

川渝地区野生大茶树儿茶素和咖啡碱含量比较分析*

张凯¹ 丁阳平^{1,2,3**} 杨坚^{1,2,3}

(¹西南大学食品科学学院 重庆 400715)

(²重庆市农产品加工重点实验室 重庆 400715)

(³西南大学茶叶研究所 重庆 400715)

摘要 以儿茶素类和咖啡碱含量为筛选指标,对川渝地区野生大茶树资源进行调查研究.采用高效液相色谱法检测茶样中儿茶素类和咖啡碱含量.结果显示:川渝地区野生大茶树儿茶素总量的变幅为8.028%-17.686%;酯型儿茶素含量的变幅为1.108%-15.454%,其中表没食子儿茶素没食子酸酯(EGCG)含量的变幅为0.344%-13.248%;非酯型儿茶素含量的变幅为1.877%-7.496%;咖啡碱含量的变幅为0.323%-6.252%,其中黄山苦茶的咖啡碱含量只有0.323%.发现了4份高EGCG茶树资源,其EGCG含量大于7%;1份超高含量EGCG茶树资源,其EGCG含量大于13%;2份高酯型儿茶素/儿茶素总量之比的茶树资源,其比值大于80%;2份高咖啡碱茶树资源,其咖啡碱含量均大于5%;1份低咖啡碱茶树资源,咖啡碱含量只有0.323%,是一种天然的低咖啡碱茶树资源.图1 参22

关键词 野生大茶树;儿茶素;咖啡碱;高效液相色谱

CLC S571.101 : Q949.8

Comparative Analysis of Catechin and Caffeine Content of Wild Tea Plant in Sichuan-Chongqing Region*

ZHANG Kai¹, DING Yangping^{1,2,3**} & YANG Jian^{1,2,3}

(¹College of Food Science, Southwest University, Chongqing 400715, China)

(²Chongqing Key Laboratory of Agricultural Products Processing, Chongqing 400715, China)

(³Tea Research Institute, Southwest University, Chongqing 400715, China)

Abstract This study aimed to investigate and screen wild tea plant (*Camellia sinensis* (L.) O. Kuntze) resources in the Sichuan-Chongqing region, with the contents of catechins and caffeine as indicators. The contents of catechin and caffeine in tea samples were determined by HPLC. The result was as follows: the total catechin content ranged from 8.028% to 17.686%; the ester catechin content ranged from 1.108% to 15.454%, with the EGCG content ranging from 0.344% to 13.248%; the non-esterified catechin content ranged from 1.877% to 7.496%; the caffeine content ranged from 0.323% to 6.252%. Among those tea samples, the content of caffeine in Huangshan kucha was only 0.323%. This study found 4 EGCG-rich tea samples, with EGCG content more than 7%; 1 sample with even higher EGCG content of more than 13%; 2 samples with the ratio of ester-catechin contents to total catechin content exceeding 80%; 2 caffeine-rich tea samples with the caffeine content higher than 5%; and 1 tea sample with caffeine contents as low as 0.323%, a natural low-caffeine tea resource. Fig 1, Ref 22

Keywords wild tea plant (*Camellia sinensis*); catechin; caffeine; HPLC

CLC S571.101 : Q949.8

儿茶素是茶多酚的主要活性成分,约占茶多酚总量的70%-80%^[1].茶叶中4种主要的儿茶素是表没食子儿茶素(EGC)、表没食子儿茶素没食子酸酯(EGCG)、表儿茶素(EC)和表儿茶素没食子酸酯(ECG),其相对应的差向异构体分别为没食子儿茶素(GC)、没食子儿茶素没食子酸酯

(GCG)、儿茶素(C)和儿茶素没食子酸酯(CG)^[2],其中EGCG、ECG和GCG是酯型儿茶素,C、EC、EGC是非酯型儿茶素.ECG和EGCG是最主要的儿茶素^[3].儿茶素具有多种生物活性,主要包括抗氧化、抗诱变、抗癌、抗心血管疾病、紫外线辐射的保护作用,抗糖尿病、抗菌消炎、减肥和帕金森病的治疗等作用^[4-12].一般茶叶中咖啡碱含量为2%-4%,咖啡碱含量高于5%,则属于高咖啡碱茶树资源,咖啡碱含量低于1%,则属于低咖啡碱茶树资源^[13].儿茶素类和咖啡碱含量特异性茶树资源的筛选可为茶叶的综合利用提供更大的空间.然而,现已有儿茶素类和咖啡碱含量特异性茶树资源的研究,主要集中于传统栽培茶树品种优质资源的筛选,而一般野生大茶树的儿茶素含量更高,对其优质资源的筛选却

收稿日期 Received: 2013-03-08 接受日期 Accepted: 2013-03-26

*西南大学基本科研业务费专项资金项目(XDJK2010C075)、西南大学博士基金项目(SWU111040)和重庆市自然科学基金项目(CSTC, 2010BB1134)资助 Supported by the Fundamental Research Fund of the Southwest University (No. XDJK2010C075), the Doctoral Foundation of Southwest University (No. SWU111040), and the Chongqing Natural Science Foundation (No. CSTC, 2010BB1134)

**通讯作者 Corresponding author (E-mail: dingyangping@swu.edu.cn)

很少,对川渝地区野生大茶树优质资源的筛选目前还未见报道.本文即以儿茶素类和咖啡碱含量为指标,对川渝地区野生大茶树资源进行了调查和分析.

1 材料与方法

1.1 材料

茶叶:分别采摘巴渝特早、南川1号大茶树、南川2号大茶树、南川3号大茶树、黄山苦茶子一代、早白尖、崇庆枇杷茶、梨儿茶、黄山苦茶大茶树、汉王山大茶、高县916大茶树11种茶树品种(采摘于2011年5月)的一芽二叶鲜叶,蒸青固样,烘干,用粉碎机粉碎干燥后的茶样, -20°C 下保存,备用;儿茶素(纯度 $>98\%$)、咖啡碱(纯度 $>98\%$)标准品,美国Sigma公司;甲醇、乙酸均色谱级,天津市四友精细化学品有限公司.

高效液相色谱仪,SPD-10A检测器,LC-10AT泵(日本岛津公司);FA2004A电子天平(上海精天电子仪器有限公司);HH-2数显恒温水浴锅(常州澳华仪器有限公司);SHZ-III型循环水真空抽滤机(上海亚荣生化仪器厂);DHJ-9030电热恒温鼓风干燥箱(上海齐欣科学仪器有限公司);F2102微型植物粉碎机(天津市泰斯特仪器有限公司).

1.2 方法

1.2.1 水分测定 水分测定用 $(103\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 质量恒定法^[14].

1.2.2 茶汤提取 称取3.000 g磨碎试样置于500 mL锥形瓶中,加入蒸馏水400 mL,立即移入 70°C 的水浴锅,浸提30 min,残渣用少量蒸馏水洗涤2-3次,合并滤液移入500 mL容量瓶,冷却后用蒸馏水定容,并摇匀^[15].取少量用 $0.45\ \mu\text{m}$ 微孔膜过滤后,待测.

1.2.3 HPLC色谱条件 色谱柱:依利特Hypersil (BDS 4.6 mm $\times$ 250 mm, $5\ \mu\text{m}$);流速0.9 mL/min;柱温 35°C ;检测波长278 nm;流动相A:2%冰乙酸,流动相B:甲醇;洗脱梯度,流动相B的变化:0-25 min由8%-25%,25-30 min保持25%,30-32 min由25%-8%,32-37 min保持8%^[16].

1.2.4 定性定量方法 根据儿茶素标准样与测定茶样中儿茶素和咖啡碱(CAF)的保留时间和最大吸收波长作为定性方法,以峰面积计算其含量.

2 结果与讨论

2.1 儿茶素类总量

野生茶样中儿茶素类总量的变幅为8.028%-17.686%(图1a),其中南川1号和南川2号野生大茶树的儿茶素含量最高,分别为17.537%和17.686%,黄山苦茶及其子一代的儿茶素含量最低,分别为8.028%和9.863%,野生大茶树儿茶素类总量之间的差异高达2倍多.阮宇成等的研究表明,野生大茶树的儿茶素总量和酯型儿茶素含量都低^[17].重庆南川野生大茶树儿茶素类含量较高,可能是由于向栽培种进化的结果;而四川的野生大茶树儿茶素总量较低,可能是由于其更趋向于野生型茶树.

2.2 酯型儿茶素含量

酯型儿茶素的功能活性最强,其含量是茶叶功能性的关键因子之一^[18].野生茶样的酯型儿茶素类成分的变幅为1.108%-15.454%(图1b),其中EGCG的变幅为0.344%-13.248%,除黄山苦茶及其子一代外,EGCG是野生茶样最主要的酯型儿茶素.南川1号和南川2号野生大茶树中EGCG含量最高,分别为13.248%和10.767%,黄山苦茶及其子一代中EGCG含量最低,分别为0.344%和1.901%,EGCG含量差别30倍以上.林金科等将EGCG含量高于13%的茶树视为超高EGCG含量的茶树资源^[19].而龚志华将EGCG含量超过7%的茶树视为高EGCG特性茶树资源^[20].可见南川1号、南川2号、南川3号、崇庆枇杷茶是高EGCG含量的茶树资源,其中南川1号是超高EGCG含量的茶树资源.酯型儿茶素含量/儿茶素总量的比值大于80%的茶树资源是高酯型儿茶素/儿茶素总量之比的茶树资源^[19].南川1号和崇庆枇杷茶的酯型儿茶素/儿茶素总量的比大于80%(图1c),可以初步判定南川1号和崇庆枇杷茶是高酯型儿茶素/儿茶素总量之比的特异性茶树资源.

2.3 非酯型儿茶素含量

野生大茶树的非酯型儿茶素类含量的变幅为1.877%-7.496%(图1d),其中黄山苦茶及其子一代非酯型儿茶素含量最高,分别为7.496%和6.920%,崇庆枇杷茶和南川1号茶样的非酯型儿茶素含量最低,分别为2.064%和2.083%.研究表明野生大茶树儿茶素(EC、C)含量显著高于传统栽培品种^[18].重庆野生大茶树茶样的DL-C含量均高于传统栽培品种,符合野生大茶树的儿茶素特征,与研究不同的是重庆传统栽培品种巴渝特早EC含量则高于野生大茶树的含量;四川野生大茶树茶样中黄山苦茶和梨儿茶DL-C含量低于对照,其它茶树DL-C含量高于对照,仅黄山苦茶中EC含量高于对照,其它茶树中EC含量低于对照.通过上述分析可以看出川渝地区野生大茶树的非酯型儿茶素含量具有较大的差异性.

2.4 酯型儿茶素和非酯型儿茶素含量对比

由图1e可以看出,黄山苦茶、黄山苦茶子一代和高县916大茶树的非酯型儿茶素含量高于酯型儿茶素含量,汉王山大茶树的酯型儿茶素和非酯型儿茶素含量相当,其它茶样均以酯型儿茶素为主.结合图1b和1d可以得出,黄山苦茶的EGCG含量很低,仅占儿茶素类总量的4%左右;而其EGC含量很高,占儿茶素类总量的71.15%.

2.5 咖啡碱含量分析

茶样中咖啡碱变幅为0.323%-6.252%(图1f),其中南川1号和南川2号咖啡碱含量最高,分别为6.252%和5.870%,咖啡碱含量最低的是黄山苦茶及其子一代,分别为0.323%和0.363%.一般茶叶中咖啡碱含量2%-4%,咖啡碱含量高于5%,则属于高咖啡碱茶树资源,咖啡碱含量低于1%,则属于低咖啡碱茶树资源.可以初步认为南川1号和南川2号是高咖啡碱茶树资源,黄山苦茶是低咖啡碱茶树资源,甚至可以称为无咖啡碱茶树资源.在茶组植物中,天然低咖啡碱茶树资源非常稀少,黄山苦茶是一种稀少的低咖啡碱茶树资源.重

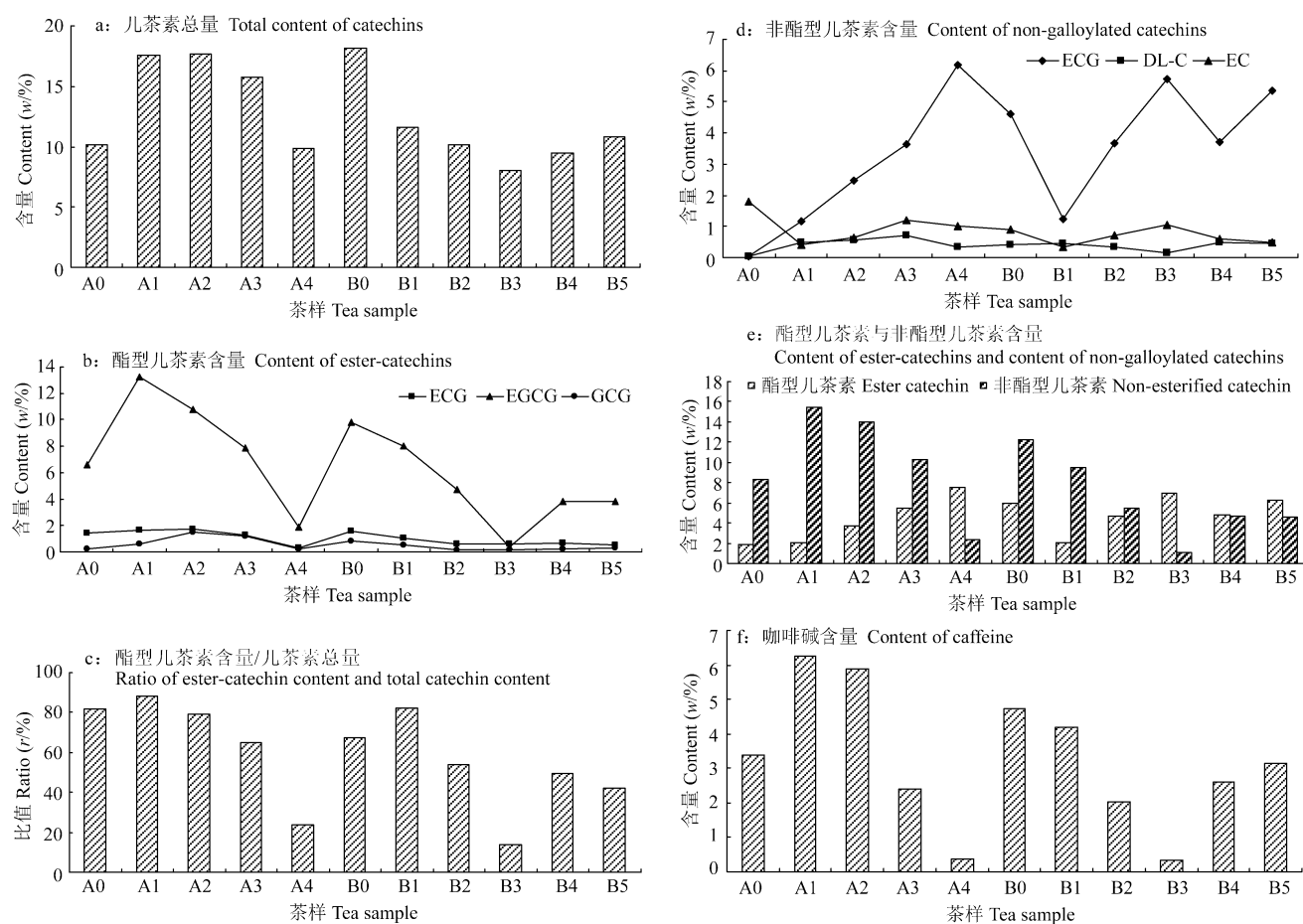


图1 茶样中儿茶素类和咖啡碱含量比较

Fig. 1 Contents of catechins and caffeine in tea samples

A和B分别代表重庆地区和四川地区的茶样; A0和B0分别代表重庆和四川地区的主要栽培品种; A1-A4及B1-B5代表不同的茶样。A0: 巴渝特早; A1: 南川1号; A2: 南川2号; A3: 南川3号; A4: 黄山苦茶子一代; B0: 早白尖; B1: 崇庆枇杷茶; B2: 梨儿茶; B3: 黄山苦茶; B4: 汉王山大茶; B4: 高县916 A and B stand for tea sample from Chongqing and from Sichuan, respectively; A0 and B0 stand for the main cultivated variety in Chongqing and in Sichuan, respectively; A1-A4 and B1-B5 stand for different tea samples. A0: Bayutezao; A1: Nanchuan No. 1; A2: Nanchuan No. 2; A3: Nanchuan No. 3; A4: first filial generation of Huangshankucha; B0: Zaobaijian; B1: Chongqing pipacha; B2: Liercha; B3: Huangshankucha; B4: Hanwangshandacha; B4: Gaoxian916

庆引种栽培的黄山苦茶子一代茶树中咖啡碱含量与黄山苦茶中咖啡碱含量相当,说明黄山苦茶的咖啡碱含量受环境影响小,其低咖啡碱含量可能是由其品种特种决定,可以作为一种低咖啡碱茶树品种选育的试材。

3 结论

通过对川渝地区野生大茶树资源的调查和筛选,初步认为南川1号、南川2号、南川3号和崇庆枇杷茶是高EGCG含量的茶树资源,其EGCG含量均高于7%,其中南川1号是超高EGCG含量的茶树资源,其EGCG含量大于13%,南川1号和崇庆枇杷茶是高酯型儿茶素/儿茶素总量之比的茶树资源,其酯型儿茶素/儿茶素总量之比大于80%;南川1号和南川2号是咖啡碱含量高的茶树资源,其咖啡碱含量高于5%,黄山苦茶是低咖啡碱茶树资源,其咖啡碱含量只有0.323%,远小于1%,是一种天然的低咖啡碱茶树资源。

参考文献 [References]

- 宛晓春. 茶叶生物化学[M]. 3版. 北京: 中国农业出版社, 2003
- Wang, H, Helliwell, K, You X. Isocratic elution system for the determination of catechins, caffeine and gallic acid in green tea using HPLC [J]. *Food Chem*, 2000, **68** (1): 115-121
- Higdon JV, Frei B. Tea catechins and polyphenols: health effects, metabolism, and antioxidant functions [J]. *Food Sci Nutr*, 2003, **43** (1): 89-143
- McKay DL, Blumberg JB. The role of tea in human health: an update [J]. *J Am Coll Nutr*, 2002, **21** (1): 1-13
- Cabrera C, Artacho R, Giménez R. Beneficial effects of green tea-a review [J]. *J Am Coll Nutr*, 2006, **25** (2): 79-99
- Chung FL, Schwartz J, Herzog CR. Tea and cancer prevention: studies in animals and humans [J]. *J Nutr*, 2003, **133** (10): 3268-3274
- Cao GH, Sofic E, Prior R. Antioxidant capacity of tea and common

- vegetables [J]. *J Agric Food Chem*, 1996, **44** (11): 3426-3431
- 8 Negishi H, Xu J W, Ikeda K. Black and green tea polyphenols attenuate blood pressure increases in stroke-prone spontaneously hypertensive rats [J]. *J Nutr*, 2004, **134** (1): 38-42
- 9 Wu CD, Wei GX. Tea as a functional food for oral health [J]. *Nutrition*, 2002, **18** (5): 443-444
- 10 Katiyar SK. Skin photoprotection by green tea: antioxidant and immunomodulations effects [J]. *Curr Drug Targets*, 2003, **3** (3): 234-242
- 11 Zheng G, Sayama K, Okubo T. Anti-obesity effects of three major components of green tea, catechins, caffeine and theanine in mice [J]. *In Vivo*, 2004, **18** (1): 55-62
- 12 Pan TH, Jankovic J, Le WD. Potential therapeutic properties of green tea polyphenols in Parkinson's disease [J]. *Drugs Aging*, 2003, **20** (10): 711-721
- 13 钟萝. 茶叶品质理化分析[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1989. 289-295
- 14 黄建安, 施兆鹏, 施英, 谷纪平, 陈金华, 龚雨顺. 乌龙茶“岩韵”与“音韵”的感官体验及化学特征[J]. 湖南农业大学学报, 2003, **29** (20): 134-136 [Huang JA, Shi ZP, Shi Y, Gu JP, Chen JH, Gong YS. Study on sense experience and chemical characteristics of Yanyun and Yinyun in Oolong Tea [J]. *Nat Sci*, 2003, **29** (20): 134-136]
- 15 中华全国供销合作总社杭州茶叶研究所. GB/T 8304-2002 茶 水分测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2002
- 16 吕海鹏, 林智, 谷纪平, 郭丽, 谭俊峰. 茶叶儿茶素组分HPLC测定中的提取方法研究[J]. 食品与发酵工业, 2007, **33** (6): 76-79 [Lü HP, Lin Z, Gu JP, Guo L, Tan JF. Study on extracting method of catechins from green tea by HPLC [J]. *Food Ferment Ind*, 2007, **33** (6): 76-79]
- 17 李萌, 王华燕, 胡文祥, 刘接卿. HPLC法快速测定茶多酚中儿茶素类及咖啡碱含量[J]. 中国医药导刊2007, **9** (6): 506-507 [Li M, Wang HY, Hu WX, Liu JQ. HPLC Determination of catechins and caffeine in tea polyphenols [J]. *Chin J Med Guide*, 2007, **9** (6): 506-507]
- 18 阮宇成, 程启坤. 茶儿茶素的组成与绿茶品质的关系[J]. 园艺学报, 1964, **3** (3): 287-300 [Ruan YC, Cheng QK. The relation between the tea catechins and the quality of green tea [J]. *Acta Hort Sin*, 1964, **3** (3): 287-300]
- 19 黄华涛, 许心青. 茶抗癌活性的动物试验和人体研究新进展[J]. 茶叶科学, 2004, **24** (1): 1-11 [Huang H, Xu XQ. Anticancer activity of tea: evidence from recent animal experiments and human studies [J]. *J Tea Sci*, 2004, **24** (1): 1-11]
- 20 林金科, 郑金贵, 陈荣冰, 陈常颂. 高EGCG含量的特异茶树种质资源的筛选与研究[J]. 作物学报, 2005, **31** (11): 1511-1517 [Lin JK, Zheng JG, Chen RB, Chen CS. Screening specific tea plant germplasm resources [*Camellia sinensis* (L.) O.Kuntze] with high EGCG content[J]. *Acta AgronSin*, 2005, **31** (11): 1511-1517]
- 21 龚志华, 田娜, 肖文军. 茶树优异资源筛选研究[J]. 湖南农业大学学报(自然科学版), 2004, **30** (6): 576-578 [Gong ZH, Tian N, Xiao WJ. On the screening of tea excellent resources[J]. *J Hunan Agric Univ (Nat Sci)*, 2004, **30** (6): 576-578]
- 22 林金科, 陈荣冰, 陈常颂, 游小妹, 张应银, 陈林, 李秀峰. 高酯型儿茶素含量的茶树资源筛选研究[J]. 茶叶科学, 2005, **25** (1): 30-36 [Lin JK, Chen RB, Chen CS, You XM, Zhang YY, Chen L, Li XF. A study on screening germplasm resources of tea plant with high ester-catechin content [J]. *J Tea Sci*, 2005, **25** (1): 30-36]