

不同富硒地区茶叶水提物功能性成分及抗氧化活性分析

龚燕川^{1,2}, 董雪^{1,2}, 蔡光容^{1,2}, 赵宇¹, 杨琳³, 颜爽¹, 赖川^{1,2*}

(1. 四川文理学院化学化工学院, 四川达州 635000)(2. 特色植物开发研究四川省高校重点实验室, 四川达州 635000)(3. 万源市富硒产品检验中心, 四川达州 635000)

摘要: 该研究以万源、恩施和安康三个富硒产地的9种茶叶为原料, 研究水提物中粗多糖、总酚、总黄酮和硒含量。以抗坏血酸(Vc)为阳性对照, 测定DPPH自由基清除率、总还原力、羟基自由基清除率和ABTS⁺自由基清除率。采用相关性分析、聚类分析揭示了茶叶水提物的功能性成分和抗氧化活性之间的关系。9种茶叶水提物功能性成分测定结果表明, 四川万源雀舌(WY-1)水提物的粗多糖质量浓度最高为260.81 mg/g; 四川万源明前毛峰(WY-2)水提物的总酚质量浓度最高为138.85 mg/g; 湖北利川红茶(LC-1)水提物的总黄酮质量浓度最高为109.42 mg/g; 陕西安康毛尖(AK-2)水提物的硒质量浓度最高为0.247 2 mg/kg。WY-1水提物对DPPH自由基、总还原力、羟基自由基和ABTS⁺自由基的清除能力最强($P<0.05$), WY-2水提物的总还原力和对ABTS⁺自由基清除能力也显著强于其他地区($P<0.05$)。Pearson相关性分析显示茶叶水提物中的粗多糖、总酚含量与抗氧化活性有显著正相关($P<0.05$), 而总黄酮含量与抗氧化活性有显著负相关($P<0.05$)。聚类分析结果显示, 三个富硒地区9种茶叶水提物的生物活性存在显著差异。综合比较WY-1和WY-2抗氧化能力较强, 具有一定的研究价值。

关键词: 富硒地区; 茶叶; 功能性成分; 抗氧化活性; 相关性分析

文章编号: 1673-9078(2025)04-266-274

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2025.4.0371

Analysis of Functional Components and Antioxidant Activity of Tea Water Extracts from Different Selenium-rich Regions

GONG Yanchuan^{1,2}, DONG Xue^{1,2}, CAI Guangrong^{1,2}, ZHAO Yu¹, YANG Lin³, YAN Shuang¹, LAI Chuan^{1,2*}

(1.College of Chemistry and Chemical Engineering, Sichuan University of Arts and Science, Dazhou 635000, China)
(2.Key Laboratory of Exploitation and Study of Distinctive Plants in Education Department of Sichuan Province, Dazhou 635000, China) (3.Wanyuan Selenium Rich Product Inspection Center, Dazhou 635000, China)

Abstract: In this study, nine kinds of tea leaves from three selenium-rich producing areas, Wanyuan, Enshi and Ankang were used as raw materials, and the contents of crude polysaccharide, total phenol, total flavone and selenium in their water extracts were examined. Ascorbic acid (Vc) was used as the positive control to measure the DPPH free radical scavenging

引文格式:

龚燕川,董雪,蔡光容,等.不同富硒地区茶叶水提物功能性成分及抗氧化活性分析[J].现代食品科技,2025,41(4): 266-274.

GONG Yanchuan, DONG Xue, CAI Guangrong, et al. Analysis of functional components and antioxidant activity of tea water extracts from different selenium-rich regions [J]. Modern Food Science and Technology, 2025, 41(4): 266-274.

收稿日期: 2024-03-25

基金项目: 达州市科技局重点研发计划项目(21ZDYF0022); 特色植物开发研究四川省高校重点实验室重点计划项目(TSZW2101)

作者简介: 龚燕川(1991-), 女, 硕士, 讲师, 研究方向: 食品化学, E-mail: gongyanchuan@163.com

通讯作者: 赖川(1986-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 天然产物化学, E-mail: laichuanemail@163.com

rate, total reducing power, hydroxyl free radical scavenging rate and ABTS⁺ free radical scavenging rate. Correlation analysis and cluster analysis were used to reveal the relationship between functional components and antioxidant activities of tea water extracts. The analysis results of functional components in the 9 tea water extracts showed that the highest concentration of crude polysaccharides in the water extract of Sichuan Wanyuan Queshe (WY-1) was 260.81 mg/g. The water extract of Sichuan Wanyuan Mingqian Maofeng (WY-2) had the highest total phenol mass concentration (138.85 mg/g). The water extract of Hubei Lichuan black tea (LC-1) had the highest concentration of total flavonoids (109.42 mg/g). The mass concentration of selenium in the water extract of Ankang Maojian (AK-2) was the highest (0.247 2 mg/kg). The WY-1 water extract had the strongest scavenging ability against DPPH free radicals, total reducing power, and abilities against hydroxyl free radical and ABTS⁺ free radical ($P<0.05$), whereas, the WY-2 water extract also had significantly stronger total reducing power and ABTS⁺ scavenging ability than those in other regions ($P<0.05$). Pearson correlation analysis showed that the contents of crude polysaccharide and total phenol in the tea water extracts were significantly positively correlated with their antioxidant activities ($P<0.05$), whilst the contents of total flavonoids the tea water extracts were significantly negatively correlated with their antioxidant activities ($P<0.05$). Clustering analysis revealed the significant differences in the biological activities of the water extracts of the nine teas from the three selenium-rich regions. The comprehensive comparison showed that WY-1 and WY-2 have strong antioxidant abilities and have certain research value.

Key words: selenium-rich areas; tea; functional components; antioxidant activities; correlation analysis

硒 (Selenium, Se) 是一种天然存在的类金属元素, 也是人类、动物和部分微生物必需的微量元素之一。它是体内多种酶的基本成分, 包括谷胱甘肽过氧化物酶以及其他一些具有抗氧化功能的酶, 缺少此元素, 机体较易受到氧化应激损伤^[1,2]。硒的缺乏会导致克山病、大骨节病和甲状腺肿大等, 甚至与胃肠道、前列腺癌、心血管疾病和糖尿病等存在关系^[3,4]。可见硒对人类和动物健康至关重要, 但过量摄入会造成危害。硒的日摄入量在全球范围内各不相同, 目前硒的建议日摄入量为 55 μg ^[5]。据调查, 市场上涌现了较多的富硒产品, 比如富硒蔬菜、富硒茶以及富硒水果等^[6]。

茶树作为一种富硒植物, 可将土壤中无机硒转化为安全有效、低毒性的硒蛋白^[7,8]。茶树的根、茎和叶等, 均对硒有一定吸收能力^[9]。茶 (*Camellia sinensis*) 是由茶树的叶子制得, 为中国传统饮品, 也是世界三大饮品之一, 因其独特的风味以及功效, 深受人们的喜爱。根据生产工艺及发酵程度, 将茶分为绿茶 (不发酵)、白茶 (微发酵)、黄茶 (微发酵)、乌龙茶 (半发酵)、红茶 (全发酵) 和黑茶 (后发酵)^[10]。茶叶中含有多种生物活性物质, 且不同发酵程度的茶叶差异较大, 其中绿茶、白茶和黄茶的茶多酚含量较高, 而茶多糖含量则随发酵程度的增加而增加, 红茶中则含有较多的黄酮类物质, 这些物质均被证实在茶叶抗氧化活性的功效中发挥重要作用^[11-15]。研究表明, 硒与茶多酚、茶多糖

和黄酮类物质通过复杂的协同作用有助于提高抗氧化能力^[16-18]。

四川万源、陕西安康和湖北恩施都是中国土壤高硒地区, 形成了中国富硒茶生产地带, 相对而言这些茶区的茶叶硒含量较高^[19]。目前已经开展了不同发酵程度的茶叶功能性成分、抗氧化活性的系统研究, 而四川万源、陕西安康和湖北恩施富硒地区茶的功能性成分和抗氧化能力系统分析尚未见报道。本论文对三个不同富硒地区的茶叶进行功能性成分和抗氧化活性的比较, 为消费者选择富硒地区茶叶提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

1.1.1 样品

选取万源、恩施、安康富硒地区市售茶叶, 所购茶叶均为 2023 年新茶, 样品的具体信息如表 1 所示。

1.1.2 主要试剂

过氧化氢、氯化铁、三氯乙酸、过硫酸钾、苯酚、葡萄糖、没食子酸、磷酸二氢钠二水合物、抗坏血酸 (Vc)、铁氰化钾, 购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 硫酸亚铁, 购于上海麦克林生化科技有限公司; 磷酸缓冲液、2,2'-联氮双 (3-乙基苯并噻

唑啉-6-磺酸)二铵盐(ABTS)、2,2-联苯基-1-苦基肼基(DPPH)、福林酚,购于福州飞净生物科技有限公司;芦丁,购于上海源叶生物科技有限公司;硝酸、盐酸、氢氧化钠、过氧化氢、高氯酸、硼氢化钠,均购于成都市科隆化学制品有限公司。

表 1 三个富硒产地的茶叶
Table 1 Tea from three selenium rich regions

名称	种类	编号	购买方式
四川万源雀舌	绿茶	WY-1	线下采购
四川万源明前毛峰	绿茶	WY-2	线下采购
四川万源红茶	红茶	WY-3	线下采购
湖北恩施雀舌	绿茶	ES-1	线上采购
湖北恩施玉露	绿茶	ES-2	线上采购
湖北利川红茶	红茶	LC-1	线上采购
陕西安康绿茶	绿茶	AK-1	线上采购
陕西安康毛尖	绿茶	AK-2	线上采购
陕西安康红茶	红茶	AK-3	线上采购

1.2 主要仪器设备

FA2004 电子分析天平,上海舜宇恒平科学仪器有限公司;DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器,河南予华仪器有限公司;MFJ-W317 粉碎机,永康市红太阳机电有限公司;RE-3000 旋转蒸发器,上海亚荣生化仪器厂;Megsfuge 8R 高速冷冻离心机,赛默飞世尔科技公司;Varioskan LUX 酶标仪,赛默飞世尔科技公司。

1.3 实验方法

1.3.1 样品预处理

准确称取 5.0 g 茶叶,粉碎后装入茶包中封口,加入 100 mL 去离子水加热 30 min,1 006 g/min 离心 15 min,收集上清液,重复提取 3 次,合并上清液,减压浓缩定容至 50 mL。

1.3.2 测定粗多糖含量

参考卢忠英等^[20]测定样品中粗多糖含量。以葡萄糖为标准品,利用 Origin 2021 对数据进行线性回归,得标准方程为 $y=8.692\ 3x+0.064\ 8$, $R^2=0.993\ 4$ 。根据标准曲线计算出样品中粗多糖含量,重复试验 3 次。

1.3.3 测定总黄酮含量

参考 Moreno 等^[21]测定样品中总黄酮含量。以

芦丁为标准品,利用 Origin 2021 对数据进行线性回归,得到线性回归方程为 $y=0.009\ 8x+0.061\ 8$, $R^2=0.998$ 。根据标准曲线计算出样品中总黄酮含量,重复试验 3 次。

1.3.4 测定总酚含量

参考 Pantelidis 等^[22]采用福林酚法测定样品中总酚含量。以没食子酸为标准品,利用 Origin 2021 对数据进行线性回归,得到线性回归方程为 $y=5.129\ 5x+0.006\ 1$, $R^2=0.998\ 5$ 。根据标准曲线计算出样品中总酚含量,重复试验 3 次。

1.3.5 测定硒含量

参考 GB 5009.93-2017《食品中硒的测定》^[23]。

1.3.6 抗氧化活性的测定

1.3.6.1 DPPH 自由基清除率的测定

参考韩明月等^[24]方法测定样品对 DPPH 自由基清除能力的影响,调整样品溶液的质量浓度为 0.1 mg/mL,取 2 mL 样品溶液与 2 mL 0.1 mmol/L DPPH 无水乙醇溶液混合均匀,避光室温静置 30 min 后于 517 nm 处测定吸光值。以 Vc 为阳性对照,按照公式(1)计算样品溶液对 DPPH 自由基清除率:

$$B=(1-\frac{A_{sample}-A_{control}}{A_{blank}})\times 100\%$$
 (1)

式中:
B——自由基清除率(RSA),%;
 A_{sample} ——被测样品吸光值;
 $A_{control}$ ——溶剂混合物代替自由基溶液与样品溶液混合;
 A_{blank} ——溶剂混合物代替样品溶液与自由基溶液混合。

1.3.6.2 总还原力的测定

参考陈子涵等^[25]方法进行铁还原抗氧化能力的分析。采用普鲁士蓝法,依次向试管中加入 0.2 mol/L 磷酸钠缓冲液 2.5 mL,2.5 mL 质量分数 1% 铁氰化钾,质量浓度为 5 mg/L 样品溶液 1.0 mL,置于 50 ℃ 反应 20 min,快速冷却后加入质量分数 10% 三氯乙酸 2.5 mL,混匀后 1 449 g/min 离心 10 min,取上清液 2.5 mL,再依次加入 2.5 mL 去离子水和 0.5 mL 质量分数 0.1% FeCl₃,混匀后于 50 ℃ 反应 10 min,在 700 nm 测定吸光值,以去离子水为空白对照,以 Vc 为阳性对照。

1.3.6.3 羟基自由基清除率的测定

根据韩明月等^[24]方法测定样品的羟基自由基清除率。调整样品的质量浓度为 8 mg/mL,以 Vc 为阳性对照,羟基自由基清除率计算参照公式(1)。

表 2 三个富硒产地茶叶水提取物中主要功能性成分含量

Table 2 Content of main functional components in tea water extracts from three selenium rich regions

编号	干茶叶/(mg/g)			
	粗多糖	总黄酮	总酚	硒含量
WY-1	260.81 ± 3.77 ^a	72.77 ± 1.47 ^c	131.70 ± 3.20 ^b	0.062 7 ± 0.010 1 ^c
WY-2	242.36 ± 2.92 ^b	66.16 ± 1.80 ^d	138.85 ± 2.24 ^a	0.118 1 ± 0.007 9 ^{cd}
WY-3	200.18 ± 2.50 ^g	103.92 ± 3.10 ^b	97.86 ± 0.75 ^e	0.131 2 ± 0.015 6 ^{cd}
ES-1	235.80 ± 1.55 ^c	75.68 ± 0.71 ^c	126.53 ± 2.09 ^c	0.140 1 ± 0.002 8 ^{bcd}
ES-2	232.73 ± 1.01 ^d	72.03 ± 1.88 ^e	120.47 ± 1.03 ^d	0.182 4 ± 0.012 8 ^b
LC-1	196.63 ± 2.38 ^h	109.42 ± 1.63 ^a	86.21 ± 1.74 ^f	0.162 8 ± 0.009 3 ^{bc}
AK-1	222.69 ± 1.71 ^c	76.07 ± 2.69 ^e	119.94 ± 2.40 ^d	0.097 2 ± 0.024 1 ^{de}
AK-2	215.14 ± 1.37 ^f	74.62 ± 0.31 ^e	118.76 ± 2.35 ^d	0.247 2 ± 0.062 4 ^a
AK-3	194.69 ± 1.63 ^h	102.92 ± 2.50 ^b	84.71 ± 2.02 ^f	0.163 3 ± 0.007 5 ^{bc}

注: 结果为平均值 ± 标准差 (n=3); 同列不同小写字母表示有显著性差异 (P<0.05)。

1.3.6.4 ABTS⁺ 自由基清除率的测定

采用 Kim 等^[26]的方法测定, 并进行了一些修改。质量浓度为 3.75 mg/mL 的 ABTS 和质量浓度为 0.67 mg/mL 的过硫酸钾溶液各取 0.2 mL, 混合均匀后置于室温避光保存 12~16 h。使用 pH 值为 7.2~7.4 的 PBS 缓冲液对储备液进行稀释, 直至 734 nm 处的吸光值为 0.7±0.02, 制得 ABTS 工作液。取质量浓度 0.1 mg/mL 样品溶液 200 μL, 加入 800 μL 的 ABTS 工作液, 振荡 10 s, 室温下充分混合后静置 6 min 于 734 nm 处测定吸光值, 以 Vc 为阳性对照, ABTS⁺ 自由基清除率计算参照公式 (1)。

1.3.7 数据处理与统计分析

使用 SPSS Statistics 26.0 软件对样品间的各项指标进行单因素方差分析 (One-way ANOVA) 和 Duncan 多重范围检验, 仅当 P<0.05 时被认为有显著差异; 采用 Pearson 相关系数法进行相关性分析; 采用欧式距离法进行聚类分析; 采用 Origin 2021 进行绘图。

2 结果与讨论

2.1 茶叶水提取物的粗多糖、总黄酮、总酚和硒的含量

本研究中对万源、恩施、安康地区的 9 种茶叶水提取物中的粗多糖、总黄酮、总酚和硒的含量进行了测定, 结果如表 2 所示。

由表 2 可知, 三种地区的绿茶水提取物中粗多糖含量显著高于红茶 (P<0.05), 其中 WY-1 和 WY-2 的粗多糖含量显著高于其他地区 (P<0.05), 质量

浓度分别为 260.81 mg/g 和 242.36 mg/g, AK-3 的粗多糖质量浓度最低为 194.69 mg/g。所有地区的红茶水提取物中总黄酮含量显著高于绿茶, LC-1 的总黄酮质量浓度最高为 109.42 mg/g, WY-2 的总黄酮质量浓度最低为 66.16 mg/g (P<0.05), LC-1 的总黄酮质量浓度是 WY-2 的 1.65 倍。三个地区绿茶中的总酚含量显著高于红茶 (P<0.05), 其中 WY-1 和 WY-2 的总酚含量最高, 质量浓度分别为 131.70 mg/g 和 138.85 mg/g, AK-3 的总酚质量浓度最低为 84.71 mg/g。WY-2 中总酚质量浓度是 AK-1 的 1.64 倍。余启明等^[27]分析了广西地区 12 种茶叶水提取物中绿茶的总糖和总多酚的含量显著高于红茶, 而红茶中的总黄酮含量更高, 与本论文研究结果相近。红茶作为发酵茶, 随着发酵程度的深入, 儿茶素被酶和非酶氧化, 产生了茶黄素和茶红素, 导致总酚含量减少, 总黄酮含量增加^[27,28]。目前富硒茶标准要求硒含量为 0.25~4.00 mg/kg, 而三个地区仅有 AK-2 硒的质量浓度最高为 0.247 2 mg/kg, 符合富硒茶的标准。茶树对硒的吸收受多种因素影响, 包括茶树品种、茶树器官、生长季节以及土壤硒含量^[9]。总之, 绝大部分样品不符合富硒标准的原因较为复杂。Gu 等^[29]从富硒茶中分离纯化得到了两个硒多糖组分 (SeTPS-1 和 SeTPS-2), 结果显示硒的质量浓度分别为 23.50 μg/g 和 13.47 μg/g, SeTPS-1 由葡萄糖和半乳糖组成 (摩尔比: 80.1:2.3), 而 SeTPS-2 由阿拉伯糖、葡萄糖、半乳糖和半乳糖醛酸 (摩尔比: 2.04:48.83:3.21:1.30), SeTPS-1 具有更强效的活性。Ye 等^[30]分析了富硒绿茶中 8 种多酚类物质与硒含量的关系, Pearson 相关分析表明有 6 种多酚

类物质与硒含量呈正相关,说明硒对多酚类物质的积累有显著的影响。可以看到,当分析硒含量对功能性成分的影响时,更应该明确化合物的含量和组成。本文仅探讨功能性成分含量,缺乏对具体化合物进行定性和定量,因此不能较好明确硒含量与功能性成分之间的复杂关系,这部分内容需要进一步完善。

综上所述,万源地区绿茶的粗多糖和总酚含量均显著高于恩施、安康地区 ($P < 0.05$),因此万源地区绿茶的生物活性值得进一步探究。

2.2 茶叶水提物的抗氧化活性评价

2.2.1 DPPH自由基清除能力

近年来,测定 DPPH 自由基的清除率是抗氧化能力评价最重要的指标之一。DPPH 中氮原子的单电子通过从抗氧化剂中获取氢原子而被还原为相应的肼,且 DPPH 自由基乙醇溶液具有稳定和强烈的紫色,在 517 nm 处的显示最大吸光值,因此对 DPPH 自由基清除能力的测定是有必要的^[31]。三个不同富硒地区的茶叶水提物对 DPPH 自由基清除率如图 1 所示。

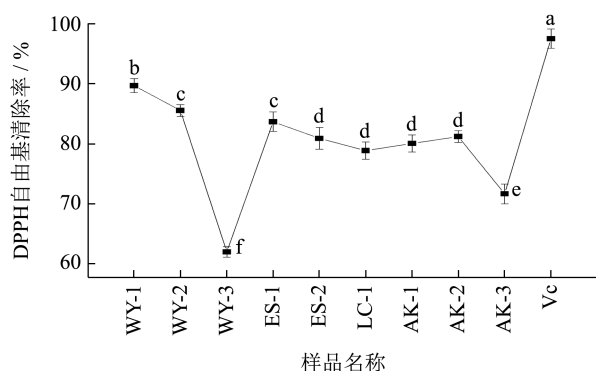


图 1 三个富硒产地的茶叶水提物对 DPPH 自由基的清除率

Fig.1 The DPPH free radical scavenging rate of tea water extracts from three selenium rich regions

注:不同小写字母表示有显著差异 ($P < 0.05$)。下图同。

由图 1 可知, WY-1 清除率最高达到 89.78%, 显著高于其他两个地区 ($P < 0.05$), WY-3 的清除率最低仅为 62.00%, WY-1 的 DPPH 自由基清除率是 WY-3 的 1.45 倍。红茶中除 LC-1 以外, 其余红茶的 DPPH 自由基清除率均显著低于绿茶 ($P < 0.05$), LC-1 对 DPPH 自由基清除率达到 78.93%, 余启明等^[27]也认为绿茶对 DPPH 自由基的清除能力好于红茶。所有茶叶水提物对 DPPH 自由基清除率均显著低于 Vc ($P < 0.05$)。综上所述, 万源绿茶对 DPPH

自由基清除能力强于安康绿茶、恩施绿茶。

2.2.2 总还原力

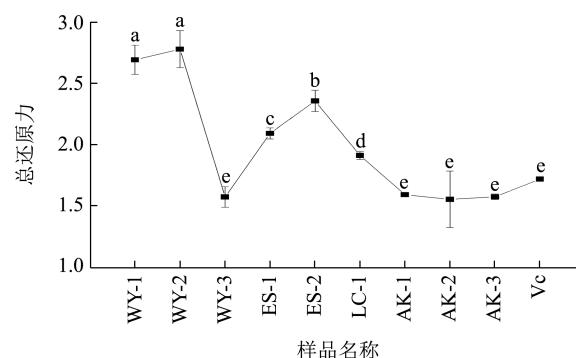


图 2 三个富硒产地的茶叶水提物的总还原力

Fig.2 Total reducing power of tea water extracts from three selenium rich regions

抗氧化剂的定义是通过自身的还原能力清除自由基, 表现为还原能力越强, 抗氧化能力越强。因此, 还原能力的大小可以用来判断其抗氧化水平的高低。三个不同富硒地区的茶叶水提物的总还原力如图 2 所示。

万源地区绿茶的总还原力显著高于其他地区的茶叶 ($P < 0.05$)。WY-1 和 WY-2 最高, 总还原力分别达到 2.69 和 2.78, WY-3 的总还原力最弱, 仅为 1.57。与标准对照品 Vc 相比较, 万源地区绿茶和恩施绿茶的还原力高均显著高于 Vc ($P < 0.05$), 安康地区的茶叶水提物总还原力均低于 Vc。万源、恩施地区绿茶的总还原力显著高于安康绿茶的总还原力 ($P < 0.05$)。Tang 等^[15]对 30 种茶叶水提物进行还原力测定, 排名前五: 滇青茶、西湖龙井茶、洞庭碧螺春茶、永溪火青茶和都匀毛尖茶, 可以看出绿茶还原力最强。

2.2.3 羟基自由基清除能力

抗氧化剂可通过多种机制发挥其清除自由基的能力, 因此有必要采用不同的评估方法来充分了解一种物质的抗氧化活性, 而羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 是最强大的氧化剂之一, 能够与绝大部分生物大分子反应, 引起蛋白质、脂质和 DNA 氧化损伤^[32]。

三个不同富硒地区的茶叶水提物对羟基自由基的清除能力如图 3 所示。红茶中除恩施的 LC-1 以外, 其余地区红茶的水提取对羟基自由基清除率均显著低于绿茶 ($P < 0.05$)。WY-1 对羟基自由基清除能力最强为 98.00%, 与恩施、安康地区的存在显著性差异 ($P < 0.05$)。WY-1、WY-2 和 AK-1 对羟基自由基清除率均超过了 90%, 而恩施地区的茶叶水提

物无明显差异。袁佩颖等^[33]发现信阳毛尖茶残次品中茶多酚含量为 51.45~308.7 μg 时，对羟基自由基清除能力呈线性关系，同时 ID₅₀ 小于 Vc。值得注意的是，WY-1 对羟基自由基的清除能力已经达到 Vc 的水平。

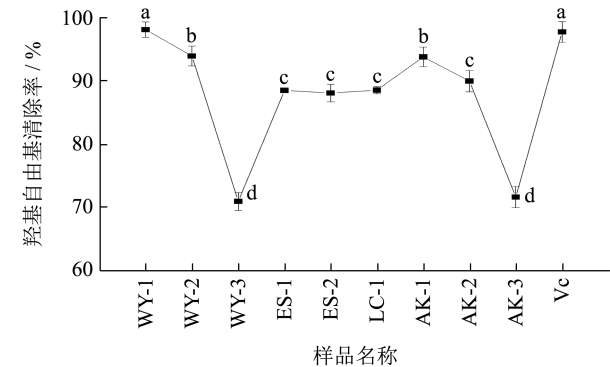


图 3 三个富硒产地的茶叶水提取物对羟基自由基的清除率

Fig.3 The hydroxyl radical scavenging rate of tea water extracts from three selenium rich regions

2.2.4 ABTS⁺自由基清除能力

ABTS⁺ 与过硫酸钾氧化产生的蓝 / 绿自由基 ABTS⁺，可用于测定亲脂性和亲水性化合物的清除活性，抗氧化剂可提供氢原子或电子来清除 ABTS⁺ 自由基^[34]。因此，ABTS⁺ 常被用于评估天然化合物的抗氧化性能。

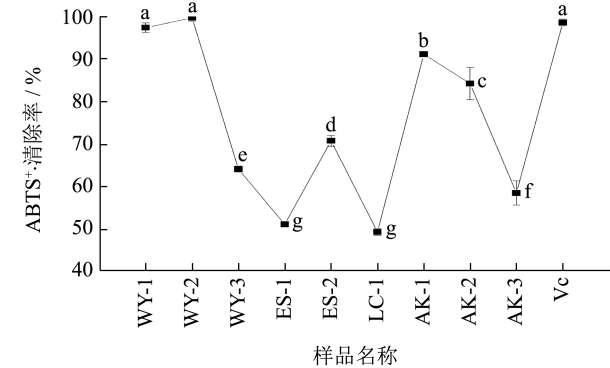


图 4 三个富硒产地的茶叶水提取物对 ABTS⁺ 自由基清除率

Fig.4 ABTS⁺ radical scavenging rate of tea water extracts from three selenium rich regions

如图 4 所示，万源、恩施和安康地区的茶叶水提取物对 ABTS⁺ 自由基均具有清除能力。绿茶中除 ES-1 以外，其余绿茶的 ABTS⁺ 自由基清除率均显著高于红茶 ($P < 0.05$)。绿茶中 WY-1 和 WY-2 的 ABTS⁺ 自由基清除率最高，分别为 97.41% 和 99.73%，与恩施、安康地区存在显著差异 ($P < 0.05$)，而且达到了 Vc 对 ABTS⁺ 自由基的清除能力，但其余地区茶叶水提取的清除能力均

低于 Vc。总之，万源茶叶相较于恩施、安康地区对有 ABTS⁺ 自由基具有更好的清除能力。Rahman 等^[35]对红茶、绿茶的生物活性化合物和抗氧化活性进行了比较，绿茶对 ABTS⁺ 和 DPPH 自由基的清除活性均高于红茶。

2.3 相关性分析结果

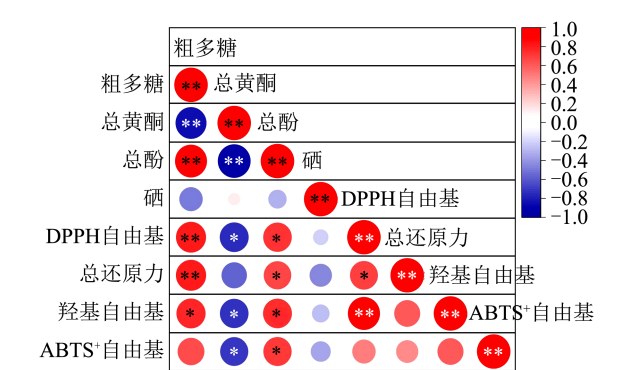


图 5 三个富硒产地的茶叶水提取物中功能性成分和抗氧化活性之间的相关性

Fig.5 Correlation between functional components and antioxidant activity in tea water extracts from three selenium rich regions

注：* 表示有显著相关 ($P < 0.05$)，** 表示有极显著相关 ($P < 0.01$)。

茶叶中富含粗多糖、总黄酮、多酚类物质，很多研究结果也表明正是因为这些功能性成分使得茶叶有较好的抗氧化活性。本文对茶叶水提取的功能性成分（粗多糖、总多酚、总黄酮和硒）与各项抗氧化活性指标（DPPH 自由基清除率、总还原力、羟基自由基清除率和 ABTS⁺ 自由基清除率）之间进行了相关性结果分析，结果见图 5。

由图 5 可知，粗多糖含量与 DPPH 自由基清除率、总还原力有极显著正相关 ($P < 0.01$) 分别为 0.80、0.82；与羟基自由基清除率有显著正相关 ($P < 0.05$)，而与 ABTS⁺ 自由基清除率的相关性较弱。杨军国等^[36]得到了高抗氧化活性茶叶粗多糖的最佳提取工艺，同时分析表明粗多糖含量越高，则对 DPPH 自由基清除力越强，与本文研究结果一致。总酚含量与 DPPH 自由基清除率、总还原力、羟基自由基清除率和 ABTS⁺ 自由基清除率呈显著正相关 ($P < 0.05$)，分别为 0.73、0.67、0.75、0.71。袁佩颖等^[33]测定了信阳毛尖茶残次品中茶多酚的含量及抗氧化活性，发现茶多酚对羟基自由基有较强的清除能力，存在一定正相关性。而总黄酮含量与

DPPH 自由基清除率、羟基自由基清除率和 ABTS⁺ 自由基清除率均呈显著负相关 ($P < 0.05$), 分别为 -0.75、-0.73 和 -0.71。傅贤明等^[37]结合超声辅助优化了福鼎白茶总黄酮提取工艺, 并测定其抗氧化能力, 结果显示福鼎白茶总黄酮对 DPPH 和羟基自由基均有较好的清除能力, 抗氧化能力较强。本文中总黄酮含量与 DPPH、ABTS⁺ 和羟基自由基的清除率并未表现出较好的较好依赖性, 原因可能是测定总黄酮含量时采用芦丁为标准品, 样品中还有更多的黄酮类物质未被检测。硒含量与茶叶水提物中的 DPPH 自由基、总还原力、羟基自由基和 ABTS⁺ 的相关性分别是 -0.21、-0.45、-0.28 和 -0.36, 而 Niu 等^[38]分析了富硒苦荞麦茶中硒含量与 DPPH 自由基、ABTS⁺、总还原力和总抗氧化活性的相关性分别为 0.345、0.259、0.128 和 0.132。研究结果差异较大, 原因可能是样品之间的差异性, 并且本文中茶叶的硒含量本身较低。Sentkowska 等^[16]将 4 种形态的硒分别是硒代蛋氨酸 (Selenomethionine, SeMet)、四价硒、六价硒、甲基硒代半胱氨酸 (Methy-lselenocysteine, MeSeCys) 与绿茶、红茶进行外源性试验, 发现绿茶与 MeSeCys 结合时抗氧化能力最强, 而红茶却与 SeMet 结合时抗氧化能力最强。Niu 等^[38]研究结果也表明茶汤中以 SeMet 与抗氧化活性的存在相关性。两者均表明, 硒形态与抗氧化活性密切相关。总之, 硒与茶叶中茶多酚、茶多糖和总黄酮等物质之间并不是简单叠加作用, 而需要复杂的协同作用, 才能提高茶叶的抗氧化活性。

综上所述, 三个富硒产地的 9 种茶叶水提物的粗多糖、总酚含量与抗氧化活性呈显著正相关 ($P < 0.05$), 与总黄酮含量呈显著负相关 ($P < 0.05$), 并且 4 种不同抗氧化活性指标的结果之间也有显著的相关性 ($P < 0.05$)。

2.4 聚类分析结果

本文采用欧式距离法对 9 种茶叶的功能性成分和抗氧化活性进行聚类分析, 结果如图 6 所示。

由图 6 可知, 根据功能性成分含量 (粗多糖、总黄酮、总酚和硒) 和抗氧化活性 (DPPH 自由基清除率、总还原力、羟基自由基清除率和 ABTS⁺ 自由基清除率) 将 9 种茶叶分为了两类。WY-1、WY-2、ES-1、ES-2、AK-1 和 AK-2 为第一类, 此类粗多糖和总酚含量较高, 且抗氧化活性较强; WY-3、AK-3 和 LC-1 为第二类, 相较于第一类,

此类总黄酮含量较高及抗氧化活性较弱, 这也与相关性结果分析一致。结合前面的分析, 抗氧化能力较强为第一类, 抗氧化能力排名: WY-1 > WY-2 > ES-1 > ES-2 > AK-2 > AK-1。

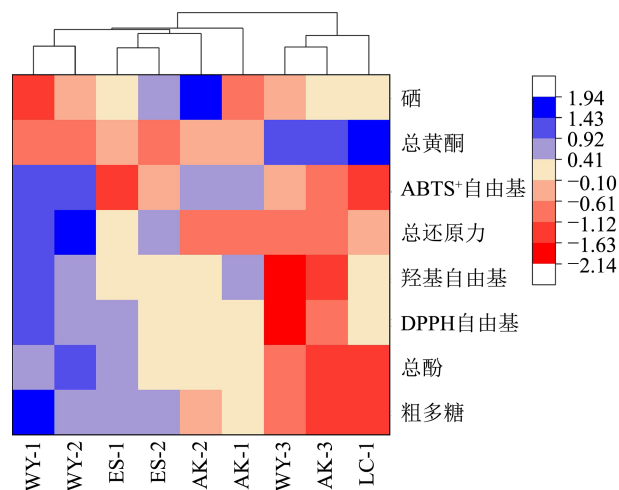


图 6 9 种茶叶的聚类分析热图

Fig.6 Heat map of cluster analysis for 9 types of tea

3 结论

本文分析万源、恩施和安康地区的 9 种茶叶水提物的功能性成分和抗氧化能力, 结果显示三个地区的功能性成分含量和抗氧化能力存在显著性差异 ($P < 0.05$): WY-1 茶叶水提物的粗多糖质量浓度最高 (260.81 mg/g), WY-2 茶叶水提物的总酚质量浓度最高 (138.85 mg/g), 均显著高于其他地区 ($P < 0.05$); 恩施地区 LC-1 的茶叶水提物的总黄酮质量浓度最高 (109.42 mg/g); 安康地区的 AK-2 茶叶水提物的硒质量浓度最高 (0.247 2 mg/kg), 符合富硒标准; WY-1 对 DPPH 自由基清除率最高 (89.78%), 但清除能力均不及 Vc; 万源地区 WY-2 的总还原力最高 (2.78), 万源地区 (WY-1、WY-2) 和恩施地区 (ES-1、ES-2 和 LC-1) 茶叶水提物的总还原力高于 Vc; 万源地区 WY-1 对羟基自由基清除率最高 (98.00%), 仅 WY-1 清除能力高于 Vc; 万源地区 WY-2 对 ABTS⁺ 自由基清除率最高 (99.73%), 万源地区 (WY-1、WY-2) 的茶叶水提物对 ABTS⁺ 自由基清除能力高于 Vc。

相关性分析结果表明粗多糖、总酚的含量与抗氧化活性指标是显著正相关, 总黄酮含量与抗氧化活性指标为显著负相关。聚类分析结果表明 9 种茶叶分为两类, 第一类茶叶水提取的抗氧化活性较高,

其中万源地区的 WY-1 和 WY-2 的茶叶水提取抗氧化能力最强。这些研究结果为阐明茶叶功能性成分和抗氧化之间的作用机理提供了理论数据,但还需进一步对茶叶中化合物进行定性和定量分析。同时还需深入研究硒的赋存形态与功能性成分之间的复杂关系,为富硒地区茶叶的大规模和标准化生产提供参考依据。

参考文献

- [1] BURK R F. Selenium, an antioxidant nutrient [J]. Nutrition in Clinical Care, 2002, 5(2): 75-79.
- [2] LIU X, GAO Y, LI D, et al. The neuroprotective and antioxidant profiles of selenium-containing polysaccharides from the fruit of *Rosa laevigata* [J]. Food & Function, 2018, 9(3): 1800-1808.
- [3] SHANG D, ZHANG J, WEN L, et al. Preparation, characterization, and antiproliferative activities of the Se-containing polysaccharide SeGLP-2B-1 from Se-enriched *Ganoderma lucidum* [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2009, 57(17): 7737-7742.
- [4] FAIRWEATHER-TAIT S J, BAO Y, BROADLEY M R, et al. Selenium in human health and disease [J]. Antioxidants & Redox Signaling, 2011, 14(7): 1337-1383.
- [5] Standing Committee on the Scientific Evaluation of Dietary Reference Intakes, Subcommittee on Interpretation, Uses of Dietary Reference Intakes, et al. Dietary reference intakes for vitamin C, vitamin E, selenium, and carotenoids [M]. National Academies Press, 2000.
- [6] 温立香,郭雅玲.富硒茶的研究进展[J].热带作物学报, 2013,34(1):201-206.
- [7] 张豪杰,郝心愿,周超,等.富硒区茶树鲜叶中硒累积与土壤因子的相关性分析[J].茶叶科学,2020,40(4):465-477.
- [8] 郭丽娜,王璐,郝心愿,等.茶树根系吸收硒的生理特性研究[J].园艺学报,2022,49(9):1967-1976.
- [9] 谢德军,童城,陈卫武,等.硒对茶树生长发育、品质成分及营养元素的影响[J].茶叶学报,2023,64(1):1-9.
- [10] ZHAO F, LIN H T, ZHANG S, et al. Simultaneous determination of caffeine and some selected polyphenols in Wuyi Rock tea by high-performance liquid chromatography [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2014, 62(13): 2772-2781.
- [11] TANG G Y, MENG X, GAN R Y, et al. Health functions and related molecular mechanisms of tea components: An update review [J]. International Journal of Molecular Sciences, 2019, 20(24): 6196.
- [12] XIAO J B, JIANG H. A review on the structure-function relationship aspect of polysaccharides from tea materials [J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2015, 55(7): 930-938.
- [13] NAVEED M, BIBI J, KAMBOH A A, et al. Pharmacological values and therapeutic properties of black tea (*Camellia sinensis*): A comprehensive overview [J]. Biomedicine and Pharmacotherapy, 2018, 100: 521-531.
- [14] XUE Z, WANG J, CHEN Z, et al. Antioxidant, antihypertensive, and anticancer activities of the flavonoid fractions from green, oolong, and black tea infusion waste [J]. Journal of Food Biochemistry, 2018, 42(6): e12690.
- [15] TANG G Y, ZHAO C N, XU X Y, et al. Phytochemical composition and antioxidant capacity of 30 Chinese teas [J]. Antioxidants, 2019, 8(6): 180.
- [16] SENTKOWSKA A, PYRZYŃSKA K. Investigation of antioxidant activity of selenium compounds and their mixtures with tea polyphenols [J]. Molecular Biology Reports, 2019, 46: 3019-3024.
- [17] CHENG L, CHEN L, YANG Q, et al. Antitumor activity of Se-containing tea polysaccharides against sarcoma 180 and comparison with regular tea polysaccharides and Se-yeast [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 120: 853-858.
- [18] FAN Z, JIA W, DU A, et al. Discovery of Se-containing flavone in Se-enriched green tea and the potential application value in the immune regulation [J]. Food Chemistry, 2022, 394: 133468.
- [19] 贾朝佩,周俊,朱江.我国主要富硒茶的增硒途径与开发前景[J].茶业通报,2010,32(2):81-84.
- [20] 卢忠英,张孟琴,陈祥.超声辅助提取苦丁茶多糖的工艺优化及其对黄嘌呤氧化酶抑制活性[J].食品工业科技,2023, 44(8):228-235.
- [21] MORENO M I N, ISLA M I, SAMPIETRO A R, et al. Comparison of the free radical-scavenging activity of propolis from several regions of Argentina [J]. Journal of Ethnopharmacology, 2000, 71(1-2): 109-114.
- [22] PANTELIDIS G E, VASILAKAKIS M, MANGANARIS G A, et al. Antioxidant capacity, phenol, anthocyanin and ascorbic acid contents in raspberries, blackberries, red currants, gooseberries and Cornelian cherries [J]. Food Chemistry, 2007, 102(3): 777-783.
- [23] GB 5009.93-2017,食品中硒的测定[S].
- [24] 韩明月,李俐,郝利民,等.五种食用菌水提物生物活性的比较[J].食品科学,2022,44(3):146-154.
- [25] 陈子涵,蒋继宏,鞠秀云,等.各食用米中活性成分及其抗氧化活性[J].食品工业科技,2018,39(3):71-75.
- [26] KIM S, LEE J Y, JEONG Y, et al. Antioxidant activity and probiotic properties of lactic acid bacteria [J]. Fermentation, 2022, 8(1): 29.
- [27] 余启明,张金华,黄泽强,等.12种广西地区茶叶的水提物活性成分测定及其抗氧化活性研究[J].食品研究与开

- 发,2021,42(17):19-24.
- [28] FERNANDO C D, SOYSA P. Extraction Kinetics of phytochemicals and antioxidant activity during black tea (*Camellia sinensis* L.) brewing [J]. Nutrition Journal, 2015, 14: 1-7.
- [29] GU Y, QIU Y, WEI X, et al. Characterization of selenium-containing polysaccharides isolated from selenium-enriched tea and its bioactivities [J]. Food Chemistry, 2020, 316: 126371.
- [30] YE Y, YAN W, PENG L, et al. Minerals and bioactive components profiling in Se-enriched green tea and the Pearson correlation with Se [J]. LWT-Food Science and Technology, 2023, 175: 114470.
- [31] GULCIN İ, ALWASEL S H. DPPH radical scavenging assay [J]. Processes, 2023, 11(8): 2248.
- [32] GLIGOROVSKI S, STREKOWSKI R, BARBATI S, et al. Environmental implications of hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$) [J]. Chemical Reviews, 2015, 115(24): 13051-13092.
- [33] 袁佩颖,杨潇剑,吴振威,等.信阳毛尖茶残次品中茶多酚提取工艺优化及抗氧化性研究[J].天津农业科学,2022, 28(10):54-59,72.
- [34] PARCHETA M, ŚWISŁOCKA R, ORZECOWSKA S, et al. Recent developments in effective antioxidants: The structure and antioxidant properties [J]. Materials, 2021, 14(8): 1984.
- [35] RAHMAN M, JAHAN I A, AHMED S, et al. Bioactive compounds and antioxidant activity of black and green tea available in Bangladesh [J]. Food Research, 2021, 5(3): 107-111.
- [36] 杨军国,宋振硕,王丽丽,等.高抗氧化活性茶叶粗多糖提取工艺研究[J].食品研究与开发,2017,38(6):60-64.
- [37] 傅贤明,卢诗,黄欣,等.超声提取福鼎白茶总黄酮工艺优化及抗氧化能力研究[J].粮食与油脂,2022,35(12):114-118,122.
- [38] NIU Q, LI J, MESSIA M C, et al. Selenium and flavonoids in selenium-enriched tartary buckwheat roasted grain tea: Their distribution and correlation to antioxidant activity [J]. LWT-Food Science and Technology, 2022, 170: 114047.