

MARTINA OŠŤÁDALOVÁ, BOHUSLAVA TREMLOVÁ, IVAN STRAKA,  
PAVEL BARTL

## WPLYW PRZECHOWYWANIA NA ZAWARTOŚĆ TEAFLAWIN I TEARUBIGIN W HERBATACH TYPU OOLONG

### Streszczenie

Teaflawiny i tearubiginy, należące do grupy barwników flawonoidowych, mają duży wpływ na właściwości smakowe i barwę herbat fermentowanych. Celem pracy było określenie wpływu rodzaju opakowania, czasu, i warunków przechowywania na zawartość teaflawin i tearubigin w herbatach typu oolong. Herbaty przechowywano przez 12 miesięcy. Początkowa, średnia zawartość teaflawin wynosiła 0,30 g/100 g herbaty oolong, a tearubigin – 5,30 g/100 g herbaty. Po 3 miesiącach przechowywania nastąpiło statystycznie istotne ( $p \leq 0,05$ ) [-] zmniejszenie zawartości tearubigin (średnio do 4,04 g/100 g herbaty), a po 4 miesiącach zaobserwowano ubytek teaflawin – średnio do poziomu 0,20 g/100 g herbaty. Po 12 miesiącach przechowywania ubytek teaflawin wyniósł 76,66 %, a tearubigin – 59,24 %. Wykazano, że zawartość tych substancji podlegała mniejszym wahanom w przypadku herbat przechowywanych w oryginalnych opakowaniach papierowych (torebka papierowa z wewnętrzną ochroną i folią na powierzchni) i metalowych. Ze względu na niestabilność barwników flawonoidowych najmniej korzystne były opakowania szklane i papierowe poddane działaniu promieniowania rozproszonego. Stwierdzono, że podczas przechowywania herbat nastąpiła w nich degradacja barwników, a czas i warunki przechowywania determinowały barwę herbaty oolong.

**Słowa kluczowe:** herbata oolong, teaflawiny, tearubiginy, spektrofotometria UV-VIS

### Wprowadzenie

Napar herbaty jest napojem spożywanym przez ponad dwie trzecie ludzi na świecie. Do najczęściej stosowanych gatunków herbat należą: czarna, zielona i oolong [3]. Herbaty: czarna i zielona są dość dobrze poznane, w przeciwieństwie do herbat typu oolong (nazywanych także wulong lub wulung), które są półfermentowane w techno-

---

*Ing. M. Ošťádalová, Doc. MVDr. B. Tremlová Ph.D, RNDr, I. Straka Ph.D., Ing. P. Bartl., Instytut Higieny i Technologii Żywności Pochodzenia Roślinnego, Wydz. Higieny i Ekologii Weterynaryjnej, Uniwersytet Weterynaryjny i Farmaceutyczny Brno, Palackého tř. 1/3, 612 42 Brno. Kontakt: m.ostadalova@gmail.com*

logii zbliżonej do produkcji herbat czarnych. Pochodzą zazwyczaj z Chin i Tajwanu. Przygotowuje się je przez podsuszenie (więdnięcie) świeżych liści na słońcu, które po skręceniu poddawane są fermentacji. W porównaniu z herbatami czarnymi okres fermentacji herbaty oolong jest krótszy i w zależności od jej intensywności powstaje gama produktów, które można sklasyfikować pomiędzy herbatami zielonymi a czarnymi. Łączą w sobie cechy herbat niefermentowanych i fermentowanych. W porównaniu z zielonymi zawierają mniej katechin, a więcej barwników flawonoidowych. Liście herbaty oolong są barwy zielonej, brązowej do czarnej. Zawierają substancje lotne (nie w pełni zidentyfikowane) i związki polifenolowe, nadające naparom wyrazisty aromat [3, 21, 31].

W herbatkach poddanych fermentacji duże, pod względem ilościowym, frakcje polifenoli tworzą teaflawiny (TFs) i tearubiginy (TRs). Wymienione frakcje mają istotny wpływ na właściwości sensoryczne herbat i naparów herbacianych, w tym zwłaszcza na barwę. Wyróżnik ten jest bowiem pierwszą cechą ocenianą przez konsumenta [10, 13, 26, 27].

Pod względem chemicznym TFs i TRs należą do grupy flawonoidów, które, w odróżnieniu od innych składników flawonoidowych, powstają podczas fermentacji w procesie enzymatycznego utlenienia katechin naturalnie występujących w zielonych liściach herbacianych przy udziale enzymów: fenolooksydaz i peroksydaz. W trakcie tego procesu następuje polimeryzacja do 75 % katechin. Według Bailey'a i wsp. [2], TFs powstaje w pierwszej fazie fermentacji, lecz równocześnie tworzą się inne produkty utleniania katechin, takie jak bisflawonole i kwasy epiteaflawinowe. W następnych fazach dochodzi natomiast do przekształcenia produktów utleniania w formy TRs [6].

TFs zostały określone jako mieszanina teaflawin: 3'-galusanu teaflawiny, 30'-galusanu teaflawiny oraz 3,30'-galusanu teaflawiny [20, 29]. TFs to dobrze rozpuszczalne dimeryczne flawonoidy o barwie od żółtożółtej do czerwonej, a ich obecność wpływa na jakość herbaty, dlatego badania prowadzone są często w kierunku zwiększenia ich zawartości w procesie produkcji herbat fermentowanych [2, 24].

TRs to fenolowe frakcje polimerowe, w dużym stopniu utlenione – trudne do zdefiniowania i niestabilne substancje o różnej masie cząsteczkowej, które tworzą heterogeniczną mieszaninę rozpuszczalnych i nierozpuszczalnych produktów utleniania. Charakteryzują się barwą od czerwono-żółtej do pomarańczowo-brązowej. Nadają naparom herbacianym cierpki i wytrawny smak [4, 12, 24].

Termin „jakość herbaty” obejmuje nie tylko jej aktywność biologiczną, ale przede wszystkim właściwości sensoryczne. TRs w reakcji z TFs i proteinami tworzą zespół spolimeryzowanych substancji, które wpływają zarówno na barwę, jak i na moc oraz smak naparu herbacianego. Mała zawartość TFs i TRs wpływa na obniżenie jakości herbaty fermentowanej, zwłaszcza na zmniejszenie intensywności barwy i wyrazistości naparu herbacianego [16, 18, 19, 20]. Jak wspomniano, trudno jest określić poszcze-

gólne frakcje barwników herbacianych. Zdaniem Owuora [19] nie można oceniać jakości herbaty i naparów herbacianych wyłącznie na podstawie oznaczenia poszczególnych frakcji, ponieważ każda z nich odpowiada za inne właściwości. Dlatego najczęściej oznacza się zawartość TFs i TRs w naparze herbacianym.

Celem pracy było określenie wpływu rodzaju opakowania, czasu, i warunków przechowywania na zawartość teaflawin i tearubigin w herbatach typu oolong.

### Material i metody badań

Próbki herbat oolong pobierano z oryginalnych opakowań transportowych natchmiast po ich otwarciu u jednego z dystrybutorów herbaty w Republice Czeskiej. Liście herbaty były przetworzone w klasycznej technologii częściowej fermentacji. Analizie poddano 6 próbek herbat ze zbiorów jesiennych 2010 roku, pochodzących z różnych regionów Chin i Tajwanu. Wyszczególnienie próbek herbat handlowych podano w tab. 1.

Tabela 1. Zestawienie herbat oolong przeznaczonych do badań.

Table 1. List of oolong teas to be analyzed.

Nr próbki Sample No.	Rodzaj herbaty Type of tea	Kraj pochodzenia Country of origin	Region
1.	Ti Kuan Yin	Chiny	Fujian
2.	Formosa Finest Oolong	Tajwan	Alishan
3.	Formosa Oolong	Tajwan	Tung Ting
4.	Bio oolong	Chiny	Guangxi
5.	Milk Oolong	Chiny	Anxi
6.	Mi Lan Xiang Dan Cong	Chiny	Guang Dong

Herbaty przechowywano przez 12 miesięcy (minimalny, zalecany okres trwałości herbat w Republice Czeskiej) w warunkach zbliżonych do stosowanych w łańcuchu dystrybucji i sprzedaży detalicznej oraz przez konsumentów: temp. 20 °C, wilgotność względna powietrza 55 %. Próbki herbat przechowywano w opakowaniach: oryginalnych, metalowych zamykanych, papierowych i szklanych zamykanych. Opakowaniami oryginalnymi były torebki papierowe z wewnętrzną ochroną i folią zewnętrzną. Połowę próbek poddawano działaniu promieniowania rozproszonego, drugą zaś przechowywano bez dostępu światła.

Do oznaczania całkowitej zawartości TFs i TRs zastosowano metodę opisaną przez Perkampusa [22], zmodyfikowaną w Instytucie Higieny i Technologii Żywności Pochodzenia Roślinnego w Brnie [17]. Zawartość TFs i TRs oznaczano techniką spektrometrii UV-VIS, przy użyciu analizatora typu Cecil CE 7210, w zakresie długości

fali 190 - 900 nm, z uwagi na wyraźne maksima absorpcji teaflawin i tearubigin. W celu przygotowania naparu próbkę herbaty o masie 1,0 g zalewano wrzątkiem. Po 6 min napar sączono przez sącdek ze szklanego mikrowłókna, a następnie chłodzono do temp. 20 °C. Absorbancję przesącza w kierunku TFs mierzono przy  $\lambda = 665$  nm, a TRs –  $\lambda = 825$  nm. Zawartość analizowanych frakcji obliczano, wykorzystując standardowe przeliczniki, w przypadku TRs – 38,7 a TFs – 1,4. Przeliczone wartości TFs i TRs wyrażano w g/100 g herbaty [22]. Z każdej próbki wykonywano po 3 pomiary, a analizy prowadzono w terminie zerowym (bezpośrednio po otwarciu opakowania z herbatą), następnie w odstępach miesięcznych przez 6 kolejnych miesięcy oraz po 12 miesiącach przechowywania. Zmierzone wyniki poddano obliczeniom według przykładów Melouna i Militkiego [15] i porównano z wynikami podanymi przez Browna i wsp. [5].

Analizę statystyczną wykonano w programie Unistat, wersja 5.6. Do porównania wartości średnich zastosowano test t-Studenta. Testowanie prowadzono na poziomie istotności  $p \leq 0,05$ . Porównywano średnie parametrów poszczególnych próbek na początku przechowywania, jak i w poszczególnych miesiącach przechowywania w stosunku do okresu zerowego.

### Wyniki i dyskusja

Początkowa zawartość TFs w analizowanych herbatach była zróżnicowana i wynosiła od 0,22 do 0,44 g w 100 g herbaty (tab. 2). Najmniej TFs stwierdzono w herbatach nr 3 (Formosa Oolong) i nr 5 (Milk Oolong), a najwięcej – w herbatach nr 6 (Mi Lan Xiang Dan Cong) i nr 1 (Ti Kuan Yin). Różnice zawartości TFs między powyższymi próbkami były statystycznie istotne ( $p \leq 0,05$ ). Także pod względem zawartości TRs najmniejsze i największe, statystycznie istotne ( $p \leq 0,05$ ), wartości dotyczyły tych samych herbat oolong. Ogólnie zawartość TRs wynosiła od 3,64 do 6,34 g/100 g herbaty (tab. 2).

Na zawartość barwników TFs i TRs w herbacie wpływają m.in. region uprawy, czynniki genetyczne, warunki środowiskowe i klimatyczne, metody uprawy [16, 21, 22]. Jak podają Bailey i wsp. [2] oraz Caballero [6], zawartość TFs i TRs w herbacie kształtowana jest w największym stopniu podczas fermentacji (czas trwania, temperatura i wilgotność). W badaniach własnych występowały jednak różnice zawartości teaflawin i tearubigin w próbkach pochodzących z bliskich regionów upraw, co oznacza, że prawdopodobnie różnice te mogły powstać pod wpływem zróżnicowanego czasu trwania i sposobu fermentacji liści herbacianych. Bailey i wsp. [2] oraz Ghosh i wsp. [7] podają, że w herbatach poddanych pełnej fermentacji zawartość TFs wynosi średnio 2 g/100 g herbaty, a TRs – 10 ÷ 15 g/100 g herbaty, dlatego można sądzić, że we wszystkich badanych herbatach przebiegła tylko częściowa fermentacja. Także Zhao i wsp. [31] potwierdzają, że na jakość herbat oolong wpływa poziom jakości

fermentacji lub stopień fermentacji, który jest wyrażany w procentach – najczęściej wynosi 10 ÷ 70 %. W zależności od intensywności fermentacji, a tym samym od zawartości barwników flawonoidowych (TFs i TRs), można uzyskać herbaty od zielonych do czarnych. Chociaż dystrybutorzy herbat w Republice Czeskiej nie podają stopnia fermentacji herbat oolong, to na podstawie zawartości tych barwników można przyjąć, że w herbatach o większej zawartości barwników flawonoidowych przebiegła głębsza fermentacja, a napary będą miały ciemniejszą barwę.

Tabela 2. Początkowa zawartość teaflawin (TFs) i tearubigin (TRs) w badanych herbatach oolong.

Table 2. Initial content of theaflavins (TFs) and thearubigins (TRs) in oolong teas analyzed.

Nr próbki Sample No.	Rodzaj herbaty Type of tea	TFs [g /100 g herbaty] [g /100 g of tea]		TRs [g /100 g herbaty] [g /100 g of tea]	
		$\bar{x}$	s / SD	$\bar{x}$	s / SD
		1.	Ti Kuan Yin	0,40	0,01
2.	Formosa Finest Oolong	0,25	0,01	5,15	0,01
3.	Formosa Oolong	0,22	0,01	4,23	0,04
4.	Bio Oolong	0,28	0,00	6,18	0,01
5.	Milk Oolong	0,23	0,00	3,64	0,70
6.	Mi Lan Xiang Dan Cong	0,44	0,02	6,34	0,01

Objaśnienia: / Explanatory notes:

$\bar{x}$  – wartość średnia / mean value; s – odchylenie standardowe / SD – standard deviation.

Początkowa średnia zawartość teaflawin w herbatach oolong (próba zerowa) wynosiła 0,30 g/100 g herbaty (tab. 3). Po jednym miesiącu przechowywania nastąpił ubytek TFs do poziomu – 0,24 g/100 g herbaty. Natomiast po 2 miesiącach zaobserwowano statystycznie nieistotny ( $p \leq 0,05$ ) wzrost TFs (średnio do 0,41 g/100 g herbaty). Od 3. miesiąca w składowanych herbatach oolong następował dalszy ubytek TFs i po 4 miesiącach przechowywania był już statystycznie istotny ( $p \leq 0,05$ ). Średnia zawartość TFs zmniejszyła się po tym czasie o 33,33 % (do 0,20 g/100 g herbaty), a po 12 miesiącach – o 76,66 %, osiągając średnio 0,07 g TFs/100 g herbaty.

W zależności od rodzaju opakowania oraz warunków przechowywania zawartość TFs w herbatach oolong zmieniała się w ciągu 12 miesięcy przechowywania (tab. 3). Różnice wystąpiły już po 2 miesiącach w przypadku herbat przechowywanych w opakowaniach papierowych poddanych działaniu światła rozproszonego. Stwierdzono statystycznie istotny ( $p \leq 0,05$ ) wzrost zawartości TFs w tym opakowaniu – do 0,49 g/100 g herbaty. Po 3 miesiącach przechowywania zawartość TFs w badanych próbkach różniła się w niewielkim stopniu – od 0,35 g TFs/100 g herbaty przechowy-

wanej w opakowaniach oryginalnych do 0,31 g TFs/100 g herbaty przechowywanej bez dostępu światła w opakowaniach papierowych. Po 4 miesiącach składowania stwierdzono statystycznie istotny ubytek TFs w herbatach oolong przechowywanych w opakowaniach szklanych (oznaczono 0,12 g TFs/100 g herbaty) i papierowych przechowywanych w świetle rozproszonym (oznaczono 0,19 g TFs/100 g herbaty). Po 5 miesiącach przechowywania wykazano statystycznie istotny ( $p \leq 0,05$ ) ubytek TFs we wszystkich wariantach próbek, a po kolejnym miesiącu składowania zawartość TFs wynosiła od 0,10 do 0,16 g/100 g herbaty. Po dwunastomiesięcznym przechowywaniu ilość TFs w próbkach zawierała się w granicach 0,06 ÷ 0,10 g/100 g herbaty. Najmniejsza degradacja teaflawin w herbatach oolong wystąpiła więc w opakowaniach oryginalnych i metalowych, natomiast najłabszą ochronę stanowiły opakowania szklane i papierowe poddane działaniu promieniowania rozproszonego.

Tabela 3. Zawartość teaflawin (TFs) w badanych herbatach oolong w zależności od rodzaju opakowania oraz warunków i czasu przechowywania.

Table 3. Content of theaflavins (TFs) in oolong teas analyzed depending on packaging type as well as on conditions and time of storage.

Rodzaj próbki Type of sample	TFs [g/100 g herbaty] / [g /100 g of tea]							
	Miesiące przechowywania / Months of storage							
	0	1	2	3	4	5	6	12
K	-	0,22 ± 0,01	0,42 ± 0,2	0,32 ± 0,2	0,21 ± 0,3	0,13 ± 0,0	0,15 ± 0,0	0,08 ± 0,0
OO	-	0,21 ± 0,03	0,32 ± 0,1	0,35 ± 0,1	0,25 ± 0,1	0,18 ± 0,1	0,16 ± 0,1	0,10 ± 0,1
PS	-	0,24 ± 0,02	0,49 ± 0,1	0,21 ± 0,1	0,12 ± 0,0	0,12 ± 0,0	0,10 ± 0,1	0,06 ± 0,1
PT	-	0,23 ± 0,02	0,38 ± 0,1	0,31 ± 0,1	0,21 ± 0,1	0,13 ± 0,1	0,11 ± 0,1	0,07 ± 0,0
SS	-	0,32 ± 0,1	0,42 ± 0,3	0,23 ± 0,1	0,19 ± 0,1	0,11 ± 0,1	0,12 ± 0,1	0,06 ± 0,0
ST	-	0,24 ± 0,05	0,43 ± 0,1	0,29 ± 0,1	0,24 ± 0,4	0,13 ± 0,1	0,13 ± 0,1	0,07 ± 0,2
$\bar{x}$	0,30 ± 0,1	0,24 ± 0,04	0,41 ± 0,06	0,28 ± 0,05	0,20 ± 0,04	0,13 ± 0,02	0,13 ± 0,02	0,07 ± 0,01

Objaśnienia: / Explanatory notes:

W tabeli przedstawiono wartości średnie ± odchylenia standardowe / Table shows mean values and standard deviation;

K – opakowanie metalowe / metal packaging; OO – opakowanie oryginalne / original packaging; PS – opakowanie papierowe, próbka przechowywana w świetle rozproszonym / paper packaging; sample stored in stray light; PT – opakowanie papierowe, próbka przechowywana bez dostępu światła / paper packaging; sample stored under protection from light; SS – opakowanie szklane, próbka przechowywana w świetle rozproszonym / glass packaging, sample stored in stray light; ST – opakowanie szklane, próbka przechowywana bez dostępu światła / glass packaging, stored sample protected stray light.

Średnia zawartość tearubigin (TRs) w herbatach oolong wynosiła w początkowym okresie (próbka zerowa) 5,30 g/100 g herbaty (tab. 4). Po jednym miesiącu prze-

chowywania nastąpiło zwiększenie ich zawartości średnio do 6,38 g/100 g herbaty. Po 2 miesiącach składowania zawartość TRs zmniejszyła się poniżej wartości początkowych. Statystycznie istotny ( $p \leq 0,05$ ) ubytek analizowanych związków stwierdzono po 3 miesiącach przechowywania, wówczas zawartość TRs zmniejszyła się o 19,62 % (do 4,04 g TRs/100 g herbaty). Po 6 miesiącach przechowywania próbek średnia zawartość TRs w herbatach oolong była najmniejsza i wynosiła 1,74 g TRs/100 g herbaty (ubytek o 67,17 %). Po 12 miesiącach składowania średnia zawartość TRs, w stosunku do 6-miesięcznego przechowywania, zwiększyła się w niewielkim stopniu do 2,16 g TRs/100 g herbaty. W odniesieniu do początkowej zawartości TRs w herbatach oolong, ubytek tych związków po 12 miesiącach przechowywania herbat wyniósł 59,24 %.

Tabela 4. Zawartość tearubigin (TRs) w badanych herbatach oolong w zależności od rodzaju opakowania oraz warunków i czasu przechowywania.

Table. 4. Content of thearubigins (TRs) in oolong teas analyzed depending on type of packaging as well as of conditions and time of storage.

Rodzaj próbki Type of sample	TRs [g/100 g herbaty] / [g/100 g of tea]							
	Miesiące przechowywania / Months of storage							
	0	1	2	3	4	5	6	12
K	-	5,35 ± 0,4	5,22 ± 0,4	4,82 ± 0,2	4,15 ± 0,3	2,52 ± 0,5	2,95 ± 0,3	1,68 ± 0,5
OO	-	5,11 ± 0,3	5,62 ± 0,5	4,25 ± 0,4	4,12 ± 0,2	3,10 ± 0,5	1,85 ± 0,4	1,43 ± 0,5
PS	-	7,30 ± 0,5	4,42 ± 0,2	3,15 ± 0,5	3,51 ± 0,5	1,75 ± 0,3	1,15 ± 0,5	2,67 ± 0,4
PT	-	6,20 ± 0,5	4,33 ± 0,3	4,75 ± 0,3	3,98 ± 0,4	2,32 ± 0,3	1,85 ± 0,5	2,44 ± 0,4
SS	-	7,30 ± 0,4	4,15 ± 0,3	3,11 ± 0,3	2,10 ± 0,4	1,96 ± 0,3	1,08 ± 0,4	2,82 ± 0,4
ST	-	5,90 ± 0,3	5,22 ± 0,2	4,15 ± 0,5	2,12 ± 0,4	2,42 ± 0,2	1,56 ± 0,5	1,92 ± 0,2
$\bar{x}$	5,30 ± 1,16	6,38 ± 0,83	4,48 ± 0,41	4,04 ± 0,75	3,33 ± 0,97	2,35 ± 0,47	1,74 ± 0,68	2,16 ± 0,56

Objaśnienia jak pod tab. 3. / Explanatory notes as in Tab. 3.

Uwzględniając rodzaj opakowania stwierdzono, że za wyjątkiem pierwszego miesiąca, we wszystkich wariantach herbat nastąpił ubytek zawartości TRs w ciągu 12 miesięcy ich przechowywania (tab. 4). Tylko po pierwszym miesiącu składowania próbek zaobserwowano zwiększenie zawartości TRs, które było najbardziej wyraźne i statystycznie istotne ( $p \leq 0,05$ ) w herbatach przechowywanych w opakowaniach papierowych, zarówno poddanych działaniu światła rozproszonego (oznaczono 7,30 g TRs/100 g herbaty), jak i składowanych bez dostępu światła (oznaczono 6,20 TRs/100 g herbaty) oraz w szklanych opakowaniach poddanych działaniu promieniowania rozproszonego (oznaczono 7,30 g TRs/100 g herbaty). Po dwóch i po

kolejnych miesiącach przechowywania obserwowano stopniowy ubytek TRs we wszystkich wariantach herbat oolong, chociaż nie następował on w jednakowym stopniu w poszczególnych próbkach. W herbatach składowanych w opakowaniach papierowych i szklanych, a przechowywanych w świetle rozproszonym, stwierdzono statystycznie istotny ( $p \leq 0,05$ ) ubytek TRs po 4 miesiącach, odpowiednio o: 41,32 i 40,56 %. We wszystkich wariantach herbat wykazano statystycznie istotne ( $p \leq 0,05$ ) zmniejszenie zawartości tearubigin po 5 miesiącach przechowywania. Po 6 miesiącach – podobnie jak po 2 miesiącach – najmniej TRs było w próbkach przechowywanych w świetle rozproszonym, w opakowaniach papierowych (1,15 g TRs/100 g herbaty) i szklanych (1,08 g TRs/100 g herbaty). Po 12 miesiącach przechowywania najmniej TRs oznaczono w herbatach oolong znajdujących się w opakowaniach oryginalnych (1,43 g/100 g – strata 73,01 %) i metalowych (1,68 g/100 g – strata 68,30 %), jednak w ciągu 6 miesięcy przechowywania opakowania te najlepiej chroniły tearubiginy przed degradacją (tab. 4).

Po porównaniu wielkości ubytków TFs i TRs stwierdzono, że w czasie przechowywania herbat oolong większe zmiany dotyczyły zawartości tearubigin. Niewielki wzrost zawartości monitorowanych barwników po 2 miesiącach mógł być spowodowany przez oddziaływanie tlenu atmosferycznego. Jak podają Halsam [11] oraz Yao i wsp. [30], tlen prowadzi do częściowej aktywacji enzymów: fenolooksydaz i peroksydaz. Następuje reaktywacja fermentacji nieutlenionych katechin i powstają dodatkowe barwniki teaflawinowe. Ravichndran i Parthiban [23] oraz Owuor [19] dowodzą, że w trakcie dłuższego przechowywania herbat następuje degradacja teaflawin i powstają m.in. substancje o wysokiej masie cząsteczkowej, które są klasyfikowane jako tearubiginy. Główną przyczyną opisanego zjawiska jest niepełna inaktywacja fenolooksydaz przy termicznym przetwarzaniu liści herbacianych, dlatego oddziaływanie tlenu na gotowy produkt może powodować uaktywnienie enzymów [14, 25]. Utlenianie i ubytek barwników herbacianych dotyczy także TRs, co wpływa na obniżenie jakości herbaty [24]. Stąd też Halder [9] oraz Su i wsp. [28] podają, że obniżenie jakości herbaty może zachodzić w trakcie jej przechowywania i transportu.

## Wnioski

1. Rodzaj opakowania, warunki i czas przechowywania herbat oolong decydowały o zawartości teaflawin i tearubigin w naparach herbacianych.
2. Opakowania oryginalne i metalowe zapewniały stabilność teaflawin i tearubigin w herbatach w większym stopniu niż opakowania papierowe i szklane.
3. Ze względu na niestabilność barwników flawonoidowych najmniej przydatne do przechowywania herbat były opakowania szklane i papierowe poddane działaniu promieniowania rozproszonego.



4. Wraz z wydłużaniem czasu przechowywania herbat następowały straty barwników flawonoidowych, przy czym ubytek teaflawin był statystycznie istotny ( $p \leq 0,05$ ) po 4 miesiącach przechowywania, a tearubigin – po 3.

*Praca została wykonana w ramach projektu IGA nr 75/2010/FVHE.*

### Literatura

- [1] Aherne S.A, O'Brien N.M.: Dietary Flavonols: chemistry, food content and metabolism. *Nutrition*, 2002, **18** (1), 75-81.
- [2] Bailey R.G., Nursten H.E, McDowell I.: Isolation and high-performance liquid chromatographic analysis of thearubigin fractions from black tea. *J. Chromatogr. A*, 1994, **662** (1), 101-112.
- [3] Belitz H.D., Grosch W., Schieberle P.: *Food Chemistry*. Ed. Springer-Verlag, Berlin, BRD, 2001, pp. 951-958.
- [4] Bhagwat S.: Flavonoids composition of tea: Comparison of black and green teas. *Agric. Res. Service*. [online]. MRiRW. Dostęp w Internecie [03.03. 2010.]: [http://scholar.googleusercontent.com/scholar?q=cache:ZlwL7X77CdAJ:scholar.google.com/+BHAGWAT+S.:+Flavonoids+composition+of+ tea: +Comparison+of+black+and+green+teas.+ Agricultural+Research+Service&hl=cs&as\\_sdt=0&as\\_vis=1](http://scholar.googleusercontent.com/scholar?q=cache:ZlwL7X77CdAJ:scholar.google.com/+BHAGWAT+S.:+Flavonoids+composition+of+ tea: +Comparison+of+black+and+green+teas.+ Agricultural+Research+Service&hl=cs&as_sdt=0&as_vis=1)
- [5] Brown S.D., Tauler R., Walczak B.: *Comprehensive chemometrics: chemical and biochemical data analysis*. Ed. Elsevier Publ. Comp., Amsterdam, NL, 2009, p. 354.
- [6] Caballero B.: *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition*. Ed. Elsevier Publ. Comp., Amsterdam, NL, 2003, pp. 1904-1914.
- [7] Ghosh A., Tamuly P., Bhattacharyya N., Tudu B., Gogoi N.: Estimation of theaflavin content in black tea using electronic tongue. *J. Food Eng.*, 2012, **110** (1), 71-79.
- [8] Gupta S., Saha B., Giri A.K.: Comparative antimutagenic and anticlastogenic effects of green tea and black tea: a review. *Mutation Research*, 2001, **512** (1), 37-65.
- [9] Halder J., Tamuli P., Bhaduri A.N.: Isolation and characterization of polyphenol oxidase from Indian tea leaf (*Camellia sinensis*). *J. Nutr. Biochem.*, 1998, **9** (2), 75-80.
- [10] Hakim I.A., Weisgerber U.M., Harris R.B., Balentine D., van Mierlo C.A.J., Paetau-Robinson I.: Preparation, composition and consumption patterns of tea-based beverages in Arizona. *Nutr. Res.*, 2000, **2** (12), 1715-1724.
- [11] Haslam H.: Thoughts on thearubigins. *Phytochem.*, 2003, **64** (1), 61-73.
- [12] Kuhnert N.: Unraveling the structure of the black tea thearubigins. *Arch. Biochem. Biophys.*, 2010, **501** (1), 37-45.
- [13] Luczaj W., Skrzydlewska E.: Antioxidative properties of black tea. *Prevent. Medic.*, 2005, **40** (6), 910-918.
- [14] Matsuo Y., Tanaka T., Kouno I.: A new mechanism for oxidation of epigallocatechin and production of benzotropolone pigments. *Tetrahedron*, 2006, **62** (20), 4774 - 4783.
- [15] Meloun M., Militký J.: *Kompedium statistického zpracování dat*. Academia, Praha 2006, s. 985.
- [16] Muthumani T., Kumar R.S.: Influence of fermentation time on the development of compounds responsible for quality in black tea. *Food Chem.*, 2001, **101** (1), 98-102.
- [17] Ošťádalová M., Pažout V., Straka I., Bartl P.: Determination of basic pigments-theaflavins and thearubigins in commercial teas. 6<sup>th</sup> Int. Congress on Pigments in Food, Budapest 2010, pp. 275-277.
- [18] Obanda M., Owuor P.O., Mang'oka R.: Changes in the chemical and sensory quality parameters of black tea due to variations of fermentation time and temperature. *Food Chem.*, 2001, **72** (1), 319-327.

- [19] Owuor P.O.: Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition. Ed. Benjamin, C. Academic Press, Oxford, UK, 2003, pp. 5757-5762.
- [20] Owuor P.O., Obanda M., Nyirenda E.H., Mphangwe N.I.K., Wright L.P., Apostolides Z.: The relationship between some chemical parameters and sensory evaluations for plain black tea (*Camellia sinensis*) produced in Kenya and comparison with similar teas from Malawi and South Africa. Food Chem., 2006, **97** (4), 644-653.
- [21] Othmer K.: Food and Feed Technology. Ed. John Wiley & Sons, New York, USA, 2008, p. 1760.
- [22] Perkampus H.: UV-VIS spectroscopy and its application. Springer Verlag, Berlin, BRD, 1992, p. 244.
- [23] Ravichandran R., Parthiban R.: Changes in enzyme activities (polyphenol oxidase and phenylalanine ammonia lyase) with type of tea leaf and during black tea manufacture and the effect of enzyme supplementation of dhool on black tea quality. Food Chem., 1998, **62** (3), 277-281.
- [24] Robertson A., Derek B.: Production and HPLC analysis of black tea theaflavins and thearubigins during *in vitro* oxidation. Phytochem., 1983, **22** (4), 883-887.
- [25] Sang S., Lambert J.D., Tian S., Hong J., Hou Z., Ryu J.H., Stark R.E., Rosen R.T., Huang M.T., Yang C.H.S., Ho C.H.T.: Enzymatic synthesis of tea theaflavin derivatives and their anti-inflammatory and cytotoxic activities. Bioorg. Medic. Chem., 2004, **12** (2), 459-467.
- [26] Sharangi A.B.: Medicinal and therapeutic potentialities of tea (*Camellia sinensis* L.) – a review. Food Res. Int., 2009, **42** (5-6), 963-969.
- [27] Schwarz B., Bischof H.P., Kunze M.: Coffee, tea and lifestyle. Prevent. Medic., 1994, **23** (3), 377-384.
- [28] Su Y.L., Leung L.K., Huang Y., Zhen-Yu Chen Z.: Stability of tea theaflavins and catechins. Food Chem. 2003, **83** (2), 189-195.
- [29] Way T.D., Lee H.H., Kao M.C.H., Lin J.K.: Black tea polyphenol theaflavins inhibit aromatase activity and attenuate tamoxifen resistance in HER2/neu-transfected human breast cancer cells through tyrosine kinase suppression. Eur. J. Cancer, 2004, **40** (14), 2165-2174.
- [30] Yao L.H., Jiang Y.M., Caffin N., Arcy B.D., Datta N., Liu X., Singanusong Y.X.: Phenolic compounds in tea from Australian supermarkets. Food Chem., 2006, **96** (4), 614-620.
- [31] Zhao Y., Pei Chen P., Lin L., Harnly J.M., Yu L.L., Li Z.: Tentative identification, quantitation, and principal component analysis of green pu-erh, green, and white teas using UPLC/DAD/MS. Food Chem., 2011, **126** (3), 1269-1277.

#### EFFECT OF STORAGE ON CONTENT OF THEAFLAVINS AND THEARUBIGINS IN OOLONG TEAS

##### S u m m a r y

Theaflavins and thearubigins, which belong to a group of flavonoid pigments, have a strong impact on the gustatory properties and the colour of fermented teas. The objective of the research study was to determine the effect of packaging type as well as storage time and conditions on the content of theaflavins and thearubigins in oolong teas. The teas were stored for 12 months. The initial mean content of theaflavins was 0.30 g/100 g of oolong tea, and of thearubigins: 5.30 g/100 g of tea. After 3 months of storage, a statistically significant ( $p \leq 0.05$ ) decrease in the content of thearubigins occurred (to 4.04 g/100 g of tea on average) and after 4 months, the reported level of the decreased content of theaflavins was 0.20 g/100 g of tea on average. After 12 months of storage, the decreased level of theaflavins was 76.66 % and of thearubigins: 59.24 %. It was proved that the content of those substances fluctuated less in the case of the teas stored in original paper packaging (paper bag with an inner protective layer and a foil on its surface)

and in packaging of metal boxes. The glass and paper packaging exposed to stray light were the least beneficial owing to the instability of flavonoid pigments. It was found that during storage of the teas, a degradation of pigments occurred, and the storage time and conditions determined the colour of the oolong tea.

**Key words:** oolong tea, theaflavins, thearubigins, colour, UV-VIS spectrophotometry ☒