

## 不同来源茶叶中绿原酸含量的比较

周莎, 吴小东, 刘静, 张洁, 何应金, 田信, 何雯雯, 徐小平\*

(四川大学华西药学院, 四川成都 610041)

**摘要:** 目的 检测不同来源茶叶中绿原酸的含量及地理分布特征, 探讨茶叶中绿原酸地理分布与生长环境和制作条件的相关性。方法 采用 HPLC 法, ODS 柱 (150 mm × 4.6 mm, 5 μm) 为色谱柱, 0.1% 磷酸 - 乙腈 - 三乙胺 (92: 8: 0.1) 为流动相, 流速梯度洗脱, 检测波长 323 nm。结果 不同茶叶中绿原酸的含量为 0.01 ~ 0.40 mg · g<sup>-1</sup>; 按茶叶制作特点分类, 绿原酸含量排序为苦丁茶 > 绿茶 > 黄茶 > 白茶 > 花茶 > 青茶 > 红茶 > 黑茶; 按地域分类排序依次为江北茶区 > 江南茶区 > 西南茶区 > 华南茶区。结论 茶叶中含有绿原酸, 含量的高低及地理分布与产地、种类制作工艺相关。

**关键词:** 茶; 绿原酸; 地理分布; 高效液相色谱法

中图分类号: R917

文献标识码: A

文章编号: 1006 - 0103(2008)02 - 0190 - 03

### Comparison of chlorogenic acid content in different kinds of tea

ZHOU Sha, WU Xiao - dong, LU Jing, ZHANG Jie, HE Ying - jin, TAN Xin, HE Wen - wen, XU Xiao - ping\*

(West China School of Pharmacy, Sichuan University, Chengdu 610041, China)

**Abstract:** **OBJECTIVE** To find out the contents and distributing charaters of chlorogenic acid in tea from different envitroment and different kinds To discuss the relationship between chlorogenic acid levels and producing processes **METHODS** The separation was performed on a Gemini C<sub>18</sub> column (150 mm × 4.6 mm, 5 μm) with mobile phase of 0.1% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> - acetonitril - triethylamine (92: 8: 0.1). The detection wavelength was 323 nm. **RESULTS** Chlorogenic acid could be detected in all kinds of tea (0.01 - 0.40 mg · g<sup>-1</sup>). But the contents were different depending on the origin and producing processes The contents of chlorogenic acid from high to low was kuding tea > green tea > yellow tea > white tea > flower tea > blue tea > black tea > dark tea In terms of producing area, tea from north area of the Yangtse river had the highest level, followed by the southem of Yangtse river > southwest of China > southem China **CONCLUSDN** The content of chlorogenic acid is diverse correlated with the place of produce as well as the producing technology of tea

**Key words:** Tea; Chlorogenic acid; Distribution; HPLC

CLC number: R917

Document code: A

Article D: 1006 - 0103(2008)02 - 0190 - 03

绿原酸 (3 - O - caffeoylquinic acid/chlorogenic acid, CHA) 是多酚类物质, 广泛存在各种植物体中, 是植物防御系统中的重要物质之一。具有清热解毒、保肝利胆、抗菌消炎等功效, 是多种中药材和成药的有效成分和质量指标成分<sup>[1,2]</sup>。茶 *Camellia sinensis* (L.) O. Kuntze 为山茶目山茶科山茶属多年生常绿木本植物, 含酚酸、茶多酚、茶多糖、咖啡碱、儿茶碱、鞣质等多种有利于人体健康的组分。茶叶中绿原酸的含量、分布和生理功效少有报道, 文献采用紫外分光光度法测定茶叶中的绿原酸<sup>[3]</sup>。为此, 参照文献<sup>[4]</sup>, 采用 HPLC 法测定了国内 7 个地区、8 个种类共 60 个市售茶品中的绿原酸, 分析了主要产茶区域茶叶的种类和地域分布及其绿原酸含量的分布, 完善了植物中绿原酸分布的研究, 为人们日常品茶的保健习惯提供了科学依据。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

高效液相色谱仪包括 Sepu3000 色谱工作站 (日本岛津)。绿原酸对照品 (中国药品生物制品检定所, 批号: 200212); 茶叶样品 (市售); 甲醇、乙腈为色谱纯; 水为重蒸水; 其余试剂为分析纯。

### 1.2 方法与结果

**1.2.1 色谱条件** 色谱柱为 Gemini C<sub>18</sub> 柱 (150 mm × 4.6 mm, 5 μm); 流动相为乙腈 - 水 (含 0.1% 的三乙胺和磷酸) (8: 92), 流速梯度 0.7 ml · min<sup>-1</sup> 洗脱 25 min, 再以流速 1.4 ml · min<sup>-1</sup> 洗脱; 检测波长 323 nm; 柱温 24 °C; 进样量 10 μl。CHA 与相邻峰分离度大于 2, 峰形对称, 理论板数以绿原酸计大于 8 × 10<sup>3</sup>。对照品和样品 (峨眉苦丁) 的图谱见图 1。

作者简介: 周莎 (1983 - ), 女, 正攻读药物分析专业的硕士学位。

\* 通讯作者 (Correspondent author), E - mail: xu106@sina.com

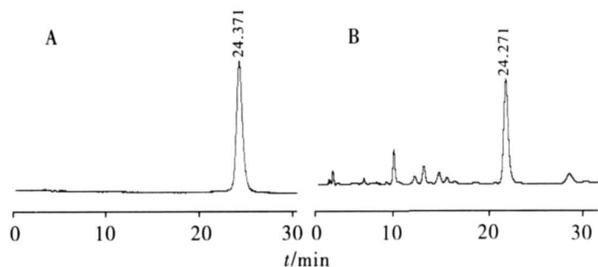


图 1 对照品溶液 (A) 和峨嵋苦丁样品溶液 (B) 的色谱图

Fig 1 Chromatogram of standard solution (A) and E mei Kuding solution (B)

1.2.2 溶液的制备 精密称取 12.5 mg CHA 对照品,加甲醇溶解并定容至 50 ml,摇匀,即得 CHA 对照品溶液。取约 2 g 茶叶样品粉末(过 3 号筛),精密称定,加入约 20 ml 90 的水,90 水浴振荡提取 45 min 后,定容至 25 ml,摇匀,5 × 10<sup>3</sup> r·min<sup>-1</sup> 离心 5 min,取上清液过 0.22 μm 微孔滤膜,取续滤液作为供试品溶液。

1.2.3 线性关系考察 取对照品适量,配成 40.00、20.00、10.00、5.00、2.50、1.25、0.625、0.25、0.05 μg·ml<sup>-1</sup> 的系列对照品溶液,分别测定,记录色谱图。以对照品溶液浓度为横坐标,峰面积为纵坐标进行直线回归,回归方程为:  $Y = 6.548 \times 10^3 X + 786.8$  ( $r = 0.9998$ ),检测限为 0.02 μg·ml<sup>-1</sup>。

1.2.4 重复性试验 取庐山云雾茶样品 5 份,按“1.2.1”“1.2.2”项下方法制备并测定,绿原酸的平均含量为 0.3086 mg·g<sup>-1</sup>,RSD = 1.73%。

1.2.5 回收率试验 精密称取 1 g 庐山云雾茶样品 9 份,分别精密加入 1.0、2.0、3.0 ml 对照品溶液,得高、中、低浓度样品各 3 份,按“1.2.6”项下方法测定绿原酸含量,回收率分别为 102.5%、99.04%、96.95%,RSD 分别为 1.04%、1.09%、0.74%。表明方法回收率较高,方法准确可靠。

1.2.6 稳定性考察 取同一供试液,在 0、0.5、2、4、6、8 h 分别进样,按“1.2.1”项色谱条件测定,峰面积的 RSD = 0.56%,表明样品溶液 8 h 内稳定。

1.2.7 样品的测定 按“1.2.1”“1.2.2”项制备并进样,分别测定峰面积,外标法计算不同品种茶叶中绿原酸的含量(表 1)。

## 2 讨论

### 2.1 绿原酸含量与茶叶地理分布的关系

分析各省(市)茶叶中绿原酸的含量,结果见表 2。不同省(直辖市)的土壤、气候、光照、降雨、制作工艺等因素的差异,导致茶叶中绿原酸的含量不同。以绿茶为例,广西的茶叶绿原酸平均含量(0.2620 mg·g<sup>-1</sup>)最高,云南(0.2602 mg·g<sup>-1</sup>)次之,重庆

(0.2320 mg·g<sup>-1</sup>)再次之。由此推测,中国西部地区气候、海拔及土壤等条件更适合绿原酸在茶叶植物

表 1 不同品种茶叶中绿原酸的含量 (n = 3)

Table 1 Contents of chlorogenic acid in different kinds of tea (n = 3)

品种	编号	茶叶名称	产地	含量 /mg·g <sup>-1</sup>
未发酵绿茶	1	羌山雀舌	四川	0.0913
	2	峨嵋苦丁	四川	0.2144
	3	珍珠茶	四川	0.2113
	4	香茶王毛峰	四川	0.3042
	5	永川秀芽	重庆	0.2276
	6	巴渝银针	重庆	0.2364
	7	江苏碧螺春	江苏	0.2167
	8	碧螺春	江苏	0.0152
	9	南京雨花茶	江苏	0.1778
	10	西湖龙井	浙江	0.1605
	11	御龙井	浙江	0.1104
	12	古丈毛尖	湖南	0.0149
	13	湖南毛尖茶	湖南	0.3089
	14	碧玉春	湖南	0.3384
	15	洞庭碧螺春	湖南	0.2069
	16	信阳毛尖	河南	0.1624
	17	都匀毛尖	贵州	0.1101
	18	手工毛尖	贵州	0.1254
	19	云南毛峰	云南	0.1681
	20	云南滇绿茶	云南	0.2050
	21	云南碧螺春	云南	0.4075
	22	太平猴魁	安徽	0.1552
	23	黄山毛峰	安徽	0.2145
	24	屯绿	安徽	0.1772
	25	紫阳毛尖	陕西	0.1689
	26	午子仙毫	陕西	0.2627
	27	陕青	陕西	0.1715
	28	召平茶	广西	0.2846
	29	桂平西山绿茶	广西	0.1271
	30	桂林绿茶	广西	0.3747
	31	庐山云雾	江西	0.3086
	32	山顶婺源绿茶	江西	0.1116
半发酵黄茶	33	峨嵋银针	四川	0.0632
	34	君山银针	湖南	0.1072
白茶	35	茅山黄峰	江苏	0.1994
	36	白毫银针	福建	0.2125
青茶	37	白牡丹	福建	0.0074
	38	银芽茶	江苏	0.1416
	39	福建铁观音	福建	0.1095
	40	福建乌龙	福建	0.0867
全发酵红茶	41	凤凰单枞	广东	0.0369
	42	祁门红茶	安徽	0.0279
	43	三级滇红	云南	0.0168
黑茶	44	云南普洱茶	云南	0.0171
	45	富硒茶	湖北	0.0103
	46	下关沱茶	云南	0.0214
花茶	47	横县茉莉花	广西	0.0946
	48	江西茉莉花茶	江西	0.0802
	49	手工花毛峰	贵州	0.0976
	50	峨嵋花毛峰	四川	0.1344
	51	茉莉花茶	四川	0.1130
	52	花毛峰	四川	0.0124
其他茶	53	海南苦丁	海南	25.6400
	54	云南元宝枫茶	云南	23.8700
	55	菊花茶	杭州	0.3637
	56	菊花茶	湖北	0.1933
	57	贡菊	安徽	0.3654
	58	金银花	安徽	22.5600
	59	玫瑰花茶	台湾	-
	60	油茶	湖南	0.0114

体内的积累。四大茶区所产茶叶按绿原酸含量的高低排序为江北 > 江南 > 西南 > 华南。

## 2.2 绿原酸含量与茶叶种类的关系

茶叶可分为基本茶和再加工茶。基本茶包括绿茶、红茶、乌龙茶、白茶、黄茶和黑茶;再加工茶包括花茶、紧压茶、果味茶和保健茶。按茶叶的采制时间可分为春茶、夏茶、秋茶。春茶香气强烈,滋味鲜爽,茶质较好;夏茶较苦;秋茶滋味较淡。按制作工艺(发酵程度)可分为绿茶、黄茶、白茶、青茶、红茶、黑茶。市场上销售的茶叶主要有绿茶、黑茶、乌龙茶、红茶及其他。其特点见表 3。

表 3 茶叶的分类、特点及绿原酸的含量

Table 3 Classes and characteristics of tea

茶类	制作工艺	制作特色	发酵度 / %	代表产品	CHA / mg · g <sup>-1</sup>
绿茶	鲜叶 - 炒青 - 揉捻 - 干燥	不发酵		龙井、碧螺春	0.1991
黄茶	鲜叶 - 炒青 - 揉捻 - 闷黄 - 干燥	微发酵	10 ~ 20	君山银针、蒙顶黄芽	0.1233
白茶	鲜叶 - 萎凋 - 烘青 - 干燥	轻度发酵	20 ~ 30	白毫银针、白牡丹	0.1205
青茶	鲜叶 - 日光萎凋 - 静置搅拌 - 炒青 - 揉捻 - 干燥	半发酵	30 ~ 60	铁观音、冻顶乌龙	0.0777
红茶	鲜叶 - 萎凋 - 揉捻 - 渥红 - 干燥	全发酵	80 ~ 90	祁门红茶、滇红	0.0224
黑茶	鲜叶 - 炒青 - 揉捻 - 渥堆 - 干燥 - 蒸压 - 成型干燥	后发酵	100	普洱茶	0.0163
花茶	鲜叶 - 炒青 - 揉捻 - 干燥 - 拌花 - 窞花 - 起花 - 烘焙 - 提花	微发酵	10 ~ 20	茉莉花茶、香片	0.0887

绿原酸为含多个双键的多酚类化合物,在光照、温度、生物酶等条件下易发生转化。绿茶的制作工艺相对简单,未经过多次晾晒、加热处理,所含 CHA 受破坏较少。绿茶中 CHA 含量较其他种类茶叶高,其后依次为黄茶、白茶、花茶、青茶、黑茶。随茶叶制作工艺增多、发酵度增高,CHA 的含量降低。其中,花茶发酵度较低,但工艺过程较多,所含 CHA 较黄茶、白茶低;红茶、黑茶等经过多步加工及发酵处理,其中 CHA 在高温、日晒、生物酶作用下逐步减少。在其他类中,苦丁茶中 CHA 含量最高,而苦丁茶为大青叶的加工制品,其 CHA 含量与杜仲叶、金银花接近,这一结果与苦丁茶、绿茶、金银花茶具有较强保健作用的常识相印证。同时提示,CHA 和茶叶的保健作用有一定关系。

## 2.3 绿原酸的含量与药效

若以茶叶中含绿原酸 0.1532 mg · g<sup>-1</sup>、1 次茶叶用量 4 ~ 8 g 计,则饮茶 1 次可摄入绿原酸 0.6128 ~ 1.2260 mg,与服药一次所吸收的绿原酸量相当。因此,人们可通过饮茶达到提高免疫力、清热解毒、降血脂、保护心血管等日常保健的目的。5 mg · kg<sup>-1</sup> 绿原酸静脉给药,连续 3 周,可使模型鼠空腹血清中胆固醇、甘油三酯分别降低 44% 和 58%,使肝组织血清中胆固醇降低 24%<sup>[5]</sup>;速克感冒胶囊中绿原酸含量为 1.83 mg · g<sup>-1</sup>。双黄连口服液绿原酸平均含量为每支 0.11 mg<sup>[6]</sup>,2005 年版《中国药典》中规定

表 2 不同产地茶叶中绿原酸的含量

Table 2 Contents of chlorogenic acid in different place of produce

茶区	产地	绿原酸含量 / mg · g <sup>-1</sup>	平均含量 / mg · g <sup>-1</sup>
江北茶区	河南	0.1624	0.1624
	陕西	0.2010	0.2010
	安徽	0.1823	0.1437
江南茶区	浙江	0.1355	0.1355
	湖南	0.2173	0.1953
	江西	0.2101	0.1668
华南茶区	广东	-	0.0369
	广西	0.2620	0.2202
	福建	-	0.1040
西南茶区	云南	0.2602	0.1393
	贵州	0.1176	0.1110
	四川	0.2058	0.1433
	重庆	0.2320	0.2320

限量为 0.60 mg · ml<sup>-1</sup>。

## 2.4 色谱条件的选择

流动相中有机溶剂乙腈比例为 8% 时,保留时间适宜,并有较好分离度和柱效。绿原酸为酸性化合物,流动相中磷酸抑制其解离而改善峰形;同时,三乙胺抑制样品中碱性杂质的解离、提高分离度。为提高分析速率,缩短分析时间,在进样后 25 min,即 CHA 出峰完全后,将流速提高至 1.4 ml · min<sup>-1</sup>,可冲出色谱柱中残留的组分。

## 参考文献:

- [1] Cheng Jin - Chun, Dai Fang, Zhou Bo, *et al* Antioxidant activity of hydroxycinnamic acid derivatives in human low density lipoprotein: Mechanism and structure - activity relationship [J]. Food Chem, 2007, 104: 132 - 139.
- [2] Marti - Mestres G, Mestres JP, Bres J, *et al* The "in vitro" percutaneous penetration of three antioxidant compounds [J]. Intem Pham, 2007, 331: 139 - 144.
- [3] 于华中, 李国章, 曹庸, 等. 紫外可见分光光度法测定茶叶中绿原酸含量 [J]. 福建茶叶, 2005, 1: 9 - 10.
- [4] 李应芳. HPLC 测定双黄连口服液中绿原酸的含量 [J]. 华西药学期刊, 2004, 19(6): 465 - 466.
- [5] 余国祥, 茆玉国, 雷群忠, 等. HPLC 法测定四妙勇安汤中绿原酸的含量 [J]. 解放军药学期刊, 2007, 23(3): 304 - 305.
- [6] 曹红, 祝业. HPLC 法同时测定双黄连口服液中绿原酸和黄芩苷的含量 [J]. 中国药品标准, 2007, 8(2): 43 - 46.

收稿日期: 2007 - 09