

## 茶叶阻断N—亚硝基吗啉 体外合成能力及其影响因素的研究

中国预防医学科学院营养与食品卫生研究所

吴永宁 王淮洲

**提要** 对145份茶叶阻断N—亚硝基吗啉体外合成能力及影响因素进行了研究。各类茶叶阻断率如下：绿茶89.04% (n=60)，CTC红碎茶86.99% (n=13)，紧压茶85.4% (n=7)，花茶84.99% (n=21)，乌龙茶82.9% (n=9)，晒青61.89% (n=13)，中国工夫红茶54.98% (n=22)。影响阻断能力的因素有：品种、产地、加工方式、茶汤加入量、茶叶贮存及茶汤放置时间等。

**关键词** 茶叶 N—亚硝基吗啉 (NMOR)

作者已报道<sup>[1,2]</sup>茶叶对N—亚硝基脯氨酸 (NPRO) 体内外形成有明显阻断作用，但样品数少。本文报告了各地产茶叶145份阻断N—亚硝基吗啉 (NMOR) 的体外形成，并对影响阻断能力的因素如品种、产地、加工方式、储存等加以研究。

### 材料与方 法

#### 1.1 试剂与仪器

1.1.1 标准品：N—亚硝基吗啉和N—亚硝基二丙胺 (NDPA) 由西德癌症研究中心 ISCONLAB 提供。

1.1.2 前体物：吗啉和亚硝酸钠，美国 Sigma 公司

1.1.3 柠檬酸缓冲液 (PH3.0)

1.1.4 AS液：20%氨基磺酸铵溶于3.6N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中。

1.1.5 二氯甲烷，分析纯

1.1.6 K—D浓缩器、带 Sydnor 柱

1.1.7 气相色谱仪：Sigma2000型、美国 Perkin—Elmer 公司。

1.1.8 热能分析仪 (TEA)：543型美国 Thermedics Inc。

#### 1.2 茶叶样品

样品采自各茶叶加工厂，皆为当年产新茶，保存于铁制茶叶桶 (双层盖) 中，室温保存。实验时，称取茶样5.0g、加沸蒸馏水50ml、浸泡5min，过滤取滤液 (即茶汤) 冷却备用。

#### 1.3 体外模拟胃液条件下的N—亚硝化反应

取10ml具塞刻度试管，加4ml柠檬酸缓冲液 (PH3.0) 和2.0ml茶汤 (不加茶汤者为阳性对照)，将试管置于37℃水浴中，加入20μmol吗啉和亚硝酸钠，定容至10ml，混匀后立即计时，30min后加入2mlAS液终止N—亚硝化反应，此反应液供测定NMOR用。

\*本课题为国家自然科学基金和卫生部青年科学基金资助课题

1.4 NMOR的测定

取上述反应液 6 ml, 加NDPA作内标, 用二氯甲烷提取(5 ml×3), 收集于K-D浓缩瓶中, 用Sydner柱浓缩至1 ml, GC-TEA法测定。

仪器条件: GC: 不锈钢柱(2.5m×2.8mm i.d), 内装涂布15% Carbowax 20M TPA的 Chromosorb WHP(80-100目), 柱温: 以5℃/min从135℃升至175℃; 注射口温度220℃, 载气: 氩气, 柱前压100kPa; TEA: 接口温度250℃, 热解室温度500℃。

此条件下NMOR最低检出限<0.5ppb  
回收率为98±13%, 变异系数(CV)13%

1.5 茶多酚的测定

按国家标准GB8313-87进行〔3〕。

2 结 果

2.1 茶汤加入量的影响

结果与前文〔1〕报道的结果相似, 见图1即加入茶汤量少时促进NMOR合成, 而加入量增至2.0 ml(绿茶为1.0 ml)时则具有抑制作用, 故以加入2.0 ml茶汤对NMOR的影响比较各类茶叶的阻断能力。

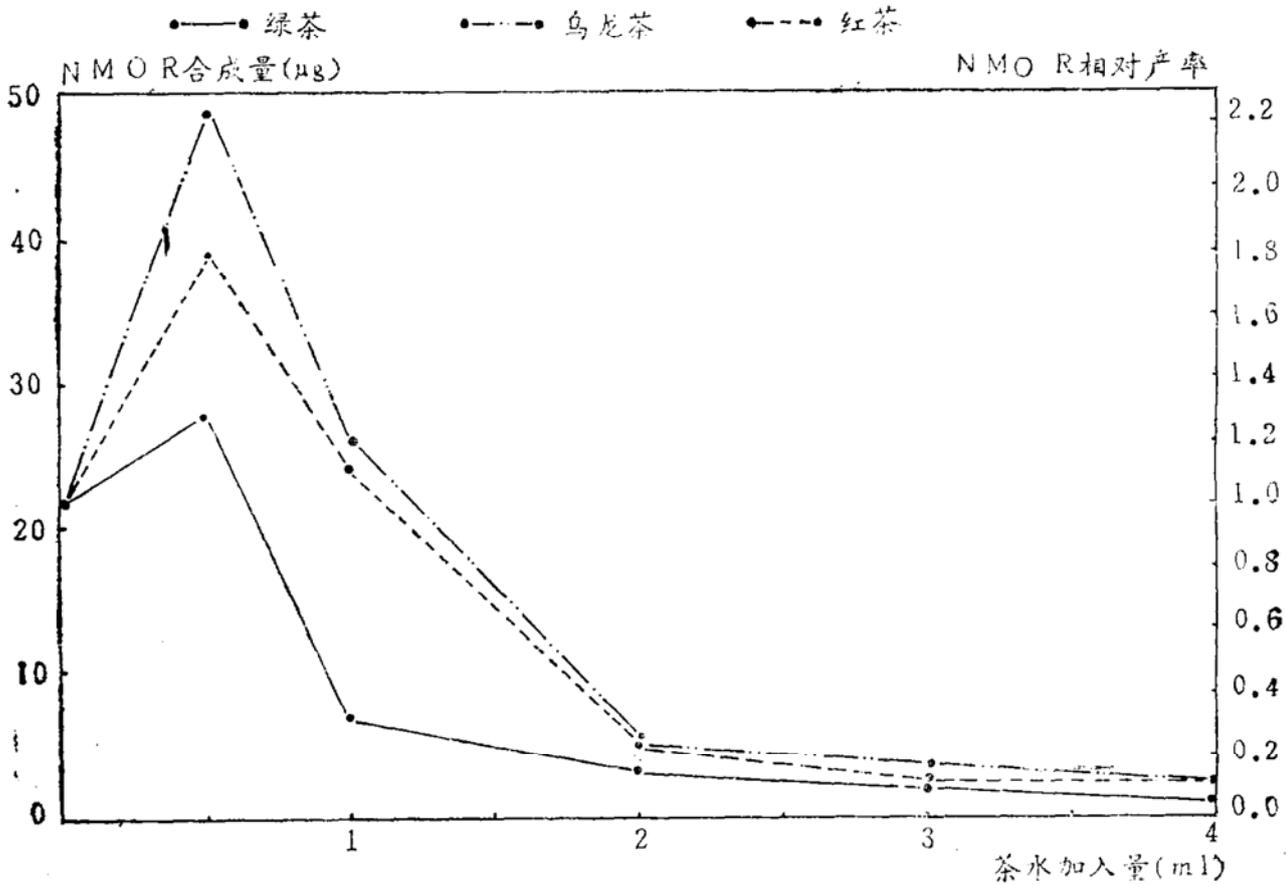


图1. 茶汤加入量对NMOR形成的影响  
(相对产率: 以不加茶汤的阳性对照NMOR形成量为1.00)

2.2 PH的影响

各种胺类的N-亚硝化有其最适pH, 而某些物质可影响其最适pH。人胃液PH变化极大, 病理条件下尤甚。吗啡N-亚硝化的最适PH为3.4, 各类茶叶在测试PH(2.2

~7.0)均有抑制NMOR合成的作用。  
(图2)

2.3 茶汤放置时间的影响

人们饮茶时, 习惯将茶沏好后放置几小时, 甚至有人饮用隔夜茶。为此研究了放置

时间的影响：茶汤放置时阻断能力的变化在前3小时最明显，3小时绿茶阻断率减少10%，乌龙茶减少15%，而红茶仅减少4.5%；至24小时时，阻断率分别减少24%、34%、5%、以乌龙茶减少最多，红茶几乎没有减少。

### 2.4 茶叶品种、产地及加工方式的影响

以2.0 ml茶汤对各种茶叶的NMOR合成量计算其阻断率，来比较品种间的阻断能力。与阳性对照比较，各类茶叶均可阻断NMOR合成 ( $P < 0.05$ )。中国工夫红茶阻断效果明显低于乌龙茶和绿茶 ( $P < 0.05$ )，但红碎茶、花茶、紧压茶与绿茶、乌龙茶相近 ( $P > 0.05$ )。各类茶叶的阻断率顺序如下：绿茶89.04%，红碎茶86.99%，紧压茶85.40%，花茶84.99%，乌龙茶82.37%晒青61.89%，中国工夫红茶54.98% (表1)。

表1 茶叶品种对NMOR阻断能力的比较

种类	样品数	合成量 (ug) *	阻断率 (%) **
阳性对照	16	21.99 ± 1.71	—
中国工夫红茶	22	9.90 ± 3.95	54.98
晒青	13	8.38 ± 2.48	61.89
乌龙茶	9	3.88 ± 0.84	82.37
花茶	21	3.30 ± 1.85	84.99
紧压茶	7	3.21 ± 0.79	85.40
CTC红碎茶	13	2.86 ± 1.00	86.99
绿茶	60	2.41 ± 0.61	89.04

\*\*阻断率 =  $(1 - \text{茶叶组NMOR合成量} / \text{阳性对照NMOR合成量}) \times 100$

\*NMOR合成量：均数 ± 标准差

在红茶中，CTC红碎茶较中国工夫红茶阻断效果好，而中国工夫红茶的阻断效果变异较大。浙江、福建、安徽所产红茶的阻断效果相近，但不及云南、海南所产

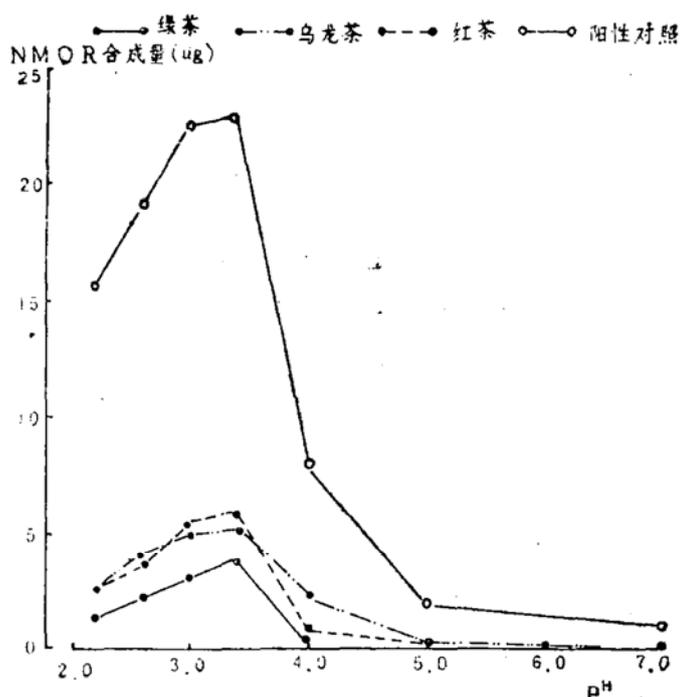


图2. 不同 pH 对 NMOR 形成的影响

(表2)。绿茶在产地间无明显差别，而初制

表2 不同产地红茶对NMOR阻断能力的比较

产地	样品数	合成量 (ug) *	阻断率 (%)
浙江	3	10.65 ± 2.72	51.58
福建	4	13.59 ± 3.36	38.20
安徽	8	11.48 ± 3.03	47.50
三省合计	15	三省平均 11.88 ± 3.08	三省平均 45.7
云南	10	5.27 ± 1.41	75.90
海南	10	2.67 ± 1.05	87.80
二省合计	20	二省平均 3.97 ± 1.80	二省平均 81.85

\*均数 ± 标准差

方式却影响绿毛茶的阻断能力，晒青的阻断效果不及其他初制方式，炒青、烘青及蒸青间差别不明显，炒青与成品茶（珠茶和眉茶）相比较，可见茶叶精制对阻断能力影响较小 ( $P > 0.05$ )，花茶与绿茶相比较，两者阻断能力也没有明显差别 ( $P > 0.05$ )。

### 2.5 茶叶贮存对阻断能力的影响

以市售茶叶桶（白铁制）将茶叶贮存一年，重新测定其阻断率，观察贮存对茶叶阻

表3 加工方式对绿茶阻断NMOR合成的影响

加工方式	样品数	合成量(ug)*	阻断率(%)
初制, 炒青	21	2.29±0.53	89.60
烘青	11	2.46±0.59	88.80
蒸青	6	2.02±0.42	90.80
晒青	13	8.38±2.48	61.89
精制:			
成品球、眉茶	23	2.62±0.68	88.08

\*均数标准差

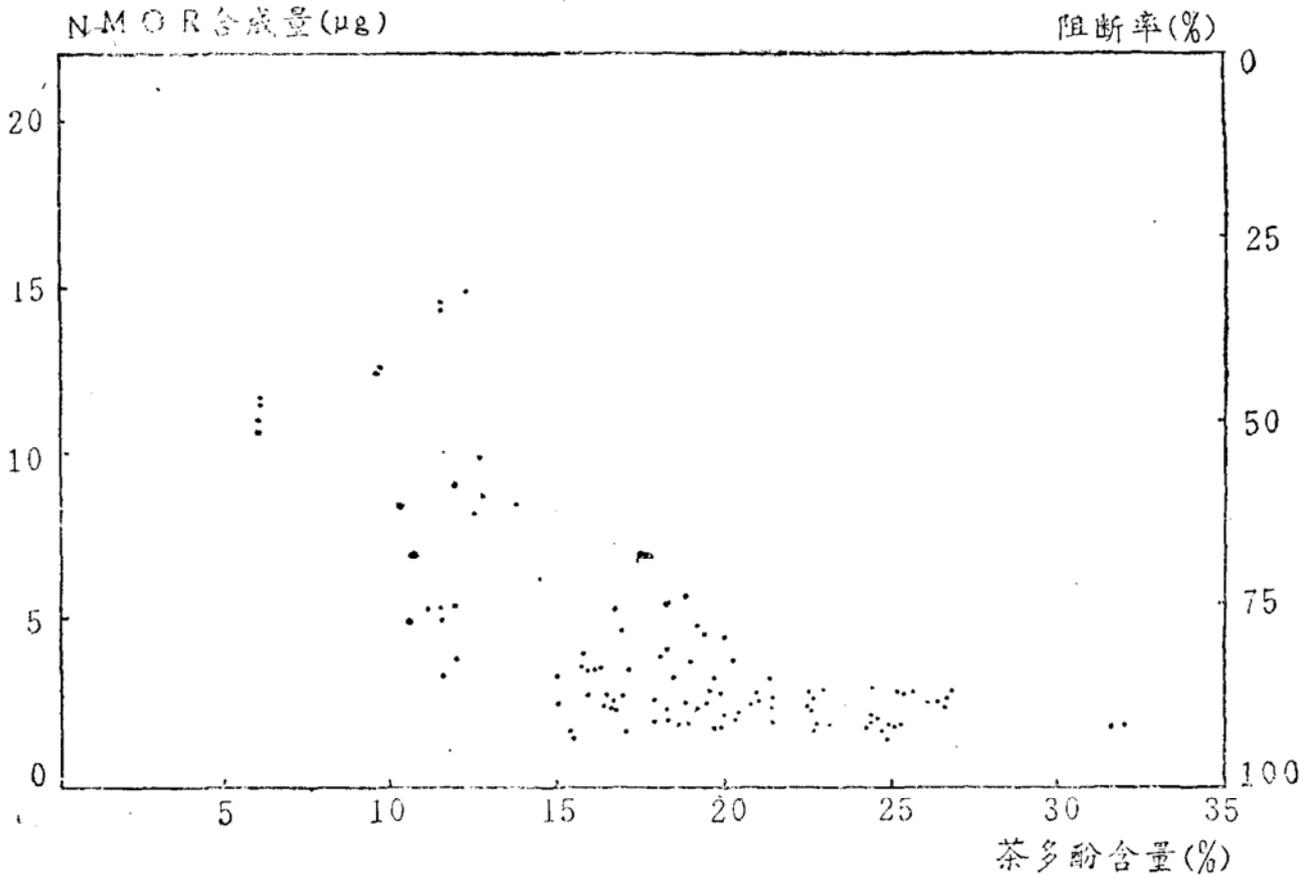


图3. 茶叶多酚含量与其阻断能力的关系

断能力的影响, 茶叶经一年贮存后其阻断能力有所下降, 各类茶叶阻断率下降顺序如下: 乌龙茶减少14.87% (n=8), CTC红碎茶13.78% (n=9), 花茶11.32% (n=12), 绿茶5.14% (n=43), 中国工夫红茶8.59% (n=15)。

### 2.6 茶叶中茶多酚含量与阻断能力的关系

茶叶阻断能力受茶多酚含量影响极大(4), 为此对130份茶叶中茶多酚含量进行测定, 并与其NMOR合成量作相关分析, 从图3可见茶多酚含量与NMOR合成量间存在负相关 ( $r = -0.73, P < 0.01$ )。

### 3 讨论

本实验研究了影响茶叶阻断NMOR合