胡艳萍³

(1. 国家普洱茶产品质量监督检验中心(普洱市质量技术监督综合检测中心), 云南普洱 665000) (2. 昆明理工大学分析测试研究中心, 云南昆明 650093) (3. 云南省普洱茶树良种场, 云南普洱 665000)

摘要: 以云南稀有茶树品种紫娟茶为原料, 采用不同的加工工艺生产烘青茶、晒青茶、工夫红茶和普洱熟茶, 采用柱前衍生-液相色谱法(RP-HPLC)研究不同加工工艺紫娟茶的游离氨基酸的组成与含量, 利用原子吸收法测定微量元素Cu、Zn、Fe、Mn的含量。通过对游离氨基酸组成与含量的分析, 发现游离氨基酸的种类与含量在不同加工工艺的茶产品中有一定的差异; 通过分析氨基酸比值系数分, 发现同一原料四种加工工艺茶叶中氨基酸的营养价值存在差异。通过对微量元素的分析, 不同加工工艺紫娟茶的微量元素铜、锌的差异不大, 但铁、锰的差异较大。

关键词: 紫娟茶; 氨基酸; 微量元素

文章编号: 1673-9078(2013)4-872-875

Comparison of Amino Acids and Trace Elements of Four Zijuan Tea Processed with Different Methods

JIANG Dong-hua¹, CHEN Bao¹, ZHANG Huai-zhi¹, WANG Qi², YANG Jun², HU Yan-ping³

(1. National Center for Pu'er Tea Product Quality Supervision and Inspection (Pu'er Comprehensive Technical Testing Center), Yun Nan, Pu'er City, 665000) (2. Research Center for Analysis and Measurement Kunming University of Science and Technology, Kunming City 650093, China) (3. Tea Tree Seed farm of Pu'er city in Yun Nan Province, Pu'er City 665000, China)

Abstract: Zijuan tea is a rare special tea in Yunnan. In this paper, amino acids and trace elements of Zijuan tea with different processing methods (baked green tea, sun-dry tea, black tea and fermented Pu'er tea) were studied by using liquid chromatography with pre-column derivation. The content of trace elements (Cu, Zn, Fe and Mn) was analyzed by atomic absorption photometry. The results showed that there were differences in species and content of free amino acids in tea product with different processing methods. Analysis of score of ratio coefficient of amino acid showed that there were differences in nutritional value of free amino acids in the same tea materials with different processing methods. Little difference was found in the contents of trace elements Cu and Zn in Zijuan tea with different processing method. However, the contents of Fe and Mn were significantly varied in the different tea samples.

Key words: Zijuan tea; amino acid; trace elements

紫娟, 为山茶科 (Family Theaceae) 山茶属 (*Genus Camellia*) 茶组 [Section *Thea* (L.) Dyer] 茶种 (*Camellia sinensis*) 中的普洱茶变种 (*C. sinensis var. assamica*) 植物。紫娟是云南省农业部科学院茶叶研究所选育的一种稀有茶树品种, 因其对人体有特殊目前, 紫娟品种的保健价值, 得到国家林业部授予植物新品种保护。主要在我国云南省的滇西茶区和滇南茶区推广种植。

收稿日期: 2012-12-13

基金项目: 云南省质量技术监督局科技项目 (2012yz jk01), 云南省科技条件平台建设计划项目 (2011DH025)

作者简介: 姜东华 (1976-), 女, 工程师, 从事食品检验工作

紫娟茶因有紫芽、紫叶、紫茎、紫果、紫色花萼和花梗, 而作为一种名贵园林观赏茶树^[1-3]。

近期研究表明, 紫娟茶中富含茶黄素、茶红素、花青素等营养成分, 从而增强了其茶制品的降压、减肥、降脂、养胃护胃、减缓肝功能障碍、预防心脑血管等功效, 引起人们对紫娟茶原料茶制品保健功效的关注^[4-5]。本文通过高效液相色谱法测定用相同紫娟茶原料由不同工艺加工而成的烘青茶、晒青茶、普洱茶熟茶与红茶中游离氨基酸的组成与含量, 并从氨基酸的含量和模式谱图来比较同一原料不同工艺下加工而成的茶叶样本中氨基酸的组成与含量变化, 研究氨

基酸组成的变化对各种紫娟茶与营养价值的影响。通过原子吸收法测定不同加工工艺中的微量元素 Cu、Fe、Zn、Mn 的含量, 研究不同加工工艺对微量元素的影响。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

紫娟茶原料采集于云南省普洱市思茅区, 由普洱市茶树良种场采用四种不同的工艺加工而成, 即紫娟烘青茶、晒青茶、普洱熟茶与工夫红茶, 茶样经烘干后玛瑙研钵研磨成粉末。

铜、锌、铁、锰的标准储备液: 1000 $\mu\text{g/mL}$ (均购于国家有色金属及电子材料分析测试中心), 硝酸为优级纯, 过氧化氢 (30%) 为分析纯, 所用玻璃容器均用20%的 HNO_3 浸泡过夜, 实验用水为去离子水。

氨基酸对照品为 Waters 氨基酸水解标样, 每毫升含17种水解氨基酸各2.5 mM (胱氨酸为1.25 mM), 稀释5倍后备用; 色氨酸标液配制为2.5 mM 标准溶液后, 稀释5倍备用。氨基酸衍生剂为 AccQ-Fluor 试剂盒, 临用时配制; 氨基酸衍生专用硼酸缓存液 (Waters 公司); 乙腈(色谱纯, Fisher 公司), 实验用水为双蒸水, 其余试剂均为分析纯。

1.2 仪器与设备

美国 Waters 600四元泵、717plus 自动进样器、2487 双波长紫外检测器、M32色谱数据处理工作站, 美国 PEAA400原子吸收分光光度计。

1.3 氨基酸的测定

1.3.1 色谱条件

表1 梯度表

Table1 Gradient table

时间 T/min	A/%	B/%
初始	100	0
0.5	99	1
17	91	9
24	72	28
32	67	33
34	67	33
35	0	100
37	0	100
38	100	0

色谱柱为 Waters Nova-Pak C_{18} 柱 (150 mm \times 3.9 mm, 5 μm); 流动相为 A: 1L 二次蒸馏水溶解19.04 g 三水乙酸后, 加入2.37 mL 三乙胺与1 mL 1 mg/mL EDTA 溶液, 最后用1:1的 H_3PO_4 调节 pH 值为4.95; 流动相为 B: 60%乙腈; 流动相梯度比例变化见表1;

流速为1.0 mL/min; 色谱柱温度为37 $^\circ\text{C}$; 紫外检测器波长为248 nm。

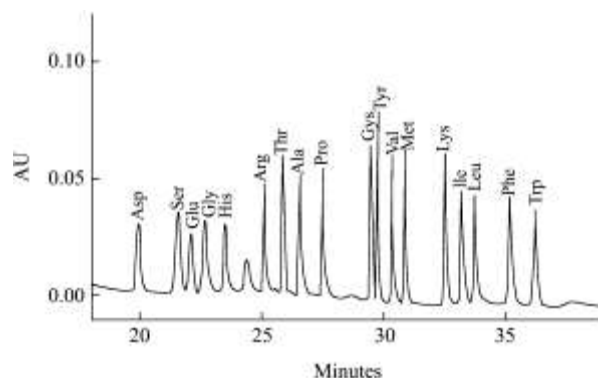


图1 氨基酸对照品色谱图

Fig.1 HPLC chromatogram of standard amino acids

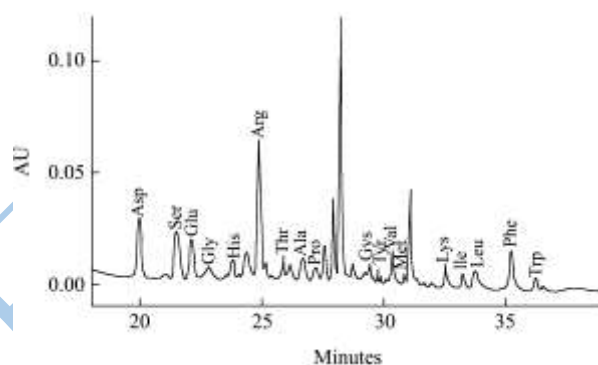


图2 紫娟晒青茶氨基酸色谱图

Fig.2 HPLC chromatogram of amino acids in sundried Zijuan tea

1.3.2 游离氨基酸分析样品处理

于250 mL 容量瓶中称取2.0 g 茶叶干燥样品, 加入250 mL 浓度为0.1 mol/L 盐酸后超声萃取30 min, 溶液用0.45 μm 微膜过滤后待衍生。

1.3.3 氨基酸样品与标样的衍生

准确吸取10 μL 氨基酸标准溶液或氨基酸样品处理液至样品管, 加入70 μL 硼酸缓存液后漩涡混匀, 最后加入20 μL 衍生试剂并立即漩涡混匀后封口。于55 $^\circ\text{C}$ 加热5 min 后待测。

1.3.4 样品与氨基酸标样的色谱图

1.4 微量元素的测定

表2 微波消解的程序

Table 2 The procedure of microwave digestion

步骤	功率/W	升温时间/min	温度/ $^\circ\text{C}$	保持时间/min
1	800	5:00	120	2:00
2	800	4:00	150	5:00
3	800	4:00	180	20:00

称取0.3 g 左右的茶叶, 置于聚四氟乙烯管中, 用5 mL 硝酸、1 mL 30% 过氧化氢作为消解体系, 微波消解, 微波消解的程序见表1。微波消解完毕后, 赶酸

至溶液剩余0.5 mL左右,将管内的溶液转移至100 mL容量瓶中,用去离子水定容,同时做样品空白。

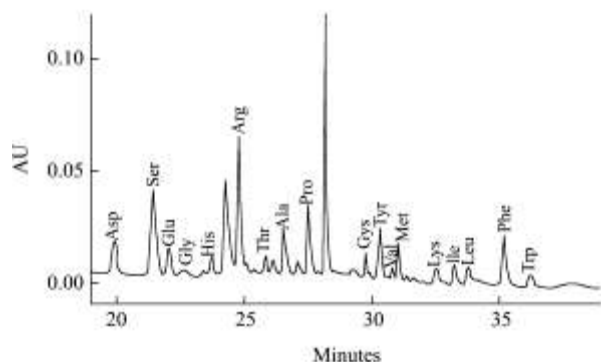


图3 紫娟烘青茶氨基酸色谱图

Fig.3 HPLC chromatogram of amino acids in backed green Zijuan tea

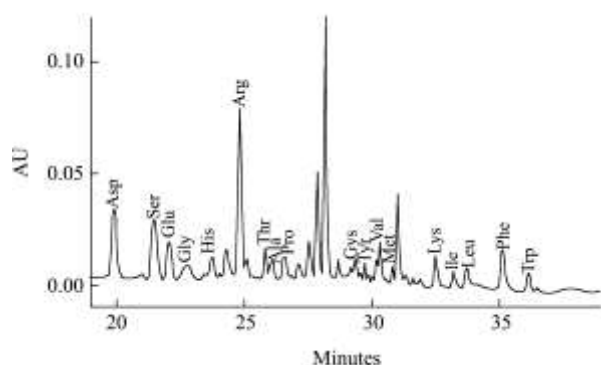


图4 紫娟工夫红茶氨基酸色谱图

Fig.4 HPLC chromatogram of amino acids in black Zijuan tea

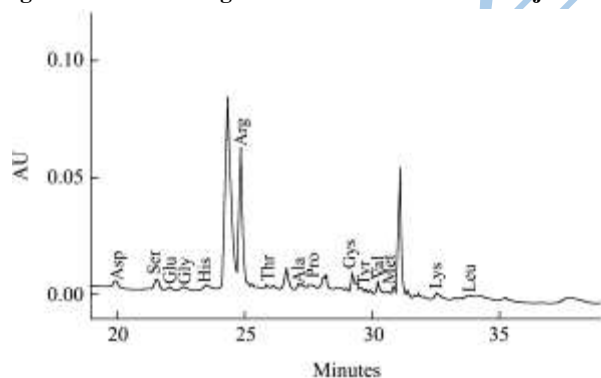


图5 紫娟普洱熟茶氨基酸色谱图

Fig.5 HPLC chromatogram of amino acids in fermented Pu'er Zijuan tea

2 结果与分析

2.1 四种不同加工工艺制成的紫娟茶样的游离氨基酸种类与含量分析

氨基酸是构成蛋白质的基本单位,氨基酸的种类和含量是考察一种食品营养价值的主要指标之一,茶叶中氨基酸的有效摄入主要是游离氨基酸,因此茶叶中游离氨基酸种类与含量决定着茶叶的营养价值。

表3 四种不同加工工艺茶样中氨基酸种类与含量(g/kg)

Table 3 The content of amino acids in four different processing Zijuan tea sample

氨基酸	紫娟烘青茶	紫娟晒青茶	紫娟工夫红茶	紫娟普洱熟茶
ASP	2.34	1.9	1.09	0.21
Ser	0.44	0.38	0.15	0.06
Glu	1.51	1.52	1.04	0.09
Gly	0.86	0.65	1.23	0.12
His	0.13	0.14	0.13	0.1
Arg	0.03	0.08	0.18	0.07
Thr	0.35	0.29	0.3	0.05
Ala	0.46	0.35	0.67	0.24
Pro	0.62	0.44	0.45	0.12
Cys	0.28	0.14	0.09	0.04
Tyr	0.44	0.42	0.22	0.05
Val	0.91	0.82	0.61	0.23
Met	0.28	0.16	0.16	0.12
Lys	0.63	0.47	0.36	0.1
Ile	0.3	0.24	0.33	0
Leu	0.33	0.27	0.25	0.4
Phe	0.89	0.88	1.04	0
Trp	0.5	0.36	0.33	0
氨基酸总量	11.30	9.51	8.63	2.00
必需氨基酸含量	4.47	3.63	3.47	0.94
必需氨基酸比例/%	0.40	0.38	0.40	0.47

通过同一原料紫娟茶采用不同加工工艺生产出的茶样中的游离氨基酸种类与含量对照表(表3)可见,晒青茶与烘青茶中氨基酸的组成与含量较为接近差别不大,而工夫红茶、普洱熟茶与晒青茶和烘青茶相比氨基酸总量、必需氨基酸含量及其占氨基酸中比例有较大的差异。

2.2 四种不同加工工艺制成的紫娟茶样氨基酸比值系数分

食品中氨基酸比例与人体蛋白越接近,其营养价值相对越高。进一步将样品中所含的人体必需氨基酸占氨基酸总量的比例与氨基酸模式谱进行对照,并计算各组人体必需氨基酸的氨基酸比值(ratio of amino acid, RAA)、氨基酸比值系数(ratio of coefficient of amino acid, RC)和比值系数分(score of RC, SRC)^[6-7](见表4)。

从氨基酸比值系数分析可见,烘青茶和晒青茶接近比值系数分,且与氨基酸模式谱有较高的匹配程度(分别为48.82和40.52),而工夫红茶与普洱茶熟茶的比值系数分较低,说明其氨基酸营养价值在生产

工艺中被破坏。

表4 四种不同加工工艺茶样氨基酸比值系数分

Table 4 The score of ration coefficient of amino acids in different Zijuan tea samples

氨基酸	氨基酸模式谱	紫娟烘青茶				紫娟晒青茶			
		质量分数	氨基酸比值 RAA	氨基酸比值系数 RC	比值系数分 SRC	质量分数	氨基酸比值 RAA	氨基酸比值系数 RC	比值系数分 SRC
Thr	4	3.1	0.78	0.68		3.05	0.76	0.71	
Val	5	8.05	1.61	1.42		8.62	1.72	1.61	
Met+Cys	3.5	4.95	1.41	1.25		3.15	0.9	0.84	
Ile	4	2.65	0.66	0.58	48.82	2.52	0.63	0.59	40.52
Leu	7	2.92	0.42	0.37		2.84	0.41	0.38	
Phe+Tyr	6	12.3	2.05	1.81		13.04	2.17	2.03	
Lys	5.5	5.58	1.01	0.89		4.94	0.9	0.84	

氨基酸	氨基酸模式谱	紫娟工夫红茶				紫娟普洱熟茶			
		质量分数	氨基酸比值 RAA	氨基酸比值系数 RC	比值系数分 SRC	质量分数	氨基酸比值 RAA	氨基酸比值系数 RC	比值系数分 SRC
Thr	4	3.45	0.86	0.77		2.5	0.63	0.49	
Val	5	7.07	1.41	1.26		11.5	2.3	1.79	
Met+Cys	3.5	2.9	0.83	0.74		8	2.29	1.78	
Ile	4	3.82	0.96	0.85	15.07	0	0	0	7.83
Leu	7	2.9	0.41	0.37		20	2.86	2.23	
Phe+Tyr	6	15.87	2.65	2.35		0	0	0	
Lys	5.5	4.17	0.76	0.67		5	0.91	0.71	

2.3 不同加工工艺制成的紫娟茶微量元素的含量

表5 四种不同加工工艺茶样微量元素含量 (mg/kg)

Table 5 The contents of trace elements in different Zijuan tea samples

元素	类别				均值	标准偏差	变异系数/%
	紫娟烘青茶	紫娟晒青茶	紫娟工夫红茶	紫娟普洱熟茶			
铜	15.4	14.2	16.7	13.1	14.9	1.6	10.4
锌	40.4	41.6	35.3	38.4	38.9	2.8	7.1
铁	72.8	73.1	50.3	90.4	71.7	16.4	22.9
锰	373.0	229.1	165.0	223.6	247.7	88.4	35.7

茶叶中除含有茶多酚、咖啡碱、维生素等多种对人体有益的有机成分外，还含有多种人体必需的微量元素，因此饮茶对身体有一定的益处。通过同一原料紫娟茶采用不同加工工艺生产出的茶样中微量元素分析（见表5），不同加工工艺对紫娟茶微量元素铜和锌的差异不大，变异系数分别为 10.4% 和 7.1%，对微量元素铁和锰的差异较大，变异系数分别为 22.9% 和 35.7%。

3 结论

3.1 对同一紫娟茶为原料所制备的四个不同加工工

艺的茶样：烘青茶、晒青茶、工夫红茶和普洱茶熟茶中氨基酸组成与含量分析可以看出，烘青茶与晒青茶中氨基酸的组成与含量基本一致，且氨基酸的含量较高。氨基酸总量在烘青茶样中为 11.30 g/kg，晒青茶样中为 9.51 g/kg，工夫红茶样中为 8.63 g/kg，熟茶样中为 2.00 g/kg。值得一提的是，通过发酵工艺的工夫红茶与普洱熟茶氨基酸总量有所降低，特别是普洱熟茶样。在熟茶样中氨基酸的总量仅为烘青样的 17.69%，为晒青茶的 21.03%。其原因可能是在熟茶的后发酵过程中出现了氨基酸大量的被分解现象，这直接导致了其与氨基酸模式谱有较大不匹配，也影响到了这种茶类产品的氨基酸营养价值的贡献。

3.2 对同一紫娟茶为原料所制备的四个不同加工工艺的茶样：烘青茶、晒青茶、工夫红茶和普洱茶熟茶中微量元素铜、锌、铁、锰的分析可以看出，不同加工工艺的紫娟茶中铜和锌含量差异不大，铁和锰的含量差异较大，特别是工夫红茶样中铁和锰的含量均最低，可能是铁和锰大多与酶结合，在工夫红茶发酵过程中损失或分解，导致含量降低。

参考文献

[1] 张艳梅,包云秀,杨兴荣,等.国家植物保护新品种“紫娟”茶

- 树及其在园林中的应用[J].茶叶,2010,36(2):81-83
- [2] 包云秀,夏丽飞,李友勇,等.茶树新品种紫鹃[J].园艺学报,2008,35(6):934
- [3] 杨兴荣,包云秀,黄玫.云南稀有茶树品种“紫娟”的植物学特性和品质特征[J].茶叶,2009,35(1):17-18
- [4] 隋秀芳,王玉株,黄涛,等.紫鹃茶和苦丁茶中功效成分的提取分离[J].食品科学,2011,32(20):72-78
- [5] 魏蕾,吕佳飞,李志州.花青素的提取纯化、抗氧化能力及面的研究进展[J].氨基酸和生物资源,2009,31(4):83-86
- [6] 刘刚,王辉,周本宏.云南产松口蘑17种氨基酸的含量测定及评价[J].中国医院药学杂志,2008,28(7):552-554
- 郑小江,向东山,肖浩.景阳鸡氨基酸组成分析与营养价值评价[J].食品科学,2010,31(17):373-375

现代食品科技