

茶葉譯叢



[苏联]A.A.庫爾薩諾夫等著

关于茶葉生物化学的研究

科学技術出版社

茶 叶 譯 叢

关于茶叶生物化学的研究

[苏联] A. И. 庫尔薩諾夫等著

王 澤 农 譯

科 学 技 術 出 版 社

內 容 提 要

这本譯叢系选譯苏联科学院出版社1950年出版的当时巴赫生物化学研究所 A. Л. 庫尔薩諾夫 (Курсанов) 通訊院士(按:庫尔薩諾夫原为苏联科学院通訊院士,现为植物生理研究所所长,苏联科学院院士)主編“茶叶生产的生物化学 (Биохимия чайного производства)”論文集中的几篇論文,及全譯1952年出版 A. Л. 庫尔薩諾夫著巴赫講座,“茶樹中鞣質的合成与轉化(Синтез и превращения дубильных веществ в чайном растении)”一書并为一輯。

全書內容以生物化学理論为基础,結合試驗研究与生产实践,縷述茶樹中鞣質、果膠、維生素等之化学組成及其与各种酶之作用,并闡明茶樹自萌芽至成品之一系列生物化学变化过程,以及茶叶生产生物化学管理对成品品質与实效之密切关系。全書內容重点在敘述鞣質之合成与轉化,对我国茶叶生产及研究上具有参考价值。

茶 叶 譯 叢

关于茶叶生物化学的研究

原 著 者 (苏联)A. Л. 庫尔薩諾夫等著

譯 者 王 澤 农

*

科 学 技 術 出 版 社 出 版

(上海建國西路 333 弄 1 号)

上海市書刊出版業營業許可証出 079 号

上海啓智印刷厂印刷 新华書店上海發行所总經售

*

統一書号:16119·53

开本 787×1092 耗 1/27·印張 5 1/9·字數 104,000

1957年 6 月第 1 版

1957年 6 月第 1 次印刷 印數 1—1,200

定 价 : (10) 0.85 元

目 次

茶树中鞣质的合成与转化	(A. Л. 庫尔薩諾夫)	1
綠茶制造过程中鞣质的变化	(M. H. 沙維什維里)	52
鞣质在青磚茶制造过程中的变化	(M. A. 布庫 恰娃、B. P. 波波夫、E. K. 比特罗娃)	60
一个有关茶叶中鞣质的实际含量問題	(A. Л. 庫尔薩諾夫)	69
生物化学管理与茶叶品質	(K. M. 哲穆哈节)	74
綠茶生产工作中的化学管理	(M. H. 沙維什維里)	89
关于茶鮮叶呼吸的氧化体系	(A. И. 奧巴林、T. A. 舒別尔特)	95
在綠茶生产过程中酵素的活動性能的杀灭	(M. H. 沙維什維里)	106
茶鮮叶的果膠物質	(B. T. 戈吉亞)	113
关于茶叶中維生素B群	(И. A. 叶果罗夫)	130

茶树中鞣質的合成与轉化

A. Л. 庫尔薩諾夫著

(本文是为紀念偉大生物化学家巴赫而作)

緒 言

我第一次与阿列克謝·尼柯拉耶維奇·巴赫 (Алексей Николаевич Бах) 的会見与熟識是在 1934 年 3 月, 当时阿列克謝·尼柯拉耶維奇邀請了許多人到他那里, 其中也有我, 为的是要我們按照自己的志願来分担有关茶叶生产的生物化学領域中所組織的广大的研究工作——那时这种生产事业还是新兴的, 而且在国民經济部門的基础上还是狭小的。

这第一次的会見对于我是有着极大的意义的, 这不只是因为給我造成了阿列克謝·尼柯拉耶維奇·巴赫的品格的深刻印象, 而且也由于这第一次的会談, 就确定了許多年来我的科学活动的一个目标, 也就是我对茶叶生物化学的工作的参加。

因此, 当巴赫講座委员会給我荣誉, 委托我担任巴赫講座的时候, 我就決定选择关于茶叶生产的生物化学的問題, 这問題中是这样密切地綜合着科学与实际的題材的, 这是由于我們經常受到阿列克謝·尼柯拉耶維奇的鼓舞与勉勵的緣故。

我不可能在这里以比較簡短的論述來說明 17 年来在这个領域內所得到的全部結果。这任务是困难而不恰当的。因此, 我只就一种对茶叶极能表現特性的物質來說明, 这就是茶叶中的鞣質。

正如事实所证明，红茶生产的原料是茶树鲜叶，而这种物质正是确定茶树鲜叶品质特性的基本代表物。在加工过程中，它是遭受到最强烈的与多种形式的转化的。同时鞣质在颇大的程度内还确定了成品茶的商品价格。

不过对鞣质感到兴趣不应限制在也不应取决于茶叶生产上它的单纯的意义。研究鞣质，据我们看来，也能够为普通生物化学提供巨大的兴趣。关于生物化学，虽然早已有了显著的成就，但目前终究还停留在带有开口碳链、以及在较少的程度内杂环类化合物变化的基本研究中。至于芳香类的生物化学物质在实质上还没有经过研究，就是在某些情况下，当研究包括有苯核的分子的物质所参加的反应时，我们所知道的这些变化毕竟是在侧链上激发的，并不直接涉及芳香环本身。

因此，研究鞣质——这样一类在植物性化合物中特有的酚类典型物质，我们可以考虑循这样的途径来解决在生物化学上还没有提出的问题，如酚环的生物合成以及在有机体的物质代谢中酚的衍生物的参加等。

在才开始对茶叶生物化学进行研究的时代（在30年代的开始），我们在苏联就已经用肯定的意义来解决对自己建立巨大的茶叶工业的可能性问题，而且国家也已经着手对这一个新的国民经济部门进行建设和熟习。在这个时代里，茶叶工业就特别需要有科学根据的资料，以便依靠它使茶叶工业能够正确而有计划的得到发展。可惜，在当时这些科学的基础还是没有的，因为在较早的时代里，俄罗斯的研究者的少数著作中，例如B. 柯洛科洛夫（Колоколов）〔1〕，H. 普罗斯托谢尔多夫（Простосердов）〔2〕，B. 弗罗斯特（Фрост）和B. 叶洛夫斯基（Еловский）〔3〕主要是研究成品茶这种物产的化学组成，但对于它的生产问题就很少注意。

这是很容易理解的，正因为旧时代的俄罗斯是消费巨量茶叶而不生产茶叶的国家。就因为这样，在早年我们有时不得不依赖

外国的資料，可是这些資料也是十分貧乏的，虽然在日本、印度、爪哇，以及在其他某些国家早已就掌握了茶叶生产。例如，那个时期在 Г. 聶維里 (Невилль) [4] 与 Г. 莫比特 (Моппет) [5] 等所譯成的俄文書籍中，也只是貧乏而陈旧的，主要是属于前世紀末年的茶叶生物化学的資料。

在苏联对茶叶生产的生物化学的研究是在这样的情况下开始的。

在这些工作的发展中 А. И. 奥巴林 (Опарин) 院士所起的作用是非常巨大的，因为他自己对茶叶的研究着手领导就使研究工作有了正确的方向，而且研究內容也有了协同的一致性。此外 А. И. 奥巴林个人以领导者与試驗者的身分的参加工作，也就促进这些研究成为有权威性的在工业上能够大大地利于进行完善的工作。

茶叶中的鞣質

早年的研究工作就已闡明鞣質(茶叶單宁)在工业上对确定茶叶品質有着决定性的作用。因此，很自然的，在研究工作上，对茶树中这种化合物的含量及其分布是要特別加以注意的。

很多試驗指出，在我們的茶叶工业上所应用的三叶嫩芽中，鞣質的含量是变化于 18~35% 之間的，通常在芽叶中單宁的含量越大，所制得成品茶的品質也越好。鞣質在芽叶內部的分布是不均一的。它以最高的含量集中于頂芽与第一叶中，較少量的鞣質存在于第二叶內，至于在第三叶以及茶梗的下部，那就更会大大的减少(图 1)。

現在我們的茶叶工厂中由于第三叶的存在可以大大的增加茶叶的产量，目前基本上是以三叶嫩芽加工的。可是这样会使制得的茶叶的品質有某些程度上的降低。由于我們茶叶产量的日益增長与栽茶区域的日益扩大，工厂內的原料已經在数量上全面的增

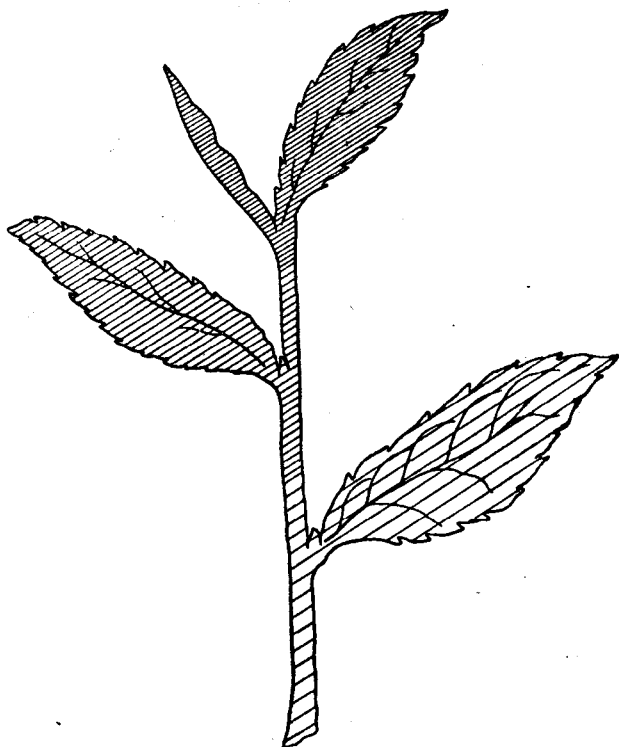


图1. 三叶嫩芽中鞣质分布略图，线条稠密度代表鞣质的浓度。

加而又增加。因此我们的茶叶工业已有了逐步改为应用二叶嫩芽来加工的可能性，并且目前最高品级的茶叶——如“格鲁吉亚名丛”(Букег Грузии) 和“超级”(экстра)等茶——都是由二叶嫩芽制出的。

在这种逐步改变到二叶采摘的过程中，蕴藏着对不断提高我们祖国的茶叶品质的极大的可能性，而且无容置疑的，这样的改革将很快的为消费者所讚扬。

茶树中鞣质的测定表明，五月形成的嫩芽中鞣质的含量显著的比夏季里所生成的芽叶要贫乏一些，而在九月的芽叶中单宁的

含量又會低落下來。這樣在加工的原料中，鞣質的濃度隨季節的延長而變遷，這種變遷是可以很顯明的以七月或八月達到最高點的單峰曲綫來表明（圖 2）。

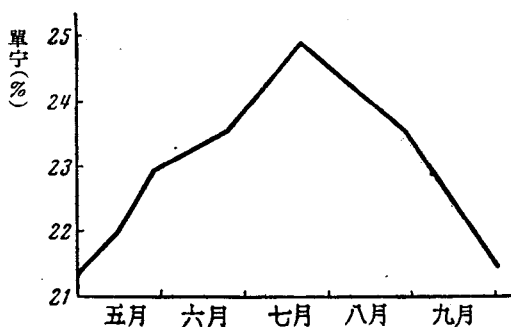


圖 2. 生長季節的延長與三葉茶芽鞣質含量的變遷(略圖)

K. 哲穆哈節 (Джемухадзе) [6] 在格魯吉亞與克拉斯諾達爾邊疆等不同地區經過許多年來所進行的研究表明，這種變化，雖然在地區條件的影響下，絕對數量與日期可略有出入，但是它還是帶着極有規律的特性的。

與此相適應的情況也存在于茶葉工廠內大家所知道的工作中，就是：最高品質的紅茶也在七月與八月的製造中出產，而在五月與九月的產品就表現出比較欠佳的品質。

為了我國、尤其是中亞細亞的許多共和國大量需要的綠茶的出產，原料中較高的單宁含量並不是這樣必須的，而且根據有些資料，甚至還是不適當的。根據這一點，K. 哲穆哈節正確的認為，當綠茶與紅茶在同一工廠中以聯合的形式生產時，不斷的提高紅茶的品質是可能的，因為春天與秋天採摘的茶樹鮮葉（也就是低量單宁的原料）可用以製造綠茶，而紅茶的生產就專限于茶園中的原料有着最高的單宁含量的夏季的三個月內。

如上面說到的，由於茶園的地理位置的不同，幼嫩的芽葉中的單宁含量也各不相同，並且通常越是位於北方的地區茶芽中的單

宁量也就越低(图3)。

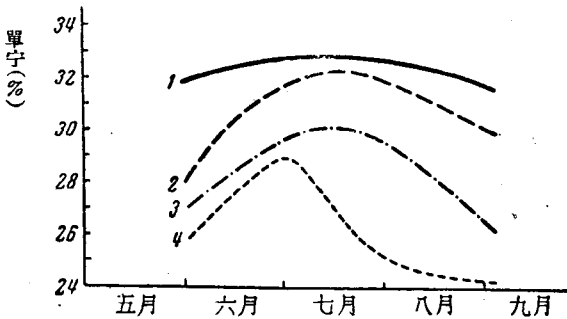


图3. 不同茶区(从南至北依次以标有数字的曲线表明)
二叶茶芽鞣质含量的季节性的变迁
1. 楚鲁基节茶区(Цулукидзенский район)
2. 阿德列罗夫茶区(Адлеровский район)
3. 克拉斯诺达尔边区屠里茶区(Тульский район
краснодарского края)
4. 温泉区(Горячий Ключ)

图3所示,这些差异并不是很大的,例如,以各区的资料来说,那些单宁的含量都是位于28~32%之间的。可是就连这样的差异也已足够显著地反映在红茶的品质上。茶丛越是向北推进,其嫩芽中单宁最大积累的时期也越短促,而且通常在日期上也越早。例如,在图3所见的有关的资料中,就可以得出结论,即分布在高加索山脉的北坡的“温泉”地区,茶芽中鞣质的最大含量是在七月初,而经过10~15天它就重新急剧地下降。在同一时期,对于楚鲁基节地区——一个具有显著的气候较为温和的典型的格鲁吉亚茶区,在茶芽中单宁最大积累的时期,通常会延长到45~50天。在今后所采取的适宜的措施中,必须以改造茶树的本性作为一个方向,也就是选种和选择适合的茶树类型。这样必然会成功的缓和由于向北方推移在茶树栽培上所表现的不如人意的趋向。虽然如此, K. 哲穆哈节的资料在某些关系上还是非常重要的。根据

這些關係，在一定程度上，使我們在新建的茶區，對鮮葉原料的品質的預測成為可能；同時，這些資料給予茶葉工廠以確定生產計劃的可能性，考慮茶園的地理分布，以便他們確定出產的茶葉的品質與種類（紅茶或綠茶）。

當我們比較研究茶芽的單寧含量與由這些茶芽而成的製品的品質時，就巨大數量的樣品來說，根據平均量看來，兩種指標之間，存在着十分明顯的、直接的依賴關係，而且還在某種程度上，是互為比例的。不過，如果就少量的樣品來比較這些指標時，那種比例並不是隨時隨地都能夠明晰的表達得出來的，甚至於在某些情況下還會遇到相反的關係。就因為這樣的情況，直到目前茶葉原料評價時，引用單寧定量作為品質上的客觀指標發生了混亂的現象，而這種工作在我們茶葉工業上卻是非常需要的。

這一點鼓勵我們致力於更加詳密的茶葉單寧成分的研究。因為，正如老早就知道的，我們可以指出單寧本身的成分原非化學上單純的物質，而是一系列化合物的混合體，就由於單寧本身成分的各有不同，因而也就發生了較高的誤差。

鮮葉依次經過不同溶劑的處理，我們就可以把茶葉的單寧分為幾個部分，其主要的特性如次：1) 溶于硫酸醚（即乙醚——譯者注）的部分，其平均的分子量為 320~360；2) 溶于水或丙酮的部分，其分子量為 420~450。除了這些，M. 布庫恰娃 (Бокучава) 與 B. 波波夫 (Попов) [7] 在茶樹的鮮葉中，而且後來也在其他植物中發現還有一種具有特殊性質的鞣質部分，它是和蛋白質相結合而且只有在 0.5% 的苛性鈉的水溶液處理後才能轉為溶液的。在圖 4 中簡略的表示出在幼嫩的和粗老的茶葉中的單寧成分所分成的這樣的三個部分。

圖 4 指出那些不能制得好茶的老葉，不僅是顯著的較幼嫩的葉片缺少單寧，而且其中單寧本身，就其組成來說，也是不同的。首先，就結合性單寧來說，在老葉中，這個部分只有接近於鞣質總

含量的三分之一。由于这部分单宁是不溶于水的，因而也不会泡到饮用者的杯中去，这就使它对茶叶的品质不能有着公认的重要性。其他鞣质复合物的两个部分都是溶于水的，不过其中又以溶于硫酸醚的(6部分)为最重要，因为正由于这一部分的鞣质在加工过程中发生了基本的变化，就好比“腊质”一般，依靠它工艺技师们才能“塑造”出即将制成的茶叶的品质(见 A. Л. 庫尔薩諾夫(8))。末了，关于不溶于硫酸醚的最后的一部分单宁(B部分)，虽然它在某种程度上确定着成品的品质，可是它似乎只具有比较次要的意义。

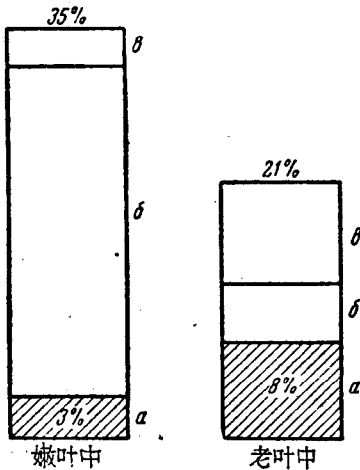


图4. 茶树嫩叶与老叶中单宁的各个部分
a 结合性单宁 b 溶于硫酸醚的部分
b 溶于水的部分

除了数量的决定作用，茶叶单宁的质量显然地使人在技术上对茶叶原料作正确的估价成为可能。

如果以茶季进入工厂的幼嫩茶芽中鞣质的可溶部分的含量来作比较，那就不难相信，除了前面所说的(见图2)鞣质的全量变化外，还存在着单宁本身组成上本质的变化。这里表现出，从五月到八月这段时间的初期，溶于硫酸醚部分的含量相对增长，但等到生长的末期就显著减少下来(图5)。

根据所有这些材料，我们可以作出如下的结论，即从技术的关系来说，幼嫩鲜叶中的单宁比粗老鲜叶中的单宁是显著的好得多(见图4)。

在茶叶生长过程中所发生的鞣质成分的变化曾由 H. 克留科娃(Крюкова) [9] 详细的研究过，而且根据对有关茶叶单宁质量的了解，

如图 5 所示,五月采摘嫩芽内的醚溶部分的单宁只有 57.9%,而在八月中,除了单宁的含量全部增长外,这部分也占 82%。因此,就技术关系而言,八月采摘的鲜叶的单宁比起五月或十月采摘的原料中所含的单宁应该具有更好的品质上显著的指标。这个结论是符合于早已提到过的实际情况的,即在七月与八月所得的茶叶比五月和九月的具有更优良的品质。

最近期间,我们的茶叶工业基本上是以中国和日本的变种茶丛所获得的原料加工的,这些变种还是在本世纪的初期由 A. 季霍米罗夫 (Тихомиров) 与 A. 克拉斯诺夫 (Краснов) 引入俄罗斯的。由于这些变种对低温的相对的耐寒性,就在我国得到了基本上广泛的分布。由于生长的环境条件和杂交的影响下这两种变种早已变为本地的独立品种,从这些品种中具有比较狭小的叶子——日本变种——产生较差的原料。而中国变种,其特点是具有稍

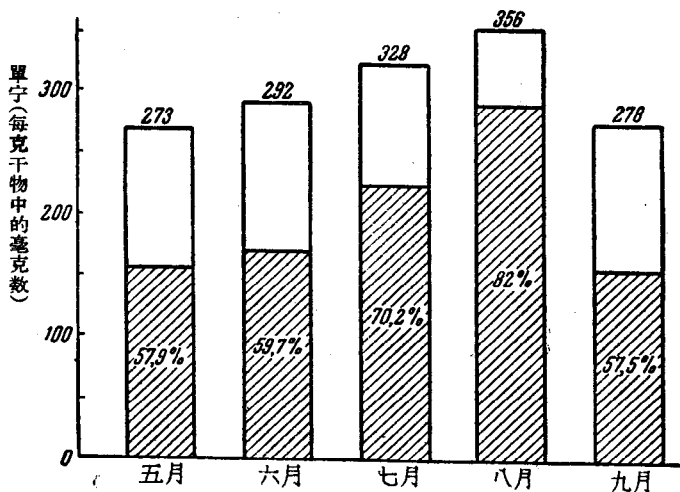


图 5. 生长季节的延长过程中茶树嫩芽中可溶性单宁组成的变迁
 画线部分代表醚溶中可溶部分
 根据 A. 库尔萨诺夫与 M. 布罗甫欽柯

大的叶子,从技术关系上来说,可预期制得更高品级的茶叶。

在图6上提出了日本与中国品种嫩芽中鞣质的含量。图6指出,对于单宁的绝对量来说,同时也对其中溶解于硫酸醚的相对含量说,中国品种的品级应该排在日本品种的前面。不过,如果用同一选种园中栽培出的印度变种茶树和这两个品种相比较,那是不难相信的,在印度变种的茶叶中比我们农场上引种的一些类型显

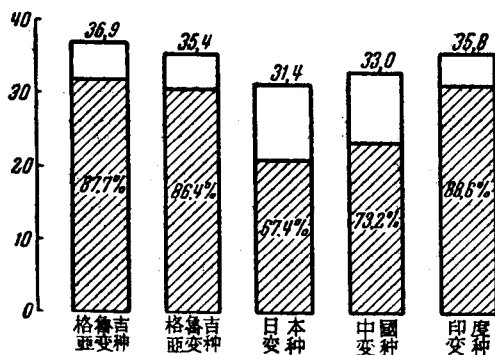


图6. 各个品种的茶树嫩芽中的单宁含量

全部材料是在八月同时采自查克夫地区皮登尼克土地上
根据 A. 库尔萨诺夫与 M. 布罗甫钦柯[10]

著的含有更多量的单宁。按醚溶部分的高含量(达到89%)来判断,这种单宁是具有优良的品质。虽然如此,由于印度变种对于低温的不大适应,它就不能在我们这里获得实践上直接的采用,因而只有作为选种工作的材料而引起人们的兴趣。

几年前, K. 巴赫塔节(Бахтадзе)[11]为格鲁吉亚培育出一些新的品级较高的茶树品种,其中格鲁吉亚一号与格鲁吉亚二号已经在农业生产上广泛的进行栽培。第一号品种(图6)与众不同的特别是它的鞣质的含量高,在这一方面,它还要赛过印度变种,而且同时,表现出单宁本身的成分中醚溶部分的很大的含量(达88%)的特征。可惜,这品种不大耐寒,因此只有在比较偏南的区域

才能适应。第二号品种比印度变种及格魯吉亞一号含單宁較少；而且第二号品种的單宁在質量上也稍有遜色。虽然如此，以它与日本及中国品种相比較，格魯吉亞二号有着显著的优越性，而且由于它对低溫的耐寒性，使这品种在苏联的大多数适当的茶区中广泛的采用成为可能。新茶园的建立与老茶园的补植目前正在进行广泛的采用格魯吉亞一号和二号品种，这些品种对茶叶具有較高品質的有利影响，大概在最近几年內，就会显示出来。

把茶叶單宁分成若干部分，不仅指出了單宁本身的非單一性，而且，同时有助于揭露鞣質复合体中某部分对生产实际极重要的价值。不过，要把关于这些化合物的原子基团的化学成分和关于鞣質在茶树的生活中以及它在鮮叶加工时所起的变化都提出，这样的区分还是很肤淺的。

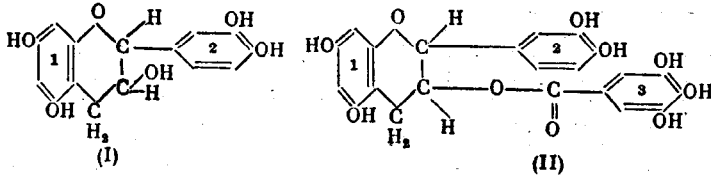
对于多元酚类的原子基团來說，最能起作用的是它們的含氧基。它們的数目与彼此的位置在很大的程度上可以确定这些化合物可能的变化范围。含氧基以对称式——(1,3,5—)配列的，对于氧化最能抵抗，而且就这些含氧基說，是很少会受到各种酵素的氧化作用的。同时这样的含氧基常常表现为甲基化(—OCH₃)的形式或在苷类化合物中利用这个位置与某些糖类相結合。在有些情况下，对称式的原子团也参加多元酚类的縮合作用。

含氧基以鄰接式(1,2,3—)与鄰位(1,2—)配置的，和对称式不同的地方，是易于接受空气中的氧，特别是在硷性溶液中；而且被多酚氧化酶及过氧化酶强烈的氧化以形成醌类或更深刻的氧化的产物。在一系列的情况下与它們相近似的也还有对位(1,4—)的化合物。

凡此种都会导致我們得到如下的結論：即为了繼續对茶叶的單宁——它在变化上的特点与性能——的深刻了解，需要有精确的定量方法来測定不同位置的含氧基。

如所周知，对于这問題的研究曾經有过辻村 (M. Tsujimura)

(12)的工作,就在那个时期指出了在茶叶的单宁的成分中含有上儿茶酚(эпикатехин)(I)与没食子酸儿茶酯(катехингаллат)(II),



也就是这些化合物含有三种不同形式的配置的含氧基:对称式(1)、邻位(2)与邻接式(3)。诚然,所分出的儿茶酚的一般数量是不多的(如上儿茶酚就只有0.14%),因此所指出的这种物质还不能作为鞣质复合体的全部说明。虽然如此,但这些资料已首先给我们指出了研究的方向,在某种程度上,就茶叶单宁的化学成分关系,来迫使我們寻求定量的方法,以便首先去测定对称式、邻位与邻接式配置的含氧基。

对于对称式含氧基的测定问题,是可以采用香草素(ванилин)在发烟盐酸中的反应来解决;当藤黄酚或其他带有对称式含氧基的多元酚类起这样的反应时,便产生一种深红的着色,这个着色反应需要每毫升的试液中达到0.5克的藤黄酚才能够观察到结果[13]。

在定性上测定邻位与邻接式配置的含氧基的基本性质是与酒石起反应产生稳定的紫色。在这种情况下,由于邻接式与邻位的含氧基与pH的关系各有不同,就表明了它们有着分别测定的可能[14]。

图7指出,在pH6.24时,以邻接式配置的含氧基遇酒石产生显著的强烈的着色,而在这样的条件下,邻位基团差不多没有反应(为了给予我们一个能够表明邻位酚的特性的曲线的比例,采用6倍浓度来画出这个图表)。因此,研究物质着色强度的变迁,在

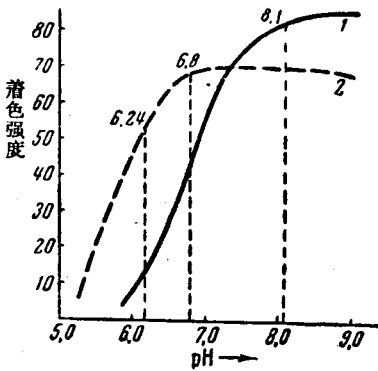


图7. 在不同的pH情况下邻接式与邻位含氧基与酒石所起的反应的着色强度 (采用施卡尔光度计)

1. 焦性儿茶酚($\times 6$) 2. 没食子酚

pH6.24时,应用上可以全部以邻接式配置的含氧基来计算。为了确定邻位基的含量在pH 6.8与8.1时还须进行两次测定。在这时,对邻接式羟基是没有多大变化的(见图7),因而那种情况下存在的着色强度的增加就可以全部以邻位含氧基来计算,而且根据相适应的图表来计算这两种含氧基的含量。含氧基的定量方法要求样品在溶液中的含量不得少于20克(-OH)。

这些简明而正确的方法表明对于进一步研究茶叶的鞣质是非常有益的。因为这些方法使我们可以对茶叶单宁最活动的原子团的变化进行直接的观察。这些方法指出在茶叶的生活过程中与加工期间鞣质的最基本变化是由于含氧基的参加而发生的,含氧基的数量依各种条件为转移,可能增加或者急剧的减少。在图8上提出了在生长期不同时期采摘的茶树嫩芽的单宁中邻接式与对称式含氧基的浓度。从这个简图可以看见,在七月与八月茶树嫩芽提取

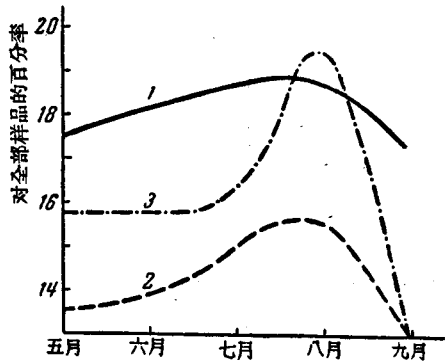


图8. 在生长期不同时期采摘的茶树嫩芽中单宁内部含氧基及缩酯结合性没食子酸的浓度
1. 邻接式含氧基 2. 对称式含氧基 3. 没食子酸