## 六堡茶在体外模拟胃肠道消化过程中的成分变化与 抗氧化活性变化

尹世磊,赵谋明,滕建文,韦保耀,黄丽

(广西大学轻工与食品学院,广西南宁 530004)

摘要:本文通过胃肠道消化,研究了六堡毛茶、成品茶中主要酚类物质在的含量、抗氧化能力上的变化,并以成品茶乙酸乙酯相作为对照。说明六堡茶制作过程中成分的差异导致抗氧化活性上的变化。消化前,六堡毛茶中 GA 含量相对较高;六堡成品茶中咖啡碱含量相对较高。消化后,主要的酚类物质(GA、原儿茶酸、原花青素、EGCG、GCG 和 ECG)均有 80-90%的下降。抗氧化性随之降低。GA、原花青素、EGCG、ECG 和 GCG 在毛茶水提物中与抗氧化活性呈显著相关性,在六堡茶水提物中原花青素(0.994)、EGCG(0.997)呈极其显著相关。六堡毛茶和六堡成品茶的酚类含量分别为 28.41%和 17.87%,对应的抗氧化能力为 16.73 mg/L 和15.37 mg/L。消化以后,多酚含量分别下降了 68.85%和 69.72%,对应的抗氧化活性下降了 88%和 82%。六堡成品茶抗氧化功能下降比例更低,保持能力更强。最可能影响的抗氧化活性的物质为 GA、原花青素、EGCG 和 ECG。

关键词: 六堡毛茶; 抗氧化活性; 胃肠道消化

文章篇号: 1673-9078(2017)8-88-94

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2017.8.014

# Changes in the Components and Antioxidant Activity of Liubao Tea

### during Gastrointestinal Digestion

YIN Shi-lei, ZHAO Mou-ming, TENG Jian-wen, WEI Bao-yao, HUANG Li

(College of Light Industry and Food Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract: Changes in the concentration of the main phenolic compounds and their antioxidant capacities in raw and aged Liubao tea during gastrointestinal digestion were evaluated in this study. Ethyl acetate, an extract of the aged Liubao tea, was used as a control. The results indicated that differences in the composition of Liubao tea during the production process led to changes in antioxidant activity. Before digestion, the amount of gallic acid (GA) in raw tea was relatively high, whereas high caffeine content was observed in aged tea. After digestion, the concentrations of the main phenolic compounds (GA, protocatechuic acid, procyanidins, epigallocatechin 3-gallate (EGCG), gallocatechin 3-gallate (ECG) decreased by 80~90%, and their antioxidant activities also decreased accordingly. The concentrations of GA, procyanidins, EGCG, ECG, and GCG in the aqueous extract of Liubao tea significantly correlated with their antioxidant activity. In addition, the amounts of procyanidins (0.994) and EGCG (0.997) showed a significant correlation. The percentage of phenols in raw and aged tea were 28.41% and 17.87%, respectively, and their corresponding antioxidative capacities were 16.73 mg/L and 15.37 mg/L, respectively. After digestion, the amount of polyphenols decreased by 68.85% and 69.72%, respectively, and the corresponding antioxidant activity and a higher ability to maintain antioxidant activity. The substances that most likely affected the antioxidant activities were GA, procyanidins, EGCG, and ECG

Key words: raw Liubao tea; antioxidant activities; gastrointestinal digestion

六堡茶发酵前,即毛茶[1],是指鲜叶加工后毛糙

收稿日期: 2017-01-24

基金项目:国家科学自然基金项目(31660493);广西科学科技发展项目(159832-05);广西八桂学者团队项目资助

作者简介:尹世磊(1992-),男,硕士研究生,研究方向:农产品加工及贮藏工程

通讯作者:黄丽(1979-)女,博士,副教授,研究方向:食品功能性成分 与食品安全 不精而还需要再行加工的产品。在制茶学上,制茶产品凡需要精细再加工的,泛称之为"毛茶",也称毛条,其品质特征已基本形成,可以饮用。清茶、红茶以及绿茶的原料茶也称为毛茶,分称红毛茶、绿毛茶和青毛茶。

六堡茶<sup>[2]</sup>,属黑茶类,温性茶,由毛茶经杀青、 揉捻、沤堆、复揉和干燥几道工序制成。除了具有其 它茶类所共有的保健作用外,更具有消暑祛湿、明目 清心和帮助消化的功效。科学试验和六堡茶爱好者品 践证明,六堡茶具有更强的分解油腻、降低人体类脂 肪化合物、胆固醇、甘油三酯的功效,长期饮用可以 健胃养神,减肥健身。黑茶主要的品种有安化黑砖、 花砖、茯砖、千两茶和湘尖,云南普洱茶包括紧压茶 和散茶,湖北青砖,广西六堡茶以及四川的茯砖、方 包、康砖和金尖等。

有研究报道,茶叶中的功能性成分在肠道内一方面影响脂类的消化和吸收<sup>[3]</sup>,有效地降低大鼠总胆固醇含量、甘油三酯以及低密度脂蛋白胆同醇含量<sup>[3]</sup>,同时能显著提高高密度脂蛋白胆固醇含量达到降血脂的目的,其中六堡茶的效果特别明显。另一方面大量的体内和体外研究表明,高脂饮食会引起大鼠机体内发生氧化应激<sup>[4]</sup>,氧化应激是心血管疾病发生的一个促进因素。茶叶中的化合物如茶多酚,能够通过自己抗氧化能力或者改善机体内部的抗氧化系统来抵御脂质过氧化,从而预防心血管疾病。

但目前的研究并未探讨六堡茶发酵前后的成分的 差异以及成品茶经过胃肠消化后成分差异引起的功能 变化。针对此问题,本文利用胃肠道消化途径,通过 高效液相色谱对毛茶水提物、六堡茶水提物和六堡茶 乙酸乙酯相中主要酚类成分变化进行检测,并测定其 抗氧化活性的前后变化,探讨加工与消化过程中酚类 转化与抗氧化活性变化的相关性,力图说明六堡茶消 化前后抗氧作用的差异性。

#### 1 材料和方法

#### 1.1 茶叶材料

毛茶,梧州中茶茶业有限公司; 六堡成晶茶,梧 州中茶茶业有限公司。

### 1.2 茶叶样品制备[5]

所有茶样品粉碎,用分析天平精称(感量 0.0001 g)20.0000 g 样品,以 1:10 的料液比加入 200 mL 蒸馏水,于沸水水浴浸提 20 min。重复 3 次,合并提取液并浓缩;取部分六堡成品茶浓缩物加入等体积的乙酸乙酯于分液漏斗继续摇匀,静置分层,重复操作至乙酸乙酯恢复原来的色泽,收集有机相并浓缩。真空冷冻干燥三种样品后保存待测。

#### 1.3 试验方法

1.3.1 毛茶、六堡茶水提物和乙酸乙酯相的高效液相成分检测<sup>[6]</sup>

液相条件: 检测器为光电二极管阵列检测器, 检

测波长为 278 nm; 液相柱为安捷伦 ZORBAX Eclipse Plus C18 柱(250 mm×4.6 mm, 5 μm),柱温设定为 35 °C; 流动相 A,9%(V/V) 乙腈,含有 20 mg/mL EDTA 的 2% (V/V) 乙酸。流动相 B,80% (V/V) 乙腈,含有 20 mg/mL EDTA 的 2% (V/V) 乙酸。流动相的流动速率为 1 mL/min。流动相 A 的梯度为:0~10 min,100%,10~25 min,100%~68%,并保持 10 min。然后重新设定为 100%A,在下一次注射之前平衡 15 min。1.3.2 毛茶、六堡茶水提物和乙酸乙酯相的胃肠道消化<sup>[7]</sup>

唾液消化: 茶浸液(20 mL)与 6 mL 人工唾液(KCl (89.6 g/L), KSCN (20 g/L), NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>(88.8 g/L), Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (57.0 g/L), NaCl (175.3 g/L), NaHCO<sub>3</sub>(84.7 g/L), 尿素(25.0 g/L)和 290 mg α-淀粉酶。用 0.1 mol/L HCl 调节 pH 为 7.5 混合。

胃部消化: 混合物放入包含 40 mL 水的塑料袋中,在 37 C均质 3 min. 加入溶解于 0.1 mol/L HCl 中的胃蛋白酶(0.5 g,14800 U),pH 用 HCl(6 mol/L)调节到 2,混合物在 37 C 的振荡器(250 r/min)中孵化 2 h。

胃部消化之后,胰消化模拟如下:包含胰酶(8 mg/mL)和胆酸盐(50 mg/mL) (1:1, V/V)的混合物 5 mL用 NaHCO<sub>3</sub> (0.5 mol/L)调节 pH 到 6.5,加入之前的混合物在 37  $\mathbb{C}$ 的振荡器(250 r/min)中孵化 2 h。每个消化步骤之后转移 10 mL,离心(4000 r/min,4  $\mathbb{C}$ ) 1 h,上层清液冷冻干燥。

1.3.3 毛茶、六堡茶水提物和乙酸乙酯相的清除 DPPH 自由基清除实验<sup>[8]</sup>

取 2.0 mL 试验样品与 2.0 mL、0.2 mM DPPH (溶解于 100%乙醇)混合。将混合物充分振匀并在室温下暗处静置。30 min后,反应混合物于 517 nm 处测定吸光度。以维生素 C 作为标准化合物。通过作图维生素 C (从 1 到 25 mg/L)的 DPPH 自由基清除获得标准曲线。结果通过 Y(清除率)=-0.046X (Vc 当量含量)+1.1439( $R^2$ =0.9946)来计算样品的 DPPH 自由基清除能力。所有样品重复分析三次。

#### 1.3.4 多酚含量测定[5]

取不同浓度的没食子酸( $10 \mu g/mL$ 、 $20 \mu g/mL$ 、 $30 \mu g/mL$ 、 $40 \mu g/mL$  和  $50 \mu g/mL$ )做标准液或 1 m g/mL 样液的稀释 20 倍,加入 5 mL、10%的福林酚试剂后,于 3~8 min 内加入 4 mL、7.5%的碳酸钠溶液混匀,反应 60 min 后,于 765 nm 处测定吸光值。结果通过 Y=0.0092X(没食子酸当量含量)+0.0216( $R^2=0.9983$ )来计算样品的多酚含量。所有样品重复分析三次。

#### 1.4 数据处理和分析

采用 Excel 2010、SPSS 17.0 和 origin 8.5 软件对 六堡毛茶、六堡茶在胃肠道消化前后的成分含量、总 酚含量及抗氧化能力的数据进行处理,显著性水平选 定 (p<0.05)。

#### 2 结果与分析

#### 2.1 毛茶、六堡茶水提物和乙酸乙酯相在胃肠

#### 道消化前的高效液相成分检测

按照给定的色谱条件分别对 1 mg/mL 的毛茶、六 堡茶水提物和乙酸乙酯相(图 1)进行色谱分析,横 坐标表示色谱峰的出峰时间,纵坐标表示色谱峰的响 应值大小。

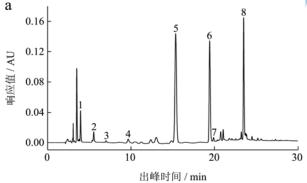
GA、GC、EGCG 和 ECG 作为茶叶中几种主要的 酚类物质,在本研究中占到总酚的 80%左右,六堡成

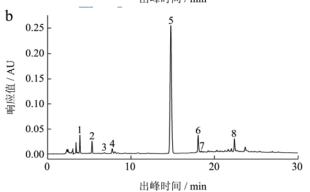
品茶与其他研究中的黑茶<sup>[9]</sup>的成分含量类似,六堡毛 茶与普洱毛茶比GA含量更高,ECG含量相对较少[10]。 且花青素和原儿茶酸均在其他研究[11]中检出,具有降 血脂、抗菌的作用。所以本文选取这几种单体进行研 究。具体的各类单体含量如表 1 所示。其中毛茶水提 物的 GA、原儿茶素、原花青素、EGCG、GCG 和 ECG 含量相比于六堡茶水提物均有不同程度的升高,进而 总酚含量也是高出11%。推测其原因,可能是由于在 发酵过程中, 酚类物质受温度、微生物等影响有不同 程度的损失。在 GC 和咖啡碱的含量上六堡茶水提物 要高于毛茶水提物,可能是在发酵过程中保存比较完 整或是有一定的生成。但是六堡茶水提物中 GA 的含 量较乙酸乙酯相中的含量占比降低, 可能是在提取过 程中, GA 有一定损失。而在乙酸乙酯相中, GA 的含 量较毛茶水提物要明显增大, 其他成分的含量占比与 毛茶类似。

表 1 毛茶、六堡茶水提物和乙酸乙酯相在胃肠道消化前的成分含量(µg/mg)

Table 1 Content of total phenolic compounds in raw tea, aged Liubao tea, and the ethyl acetate fraction before the simulated *in vitro* gastrointestinal digestion

	gusti officestifici (ilgestion								
样品	GA	GC	原儿茶素	原花青素	咖啡碱				
毛茶水提物	11.63±0.99	22.78±0.11	2.83±0.42	19.69±0.85	130.5±2.83				
六堡茶水提物	9.71±0.43	64.8±0.58	0	9.45±0.14	201.84±0.99				
六堡茶乙酸乙酯相	216.81±3.68	76.42±1.13	5.42±0.16	18.95±0.99	61.65±2.14				
样品	EGCG	GCG	ECG	多酚总量/%					
毛茶水提物	12.27±0.42	2.53±0.14	9.99±0.59	28.41±0.71					
六堡茶水提物	2.67±0.57	1.36±0.34	$1.76\pm0.57$	17.87±3.41					
六堡茶乙酸乙酯相	6.48±0.27	3.17±0.23	4.77±1.32	55.69±2.62					





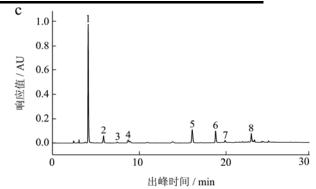


图 1 毛茶、六堡茶水提物和乙酸乙酯相在胃肠道消化前的色谱图

Fig.1 Chromatograms of raw tea, aged Liubao tea, and the ethyl acetate fraction before the simulated *in vitro* gastrointestinal digestion

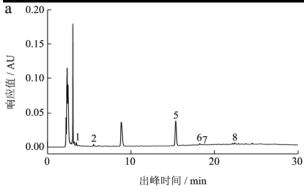
2.2 毛茶、六堡茶水提物和乙酸乙酯相在胃肠

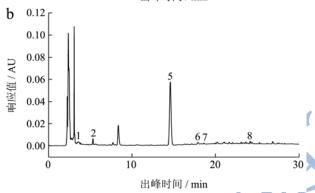
道消化后的高效液相成分检测

#### 表 2 毛茶、六堡茶水提物和乙酸乙酯相在胃肠道消化后的成分含量(µg/mg)

Table 2 Content of total phenolic compounds in raw tea, aged Liubao tea, and the ethyl acetate fraction after simulated *in vitro* gastrointestinal digestion

样品	GA	GC	原儿 茶素	原花 青素	咖啡碱	EGCG	GCG	ECG	多酚总量 /%
毛茶水提物	2.32±0.42	3.38±0.2	0	0	24.45±0.42	$0.37 \pm 0.09$	0.13±0.03	$0.31\pm0.03$	8.85±1.22
六堡茶水提物	1.74±0.12	$5.8 \pm 0.63$	0	0	49.79±0.14	0.36±0.11	$0.05\pm0.04$	$0.16\pm0.06$	5.26±0.19
六堡茶乙酸乙酯相	16.56±0.33	17.38±1.27	0	0	$16.13\pm0.2$	$0.79\pm0.01$	$0.24\pm0.02$	$0.44 \pm 0.07$	$8.74\pm0.44$





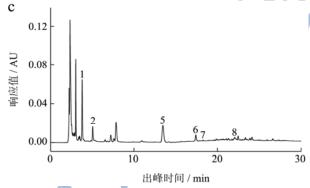


图 2 毛茶、六堡茶水提物和乙酸乙酯相在胃肠道消化后色谱图 Fig.2 Chromatograms of raw tea, aged Liubao tea, and the ethyl acetate fraction after the simulated *in vitro* gastrointestinal digestion

注: a 表示毛茶水提物; b 表示六堡茶水提物; c 表示六堡茶乙酸乙酯相; 1 表示 GA; 2 表示 GC; 3 表示原儿茶素; 4 表示原花青素; 5 表示咖啡碱; 6 表示 EGCG; 7 表示 GCG; 8 表示 ECG。

经过胃肠道消化后,如表 2 所示,毛茶水提物中 GA 的含量由  $11.63~\mu g/mg$  降至  $2.32~\mu g/mg$ ,下降了

80%; GC 含量由 22.78 μg/mg 降至 3.38 μg/mL,下降了 85%; EGCG 的含量由 12.27 μg/mg 降至 0.37 μg/mg,下降了 97%; GCG 含量由 2.53 μg/mg 降至 0.13 μg/mg,下降了 95%; ECG 含量由 9.99 μg/mg 降至 0.31 μg/mg,下降了 97%。咖啡碱的含量由 130.5 μg/mg 降至 24.45 μg/mg。整体的酚含量也由 28.41%降至 8.85%。

成品茶水提物中 GA 的含量由 9.71  $\mu$ g/mg 降至 1.74  $\mu$ g/mg,下降了 82%; GC 含量由 64.8  $\mu$ g/mg 降至 5.8  $\mu$ g/mg,下降了 91%; GCG 的含量由 1.36  $\mu$ g/mg 降至 0.05  $\mu$ g/mg,下降了 96%; EGCG 含量由 2.67  $\mu$ g/mg 降至 0.36  $\mu$ g/mg,下降了 87%; ECG 含量由 1.76  $\mu$ g/mg 降至 0.16  $\mu$ g/mg,下降了 91%; 咖啡碱含量由 201.84  $\mu$ g/mg 降至 49.79  $\mu$ g/mg。整体的酚含量由 17.87%降至 5.26%。

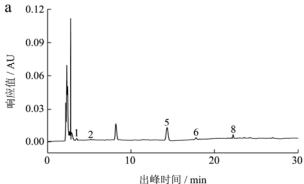
乙酸乙酯相中 GA 由 261.81 μg/mg 降至 16.56 μg/mg,下降了 94%;GC 含量由 76.42 μg/mg 降至 17.38 μg/mg,下降了 77%;原儿茶素由 5.42 μg/mg 降至 0;咖啡碱由 61.65 μg/mg 降至 16.13 μg/mg,降了 74%; EGCG 由 6.48 μg/mg 降至 0.79 μg/mg,下降了 88%; GCG 由 3.17 μg/mg 降至 0.24 μg/mg,降了 92%;ECG 由 4.77 μg/mg 降至 0.44 μg/mg,下降了 91%。这与文献中平均有 91.8%的天然儿茶素在胃肠消化后消失的结果类似 $^{[10]}$ 。

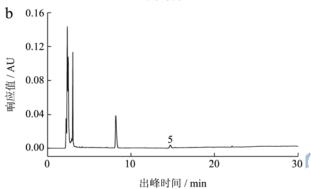
实验结果也证实茶儿茶素降解可能主要发生在肠中。初步的实验证明,pH 相对于消化酶活性要更为敏感,儿茶素的降解类似于一个无酶环境下的过程,且不会显著改变儿茶素的消化能力<sup>[12]</sup>。许多研究已经提出,在体外模拟胃肠消化过程中儿茶素将降解,可能是由于呈酸性的酚类物质在胃肠道模拟的过程中长时间与氧气和碱性物质接触而产生变化,儿茶素易于在碱性条件下发生变化<sup>[13]</sup>。降解的酚类物质产生一系列水溶性的共轭代谢物(甲基、葡糖苷酸和硫酸的衍生物)一部分会进入会通过门静脉进入体循环,还有一部分会进去结肠。另外在9 min 左右,出现一个未知峰的累积,疑似酚类物质的降解或聚合产物。而相比于 GC 和 GCG,EGCG 和 ECG 更容易被消化。可能是由于在中性 pH 附近时,B 环的邻苯三酚部分形成

半醌自由基的倾向<sup>[12]</sup>。而本研究中,在 9 min 左右出现未知新峰,疑似为儿茶素的降解产物。

#### 2.3 毛茶、六堡茶水提物和乙酸乙酯相在清除

自由基实验后的高效液相成分检测





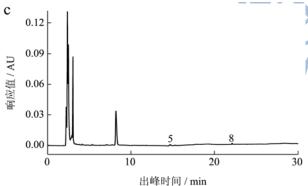


图 3 毛茶、六堡茶水提物和乙酸乙酯相在 DPPH 清除实验后的 色谱图

Fig.3 Chromatogram of raw tea, aged Liubao tea, and the ethyl acetate fraction after the DPPH scavenging experiment

注: a 表示毛茶水提物; b 表示六堡茶水提物; c 表示六堡茶乙酸乙酯相; 1 表示 GA; 2 表示 GC; 3 表示原儿茶素; 4 表示原花青素; 5 表示咖啡碱; 6 表示 EGCG; 7 表示 GCG; 8 表示 ECG。

经抗氧化后,如表 3 所示,毛茶水提物中 GA 含量由  $2.32\mu g/mg$  降至  $2.22 \mu g/mg$ ; GC 含量由  $3.38\mu g/mg$  降至  $2.43\mu g/mg$ ; 咖啡碱由  $24.45\mu g/mg$  降至  $12.24 \mu g/mg$ ; EGCG 含量由  $0.37\mu g/mg$  降至  $0.17 \mu g/mg$ ; GCG 含量由  $0.13\mu g/mg$  降至 0; ECG 含量由  $0.31 \mu g/mg$  降至  $0.29\mu g/mg$ ; 多酚总量由 8.85%降至 4.43%。

六堡茶水提物中 GA、GC、EGCG、GCG 和 ECG 的含量分别由  $1.74~\mu g/mg$ 、 $5.8~\mu g/mg$ 、 $0.36~\mu g/mg$ 、 $0.05~\mu g/mg$  和  $0.16~\mu g/mg$  降至 0; 咖啡碱的含量由  $49.79~\mu g/mg$  降至  $3.2~\mu g/mg$ ;总酚含量由 5.26%降至 2.12%。

乙酸乙酯相中 GA、GC、EGCG 和 GCG 分别由  $16.56~\mu g/mg$ 、 $17.38~\mu g/mg$ 、 $0.79~\mu g/mg$  和  $0.24~\mu g/mg$  降至 0;咖啡碱由  $16.13~\mu g/mg$  降至  $1.29~\mu g/mg$ ; ECG 由  $0.44~\mu g/mg$  降至  $0.16~\mu g/mg$ 。

由图 3 可以看出相对于毛茶水提物而言,六堡茶水提物和六堡茶乙酸乙酯相的咖啡碱含量大量降低,分析原因可能是发酵过程中的自然降解或被微生物利用,从而在 8 min 左右的时间出现新峰,且含量有所增加。有研究表明没食子酸也有效降低胆固醇的胶束溶解度,表明没食子酸部分是决定胆固醇吸收活性的关键<sup>[14]</sup>。然而体外毛茶提取物在肠腔中 EGCG 和 ECG的积累比六堡茶更高,这都表明毛茶可以作为抗氧化剂的最佳选择,并且减少葡萄糖和胆固醇摄取。

在 DPPH 清除实验后,毛茶、六堡茶水提物和六堡茶乙酸乙酯相中的主要酚类物质继续下降了约50%,9 min 左右的疑似酚类物质继续增加。如果后续实验能鉴定其成分,则对酚类物质在肠道的消化途径和消化产物的研究提供更多信息。相比于毛茶水提物,六堡茶水提物和乙酸乙酯相中的咖啡碱减少90%。或许可以说明,在 DPPH 自由基清除实验后,或者说在酚类物质脱离胃肠道,被吸收进入血液与氧气结合后,毛茶水提物中的物质可以与其特有的微生物或者成分发生物理或化学反应,从而被吸收利用。

表 3 毛茶、六堡茶水提物和乙酸乙酯相在抗氧化后的成分含量(µg/mg)

Table 3 Content of total phenolic compounds in raw tea, aged Liubao tea, and the ethyl acetate fraction after the DPPH scavenging

сърстиен										
样品	GA	GC	原儿 茶素	原花 青素	咖啡碱	EGCG	GCG	ECG	多酚 总量/%	
毛茶水提物	2.22±0.16	2.43±0.05	0	0	12.24±0.09	$0.17 \pm 0.04$	0	$0.29\pm0.04$	4.43±0.24	
六堡茶水提物	0	0	0	0	3.2±0.2	0	0	0	2.12±0.33	
六堡茶乙酸乙酯相	0	0	0	0	1.29±0.11	0	0	$0.16\pm0.01$	4.03±0.21	

## 2.4 毛茶、六堡茶水提物和乙酸乙酯相在胃肠 道消化前后抗氧化能力比较

分别取消化前 1 mg/mL、2.5 mg/mL 和 5 mg/mL 的样品进行梯度比较,看抗氧化能力的变化情况。

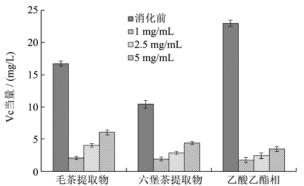


图 4 茶叶样品在体外模拟消化过程中 DPPH 清除能力的变化 Fig.4 DPPH scavenging activity of tea samples during *in vitro* simulated gastrointestinal digestion

由图4可知,未经胃肠道的各个组分的清除 DPPH 自由基的能力要明显高于经过胃肠道的组分,其抗氧 化作用在于儿茶素分子结构的酚羟基具有较强的供氢 体活性,具有相当强的还原能力,能与在自动氧化过 程中产生的游离自由基结合,中断氧化连锁反应,抑

制氢过氧化物的形成,达到抗氧保鲜的目的[15];每个 浓度的抗氧化能力变化不大,消化前六堡毛茶和六堡 成品茶的酚类含量分别为 28.41%和 17.87%, 对应的 抗氧化能力为 16.73 mg/L 和 10.37 mg/L。消化以后, 多酚含量分别下降了 68.85%和 69.72%, 对应的抗氧 化活性下降了88%和82%。六堡成品茶抗氧化功能下 降比例更低。原因是在8 min 左右又生成新的酚类物 质或聚合物。其中毛茶水提物在经过胃肠道消化后仍 保持着一定的活性。经过胃肠道消化后,即入血之前, EGCG 的含量依次为成品茶乙酸乙酯相>毛茶水提物 =成品茶水提物,ECG 的含量依次为成品茶乙酸乙酯 相>毛茶水提物>成品茶水提物, EGCG 已经据报道是 茶中最有效的抗氧化剂儿茶素,其次是 EGC 和 ECG。 所以体现出成品茶乙酸乙酯相整体的抗氧化性要高于 成品茶水提物。而毛茶水提物在经过肠道消化后仍有 相对较高的抗氧化活性,可能是在微生物的作用下部 分酚类形成了聚合物,而没有对抗氧化产生直接影响。

2.5 毛茶、六堡茶水提物和乙酸乙酯相中酚类

物质含量、自由基清除能力之间的相关关系

分别取 1 mg/mL 的样品进行三次平行试验比较, 看酚类物质含量、自由基清除能力之间的相关关系。

表 4 酚类物质含量、自由基清除能力之间的相关关系

Table 4 Correlation coefficient between polyphenolic content and free radical scavenging activities

样品	GA	GC	原儿茶素	原花青素	咖啡碱	EGCG	GCG	ECG
毛茶水提物	0.963	0.633	0.942	0.957	0.789	0.965	0.954	0.96
六堡茶水提物	0.968	0.549	0	0.994	0.532	0.997	0.587	0.985
六堡茶乙酸乙酯相	-0.772	-0.656	0	0	-0.791	-0.581	-0.505	-0.62

由表 4 可知,GA、原花青素、EGCG 和 ECG 都与抗氧化活性显著相关。其中,在毛茶水提物中 GCG (0.954)也呈显著相关性;在六堡茶水提物中原花青素 (0.994)、EGCG (0.997)呈极其显著相关。而在乙酸乙酯相中不具有正相关性,可能是酚类物质过于单一,浓度较高,产生拮抗或者无法产生协同作用,大大影响了其在胃肠道消化中的抗氧化性。

#### 3 结论

3.1 在胃肠道消化前,毛茶水提物以 EGCG、GCG 和 ECG 为主,其中 GA 仍具有较高含量;六堡茶水提物中,咖啡碱的含量大幅上升,GA 含量有所降低;乙酸乙酯相中,GA 含量明显高过其他成分。在胃肠道消化后,毛茶、六堡茶水提物和六堡茶乙酸乙酯相中的主要酚类物质下降了 80~90%,以咖啡碱为主。清除自由基实验后,所有茶样中均以 8 min 酚类物质

为主,毛茶中含有少量咖啡碱。

3.2 胃肠道消化前,六堡毛茶和六堡成品茶的酚类含量分别为 28.41%和 17.87%,对应的抗氧化能力为 16.73 mg/L 和 10.37 mg/L。消化以后,多酚含量为 8.85%和 5.26%,分别下降了 68.85%和 69.72%,对应的抗氧化活性下降了 88%和 82%。其中六堡成品茶抗氧化功能下降比例更低。说明六堡成品茶在保护茶叶的抗氧化活性上更为突出。

3.3 在毛茶中 GA、原儿茶素、原花青素、EGCG、ECG 和 GCG 都显著影响其抗氧化活性;在六堡茶中GA、原花青素、EGCG 和 ECG 显著影响其抗氧化活性且原花青素和EGCG呈极其显著。而乙酸乙酯相中,不具有正相关显著性。说明 GA、原儿茶素、EGCG、GCG 和 ECG 都是在消化系统中较强抗氧化性的物质,从而是影响着胃肠道的功能活性物质。其中最具影响的物质单体为 EGCG 和 ECG。

#### 参考文献

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会.中国植物志[M].北京: 科学出版社,2004 Editorial Committee of Chinese flora of Chinese Academy of Sciences. Chinese flora [M].Beijing: Science press, 2004
- [2] 焦杨.六堡茶加工工艺及发展状况[J].广东茶业,2010, 3:12-15
  - JIAO Yang. Processing technology and development of liubao tea [J]. Guangdong Tea, 2010, 3: 12-15
- [3] 胡凯.茶叶功能性成分体外降血脂的机理研究[D].广州:华南理工大学.2011
  - HU Kai. The mechanism study of lowering plasma cholesterol by functional ingredients of tea *in vitro* [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2011
- [4] 张名位.黑米抗氧化与降血脂的活性成分及其作用机理 [D].广州:华南师范大学,2003 ZHANG Ming-wei. Antioxidation and hypolipidemic effect mechanisms and their active components in black rice [D]. Guangzhou: South China Normal University, 2003
- [5] 张名娥,杨乔中,陈兴荣,等.茶叶有效成分的综合提取分离 实验研究[J].大理学院学报,2009,8(12):19-20 ZHANG Ming-e, YANG Qiao-zhong, CHEN Xing-rong, et al. Study on extraction and separation of effective components from tea [J]. Journal of Dali University, 2009, 8(12): 19-20
- [6] GB/T 8313-2008,茶叶中茶多酚和儿茶素类含量的检测方法[S]
  GB/T 8313-2008, Determination of total polyphenols and catechins content in tea [S]
- [7] Gian Carlo Tenore, P Campiglia, D Giannetti, et al. Simulated gastrointestinal digestion, intestinal permeation and plasma protein interaction of white, green, and black tea polyphenols [J]. Food Chemistry, 2015, 169: 320-326
- [8] Xiao P, Huang H, Chen J, et al. *In vitro* antioxidant and anti-inflammatory activities of Radix Isatidis extract and

- bioaccessibility of six bioactive compounds after simulated gastro-intestinal digestion [J]. Journal of Ethnopharmacology, 2014, 157: 55-61
- [9] 吴香兰.黑茶改善小鼠胃肠道功能的实验研究[D].长沙:湖南农业大学,2013
  - WU Xiang-lan. Experimental study of dark tea improving gastrointestional fuction in mice [D]. Changsha: Hunan Agricultural University, 2013
- [10] 谢娇枚.黑毛茶存放过程中品质化学研究[D].长沙:湖南农业大学,2013
  - XIE Jiao-mei. Studies on the chemical quality of raw dark tea during storage [D]. Changsha: Hunan agricultural university, 2013
- [11] 刘仲华.黑茶化学物质组学与降脂减肥作用机理研究[D]. 北京:清华大学,2014
  - LIU Zhong-hua. Researches on chemomics and functional mechanism of hypolipidemic and anti-obesity of dark tea [D]. Beijing: Tsinghua University, 2014
- [12] R J Green, A S Murphy, B Schulz, et al. Common tea formulations modulate in vitro digestive recovery of green tea catechins [J]. Molecular Nutrition & Food Research, 2007, 51(9): 1152-1162
- [13] S M Shim, S H Yoo, C S Ra, et al. Digestive stability and absorption of green tea polyphenols: Influence of acid and xylitol addition [J]. Food Research International, 2012, 45: 204-210
- [14] Kirana Chandra, Rogers Paul F, Bennett Louise E, et al. Naturally derived micelles for rapid in vitro screening of potential cholesterol lowering bioactives [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2005, 53: 4623-4627
- [15] 张新强.茶多酚的制备、化学改性和脂溶性茶多酚抗氧化性能评价[D].西安:西北大学.2004
  - ZHANG Xin-qiang. Preparation and chemical modification on tea polyphenols and the study on the antioxidant activity [D]. Xi'an: Northwest University, 2004