昆明学院学报　2012, 34(3):43~45　CN 53-1211/G4　ISSN 1674-5639
Journal of Kunming University

普洱生茶、熟茶与红茶主要化学成分的比较研究

杨文领,曾繁亮
(昆明学院 化学科学与技术系,云南 昆明 650214)

摘要:用高效液相色谱仪(HPLC)分析普洱生茶、熟茶与红茶的主要化学成分含量(质量分数).结果表明:普洱生茶、熟茶及红茶在278 nm处具有截然不同的色谱图及化学成分.普洱生茶保留了较多的ECG,EGCG以及C等多酚类物质;红茶因其酶促作用形成了一系列的氧化产物—茶黄素类和茶红素类,也保留了一定量的未氧化的多酚类物质;而普洱熟茶的湿热作用却只形成一定量的TR,未氧化多酚类物质的含量(质量分数)也较低,ECG和EGCG几乎完全氧化,且氧化产物中不含茶黄素类.

关键词:普洱生茶;普洱熟茶;红茶;茶多酚
中图分类号:S571.10　**文献标识码**:A　**文章编号**:1674-5639(2012)03-0043-03

Comparison Study on the Chemical Component of Puer Raw Tea, Puer Ripe Tea and Red Tea

YANG Wen-ling, ZENG Fan-liang
(Department of Chemistry Science and Technology, Kunming University, Yunnan Kunming 650214, China)

Abstract: HPLC method was chosen to analyze the contents of chemical component in Puer raw tea, Puer ripe tea and red tea. The results of chromatogram with 278 nm wavelength displayed that the chemical compositions are different in these three kinds of tea. A group of polyphenol substances such as ECG, EGCG and C were detected in Puer raw tea. Red tea also retained a given amount of polyphenol substances while a series of oxidation products like theaflavins and thearubigins were formed by the enzymatic action. The hyther of Puer ripe tea brought the major compound of TR. Meanwhile, negligible amounts of polyphenolic substances existed in Puer ripe tea because of the oxidation of tea and no oxidation products of theaflavin were found, although almost all ECG and EGCG were oxidated.

Key words: Puer raw tea; Puer ripe tea; red tea; tea polyphenol

红茶及普洱茶是云南省所生产及出口的主要茶类.普洱茶是以云南特有的大叶种茶树叶为原料加工而成,因加工方式的不同制成熟茶和生茶,生茶是未经人工发酵的晒青毛茶,即鲜茶叶经晒青(杀青的一种方式)、揉捻和干燥加工而成;熟茶是晒青毛茶经过杀青、揉捻、晒干制成晒干毛茶,再经适度潮水渥堆、晒干而成的茶;红茶是晒青毛茶经过萎凋、揉捻、发酵、干燥而成的茶[1],红茶在"发酵"过程中,鲜叶中的多酚类物质的氧化是依靠多酚氧化酶(PPO)及过氧化物酶(PO)的酶促作用而完成[2-3].普洱熟茶中多酚类物质的氧化主要是依靠湿热作用完成[4].由于加工方式的不同,导致普洱生茶、熟茶与红茶的几种主要化学成分的含量(质量分数)具有较大差异.以致对人体的功效也不同,甚至会产生截然相反的效果[5-6].

拟采用高效液相色谱仪对普洱生茶、熟茶和红茶的各主要成分表儿茶素(EC)、表没食子儿茶素没食子酸酯(EGCG)、儿茶素(C)、表没食子儿茶素(EGC)、表儿茶素没食子酸酯(ECG)和咖啡碱(Caffeine)进行分析,旨在探索其质量分数差异,了解它们的氧化产物及特点,为普洱茶和红茶的合理开发利用提供科学参数,促进我省茶叶产业的长足发展.

1　材料与方法

1.1　仪器与材料

安捷伦1100型高效液相色谱仪(美国Agilent公司);IBMPS/2色谱工作站(美国Agilent公司);VPBP210S电子分析天平(德国赛多利斯公司);TDL—5—A离心机(西安唯信检测设备有限公司);甲醇、乙腈均为色谱纯,乙酸为分析纯.

标准品:ECG,EC,EGCG,EGC,C(中国药品生物制品检定研究院提供),标准品纯度(质量分数)均≥98%;茶叶样品:选取云南不同产地的普洱生茶、普洱熟茶与红茶样品各6样.

1.2　溶液制备

1.2.1　混合对照溶液

分别取儿茶素(C)、表儿茶素(EC)、表没食子儿茶素没食子酸酯(EGCG)、表没食子儿茶素(EGC)、表儿茶素没食子酸酯(ECG)对照品适量,精密称定,置同一容量瓶中,用无水甲醇制成质量浓

收稿日期:2012-05-24
作者简介:杨文领(1968—),女,云南石林人,讲师,主要从事天然产物开发研究;曾繁亮(1989—),男,江西吉安人,本科生,主要从事天然产物开发研究.

度分别为 200,100,100,300,100 mg/L 的混合对照溶液.

1.2.2 供试溶液

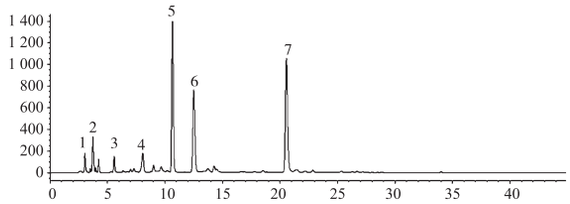
称取均匀磨细的茶样 0.300 0 g 于 10 mL 离心管中,加入在 70 ℃的水中预热过的体积分数为 70% 甲醇溶液 5 mL,立即移入 70 ℃水浴中,浸提 10 min,每 5 min 搅拌 1 次. 浸提液冷却至室温,在 3 000 r/s 转速下离心 10 min,将上清液转移至 10 mL 容量瓶中,残渣再用 5 mL 体积分数为 70% 甲醇溶液提取 1 次,重复以上操作,合并提取液定容至 10 mL,摇匀,过 0.45 μm 膜备用.

1.3 色谱条件

色谱柱:Merk C — 18 柱 (4.6 mm × 250 mm,5 μm);流速 1 mL/min;检测波长为 278 nm;柱温为 35 ℃;进样量为 50 μL;流动相 A 为 9% 乙腈与 2% 乙酸混合液,B 液为 80% 乙腈与 2% 乙酸混合液;梯度为 15 min 内由 100% A 液减至 90% A 液,15 ~ 35 min 由 90% A 液减至 70% A 液,35 ~ 45 min 保持 70% A 液.

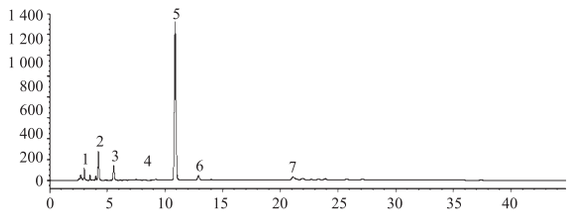
2 结果与讨论

参照色谱条件[7],茶样品中的表儿茶素(EC)、表没食子儿茶素没食子酸酯(EGCG)、儿茶素(C)、表没食子儿茶素(EGC)、表儿茶素没食子酸酯(ECG)和咖啡碱(Caffeine)均可获得较好的分离效果(如图 1 ~ 图 3),其定量分析结果见表 1 ~ 表 3.



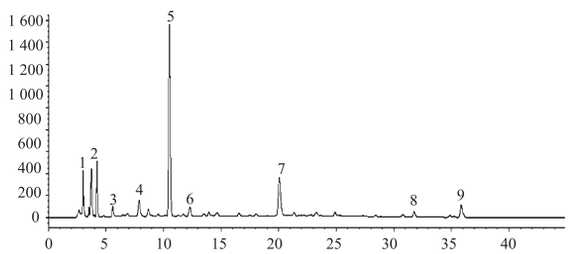
波峰:3为EGC;4为C;5为咖啡碱;6为EC+EGCG;7为ECG

图1 普洱生茶色谱图



波峰:3为EGC;4为C;5为咖啡碱;6为EC+EGCG;7为ECG

图2 普洱熟茶色谱图



波峰:3为EGC;4为C;5为咖啡碱;6为EC+EGCG;7为ECG

图3 红茶色谱图

图 1 ~ 图 3 分别为普洱生茶、普洱熟茶和红茶在 278 nm 处吸收的色谱图. 从图可以看出,咖啡碱在 3 种茶叶中的质量分数相差不大;普洱生茶中 ECG 和 EGCG 的质量分数很高,仅次于咖啡;而在普洱熟茶中 C,EGCG 和 ECG 的质量分数都非常低,几乎为零,由此可见,普洱熟茶在发酵过程中多酚类物质几乎完全被氧化. 从图 3 中可以看出红茶虽经过发酵,但 ECG 和 EGCG 依然有所保留,并未被完全氧化,还形成了一些茶黄素类氧化产物.

表 1 不同产地生茶样品中 EGC ,C,EC + EGCG, ECG 和咖啡碱的质量分数 %

序号	EGC	C	咖啡碱	EC + EGCG	ECG
生茶 1	0.692 5	0.161 1	2.216 6	5.393 5	2.477 2
生茶 2	0.681 1	0.146 8	2.651 8	4.924 4	2.231 7
生茶 3	0.793 3	0.298 3	2.650 0	4.470 1	2.596 5
生茶 4	1.326 5	0.547 2	2.792 2	6.330 4	3.118 2
生茶 5	1.554 5	0.457 7	2.523 6	6.296 9	2.958 2
生茶 6	0.926 5	0.532 7	2.958 0	5.320 6	3.001 5
平均值	0.995 7	0.357 3	2.632 0	5.456 0	2.730 6

表 2 不同产地熟茶样品中 EGC ,C,EC + EGCG, ECG 和咖啡碱的质量分数 %

序号	EGC	C	咖啡碱	EC + EGCG	ECG
熟茶 1	0.225 2	0.044 8	3.266 5	0.014 5	0.099 2
熟茶 2	0.203 2	0.084 3	2.890 4	0.166 6	0.041 6
熟茶 3	0.446 1	0.128 1	3.097 8	0.123 0	0.085 1
熟茶 4	0.178 0	0.061 5	3.014 0	0.358 8	0.046 0
熟茶 5	0.126 6	0.103 3	2.972 3	0.035 0	0.059 4
熟茶 6	0.055 7	0.036 1	2.363 3	0.013 3	0.010 4
平均值	0.205 8	0.076 4	2.417 8	0.118 5	0.057 0

表 3 不同产地红茶样品中 EGC ,C,EC + EGCG, ECG 和咖啡碱的质量分数 %

序号	EGC	C	咖啡碱	EC + EGCG	ECG
红茶 1	0.512 8	0.306 5	3.468 2	0.125 9	0.601 0
红茶 2	0.642 5	0.160 5	2.769 1	0.243 0	0.776 0
红茶 3	0.529 1	0.227 4	3.668 5	0.802 4	0.411 5
红茶 4	0.605 8	0.290 1	2.622 7	0.707 9	0.851 1
红茶 5	0.547 1	0.172 4	2.823 6	0.554 0	0.366 6
红茶 6	0.554 1	0.220 1	3.799 9	0.443 9	0.277 4
平均值	0.565 2	0.229 5	3.192 0	0.844 0	0.547 3

表 1 ~ 表 3 分别为普洱生茶、普洱熟茶和红茶样品中 C,EGC,EC + EGCG,ECG 和咖啡碱的质量分数. 从表中可以看出,普洱生茶、普洱熟茶和红茶中除咖啡碱外,其他主要化学成分的质量分数有较大的差异. 在普洱生茶中保留了大量茶多酚类物质,尤其是 ECG 和 EGCG;红茶中的 ECG 和 EGCG 质量分数略高于普洱熟茶,但依然远低于普洱生茶;而普

洱熟茶 ECG 与 EGCG 的质量分数最低,几乎接近于零.

3　小结与讨论

普洱生茶、熟茶及红茶在 278 nm 处具有截然不同的色谱图及化学成份组成. 普洱生茶在加工"杀青"过程中,由于酶的钝化作用而防止了多酚类物质的氧化,保留了较多的 ECG,EGCG 以及 C 等多酚类物质;红茶由于酶促作用形成了一系列的氧化产物—茶黄素类和茶红素类,但也保留了一些多酚类物质;普洱熟茶因其湿热作用只形成一定量的 TR,未氧化多酚类物质的含量(质量分数)也较低,但 ECG 却几乎完全氧化,且氧化产物中不含茶黄素类.

由于普洱生茶、熟茶及红茶所含主要成分不同,以致对人体产生的功效也有差异. 由于茶多酚具有收敛性,对胃有一定的刺激作用,尤其在空腹的情况下刺激性更强,所以普洱生茶对胃有强烈的刺激作用;而普洱熟茶与红茶中的大部分多酚类物质均发生了氧化其含量(质量分数)减少了;红茶中茶多酚的氧化产物茶黄素还能够促进人体消化,因此红茶不仅不会伤胃,反而能够养胃.

[参考文献]

[1]邵宛芳,CLLFFORD M N,POWELL C. 红茶及普洱茶主要成份差异的初步研究[J]. 1995,10(4):285 - 291.

[2]沈丽萍. 茶黄素研究进展[J]. 中国农学通报,2010,26(1):134 - 139.

[3]仉燕峡,李楠,韩国柱,等. 表没食子儿茶素没食子酸酯的研究进展[J]. 中草药,2006,37(2):303 - 306.

[4]王景梓,王岗,徐贵发,等. 茶多酚的药理研究[J]. 食品与药品,2006,8(3):23 - 26.

[5]杨贤强,王岳飞. 茶多酚药理药效研究进展[J]. 茶叶,2005,31(3):139 - 142.

[6]祖勉,刘艾林,杜冠华. 茶黄素及其衍生物药理作用研究进展[J]. 中国药学杂志,2011,46(20):1537 - 1541.

[7]杨贤强,曹明富,沈生荣,等. 茶多酚生物学活性的研究[J]. 茶叶科学,1993,13(1):51 - 59.

(上接第 29 页)

表 2　塑料玩具中双酚 A 的加标回收结果

玩具样品种类	本底值/μg	加标量/μg	检测值/μg	回收率/%	RSD/%
黑色塑料	0	60.00	64.92	108.20	1.2
		60.00	63.48	105.80	
		60.00	64.71	107.85	
灰色塑料	0	60.00	58.34	97.23	2.6
		60.00	58.51	97.52	
		60.00	55.88	93.13	
红色塑料	0	60.00	62.13	103.55	2.6
		60.00	59.62	99.37	
		60.00	62.52	104.20	
粉色塑料	49.80	60.00	113.47	106.12	2.9
		60.00	117.21	112.35	
		60.00	115.64	109.73	
白色塑料	54.60	60.00	116.09	102.48	3.6
		60.00	117.54	104.90	
		60.00	120.67	110.00	

3　结论

采用溶剂提取法对塑料玩具样品中的双酚 A 进行提取,并结合高效液相色谱进行定量分析,市售 5 种塑料玩具中有 2 种玩具检出双酚 A,其含量(质量分数)分别为 0.498 mg/g 和 0.546 mg/g. 所建立的分析方法进一步用于 5 种塑料的加标回收试验,回收率在 93.13% ~ 112.35%,精密度在 1.2% ~ 3.6% 之间($n = 3$),该方法适用于塑料样品中双酚 A 的分析测定. 研究结果也表明:部分市售的儿童塑料玩具中含有双酚 A,使用不当会影响儿童的身体健康,消费者和社会都应当对儿童玩具中的双酚 A 问题引起足够的重视.

[参考文献]

[1]KAISER J. Endocrine disrupters: panel cautiously confirms low-dose effects[J]. Science,2000,290(5492):695 - 697.

[2]徐靖,刘娟,汪欢晃,等. 塑料玩具中酚类环境雌激素在模拟汗液和唾液中溶出行为研究[J]. 化学分析计量,2010,19(3):19 - 21.

[3]刘海文,刘琳,刘渠. 塑料玩具中 7 种环境雌激素含量测定[J]. 中国公共卫生,2006,22(8):1003 - 1004.

[4]孙春云,张克荣,吴德生,等. 玩具气相溶出环境雌激素的高效液相色谱测定[J]. 中国公共卫生,2006,22(1):27 - 28.

[5]孙春云,张克荣,郑波,等. 市售塑料玩具 7 种环境雌激素含量调查[J]. 中国卫生检验杂志,2006,16(8):974 - 979.

[6]刘海文,林少杰,刘渠,等. 塑料玩具七种环境雌激素在模拟汗液和唾液溶出行为研究[J]. 中国热带医学,2006,6(1):39 - 41.

[7]OU J J,HU L H,HU L G,et al. Determination of phenolic compounds in river water with on-line coupling bisphenol A imprinted monolithic precolumn with high performance liquid chromatography[J]. Talanta,2006,69(4):1001 - 1006.