

Przemysław Dmowski
Maria Śmiechowska
Beata Deja
Akademia Morska w Gdyni

WPLYW WARUNKÓW ZAPARZANIA NA ZAWARTOŚĆ GARBNIKÓW ORAZ WYBRANYCH PARAMETRÓW BARWY HERBATY

Czynnikiem decydującym o wyborze przez konsumenta konkretnej herbaty jest przede wszystkim smak i barwa naparu, które to z kolei zależą od zawartości m.in. substancji bioaktywnych, w tym garbników. Celem badań było wykazanie wpływu zawartości garbników na barwę naparów herbaty czarnej oznaczoną w systemie CIE oraz wykazanie wpływu temperatury wody użytej do zaparzania herbaty na wartości badanych parametrów.

WSTĘP

Herbata jest drugim po wodzie najpopularniejszym napojem na świecie. Z punktu widzenia botaniki herbata jest rośliną z gatunku *Camellia*, rosnącą w krajach o ciepłym i wilgotnym klimacie, występującą w dwóch odmianach: *Camellia sinensis* i *Camellia assamica*. Surowcem do uzyskania produktu handlowego są młode listki, nierozwinięte pączki listków i delikatne łodyżki krzewu herbacianego [13].

W ostatnim czasie znacząco wzrasta zainteresowanie herbatą. Wynika to przede wszystkim z jej właściwości sensorycznych, jak i korzystnego wpływu na prawidłowe funkcjonowanie organizmu. Właściwości prozdrowotne herbaty są związane z obecnością w niej substancji bioaktywnych. Zawartość tych substancji w naparach herbaty zależy m.in. od: rejonu pochodzenia herbaty, warunków pogodowych w trakcie wzrostu krzewów, obróbki liści czy czasu i sposobu parzenia herbaty. W herbacie oznaczono kilkadziesiąt różnych związków biologicznie czynnych, do których należą: alkaloidy purynowe, związki polifenolowe, aminokwasy, witaminy oraz mikroelementy. Na szczególną uwagę zasługują związki polifenolowe wykazujące działanie przeciwutleniające, do których zalicza się przede wszystkim flawonoidy, w tym katechiny oraz garbniki [15].

Garbniki są szeroko rozpowszechnione w świecie roślinnym. Herbata jest jedną z roślin bogatych w garbniki, o dużym znaczeniu żywieniowym i zdrowotnym. Ta roślina znana od kilku tysięcy lat dzięki swoim właściwościom stała się niezwykle popularnym napojem daleko poza swoim rejonem geograficznego występowania. Większość obecnych w herbacie garbników to katechiny zawierające

co najmniej cztery grupy hydroksylowe. Dwie z nich w pierścieniu A (układ *m*-difenolowy) i dwie w pierścieniu B (układ *o*-difenolowy). Taka budowa powoduje, że związki te mogą występować w formach epi- ze względu na możliwość przestrzennej konfiguracji przy C-3 [2].

Jednym z istotnych czynników wpływających na zawartość garbników w liściach herbaty jest technologia ich obróbki. Najistotniejszy z punktu widzenia zawartości substancji bioaktywnych oraz barwy naparu herbaty jest proces fermentacji. W wyniku reakcji enzymatycznych liście herbaty nabierają barwy czarnej. Proste polifenole pod wpływem oksydazy polifenolowej, jak również monooksygenazy monofenolowej ulegają enzymatycznej kondensacji, tworząc związki, które są odpowiedzialne za charakterystyczny kolor naparu herbaty czarnej. Enzymatycznemu utlenianiu i częściowej polimeryzacji ulega ok. 75% katechin zawartych w liściach. W pierwszym etapie enzymatycznego utleniania katechin, w trakcie fermentacji wytwarzane są ich chinonowe formy, które ulegają kolejnym przemianom. Chinony pojedynczych katechin lub ich galusanów mogą wchodzić w reakcje z chinonami galokatechin bądź ich galusanów, tworząc szereg związków pierścieniowych zwanych teaflawinami. W herbacie czarnej na skutek reakcji katechin z chinonem kwasu galusowego powstają tzw. kwasy teaflawinowe. Ich zawartość jest dość niewielka, gdyż ulegają dalszym przemianom w procesie utleniania.

Kolejnymi związkami wytwarzanymi w wyniku łagodnego utleniania mieszaniny galokatechin i kwasu galusowego są związki nazywane teaflagalinami. Rezultatem utleniania i przyłączenie dwóch pirogalowych pierścieni cząsteczki EGCG (epigalusan epigalokatechiny) do katechelowego pierścienia cząsteczki EC (epikatechiny) jest związek zwany theadibenzenotropolone A.

W trakcie fermentacji dochodzi także do kondensacji chinonów galokatechin z utworzeniem tzw. bisflawonoli. Związki te są dimerami katechin, które nie zawierają w swej strukturze charakterystycznego dla teaflawin siedmioczłonowego pierścienia. Zawartość bisflawonoli w czarnej herbacie jest stosunkowo niewielka, co sugeruje, że ulegają dalszemu utlenianiu. Uważa się, że w procesie wytwarzania czarnej herbaty największa ilość katechin ulega przemianie w związki nazywane tearubigenami. Właściwy przebieg fermentacji ma bardzo duży wpływ na późniejszą jakość herbaty i uzyskiwanego z niej naparu [7, 8, 16, 17, 18].

Garbniki wpływają m.in. na biologiczną dostępność witamin i związków mineralnych. Tworząc nierozpuszczalne kompleksy z żelazem, zmniejszają jego przyswajalność, co przy spożywaniu nadmiernych ilości herbaty może prowadzić do wystąpienia anemii. Stwierdzono także, że czarna herbata bardziej efektywnie wchłania żelazo niż zielona czy czerwona [3, 19].

Garbnikom przypisuje się także liczne właściwości lecznicze, do których można zaliczyć działanie przeciwbiegunkowe w krwawych biegunkach i poważnych zatruciach pokarmowych, działanie przeciwzapalne i przeciwkrwotoczne oraz przeciwbakteryjne [1]. Ponadto garbniki spełniają rolę naturalnych przeciwutleniaczy, wykazują działania przeciwmutagenne, przeciwwirusowe oraz hamują wzrost przeszczepialnych nowotworów [5]. Odpowiedzialne są również za uszczelnianie ścianek naczyń włosowatych, hamowanie przenikania płynu przesiękowego z kapilar do otaczających je tkanek oraz unieczynnianie histaminy, która powoduje m.in.

występowanie zmian uczuleniowych. Badania epidemiologiczne wykazały, że picie do 10 filiżanek herbaty jest czynnikiem ograniczającym wystąpienie wielu chorób, takich jak choroby nowotworowe płuc, jajników, prostaty, przewodu pokarmowego, choroby krążenia, a nawet wpływa na występowanie choroby Parkinsona czy Alzheimerera [9, 20].

Celem przeprowadzonych na potrzeby niniejszego artykułu badań było wykazanie wpływu zawartości garbników na barwę naparów herbaty czarnej oznaczoną w systemie CIE oraz wykazanie wpływu temperatury wody użytej do zaparzania herbaty na wartości badanych parametrów.

MATERIAŁ I METODYKA

Oznaczenie zawartości garbników

Do oznaczenia ilości garbników w naparach herbat używano wody destylowanej. Próbkę herbaty były zalewane wodą o temperaturze 90°C oraz 70°C. Oznaczenie garbników w każdej próbce herbaty wykonano dwukrotnie. Zawartość garbników oznaczono metodą opartą na tworzeniu nierozpuszczalnych garbników z solami miedzi (II). W tym celu garbniki ekstrahowano wodą na gorąco, a następnie wytrącano octanem miedzi (II). Po 12 godzinach sączono i suszono w temperaturze 100–102°C do stałej masy. Zawartość garbników obliczano z proporcji, uwzględniając ilość początkową miedzi (II) oraz ilość tlenu miedzi (II) związanego przez garbniki [4].

W dalszej kolejności zbadano wpływ temperatury wody na zawartość garbników w ekstraktach różnych herbat. Do badania w ramach niniejszych pracy wykorzystano próbki herbat czarnych importowanych do Polski drogą morską z Wietnamu, Malawi (z dwóch różnych rejonów uprawy), Mozambiku (z dwóch różnych rejonów uprawy) i Argentyny.

Oznaczenie barwy naparów

Oznaczenia parametrów barwy naparu badanych herbat wykonano, używając kolorymetru Konica Minolta CR-400. Przygotowane napary przelewano do szklanych szalek pomiarowych, które następnie stawiano na głowicę pomiarową i dokonano pomiaru prowadzonego w systemie CIE opartym na pomiarze trzech składowych trójchromatycznych – L^* a^* b^* . Każdy kolor określany w przestrzeni CIE zdefiniowany był przez trzy składowe:

- L – wyrażającą jasność (czyli intensywność jaskrawości koloru, które mogą być klasyfikowane jako jasne lub ciemne porównując ich wartości),
- a^* – oznaczającą wartość między kolorem czerwonym a zielonym,
- b^* – oznaczającą wartość między kolorem żółtym a niebieskim.

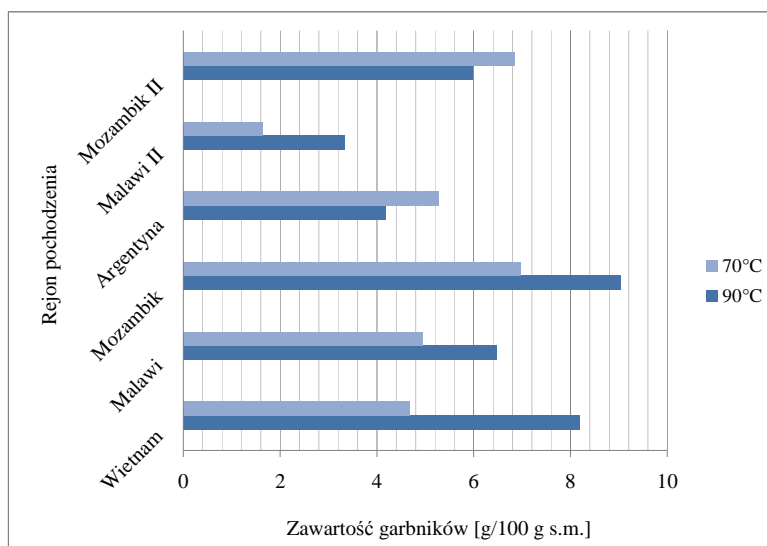
Oznaczenia wykonano w dwóch powtórzeniach dla herbaty zaparzonej przez 1 minutę. Do określenia różnic pomiędzy poszczególnymi parametrami zastosowano jednoczynnikową analizę wariancji (ANOVA) oraz obliczono współczynniki korelacji liniowej ($p = 0,05$).

OMÓWIENIE WYNIKÓW I Dyskusja

Po przeanalizowaniu uzyskanych wyników stwierdzono statystycznie istotne różnice zawartości garbników w zależności od rejonu pochodzenia herbaty (ANOVA, $F_{2,77} = 7,45$, $p < 0,001$). Największą zawartość tych związków stwierdzono w herbatach pochodzących z Wietnamu oraz z Mozambiku, najmniejszą zaś w herbatach z Malawi (II). Podobne wyniki uzyskali w swoich badaniach Dmowski i współpracownicy [6]. Z przeprowadzonych przez nich badań wynika, że rejon uprawy herbaty miał istotny wpływ na zawartość garbników oraz katechin. Najwyższą średnią zawartością garbników wyróżniały się herbaty pochodzące z Indonezji (12,2% s.m.) oraz ze Sri Lanki (12,13% s.m.). Herbaty pochodzące z tych rejonów zawierały również dużą ilość katechin. Z kolei najniższą zawartość garbników odnotowano w herbatach pochodzących z Argentyny (2,34% s.m.) oraz z Wietnamu (2,74% s.m.).

Podobną analogię zaobserwowano w herbatach zaparzanych wodą o różnej temperaturze (rys. 1). Średnie wyniki zawartości garbników w herbatach zaparzanych wodą o temperaturze 90°C wahały się w zakresie od 3,33 g/100 g s.m. do 9,03 g/100 g s.m. Najwyższą średnią zawartość garbników stwierdzono w naparach herbat pochodzących z Mozambiku I (9,03 g/100 g s.m.) oraz Wietnamu II (8,2 g/100 g s.m.). Najmniejszą średnią ilość tych związków zawierała herbata pochodząca z Malawi II (3,33 g/100 g s.m.). Z kolei rozpatrując liczbę garbników w badanych próbkach herbaty zalanych wodą o temp. 70°C, stwierdza się, że najmniejszą ilością analizowanego parametru odznaczała się herbata pochodząca z Malawi II (1,63 g/100 g s.m.). Natomiast największą zawartość garbników odnotowano w surowcu pochodzącym z Mozambiku I (6,97 g/100 g s.m.).

Wyższe zawartości ekstrahowanych garbników stwierdzono w naparach herbat zaparzanych wodą o temperaturze 90°C. Największą różnicę w ilości garbników, w stosunku do herbat zaparzanych wodą o temperaturze 70°C, stwierdzono w naparach herbat pochodzących z Wietnamu (ok. 3,5g/100g s.m.). W naparach herbat pochodzących z Malawi i Mozambiku I różnica średnio wynosiła odpowiednio ok. 1,5 g/100 g s.m. oraz ok. 2 g/100 g s.m. Natomiast w herbatach pochodzących z Argentyny i Mozambiku II zaparzanych wodą destylowaną o temperaturze 90°C zawartość garbników była niższa o ok. 1 g/100 g s.m. Pomimo znacznych rozbieżności przeprowadzona analiza statystyczna nie wykazała istotnego wpływu temperatury na zawartość badanego parametru (ANOVA, $F_{4,49} = 0,80$, $p = 0,38$).



Rys. 1. Średnia zawartość garbników w herbatach pochodzących z różnych rejonów upraw zaparzanych wodą o temperaturze 90°C oraz 70°C

W tabelach 1 i 2 zestawiono zawartości garbników oraz parametrów barwy w poszczególnych rodzajach herbat w zależności od temperatury zaparzania herbaty.

Tabela 1

Średnie zawartości garbników oraz wartości parametrów barwy w naparach herbat zaparzanych wodą o temperaturze 90°C [oprac. własne]

Rejon pochodzenia	Wietnam	Malawi	Mozambik	Argentyna	Malawi II	Mozambik II
Garbniki [g/100 g s.m.]	8,20	6,49	9,03	4,18	3,33	5,98
L*	38,46	27,34	35,00	31,26	34,52	31,26
a*	6,69	13,81	11,61	13,09	11,34	13,09
b*	25,85	12,58	23,27	18,39	23,22	18,39

Po przeanalizowaniu uzyskanych wartości parametrów barwy oraz średniej zawartości garbników w badanych herbatach (tab. 1) stwierdzono słabą korelację między zawartością garbników a parametrami L* ($r = 0,34$) oraz b* ($r = 0,25$), a także umiarkowaną korelację (ujemną) dla parametru a* ($r = -0,41$). Niższe wartości parametrów a* i b* oznaczone w naparach herbaty pochodzącej z Wietnamu świadczą odpowiednio o niższym udziale barwy czerwonej i żółtej. Z kolei w naparach herbaty pochodzącej z Mozambiku I i II, Malawi I i II oraz Argentyny wartości parametrów a* i b* były wyższe. W związku z tym napary mieszanek herbat miały wyższy udział barwy czerwonej i żółtej. Natomiast wartość parametru decydującego o jasności naparu L* zawierała się w zakresie od ok. 27 w herbatach z Malawi do ponad 30 w herbatach importowanych z pozostałych rejonów uprawy.

Najwyższe wartości parametru L^* i tym samym najjaśniejszą barwę oznaczono w naparach herbaty importowanej z Malawi II (30,92), natomiast najmniejsze wartości parametru, a tym samym najciemniejszą barwę oznaczono w herbacie z Wietnamu. Analiza statystyczna wykazała wpływ rejonu uprawy herbaty na wartości wszystkich badanych parametrów barwy (ANOVA, $p < 0,001$).

Tabela 2

Średnie zawartości garbników oraz wartości parametrów barwy w naparach herbat zaparzanych wodą o temperaturze 70°C [oprac. własne]

Rejon pochodzenia	Wietnam	Malawi	Mozambik	Argentyna	Malawi II	Mozambik II
Garbniki [g/100g s.m.]	6,13	4,55	6,35	3,41	3,25	6,74
L^*	35,56	33,02	35,56	34,05	35,02	31,35
a^*	8,66	11,04	8,66	8,77	8,20	11,99
b^*	21,28	20,22	21,28	20,69	22,06	17,79

Analiza wyników przedstawionych w tabeli 2 wykazała bardzo słabą, ujemną korelację między zawartością garbników a wartością parametru L^* ($r = -0,17$) oraz umiarkowaną korelację pomiędzy zawartością garbników a wartościami pozostałych parametrów barwy. Uzyskano następujące wartości współczynnika korelacji: dla a^* – $r = 0,41$ oraz dla b^* – $r = -0,50$. Wartość parametru a^* wahała się w zakresie od ok. 8,5 dla herbat pochodzących z Wietnamu i Argentyny do ok. 11 dla herbat z Mozambiku oraz Malawi. W przypadku herbat pochodzących z tych krajów istotne znaczenie, dla wartości badanych parametrów, miał rejon uprawy (ANOVA, $p < 0,001$). Biorąc pod uwagę wartość parametru b^* , warunkującego intensywność barwy żółtej, również stwierdzono statystycznie istotny wpływ rejonu uprawy na wartość tego parametru (ANOVA, $p < 0,001$). Wszystkie badane napary charakteryzowały się wartością parametru na poziomie ok. 21. Wyjątek stanowiły próbki z Mozambiku, dla których wartość parametru b^* wynosiła ok. 18. Parametr L^* mieścił się w zakresie od 31,35 do 35,56 w naparach herbat pochodzących odpowiednio z Mozambiku II oraz Wietnamu, tym samym ciemniejszą barwą charakteryzowała się herbata z Mozambiku II. Natomiast jaśniejszy odcień odnotowano w przypadku herbaty pochodzącej z Wietnamu. Podobnie jak poprzednio stwierdzono różnicę pomiędzy rejonami upraw herbaty pochodzącej z Mozambiku.

Po przeanalizowaniu dostępnych danych literaturowych stwierdzono bardzo podobne zależności [14]. W badaniach Ilja i współpracowników [11] znaczące różnice w zawartości związków bioaktywnych w naparach herbat czarnych pochodzących z różnych krajów wynikały ze sposobu produkcji oraz metody przygotowania naparu. Dodatkowo autorzy zwrócili uwagę na czas parzenia herbaty, który jest również czynnikiem determinującym zawartość m.in. garbników.

Badania Wierzejskiej i współpracowników [22], które dotyczyły wpływu warunków ekstrakcji na całkowitą zawartość związków bioaktywnych i wodorów organoleptycznych, wykazały, że zawartość tych związków zmienia się w zależności

od czasu ekstrakcji. Wykazano także, że wyraźnie preferowane były napary herbaty otrzymywane podczas krótszego parzenia, czyli 3-, 5-minutowego. Podobnie Wang [21] podaje, że wraz z wydłużeniem czasu parzenia zawartość katechin i flawanoli w naparach sporządzanych z różnych herbat maleje, co znajduje swoje odzwierciedlenie w barwie naparów i tym samym w atrakcyjności wśród konsumentów. Ponadto Kłódka i współpracownicy [12] stwierdzili, że największa zawartość związków polifenolowych wystąpiła w naparach zaparzanych przez 4–5 minut. Po upływie tego czasu zawartość związków polifenolowych uległa zmniejszeniu.

WNIOSKI

1. Rejon geograficznego pochodzenia herbaty miał istotny wpływ na zawartość garbników oraz na wartości analizowanych parametrów barwy naparu.
2. Analiza statystyczna nie wykazała istotnego wpływu temperatury wody wykorzystanej do przygotowania naparów herbaty na zawartość garbników (ANOVA, $p = 0,38$) oraz wartości parametrów L* (ANOVA, $p = 0,34$) i b* (ANOVA, $p = 0,84$). Jedynie dla parametru barwy a* wykazano statystyczny wpływ temperatury wody użytej do przygotowania naparu na jego wartość (ANOVA, $p = 0,02$).

LITERATURA

1. Almajano M.P., Carbo R., Angel J., Jimenez L., Gordon M.H., *Antioxidant and antimicrobial activities of tea infusions*, Food Chemistry, 2008, 108, s. 55–63.
2. Borowski B., Miłkowska K., *Garbniki, tannoidy i związki pokrewne. I. Wiadomości ogólne (Tannins, Tonnoids and Related Compounds. I. General Information)*, Herba Polonica, 1995, 4, s. 217–239.
3. Chung F., Schwartz J., Herzog Ch., *Tea and cancer prevention: Studies in animals and humans*, Journal Nutrition, 2003, 133, s. 3268–3274.
4. Cisowski W., Dembińska-Migas W., Gill S., Łuczkiwicz I., *Analiza fitochemiczna*, Akademia Medyczna w Gdańsku, Gdańsk 1995.
5. Dai Q., Shu X-O., Li H., Yang G. i inni, *Is Green Tea Drinking Associated with a Later Onset of Breast Cancer?*, Annals of Epidemiology, 2010, 20,1, s. 74–81.
6. Dmowski P., Śmiechowska M., *Zawartość wybranych związków bioaktywnych a walory sensoryczne herbaty*, Bromat. Chem. Toksykol., 2008, XLI, 3, s. 530–535.
7. Ferruzzi M.G., *The influence of beverage composition on delivery of phenolic compounds from coffee and tea*, Physiology & Behavior, 2010, 100, s. 33–41.
8. Frazier R.A., Deaville E.R., Greenc R.J., Stringanob E., Willoughby I., Plante J., Mueller-Harvey I., *Interactions of tea tannins and condensed tannins with proteins*, Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2010, 51, s. 490–495.

9. Gonzalez de Mejia E., Ramirez-Mares M.V., Puangpraphant S., *Bioactive components of tea: Cancer, inflammation and behavior*, Brain, Behavior and Immunity, 2009, 23, s. 721–731.
10. Haslam E., *Thoughts on thearubigins*, Phytochemistry, 2003, 64, s. 61–73.
11. Ijja C.W. Arts, Putte B. van de, Hollman P.C.H., *Catechin Contents of Foods Commonly Consumed in The Netherlands. 2. Tea, Wine, Fruit Juices and Chocolate Milk*, Chemistry, 2000, 40 (5), s. 1752–1757.
12. Kłódka D., Bońkowski M., Telesiński A., *Zawartość wybranych metyloksantyn i związków fenolowych w naparach różnych rodzajów herbat rozdrobnionych (dust fannings) w zależności od czasu parzenia*, Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 2008, 1, s. 103–113.
13. Kwiatkowska E., *Składniki herbat w zapobieganiu chorób układu krążenia*, Postęp Fitoterapii Polskiego Towarzystwa Lekarskiego, 2007, 2, s. 91–93.
14. Liang Y., Lu J., Zhang L., Wu S., Wu Y., *Estimation of black tea quality by analysis of chemical composition and colour difference of tea infusions*, Food Chemistry, 2003, 80, s. 283–290.
15. Łuczaj W., Skrzydlewska E., *Antioxidative properties of black tea*, Preventive Medicine, 2005, 40, s. 910–918.
16. Okuda T., Yoshida T., Hatano T., *Correlation of oxidative transformation of hydrolyzable tannins and plant evolution*, Phytochemistry, 2000, 55, s. 513–529.
17. Ostrowska J., Ruczaj W., Skrzydlewska E., *Porównanie właściwości antyoksydacyjnych czarnej i zielonej herbaty*, Bromat. Chem. Toksykol., 2005, XXXIII, 3, s. 211–221.
18. Peterson J., Dwyer J., Bhagwat S., Haytowitz D. i inni, *Major flavonoids in dry tea*, Journal of Food Composition and Analysis, 2005, 18, s. 487–501.
19. Pleszczyńska M., Szczodrak J., *Taniny i ich rozkład enzymatyczny*, Biotechnologia, 2005, 1 (68), s. 152–165.
20. Sharangi A.B., *Medicinal and therapeutic potentialities of tea (Camellia sinensis L.) – A review*, Food Research International, 2009, 42, s. 529–535.
21. Wang M., *A case-control study on the dietary risk factors of upper digestive tract cancer*, [w:] N. Khan, H. Mukhtar, *Tea polyphenols for health promotion*, Life Sciences, 2007, 81, s. 519–533.
22. Wierzejska R., Jarosz M., *Kawa, herbata a zdrowie. Poradnik dla lekarzy i pacjentów*, Wydawnictwo Medyczne Borgis, Warszawa 2004.

INFLUENCE OF THE TEA BREWING CONDITIONS ON THE CONTENT OF TANNINS AND CHOSEN PARAMETERS OF COLOUR

Summary

The decisive factor in choosing a particular kind of tea is primarily the taste and color of the brew, which depend on the content of such bioactive substances like tannins. The aim this paper was to determine the correlation between the contents of tannins and the color of infusions indicated in the CIE to determine the effect of the temperature used for the brewing of the tea on the researched parameters.