广西不同产地绿茶中主要抗氧化物质含量及其抗氧化活性分析

孟娟[1]，刘洪存[2,3*]，陆淑雯[2]，赖颖苗[1]

（1. 广西民族大学预科教育学院，广西南宁 530008）（2. 广西民族大学海洋与生物技术学院，广西多糖材料与改性重点实验室，广西南宁 530008）（3. 广西民族大学化学化工学院，林产化学与工程国家民委重点实验室，广西林产化学与工程重点实验室，广西林产化学与工程协同创新中心，广西南宁 530008）

摘要：通过高效液相色谱法检测咖啡碱和表没食子儿茶素等 10 种主要抗氧化活性物质含量差异，并利用 DPPH 自由基清除率、羟自由基清除率和总抗氧化能力综合评价其抗氧化能力，探究广西不同产地绿茶化学成分和抗氧化间的关系。结果显示，茶叶中咖啡碱的含量在 17.08~37.16 mg/g；可可碱含量在 5 mg/g 左右；茶碱含量较低（0~0.47 mg/g）；表没食子儿茶素含量在 10~20 mg/g；表没食子儿茶素没食子酸酯的含量较高，含量在 50 mg/g 左右；表儿茶素没食子酸酯含量差异较大，含量在 2.14~21.2 mg/g；表儿茶素含量在 5 mg/g 左右；没食子酸和没食子儿茶素没食子酸酯的含量较低（≤5 mg/g）；没食子儿茶素含量基本在 2 mg/g 以下。结合相似度评价和聚类分析结果，产地位于广西高纬度、中纬度地区的绿茶高度相似，可明显与低纬度的绿茶区分。茶叶的 DPPH 自由基清除率均在 60% 以上；羟自由基清除率在 1.68%~85.38% 之间；总抗氧化能力在 1.644~3.608 mmol/g 范围内。综合表明广西绿茶普遍具有较好的抗氧化活性，且多酚含量与抗氧化活性呈正比例关系，该研究为广西绿茶的品质评价和差异化分析提供数据基础。

关键词：绿茶；高效液相色谱；活性成分；抗氧化活性

文章编号：1673-9078(2025)12-180-190 DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2025.12.1330

Analysis of the Contents and Activities of Main Antioxidant Substances in the Green Teas from Different Production Regions in Guangxi

MENG Juan[1], LIU Hongcun[2,3*], LU Shuwen[2], LAI Yingmiao[1]

(1.College of Preparatory Education, Guangxi Minzu University, Nanning 530008, China)(2.College of Marine Sciences and Biotechnology, Guangxi Minzu University, Guangxi Key Laboratory of Polysaccharide Materials and Modification, Nanning 530008, China)(3.School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi Minzu University, Key Laboratory of Chemistry and Engineering of Forest Products, State Ethnic Affairs Commission, Guangxi Key Laboratory of Chemistry and Engineering of Forest Products, Guangxi Collaborative Innovation Center for Chemistry and Engineering of Forest Products, Nanning 530008, China)

引文格式：

孟娟,刘洪存,陆淑雯,等.广西不同产地绿茶中主要抗氧化物质含量及其抗氧化活性分析[J].现代食品科技,2025,41(12):180-190.

MENG Juan, LIU Hongcun, LU Shuwen, et al. Analysis of the contents and activities of main antioxidant substances in the green teas from different production regions in Guangxi [J]. Modern Food Science and Technology, 2025, 41(12): 180-190.

收稿日期：2024-09-05；修回日期：2024-11-21；接受日期：2024-11-22

基金项目：广西少数民族预科教育基地科研项目（YJJDB202401；YJJDA202301）；广西少数民族预科教育基地“课程思政”示范课项目（YJJDD202201）；广西高校中青年教师科研基础能力提升项目（2021KY0175）；广西民族大学相思湖青年学者创新团队项目(2022GXUNXSHQN05)

作者简介：孟娟（1991-），女，硕士研究生，讲师，研究方向：功能小分子的分析与检测，E-mail：1134552949@qq.com

通讯作者：刘洪存（1990-），男，硕士研究生，实验师，研究方向：药用植物活性成分和微生物次生代谢产物研究，E-mail：gxunliuhongcun@163.com

Abstract: Through detecting the differences in the contents of 10 main antioxidant substances, including caffeine and epigallocatechin gallate, using high-performance liquid chromatography (HPLC), and evaluating their antioxidant capacities comprehensively based on DPPH radical scavenging rate, hydroxyl radical scavenging rate, and total antioxidant capacity, this study explored the relationship between the chemical composition and antioxidant capacity of the green teas from different origins in Guangxi. The results showed that that the green teas had a content of caffeine between 17.08 and 37.16 mg/g, content of theobromine around 5 mg/g, low content of theophylline between 0 and 0.47 mg/g, content of epigallocatechin gallate between 10 and 20 mg/g, high content of epigallocatechin gallate around 50 mg/g, varying content of epicatechin gallate in the range of 2.14~21.2 mg/g, content of epicatechin around 5 mg/g, contents of gallic acid and epigallocatechin gallate not higher than 5 mg/g, and content of epigallocatechin gallate essentially below 2 mg/g. Combining the results of similarity evaluation and clustering analysis, the green teas from the high- and mid-latitude regions of Guangxi were highly similar, and could be distinctly distinguished from those of the low-latitude regions. The DPPH radical scavenging rates of all teas were above 60%; the hydroxyl radical scavenging rates ranged from 1.68% to 85.38%; the total antioxidant capacities were between 1.644 and 3.608 mmol/g. Overall, the green teas from Guangxi possess good antioxidant activities on average, and there was a positive correlation between the content of polyphenols and antioxidant activity. This study provides a data foundation for the quality evaluation and differential analysis of Guangxi green teas.

Key words: green tea; HPLC; active ingredient; antioxidant activity

茶，凭借其独特的风味、保健功效和深厚的文化内涵，已成为排名全球第二的非酒精饮品。根据加工方式和发酵程度的不同，茶可划分为六大类：绿茶、红茶、乌龙茶、黄茶、黑茶和白茶，其中绿茶是中国生产和消费量最大的茶类[1]。研究表明，绿茶具有抗炎、抗癌、抗菌和降低胆固醇等多种功效[2-4]，适量饮用绿茶能够有效提高体液的抗氧化能力[5]，并有助于改善葡萄糖、脂质和尿酸（UA）的代谢[6-8]。

茶产业是广西重点发展的优势特色产业之一，以凌云白毫茶[9]为代表的广西绿茶，深受消费者喜爱。绿茶中蕴含茶多酚、生物碱、茶多糖和茶氨酸等活性物质[10]，这些物质的含量与茶叶生长的温度、海拔等因素紧密相关[11]。但是，关于广西绿茶的营养价值和活性成分的研究相对匮乏，标准化生产体系不完善，影响了茶叶品质的稳定性和可追溯性，限制了其在区域外市场的拓展，并在一定程度上阻碍了广西绿茶产业的发展，使得广西绿茶的品牌影响力和知名度相对较低。

因此，本文采用高效液相色谱法[12,13]对广西区内12种绿茶的主要抗氧化成分进行定性定量分析，通过DPPH自由基清除率、羟自由基清除率及总抗氧化能力等3项指标评价其体外抗氧化活性[14]，综合分析茶叶中抗氧化活性物质与抗氧化活性的相关性。以期为广西绿茶的品质评价和差异化发展提供数据基础，促进当地茶叶产业的可持续发展。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

咖啡碱（CAF，T343800，纯度≥98%），泰普瑞；可可碱（TB，T106805，纯度≥99.5%），阿拉丁；茶碱（TY，B20144，纯度≥98%），源叶生物；表儿茶素没食子酸酯（ECG，B20103，纯度≥98%），源叶生物；没食子酸（GA，B20851，纯度≥98%），源叶生物；没食子儿茶素（GC，B20849，纯度≥98%），源叶生物；没食子儿茶素没食子酸酯（GCG，B20850，纯度≥98%），源叶生物；表没食子儿茶素（EGC，B20105，纯度≥98%），源叶生物；表儿茶素（EC，E808887，纯度≥98%），源叶生物；表没食子儿茶素没食子酸酯（EGCG，B20106，纯度≥98%），源叶生物；12种绿茶样品基本信息见表1和图1；乙腈（色谱纯），Fisher Scientific；H_3PO_4，国药集团化学试剂有限公司；2,2-联苯基-1-苦肼基（2,2-Diphenyl-1- picrylhydrazyl, DPPH），上海麦克林生化科技有限公司；羟自由基清除能力试剂盒（B1325，100T/96S），Solarbio；总抗氧化能力检测试剂盒（S0119，300T），碧云天。

1260型高效液相色谱仪，美国Agilent公司；LS220A SCS电子天平，上海天美天平仪器有限公司；GenLee16K台式高速离心机，湖南湘立科学仪器有限公司；KQ-500DE超声仪，昆山市超声仪器有限公司；Epoch酶标仪，美国BioTek公司。

表 1 12种绿茶样品信息表

Table 1 Information of 12 kinds of green tea samples

编号	样品名称	原料	产地	质量等级	执行标准
S1	象棋云雾	茶树鲜叶	广西贺州	一级	GB/T 14456.1-2017
S2	西山毛尖	茶树鲜叶	广西贵港	一级	GB/T 14456.2-2018
S3	高山绿茶	茶树鲜叶	广西柳州	一级	GB/T 14456.2-2018
S4	灵山绿茶	茶树鲜叶	广西钦州	一级	GB/T 14456.1-2017
S5	覃塘毛尖	茶树鲜叶	广西贵港	一级	GB/T 14456.1-2017
S6	桂林毛峰	茶树鲜叶	广西桂林	一级	GB/T 14456.1-2017
S7	石崖茶	茶树鲜叶	广西桂林	一级	GB/T 14456.1-2017
S8	金鸡绿茶	茶树鲜叶	广西梧州	一级	GB/T 14456.1-2017
S9	茉莉绿茶	茶树鲜叶	广西南宁	一级	GB/T 22292-2017
S10	凌云白毫	茶树鲜叶	广西百色	一级	GB/T 14456.1-2017
S11	三江毛尖	茶树鲜叶	广西柳州	一级	GB/T 14456.2-2018
S12	三江绿茶	茶树鲜叶	广西柳州	一级	GB/T 14456.1-2017

图 1 12 种绿茶样品的分布示意图

Fig.1 Distribution diagram of 12 green tea samples

1.2 实验方法

1.2.1 HPLC色谱条件

C18 色谱柱（Agilent，4.6 mm×250 mm, 5 μm），以乙腈（A）和 φ=0.05% 的磷酸溶液（B）为流动相，梯度洗脱（0~15 min，5%→10% A；15~40 min，10%→20% A；40~50 min，20%→35% A），流量 1 mL/min，柱温 30 ℃，进样量 10 μL，检测波长 280 nm。

1.2.2 供试溶液的制备

参照梁冬松等[15]的方法步骤，将茶叶用研钵研磨成茶碎，过 50 目筛，于阴凉处密封保存备用。取茶叶粉末 1.0 g 置于 100 mL 具塞锥形瓶中，加 10 mL φ=70% 甲醇水溶液，超声波提取 20 min，在 6 000 r/min 下离心 10 min，取上清液于 25 mL 容量瓶；提取两次，并定容至 25 mL，用 0.22 μm 微孔有机滤膜过滤，得供试品溶液。

1.2.3 标准溶液的配制

精密称取各标准品，用 φ=70% 甲醇水溶液溶解，制成标准品的混合溶液，按“1.2.1”项下的方法进行检测，记录线性方程及相关系数。

1.2.4 抗氧化活性能力测试

1.2.4.1 DPPH自由基清除能力的测定

参照王越等[16]的方法，通过测定体外 DPPH 清除率来评价茶汤的抗氧化活性。取茶叶供试品溶液 0.1 mL，0.10 mg/mL DPPH 溶液 2.0 mL，无水乙醇稀释至 10 mL，摇匀并置于暗处反应 30 min，用酶标仪检测吸光度（λ=517 nm），记录各样品吸光度（A_i）；以 0.1 mL 的样品和 2.0 mL 无水乙醇为对照组（A_j）；以 0.1 mL 无水乙醇和 2.0 mL 0.10 mg/mL DPPH 溶液为空白组（A_o），进行测定并记录。每个样品做 3 组平行。测定完成后，按照如下公式计算不同绿茶供试溶液的 DPPH 自由基清除率。

表 2 线性关系考察结果

Table 2 Investigation of the linear relationships of the standard compounds

序号	标准品	标准曲线	相关系数（R^2）	线性范围/(μg/mL)	检出限/(μg/mL)	定量限/(μg/mL)
1	GA	y=24.53x+20.396	0.999 9	43.75~700	0.262 5	0.875 0
2	GC	y=26.015x+14.982	0.999 9	31.25~500	0.187 5	0.625 0
3	TB	y=0.9061x−4.894 8	0.999 9	43.75~700	0.656 3	2.187 5
4	TY	y=17.762x+37.502	0.999 8	43.75~700	0.262 5	0.875 0
5	EGC	y=1.582 8x−7.300 8	1	31.25~500	0.468 8	1.562 5
6	CAF	y=23.98x+250.44	0.999 6	156.25~2 500	0.234 4	0.781 2
7	EC	y=6.682 3x+11.617	0.999 8	31.25~500	0.468 8	1.562 5
8	EGCG	y=12.438x+97.851	0.999 8	156.25~2 500	0.234 4	0.781 2
9	GCG	y=13.578x+4.991 5	0.999 9	31.25~500	0.468 8	1.562 5
10	ECG	y=17.482x+21.387	0.999 7	31.25~500	0.468 8	1.562 5

$$X=(1-\frac{A_i-A_j}{A_o})\times 100\% \quad (1)$$

式中：

X——DPPH 自由基清除率，%；

A_i——样品吸光度；

A_j——对照组吸光度；

A_o——空白组吸光度。

1.2.4.2 羟自由基清除能力测定

按照羟自由基清除能力试剂盒说明书，各管中分别加入试剂一 50 μL、试剂二 100 μL 和试剂三 100 μL，充分混匀；然后测定管中加入 50 μL 样品，对照管中加入 50 μL 试剂四，各管用蒸馏水补齐 350 μL；置于 37 ℃水浴锅准确反应 60 min。常温离心 10 min，10 000 r/min，各取 200 μL 上清液于 96 孔板中，分别记为空白管（A_b）、对照管（A_d）和测定管（A_c），用酶标仪检测吸光度（λ=536 nm）。每个样品做 3 个平行。羟自由基清除能力计算公式如下：

$$Y=\frac{A_c-A_d}{A_k-A_d}\times 100\% \quad (2)$$

式中：

Y——羟自由基清除率，%；

A_c——样品测定管吸光度；

A_d——对照管吸光度；

A_k——空白管吸光度。

1.2.4.3 总抗氧化能力测定（ABTS法）

取 200 μL 的 ABTS 标准溶液与 200 μL 的氧化剂溶液混合，静置过夜，再使用 1 wt.% PBS 稀释 50 倍，得到 ABTS 工作液。用 1 wt.% PBS 将 10 mmol/L Trolox 标准液稀释成不同浓度（0.15、0.3、0.6、0.9、1.2、1.5 mmol/L）。取稀释 100 倍后的样品供试溶液和不同浓度的 Trolox 溶液 10 μL，加入 200 μL ABTS 工作液，以加入 10 μL 1 wt.% PBS 溶液为空白对照，反应 5 min 后用酶标仪检测（λ=734 nm）。每个样品做 3 个平行。以 OD 值为纵坐标，标准品 Trolox 的浓度为横坐标，绘制标准曲线为：y=−0.345x+0.552 5，R^2=0.994 1。代入回归方程即可计算出绿茶样品的曲线浓度（mmol/L）。样品的总抗氧化能力用以下公式进行计算。

$$Z=\frac{A_m}{A_n} \quad (3)$$

式中：

Z——总抗氧化能力，mmol/g；

A_m——绿茶样品的曲线浓度；

A_n——绿茶样品供试液浓度。

1.3 数据处理

每个实验重复 3 次，结果以平均值 ± 标准差的方式呈现；用 Excel 2019 进行数据汇总和计算，利用 Origin 2019b 软件进行绘图，利用中药色谱指纹图谱相似度评价系统（2012.13 版）进行相似度评价，利用 IBM SPSS Statistics 26 对数据进行差异显著性分析及相关性分析。

2 结果与分析

2.1 不同产地绿茶中主要抗氧化成分的分析

2.1.1 不同产地绿茶特征图谱的建立

参照王继龙等[17]的方法，利用中药色谱指纹图谱相似度评价系统软件（2012.13 版），以 S1 样品为参照图谱，采用平均数法结合多点校正自动匹配分析建立指纹图谱，生成对照指纹图谱（R），通过与混合对照品溶液色谱图比对，对共有峰进行指认。

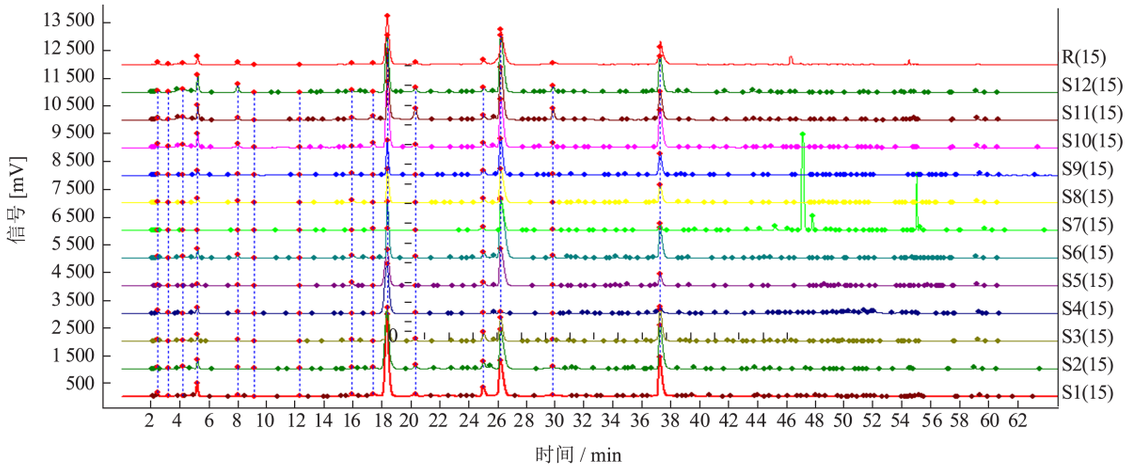


图 2 12 种绿茶样品的 HPLC 指纹图谱及对照图谱（R）

Fig.2 HPLC Fingerprints and reference chromatogram (R) of 12 green tea samples

注：4 为 GA，5 为 GC，6 为 TB，7 为 TY，8 为 EGC，10 为 CAF，12 为 EC，13 为 EGCG，14 为 GCG，15 为 ECG。

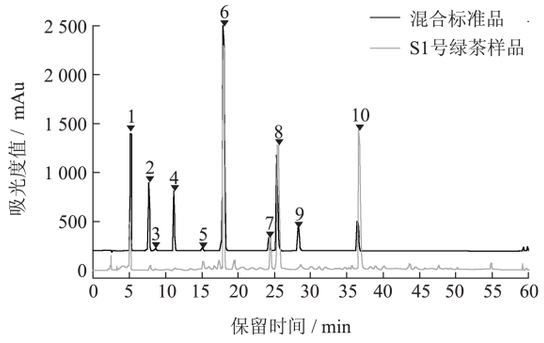


图 3 混合标准品和绿茶样品 HPLC 色谱图

Fig.3 HPLC chromatograms of mixed standards and green tea samples

注：1 为 GA，2 为 GC，3 为 TB，4 为 TY，5 为 EGC，6 为 CAF，7 为 EC，8 为 EGCG，9 为 GCG，10 为 ECG。

广西 12 种不同产地绿茶样品 HPLC 叠加指纹图谱和对照指纹图谱（R）见图 2。12 个茶叶样品的色谱图中共标定出 15 个共有峰（图中虚线位置），通过与混合对照品溶液色谱图（见图 3）比对，指认出其中 10 个特征峰，依次为 GA（4 号峰）、GC（5 号峰）、TB（6 号峰）、TY（7 号峰）、EGC（8 号峰）、CAF（10 号峰）、EC（12 号峰）、EGCG（13 号峰）、GCG（14 号峰）、ECG（15 号峰）。其中 CAF 的分离度大、对称性良好、峰面积较大且为所有样品共有，且 CAF 化学性质稳定，所以选择 CAF 作为内参比峰。

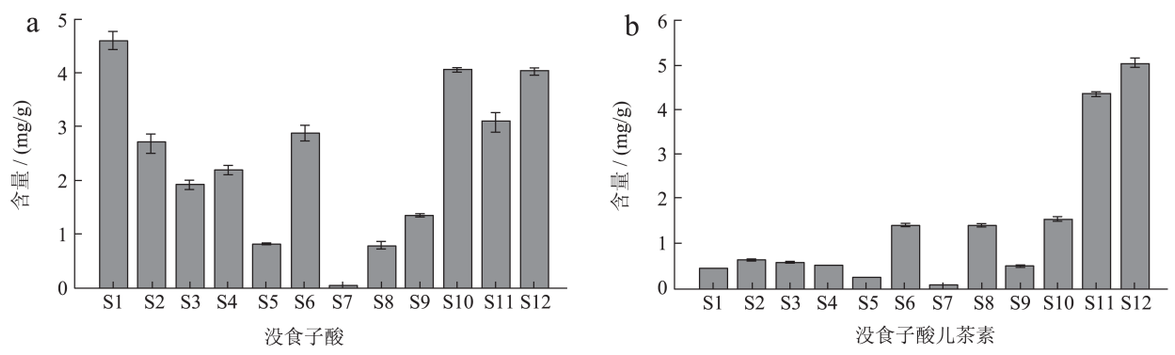
2.1.2 不同产地绿茶特征图谱相似度评价

参照张媛婷等[18]的方法，以对照指纹图（R）谱为参照，对 12 种样品的相似度进行计算，结果见表 3。样品之间的相似度在 0.113~0.998 范围内，其中象棋云雾（S1）、西山毛尖（S2）、桂林毛峰（S6）、凌云白毫（S10）、三江毛尖（S11）、三江绿茶（S12）之间的相似度均大于 0.97；高山绿茶（S3）、覃塘毛尖（S5）、金鸡绿茶（S8）、茉莉绿（S9）之间的相似度均大于 0.98；石崖茶（S7）、灵山绿茶（S4）与其他绿茶样品之间的相似度均分别低于 0.85、0.8。金鸡绿茶（S8）与茉莉绿茶（S9）的相似度最高，相似度为 0.998；灵山绿茶（S4）与石崖茶（S7）相似度最低，相似度为 0.113。除 S4 和 S7 外，其余 10 种样品的相似度均在 0.90 以上，说明除 S4 和 S7，其余 10 种绿茶中的儿茶素类和生物碱类等主要抗氧化物质种类和含量非常相似。茶叶之间的相似度差异可能与所处产地、气候和工艺加工方式等因素有关。

表 3 12种绿茶样品的相似度评价结果

Table 3 Results of similarity evaluation of 12 green tea samples

编号	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12
S1	1	0.995	0.968	0.800	0.914	0.986	0.579	0.941	0.939	0.982	0.972	0.987
S2	0.995	1	0.969	0.760	0.923	0.987	0.593	0.939	0.942	0.983	0.977	0.984
S3	0.968	0.969	1	0.695	0.982	0.917	0.578	0.981	0.981	0.956	0.907	0.910
S4	0.800	0.760	0.695	1	0.628	0.600	0.113	0.647	0.613	0.732	0.720	0.594
S5	0.914	0.923	0.982	0.628	1	0.961	0.840	0.996	0.980	0.951	0.969	0.974
S6	0.986	0.987	0.917	0.600	0.961	1	0.846	0.967	0.966	0.971	0.986	0.995
S7	0.579	0.593	0.578	0.113	0.840	0.846	1	0.809	0.819	0.702	0.741	0.828
S8	0.941	0.939	0.981	0.647	0.996	0.967	0.809	1	0.998	0.972	0.961	0.972
S9	0.939	0.942	0.981	0.613	0.980	0.966	0.819	0.998	1	0.970	0.963	0.974
S10	0.982	0.983	0.956	0.732	0.951	0.971	0.702	0.972	0.970	1	0.985	0.982
S11	0.972	0.977	0.907	0.720	0.969	0.986	0.741	0.961	0.963	0.985	1	0.982
S12	0.987	0.984	0.910	0.594	0.974	0.995	0.828	0.972	0.974	0.982	0.982	1



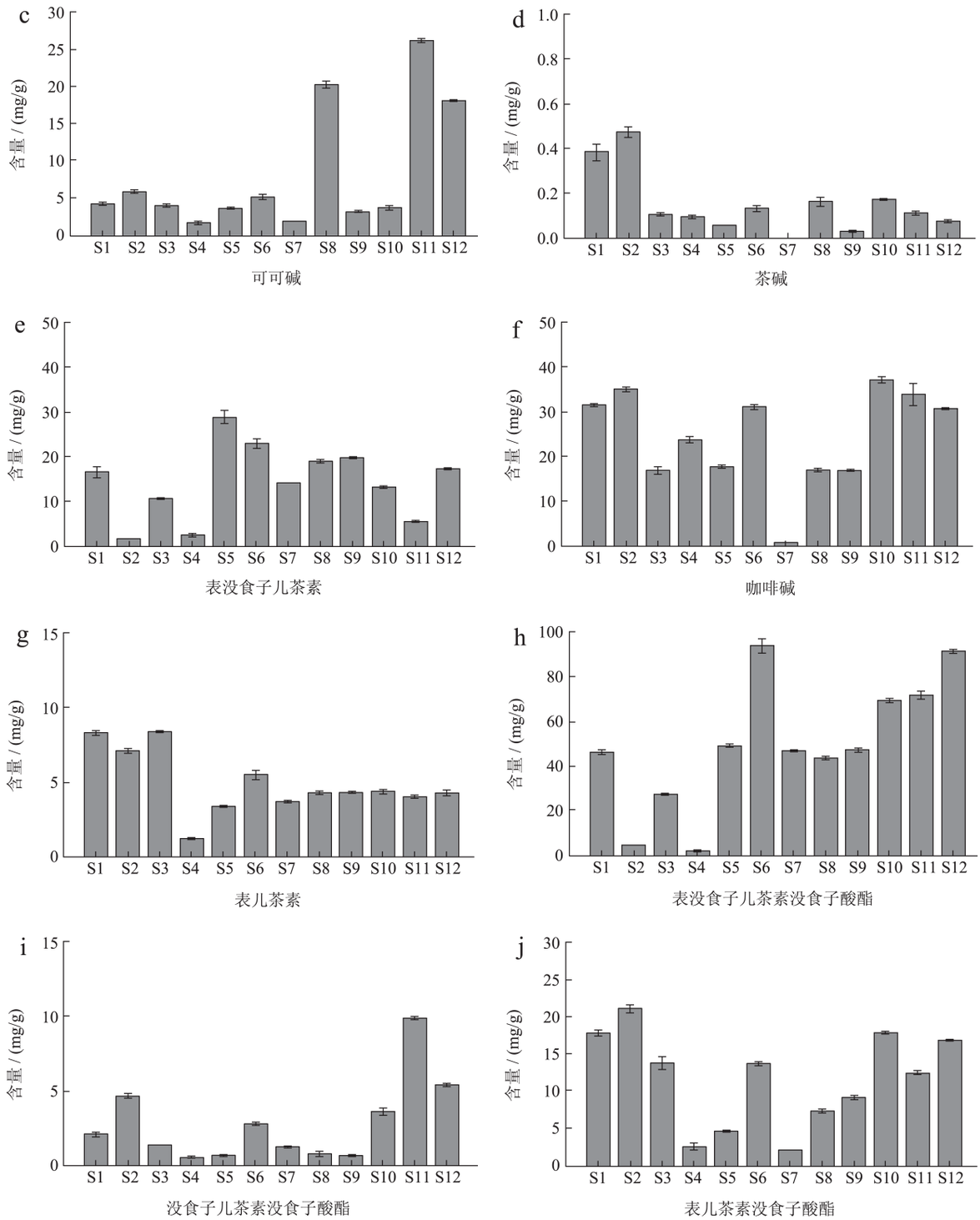
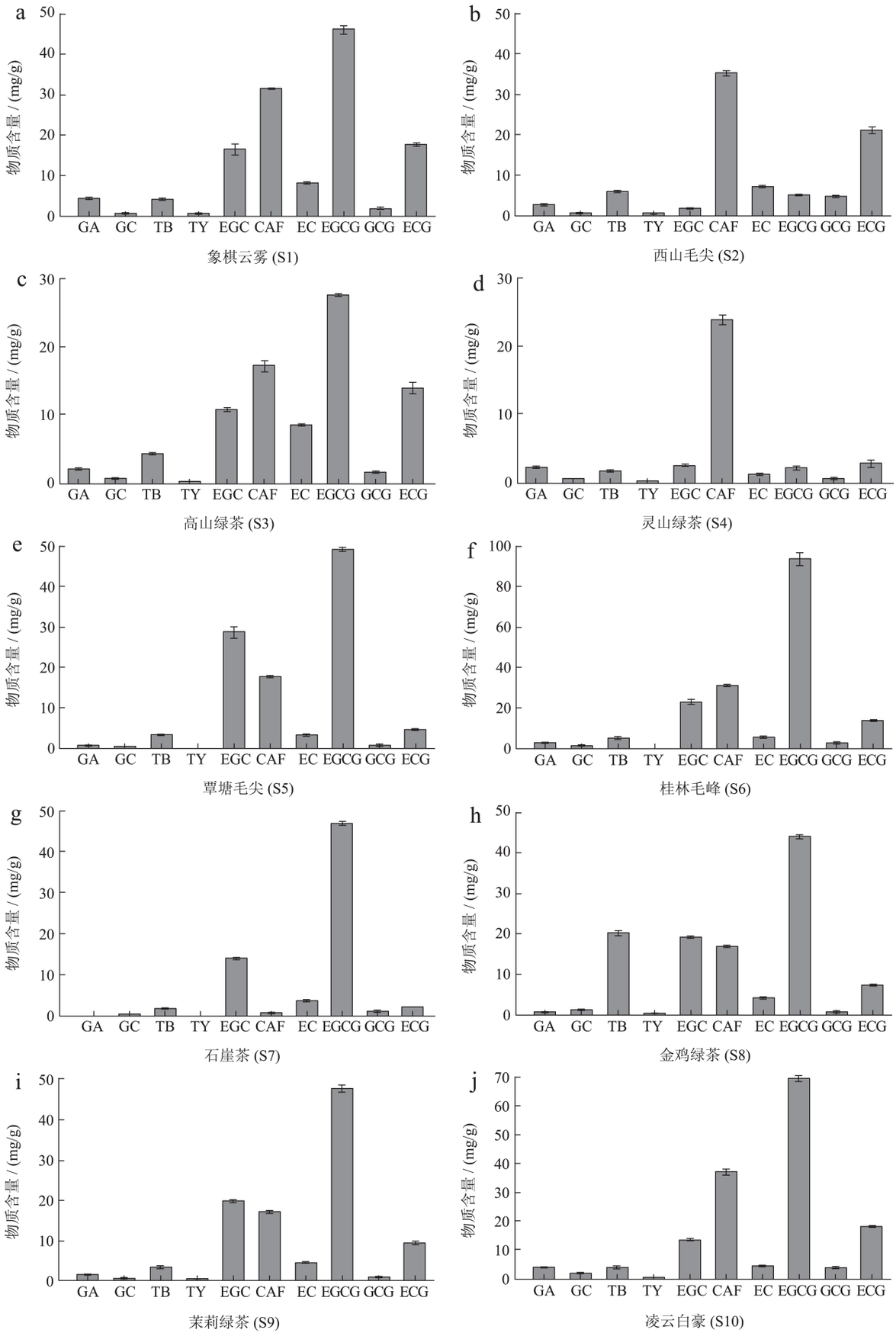


图 4 12 种绿茶样品中各物质的含量

Fig.4 The contents of various substances in 12 green tea samples


a
物质含量 / (mg/g)
GA GC TB TY EGC CAF EC EGCG GCG ECG
象棋云雾 (S1)
b
物质含量 / (mg/g)
GA GC TB TY EGC CAF EC EGCG GCG ECG
西山毛尖 (S2)
c
物质含量 / (mg/g)
GA GC TB TY EGC CAF EC EGCG GCG ECG
高山绿茶 (S3)
d
物质含量 / (mg/g)
GA GC TB TY EGC CAF EC EGCG GCG ECG
灵山绿茶 (S4)
e
物质含量 / (mg/g)
GA GC TB TY EGC CAF EC EGCG GCG ECG
覃塘毛尖 (S5)
f
物质含量 / (mg/g)
GA GC TB TY EGC CAF EC EGCG GCG ECG
桂林毛峰 (S6)
g
物质含量 / (mg/g)
GA GC TB TY EGC CAF EC EGCG GCG ECG
石崖茶 (S7)
h
物质含量 / (mg/g)
GA GC TB TY EGC CAF EC EGCG GCG ECG
金鸡绿茶 (S8)
i
物质含量 / (mg/g)
GA GC TB TY EGC CAF EC EGCG GCG ECG
茉莉绿茶 (S9)
j
物质含量 / (mg/g)
GA GC TB TY EGC CAF EC EGCG GCG ECG
凌云白豪 (S10)

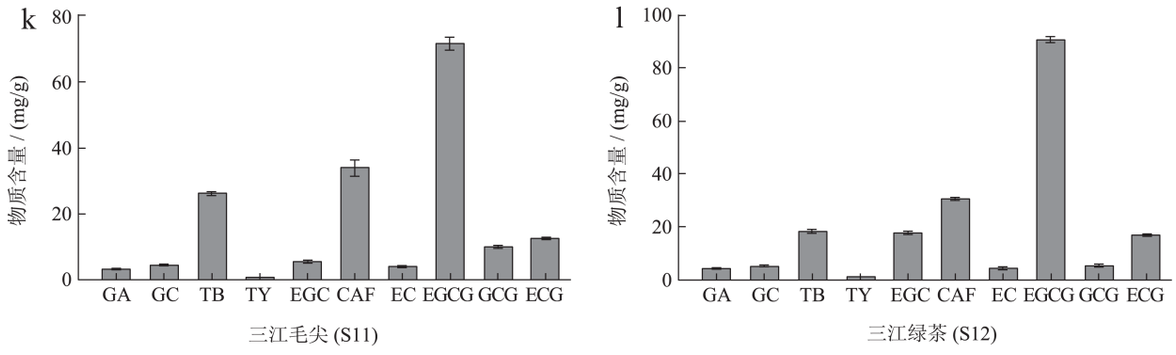


图 5 12 种绿茶样品中 10 种成分的含量

Fig.5 The contents of 10 components in 12 green tea samples

2.1.3 不同产地绿茶中特征峰含量差异

绿茶中的生物碱，如咖啡碱、茶碱和可可碱等含量较高，它们是影响茶叶滋味的关键因素之一。如图 4 和图 5 所示，除 S7 样品外，咖啡碱的含量在 17.08~37.16 mg/g；除 S8、S11 和 S12 外，绿茶中可可碱含量基本在 5 mg/g 左右；茶碱含量较低，在 0~0.47 mg/g；此结果与绿茶中生物碱的参考标准相符[19]。茶多酚是绿茶中的主要功能成分和呈味物质，含量占比约 20%~25%[20]，具有抗氧化和抗肿瘤等多种生物活性，这些特性在很大程度上影响了茶叶的品质和药理作用[21]。绿茶样品中没食子酸含量差异较大，但是含量不超过 5 mg/g；除 S11 和 S12 外，其他样品的没食子儿茶素含量低于 2 mg/g；表没食子儿茶素含量在 10~20 mg/g 之间，但样品间差异显著，S2 和 S4 含量低于 3 mg/g，而 S5 和 S6 超过 23 mg/g；表儿茶素含量通常在 5 mg/g 左右；表没食子儿茶素没食子酸酯的含量最高，平均约 50 mg/g，最高可达 93.8 mg/g；没食子儿茶素没食子酸酯的含量较低，基本不超过 3 mg/g；表儿茶素没食子酸酯含量变化较大，从 2.14 mg/g 到 21.2 mg/g 不等。这些数据表明，表没食子儿茶素和表没食子儿茶素没食子酸酯在绿茶中的含量显著高于其他多酚类物质，与 Wojciech 等[22]的研究结果相吻合。如图 3 所示，石崖茶（S7）中未检测出没食子酸和茶碱；金鸡绿茶（S8）、三江毛尖（S11）和三江绿茶（S12）中的可可碱含量显著高于其他 12 种茶叶样品；咖啡碱作为茶叶滋味的重要物质[23]，是除石崖茶（S7）外其他茶叶的主要成分之一。

2.2 聚类分析

聚类分析是以定量方式对数据进行分组的研究，相同组别之间具有一致、明确的特征，而不同组别之间具有一定的差异[24,25]。对 HPLC 指纹图谱的 15 个共有峰进行聚类分析。结果如图 6 所示，可以将被测样品分为 4 类（Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ类）：第Ⅰ类是将 S1（象棋云雾，贺州）、S2（西山毛尖，贵港）、S6（桂林毛峰，桂林）、S10（凌云白毫，百色）、S11（三江毛尖，柳州）、S12（三江绿茶，柳州）聚为一类；第Ⅱ类是将 S3（高山绿茶，柳州）、S5（覃塘毛尖，贵港）、S8（金鸡绿茶，藤县）、S9（茉莉绿茶，南宁）聚为一类；第Ⅲ类有 S4（灵山绿茶，钦州）；第Ⅳ类有 S7（石崖茶，桂林）。结合指纹图谱相似度计算结果发现，聚类为第Ⅰ类的绿茶之间的相似度均大于 0.97；聚为第Ⅱ类的绿茶之间的相似度均大于 0.98；而聚类为第Ⅲ类、第Ⅳ类的绿茶均与其他类的绿茶之间相似度普遍较低，由此可见聚类分析与相似度评价结果一致。

综合相似度评价和聚类分析结果发现，在高纬度样品中，S6、S10、S11 和 S12 的聚类关系较为紧密，而 S3 和 S7 则被单独聚类，并且与中纬度样品的聚类距离相对较近；在中纬度样品中，S5、S8 和 S9 显示出较高的相似度，并且在聚类分析中被归为同一类别，而 S1 和 S2 则被单独聚类；位于低纬度的 S4，它与其他样品的聚类距离是所有样品中最远的。

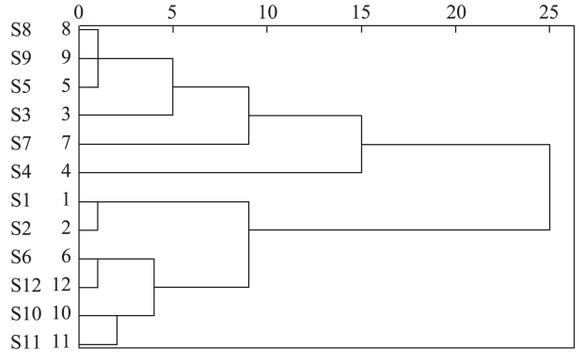


图 6 12 种绿茶样品的聚类分析树状图

Fig.6 Hierarchical clustering tree of 12 green tea samples

2.3 抗氧化活性分析

2.3.1 DPPH自由基清除能力的测定

12 种绿茶的 DPPH 自由基清除率实验结果，

如图 7 所示，12 种不同产地绿茶样品（S1~S12）的 DPPH 自由基清除率均大于 60%。其中，三江绿茶（S12）的 DPPH 自由基清除率极显著高于其他绿茶样品（$P<0.01$），为 91.88%；象棋云雾（S1）、桂林毛峰（S6）次之，DPPH 清除率均大于 80%；西山毛尖（S2）、覃塘毛尖（S5）、金鸡绿茶（S8）、茉莉绿茶（S9）、凌云白毫（S10）、三江毛尖（S11）的 DPPH 清除率良好，均大于 74%，而高山绿茶（S3）、灵山绿茶（S4）、石崖茶（S7）的 DPPH 清除率均小于 70%，灵山绿茶（S4）的 DPPH 自由基清除率仅为 61.65%。

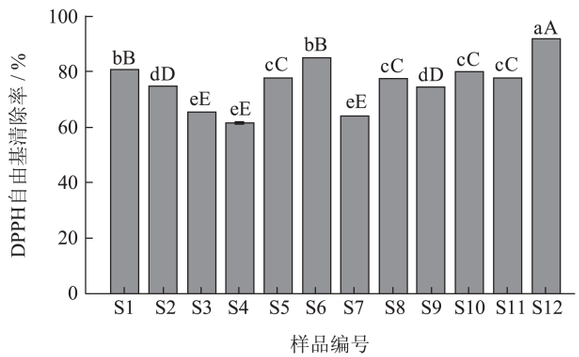


图 7 广西 12 种不同绿茶样品的 DPPH 自由基清除率

Fig.7 DPPH radical scavenging of 12 green tea samples from Guangxi

注：图中不同小写字母表示样品组间有显著差异（$P<0.05$），不同大写字母表示样品组间有极显著差异（$P<0.01$）。下同。

2.3.2 羟自由基清除能力测定

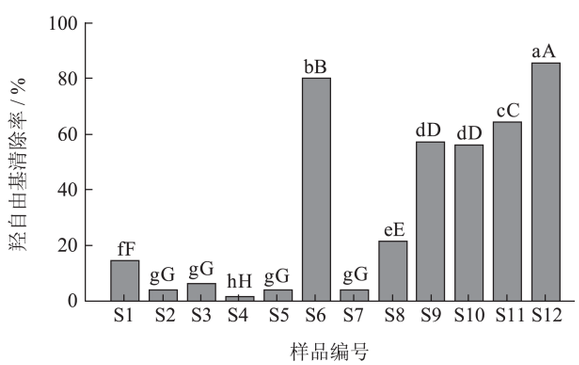


图 8 广西 12 种不同绿茶样品的羟自由基清除能力

Fig.8 Hydroxyl radical scavenging ability of 12 green tea samples from Guangxi

12 种绿茶的羟自由基清除率实验结果，如图 8 所示。在 12 种不同产地绿茶样品（S1~S12）中，三江绿茶（S12）的羟自由基清除能力极显著高于其他样品（$P<0.01$），为 85.38%；三江毛尖（S6）次之，清除率为 80.12%；茉莉绿茶（S9）、凌云白毫（S10）、三江毛尖（S11）的清除率良好，均大于 55%；象棋云雾（S1）、金鸡绿茶（S8）的清除率均小于 25%；西山毛尖（S2）、高山绿茶（S3）、灵山绿茶（S4）、覃塘毛尖（S5）、石崖茶（S7）的清除率较差，均小于 10%。

2.3.3 总抗氧化能力测定（ABTS法）

12 个不同产地绿茶样品（S1~S12）中，象棋云雾（S1）、桂林毛峰（S6）、凌云白毫（S10）的总抗氧化能力相较其他样品较好，均大于 3.0 mmol/g，其中桂林毛峰（S6）的总抗氧化能力极显著高于其他茶叶样品（$P<0.01$），为 3.608 mmol/g；高山绿茶（S3）、灵山绿茶（S4）的总抗氧化能力极显著低于其他茶叶样品（$P<0.01$），分别为 1.671、1.644 mmol/g。

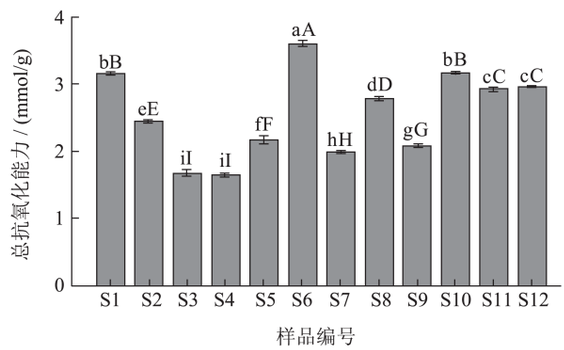


图 9 广西 12 种不同绿茶样品的总抗氧化能力

Fig.9 Total antioxidant capacity of 12 green tea samples from Guangxi

2.4 总酚含量与抗氧化活性的相关性

茶叶中富含的多酚类物质是其主要的抗氧化活性成分[26]，为了深入探究广西 12 种不同产地绿茶中各活性成分含量与抗氧化能力之间的关系，本文对活性物质的含量及其对应的抗氧化能力进行了相关性分析，结果详见表 4。GA 与总抗氧化能力的相关系数为 0.628，有显著相关性；GC 与 DPPH 自由基和羟自由基清除率有显著相关性，相关系数分别为 0.60、0.734；TB 与 DPPH 自由基清除能力有显著相关性；CAF 与总抗氧化能力有显著相关性，相关系数为 0.645；EGCG 与 3 种抗氧化活性指标有极显著的相关性，相关系数均≥0.718；ECG 与 DPPH 自由基清除能力有显著相关性。结合聚类分析结果和抗氧化检测结果，绿茶 S1、S2、S5、S8 和 S9 均具有较好的 DPPH 自由基清除活性（≥75%）；S6、S10、S11 和 S12 具有较好的羟基自由基清除活性（≥55%）和总抗氧化活性（≥2.9 mmol/g）；然而，S4 在 3 项抗氧化指标中均处于较低值。

表 4 广西12种不同绿茶中主要抗氧化物质与抗氧化活性的相关性分析

Table 4 Correlation analysis of main antioxidant substances and antioxidant activity in 12 green teas

名称	DPPH 自由基清除率	羟自由基清除率	总抗氧化能力
GA	0.513	0.472	0.628*
GC	0.600*	0.735**	0.468
TB	0.620*	0.564	0.294
TY	0.200	−0.239	0.331
EGC	0.478	0.243	0.284
CAF	0.531	0.465	0.645*
EC	0.273	−0.101	0.219
EGCG	0.718**	0.855**	0.730**
GCG	0.036	−0.151	0.049
ECG	0.587*	0.366	0.569
DPPH 自由基清除率	1	0.676*	0.799**
羟自由基清除能力	0.676*	1	0.667*
总抗氧化能力	0.799**	0.667*	1

注：* 表示相关性显著（$P<0.05$），** 表示相关性极显著（$P<0.01$）。

3 结论

本研究以绿茶为研究对象，收集了广西 12 个不同产地的绿茶样品进行主要抗氧化物质含量和抗氧化活性测定，并通过相似度分析、聚类分析以及成分与抗氧化活性的相关性分析综合评价茶叶的质量。根据指纹图谱的相似度和聚类分析结果，除 S4 和 S7 外，大部分茶叶的指纹图谱和聚类分析都具有较好的一致性。不同样品在不同的抗氧化活性检测指标中所表现出的活性差异，与样品中的多酚和生物碱等成分含量有关；其中，DPPH 自由基清除能力与总酚含量呈显著性正相关，且与物质的结构类型有关[27]；羟基自由基清除能力与茶叶中的多酚、黄酮和茶多糖等物质含量有关[28]；ABTS 抗氧化能力是由羟基化的芳香族化合物与过硫酸铵氧化作用产生的单阳离子自由基反应[29]。茶叶中物质多种多样，在各种物质的相互作用和影响下，从而造成不同抗氧化活性指标间出现了差异。

茶叶的抗氧化活性取决于样品中多酚和生物碱等物质的含量，通过研究发现，茶叶中主要抗氧化物质的含量和抗氧化活性与其生长纬度有一定的关系，但是不同茶树品种、采摘季节和制作工艺等因素也会影响茶叶中各物质的含量[30,31]，进而影响茶叶的品质。下一步将开展绿茶品质特征与品种、原料及工艺等因素的相关性研究，为全面了解广西绿茶品质及其保健功效提供基础数据，为广西绿茶的品质评估和差异化发展提供科学依据。

参考文献

[1] 王海利,杨秀芳,孔俊豪,等.不同品种名优绿茶理化品质及挥发性成分分析[J].食品工业科技,2019,40(18):217-223.

[2] YANG Y, ZHANG T. Antimicrobial activities of tea polyphenol on phytopathogens: a review [J]. Molecules, 2019, 24(4): 816.

[3] BERNATONIENE J, KOPUSTINSKIENE D M. The role of catechins in cellular responses [J]. Molecular, 2018, 23(4): 965.

[4] MASEK A, CHRZESCIJANSKA E, LATOS M, et al. Antioxidant and antiradical properties of green tea extract compounds [J]. International Journal of Electrochemical Science, 2017, 12(7): 6600-6610.

[5] LI X P, LI S Y, CHEN M, et al. (-)-epigallocatechin-3-gallate (egcg) inhibits starch digestion and improves glucose homeostasis through direct or indirect activation of pxr/car-mediated phase ii metabolism in diabetic mice [J]. Food Function, 2018, 9: 4651-4663.

[6] KHAN N, MUKHTAR H. Tea Polyphenols in promotion of human health [J]. Nutrients, 2018, 11(1): 39.

[7] WANG H J, SHI S S, BAO B, et al. Structure characterization of an arabinogalactan from green tea and its anti-diabetic effect [J]. Carbohydrate polymers, 2015, 124: 98-108.

[8] XU R, YANG K, LI S, et al. Effect of green tea consumption on blood lipids: a systematic review and meta-analysis of randomized controlled trials [J]. Nutrition Journal, 2020, 19(1): 48.

[9] 应浩,江琼芳,王敬涵,等.乡村振兴背景下广西茶产业高质量发展对策研究[J].茶叶通讯,2023,50(3):405- 412.

[10] 郭佩华,闫璐.绿茶品质分析及其存储影响因素研究进展[J].现代食品,2022,28(16):75-78,83.

[11] QIAO D H, MI X, AN Y, et al. Integrated metabolic phenotypes and gene expression profiles revealed the effect of spreading on aroma volatiles formation in postharvest leaves of green tea [J]. Food Research International, 2021, 149(2): 110680.

[12] 王斌,邓慧芸,吴茂,等.安化黑茶水溶性成分高效液相色谱指纹图谱及定量分析[J].食品科学,2017,38(20):125-130.

[13] LIU M L, XIE H F, MA Y, et al. High performance liquid chromatography and metabolomics analysis of tannase metabolism of gallic acid and gallates in tea leaves [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2020, 68(17): 4946-4954.

[14] ZHOU B X, WANG Z H, XIA T, et al. Impact of prolonged withering on phenolic compounds and antioxidant capability in white tea using LC-MS-based metabolomics and HPLC analysis: comparison with green tea [J]. Food Chemistry, 2022, 368: 130855.

[15] 梁冬松,王芳,韦炎冶,等.高效液相色谱法同时测定发酵前后白参菌茶中六种活性成分[J].食品与发酵工业,2020,46(8):234-238.

[16] 王越,翟佩佩,鲍锋,等.基于“成分−抗氧化”关联的不同发酵程度茶及茶饮料比较评价[J].湖北农业科学, 2022,61(16):159-163.

[17] 王继龙,魏舒畅,陈方圆,等.黄芪百合颗粒HPLC指纹图谱及多

指标成分定量研究[J].天然产物研究与开发,2018,30(9):1586-1595.

[18] 张媛婷,罗静,闫鹏,等.基于指纹图谱和化学计量学的茶叶种类鉴别和质量评价[J].扬州大学学报(农业与生命科学版),2024,45(1):106-113,146.

[19] 张雪寒,潘波旭,宋勤飞,等.7种贵州名优绿茶品质化学成分分析[J].食品安全质量检测学报,2022,13(16):5105-5111.

[20] 郭桂义,胡孔峰,袁丁.信阳毛尖茶的化学成分[J].食品科技,2006,31(9):298-301.

[21] 郭颖,陈琦,黄峻榕,等.茶叶滋味与其品质成分的关系[J].茶叶通讯,2015,42(3):13-15,28.

[22] WOJCIECH K, WIRGINIA K K, UKASZ K, et al. Green tea quality evaluation based on its catechins and metals composition in combination with chemometric analysis [J]. Molecules, 2018, 23(7): 1689.

[23] 洪叶,李厚峄,燕宇,等.茶叶中的化学成分[J].山东化工,2021,50(14):79-80,83.

[24] PEDAN V, ROHN S, HOLINGER M, et al. Bioactive compound fingerprint analysis of aged raw Pu'er tea and young ripened Pu'er tea [J]. Molecules, 2018, 23(8): 1931.

[25] ZHOU B X, WANG Z H, YIN P, et al. Impact of prolonged withering on phenolic compounds and antioxidant capability in white tea using LC-MS-based metabolomics and HPLC analysis: Comparison with green tea [J]. Food Chemistry, 2022, 368: 130855.

[26] CLAUDIA M, ALICJA K J, MAGDALENA G P. Beneficial properties of green tea catechins [J]. International Journal of Molecular Sciences, 2020, 21(5): 1744.

[27] 岳泰新.不同生态区酿酒葡萄与葡萄酒品质的研究[D].西安:西北农林科技大学,2015.

[28] 钟旭为,尹茹琪,江名.三种广西不同地区绿茶中总黄酮的提取及其抗氧化活性研究[J].中国酿造,2024,43(5):180-184.

[29] 田新惠,唐玉明,任道群,等.不同酿酒高粱酚类物质含量测定及抗氧化活性比较[J].中国酿造,2018,37(4):174-178.

[30] JIANG H Y, ENGELHARDT U H, THRANE C, et al. Determination of flavonol glycosides in green tea,oolong tea and black tea by UHPLC compared to HPLC [J]. Food Chemistry, 2015, 183(15): 30-35.

[31] ZHENG X, NIE Y, GAO Y, et al. Screening the cultivar and processing factors based on the flavonoid profiles of dry teas using principal component analysis [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2018, 67(4): 29-37.