

茶组植物中茶氨酸和没食子酸的高压液相色谱分析*

折改梅^{1,2,3}, 张香兰¹, 陈可可¹, 许玫⁴, 张颖君^{1**}, 杨崇仁^{1**}

(1 中国科学院昆明植物研究所植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室, 云南昆明 650204;

2 北京中医药大学, 北京 100029; 3 中国科学院研究生院, 北京 100049;

4 云南省农业科学院茶叶研究所, 云南勐海 666200)

摘要: 应用高效液相色谱 (HPLC) 技术对茶属茶组的 6 种 3 变种植物叶中的茶氨酸和没食子酸含量进行定量分析。结果表明, 茶氨酸和没食子酸均普遍存在于这几种茶组植物中, 二者在大理茶与广西茶中的含量与大叶茶最为接近, 野生大理茶在云南民间亦作为茶叶的原料使用, 有悠久的历史, 提示大理茶有可能是大叶茶的基源植物之一。

关键词: 山茶属; 茶组; 没食子酸; 茶氨酸

中图分类号: Q 946

文献标识码: A

文章编号: 0253-2700 (2008) 02-246-03

HPLC Analysis of Theanine and Gallic Acid in the Species of *Camellia* sect. *Thea*

SHE Gai-Mei^{1,2,3}, ZHANG Xiang-Lan¹, CHEN Ke-Ke¹, XU Mei⁴,
ZHANG Ying-Jun^{1**}, YANG Chong-Ren^{1**}

(1 State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming, 650204, China; 2 Beijing University of Chinese Medicine, Beijing 100029, China;

3 Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

4 Tea Institute, Yunnan Academy for Agricultural Sciences, Menghai 666200, China)

Abstract: By means of HPLC technique, the theanine and gallic acid in the leaves of six species and three varieties of *Camellia* sect. *Thea* were analyzed. The results showed that both of them were generally occurred in these plants and the contents in *C. taliensis* and *C. kwangsiensis* are mostly close to those of *C. sinensis* var. *assamica*. Since the leaves of *C. taliensis* have also been historically used for preparing tea by folk peoples of Yunnan province, it could be suggest that *C. taliensis* might one of the original plants of tea.

Key words: *Camellia* sect. *Thea*; Theanine; Gallic acid

茶为世界三大饮料之一, 发源于我国。目前, 普遍认为茶的基源植物为山茶科茶属植物茶 (*Camellia sinensis* (L.) O. Kuntze) 及其变种大叶茶 (var. *assamica* (Masters) Kitamura)。在分类学上, 二者均同为茶组 (*C. sect. Thea*) 植物。我国是茶组植物的分布中心, 对茶组植物的分类至

今仍有不同的观点。张宏达 (1984) 曾将该组分为 44 种 3 变种, 其中, 我国产 43 种 3 变种, 云南有 35 种 3 变种。闵天禄 (1992) 通过细致的形态比较与考证后进行了归并, 将茶组植物订正为 12 种 6 变种。最近, 陈亮等 (2000) 建议将茶组植物进一步归并为 5 个种。茶组植物的一些

* 基金项目: 国家科技支撑课题 (2007BAD58B04); 云南省科技厅以及植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室基金

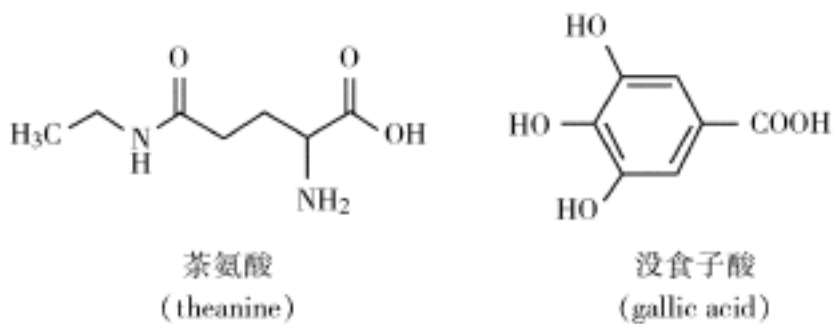
** 通讯作者: Author for correspondence; E-mail: zhangyj@mail.kib.ac.cn, cryang@mail.kib.ac.cn

收稿日期: 2007-08-03, 2007-08-17 接受发表

作者简介: 折改梅 (1976-) 女, 博士, 主要从事天然产物化学研究, 现在北京中医药大学就职。

种类有作为茶饮料使用的历史和习俗，为此，对茶组植物进行深入的研究，界定“种”的范围，阐明种系关系和系统演化的途径，对于进一步明确茶的基源植物和茶产业的发展均有重要的意义。

我们曾对云南产的大叶茶及其后发酵加工产品普洱茶的化学成分进行一系列的研究（周志宏，2000；张雯洁等，1995），建立了同时测定茶叶中茶氨酸和没食子酸含量的高压液相色谱分析技术（折改梅等，2005）。本文应用该分析手段，对茶组植物的茶氨酸和没食子酸含量进行分析，探讨二者在茶组植物中的分布及其分类学意义。



1 材料与amp;方法

1.1 试验样品

本工作所采集的样品名称依据闵天禄（1992）系统分类方法确定。茶（*C. sinensis* (L.) O. Kuntze）为四川省雅安地区名山县 2004 年秋季生产的毛茶；大叶茶（*C. sinensis* var. *assamica* (Masters) Kitamura）为云南省勐腊县易武镇半野生老茶树 2004 年秋季的晒青毛茶；大理茶（*C. taliensis* (W. W. Smith) Melchior）为云南省普洱县困龙山 2004 年秋季采制；德宏茶（*C. sinensis* var. *d-hungensis* (H. T. Chang et Chen) Ming），白毛茶（*C. sinensis* var. *pubilimba* H. T. Chang），广西茶（*C. kwangsiensis* H. T. Chang），大苞茶（*C. grandibracteata* H. T. Chang），厚轴茶（*C. crassicolumna* H. T. Chang），大厂茶（*C. tachangensis* F. C. Zhang）均于 2004 年秋季采于云南省农科院茶叶研究所国家种质勐海茶树分圃。

1.2 仪器和试剂

Waters 2695/2996 高效液相色谱仪，及其 Millennium³² 色谱数据管理系统。微量电子天平（西德）；21-6 型电热水浴锅（上海）。

色谱纯乙腈，分析纯三氟乙酸，纯水。

没食子酸标准品由普洱茶中分离纯化，并经 NMR 和 MS 等谱学数据鉴定化学结构。茶氨酸标准品由中国农业科学院茶叶研究所林智博士提供。

1.3 供试品溶液制备

称取粉碎的茶叶样品 1.5 g，加入热水 30 ml，在

80 热水浴中加热 40 min，过滤、冷却、滤液加水定容至 50 ml，0.45 μm 微孔滤膜过滤，待测。

1.4 色谱条件

按折改梅等（2005）及朱小兰等（2003）已报道的方法进行 HPLC 定量分析。

色谱柱：ZORBAX SB-C18 (4.6 × 250 mm, 5 μm)；流动相：0.05% 三氟乙酸 - 水溶液；流速 1 ml/min；UV 检测器，检测波长 203 nm；柱温 30 ，进样量 10 μl。重复测定 3 次，取平均值。

标准曲线：茶氨酸标准品线性关系： $y = 1E + 06X + 110129$ ， $R^2 = 0.9972$ ；没食子酸标准品线性关系 $y = 5E + 06X + 264302$ ， $R^2 = 0.9979$ 。

2 结果与amp;讨论

茶氨酸（theanine）为茶叶中的特征性非蛋白质氨基酸，约占茶叶中游离氨基酸总量的 50%。茶氨酸作为茶叶中的重要生理活性物质日益引起广泛的重视（Segesaka and Kakus, 1992；陈宗懋，1997；李荣林，1992）。至今为止，除山茶属植物外，在其它植物中尚未发现。没食子酸（gallic acid）是茶多酚的重要组成单元，常以酯的形式连接在儿茶素的 3 位羟基上，形成一系列的酯型儿茶素衍生物。折改梅等（2005）应用高效液相色谱（HPLC）技术，建立了同时分析茶叶中茶氨酸和没食子酸含量的方法，本方法具有良好的分离度，稳定性、重现性、以及精密度试验均符合定量分析的要求。利用该技术，本文对茶组植物叶中的茶氨酸和没食子酸含量进行分析。

按闵天禄的分类系统，茶组植物可分为子房 5 室，花柱 5 裂，以及子房 3 室，花柱 3 裂两个类群。本次研究的茶及其 3 个变种属于第 2 类群，其余 5 个种均属于第 1 类群。分析结果表明，茶氨酸和没食子酸的含量在两个类群之间没有明显的差异，二者均可认为是茶组植物共同的特征性成分，但随种类的不同，含量有较大的差异。在分析的样品中，茶氨酸的含量范围在 0.1% ~ 1.0% 之间，以茶的含量最高，大厂茶最低。大叶茶的茶氨酸含量仅为茶的一半左右。大理茶的茶氨酸含量与茶最为接近，高于大叶茶，达 0.89%（表 1）。茶氨酸为评价茶叶质量的重要化学指标之一，大理茶中高含量的茶氨酸存在，提示大理茶有可能成为制作优质茶叶的来

表 1 茶组植物中茶氨酸和没食子酸的含量 (%)

Table 1 The contents of theanine and gallic acid in the leaves of plants of sect. *Thea*

植物名称 Species	茶氨酸 theanine	没食子酸 gallic acid
茶 <i>Camellia sinensis</i>	0.98	0.0922
大叶茶 <i>C. sinensis</i> var. <i>assamica</i>	0.50	0.105
德宏茶 <i>C. sinensis</i> var. <i>dehungensis</i>	0.69	0.053
白毛茶 <i>C. sinensis</i> var. <i>pubilimba</i>	0.34	0.02
大理茶 <i>C. taliensis</i>	0.89	0.076
广西茶 <i>C. kwangsiensis</i>	0.67	0.11
大苞茶 <i>C. grandibracteata</i>	0.58	0.041
厚轴茶 <i>C. crassicolumna</i>	0.29	0.045
大厂茶 <i>C. tachangensis</i>	0.11	0.051

源。同时，大理茶分布于云南省西部至西南部，在分类学上是一个形态特征稳定、分布区清晰的自然物种，自古以来就用作茶叶的原料，在民间广泛使用。目前，尚残留不少的野生群落和人为干预后的过渡类型，以及不少的“古茶树”和“古茶园”。众所周知，栽培的大叶茶 (*Camellia sinensis* (L.) O. Kuntze var. *assamica* (Masters) Kitamura) 又称阿萨姆茶，在植物分类学上通常处理为茶的一个变种，模式标本采集于印度的茶叶种植园，至今未发现真正野生状态的个体和野生群落，阿萨姆茶作为一个自然物种的地位尚值得深入探讨。由此，大理茶的化学成分，结合形态特征及其利用历史等，提示大理茶有可能是栽培大叶茶的起源之一。这一推论有待于通过多学科的系统深入研究证明。

游离的没食子酸在茶组植物中的天然存在普遍偏低，通常在 0.02% ~ 0.10% 之间。茶及其变

种大叶茶的没食子酸含量均在 0.1% 左右，大理茶的没食子酸含量与茶和大叶茶较为接近，广西茶的没食子酸含量最高，其他种类的没食子酸含量均较低。显然，如与其他的指标相结合，没食子酸亦可作为评价茶叶质量的化学指标之一。

〔参 考 文 献〕

- 李荣林, 1992. 茶叶中茶氨酸的研究 [J]. 茶叶通讯, 3: 31—34
- 陈宗懋, 1997. 茶氨酸具有降压功能 [J]. 中国茶叶, 2: 27—31
- 张宏达, 1984. 茶属植物资源的修订 [J]. 中山大学学报 (自然科学), 1: 1—12
- Chen L (陈亮), Yu FL (虞富莲), Tong QQ (童启庆), 2000. Discussions on phylogenetic classification and evolution of sect. *thea* [J]. *J Tea Sci* (茶叶科学), 20 (2): 89—94
- Ming TL (闵天禄), 1992. A revision of *camellia* sect. *thea* [J]. *Acta Bot Yunnan* (云南植物研究), 14 (2): 115—132
- Segesaka Y, Kakus T, 1992. Pharmacological effect of theanine [C]. The Organizing Committee of ISTS, 362—365
- She GM (折改梅), Zhang XL (张香兰), Chen KK (陈可可) *et al.*, 2005. Content variation of theanine and gallic acid in Pu-Er Tea [J]. *Acta Bot Yunnan* (云南植物研究), 27 (5): 571—576
- Zhang WJ (张雯洁), Liu YQ (刘玉清), Li XC (李兴从) *et al.*, 1995. Chemical constituents of “Ecological Tea” from Yunnan [J]. *Acta Bot Yunnan* (云南植物研究), 17 (2): 204—208
- Zhu XL (朱小兰), Chen B (陈波), Luo XB (罗旭彪) *et al.*, 2003. Determination of theanine in tea by reversed-phase high performance liquid chromatography [J]. *Chin J Chromatogr* (色谱), 21 (4): 400—402
- Zhou ZH (周志宏), Yang CR (杨崇仁), 2000. Chemical constituents of crude green tea, the material of Pu-er tea in Yunnan [J]. *Acta Bot Yunnan* (云南植物研究), 22 (3): 343—350