

Доктор химических наук
Я.И. Яшин,
кандидаты химических наук
А.Я. Яшин,
Н.И. Черноусова

Хроматография чая

*Первая чашка чая слегка оросила мои губы и гортань;
вторая — прогнала прочь мое одиночество;
третья — просветлила мой ум;
четвертая — пронесла сквозь мое тело испарину;
пятая чашка — очистила каждый атом моего существа;
шестая — породила меня с бессмертием;
седьмая — почти что предел моих возможностей.*

Китайский поэт Лю Танг (VIII в. н.э.)

*Чай усиливает дух,
смягчает сердце,
пробуждает мысль
и не позволяет поселиться
лености, облегчает
и освежает тело.*

Из древнего китайского трактата

Краткая история

Считается, что чай начали пить около пяти тысяч лет назад в Китае, в провинции Юньнань. Легенд о том, как появился чай, несколько — одни из них связаны с буддийскими монахами, другие с пастухами, а некоторые и с императорами. Чай лучше всего растет в условиях «вечной весны», то есть во влажном и жарком климате. На его качество влияют не только влажность и температура, но и высота, время сбора, тип почвы, близость гор или моря. Естественно, оно также зависит от технологии переработки, хранения и упаковки чайных листов.

О чае написаны сотни книг и тысячи статей. Автор первой книги «Ча Чинг» («Классический чай») — знаток VIII века Лу Ю. Фактически это была энциклопедия чая тех времен. Хорошо известна книга «Та куан ча лан» («Все о чае») императора Хун Цунга (960 г.). До VIII века секреты чайного производства не выходили за границы Китая, за их разглашение полагалась смертная казнь. Однако в VIII–IX веках буддийские монахи вывезли чайные кусты в Японию и Корею. В европейских странах (Португалии, Голландии и Англии) чай впервые появился в конце XVI — начале XVII века, а в Америку попал в XVIII веке. В 1773 году из-за повышения пошлин на чай у берегов Бостона за борт высыпали весь груз с кораблей (этот инцидент получил название «Бостонское чаепитие»), что привело к англо-американской войне, закончившейся появлением независимых Соединенных Штатов Америки.

В основных странах-производителях этого напитка уникальное растение появилось довольно поздно. В Индии чай выращивают с 1828 года, на Цейлоне — с 1891-го.

В России чай пьют с XV века, поскольку его с 1482 года (при Иване III)

периодически завозили купцы. При Алексее Михайловиче Романове он уже поступал в Россию наземным путем, преодолевая более 12 000 км купеческими караванами (потому и получил название «караванный»). В 1817 году чайный куст пытались вырастить в Крыму, а в 1833 году появились его плантации в Грузии.

На протяжении столетий чай был обменной валютой. В Древнем Китае крестьяне платили им подати, меняли на коней у монголов, соболей у сибирских охотников. Известно даже, что в XIX веке англичане меняли на чай выращенный в Бенгалии опиум. Из-за этого напиток возникли войны — в частности, две «опиумные» войны между Англией и Китаем (1842 и 1857–1860 гг.).

С древних времен в чай добавляли жасмин, розу, хризантему, корицу, кардамон, гвоздику, имбирь, мяту, травы, ягоды и фрукты. В разных странах существуют определенные предпочтения: в Китае пьют чай с жасмином, в Англии с молоком, в России с лимоном, в США — со льдом, монголы и другие восточные народности — с солью и маслом или топленым салом.

Чай и искусство

Чаепитие способствовало развитию прикладных ремесел, например фарфоровой и фаянсовой посуды в Китае, Англии и России, а также появлению символа России — самовара (сначала на Урале, а потом в Туле). Более того, этот ритуал был настолько важным, что нашел отражение в русской живописи, например в картинах В.Г.Перова («Чаепитие в Мытищах»), Б.М.Кустодиева, К.А.Коровина, В.М.Максимова и других художников. Кстати, в XIX веке

вода в подмосковных Мытищах считалась наилучшей для заваривания чая, и ее для этого даже возили бочками в Санкт-Петербург.

Наверное, никакие, даже самые изысканные самоварные посиделки нельзя назвать высоким искусством. Зато на это звание вполне могут претендовать чайные церемонии в Китае, Японии, Англии. В Китае строят специальные чайные павильоны, чайные домики и разбивают сады. О чайных церемониях тоже написано много книг, автор одной из них — английская королева Виктория, ей принадлежит труд «Tea Moralities» («Чайный этикет»). Одна из самых знаменитых — ежегодная чайная церемония в Букингемском дворце на лужайке в специальных шатрах. А самая совершенная — пожалуй, японская.

Дело в том, что японская церемония «Тя-но ю» сохранилась со средних веков. Ее эстетика и утонченный

Чай — наиболее распространенный напиток в мире, его пьют две трети населения земного шара (4 млрд. человек). Ежегодно 40 стран производят более 3 млн. тонн чая. Основные производители: Индия, Китай, Шри-Ланка, Кения, Индонезия, Япония, Южная Африка, Вьетнам, Аргентина. Россия занимает второе место в мире по потреблению чая (первое — естественно, Англия).

ритуал подчиняются канонам дзэн-буддизма. Согласно легенде, она берет свое начало из Китая времен первого патриарха буддизма Бодхидхармы, хотя в действительности чайная церемония возникла в Китае задолго до появления буддизма. Согласно многим источникам, своим появлением она обязана Лао-цзы, который где-то в V в. до н. э. ввел ритуал питья чашки «золотого эликсира». Этот ритуал процветал в Китае вплоть до монгольского нашествия, после чего китайцы свели церемонию с «золотым эликсиром» к простому завариванию подсушенных листьев чайного куста. (Именно этот метод дошел до нас.) Японцы же, удачно избежавшие монгольского завоевания, продолжали культивировать искусство чаепития,

Таблица 1

Тип анализируемых соединений в чае	Метод хроматографии и тип детектора
Летучие органические компоненты, аромат черного чая	ГХ, ГХ-МС
Пуриновые алкалоиды: кофеин, теобромин, теofilлин	ВЭЖХ + УФ ВЭЖХ + АД
Катехины (флавонолы)	ВЭЖХ + УФ; ВЭЖХ + АД (или КД) ВЭЖХ + МС
Флавонолы и их гликозиды	ВЭЖХ + МС
Флавоны и их гликозиды	ВЭЖХ
Теафлавины	ВЭЖХ + УФ ВЭЖХ + МС
Ксантины	ВЭЖХ
Теарубигины	ВЭЖХ
Свободные аминокислоты	ВЭЖХ + АД
Теанин (5-N-этилглутамин)	ВЭЖХ + УФ
Сахара	ВЭЖХ + АД
Витамины	ВЭЖХ + АД; ВЭЖХ + УФ ВЭЖХ + МС
Кислоты	ВЭЖХ + КД, КЭФ
Катионы и анионы	ИХ + КД

дополняя его особыми манипуляциями. Японское чаепитие — это кропотливое и долгое занятие, требующее знаний и усилий. В нем недопустимы вольности, искусству овладения чайным ритуалом учатся годами. Чайные комнаты предельно скромны по убранству. Непринятельность обстановки создает высшее ощущение красоты, постичь смысл которой можно путем философского осмысления реальности. Кроме того, в комнате должны быть полумрак, чистота и такая тишина, чтобы ухо различало даже комариное пение. «Тя-но ю — это поклонение красоте в сером свете будней». Главные принципы этой чайной церемонии — гармония, почтительность, чистота, тишина, покой, просветленное одиночество; основная цель — очищение души через единение с природой, стремление к простоте и естественности. (Подробно о японской чайной церемонии можно прочитать на www.marstu.mari.ru:8101/mmlab/home/students/JapTea/).

Чай по-научному

Неземной и возвышенный напиток специалисты все время норовят разделить и проанализировать. То есть не просто констатировать: «После чашки крепкого хорошего чая чувствуешь себя замечательно», а выяснить, почему именно. Задача эта оказалась не из легких. В чае обнаружилось более 3000 самых разнообразных соединений, поэтому процесс разделения и анализа затянулся на годы, породив сотни научных статей и книг. Ведь каждое это вещество по-своему влияет на наш организм, а его содержание в раз-

ных видах чая меняется. Отдельные фрагменты этой активной научной работы периодически появляются на страницах «Химии и жизни» (давать сссылки не имеет смысла, это займет слишком много места). Но, как мы уже неоднократно отмечали, методы анализа идут вперед семимильными шагами. Более совершенные приборы и методики позволяют не только понять, что же есть в чае, но и точно оценить, сколько миллиграммов пользы или вреда содержится в разных видах божественного напитка. Поэтому мы снова возвращаемся к чаю и коснемся лишь маленькой части тех данных, которые ученым удалось получить, разделив «золотой эликсир» на фракции в хроматографе, масс-спектрометре и других серьезных приборах.

Интерес к чаю сильно возрос, когда выяснилось, что в нем много сильных природных антиоксидантов. Сейчас уже можно уверенно утверждать, что причина многих болезней, а также старения людей — действие свободных радикалов на биологические молекулы. Свободные радикалы — это очень сильные окислители, поэтому они активно вступают в реакцию практически со всеми соединениями в организме (например, липидами) и меняют их структуру. Как следствие — повреждаются стенки сосудов, мембраны клетки, возникают сердечно-сосудистые, онкологические заболевания, диабет и многие другие опасные болезни. Ученые находят все новые продукты, которые содержат повышенное количество антиоксидантов, подавляющих вредное действие свободных радикалов. Все

Типы соединений, обнаруженных в чае различными хроматографическими методами

ВЭЖХ — высокоэффективная жидкостная хроматография; ИХ — ионная хроматография; УФ — ультрафиолетовый, АД — амперометрический, КУЛ — кулонометрический, МС — масс-спектрометрический, КД — кондуктометрический, КЭФ — капиллярный электрофорез.



ЧТО МЫ ПЬЕМ

хорошо запомнили, что в числе этих продуктов красное вино и оливковое масло, но, пожалуй, чая мы все-таки пьем гораздо больше. После подробного химического анализа оказалось, что тонизирует любой чай, а вот активными целебными свойствами в большей мере обладает зеленый.

Антиоксидантами в чае работают полифенолы (флавоноиды). Это общее название огромного количества химических соединений, производных флавона, которые ученые нашли в чае, вине и многих других продуктах растительного происхождения. Их роль в растениях активно исследуется, но уже сейчас понятно, что флавоноиды захватывают свободные радикалы и прерывают их вредное воздействие, обладают антимуtagenной активностью и во многих случаях также служат защитным фактором. Одна из разновидностей флавоноидов — катехины относятся к группе витамина Р. Именно их оказалось особенно много в чае, и его защитное и целебное действие связывают в первую очередь с ними. Научные публикации подтверждают, что чай предотвращает и подавляет онкологические заболевания и лечит многие другие болезни.

Чтобы понять, какие именно компоненты содержатся в разных чаях, применяют чуть ли не все существующие аналитические методы: газовую, жидкостную, ионную хроматографию. Для определения неизвестных веществ исследователи комбинируют разные методы: газовую хроматографию или высокоэффективную жидкостную с масс-спектрометрией, жидкостную с инфракрасной спектрометрией или с ЯМР (табл. 1). Кстати, несмотря на огромные возможности современных методов, официальные методы контроля качества напитка — органолептические или устаревшие аналитические. Давно пора бы соотнести заключения дегустаторов с результатами современных хроматографических методов.

Конечно, аромат чая так не определится — для органических летучих компонентов нужна газовая хроматография (табл. 2).

Таблица 2

Классы органических соединений, идентифицированных в чае газовой хроматографией и масс-спектрометрией

Тип соединений	Число соединений
Жирные кислоты C ₁₋₁₀	71
Кетоны	57
Эфиры	55
Альдегиды	55
Спирты	46
Углеводороды	37
Лактоны	16

Аромат оказался не просто многокомпонентным. Всего ученые идентифицировали около 500 летучих соединений, среди которых обнаружилось также производные фурана, пиррола и др. В натуральном листе их нет — за счет биосинтеза в нем образуются только спирты. Абсолютное большинство летучих соединений чая (обратите внимание — не все из них полезны) возникают в процессе его технологической обработки (ферментации) из каротиноидов, липидов и аминокислот.

А теперь перейдем к составу самого напитка (рис. 1). Прежде чем называть цифры, надо уточнить, что когда исследуют катехины и другие компоненты чая, то их концентрацию определяют не только в самом водном настое, но и в биологических жидкостях человека после употребления (в моче, плазме, желудочном соке, слюне).

Начнем с самого полезного — антиоксидантов катехинов (флавоноидов). В зеленом чае может быть 4–12 разных типов катехинов (рис. 2), и их концентрация колеблется от 10 мг до 300 мг на грамм сухого чая, в зависимости от сорта и качества. Получается, что полезного в зеленом чае до 30% от сухого листа. Сразу надо сказать, что в черном чае катехинов в 8–15 раз меньше, чем в зеленом. Вспомним технологию: зеленый чай не ферментируют, поэтому полезные вещества в нем сохраняются. При ферментации катехины окисляются в теафлавины и теарубигины, которые дают черному чаю цвет, но уменьшают его полезность. Боль-

Средняя мировая закупочная цена чая — 1,75 доллара за 1 кг. Общее производство и продажу оценивают в 10–15 млрд. долларов. Некоторые элитные сорта стоят более 1000 долларов за 100 г. Существует более 3000 коммерческих сортов чая, которые получились всего из двух видов чайного растения *Camellia sinensis*.

тируют, поэтому полезные вещества в нем сохраняются. При ферментации катехины окисляются в теафлавины и теарубигины, которые дают черному чаю цвет, но уменьшают его полезность. Боль-

рых его сортах порошкового японского («sencha» и «gyakuro») их может быть до 300–500 мг/л, а также до 160–260 мг/л кофеина, 230–250 мг/л теанина и 30–80 мг/л аскорбиновой кислоты.

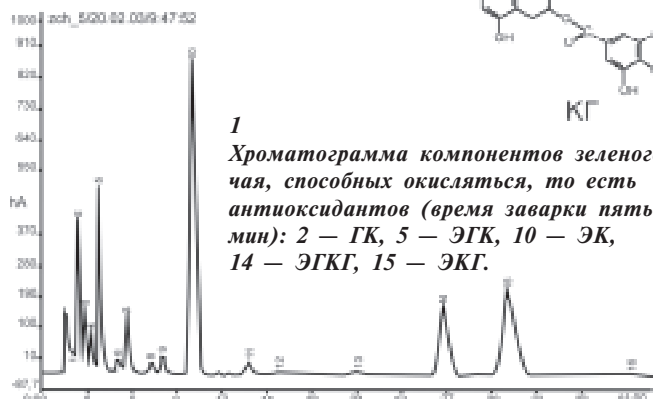
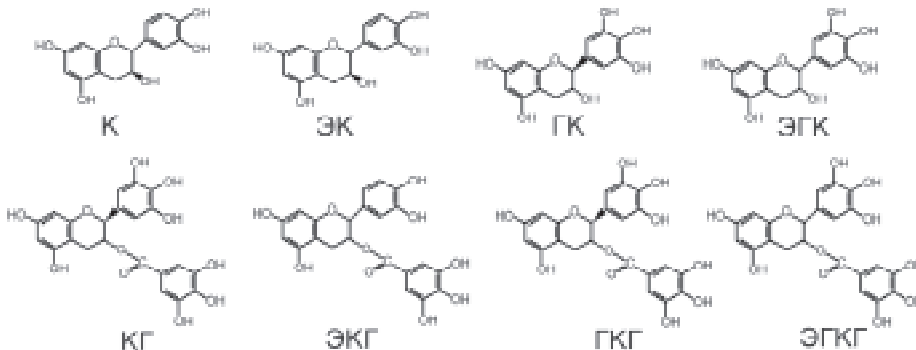
Основные процессы обработки чая — это завяливание листьев, скручивание, ферментация, сушка, сортировка и расфасовка готовой продукции. В зависимости от механической обработки чай бывает рассыпной (байховый), прессованный (кирпичный, плиточный, таблетированный) и экстрагированный. В зависимости от степени ферментации чай разделяют на зеленый, желтый, белый, красный (оо-лонг) и черный. Зеленый чай делают без предварительной ферментации, желтый, белый и красный — с частичной ферментацией, а черный чай — с полной ферментацией. Больше распространены черные и зеленые сорта, их производят в соотношении примерно 80 к 20%.

В народе существует мнение: «Чай надо пить свежезаваренный». Если через час вы вернулись к столу и заварка уже остыла, то выливайте ее недрогнувшей рукой и заваривайте новый. Однако это мнение справедливо только для черного чая. В зеленом же чае суммарное содержание катехинов через 20 минут после заварки становится в три раза больше (рис. 3), чем через положенные 5!

От теафлавинов (рис. 4) и теарубигинов зависит интенсивность окраски черного чая. Первые ответственны за оранжево-красный цвет, а вторые придают еще более интенсивное окрашивание заварке. В зеленом чае этих соединений мало, а в черном чае теафлавинов около 3–6%, теарубигинов — 12–18% от сухого веса. Еще раз напомним, что они образуются из катехинов при ферментации — в процессе окислительной реакции, катализируемой ферментами и также обладают антиоксидантными свойствами.

ше всего катехинов — в порошковом японском зеленом чае, который используют на чайных церемониях. Обычно в хорошем зеленом чае катехинов около 120,5 мг/г, но в некото-

раз напомним, что они образуются из катехинов при ферментации — в процессе окислительной реакции, катализируемой ферментами и также обладают антиоксидантными свойствами.



1
Хроматограмма компонентов зеленого чая, способных окисляться, то есть антиоксидантов (время заварки пять мин): 2 — GK, 5 — EGK, 10 — EK, 14 — EGКГ, 15 — EKГ.

2
Наиболее часто встречающиеся катехины зеленого чая: K — катехин, EK — эпикатехин (2–8%), GK — галлокатехин, EGK — эпигаллокатехин (8–19%), KG — катехингаллат, EKG — эпикатехин галлат (9–12%), GKГ — галлокатехин галлат, GKГ — галлокатехин галлат, EGКГ — эпигаллокатехин галлат (54–70%). Проценты — содержание данного вида катехинов в зеленом чае. Все остальные — менее 5%

Наименование чая	Отношение выходного сигнала чая к выходному сигналу стандарта
Зеленый чай	
«Никитин»	7,7
«Золотая чаша»	7,2
«Twinings»	6,1
«Малахит»	5,4
«Майский», «Изумрудная долина»	5,3
«Китайский монах»	4,9
Черный чай	
«Tetley»	2,3
«Липтон»	2,0
«Тот самый индийский чай»	1,7
«Бодрость»	1,6
«Steuarts»	1,6
«Брук Бонд»	1,5

Теперь вспомним немного о пуриновых алкалоидах. В черном чае кофеина 1,5–4%, теобромина 0,2–0,4% и теофиллина (рис. 4) менее 0,02%. В научных кругах не прекращаются дискуссии о пользе и вреде кофеина. Пока суд да дело, в США широко распространился бескофеиновый чай...

Все классы соединений, обнаруженных в чае, описать в статье невозможно — об этом написаны книги. Но об аминокислотах не сказать нельзя. Глутамин, аспарагин, аланин, треонин, серин, пролин, изолейцин, лейцин, метионин, гистидин, фенилаланин, тирозин, глутаминовая кислота, гистидин, фенилаланин, тирозин — их в зеленом чае 0,1–10 мг/г. Содержание аминокислот в зеленом чае служит критерием его качества, в частности по теанину определяют качество японского зеленого чая. Теанин (рис. 4) не только придает деликатный вкус настою — в последние годы его отнесли к антиканцерогенным соединениям. По некоторым данным он также уменьшает содержание норадреналина и серотонина в мозгу и снижает давление. Некоторые сорта японского зеленого чая содержат 8–10 мг/г теанина.

В зеленых чаях есть даже витамины, в частности С (1,7–2 мг/г) и Е (на порядок меньше, чем С). Ученые нашли там также витамин К, почти все витамины группы В и редкий витамин Р (тот самый, родственник флавоноидов), укрепляющий стенки кровеносных сосудов и предотвращающий внутреннее кровоизлияния. Надо опять же отметить, что концентрация витаминов С и Е сильно уменьшается после ферментации, поэтому в черном чае этих витаминов значительно меньше.

Из научной (а не рекламной) литературы по чаю можно сделать совер-

шенно определенные выводы. Наиболее полезен зеленый чай, так как он содержит катехины в неокисленной форме, а они обладают наибольшей антиоксидантной активностью. Кроме того, зеленый чай содержит на порядок больше витаминов С и Е. Многие экспериментальные данные убедительно подтверждают сильный иммутогенный эффект зеленого чая, а клинические испытания показали, что зеленый чай задерживает рост опухолей (ученые планируют новые, более обширные клинические испытания). Считается, что 5–10 чашек зеленого чая в сутки защищают от появления этих страшных заболеваний.

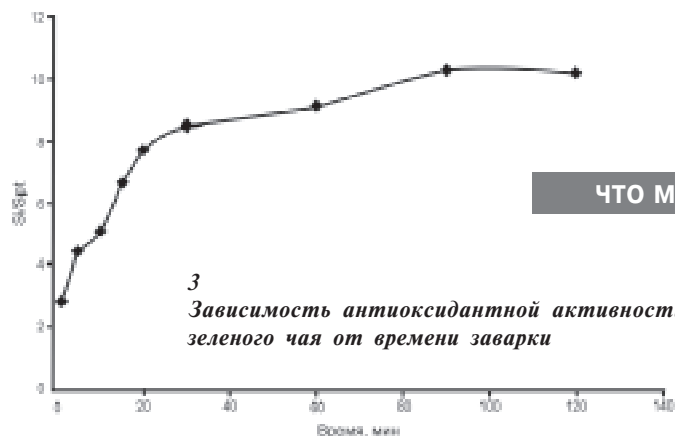
Как мы уже отметили, в черном чае после ферментации образуется много летучих химических соединений, большинство из которых в лучшем случае бесполезны, а некоторые даже вредны. В связи с этим предлагаем два разных способа заварки черного чая:

Первый способ — традиционный, когда чай пьют через пять минут после заварки кипящей водой. Этот чай возбуждает, содержит много кофеина, но, кроме того, в нем много химических соединений, образовавшихся при ферментации.

Второй способ — заварку залить кипятком, перемешать и через минуту-полторы настой слить. Снова залить кипятком и настоять пять минут и бо-

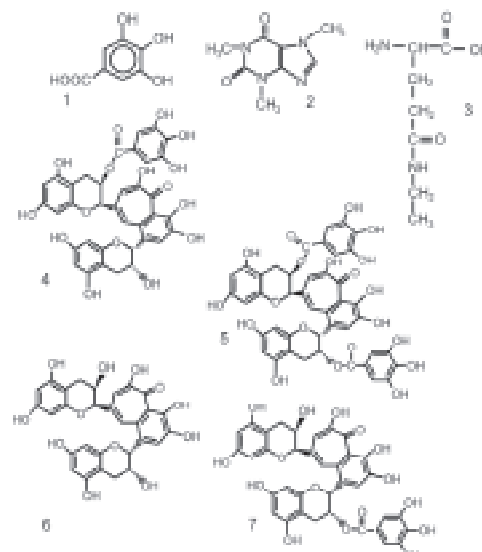
Таблица 3

Антиоксидантная активность различных сортов зеленого и черного чая (стандарт — дигидрокверцетин). Чем выше значения антиоксидантной активности чая, тем лучше качество его исходного сырья



3
Зависимость антиоксидантной активности зеленого чая от времени заварки

4
Структурные формулы компонентов чая: 1 — галловая кислота, 2 — кофеин, 3 — теанин, 4 — теафлавин 3-о-галлат, 5 — теафлавин 3,3'-о-галлат, 6 — теафлавин, 7 — теафлавин 3'-о-галлат



лее. Такой чай содержит меньше низкомолекулярных летучих химических соединений (польза от которых сомнительна) и меньше кофеина. Этот чай успокаивает, и он более полезен, чем чай, заваренный первым способом. При заварке по второму способу почти не теряются полезные катехины.

В заключение приводим относительные значения антиоксидантной активности некоторых сортов зеленого и черного чая, наиболее часто встречающихся в продаже (табл. 3). Из всех изученных сортов мы взяли только те, у которых обнаружили наибольшую антиоксидантную активность. Видно, что показатели не дотягивают до рекордных, обнаруженных у порошкового японского, но вполне отражают данные, приведенные в мировой литературе и описанные в этой статье.

В статье использованы данные научно-технического центра «Хроматография» и НПО «Химавтоматика» (yashinchrom@comail.ru)



ЧТО МЫ ПЬЕМ