

## CÁC FLAVANOID TỪ LÁ CHÈ FLAVONOIDS FROM TEA LEAVES

**Trần Quốc Toàn, Nguyễn Thị Minh Hằng, Ngô Ngọc Thắng, Trần Thị Thu Thủy,  
Nguyễn Quyết Chiến**

Viện Hóa học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

18 - Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

Email: tranquoctoan2010@gmail.com

### Tóm tắt:

*Việt Nam là nước sản xuất và xuất khẩu chè xanh lớn thứ tư thế giới. Tuy nhiên, chúng ta còn phải đầu tư nhiều cho nghiên cứu & phát triển để đảm bảo chất lượng sản phẩm và tạo ra các sản phẩm mới có giá trị gia tăng. Các kết quả nghiên cứu gần đây của thế giới cho thấy, một số thành phần hóa học của chè, nhất là EGCG, có các hoạt tính sinh học rất đáng chú ý. Trên cơ sở đó nhiều sản phẩm bảo vệ và chăm sóc sức khỏe mới đã được phát triển từ chè. Bài báo này đề cập tới các thành phần flavonoid của chè, đặc biệt là về khả năng phân lập và sử dụng các hợp chất kaempferol và myricetin.*

### Abstract:

*Vietnam is the fourth largest producer and exporter of green tea in the world. However, investments into R&D are urgently needed to guarantee the product's quality and to develop new value-added products. Recent scientific studies revealed that some of the chemical constituents of green tea, most notably EGCG, possess remarkable biological activities. On this basis, a number of new health care products from green tea have been developed and commercialized. This paper discusses the occurrence of flavonoids in green tea, with special emphasis on the possibility of isolation and utilization of kaempferol and quercetin.*

### I. ĐẶT VẤN ĐỀ

Chè là một sản phẩm tiêu dùng quan trọng, mang lại nhiều lợi ích cho sức khỏe con người. Ngày nay việc tiêu thụ chè đã trở thành phổ biến trên toàn thế giới. Cây chè hay cây trà có tên khoa học là *Camellia sinensis*, có hai thứ chính là var. *sinensis* (L.) Kuntz. và var. *clonal assamica* (Masters) Kitam. Các loại chè xanh (green tea), chè đen (black tea), chè trắng (white tea), chè ô long (oolong) vv... đều được sản xuất từ búp và lá chè, nhưng trải qua các quá trình chế biến khác nhau, phân biệt bởi mức độ oxi hóa.

Cây chè có nguồn gốc ở khu vực Đông Nam Á và Trung Quốc, nhưng ngày nay nó được trồng phổ biến ở nhiều nơi trên thế giới, trong các khu vực nhiệt đới và cận nhiệt đới. Các nước sản xuất và xuất khẩu chè lớn nhất là Ấn Độ, Trung Quốc, Sri Lanka, Kenya, Indonesia và Việt Nam. Việc sản xuất và tiêu thụ chè ngày càng tăng lên, sản lượng (tính bằng tấn) của những năm gần đây là: 3.152.987 (2003), 3.334.534 (2004) 3.457.594 (2005), 3.572.663 (2006), và 3.802.937 (2007) [1].

Chè là cây công nghiệp có giá trị xuất khẩu cao của Việt Nam với vị trí thứ tư trên thế giới về sản lượng và xuất khẩu chè xanh. Chỉ riêng 8 tháng đầu năm 2010 xuất khẩu chè của cả nước đã đạt 85 nghìn tấn, thu về 124 triệu USD [2]. Trong những năm qua, diện tích trồng chè của cả nước ta tăng gần 14,9% so với 5 năm trước đây. Năm 2008, diện tích trồng chè của cả nước là 131 nghìn ha với sản lượng mỗi năm đạt khoảng 150.000 tấn. Bộ NN&PTNT đặt

mục tiêu đến năm 2020, diện tích trồng chè của cả nước đạt 150.000 ha, năng suất bình quân đạt khoảng 8 tấn/ha. Thống kê của thế giới về sản xuất chè của Việt Nam cho thấy các con số về sản lượng như sau (tính bằng tấn/năm): 93,000 (2003), 119050 (2004) 133350 142500 148270 144000 (2007). Các thống kê về xuất khẩu là: 88,175 (2003), 99351 (2004), 87918 105116 110929 (2007). Các vùng trồng chè tập trung là vùng Đông Bắc (11 tỉnh) với diện tích 81,3 ngàn ha; Tây Bắc (4 tỉnh); Bắc Trung Bộ (4 tỉnh), và cao nguyên Bảo Lộc (Lâm Đồng), mang lại lợi ích to lớn cho nhân dân.

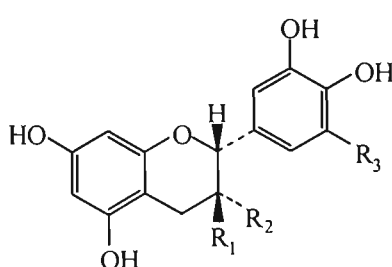
Tuy nhiên sản xuất chè ở Việt Nam vẫn còn đối mặt với nhiều tồn tại và thách thức. Bên cạnh nhu cầu không ngừng tăng sản lượng và diện tích trồng chè, các vấn đề nóng đang được quan tâm là hiệu quả sản xuất, đầu ra và giá cả của chè Việt Nam trên thị trường quốc tế. Các biện pháp chủ yếu tập trung vào việc nâng cao năng suất và chất lượng của cây chè, đổi mới giống, áp dụng rộng rãi chế độ canh tác an toàn (GAP); áp dụng công nghệ chế biến tiên tiến, tạo ra nhiều mặt hàng mới, có chất lượng, có thương hiệu quốc tế, có sức cạnh tranh, thu hút được thị trường và có giá cả xứng đáng.

Một phương hướng khác để nâng cao hiệu quả sản xuất cây chè, đó là việc áp dụng những tiến bộ mới của khoa học và kỹ thuật thế giới để tạo ra các hoạt chất và chế phẩm có giá trị nâng cao từ cây chè. Bài báo này của chúng tôi đề cập đến nhóm các hợp chất flavonoid, đặc biệt là các flavonol có hoạt tính sinh học của lá chè.

## II. CÁC THÀNH PHẦN HÓA HỌC VÀ SẢN PHẨM CỦA LÁ CHÈ

Nhiều công trình nghiên cứu gần đây của thế giới cho thấy uống chè, đặc biệt là chè xanh, có nhiều khả năng mang lại lợi ích cho sức khỏe con người, giúp chúng ta phòng ngừa một số bệnh hiểm nghèo như huyết áp, béo phì, tiểu đường và một số dạng ung thư [3]. Năm 2006, Cục Quản lý dược và thực phẩm Hoa Kỳ (FDA) đã công nhận cao chiết chè xanh (green tea extract), polyphenol chè xanh và các catechin là các loại dược phẩm và thực phẩm chức năng được phép sử dụng tại Mỹ. Vì thế gần đây trên thị trường thế giới đã xuất hiện nhiều sản phẩm dùng làm thực phẩm chức năng có các hoạt chất chính là cao chiết chè xanh, polyphenol chè, và đặc biệt là hoạt chất (-)-epigallocatechin gallat (EGCG), làm cho các sản phẩm từ cây chè càng trở nên phong phú.

Các chất chiết từ chè chứa một loạt các hợp chất phenolic có khung flavon, chia thành 4 nhóm chính là các catechin (flavanol), các chất ngưng tụ proanthocyanidin và bisflavanol; các chất oxi hóa (theaflavin và thearubigin), và các flavonol. Trung bình chúng chiếm tới 30% khối lượng lá chè khô.

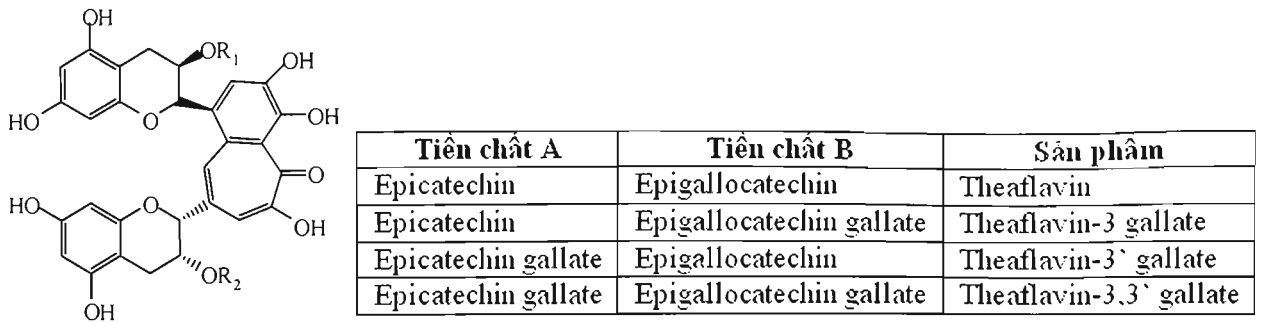


R1	R2	R3	R4	Config	Tên chất
OH	H	OH	H	2R, 3S	(+)-catechin
H	OH	OH	H	2R, 3R	(-)-catechin
OH	H	OH	OH	2R, 3S	(+)-gallocatechin
H	OH	OH	OH	2R, 3R	(-)-epigallocatechin
H	galloy	OH	H	2R, 3R	(-)-epicatechin gallate
H	galloy	OH	OH	2R, 3R	(-)-epigallocatechin gallate
H	galloy	H	H	2R, 3R	(-)-epiafzelechin gallate

Hình 1. Công thức hóa học của các catechin chè

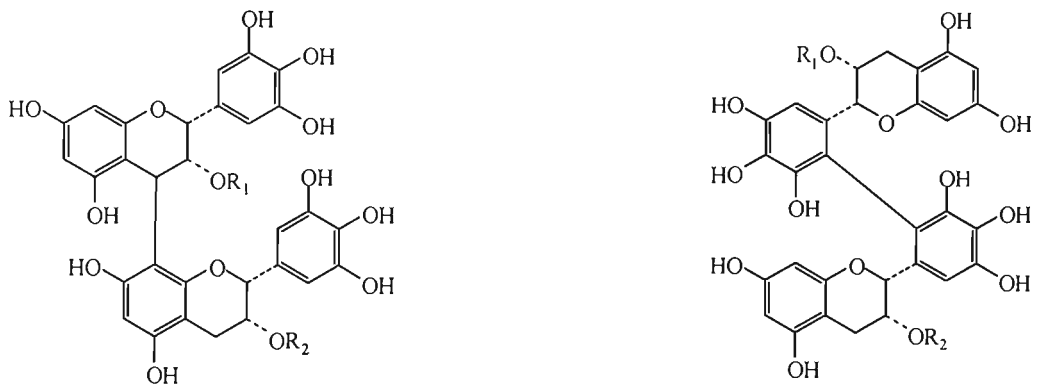
Các catechin (flavanol) là nhóm có hàm lượng cao nhất trong lá chè tươi và chè xanh (green tea). Công thức hóa học của các catechin chè được trình bày trên Hình 1. Các catechin chủ yếu trong đó là: (-)-epigallocatechin 3-gallate (EGCG), (-)-epigallocatechin (EGC), (-)-epicatechin (EC), (-)-epicatechin 3-gallate (ECG), và (+)-catechin (C). Quan trọng nhất trong đó là EGCG, chiếm tới 50% khối lượng tổng phenol chè và cũng là chất được cho rằng có ích

lợi nhất cho sức khỏe. Ngoài ra người ta còn tìm thấy các chất khác như epiafzelechin, gallate của nó, cũng như các catechin acetyl hóa.



Hình 2. Các theaflavin chủ yếu và cấu trúc của chúng

Tên theaflavin và thearubigin được dùng để chỉ các chất gây ra màu nâu đỏ cho chè. Chúng được tạo thành từ các catechin bởi quá trình oxi hóa khi lên men. Hình 2 trình bày các theaflavin chủ yếu và cấu trúc của chúng. Các theaflavin có nhiều trong chè đen hơn chè xanh. Chè đen có nhiều theaflavin thì có ít catechin. Cấu trúc của các thearubigin còn chưa được khoa học xác minh rõ.

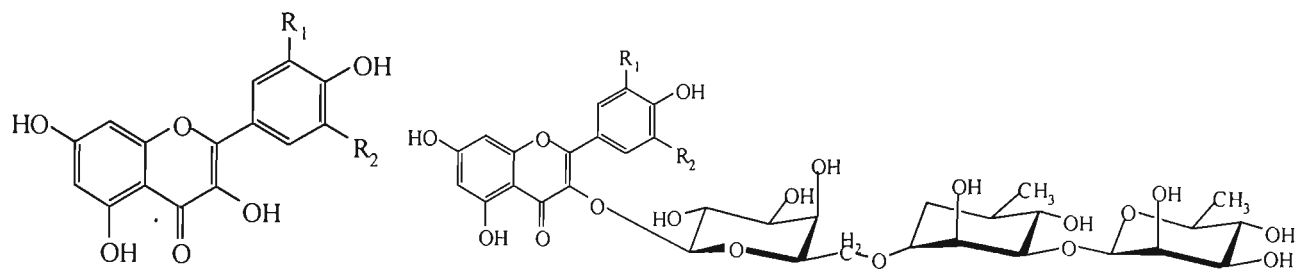


Proanthocyanidin: EGC-4b-8-EGCG: R1=H, R2=galloyl;  
 EGCG-4b-8-EGCG: R1= R2 =galloyl

Bisflavanol A: R1= R2 =galloyl

Hình 3. Các proanthocyanidin và bisflavanol chủ yếu của chè

Chè có ít nhất 16 chất proanthocyanidin khác nhau và là nguồn nguyên liệu tự nhiên giàu các chất này. Hình 3 trình bày các proanthocyanidin và bisflavanol chủ yếu và cấu trúc của chúng. Chè xanh chứa nhiều proanthocyanidin, còn chè đen chứa nhiều bisflavanol. Hiện nay khoa học còn biết rất ít về sự đóng góp của nhóm chất này tới hương vị và lợi ích cho sức khỏe của chè.



Kaempferol: R1=R2=H; Quercetin: R1= OH, R2=H; Myricetin: R1=R2=OH

Hình 4. Các Flavonol chủ yếu của chè

Các flavonol chủ yếu trong chè là các chất kaempferol, myricetin, và quercetin dưới dạng các mono-, di- và tri-*O*-glycoside của chúng (Hình 4). Ít nhất có 14 chất đã được tìm thấy [4]. Các flavonol ít bị biến đổi trong quá trình lên men. Scharbert và cộng sự [4] đã xác định rằng chính các flavonol glycoside là thành phần tạo ra vị chát của chè, chứ không phải là các catechin hoặc theaflavin như trước đây chúng ta thường nghĩ. Các flavonol là các thành phần có lợi cho sức khỏe trong chè mà không có độc tính. Sau khi vào cơ thể chúng xuất hiện trong máu, thể hiện hoạt tính mà không tích lũy lại.

Quercetin được sử dụng làm chất bổ sung dinh dưỡng (nutritional supplement). Rutin là glycoside của nó được dùng làm thuốc chữa tim mạch. Các nghiên cứu cũng cho thấy quercetin có khả năng chống viêm, chống oxi hóa và có nhiều tác dụng khác [5].

Myricetin có tính chất chống oxi hóa. Các nghiên cứu *in vitro* cho thấy, myricetin ở nồng độ cao có thể làm thay đổi LDL cholesterol nhờ tăng cường sự hấp thụ nó bởi bạch cầu. Một nghiên cứu ở Phần Lan còn liên hệ giữa sự hấp thụ myricetin liều cao với việc giảm tần suất mắc ung thư tiền liệt tuyến [6].

Các chất ức chế enzym ACE rất có lợi cho việc điều trị huyết áp cao. Một nghiên cứu so sánh gần đây cho thấy, không phải resveratrol mà chính kaempferol (hai chất mà người phương tây hấp thụ nhiều từ hoa quả và rượu vang) mới có tác dụng này [7]. Kaempferol còn có hoạt tính kháng sinh, tuy không mạnh nhưng lại có tác dụng hợp đồng với các thuốc kháng sinh khác như clindamycin hoặc erythromycin. Kết hợp với hoạt tính mạnh chống quá trình tổng hợp melanin cũng như hoạt tính ức chế COX, nó có thể có hiệu quả cao trong điều trị bệnh trứng cá do vi khuẩn *P. acnes* nhờn thuốc gây ra [8].

Một nghiên cứu kéo dài 8 năm đã xác định rằng sự có mặt của 3 flavonol là kaempferol, quercetin, và myricetin trong thành phần thức ăn hàng ngày có liên quan đến sự giảm nguy cơ mắc bệnh ung thư tuyến tụy (pancreatic cancer) ở những người hút thuốc lá [9]. Điều này có thể là một căn cứ để giải thích cho “nghịch lý châu Á”, là hiện tượng châu Á có tỉ lệ người hút thuốc lá rất cao, nhưng tỉ lệ ung thư lại thấp.

Thành phần của các nhóm chất nêu trên trong các loại chè khác nhau đã được nhiều nhà khoa học trên thế giới nghiên cứu. Bảng 1 trình bày kết quả nghiên cứu của Engelhardt đối với chè xanh và chè đen có trên thị trường nước Đức [10].

*Bảng 1 Thành phần của các nhóm chất chính trong chè xanh và chè đen [10].*

Nhóm chất	Chè xanh	Trung bình	Chè đen	Trung bình
Tổng polyphenol	10,1 – 22,2	17,0	8,3 – 24,8	16,5
Catechin	8,5 – 20,6	15,1	0,74 – 10,00	4,2
Caffeine	1,5 – 5,2	3,4	2,0 – 5,4	3,5
Theaflavins	-	-	0,30 – 2,41	0,94
Flavonol glycoside	0,28 – 0,95	0,64 (1,38)	0,24 – 0,87	0,47 (0,89)

Ngoài các nhóm flavonoid nêu trên, chè còn chứa các chất có giá trị khác như tinh dầu, các carotenoid, vitamin, các chất khoáng vi lượng, và caffein. Tùy theo từng chủng loại, chè có 1,5 – 5% caffein. Trong y học, caffein được dùng rộng rãi với paracetamol làm thuốc hạ sốt. Trong nông nghiệp, caffein là thành phần của một số loại thuốc trừ ốc bươu vàng.

Ngoài lá, cây chè còn cho một sản phẩm có giá trị khác là hạt chè. Hạt chè đem ép sẽ cho dầu chè và bã ép. Bã ép hạt chè (Tea seed powder) là một sản phẩm thương mại chứa rất nhiều saponin, có ứng dụng trong nông nghiệp và nuôi tôm.

Như vậy, chè là một nguồn nguyên liệu thiên nhiên quý cho các chất có hoạt tính sinh học. Các công nghệ chiết xuất và sử dụng các hợp chất này đã và đang tạo ra nhiều sản phẩm mới, tạo ra giá trị nâng cao cho cây chè. Từ những năm 1990, Viện Hóa học công nghiệp Việt Nam (Bộ Công nghiệp) đã nghiên cứu công nghệ sản xuất polyphenol chè xanh theo phương pháp truyền thống trong khuôn khổ của các đề tài và dự án cấp Viện (1995 – 1996) và cấp Nhà nước (2002 – 2003, 2006 -2009). Năm 2004, Viện Hóa học (thuộc Viện KH&CN Việt Nam) đã nghiên cứu qui trình chiết xuất và tinh chế các catechin của chè xanh và đã thu được EGCG sạch. Hiện nay, việc nghiên cứu qui trình sản xuất EGCG đang được thực hiện ở qui mô lớn hơn trong chương trình nghiên cứu KHCN trọng điểm quốc gia “Phát triển công nghiệp hóa dược đến năm 2020”. Những nghiên cứu ứng dụng theo hướng này sẽ góp một phần để phát triển ngành chè Việt Nam một cách có hiệu quả và bền vững.

### III. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU SƠ BỘ VỀ CÁC FLAVONOL CHÈ

Các thành phần flavonol trong lá chè chiếm khoảng hơn 1%. Tuy con số này không cao lắm, nhưng rất đáng chú ý bởi sự có mặt với tỉ lệ đáng kể của kaempferol và myricetin. Chúng tôi quan tâm đến cây chè cũng bởi vì đi tìm nguồn nguyên liệu cho các chất này.

Trong quá trình tìm kiếm chúng tôi quan tâm đến hạt chè trước, vì công bố của các nhà khoa học Nhật Bản cho biết hạt chè chứa một lượng đáng kể glycoside của kaempferol là chủ yếu, myricetin và quercetin chỉ là các chất phụ [11, 12]. Qui trình chiết xuất và phân lập cũng không quá phức tạp. Lặp lại các thí nghiệm này trên hạt chè tươi của một số vùng ở Việt Nam, chúng tôi chỉ thu được một lượng ít hơn hẳn những gì mong đợi.

Sau khi thu mẫu và khảo sát một số cây khác và cũng không đạt được mục đích, chúng tôi đã nghiên cứu lá chè. Kết quả từ dịch chiết của 3 kg chè xanh, sau khi thủy phân, chiết tách, chúng tôi đã thu được 3 g cho mỗi chất kaempferol và myricetin sạch. Cấu trúc của chúng được xác nhận bằng các phương pháp phổ. Thành phần quercetin còn lại cao hơn các thành phần kaempferol và myricetin một ít, nhưng chúng tôi không thu lại, vì quercetin có rất nhiều trong rutin của hoa hòe.

### IV. KẾT LUẬN

Cây chè cho chúng ta nhiều sản phẩm có hoạt tính quý như cao chiết chè xanh, tổng phenol chè, EGCG, caffein, bột hạt chè, và saponin hạt chè. Bài báo này đề xuất thêm một đối tượng cần quan tâm nghiên cứu nữa là các flavonol chè với hàm lượng kaempferol và myricetin đáng kể của nó.

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. World Production: Supplement to Annual Bulletin of Statistics-2008, ITC London. Tài từ trên mạng 9-2010: [www.teaboard.gov.in/pdf/stat/Global%20Scenario07.pdf](http://www.teaboard.gov.in/pdf/stat/Global%20Scenario07.pdf).
2. [http://www.vitas.org.vn/Pages/Index.asp?ProgID=3&LoaiTin\\_ID=14&BanTin\\_ID=66](http://www.vitas.org.vn/Pages/Index.asp?ProgID=3&LoaiTin_ID=14&BanTin_ID=66) 5. Truy cập 9-2010.
3. C. Cabrera, R. Artacho, and R. Giménez - J. Am. Coll. Nutr. **25** (2) (2006) 79–99.
4. S. Scharbert, N. Holzmann, and T. Hofmann - J. Agric. Food Chem. **52** (2004) 3498–508.

5. J. Mark Davis, E. Angela Murphy, Martin D. Carmichael, and Ben Davis - *Am. J. Physiol. Regul. Integr. Comp. Physiol.* (2009) 296.
6. P. Knekt, J. Kumpulainen, R. Järvinen R, et al. - *Am. J. Clin. Nutr.* **76** (3) (2002) 560–8.
7. R. Olzanecki, et al. - *J. Physiol. and Pharmacol.* **59** (2) (2008) 387-392.
8. Young-Hee Lim, In-Hwan Kim, and Jung-Ju Seo - *The Journal of Microbiology* (2007) 473-477.
9. Ute Nöthlings, S. P. Murphy, L. R. Wilkens, B. E. Henderson, and L. N. Kolonel - *American Journal of Epidemiology* **166** (8) (2007) 924–931.
10. Y. Hilal and U. Engelhardt - *J. Verbr. Lebensm.* **2** (2007) 414 – 421.
11. T. Sekine, J. Arita, A. Yamaguchi, K. Saito, S. Okonogi, N. Morisaki, S. Iwasaki, and I. Murakoshi - *Phytochemistry* **30** (3) (1991) 991-995.
12. T. Sekine, Y. Arai, F. Ikegami, Y. Fujii, S. Shindo, T. Yanagisawa, Y. Ishida, S. Okonogi, and I. Murakoshi - *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)* **41** (6) (1993) 1185-1187.