

桑叶绿茶中微量元素含量 及浸出特征研究

刘 学¹, 冯 林¹, 杨 坚¹, 黄先智^{2,*}

(1.西南大学食品科学学院, 重庆 400716; 2.西南大学科学技术处, 重庆 400716)

摘 要:采用火焰原子吸收分光光度法测定桑叶绿茶中 Ca、Mg、Cu、Mn、Zn、Fe 六种元素的含量,并在不同冲泡时间和不同冲泡次数条件下研究了桑叶绿茶中微量元素浸出量。结果表明,桑叶绿茶中微量元素总含量顺序为 $\text{Ca} > \text{Mg} > \text{Fe} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Cu}$,浸出液中各元素浸出量顺序为 $\text{Mg} > \text{Ca} > \text{Zn} > \text{Fe} > \text{Mn} > \text{Cu}$,其中 Mg 最易浸出,Cu 最不易浸出;不同冲泡时间微量元素浸出规律可用对数关系描述,不同冲泡次数微量元素浸出规律可用负指数关系描述。研究桑叶绿茶中微量元素的浸出特性有助于进一步研究桑叶中各元素存在的形态,并可为桑叶绿茶相关产品的开发提供一定的实验依据。

关键词:原子吸收,桑叶绿茶,微量元素,浸出特征

Study on extracting characteristics and total content of trace element in mulberry green tea by FAAS

LIU Xue¹, FENG Lin¹, YANG Jian¹, HUANG Xian-zhi^{2,*}

(1.College of Food Science, Southwest University, Chongqing 400716, China;

2.Division of Science & Technology, Southwest University, Chongqing 400716, China)

Abstract: The trace of elements such as calcium, magnesium, copper, manganese, zinc, iron in mulberry green tea were determined by flame atomic absorption spectrometry, each element extraction content in mulberry green tea were determined by different brewing time and different brewing times. The results showed that the order of each total element content was $\text{Ca} > \text{Mg} > \text{Fe} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Cu}$ and the order of extraction rate was $\text{Mg} > \text{Ca} > \text{Zn} > \text{Fe} > \text{Mn} > \text{Cu}$. The trace of element extracting characteristics in different brewing time can be described with logarithmic equation, the characteristics in different brewing times can be described with exponential equation. The results could be as a theoretic basis for its depth exploitation.

Key words: FAAS; mulberry green tea; trace element; extracting characteristics

中图分类号: TS201.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2012)02-0085-04

桑叶(mulberry leaf), 异名铁扇子, 为桑科桑属多年生深根性木本植物桑的树叶。桑叶性味苦甘、寒, 为药食两用植物, 据《本草纲目》、《中草药手册》、《中药大辞典》等资料记载桑叶具有滋阴补血、益肝通气、降压利尿、清肺止咳、清肝明目等功效^[1]。现代科学研究表明, 桑叶中含有多种黄酮类、氨基酸、蛋白质、维生素、桑叶多糖等, 具有降血压、降血糖、抗菌和抗病毒、抑制癌症等药理作用^[2-4]。关于桑叶的研究中, 在微量元素方面有不少报道^[5-8], 而对桑叶制成绿茶后其微量元素浸出情况的研究鲜有报道。本文在采用火焰原子吸收法测定桑叶绿茶中微量元

素的基础上, 研究桑叶绿茶在不同浸泡时间及不同浸泡次数时六种微量元素浸出特性, 并用拟合方程描述六种微量元素浸出特征, 这对指导科学饮用桑叶绿茶及开发桑叶绿茶具有一定的意义, 为进一步研究桑叶绿茶中微量元素的存在形态提供了相关数据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

待测离子 Ca、Fe、Mg 等标液 均由标准储备液 (1.000mg/L, 国家标准物质研究中心) 稀释而成; 硝酸、高氯酸 优级纯; 水 超纯水。

TAS-986 原子吸收分光光度计 北京普析通用仪器有限公司, 采用空气/乙炔火焰测定; AC-1Y 无油空气压缩机 北京普析通用仪器有限公司; DHG-9030 电热恒温鼓风干燥箱 上海齐欣科学仪器有限公司; FA2004A 电子天平 上海精天电子仪器有限

收稿日期: 2011-01-18 * 通讯联系人

作者简介: 刘学(1987-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 制茶工程与贸易。

基金项目: 现代农业产业技术体系建设专项资金资助项目(nycytx-27-gw504)。

表1 工作条件

Table 1 Instrument operating conditions

测定条件	Ca	Mg	Cu	Fe	Zn	Mn
测定波长 (nm)	422.7	285.2	324.8	248.3	213.9	279.5
灯电流 (mA)	3.0	2.0	3.0	4.0	3.0	2.0
光谱带宽 (nm)	0.4	0.4	0.4	0.2	0.4	0.2
燃烧头高度 (mm)	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
负高压 (V)	300	300	300	300	300	300
乙炔流量 (L/min)	1.7	1.6	1.6	1.7	1.5	1.7

表2 标准曲线及相关性系数

Table 2 Standard curve and correlation coefficient

元素	标准溶液浓度系列 (μg/mL)	标准曲线	相关系数
Ca	1、2、4、6、8	$y = 0.0319x + 0.0181$	0.9986
Mg	0.125、0.25、0.5、0.75、1	$y = 0.7473x + 0.0179$	0.9988
Cu	0.125、0.25、0.5、0.75、1	$y = 0.085x + 0.0008$	0.9989
Fe	0.5、1、2、3、4	$y = 0.0737x + 0.0077$	0.9987
Zn	0.125、0.25、0.5、0.75、1	$y = 0.3454x + 0.0077$	0.9993
Mn	0.1、0.2、0.4、0.6、0.8	$y = 0.1405x + 0.0007$	0.9996

公司;DL-1 电炉 北京中兴伟业仪器有限公司;DFT-200手提式高速万能粉碎机 温岭市林大机械有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 样品来源 桑叶绿茶的产地为重庆市北碚区西南大学蚕桑实习基地,采摘时间为2010年10月中旬,采摘叶为芽头之下2~4叶。

1.2.2 样品处理 桑叶采摘后,立即用水清洗桑叶表面的泥沙,再用蒸馏水漂洗2次,于通风处堆放12h,堆放过程中每3h翻动一次。堆放完毕后,经过微波杀青、揉捻、烘干三道工序制成桑叶绿茶。

1.2.3 桑叶绿茶中微量元素总量测定 称取1.0000g桑叶绿茶样品于100mL三角瓶中,加入10mL混合酸(硝酸:高氯酸=4:1)后于通风橱中过夜,次日于电炉上加热消解,保持溶液处于微沸状态,消解至近干时,加入5mL混合酸继续加热至白烟冒尽,溶液近干时停止,待自然冷却后将溶液转移至100mL容量瓶中用超纯水定容,摇匀,过滤,滤液作为待测原溶液,同时制备空白样。测定时钙用原溶液20倍稀释液测定,镁用原溶液10倍稀释液测定。

1.2.4 桑叶绿茶中微量元素浸出量的测定

1.2.4.1 冲泡时间对微量元素浸出量的影响 分别称取5.0000g桑叶绿茶样品于一系列150mL的三角瓶中,设置不同的浸泡时间梯度:3、5、10、15、20、30、60min,分别向三角瓶中加入100mL 100℃超纯水,从加完沸水时开始计时,每到一个时间,倒出茶汤,于电炉上加热浓缩至约1mL,冷却后加入10mL混合酸后于通风橱中过夜,次日于电炉上加热消解,保持溶液处于微沸状态,消解至近干时,加入5mL混合酸继续加热至白烟冒尽,溶液近干时停止,待自然冷却后将溶液转移至50mL容量瓶中用超纯水定容。用火焰原子吸收分光光度法测定微量元素含量。

1.2.4.2 冲泡次数对微量元素浸出量的影响 准确称取5.0000g桑叶绿茶样品置于100mL三角瓶中,加入100mL沸超纯水,从加完沸水开始计时,冲泡5min后,倒出茶汤,过滤,滤液作为第一泡,之后每3min

冲泡一次,依次收集6次,将茶汤加热浓缩至约1mL,冷却后加入10mL混合酸后于通风橱中过夜,次日于电炉上加热消解,保持溶液处于微沸状态,消解至近干时,加入5mL混合酸继续加热至白烟冒尽,溶液近干时停止,待自然冷却后将溶液转移至50mL容量瓶中用超纯水定容。用火焰原子吸收分光光度法测定微量元素含量。

2 结果与讨论

2.1 标准工作曲线的绘制

准确配制一系列不同浓度的钙、镁、铜等标准溶液,按照表1中工作条件进行测定并绘制标准工作曲线,结果见表2。

2.2 桑叶绿茶中各种微量元素总量分析

用火焰原子吸收分光光度计测定桑叶绿茶中六种微量元素的总量,测定结果见表3。由表3可知,桑叶绿茶中微量元素含量非常丰富,含量高低依次为:Ca>Mg>Fe>Mn>Zn>Cu。与碧螺春和西湖龙井两种绿茶相比,桑叶绿茶中Ca、Fe含量是两种绿茶的3倍,Zn含量是其2倍,Mg、Cu含量与两种绿茶接近,而Mn含量相对较低。桑叶绿茶中含有的大量Ca具有消炎、消肿、抗过敏及解毒作用^[9];Mg能够维持核酸结构的稳定性,激活体内多种酶,抑制神经的兴奋性,并参与蛋白质合成、肌肉收缩,是细胞新陈代谢中各酶系统的重要活化剂^[10];Zn是许多蛋白质、核酸合成酶的成分,是上百种酶的活性中心,又为胰岛素成分,是维持生命正常活动的关键因子,对增强人体免疫功能必不可少^[11];Fe与Cu参与造血,是红血球中血红素的重要成分,它们的络合物具有抗菌消炎作用,缺失会导致缺铁性贫血、高血脂症,同时Cu还具有防治毛发和皮肤白化的作用^[12-13]。因此在饮用桑叶绿茶后能够很好地补充人体的微量元素,具有很强的保健功效。

2.3 不同浸泡时间与桑叶绿茶中微量元素浸出量的关系

以沸水冲泡桑叶绿茶,茶水比定为1:20,按照

1.2.4.1 描述的实验方法测定 7 个不同冲泡时间桑叶绿茶中微量元素的浸出量,结果见图 1。根据图 1 分析可知,每种元素浸出量 ($y, \mu\text{g/g}$) 与冲泡时间 (x, min) 的关系可用对数关系拟合,结果见表 4。

表 3 桑叶绿茶中微量元素测定结果($\mu\text{g/g}$)

Table 3 Determination results of trace elements in mulberry green tea ($\mu\text{g/g}$)

元素	Ca	Mg	Cu	Fe	Zn	Mn
桑叶绿茶	14810	1771.3	20.31	428.6	71.84	105.4
碧螺春	3185	1462	24.84	123.3	32.17	997.6
西湖龙井	3224	1643	21.30	112.4	43.05	710.4

注:表中西湖龙井和碧螺春的数据来自文献[14]。

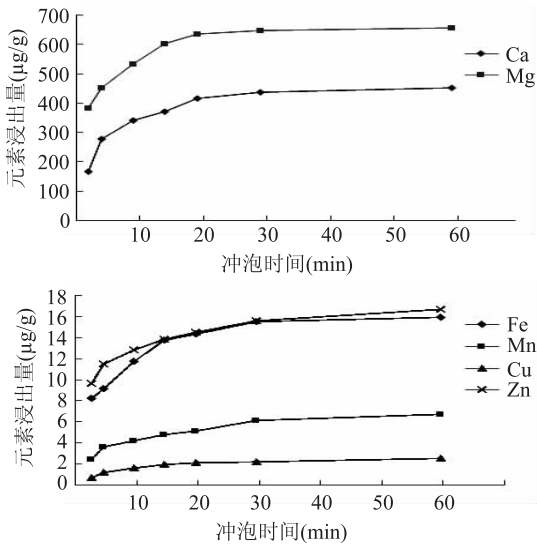


图 1 桑叶绿茶中微量元素在不同浸泡时间的浸出量

Fig.1 Extracting content of trace elements in mulberry green tea under different brewing time

表 4 不同冲泡时间与桑叶绿茶中微量元素浸出量的关系

Table 4 The relation between different brewing time and extracting content of trace elements in mulberry green tea

元素	对数方程	相关系数
Ca	$y = 94.105\text{Ln}(x) + 105.24$	0.9210
Mg	$y = 99.202\text{Ln}(x) + 299.03$	0.9125
Cu	$y = 0.5971\text{Ln}(x) + 0.1895$	0.9714
Fe	$y = 2.8878\text{Ln}(x) + 5.1162$	0.9513
Zn	$y = 2.346\text{Ln}(x) + 7.3970$	0.9888
Mn	$y = 1.409\text{Ln}(x) + 1.0347$	0.9813

根据图 1 和表 4 分析可知,桑叶绿茶中 6 种微量元素的浸出量随着冲泡时间的延长呈对数关系增加,其中 Zn 和 Mn 的拟合方程相关系数较高,而 Ca 和 Mg 的相关系数较小;六种元素中 Ca、Mg 两种元素在前 20min 内绝对浸出量增加幅度比较明显,而 Fe、Cu、Mn 和 Zn 则在 60min 内绝对浸出量的增加幅度均较小。从表 4 可看出,不同浸泡时间与元素浸出量之间可用对数关系描述,其相关系数最低为 0.9114,大于临界相关系数 0.7070 ($f = 6, \alpha = 0.05$),因此建立回归方程有意义。桑叶绿茶中元素浸出特征的分析对桑叶绿茶的饮用及相关饮料产品的加工具有重要的参考价值。

2.4 不同浸泡次数与桑叶绿茶中微量元素浸出量的关系

根据一般饮茶习惯,以沸超纯水按 1:20 的茶水比例冲泡桑叶绿茶,按照 1.2.4.2 中方法测定 7 个不同浸泡次数桑叶绿茶中微量元素的浸出量,测定结果如图 2。由图 2 发现几种微量元素浸出量与冲泡次数之间可用一种指数关系来拟合,拟合情况见表 5。

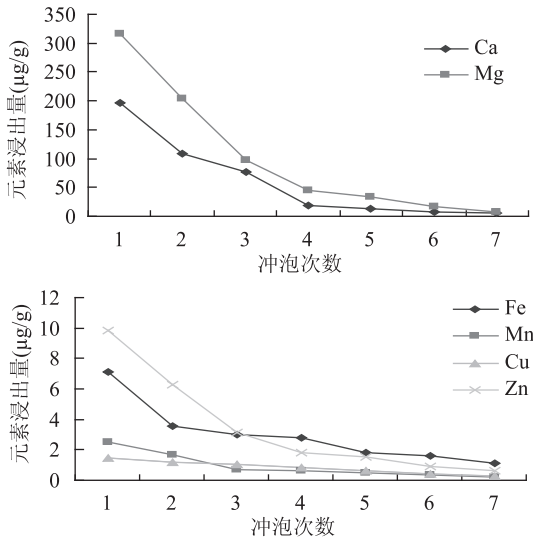


图 2 桑叶绿茶中微量元素在不同冲泡次数下的浸出量

Fig.2 Extracting content of trace elements in mulberry green tea under different brewing times

表 5 不同冲泡次数与桑叶绿茶中微量元素浸出的关系

Table 5 The relation between different brewing times and extracting content of trace elements in mulberry green tea

元素	指数方程	相关系数
Ca	$y = 384.83e^{-0.6535x}$	0.9732
Mg	$y = 636.2e^{-0.6222x}$	0.9903
Cu	$y = 2.0335e^{-0.2544x}$	0.9726
Fe	$y = 7.6582e^{-0.2756x}$	0.9482
Zn	$y = 13.94e^{-0.4527x}$	0.9809
Mn	$y = 3.2892e^{-0.3953x}$	0.9676

从图 2 可知,桑叶绿茶在不同冲泡次数的条件下微量元素浸出的差别较大,其中 Mg 元素浸出量最大,其他元素浸出量依次为 Ca、Zn、Fe、Mn、Cu;在绝对浸出量方面,六种元素中 Mn、Zn 在冲泡前两次时浸出量较高,Ca、Mg、Cu、Fe 冲泡前三次时浸出量较高;在相对浸出率方面(七次浸出量之和相对于总量)其大小依次为 $\text{Mg} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Mn} > \text{Fe} > \text{Ca}$,Ca、Fe 在桑叶绿茶中虽然含量较高,但相对浸出率较低,其原因可能是两种元素在桑叶绿茶中与有机大分子的结合,以有机态的形式存在而不容易浸出。根据图 2 并结合表 5 可以看出,不同冲泡次数时桑叶绿茶中微量元素浸出规律可以用一种负指数函数关系来描述,六种元素 Fe 的拟合方程相关系数最低为 0.9482,均大于临界相关系数 0.7070 ($f = 6, \alpha = 0.05$),因此建立的回归方程有意义。桑叶绿茶中各种元素的浸出特征各不相同,根据表 6 可知 Ca、Fe、Mn 三种元素在 7 次冲泡的条件下相对浸出率不超过 10%,

表6 桑叶绿茶七次冲泡后各种元素浸出的总量及相对浸出率

Table 6 The total extracting content and relative extracting rate of each trace element after brewing seven times in mulberry green tea

元素	Ca	Mg	Fe	Mn	Cu	Zn
元素总量(μg/g)	14810.2	1771.3	428.6	105.5	20.31	71.84
七次冲泡总浸出量(μg/g)	425.2	721.05	21.03	6.55	5.81	24.31
相对浸出率(%)	2.87	40.71	4.91	6.21	28.61	33.59

说明这三种元素在桑叶绿茶中与其他基团结合后水溶性差,因此在以后开发桑叶绿茶及相关产品时值得进行更深入的研究。

2.5 精密度和回收率实验

准确称取 1.0000g 桑叶绿茶样品,经处理后取 10 份平行,其中五份加入定量的标准溶液进行加标回收率实验,另五份直接用超纯水定容,测定各种元素的回收率和精密密度,以结果的 RSD 值表示精密密度,测定结果见表 7。

表7 RSD 值和回收率实验结果

Table 7 The relative standard deviation and recovery test results

元素	Ca	Mg	Fe	Mn	Cu	Zn
相对标准偏差(%)	0.09	0.13	1.56	1.05	1.65	1.36
回收率(%)	98.5	102.3	108.1	104.4	108.9	106.3

3 结论

桑叶绿茶中微量元素 Ca、Mg、Fe、Mn、Cu、Zn 含量比较丰富,总含量高低依次为 $Ca > Mg > Fe > Mn > Zn > Cu$,其中 Ca 和 Fe 的含量是碧螺春和西湖龙井两种绿茶的 3 倍,Zn 含量是其 2 倍。因此,桑叶绿茶是补充人体 Ca、Mg、Fe、Zn 元素的优良植物来源。

桑叶绿茶中 6 种元素浸出量依次为 $Mg > Ca > Zn > Fe > Mn > Cu$,Mg 最易浸出,Cu 最不易浸出,随着浸泡时间的延长,Ca、Mg 浸出量增加较快,其次为 Zn 和 Fe,浸出速率增加最慢为 Cu。在研究桑叶绿茶微量元素浸出规律时发现,随着冲泡时间的延长,六种微量元素的浸出量与时间之间可用对数关系描述,而不同冲泡次数与六种元素浸出量之间则可用负指数关系描述。

(上接第 72 页)

测速度快、单个样品检测成本低、检测结果与标准平板计数法及流式细胞计数法有较好的相关性,是一种值得推广的新的生乳细菌总数快速检测方法,适用于实际生产中对生乳质量的控制。

参考文献

- [1] 方义仁.原料奶质量对 UHT 奶制品的影响及控制[J].中国乳品工业,1998,26(1):34-34.
- [2] 吕元,尹源明,等.原料奶嗜冷菌快速检测方法研究进展[J].食品科学,2009,30(3):274-278.
- [3] 田波,霍贵成,籍婷.乳与乳制品中细菌总数的检测技术[J].中国乳品工业,2004,32(2):27-31.
- [4] T S Gunasekera, P V Attfield, DA Veal. A flow cytometry method for rapid detection and enumeration of total bacteria in milk[J].Applied and Environmental Microbiology,2000,66(2):1228-1232.

参考文献

- [1] 张明德.桑叶临证举隅[J].时珍国医国药,1999,10(4):281.
- [2] 王储炎,范涛,代君君.桑叶的化学成分、生理功能及其在工业中的应用[J].中国食品添加剂,2008(2):148-151.
- [3] 欧阳臻,陈钧.桑叶的化学成分及其药理作用研究进展[J].江苏大学学报:自然科学版,2003,24(6):39-45.
- [4] 王芳,励建荣.桑叶的化学成分、生理功能及应用研究进展[J].食品科学,2005,26(增刊):111-117.
- [5] 王在贵,朱保建,储海娟,等.不同叶龄桑叶中微量元素含量分析[J].安徽农业大学学报,2010,37(1):154-157.
- [6] 刘旭辉,覃勇荣,秦彩霞,等.火焰原子吸收光谱法测定宜州桑叶中的微量元素[J].光谱实验室,2009,26(5):1349-1355.
- [7] 马稳,袁红霞,马文芝.火焰原子吸收法测定夏枯草、桑叶、野菊花中十种微量元素[J].光谱实验室,2004,21(4):745-747.
- [8] 邹盛勤.桑叶中微量元素的测定分析[J].广东微量元素科学,2004,11(1):44-46.
- [9] 范文秀,侯玉霞,朱芳坤.金银花茶中微量元素的溶出特性研究[J].食品工业科技,2008,29(10):59-61.
- [10] 张忠诚,徐祗云,张素洁.镁与人体健康[J].微量元素与健康研究,2006,23(4):67-69.
- [11] 邹盛勤,罗小凤.茶叶中微量元素溶出率及保健作用研究进展[J].微量元素与健康研究,2005,22(5):57-59.
- [12] 王宝森,许春,张虹,等.云南云雾茶微量元素含量及其浸出率研究[J].江苏农业科学,2007(4):190-193.
- [13] 范学森,张迎新,王彩兰,等.仓颉菊的微量元素含量与功用[J].微量元素与健康研究,1999,16(1):52-53.
- [14] 王小平,江伟威.红茶与绿茶中微量元素溶出率的比较研究[J].苏州大学学报:医学版,2002,22(5):523-525.

[5] A R Garcia, M Prieto, A Otero, et al. Assessment of the microbiological quality of raw ewes milk by rapid colorimetric methods [J].Netherlands Milk and Dairy Journal,1994,48(2):99-110.

[6] A M Elmoslemany, G P Keefe, B M Jayarao. Risk factors for bacteriological quality of bulk tank milk in Prince EdwardIsland dairy herds.Part 2: Bacteria count-specific risk factors [J].Dairy Science,2009,92:2644-2652.

[7] B M Jayarao, S R Pillai, A A Sawant.Guidelines for monitoring bulk tank milk somatic cellcount and bacterial counts [J].Dairy Sci,2004,87:3561-3573.

[8] 武汉大学生物系微生物学教研室译.微生物学[M].北京:科学出版社,1987:711-712.

[9] Holmc, Mathiasent. A flow cytometrictechnique for quantification and differentiation of bacteria in bulk tankmilk[J].Journal of Applied Microbiology,2004,97(5):935-941.