Доклады Академии Наук СССР
1954. Том XCIX, № 6

БИОХИМИЯ

К. М. ДЖЕМУХАДЗЕ и Г. А. ШАЛЬНЕВА

ПРЕВРАЩЕНИЕ КАТЕХИНОВ ПРИ РАЗВИТИИ ЧАЙНОГО ЛИСТА

(Представлено академиком А. И. Опариным 20 X 1954)

Исследованиями последних лет установлено, что таннин чайного листа представляет собой не химически однородное вещество, а смесь ряда соединений (1–3). В частности, из чайного листа разного происхождения было выделено и изучено несколько катехинов (4,5). Установлена Р — витаминная активность чайных катехинов (6), изучены их окислительные свойства во время переработки (7).

Настоящее исследование было предпринято нами для изучения количественных и качественных превращений катехинов в процессе роста и развития чайного листа.

В июне 1954 г. на плантациях Чаквинского филиала Всесоюзного научно-исследовательского института чая и субтропических культур собирались двухлистные и трехлистные нормальные побеги (флеши) и взрослые листья. Трехлистные побеги быстро делились на почку, первый лист, второй, третий и стебель. Материал обрабатывался паром в течение 3 мин. и высушивался в сушильном шкафу при температуре 95—100°. Фиксированный таким образом материал подвергался анализу.

Количественное определение катехинов производилось по разработанному нами методу, основанному на принципе распределительной хроматографии на бумаге (круговая хроматография). Из листа хроматографической бумаги «Ленинградская быстрая», предварительно очищенной от примесей, вырезается диск диаметром 22—24 см. В центре диска делается щель длиной 0,3 см, куда вставляется фитилек длиной 7—7,5 см из той же бумаги. На расстоянии 2 см от центра наносится испытуемый раствор, содержащий 40—80 γ катехинов, и быстро высушивается в токе холодного воздуха или в токе азота — для предотвращения окисления катехинов. Хроматографической камерой служит вакуум-эксикатор. На дно эксикатора ставится стаканчик с растворителем (80 мл нормального бутилового спирта + + 64 мл воды + 25 мл ледяной уксусной кислоты + 1 мл этиленгликоля), который по фитильку подается к диску. Проявление хроматограмм проводится в атмосфере азота. Сушатся хроматограммы на воздухе.

Для количественного определения катехинов прежде всего необходимо определить их местоположение на хроматограмме. Этого можно достигнуть или опрыскиванием контрольного сектора хроматограммы 1% раствором (8) ванилина в конц. HCl (см. рис. 1), или обнаружением катехинов при помощи ультрахемископа (9). В большинстве случаев мы пользовались последним способом. Участки хроматограммы, поглощающие ультрафиолетовые лучи, очерчиваются и вырезаются.

Вырезанные кусочки хроматограммы одним концом закладываются в складку хроматографической бумаги и зажимаются двумя стеклян-

ными пластинками. Свободный край бумаги вставляется в хроматографическую лодочку, которая вмонтирована в вакуум-эксикатор (камера для элюирования). Для собирания элюата каждый кусочек вырезанной хроматограммы свободным концом опускается в градуированную пробирку. Элюирование производится 96% этиловым спиртом в атмосфере азота. Длительность элюирования 20 час. Объем элюата доводится до 0,5 мл, затем приливается 2,5 мл 1% раствора ванилина в конц. HCl и развивающаяся окраска определяется в электрофотоколориметре системы М. С. Шипалова.

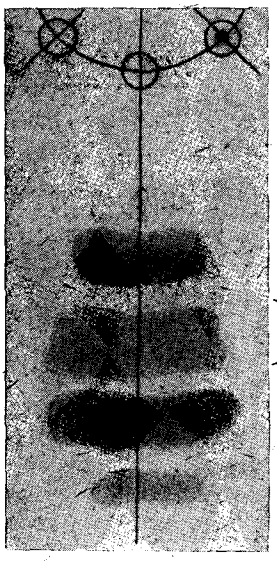


Рис. 1. Хроматограмма катехинов чайного листа. *1* — *l*-эпигаллокатехин, *2* — *l*-эпикатехин + *d*,*l*-катехин + + *d*,*l*-галлокатехин, *3* — *l*-эпигаллокатехингаллат, *4* — *l*-эпикатехингаллат

Калибровочные кривые были составлены на чистых растворах *l*-эпикатехингаллата, *l*-эпигаллокатехина, *l*-эпигаллокатехингаллата и *l*-эпикатехина. По последнему определяются суммарно *l*-эпикатехин, *d*,*l*-катехин и *d*,*l*-галлокатехин.

Вышеописанным методом анализировались водные экстракты, полученные 45-минутным извлечением в кипящей водяной бане. Результаты анализов двухлистных нормальных побегов и взрослых листьев сведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что с увеличением возраста чайного листа значительно повышается содержание *l*-эпигаллокатехина и катехинов, определяемых нами суммарно (*l*-эпикатехин, *d*, *l*-катехин и *d*, *l*-галлокатехин). Содержание же *l*-эпигаллокатехингаллата и *l*-эпикатехингаллата, напротив, с увеличением возраста листа снижается. Близкие результаты в этом направлении были получены и в других исследованиях ([10],[11]).

В литературе отсутствуют данные о составе катехинов чайного листа на ранних стадиях его развития. Известно, что активный период роста трехлистного флеша длится 20 дней, а для развития одного листа на продуктивном побеге требуется от 3 до 6 дней ([12]). Поэтому для исследования брались отдельные части чайного побега разного возраста: 2-дневная растущая почка, 6-дневный первый лист, 12-дневный второй лист, 18-дневный третий лист, 20-дневный стебель.

Таблица 1

Содержание катехинов в двухлистных флешах и во взрослых листьях (в % от их суммы)

	Двухлистные флеши	Взрослые листья
l-эпигаллокатехин	20,5	33,8
l-эпикатехин + + *d*,*l*-катехин + + *d*,*l*-галлокатехин	13,3	17,1
l-эпигаллокатехингаллат	55,6	41,3
l-эпикатехингаллат	10,5	7,6

Результаты анализов сведены в табл. 2.

В данных табл. 2 прежде всего привлекает внимание то, что в составе катехинов всех частей чайного побега, за исключением стебля, преобладают галлированные катехины. При этом в первом листе количество их превышает 76%, в стебле же они составляют лишь 45,8%. В листьях чайного побега из галлированных катехинов преобладает *l*-эпигаллокатехингаллат, достигающий в первом листе 61,2%. Содержание *l*-эпигаллокатехингаллата заметно падает от первого листа к третьему и достигает минимума в стебле.

Интересно отметить, что в почке содержание *l*-эпигаллокатехин-

галлата оказывается меньше, чем в первом листе. Этим, видимо, объясняется то, что почка, как правило, содержит меньше дубильных веществ, чем первый лист ([13],[14]).

Содержание другого галлированного катехина — *l*-эпикатехингаллата закономерно падает от почки к третьему листу и достигает минимума в стебле.

Рассмотрение данных по динамике *l*-эпигаллокатехингаллата и *l*-эпикатехингаллата в связи с развитием чайного флеша позволяет думать, что молодые, следовательно, и наиболее жизнедеятельные части чайного побега более интенсивно синтезируют и накапливают эти вещества.

Отсюда можно сделать заключение, что *l*-эпигаллокатехингаллат и *l*-эпикатехингаллат являются теми веществами чайного листа, от которых зависит качество чая.

Таблица 2

Количественный состав катехинов отдельных частей чайного побега*

	Почка	1-й лист	2-й лист	3-й лист	Стебель
l-эпигаллокатехин	19,6 16,1	24,2 16,4	32,1 21,3	36,1 27,9	22,0 36,0
l-эпикатехин + + *d*, *l*-катехин + + *d*, *l*-галлокатехин	7,8 6,4	10,2 6,9	14,3 9,4	15,0 11,5	11,1 18,2
l-эпигаллокатехингаллат	70,0 57,5	90,4 61,2	86,1 57,0	64,9 50,1	23,4 38,3
l-эпикатехингаллат	24,2 19,9	22,7 15,3	18,4 12,1	13,4 10,3	4,6 7,5

* Числители — в мг на 1 г сухого веса, знаменатели — в процентах от суммы катехинов.

Особый интерес представляют данные по превращению простых катехинов. Из приведенных нами данных видно, что содержание *l*-эпигаллокатехина и катехинов, определяемых суммарно (*l*-эпикатехин, *d*, *l*-катехин, *d*, *l*-галлокатехин) увеличивается от почки к третьему листу и достигает максимума в стебле. Одно из предположений при объяснении этого явления может состоять в том, что синтез этих веществ усиливается при увеличении возраста чайного листа. Однако не исключена возможность передвижения простых катехинов из молодых частей побега в старые. Об этом свидетельствует большое содержание в стебле *l*-эпигаллокатехина и катехинов, определяемых суммарно.

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

Поступило
14 X 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Л. Курсанов, Биохимия, **6**, 312 (1941). [2] М. А. Бокучава, Биохимия, **11**, 263 (1946). [3] К. М. Джемухадзе, Изв. АН СССР, сер. биол., № 3 (1950). [4] М. Н. Запрометов, Биохимия, **17**, 97 (1952). [5] A. E. Bradfield, M. Penney, J. Chem. Soc. (London), 2249 (1948); A. E. Bradfield, E. Bate-Smith, Biochem. et Biophys. Acta, **4**, 441 (1950). [6] А. Л. Курсанов, В. Н. Букин, К. Л. Поволоцкая, М. Н. Запрометов, Сборн. Биохимия чайного производства, **6**, 170 (1950). [7] А. Л. Курсанов, М. Н. Запрометов, Биохимия, **17**, 230 (1952). [8] А. А. Курсанов, Биохимия, **6**, 128 (1941). [9] Е. М. Брумберг, ДАН, **72**, 885 (1950). [10] А. Л. Курсанов, К. М. Джемухадзе, Биохимия, **13**, 61 (1948). [11] М. Н. Запрометов, ДАН, **87**, № 4 (1952). [12] К. Е. Бахтадзе, Биология, селекция и семеноводство чайного растения, М., 1948. [13] В. Е. Воронцов, Биохимия чая, М., 1946. [14] Н. Н. Крюкова, Сборн. Биохимия чайного производства, **5** (1946).