

云南大叶种茶树花与5种滇产食药同源花卉中 游离氨基酸含量的分布特征*

张柳叶, 吴 淼, 杨婉秋**

(昆明学院 化学化工学院, 云南 昆明 650214)

[摘要] 随着茶树 (*Camellia sinensis* L.) 在代谢产物、生物活性等方面研究的深入, 茶园副产品——茶树花作为一种潜在功能性食物资源而备受关注。但其营养组分含量分布方面的研究甚少, 鲜见有关于云南大叶种茶树花中游离氨基酸含量分布特征的研究报道。本文以云南大叶种茶树花和5种滇产食药同源花卉(墨红玫瑰花、三七花、铁皮石斛花、金银花和金丝皇菊花)为研究对象, 采用全自动氨基酸分析仪对其游离氨基酸(FAA)的含量进行测定, 结果表明, 各花卉中总游离氨基酸(TFAA)的含量和可检出游离氨基酸的种类均差异显著。具体表现为, 大叶种茶树花的总游离氨基酸含量与铁皮石斛花、金丝皇菊花相近, 略高于金银花, 但远低于三七花和墨红玫瑰花; 在可检出游离氨基酸种类方面, 三七花可检出22种, 金银花可检出21种, 大叶种茶树花、墨红玫瑰花和铁皮石斛花可检出20种, 金丝皇菊花可检出19种。磷酸乙醇胺和蛋氨酸仅在三七花和金银花中检出, 而茶氨酸(Thea)和脯氨酸(Pro)仅在大叶种茶树花中检出。氨基酸评分结果表明, 墨红玫瑰花、三七花和金丝皇菊花的第一限制性氨基酸是蛋氨酸+胱氨酸, 铁皮石斛和金银花的第一限制性氨基酸是赖氨酸, 而大叶种茶树花的第一限制性氨基酸则是苯丙氨酸+酪氨酸, 比较而言, 三七花和大叶种茶树花的氨基酸营养结构更均衡。氨基酸滋味分析结果表明, 墨红玫瑰花、三七花、铁皮石斛花、金银花和金丝皇菊花中的氨基酸分布均呈“无味”滋味特征, 而大叶种茶树花中的氨基酸分布则由于富含茶氨酸(4.47 mg/g DW, $FAA_{Thea}/TFAA$ 38.07%)而呈现出以“鲜爽味”为主的滋味特征。总体而言, 大叶种茶树花中的游离氨基酸种类丰富, 以鲜爽滋味为主, 营养较均衡, 极具进一步开发价值。

[关键词] 云南大叶种茶树花; 游离氨基酸; 氨基酸营养评价; 滋味特征

[中图分类号] TS272.7; O657.72 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1674-5639(2023)03-0028-08

DOI: 10.14091/j.cnki.kmxyxb.2023.03.005

茶树 (*Camellia sinensis* L.) 原产于中国云南^[1], 由其芽和叶所制成的茶叶是目前世界上最受欢迎的功能饮料之一^[2], 茶树生长过程中产生的花蕾——茶树花, 因生长过程中与茶叶争夺营养, 一度被认为是茶叶生产的副产物或“废物”, 而长期被忽视。近年来, 有研究证实, 茶树花的化学成分(儿茶素、咖啡因、黄酮醇、多糖、蛋白质、皂苷等)与茶叶的生物活性化学成分相似^[3,4], 且在抗癌、抗炎、抗菌、抗心血管疾病、控制体重、增强骨骼健康、保护神经退行性疾病、改善2型糖尿病、缓解代谢综合征和调节肠道微生物群等方面表现出良好的生物活性^[3], 同时茶树花的食用安全性极高, 对动物的急性、亚慢性毒性极低^[5], 可作为潜在功能性食品及饮品而备受关注。例如, 目前中国和日本分别建立了茶树花研究发展中心和茶树花研究会^[3]。

目前对茶树花的研究主要集中于茶树花开花过程的分子机制、生化规律和代谢产物分析等方面^[3,6], 而对芳香品质起重要作用的前体物质——游离氨基酸(Free amino acid, FAA)的含量及分布特征研究较少, 鲜见有关于云南大叶种茶树花中游离氨基酸含量分布特征的研究报道。随着食花的盛行, 茶树花作为具有多种生物活性及保健作用的潜在食物资源, 偶以菜肴、饮料以及食物装饰等方式出现^[3], 但其风

* [收稿日期] 2023-05-22

[作者简介] 张柳叶, 女, 河南安阳人, 昆明学院在读硕士研究生, 研究方向为分析化学。

** [通信作者] 杨婉秋, 女, 云南石林人, 昆明学院教授, 博士, 研究方向为分析检验, E-mail: amyfall@163.com.

[基金项目] 国家自然科学基金项目(31960057)。

味特征和营养价值尚不十分明确, 严重制约着对其进行深度利用和进一步开发. 基于此, 本研究对云南大叶种茶树花和 5 种具有代表性的滇产食药同源花^[7-13] (铁皮石斛花、金丝皇菊、三七花、金银花、墨红玫瑰) 中的游离氨基酸含量分布特征进行对比分析, 通过对各氨基酸组分的营养进行归属以及评分, 探讨其营养价值和风味特征差异, 以期云南大叶种茶树花资源的深度开发提供科学依据和数据支持.

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

全自动氨基酸分析仪 (S-433D) 及其所用缓冲溶液、流动相、显色剂均购自德国塞卡姆公司. 其余试剂产自国药集团化学试剂有限公司, 所有实验用水为超纯水.

1.2 样品采集及制备

大叶种茶树花采自云南凤庆县某茶园, 鲜花采摘后经冷冻干燥、研磨、过筛后贴标备用. 墨红玫瑰花、三七花、铁皮石斛花、金银花和金丝皇菊花均以市场采购的方式获取 (均为云南各种种植基地同期冷冻干燥鲜花产品), 鲜花样品收集后, 经室内研磨、过筛后贴标备用. 各花卉样品信息汇总于表 1 之中.

表 1 花卉样品信息汇总表

| 序号 | 品种 | 种属拉丁名 | 产地 |
|----|--------|--|------|
| 1 | 大叶种茶树花 | <i>Camellia sinensis</i> L. | 云南临沧 |
| 2 | 墨红玫瑰花 | <i>Rosa chinensis</i> Jacq 'Crimson Glory' H. T. | 云南丽江 |
| 3 | 三七花 | <i>Panaxnotoginsen</i> (Burk.) F. H. Chenex C. Chow. | 云南文山 |
| 4 | 铁皮石斛花 | <i>Dendrobium officinale</i> Kimura & Migo | 云南普洱 |
| 5 | 金银花 | <i>Lonicera japonica</i> | 云南大理 |
| 6 | 金丝皇菊 | <i>Dendranthema morifolium</i> (Ramat.) Tzvel. | 云南临沧 |

1.3 游离氨基酸的提取及分析

参考 GB/T 30987—2020^[14] (《植物中游离氨基酸的测定》——全自动氨基酸分析仪法) 和谢佳等人^[15] 提取云南大叶种茶叶中游离氨基酸的方法, 根据样品特点加以改进和优化. 具体操作步骤为: 称取研磨成细粉的样品 1.0 g (精确至 0.001 g), 置于 250 mL 锥形瓶中, 加入 100 mL 沸水 (超纯水) 冲泡, 震荡浸提 30 min, 摇匀过滤, 准确吸取滤液 5.0 mL 至 15 mL 离心试管中, 加入 8% 磺基水杨酸 5.0 mL 混匀, 静置 15 min 后离心 (4 000 r/min, 20 min), 取上清液过滤 (水系 0.22 μm 微孔滤膜), 以全自动氨基酸分析仪分析样液中各氨基酸组分及含量, 每种样品平行 3 份, 以干重计算, 结果以干基表示 (mg/g DW).

2 结果与分析

2.1 滇产 6 种冻干花中游离氨基酸的含量

对滇产 6 种冻干花中游离氨基酸的含量进行检测, 并根据各氨基酸组分量测定结果, 对各冻干花中总游离氨基酸 (Total free amino acids, TFAA)、8 种必需氨基酸总量 (TEAA)、10 种非必需氨基酸总量 (TNEAA) 进行计算, 其结果汇总于表 2、表 3.

游离氨基酸的分析检测结果表明: 所检测的 27 种游离氨基酸在 6 种冻干花中组分类别差异明显, 大叶种茶树花、墨红玫瑰花、铁皮石斛花均检出 20 种, 三七花检出 22 种, 金银花检出 21 中, 金丝皇菊花仅检出 19 种. 其中茶氨酸和脯氨酸仅在大叶种茶树花中检出, 且茶氨酸为大叶种茶树花中含量最高的游离氨基酸 (4.47 ± 0.15 mg/g DW), 占总游离氨基酸的 38.07%, 具有多种生物活性, 如神经调节、增强认知能力和抗高血压, 是茶树花鲜甜口味的主要来源之一^[1,4,16], 与 Wang 等人^[16] 的研究结果一致, 而大叶种茶树花除检出 Wang 等人^[16] 所报道的茶氨酸、天冬氨酸、苏氨酸、丝氨酸、天冬酰胺、谷氨酸、甘氨酸、丙氨酸、组氨酸外, 还检出了磷酸丝氨酸、谷氨酰胺、缬氨酸、胱氨酸、异亮氨酸、亮氨酸、β-丙氨酸、γ-氨基丁酸、赖氨酸、精氨酸和脯氨酸, 但并未检出蛋氨酸、色氨酸和酪氨酸, 可能因茶树树种不同, 其生物代谢差异较大造成. 同时, 可能源于相似的植物代谢途径^[1,3,4], 大叶种茶树花中所检出游离氨基酸与夏、秋季大叶种茶叶相似^[17], 与 Dan 等人^[3] 的结论 (茶树花和茶叶具有相似的化学成分) 相符. 此外, 磷酸乙醇胺仅在三七花中检出, 蛋氨酸仅在金银花中检出.

表2 6种冻干花游离氨基酸的含量对比

mg/g DW

| 测试项目 | 大叶种茶树花 | 墨红玫瑰花 | 三七花 | 铁皮石斛花 | 金银花 | 金丝皇菊花 |
|-------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------|--------------|
| 磷酸丝氨酸 | 0.55 ± 0.02 | 0.51 ± 0.01 | 2.34 ± 0.05 | 0.25 ± 0.02 | 1.52 ± 0.04 | 0.54 ± 0.03 |
| 牛磺酸 | — | — | 14.61 ± 0.24 | 0.16 ± 0.02 | — | — |
| 磷酸乙醇胺 | — | — | 3.00 ± 0.11 | — | — | — |
| 天冬氨酸 ^b | 0.21 ± 0.02 | 0.33 ± 0.03 | 0.62 ± 0.05 | 0.21 ± 0.06 | 0.19 ± 0.04 | 0.64 ± 0.07 |
| 苏氨酸 ^a | 0.22 ± 0.01 | 0.32 ± 0.01 | 0.43 ± 0.02 | 0.15 ± 0.01 | 0.14 ± 0.01 | 0.57 ± 0.03 |
| 丝氨酸 ^b | 0.69 ± 0.04 | 0.68 ± 0.04 | 0.86 ± 0.04 | 0.21 ± 0.02 | 0.67 ± 0.05 | 0.52 ± 0.03 |
| 天冬酰胺 ^b | 0.46 ± 0.02 | 12.54 ± 0.07 | 1.86 ± 0.06 | 6.01 ± 0.11 | 0.38 ± 0.04 | 6.91 ± 0.09 |
| 谷氨酸 ^b | 0.80 ± 0.05 | 0.78 ± 0.06 | 0.18 ± 0.01 | 1.86 ± 0.10 | 1.00 ± 0.07 | 0.79 ± 0.05 |
| 谷氨酰胺 ^b | 0.29 ± 0.02 | 0.53 ± 0.03 | 0.68 ± 0.03 | — | 0.28 ± 0.01 | 0.85 ± 0.03 |
| 茶氨酸 | 4.47 ± 0.15 | — | — | — | — | — |
| 甘氨酸 ^b | 0.09 ± 0.01 | 0.06 ± 0.01 | 0.15 ± 0.01 | 0.09 ± 0.01 | 0.10 ± 0.01 | 0.12 ± 0.01 |
| 丙氨酸 ^b | 1.36 ± 0.04 | 1.00 ± 0.04 | 1.08 ± 0.03 | 0.33 ± 0.02 | 0.98 ± 0.04 | 0.44 ± 0.02 |
| α-氨基丁酸 | — | 0.10 ± 0.01 | 0.02 ± 0.01 | — | — | 0.01 ± 0.01 |
| 缬氨酸 ^a | 0.35 ± 0.01 | 0.19 ± 0.01 | 0.96 ± 0.04 | 0.17 ± 0.01 | 0.74 ± 0.02 | 0.47 ± 0.02 |
| 胱氨酸 | 0.13 ± 0.01 | — | — | 1.01 ± 0.05 | 0.17 ± 0.01 | — |
| 蛋氨酸 ^a | — | — | — | — | 0.52 ± 0.02 | — |
| 异亮氨酸 ^a | 0.18 ± 0.01 | 0.14 ± 0.01 | 0.50 ± 0.01 | 0.11 ± 0.01 | 0.39 ± 0.01 | 0.09 ± 0.01 |
| 亮氨酸 ^a | 0.20 ± 0.01 | 0.09 ± 0.01 | 0.57 ± 0.02 | 0.18 ± 0.01 | 0.20 ± 0.01 | 0.10 ± 0.01 |
| 酪氨酸 | — | — | 0.41 ± 0.02 | 0.10 ± 0.01 | 0.50 ± 0.02 | — |
| 苯丙氨酸 ^a | — | 0.26 ± 0.01 | 0.51 ± 0.01 | 0.13 ± 0.01 | 0.21 ± 0.01 | 0.58 ± 0.02 |
| β-丙氨酸 | 0.04 ± 0.01 | 0.04 ± 0.01 | — | — | 0.08 ± 0.01 | — |
| γ-氨基丁酸 | 0.48 ± 0.02 | 1.06 ± 0.02 | 1.78 ± 0.05 | 0.29 ± 0.01 | 1.00 ± 0.03 | 0.25 ± 0.01 |
| 组氨酸 ^b | 0.06 ± 0.01 | 0.22 ± 0.01 | 0.16 ± 0.01 | 0.06 ± 0.01 | 0.25 ± 0.01 | 0.42 ± 0.02 |
| 色氨酸 ^a | — | 0.33 ± 0.01 | — | 1.15 ± 0.03 | — | 0.30 ± 0.01 |
| 赖氨酸 ^a | 0.10 ± 0.01 | 0.88 ± 0.01 | 0.38 ± 0.01 | 0.10 ± 0.01 | 0.09 ± 0.01 | 0.08 ± 0.01 |
| 精氨酸 ^b | 0.32 ± 0.02 | 0.13 ± 0.01 | 15.53 ± 0.08 | 0.42 ± 0.01 | 0.11 ± 0.01 | 0.88 ± 0.02 |
| 脯氨酸 ^b | 0.73 ± 0.02 | — | — | — | — | — |
| TFAA | 11.74 ± 0.48 | 20.21 ± 0.42 | 46.63 ± 0.89 | 12.99 ± 0.52 | 9.52 ± 0.45 | 14.54 ± 0.49 |
| TEAA | 1.05 ± 0.04 | 2.21 ± 0.05 | 3.35 ± 0.10 | 1.99 ± 0.08 | 2.29 ± 0.09 | 2.19 ± 0.10 |
| TNEAA | 5.01 ± 0.22 | 16.27 ± 0.28 | 21.12 ± 0.30 | 9.19 ± 0.32 | 3.96 ± 0.26 | 11.57 ± 0.30 |

注：“—”表示未检出；“a”表示必需氨基酸(EAA)；“b”表示非必需氨基酸(NEAA)，下表同。

表3 6种冻干花的TEAA与TFAA和TNEAA对比

%

| 项目 | 大叶种茶树花 | 墨红玫瑰花 | 三七花 | 铁皮石斛花 | 金银花 | 金丝皇菊花 |
|------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
| TEAA/TFAA | 8.94 | 10.94 | 7.18 | 15.32 | 24.05 | 15.06 |
| TEAA/TNEAA | 20.96 | 13.58 | 15.86 | 21.65 | 57.83 | 18.93 |

6种冻干花不仅氨基酸种类差异明显，而且总量差异更为显著，总游离氨基酸含量(TFAA)按从高到低的次序表现为三七花 > 墨红玫瑰花 > 金丝皇菊花 > 铁皮石斛花 > 大叶种茶树花 > 金银花，总游离氨基酸含量最高的三七花是最低的金银花的4.9倍，是大叶种茶树花的4.0倍。大叶种茶树花中总游离氨基酸为(11.74 ± 0.48 mg/g DW)与铁皮石斛花(12.99 ± 0.52 mg/g DW)和金丝皇菊(14.54 ± 0.49 mg/g DW)相近，但高于一般茶树花中游离氨基酸总量(8.09 mg/g DW)^[16]，可能与大叶种茶树次生代谢产物多^[18,19]、总量丰富有关，进而在茶树花中的游离氨基酸总量也相对较其他茶树花的高。

2.2 必需氨基酸和非必需氨基酸的分析

氨基酸维持着人体健康，游离氨基酸总量是评价食物营养价值的参考指标之一，其中8种必需氨基酸(Essential amino acid, EAA)(异亮氨酸、亮氨酸、赖氨酸、蛋氨酸、苯丙氨酸、苏氨酸、缬氨酸、色氨酸)

只能从食物中摄取, 摄入的必需氨基酸种类、数量和比例对人体生理机能产生着直接或间接的影响^[20], 根据 WHO/FAO 的必需氨基酸营养价值模式, 理想蛋白质中必需氨基酸总量 (TEAA) / 游离氨基酸总量 (TFAA) 比值在 40% 左右, TEAA/非必需氨基酸总量 (TNEAA) 比值在 60% 以上. 对 6 种冻干花中必需氨基酸总量 (TEAA)、非必需氨基酸总量 (TNEAA)、TEAA / TFAA 以及 TEAA/TNEAA 进行计算 (见表 3), 结果表明, 6 种冻干花按必需氨基酸总量绝对含量由高到低按序排列为三七花 (3.35 ± 0.10 mg/g DW) > 金银花 (2.29 ± 0.09 mg/g DW) > 墨红玫瑰花 (2.21 ± 0.05 mg/g DW) > 金丝皇菊花 (2.19 ± 0.10 mg/g DW) > 铁皮石斛花 (1.99 ± 0.08 mg/g DW) > 大叶种茶树花 (1.05 ± 0.04 mg/g DW); 按 TNEAA 含量由高到低顺序则是三七花 > 墨红玫瑰花 > 金丝皇菊花 > 铁皮石斛花 > 大叶种茶树花 > 金银花, 非必需氨基酸总量排序先后与总游离氨基酸含量排序相同, 且具有显著强正相关 ($P < 0.05$, $R^2 = 0.880$).

其中三七花具有更高的氨基酸含量, 能提供更多的必需氨基酸和非必需氨基酸. 6 种冻干花中, 仅金银花的 TEAA/TFAA 比值为 24.05%, TEAA/TNEAA 比值为 57.63%, 相对比较接近理想蛋白质, 其余冻干花均距理想蛋白质较远. 也就是说, 从营养学的必需氨基酸数量和含量的营养价值出发, 6 种冻干花所含必需氨基酸与人体需要的必需氨基酸结构有一定差距, 但相较而言, 金银花更接近人体所需必需氨基酸结构, 营养价值更好.

2.3 氨基酸营养指数分析

食物蛋白质氨基酸营养价值的评价, 不仅要考虑氨基酸种类、绝对含量, 还需要考虑各氨基酸的均衡, 联合国粮农组织 (FAO) 和世界卫生组织 (WHO) 制定的氨基酸评分 (Amino acid score, AAS) 模式和基于氨基酸平衡的氨基酸比值系数 (Ratio coefficient of amino acid, RC) 及比值系数分 (Score of RC, SRC)^[21,22], 将食品中的氨基酸构成比例与人体所需氨基酸构成比例进行拟合, 进而对食品所含氨基酸均衡性营养进行评价. 评价指数及计算公式如下 (式 1、式 2、式 3 及表 2).

$$AAS = \frac{A_x}{A_s} \times 100, \quad (1)$$

$$RC = \frac{AAS}{AAS}, \quad (2)$$

$$SRC = 100 - \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^n (RC - \overline{RC})^2}}{\overline{RC}} \times 100, \quad (3)$$

A_x : 待测蛋白质中某一必需氨基酸含量, mg/g 蛋白;

A_s : WHO/FAO 评分模式中相应的必需氨基酸含量, mg/g 蛋白;

n : 参与评分的必需氨基酸个数.

按 WHO/FAO 评分模式对 6 种冻干花中游离氨基酸进行评分, 所得结果汇总于表 4.

表 4 在 WHO/FAO 评分模式下 6 种冻干花的游离氨基酸评分

| 干花种类 | 评价指标 | 异亮氨酸 | 亮氨酸 | 赖氨酸 | 蛋氨酸 + 胱氨酸 | 苯丙氨酸 + 酪氨酸 | 苏氨酸 | 缬氨酸 | 平均值 |
|--------|------|------|------|------|-----------|------------|------|------|------|
| 大叶种茶树花 | AAS | 0.45 | 0.29 | 0.18 | 0.37 | — | 0.55 | 0.70 | 0.42 |
| | RC | 1.06 | 0.69 | 0.43 | 0.87 | — | 1.30 | 1.65 | 1.00 |
| 墨红玫瑰 | AAS | 0.35 | 0.13 | 1.60 | — | 0.43 | 0.80 | 0.38 | 0.62 |
| | RC | 0.57 | 0.21 | 2.60 | — | 0.70 | 1.30 | 0.62 | 1.00 |
| 三七花 | AAS | 1.25 | 0.81 | 0.69 | — | 1.53 | 1.08 | 1.92 | 1.21 |
| | RC | 1.03 | 0.67 | 0.57 | — | 1.26 | 0.89 | 1.58 | 1.00 |
| 铁皮石斛花 | AAS | 0.28 | 0.26 | 0.18 | 2.89 | 0.38 | 0.38 | 0.34 | 0.67 |
| | RC | 0.42 | 0.39 | 0.27 | 4.30 | 0.56 | 0.56 | 0.51 | 1.00 |
| 金银花 | AAS | 0.98 | 0.29 | 0.16 | 1.97 | 1.18 | 0.35 | 1.48 | 0.92 |
| | RC | 1.07 | 0.32 | 0.17 | 2.15 | 1.29 | 0.38 | 1.62 | 1.00 |

续表 4

| 干花种类 | 评价指标 | 异亮氨酸 | 亮氨酸 | 赖氨酸 | 蛋氨酸 + 胱氨酸 | 苯丙氨酸 + 酪氨酸 | 苏氨酸 | 缬氨酸 | 平均值 |
|-------|------|------|------|------|-----------|------------|------|------|------|
| 金丝皇菊花 | AAS | 0.23 | 0.14 | 0.15 | — | 0.97 | 1.43 | 0.94 | 0.64 |
| | RC | 0.36 | 0.22 | 0.23 | — | 1.51 | 2.22 | 1.46 | 1.00 |

AAS 反映了冻干花中某一游离氨基酸占 WHO/FAO 模式游离氨基酸的比例,对 6 种冻干花的 AAS 分析可知, AAS 评分差异显著 ($P < 0.05$), 大叶种茶树花和三七花中 AAS 指数最高的是缬氨酸, 墨红玫瑰中是赖氨酸, 铁皮石斛花和金银花是蛋氨酸和胱氨酸, 金丝皇菊则是苏氨酸, 且总体 6 种冻干花中半数及以上氨基酸的 AAS < 1 , 占比相对较低, 说明 6 种冻干花中游离氨基酸的绝对含量较为缺乏。

游离氨基酸绝对含量不能完全反映食物的总体营养价值, 氨基酸平衡以人体所需游离氨基酸比值为基础, 计算食物中各氨基酸的 RC 以及总体评价指标 SRC。当各氨基酸 RC 越靠近 1, 表示该食物中氨基酸组成与 WHO/FAO 模式越一致, 当 $RC > 1$ 说明该氨基酸相对过剩, 当 $RC < 1$ 则表明该氨基酸相对缺乏, RC 最小的氨基酸为该食品的第一限制氨基酸。从所得结果 (表 4) 中可知, 大叶种茶树花中苯丙氨酸 + 酪氨酸评分最低 (未检出), 是第一限制性氨基酸, 墨红玫瑰花、三七花和金丝皇菊花则是蛋氨酸 + 胱氨酸为第一限制性氨基酸, 铁皮石斛花和金银花是赖氨酸为第一限制性氨基酸。同时, 铁皮石斛花中蛋氨酸 + 胱氨酸过剩最为严重 ($RC = 4.30$)。从食物总体营养价值而言, 其 SRC 越接近 100, 表示该食物与人体所需 EAA 比值组成 (表 5) 越接近, 营养价值越高。所分析的 6 种冻干花按 SRC (表 6) 所评价营养价值从高到低排序为: 三七花 (65.43) $>$ 大叶种茶树花 (59.87) $>$ 金银花 (31.10) $>$ 金丝皇菊花 (22.77) $>$ 墨红玫瑰 (21.47) $>>$ 铁皮石斛花 (-34.88), 说明三七花和大叶种茶树花相比其他冻干花氨基酸营养结构更均衡, 金银花、金丝皇菊花和墨红玫瑰次之, 铁皮石斛花营养均衡性最差。

表 5 WHO/FAO 模式 EAA 含量

mg/g

| 异亮氨酸 | 亮氨酸 | 赖氨酸 | 蛋氨酸 + 胱氨酸 | 苯丙氨酸 + 酪氨酸 | 苏氨酸 | 缬氨酸 |
|------|-----|-----|-----------|------------|-----|-----|
| 40 | 70 | 55 | 35 | 60 | 40 | 50 |

表 6 所测 6 种干花的氨基酸 SRC

| 大叶种茶树花 | 墨红玫瑰 | 三七花 | 铁皮石斛花 | 金银花 | 金丝皇菊花 |
|--------|-------|-------|--------|------|-------|
| 59.87 | 21.47 | 65.43 | -34.88 | 31.1 | 22.77 |

2.4 游离氨基酸滋味类总量分析

各游离氨基酸按其风味特征分为: 鲜爽类、鲜味类、甜味类、芳香类、苦味类和无味类, 具体各风味氨基酸组成见表 7。

表 7 常见游离氨基酸的呈味特征

| 风味特征 | 氨基酸种类 |
|------|---|
| 鲜爽 | 脯氨酸 甘氨酸 谷氨酸 丙氨酸 茶氨酸 |
| 鲜味 | 谷氨酸 |
| 甜味 | 丝氨酸 甘氨酸 丙氨酸 脯氨酸 |
| 芳香 | 精氨酸 苯丙氨酸 缬氨酸 酪氨酸 亮氨酸 赖氨酸 |
| 苦味 | 苯丙氨酸 缬氨酸 异亮氨酸 精氨酸 组氨酸 亮氨酸 |
| 无味 | 胱氨酸 色氨酸 赖氨酸 γ -氨基丁酸 磷酸丝氨酸 磷酸乙醇胺 α -氨基丁酸 牛磺酸 天冬氨酸 苏氨酸 天冬酰胺 谷氨酰胺 蛋氨酸 β -丙氨酸 |

对各冻干花风味特征氨基酸进行分析, 计算各滋味游离氨基酸的总量与总游离氨基酸的占比, 所得结果见表 8。

表8 不同种类冻干花中各滋味游离氨基酸在总游离氨基酸的占比

%

| 滋味氨基酸 | 茶花 | 玫瑰花 | 三七花 | 石斛花 | 金银花 | 菊花 |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 鲜爽类 | 63.47 | 9.12 | 3.02 | 17.56 | 21.81 | 9.25 |
| 鲜味类 | 6.79 | 3.85 | 0.38 | 14.33 | 10.52 | 5.40 |
| 甜味类 | 24.53 | 8.63 | 4.50 | 4.85 | 18.35 | 7.41 |
| 芳香类 | 8.34 | 7.73 | 39.37 | 8.41 | 19.38 | 14.46 |
| 苦味类 | 9.60 | 5.17 | 39.09 | 8.18 | 19.93 | 17.41 |
| 无味 | 20.21 | 77.99 | 54.34 | 71.10 | 44.99 | 69.24 |

各类冻干花中滋味氨基酸的分布特征表现为: 大叶种茶树花中鲜爽类游离氨基酸分布含量最高, 其平均含量为 7.45 mg/g DW, 所占总游离氨基酸的比例是 63.47%; 其次是甜味类和无味类, 平均含量分别为 2.88 mg/g DW 和 2.37 mg/g DW, 所占比例为 24.53% 和 20.21%; 鲜味类、芳香类和苦味类含量较低. 墨红玫瑰花中, 无味类游离氨基酸分布含量 (15.76 mg/g DW) 最高, 所占总游离氨基酸的比例是 77.99%, 主要贡献来源于天冬酰胺; 鲜爽类、甜味类、芳香类、苦味类的含量在 1.04 ~ 1.84 mg/g DW, 所占总游离氨基酸的比例在 5.17% ~ 9.12%; 含量最低的是鲜味类游离氨基酸 (0.78 mg/g DW), 所占总游离氨基酸的比例在 3.85%. 三七花中, 芳香类、苦味类、无味类游离氨基酸的分布含量都相对较高 (平均含量分别为 18.35、18.23 和 25.34 mg/g DW), 所占总游离氨基酸的比例分别为 39.37%、39.09% 和 54.34%; 鲜味类游离氨基酸含量最低, 含量为 0.18 mg/g DW, 所占总游离氨基酸的比例为 0.38%. 在铁皮石斛花中, 无味类游离氨基酸分布含量最高 (平均含量为 9.24 mg/g DW), 所占比例高达 71.10%; 鲜爽类、鲜味类、甜味类、芳香类、苦味类的含量在 0.63 ~ 2.28 mg/g DW, 所占总游离氨基酸的比例在 4.85% ~ 17.56%. 金银花中, 无味类游离氨基酸分布含量最高, 含量为 4.28 mg/g DW, 所占比例高达 44.99%; 鲜爽类、鲜味类、甜味类、芳香类、苦味类的含量在 1.00 ~ 2.08 mg/g DW, 所占总游离氨基酸的比例在 10.52% ~ 21.81%. 金丝皇菊花中, 无味类游离氨基酸分布含量最高, 含量为 10.07 mg/g DW, 所占比例高达 69.24%; 鲜爽类、鲜味类、甜味类、芳香类、苦味类的含量在 0.79 ~ 2.53 mg/g DW, 所占总游离氨基酸的比例在 5.40% ~ 17.41%.

采用雷达图对不同游离氨基酸组分中滋味特征分类进行展示, 结果见图 1.

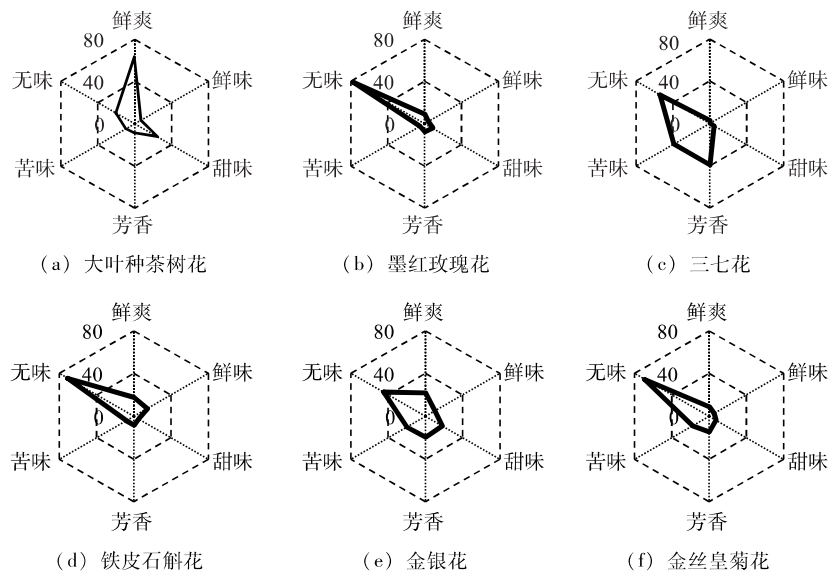


图1 6种可食用鲜花氨基酸风味特征雷达图

从风味特征展示结果看, 大叶种茶树花游离氨基酸以鲜爽为主要特征, 辅以甜、香和些微苦味, 其鲜爽味主要贡献来自其所含的茶树花特有的大量的茶氨酸; 其余5种均以无味为主要特征, 墨红玫瑰花和铁皮石斛花均以鲜为次要特征, 但墨红玫瑰花更侧重于鲜爽, 铁皮石斛以鲜爽和鲜味基本一致; 三七花和金丝皇菊花则是以苦味和芳香味为次要特征, 其中三七花苦味和芳香味比例更高, 且几乎不含鲜味和

甜味, 金丝皇菊花中苦味和芳香味比例略低; 金银花中5种滋味氨基酸比例差距不大, 鲜爽味氨基酸略微突出一些。从游离氨基酸的滋味风味特征来看, 大叶种茶树花具有更大的潜力成为新兴食品或饮品。

3 结论

通过对冻干大叶种茶树花、墨红玫瑰花、三七花、铁皮石斛花、金银花和金丝皇菊花的游离氨基酸含量、营养指标等进行分析, 可以得出以下结论:

1) 6种冻干花检出的游离氨基酸种类数目有一定差异, 三七花检出最多(检出22种), 金丝皇菊花检出最少(检出19种), 金银花(检出21种)、大叶种茶树花(检出20种)、墨红玫瑰花(检出20种)、铁皮石斛花(检出20种)居中。总游离氨基酸含量(TFAA)按从高到低排序为三七花>墨红玫瑰花>金丝皇菊花>铁皮石斛花>大叶种茶树花>金银花。其中, 大叶种茶树花氨基酸总量与铁皮石斛花、金丝皇菊花相近, 高于金银花, 低于三七花。

2) 茶氨酸和脯氨酸2种游离氨基酸仅在大叶种茶树花中检出, 其中茶氨酸为大叶种茶树花游离氨基酸的最主要组成成分(占比38.07%), 是大叶种茶树花氨基酸鲜爽风味特征的主要贡献因子。

3) 6种冻干花的非必需氨基酸总量与总游离氨基酸含量有显著强正相关($P < 0.05$, $R^2 = 0.880$), 而必需氨基酸含量均与WHO/FAO的必需氨基酸营养价值模式下理想蛋白质有较大差距。

4) 6种冻干花中总体氨基酸指数(AAS)评分较低, 游离氨基酸的绝对含量较为缺乏, 其中大叶种茶树花第一限制性氨基酸为苯丙氨酸+酪氨酸, 墨红玫瑰花、三七花和金丝皇菊花的第一限制性氨基酸是蛋氨酸+胱氨酸, 铁皮石斛和金银花则是赖氨酸。

5) 6种冻干花的氨基酸均衡性营养评价指标氨基酸比值系数分(SRC)从高到低排序为: 三七花>大叶种茶树花>金银花>金丝皇菊花>墨红玫瑰>>铁皮石斛花, 表明三七花和大叶种茶树花相比其他冻干花氨基酸营养结构更均衡, 金银花、金丝皇菊花和墨红玫瑰次之, 铁皮石斛花营养均衡性最差。

6) 大叶种茶树花游离氨基酸以鲜爽味为主要滋味特征, 辅以甜、香和些微苦味, 其余5种冻干花均以无味为主要滋味特征。

7) 从游离氨基酸的总量、氨基酸的营养评价以及滋味风味特征来看, 大叶种茶树花总氨基酸含量较一般茶树花高, 氨基酸营养均衡性好, 具有成为功能性食品或饮品的潜力。

[参考文献]

- [1] MENG X H, LI N, ZHU H T, et al. Plant resources, chemical constituents, and bioactivities of tea plants from the genus *Camellia* section *Thea* [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2018, 67 (19): 5318-5349.
- [2] FENG Z, LI Y, LI M, et al. Tea aroma formation from six model manufacturing processes [J]. *Food Chemistry*, 2019, 285: 347-354.
- [3] CHEN D, DING Y, CHEN G J, et al. Components identification and nutritional value exploration of tea (*Camellia sinensis* L.) flower extract: Evidence for functional food [EB/OL]. (2020-02-14) [2023-05-20]. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0963996920301253>.
- [4] CHEN Y Y, ZHOU Y, ZENG L T, et al. Occurrence of functional molecules in the flowers of tea (*Camellia sinensis*) plants: Evidence for a second resource [J]. *Molecules*, 2018, 23 (4): 790.
- [5] LI B, JIN Y, XU Y, et al. Safety evaluation of tea (*Camellia sinensis* (L.) O. Kuntze) flower extract: Assessment of mutagenicity, and acute and subchronic toxicity in rats [J]. *Journal of Ethnopharmacology*, 2011, 133 (2): 583-590.
- [6] 谭月萍, 彭雄根, 尹钟, 等. 茶树花的主要生化成分及生物活性研究进展 [J]. *茶叶通讯*, 2019, 46 (1): 6-9.
- [7] ZHAO J, LV G P, CHEN Y W, et al. Advanced development in analysis of phytochemicals from medicine and food dual purposes plants used in China [J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, 1218 (42): 7453-7475.
- [8] ZHOU H, ZHOU L, LI B, et al. Anti-cyclooxygenase, anti-glycation, and anti-skin aging effect of *Dendrobium officinale* flowers' aqueous extract and its phytochemical validation in aging [EB/OL]. (2023-05-17) [2023-05-20]. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC10064984/>.
- [9] SHAKERI A, SAMIEI L, HADIZADEH H. Chrysanthemum, an ornamental genus with considerable medicinal value: a comprehensive review [J]. *South African Journal of Botany*, 2022, 144: 23-43.
- [10] YUAN H, JIANG S, LIU Y, et al. The flower head of *Chrysanthemum morifolium* Ramat. (Juhua): A paradigm of flowers serving as Chinese dietary herbal medicine [EB/OL]. (2020-10-28) [2023-05-20]. <https://www.webofscience.com/>

- wos/alldb/full-record/WOS;000566339300001.
- [11] ZHANG S, CHEN C, LU W, et al. Phytochemistry, pharmacology, and clinical use of *Panax notoginseng* flowers buds [J]. *Phytotherapy Research*, 2018, 32 (11): 2155-2163.
- [12] 刘天亮, 杨林林, 董诚明, 等. 基于化学模式识别的不同产地金银花 HPLC 指纹图谱研究 [J]. *中草药*, 2022, 53 (15): 4833-4843.
- [13] 高嘉宁, 张丹, 何海燕, 等. 不同产地, 不同品种玫瑰花多酚含量及抗氧化活性研究 [J]. *贵州科学*, 2021, 39 (1): 9.
- [14] 国家标准化管理委员会. 植物中游离氨基酸的测定: GB/T 30987—2020 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2020.
- [15] 谢佳, 向思琦, 雷淑婷, 等. 春、冬两季大叶种茶叶中游离氨基酸含量的分布特征 [J]. *昆明学院学报*, 2021, 43 (3): 29-32, 104.
- [16] WANG L, XU R J, HU B, et al. Analysis of free amino acids in Chinese teas and flower of tea plant by high performance liquid chromatography combined with solid-phase extraction [J]. *Food Chemistry*, 2010, 123 (4): 1259-1266.
- [17] 杨婉秋, 雷淑婷, 肖涵. 不同生长季节大叶种茶叶中氨基酸含量的变化特征 [J]. *昆明学院学报*, 2022, 44 (6): 24-30.
- [18] 谢志英, 黄立文, 王秀华, 等. 云南大叶种茶不同品种儿茶素组分含量分析 [J]. *中国农学通报*, 2014, 30 (19): 146-150.
- [19] 施丽娟. 云南大叶种茶的酚类和有机酸类成分质谱定量分析与滋味特征研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学硕士学位论文, 2022.
- [20] 王小生. 必需氨基酸对人体健康的影响 [J]. *中国食物与营养*, 2005 (7): 48-49.
- [21] 朱圣陶, 吴坤. 蛋白质营养价值评价: 氨基酸比值系数法 [J]. *营养学报*, 1988, 10 (2): 187-190.
- [22] 云金虎, 江皓, 韩文学, 等. 不同品种海棠茶叶游离氨基酸组成分析与评价 [J]. *食品与发酵工业*, 2020, 46 (19): 237-243.

Distribution Characteristics of Free Amino Acid Content in Yunnan Large Leaf Tea Tree Flowers and 5 Yunnan Edible and Medicinal Homologous Flowers

ZHANG Liuye, WU Miao, YANG Wanqiu

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Kunming University, Kunming, Yunnan, China 650214)

Abstract: With the in-depth research on the metabolic products and biological activities of tea plants (*Camellia sinensis* L.), tea flower, a “by-product” of tea plants, has attracted attention as a potential functional food resource. However, there are relatively few reports on the nutritional value of free amino acids in tea flowers, and reports specifically related to the free amino acids in Yunnan large-leaf tea flowers are even rarer.

To explore the development value of Yunnan large-leaf tea flowers, this study focused on freeze-dried Yunnan large-leaf tea flowers and five other freeze-dried flowers of edible and medicinal origins from Yunnan: Crimson Glory Rose, *Notoginseng* flower, *Dendrobium officinale* flower, Honeysuckle flower, and Imperial Chrysanthemum. The study compared and analyzed their levels of free amino acids (FAA), nutritional indicators, and flavor characteristics.

The results showed significant differences in the total content of free amino acids (TFAA) among the various freeze-dried flowers. The total content of free amino acids in Yunnan large-leaf tea flowers was similar to that of *Dendrobium officinale* flower and Imperial Chrysanthemum, slightly higher than Honeysuckle flower, but much lower than *Notoginseng* flower and Crimson Glory Rose. There were also noticeable differences in the types of detected free amino acids. There were 22 species free amino acids in *Notoginseng* flower and 21 in Honeysuckle flower. Yunnan large-leaf tea flowers, Crimson Glory Rose, and *Dendrobium officinale* flower had detected 20 species free amino acids, and Imperial Chrysanthemum had 19 species. Among them, theanine (Thea) and proline (Pro) were only detected in Yunnan large-leaf tea flowers, ethanalamine phosphate and methionine were only detected in *Notoginseng* flower and Honeysuckle flower, respectively. Based on the amino acid scoring, the first limiting amino acid was phenylalanine + tyrosine in Yunnan large-leaf tea flower, methionine + cysteine in Crimson Glory Rose, *Notoginseng* flower, and Imperial Chrysanthemum, and lysine in *Dendrobium officinale* flower and Honeysuckle flower. Comparatively, the amino acid nutritional structure of *Notoginseng* flower and Yunnan large-leaf tea flower was more balanced. Through the analysis of flavor amino acids, the free amino acids of large-leaf camellia flowers are characterized by fresh and refreshing taste, which is mainly contributed by theanine (4.47 mg/g DW, $FAA_{Thea}/TFAA$ 38.07%) detected only in Yunnan large-leaf tea flowers, while the other five freeze-dried flowers are tasteless.

Overall, the Yunnan large-leaf tea flower had a rich variety of free amino acids, with a predominant refreshing taste and relatively balanced nutrition. Through the comparative analysis of free amino acids can provide some reference for the development of the Yunnan large leaf tea flower resources.

Key words: flower of large leaf tea plant; free amino acid; amino acid nutritional evaluation; taste characteristics

(责任编辑: 陈伟超)