

М. Н. ЗАПРОМЕТОВ

**СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА ЧАЙНОГО ТАННИНА  
МЕТОДОМ ХРОМАТОГРАФИИ***(Представлено академиком А. И. Опариным 9 X 1952)*

Уже давно известно, что хороший чай может быть получен только из молодых 2—3-листных побегов (флешей) чайного растения. Взрослые же, заметно огрубевшие листья плохо ферментируются и вообще не пригодны для изготовления черного чая (1).

Препараты аморфного таннина, выделяемые из грубых листьев, имеют несколько больший молекулярный вес (2), меньшее содержание мета- (3) и рядовых (4) гидроксиллов, чем соответствующие препараты из молодых листьев. Кроме того, и само содержание таннина в грубых листьях понижено. Следует, однако, признать, что одних этих показателей недостаточно для того, чтобы судить, почему же огрубевшие листья не пригодны для изготовления чая. Действительно, из работы А. Л. Курсанова и М. И. Бровченко (5) можно видеть, что 2-листные побеги различных сортов чайного растения заметно отличаются между собой как по количеству таннина, так и по его молекулярному весу, содержанию эфирно-связанной галловой кислоты и т. п. Тем не менее, все они могут служить сырьем для получения чая. Таким образом, качество чайного таннина определяется, повидимому, преимущественно какими-то иными показателями и прежде всего составом или соотношением отдельных компонентов таннина — катехинов.

Для выяснения того, какие же катехины обеспечивают нормальную ферментацию чайных листьев и тем самым являются ответственными за качество чайного таннина, мы подвергли сравнительному изучению дубильные вещества листьев различного возраста. Методической основой послужил разработанный нами ранее (6) хроматографический способ количественного разделения чайного таннина на колонках из силикагеля.

Образцы для этой цели были собраны во второй половине августа 1951 г. на хозяйственной плантации Всесоюзного научно-исследовательского института чая и субтропических культур в Анасеули. С каждого вегетирующего стебля отбирался 2-лиственный флеш (почка и прилегающие к ней два первых самых нежных листочка) и взрослые, заметно огрубевшие, 5-е и 6-е листья. Материал сразу же после сбора фиксировался горячим воздухом при температуре 85—90° с использованием для этой цели пода сушильной печи на чайной фабрике.

Аморфные препараты чайного таннина выделялись по ранее описанной методике (6). Выход таннина из 2-листных флешей 15,4%, из 5—6-го листьев 12,3%.

3 г такого препарата многократно растирались в фарфоровой ступке с небольшими порциями влажного серного эфира. Полученный раствор пропускаться через колонку, содержащую 60 г силикагеля, что приводи-

ло к четкому отделению *d,l*-галлокатехина и *l*-эпигаллокатехина от основной массы катехинов (фракция А). Дополнительная хроматография фракции А на свежих колонках из силикагеля давала возможность выделить *l*-эпикатехингаллат, *l*-эпигаллокатехингаллат и *l*-галлокатехингаллат.

Содержание *l*-эпикатехина, *d,l*-катехина и флавоноидного глюкозида определялось методом комбинированного разделения (6). В образце таннина из 5—6-го листьев неожиданно был обнаружен в малых количествах еще один катехин, передвигающийся на колонке между *d,l*-катехином и *l*-галлокатехингаллатом; ближе он не исследовался.

В табл. 1 представлено содержание катехинов в 2-листных флешах и соответствующих им 5—6-х листьях.

Таблица 1

Содержание катехинов в 2-листных флешах и 5—6-х листьях (в % на 1 г сухого веса листьев)

Вещество	2-листной флеш	5—6-е листья
<i>l</i> -эпикатехин . . . . .	0,21	0,12
<i>d, l</i> -катехин . . . . .	0,07	0,03
<i>l</i> -эпигаллокатехин . . . . .	1,32	1,29
<i>d, l</i> -галлокатехин . . . . .	0,23	0,20
<i>l</i> -эпикатехингаллат . . . . .	1,59	0,91
<i>l</i> -эпигаллокатехингаллат . . . . .	6,35	3,66
<i>l</i> -галлокатехингаллат . . . . .	0,21	0,27*
Всего . . . . .	9,98	6,48

\* Содержит еще один неизвестный катехин.

Общее содержание катехинов (на 1 г сухого веса) в 2-листных флешах более чем в 1½ раза превышает их содержание в 5—6-х листьях. Различие особенно велико в случае *l*-эпикатехина, *d,l*-катехина, *l*-эпигаллокатехингаллата и *l*-эпикатехингаллата.

Однако приведенные выше цифры еще не характеризуют состава чайного таннина, поскольку огрубевшие листья вообще содержат меньшие его количества. Для выяснения различий в составе самого таннина необходимо сопоставлять значения, найденные для фракции, растворимой в серном эфире, так как именно превращения этой фракции и являются основным для чайной технологии, определяя собой качество получаемого чая (7).

Из табл. 2 видно, что при старении чайных листьев в составе их таннина уменьшается содержание простых катехинов с орто-расположением гидроксильных групп (*l*-эпикатехин, *d,l*-катехин) и увеличивается содержание простых катехинов с рядовыми гидроксильными группами (*l*-эпигаллокатехин, *d,l*-галлокатехин). Общее количество орто-катехинов (*l*-эпикатехин + *d,l*-катехин + *l*-эпикатехингаллат) также уменьшается при старении листьев.

Поскольку окислительно-восстановительные потенциалы орто-форм значительно выше, чем рядовых (для пирокатехина  $E_0 = 0,792$  мв, а для пирогаллола  $E_0 = 0,713$  мв (8)), то при ферментации молодых чайных листьев создается возможность более интенсивных вторичных окислительных процессов. Так например, пирокатехин, в отличие от пирогаллола, способен в присутствии полифенолоксидазы вызывать окислительное дезаминирование некоторых аминокислот (9, 10), вступать во

Таблица 2

Состав чайного танина 2-листных  
флешей и 5—6-х листьев  
(фракция, растворимая в серном эфире)

Вещество	Содержание в %	
	2-листной флеш	5—6-е листья
<i>l</i> -эпикатехин . . . . .	1,98	1,76
<i>d, l</i> -катехин . . . . .	0,65	0,43
<i>l</i> -эпигаллокатехин . . . . .	12,67	19,04
<i>d, l</i> -галлокатехин . . . . .	2,16	2,98
<i>l</i> -эпикатехингаллат . . . . .	15,30	13,47
<i>l</i> -эпигаллокатехингаллат . . . . .	60,96	53,93
<i>l</i> -галлокатехингаллат . . . . .	2,06	3,89*
Флавоноидный глюкозид . . . . .	0,33	следы
Пигменты . . . . .	2,42	2,78
Всего . . . . .	98,53	98,28

\* Содержит еще один неизвестный катехин.

взаимодействие с анилином <sup>(11)</sup> и т. п. Повышение относительных количеств орто-катехинов углубляет ферментативное окисление чайного танина: смесь равномолярных количеств танина и *l*-эпикатехина поглощает на 40% больше кислорода и выделяет удвоенное количество углекислоты <sup>(12)</sup>. Повидимому, именно большее содержание орто-катехинов и является наиболее важным отличием танина 2-листных флешей, ответственным за так называемое «качество чайного танина».

Изучение ферментативного окисления катехинов при помощи полифенолоксидазы показало, что чайный танин следует рассматривать не как простую сумму веществ, а как сложную окислительно-восстановительную систему, количественные изменения компонентов которой вызывают глубокие качественные различия в ходе окислительных процессов. При этом, по нашему мнению, особенно важное значение имеет отношение  $\frac{\text{простые орто-катехины}}{\text{простые галлокатехины}}$ . Это отношение определяет ход и глубину ферментативного окисления всего комплекса чайного танина. Чем оно больше, тем быстрее и глубже окисляется чайный танин и тем шире круг возможных вторичных реакций. Для танина 2-листных флешей отношение:  $\frac{l\text{-эпикатехин} + d,l\text{-катехин}}{l\text{-эпигаллокатехин} + d,l\text{-галлокатехин}} = 0,18$ , для танина

5—6-х листьев оно равно 0,10. Таким образом, у танина 2-листных флешей эта величина почти вдвое выше, чем у танина 5—6-х листьев, т. е. с увеличением возраста чайных листьев в их танине происходит превращение орто- (—ОН) в рядовые. Отсюда меньшая способность танина огрубевших листьев к вторичному окислению, меньшая величина его окислительно-восстановительного потенциала. Поэтому можно думать, что трудность ферментации грубого материала объясняется не только и не столько малой активностью полифенолоксидазы <sup>(13)</sup>, сколько относительно малым количеством катехинов с наиболее высоким значением  $E_0$ .

Из данных табл. 2 следует также, что с увеличением возраста листьев в их танине уменьшается содержание эфирно-связанной галловой кислоты (галлаты) и почти полностью исчезает флавоноидный глюкозид.

Полученные результаты позволяют прийти к выводу, что состав тан-

нина меняется с возрастом чайного растения. При старении листьев в их таннине понижается содержание простых орто-катехинов (*l*-эпикатехин, *d,l*-катехин) и увеличивается количество простых галлокатехинов (*l*-эпигаллокатехин, *d,l*-галлокатехин), что уменьшает способность чайного таннина к вторичному окислению.

Автор глубоко благодарен проф. А. Л. Курсанову за советы и внимание к работе.

Институт биохимии им. А. Н. Баха  
Академии наук СССР

Поступило  
19 IX 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Сборн. Биохимия чайного производства, изд. АН СССР, 1 (1935); 2 (1936); 3 (1937); 4 (1940); 5 (1946); 6 (1950).
- <sup>2</sup> М. И. Бровченко, Состав дубильных веществ различных органов и разновидностей чайного куста, Автореферат кандид. диссерт., М., 1952.
- <sup>3</sup> Н. Н. Крюкова, Биохимия чайного производства, 5, 41 (1952).
- <sup>4</sup> М. Н. Запрометов, Биохимия, 15, 137 (1950).
- <sup>5</sup> А. Л. Курсанов, М. И. Бровченко, Биохимия чайного производства, 6, 31 (1950).
- <sup>6</sup> М. Н. Запрометов, Биохимия, 17, 97 (1952).
- <sup>7</sup> А. Л. Курсанов, Синтез и превращение дубильных веществ в чайном растении, VII Баховское чтение, М., 1952.
- <sup>8</sup> E. G. Ball, Tung-tou Chen, J. Biol. Chem., 102, 691 (1933).
- <sup>9</sup> M. E. Robinson, R. A. McCance, Biochem. J., 19, 251 (1925).
- <sup>10</sup> H. S. Raper, Ergebn. Enzymforsch., 1, 270 (1932).
- <sup>11</sup> C. E. M. Pugh, H. S. Raper, Biochem. J., 21, 1370 (1927).
- <sup>12</sup> А. Л. Курсанов, М. Н. Запрометов, Биохимия, 17, 230 (1952).
- <sup>13</sup> В. Р. Попов, Окислительные процессы в производстве чая, Автореферат кандид. диссерт., М., 1952.