

單寧質在茶樹內的 合成和轉化

A. И. 庫爾薩諾夫著

科學出版社

單寧質在茶樹內的合成和轉化

A. Л. 庫爾薩諾夫著

李 明 啓 譯

科 学 出 版 社

1956年7月

內 容 提 要

單寧質是茶葉內最重要的一類物質，在很大程度上決定茶製成品的商品價值；單寧質的研究可促使生物化學上一些尚未解決的問題，如醣環的生物合成、醣衍生物之參與有機體的新陳代謝等獲得解決。本書簡單扼要地敘述了茶單寧質的生物學作用、單寧質在茶葉內的合成、茶單寧質在呼吸和醱酵作用中的轉化等方面，是生物化學家們一本有益的參考書。

單寧質在茶樹內的合成和轉化

Синтез и превращение дубильных веществ
в чайном растении, 1952

原著者 [蘇] 庫 爾 薩 諾 夫
(А. Л. Курсанов)

翻譯者 李 明 啓

出版者 科 學 出 版 社

北京東黃城根甲42號

北京市書刊出版業營業許可證出字第061號

原 文 蘇 聯 科 學 院 出 版 社

印刷者 北 京 新 華 印 刷 廠

總經售 新 華 書 店

1956年7月第一版 書號：0473 印張：1 15/16

1956年7月第一次印刷 開本：787×1092 1/32

(京) 0001-3,818 字數：38,000

定價：(10) 0.30 元

目 錄

緒 言.....	(1)
茶葉的單寧質.....	(3)
茶單寧的生物學作用.....	(20)
單寧質在茶葉內的合成.....	(23)
在呼吸時和在發酵作用中茶葉單寧質的轉化.....	(34)
結 論.....	(50)
參考文獻.....	(51)

緒 言

我第一次會見和認識阿列克謝·尼古拉耶維奇·巴赫（Алексей Николаевич Бах）是在1934年3月，那時阿列克謝·尼古拉耶維奇邀請了一些人，其中也包括我在內。目的是告訴我們他自己的要組織一項在茶葉生產的生物化學領域內的研究的願望，在那時候茶葉生產還是國民經濟的一個新興的不熟練的部門。

這個初次的會晤對於我來說具有重大的意義，不只是因為阿列克謝·尼古拉耶維奇·巴赫的人格給我深刻的印象，而且也由於這一初次的談話就決定了我許多年內科學活動的一個方向，就是我參加茶的生物化學的研究工作。

因而，當巴赫講座委員會給我這個榮幸，委托我擔任巴赫講座的時候，我在選擇題目時便決定講與茶葉生產的生物化學有關的問題，在這些問題中科學的與實踐的問題是如此密切地配合着，而這正是阿列克謝·尼古拉耶維奇經常鼓舞和激勵我們的。

在這個比較簡單的報告中，我不可能敘述十七年來在這個領域內所獲得的全部結果。這樣的任務是很難的，也很不容易做得合適。因此我只說到對茶葉最重要的一類物質，就是它的單寧質。已經發現，單寧質是那些特性的載體，這些特性決定着作為生產紅茶的原料的茶葉的品質並

在製茶过程中遭受最强烈的和不同的变化。同時，單寧質也在很大程度上決定茶製成品的商品價值。

但是對單寧質的興趣，並不單是局限於、甚至只是決定於其對茶的生產的意義。我們覺得，單寧質的研究可以對普通生物化學提供更大的興趣，生物化學雖然已有相當大的成就，但目前在關於開鏈物質的轉化方面仍停留在基本理論上，而關於雜環化合物的轉化，所知更少。芳香族物質的生物化學實際上仍未經探討，而在當分子中含有苯核的物質參與所研究的反應的情況下，我們所知道的轉化全都是發生在側鏈，而並不直接地牽涉到芳香環本身。

因之，我們研究單寧質——這些植物所特有的酚類化合物，我們便可以希望藉此以解決這些生物化學所尚未解答的問題，如酚環的生物合成、酚衍生物之參與有機體的新陳代謝等。

在開始研究茶的生物化學的時期(30年代的開始)，我們在蘇聯已經在積極的意義上解決了建立我們自己的更大的製茶工業的可能性的問題，國家也着手建設和掌握這個國民經濟的新興部門。就是在这个時期，茶葉生產特別急需有科學根據的資料，依據這些資料，茶葉生產便可以正確地和有計劃地發展。可惜仍沒有這些科學的根據，因為在少數的較早期的俄國的研究者例如科洛科洛夫(В. Колоколов)^[1]，普羅斯托謝爾多夫(Н. Простосердов)^[2]，弗羅斯特(В. Фрост)和葉洛夫斯基(В. Еловский)^[3]的著作中，主要是研究製成的茶產品的化學成份，而很少注意到它的生產問題。

這樣的辦法是完全合理的，因為在先前的年代俄國是一個需要大量的茶而並不生產茶的國家。因此我們有時只

好依靠外國的文獻，不過也很少，雖然日本、印度、爪哇和其他某些國家早已熟練製茶了。在這時期譯成俄文的涅維爾(Г. Невиль)[4]的和莫皮特(Г. Монпет)[5]的書，只含有少數過時的關於茶的生物化學的資料，主要是屬於上一世紀末年的。

在蘇聯的關於茶葉生產的生物化學的研究是在這樣的情況下開始的。

奧巴林(А. И. Опарин)院士在這些工作的發展中起了特殊的作用，從最初開始他便主持關於茶的研究，提出了正確的方向和內部的調協。此外，А. И. 奧巴林也作為指導者和實驗者而親自參與工作，更使這些研究具有權威性，這便大大的促進運用已完成的研究工作於工業中。

茶葉的單寧質

早在研究的初年已經很清楚的是，單寧質(茶單寧)在決定茶葉的技術品質中起決定的作用。因此很自然地便特別注意於研究這些化合物在茶樹內的含量和分佈。

無數次的試驗指出，在用作我們的製茶工業原料的三片葉的嫩梢中單寧質的含量約在18%至35%之間，而在枝梢中含單寧越多，則通常就能用它製得品質較好的茶。單寧質在枝梢內的分佈是不均勻的。最大量的單寧質集中在頂芽和第一片小葉中，在第二片葉中單寧質較少，在第三片葉和小莖的下部中則更大為減少(圖1)。

我們的製茶工廠目前基本上還是使用三片葉的枝梢，由於第三片葉的存在，便大大地增加了茶的產量。但是這却使所獲得的茶葉的品質稍為低劣。隨着我們茶園的收穫量的增加和種茶區域的增大，送入工廠的原料便越來越多。

因而我們的製茶工業便有可能逐步地轉為使用兩片葉的枝梢，而現時比較好的兩種茶——“格魯吉亞花束 (Букет Грузии)”和“特優 (Экстра)”——已經是从兩片葉的枝梢製造的。

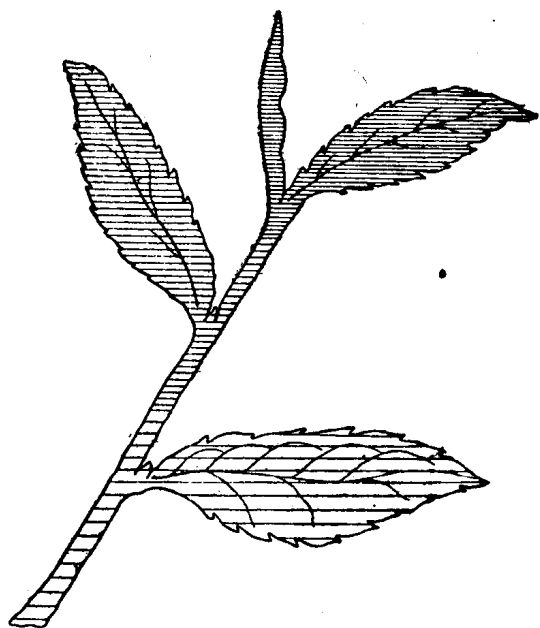


圖1. 單寧質在茶樹的三片葉的枝梢(茶芽(флеш))
中分佈的圖式，線條密度表示單寧質的濃度

在這個逐步轉變為採收二片葉的過程中包含着更大的進一步提高我國茶葉品質的可能性，而且可以毋須懷疑，這樣的轉變很快的將為消費者們所讚許。

茶樹內單寧質含量的測定指出，在5月形成的嫩梢，其單寧質較在中夏生出的少得多，而在9月的枝梢中單寧質含量又降低。這樣，送進工廠的原料中的單寧質濃度，隨着

季節而變化，這可以用一條單峯曲線來表示，其最高點是在7月或8月（圖2）。

傑莫哈澤（К. Джемухадзе）^[6] 許多年來在格魯吉亞（Грузия）和克拉斯諾達爾邊區（Краснодарский край）的不同地區所進行的研究指出，這個變化具有高度的有規律的特性，不過在住所條件的影響下，其絕對數值和日期可能稍有改變。

製茶工業的工作者人人共知的事實是與此相符合的，就是，由工廠出產的最好品質的紅茶，是在7月和8月，而在5月和9月的產品則品質較低。

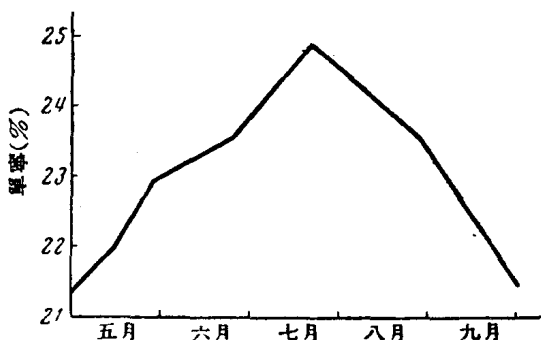


圖2. 營養生長時期內在茶的三片葉枝梢中的單寧質含量的變化（圖式）

為了生產綠茶（綠茶在國內也有很大的需求，尤其是在中亞細亞各共和國），原料的高度單寧含量是並非如此必須的，而且根據某些資料，甚至是不好的。基於這一點，К. 傑莫哈澤正確地認為，將紅茶和綠茶的生產統一於同一個工廠內，以將春天和秋天採收的茶葉（就是，單寧少的原料）加工製成綠茶，而紅茶的生產則只限於夏季的三個月份，其時從田間送來具有最高的單寧含量的原料，這樣便可以達到

紅茶品質的進一步提高。

据指出，隨茶園的地理位置的不同，嫩梢內的單寧含量也不同，而且一般越在北方地區則茶枝的單寧量越低（圖3）。

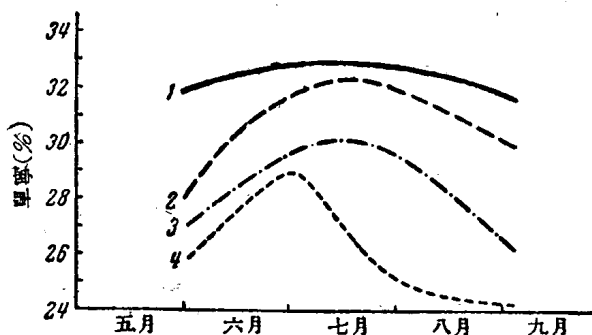


圖3. 在不同產茶區的兩片葉的茶枝中單寧質含量的季節变化(曲線按从南至北的次序编号)

- 1—楚魯基任地區(Цулукидзенский район);
- 2—阿德列罗夫地區(Адлеровский район);
- 3—克拉斯諾達爾邊區的都拉地區(Гульский район Краснодарского края);
- 4—溫泉(Горячий Ключ)

圖3表明，這些差別並不很大；例如，對這些地區來說是在28—32%之間。但是甚至這些差別也足以十分顯著地影响到紅茶的品質。茶灌木愈向北方推進，則在其枝梢內累積最高量單寧的時期就愈短促，而且通常是在較早的日期。這種依賴關係在圖3中是很明顯的，從圖中可看出，如在位於高加索山脈北坡的溫泉(Горячий Ключ)地區，在7月初茶枝內含有最高量的單寧質，經10—15日後便又急遽低降了。在同一時間內對楚魯基任地區(Цулукидзенский район)——格魯吉亞的一個典型的茶區，氣候較溫和——

來說，則在枝梢內累積最高量的單寧的時期通常延長至45—55日。當然，今後通過適當的改造茶樹的本性的措施，即選育合宜的類型，就可以消除這個當茶作物向北方推展時所表現的不合意的傾向。雖然如此，И. 傑莫哈澤的資料在這方面是極其重要的，這使得有可能在一定程度內預見在剛種植茶的新區中的茶原料的品質。同時，這些資料也使製茶工廠能確定其生產計劃，考慮茶園的地理位置而決定其所生產的茶的質量類型（紅茶、綠茶）。

當我們在很大數量的樣本中將茶枝的單寧量和從這些茶枝所製得的茶的品質作比較時，從平均數字看出，在這兩個指數之間存在着極其明顯的直接的依賴關係，而且在一定程度上甚至成正比例。但是，如果以少數的樣本來比較這些特徵，那麼這個比例便不常是很顯明的，在某些情況中甚至看到相反的依賴關係。就是這個情況，到現在仍妨礙着採用單寧含量的測定為評定製茶原料的客觀指標，而我們的製茶工業又是如此急需這個指標的。

這便促使我們更詳細地來研究茶單寧的成份，因為可以想到，上述誤差的發生，乃是由於單寧本身在成份上的差異，單寧並不是在化學上單純的物質，而是許多化合物的混合物。

我們用各種溶劑依次處理葉子，便可以將茶單寧分為數部分，其中最顯著的為：1) 溶於乙醚的部分，具有中等分子量320—360；2) 溶於水或丙酮的部分，分子量為420—450。除此之外，波庫查娃（М. Бокучава）和波波夫（В. Попов）^[7]在茶葉中及其後在別的植物中發現還有一特殊部分的單寧質，這部分的單寧質與蛋白質相結合，只有用5%的苛性鈉水溶液處理材料後，才能轉入溶液中。在

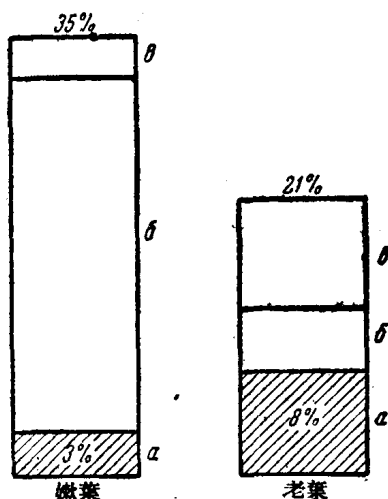


圖4. 嫩茶葉和老茶葉的單寧
分為數部分

a —結合單寧, b —溶於乙醚的
部分, a —溶於水的部分

圖4中用圖解表示出在嫩的和老的茶葉的單寧中這三部分的分佈。

圖4指出, 不可能製成好茶的老葉, 其單寧不只較嫩葉少得多, 而且其中的單寧本身的成份也不同。這首先在於結合單寧部分, 在老葉中這部分約為單寧質總含量的三分之一。因為這部分的單寧不溶於水, 因而也不落到消費者的杯子裏, 那麼它就不可能被認為對茶的品質

有什麼重要性。其他二部分的單寧複合物是溶於水的。但是其中最重要的, 是溶於乙醚的部分(b 部分), 因為在加工時發生基本轉化的就是這部分, 它彷彿是“蠟”, 技師從它“塑造”出將來的茶的品質(A. 庫爾薩諾夫^[9])。最後, 不溶於乙醚的末一部分的單寧(a 部分)顯然只有次要的意義, 雖然它在某種程度上也決定製成產品的品質。

根據所有這些, 我們便得出結論, 就工藝學方面來說, 嫩葉的單寧較老葉的好得多(參看圖4)。

隨茶葉的年齡而發生的單寧質成分的变化, 曾被克留科娃(Н. Крюкова)^[9]詳細地研究過, 而基於這個關於茶單寧的性質的了解, 便使得不須作定量測定而可以相當完滿地評定茶原料的工藝學的特性。

如果比較在一个季節期間送入工廠的茶嫩枝的單寧質的可溶部分的含量，便不難確信，除了已經指出的（參看圖 2）單寧質總含量的量的变化之外，單寧質本身的成份也發生重大的变化。这表現於 5 月至 8 月期間乙醚溶解部分的相对含量的增加，而在营养生長末期則大为減少（圖 5）。

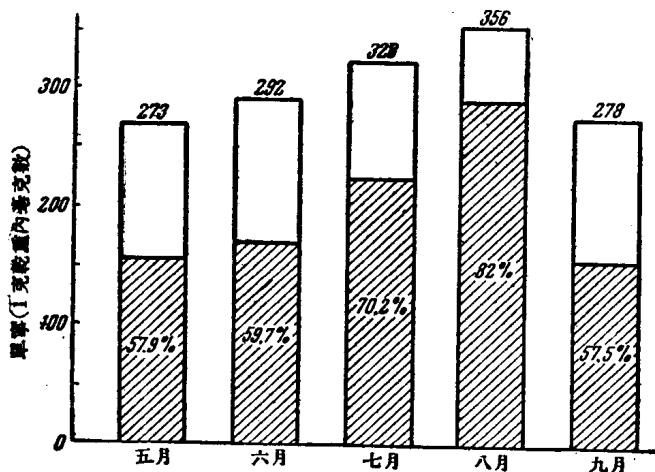


圖 5. 在营养生長期間內茶嫩枝的可溶性單寧成份的变化
 画線部分表示可溶於乙醚的部分。据 A. 庫爾薩諾夫和布羅夫欽科 (M. Бровченко) [10]

特別是圖 5 表明，在 5 月採收的枝梢中的單寧其乙醚溶解部分只佔 57.9%，而在 8 月時，則除了單寧總含量增加外，这部分則達 82%，因此就工藝學方面來說，應該認為 8 月採收的茶葉的單寧在品質上比較 5 月或 10 月採收的原料所含的單寧好得多。這樣的結論與早就發現的事實，就是，在 6 月和 8 月的茶較 5 月和 9 月的品質為好，是相符合的。

直至最近我們的製茶工業仍是使用從中國的或日本的變種的灌木取得的原料，這些變種是在本世紀之初由季霍

米罗夫 (А. Тихомиров) 和克拉斯諾夫 (А. Краснов) 引進俄國來的, 在我國分佈很廣, 主要由於它們相當能抵抗低溫。這兩個品種在住所的條件的影響下和由於雜交的結果早已變為獨立的本地品種, 其中葉較細的 (日本品種) 產生品質較差的原料, 而葉比較大的中國品種則在工藝學方面認為是較優良的品種。

圖 6 表明日本種和中國種的嫩梢中的單寧質含量。圖中指出, 就單寧的絕對量來說和就其中可溶於乙醚的部分

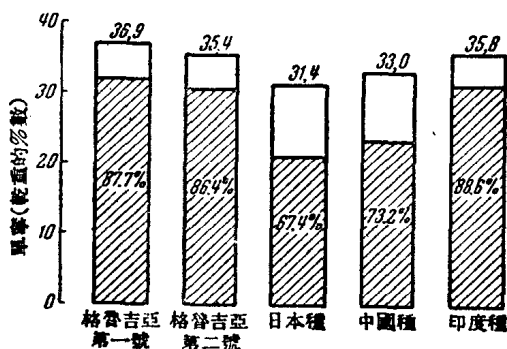


圖 6. 幾個品種的茶樹的嫩梢內的單寧含量

全部材料在 8 月的同一時間在察克夫 (Чакв) 的苗圃區域採集。據 А. 庫爾薩諾夫和 М. 布羅夫欽科 [10]

的相對含量來說, 中國種都應該排在日本種之前。但是, 如果把這兩個類型和生長在同一育成地段的印度變種的茶樹比較, 便不難確認為, 後者較我們的經濟上的類型含有較多的單寧。按乙醚溶解部分的高含量 (達 89%) 來說, 這種單寧的品質是較優的。可是, 由於印度變種對低溫的適應性較小, 它在我國便不能直接地實際利用, 而只有供作選種工作的材料的意義。

幾年前巴赫塔捷 (К. Бахтадзе) [11] 為格魯吉亞育成

了許多新的更優良的茶樹品種，其中如格魯吉亞1號（Гру-
зинский №1）和格魯吉亞2號早已在農業生產中廣泛培
植。第1號品種（圖6）的特點是單寧質含量特別高，在這
方面甚至勝過印度變種，同時具有在單寧本身的成份中乙醚
溶解部分的含量相當高（達88%）的特徵。可惜，這個品種
的耐寒力較小，致使它只對較南地區才有用。第2號品種
較印度種和格魯吉亞1號種含單寧較少，並且第2號品種的
單寧在質量上較遜於後兩者的單寧。可是，和中國種及日
本種比較，格魯吉亞2號卻具有相當大的優點，而其对低溫
的穩定性則使有可能採用這品種於蘇聯的許多適於種茶的
地區。在目前都是廣泛的採用格魯吉亞1號和2號品種，
來進行新的種植場的建立和老的種植場的更新。可能在最
近數年內就可感覺到這些品種對所出產的茶的品質的良好
影響。

茶單寧之區分為數部分，便表示出其異質性，同時，也
幫助揭露出單寧複合物的在生產上最有價值的部分。但是
這樣的區分仍是表面的，不足以提供關於這幾類化合物的
化學成份和在茶樹的生活中以及在茶葉加工時單寧質所遭
受的轉化的概念。

多元酚的羥基是最能起反應的基團（группировка），其
數目和相互位置在很大程度上決定這些化合物可能轉化的
範圍。位置在間位——（1,3,5-）的羥基對氧化作用較穩
定，而特別是很少受氧化酶的作用。同時這樣的羥基常呈
甲基化（ $-\text{OCH}_3$ ），或者是與某些糖連接而成糖苷。在某些
情況下間位基亦參與多元酚的縮合作用。

連位的（1,2,3-）和隣位的（1,2-）羥基與間位基不同，
很容易被空氣中的氧氧化，尤其是在鹼性溶液中，也強烈地

因对 pH 的關係不同,便可能有分別測定的方法^[14]。

圖 7 指出,在 pH6.24 時連位的羥基和鐵產生很深的顏色,可是鄰位基团在这种条件下却幾乎完全不起反应(为要在同一比例尺上画曲線,表示鄰位酚的曲線以相當於 6 倍的濃度画出)。因而,在 pH6.24 時測得的所研究物質的顏色深度,实际上可以看作完全是由於連位羥基而產生的。为要測定鄰位基,就在 pH6.8 和 8.1 時進行兩次測量度。因为在这个範圍內連位的羥基的顏色無大变化(參看圖 7),那麼所發生的顏色的加深可以看作是完全由於鄰位羥基而產生的,而根据对照表便可計算出这种或那种基的含量。这方法使有可能定量地測定样本中含有不少於 20 微克($-OH$)的溶液中的羥基。

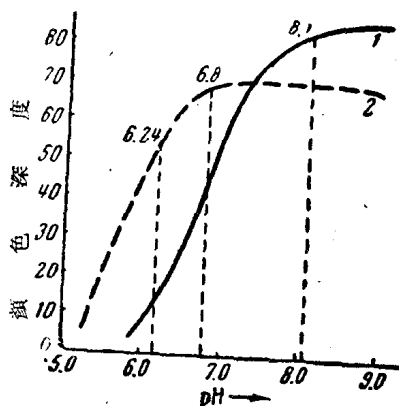


圖 7. 連位的和鄰位的羥基在不同 pH 中與酒石酸鐵試劑產生的顏色深度(按光度計的標度)

1—隣苯二酚($\times 6$); 2—焦性沒食子酸

這些簡單的而又精確的方法在茶單寧質的進一步的研究中特別有用,因為它們使有可能進行直接的觀察茶單寧的最活潑的基团的变化。用這些方法證明,在茶葉的生活中和在其加工時單寧質的所有的基本变化都是在羥基的參與下發生的,羥基的量隨条件的不同而可能增加或急遽減少。圖 8 表示出在營養生長期間的不同時期採收的茶嫩梢的單寧中連位的和間位的羥基的濃度。從這一圖中可看出,在 7 月和 8 月的茶的嫩梢中產生特別富於羥基的單寧