废弃茶叶茶多酚的提取及其粗提物对水中铜离子的吸附效果

石艳梅[1],石珉玥[2],伍 庆[3],郭晓青[4],郭 丽[3],王 娇[3]　(1.贵阳市第三实验中学,贵州贵阳 550001;2.上海师范大学,上海 200234;3.贵州师范大学,贵州贵阳 550001;4.贵阳护理职业学院,贵州贵阳 550008)

摘要　[目的]研究废弃茶叶中茶多酚的提取工艺以及茶渣制成的活性炭对污水中铜离子的吸附作用。[方法]采用 $L_9(3^4)$正交试验优化提取茶多酚的最佳条件。用制备茶多酚的茶渣制备活性炭,测定茶多酚和活性炭对水中铜离子的吸附效果。[结果]茶多酚的最佳提取条件为料液比1∶30,提取温度97 ℃,提取时间20 min,且茶多酚对铜离子的络合沉淀能力为38.50 mg/g,活性炭对铜离子也具有一定吸附作用,其吸附能力为2.64 mg/g。[结论]茶园废弃茶叶中提取的茶多酚以及茶渣活性炭对铜离子均有较强的清除作用,该方法为茶园废茶资源的循环利用提供了参考。

关键词　茶园废茶;茶多酚;活性炭;铜离子;再生利用
中图分类号　S181　　**文献标识码**　A　　**文章编号**　0517 -6611(2016)24 -064 -02

Extraction of Tea Polyphenols from Waste Tea and the Absorption Efficiency of its Crude Extracts to Copper Ion in Water

SHI Yan-mei[1], SHI Min-yue[2], WU Qing[3] et al　(1. Guiyang No. 3 Experimental High School, Guiyang, Guizhou 550001; 2. Shanghai Normal University, Shanghai 200234; 3. Guizhou Normal University, Guiyang, Guizhou 550001)

Abstract　[Objective] To study the extraction technology of tea polyphenols from recycling waste tea and the absorption efficiency of its crude extracts to copper ion in water. [Method] $L_9(3^4)$ orthogonal test was used to optimize the extraction condition for tea polyphenols. After preparing the tea polyphenols, tea residue was used to prepare activated carbon. Absorption efficiency of tea polyphenols and activated carbon to copper ion in water was detected. [Result] The optimal extraction conditions for tea polyphenols were as follows: 1∶30 solid-liquid ratio, 97 ℃ extraction temperature, 20 min extraction time. Complexation precipitation ability of tea polyphenols to copper ion was 38.50 mg/g. Activated carbon also had certain adsorption to copper ion with the adsorption capacity being 2.64 mg/g. [Conclusion] Tea polyphenols extracted from the waste tea in tea garden and the activated carbon in tea residue have relatively strong scavenging action. This method provides references for the cyclic utilization of waste tea resources in tea garden.

Key words　Waste tea in tea garden; Tea polyphenols; Activated carbon; Copper ions; Recycling

随着科技的发展,环境污染问题日益凸显,主要包括水体污染、大气污染、噪声污染、放射性污染等。其中,水体污染最为严重,符合饮用水标准的水源只占约30%[1-8],因此解决水体污染问题迫在眉睫。茶多酚是茶叶中含量最高的一类活性物质,目前针对其抗癌、抗氧化、降血脂等的研究较为广泛[9-11],但对重金属铜离子的吸附作用的研究鲜见报道[5-8]。笔者利用废弃茶叶,研究了茶多酚及茶渣制成的活性炭对水中重金属铜离子的吸附能力,旨在为废弃茶叶的再生利用及进一步探究多酚类物质对重金属离子的吸附作用提供科学依据。

1　材料与方法

1.1　试验材料　铂丝棒1根,AL104分析天平(上海梅特勒-托利多),减压过滤装置1套,电炉,水浴锅,分液漏斗,旋转蒸发仪,PE - AA400原子吸收分光光度计(美国),茶园采集废弃茶叶(洗净,60 ℃条件下烘干,研磨成粉末备用),硫酸铜(分析纯),乙酸乙酯(分析纯),蒸馏水(自制)。

1.2　试验设计　以蒸馏水为溶剂,称取废茶叶适量,在最佳试验条件下提取,趁热减压过滤,滤液用乙酸乙酯萃取至无色,乙酸乙酯层用旋转蒸发仪减压蒸馏(65 ℃),回收乙酸乙酯并刮出所得固体,即得废茶粗提的茶多酚。选取提取温度、提取时间、料液比3个因素,进行 $L_9(3^4)$正交试验,因素水平见表1。

基金项目　贵州省科学技术基金(黔科合J字[2014]2002号);贵州省科技计划项目(黔科合重大专项字[2013]6006 -3号)。

作者简介　石艳梅(1965 -),女,辽宁葫芦岛人,特级教师,从事化学教学及植物开发的研究。

收稿日期　2016-08-10

1.3　硫酸铜溶液的配制　称取硫酸铜198.516 4 g,用去离子水配成质量浓度为0.05 g/mL的硫酸铜标准储备液。取硫酸铜适量,用去离子水配成浓度为500×10^{-6} g/mL的硫酸铜溶液。

表1　正交试验因素水平设计

Table 1　Factors and levels design of orthogonal test

水平 Level	因素 Factor		
	提取温度 Extraction temperature(A)//℃	提取时间 Extraction time(B)//min	料液比 Solid-liquid ratio//C
1	80	20	1∶20
2	90	30	1∶25
3	97	40	1∶30

1.4　活性炭的制备　将提取后剩下的茶渣烘干装在大试管中,塞上橡皮塞,试管倾斜向下,用酒精灯加热煅烧,制备活性炭。

1.5　茶多酚对铜离子吸附能力的测定　称取0.400 0 g废茶提取的茶多酚置于25 mL比色管中并编号为Ⅰ,加70 ℃温水溶解至刻度,即得浓度为0.016 g/mL茶多酚溶液。分别取编号Ⅰ中的茶多酚溶液1 mL置于8支编号为Ⅰ-1、Ⅰ-2、Ⅰ-3、Ⅰ-4、Ⅰ-5、Ⅰ-6、Ⅰ-7、Ⅰ-8的25 mL比色管中,分别加入浓度为500×10^{-6} g/mL的硫酸铜溶液0、0.3、0.6、0.9、1.2、1.5、1.8、2.1 mL。反应2 h后,加入去离子水稀释至刻度,离心,分别取上清液5 mL置于8支编号为Ⅰ-1-1,Ⅰ-1-2,Ⅰ-1-3,Ⅰ-1-4,Ⅰ-1-5,Ⅰ-1-6,Ⅰ-1-7,Ⅰ-1-8的25 mL比色管中,用去离子水稀释至刻度,用分光光度计测定吸光度。

1.6　活性炭对铜离子吸附能力的测定　取3支25 mL比色

管并编号为Ⅱ－1、Ⅱ－2、Ⅱ－3，分别取等量的活性炭置于 3 支比色管中，再分别加入等体积浓度为 500×10^{-6} g/mL 的硫酸铜溶液，用去离子水稀释成浓度为 8×10^{-6} g/mL 的硫酸铜溶液，待反应 2 h 后，离心，分别取上清液 5 mL 于 3 支编号为Ⅱ－1－1、Ⅱ－1－2、Ⅱ－1－3 的比色管中，用分光光度计测定其吸光度。

1.7　标准曲线的绘制　取 6 个 50 mL 容量瓶，编为 1～6 号，分别加入浓度为 500×10^{-6} g/mL 的硫酸铜溶液 0、0.1、0.3、0.5、0.7、0.9 mL，加入去离子水稀释至刻度，测定吸光度，以铜离子浓度为横坐标(X，g/mL)，以吸光度为纵坐标(Y)，绘制标准曲线，所得标准曲线方程为 $Y=0.085\,6X-0.010\,1$，$R^2=0.999\,8$。

2　结果与分析

2.1　正交试验结果　由表 2 可知，影响茶多酚提取率的因素的主次顺序依次为料液比、提取温度、提取时间，可以判断料液比对茶多酚的提取影响最大，其中第 6 组的提取率最大，因此茶多酚的最佳提取条件为提取温度 97 ℃，提取时间 20 min，料液比 1∶30。

2.2　茶多酚对铜离子的吸附效果　由表 3 和图 1 可知，硫酸铜溶液在加入茶多酚前后的吸光度有明显变化，原子吸收遵循朗伯－比尔定律，吸光度与所测的离子浓度成正比。加入茶多酚后吸光度值减小，相应的铜离子浓度减小。说明加入茶多酚后，铜离子与茶多酚形成了沉淀，导致铜离子浓度减小，计算得茶多酚对铜离子络合沉淀能力为 38.50 mg/g。

表 2　废弃茶叶茶多酚提取正交试验 $L_9(3^4)$ 结果

Table 2　Results of $L_9(3^4)$ orthogonal test on extraction of tea polyhenols

试验号 Test code	A	B	C	D(空白 Blank)	提取率 Extraction rate//%
1	1	2	2	2	11.73
2	1	3	3	3	11.90
3	2	1	2	3	11.59
4	2	2	3	1	13.82
5	2	3	1	2	10.41
6	3	1	3	2	14.36
7	3	2	1	3	9.39
8	3	3	2	1	12.17
K_1	33.38	35.70	29.55	—	—
K_2	35.82	34.94	35.49	—	—
K_3	35.92	34.48	40.08	—	—
K'_1	11.13	11.90	9.85	—	—
K'_2	11.94	11.65	11.83	—	—
K'_3	11.97	11.49	13.36	—	—
R	0.84	0.41	3.51	—	—

表 3　茶多酚对铜离子的吸附能力

Table 3　Absorption of tea polyphenols to copper ion

序号 Code	铜离子浓度 Concentration of copper ion// $\times10^{-6}$g/mL	加入茶多酚后吸光度 Absorbancy after adding tea polyphenols	扣除空白吸光度 Absorbancy after excluding blank	铜离子剩余浓度 Concentration of residual copper ion// $\times10^{-6}$g/mL	沉淀的铜离子浓度 Precipitated copper ion concentration // $\times10^{-6}$g/mL
Ⅰ－1－1(空白)	0	0.078	—	—	—
Ⅰ－1－2	1.20	0.118	0.040	0.58	0.62
Ⅰ－1－3	2.40	0.196	0.118	1.49	0.91
Ⅰ－1－4	3.60	0.261	0.183	2.25	1.35
Ⅰ－1－5	4.80	0.307	0.229	2.78	2.02
Ⅰ－1－6	6.00	0.338	0.260	3.15	2.85
Ⅰ－1－7	7.20	0.354	0.276	3.33	3.87
Ⅰ－1－8	8.40	0.365	0.287	3.46	4.94

注：铜离子剩余浓度是加入茶多酚以后的溶液中铜离子的浓度，是把吸光度值带入标准曲线方程求得；沉淀的铜离子浓度是用铜离子的起始浓度减去溶液中剩余的铜离子浓度得到。

Note：Residual concentration of copper ions was the concentration of copper ions in the solution after adding tea polyphenols，concentration was obtained by introducing the absorbance value into standard curve equation. The concentration of copper ions precipitation was initial concentration of copper ions minus residual concentration of copper ions in the solution.

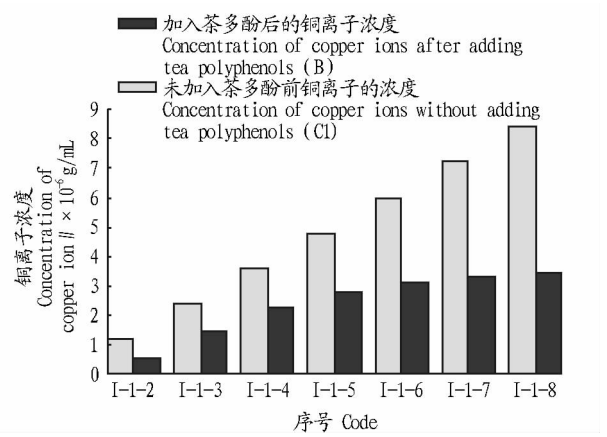

图 1　加入茶多酚前后铜离子浓度变化

Fig. 1　Change of concentration of copper ions before and after adding tea polyphenol

2.3　活性炭对铜离子的吸附效果　由表 4 可知，加入活性炭后，铜离子的吸光度减小，说明加入活性炭以后，铜离子被活性炭吸附，通过计算所得活性炭对铜离子的吸附能力为 2.64 mg/g。

3　结论与讨论

(1)该研究通过通过正交试验探索了茶叶中茶多酚的最佳提取条件，即提取温度 97 ℃，提取时间 20 min，料液比 1∶30，该条件下茶多酚的提取率为 14.36%。在制备茶多酚粗提物的同时，该试验还用茶渣制备了活性炭，分别研究了茶多酚和活性炭对铜离子的吸附效果。结果表明，茶多酚和活性炭对铜离子的吸附能力分别为38.50、2.64 mg/g。

(2)2007～2012 年贵州省新建茶园以年均 5 万 hm^2 的速度增加，茶园修剪的老叶、老枝达到 2 250 余 kg/hm^2，这些废弃物随意堆放，不仅占用土地资源，而且焚烧过程中产生的

(下转第 101 页)

年 6 ~ 11 月都可以进行刈割。孙鏖等[8] 2010 ~ 2011 年对南方 3 种暖季型牧草品种的比较发现皇竹草在 4 月中旬种植，6 月中旬开始刈割，11 月中旬停止刈割，年刈割 6 次，年产量也达到 158 100 kg/hm^2，远高于该试验中皇竹草的产量。这是因为该试验种植期推迟 2 个月，又没有及时刈割，仅刈割 2 次，造成产量偏低。如果按照正常皇竹草的管理方式，其供青次数和鲜草产量都是远大于玉米的。因此，皇竹草用于坡耕地供青更合理，能够更好地满足南方养殖业 6 ~ 11 月对鲜草的需求。同时，皇竹草易于加工和青贮，种蔸经过适当保护可以越冬，是山区解决肉牛产业发展中青粗饲料来源的有效途径，适宜在坡耕地推广应用。

皇竹草田套种黑麦草的效果较差。本试验中玉米收获后种植黑麦草出苗整齐，生长情况良好，而皇竹草田种植黑麦草后出苗率低，盖度低，因此产量也远低于玉米田套种的黑麦草。此外，如果皇竹草选择在田间保蔸越冬，种蔸需要覆盖，黑麦草也仅能在皇竹草陇间种植，则产量就更低。因此，若要满足早春供青，最好在玉米田里套种黑麦草。

综上所述，皇竹草 - 黑麦草套种模式可以更好地满足 6 ~ 11 月的青饲料和早春部分黑麦草饲料的供应。对于坡耕地养殖户而言，种植产量高、易管理、多年生的皇竹草可能是更好的选择。

该试验结果表明，皇竹草种蔸和种茎在不做任何处理的情况下，成活率很低。种蔸采用田间黄土直接覆盖法，操作简便，成本低，且成活率达到 80% 以上，可以满足人们留种的需要，适合推广。种茎在不经任何保护措施的情况下难以成功越冬，在田间刈割去叶后直接在田间用地膜覆盖操作简单，成活率相对较高，达到 42%，能满足一般留种需要，相对田间直接覆盖黄土法、室内覆盖地膜法操作简单成本适中，成活率高，更适合利用推广。

4　结论

该试验结果表明皇竹草 + 黑麦草的周年供青方式能更好满足 6 ~ 11 月的青饲料和早春部分黑麦草饲料的供应，结合青贮，其营养品质和供青时期都优于传统的玉米 + 黑麦草的周年供青方式。因此，对于坡耕地养殖户而言，种植产量高、易管理、品种好、多年生的皇竹草，套种黑麦草可能是更好的选择。皇竹草采用塑料袋青贮法，技术简单且易于操作，适合普通农户少量青贮牧草。皇竹草地膜覆盖法留种较其他几种方法留种更经济可行，皇竹草的种蔸覆盖黄土越冬相比其他方法更简单易行。

参考文献

[1] 胡建忠，李蓉，夏静芳，等. 振兴苎麻产业：加快南方坡耕地水土流失治理步伐[J]. 中国水土保持科学，2008，6(6)：67 - 69.
[2] 梁音，张斌. 南方红壤区水土流失动态演变趋势分析[J]. 土壤，2009，41(4)：534 - 539.
[3] 任继周. 草业科学研究方法[M]. 北京：中国农业出版社，1998.
[4] 任继周，林惠龙. 发展草地农业确保中国食物安全[J]. 中国牧业通讯，2004，40(3)：614 - 621.
[5] 李雄，李科云. 湖南农区牧草周年高效供青生产模式的研究[J]. 湖南畜牧兽医，2007(4)：33.
[6] 周佳清，钟米霞. 贵州毕节地区农区坡耕地推行旱地土坎种草养畜的思考[J]. 四川畜牧兽医，2007(9)：13，15.
[7] 孙波，张桃林. 南方红壤丘陵区土壤养分贫瘠化的综合评价[J]. 土壤，1995(3)：119 - 128.
[8] 孙鏖，邓荟芬，李彩军，等. 南方三种暖季型牧草品种的比较研究[J]. 家畜生态学报，2013，34(2)：58 - 60.
[9] 詹宽文，唐书辉，汪庆松，等. 皇竹草与玉米秸秆青贮料饲喂肉牛的对比试验[J]. 贵州畜牧兽医，2014，38(5)：9 - 11.

(上接第 65 页)

有害气体会对环境造成污染。利用废茶叶提取的茶多酚作为一种重金属沉淀剂处理铜离子，剩下的重金属离子再利用活性炭吸附，可能会大大降低重金属对环境的污染。

表 4　活性炭对铜离子的吸附能力

Table 4　Adsorption of activated carbon to copper ion

序号 Code	铜离子原始浓度 Original concentration of copper ion ×10^{-6} g/mL	吸光度 Absorbance	空白 Blank	扣除空白 Excluding blank	剩余铜离子浓度 Concentration of residual copper ion ×10^{-6}g/mL	被吸附的铜离子浓度 Precipitated copper ion concentration ×10^{-6}g/mL
Ⅱ - 1 - 1	8	0.395	0.078	0.317	3.81	4.19
Ⅱ - 1 - 2	8	0.390	0.078	0.312	3.75	4.25
Ⅱ - 1 - 3	8	0.396	0.078	0.318	3.82	4.18

参考文献

[1] 杨荣芳，赵先进. 贵州省水资源综合规划回顾与思考[J]. 人民长江，2011，42(18)：22 - 25.
[2] 黄法苏. 贵州省水资源现状、问题及对策[J]. 贵州水利发电，2007(6)：5.
[3] 葛俊森，梁渠. 水中重金属危害现状及处理方法[J]. 广州化工，2007，35(5)：69 - 70.
[4] 张永航，杜莹，付海，等. 贵州织金县煤矿区土壤重金属污染及评价[J]. 贵州师范大学学报(自然科学版)，2011，29(1)：21 - 23.
[5] 向华，于晓英. 铜污染对水体水生植物的毒害效应研究进展[J]. 湖南农业科学，2011(11)：54 - 56.
[6] 于明革，陈英旭. 茶废弃物对溶液中重金属的生物吸附研究进展[J]. 应用生态学报，2010，21(2)：505 - 513.
[7] 杨中民，杨春芬，王光灿，等. 市售绿茶自水溶液中对 Au(Ⅲ)的吸附和解吸附[J]. 离子交换与吸附，1998，14(5)：440 - 444.
[8] 陈龙武，成俊杰，甘礼华，等. 茶多酚锌盐热分解法制取氧化锌纳米粉[J]. 同济大学学报(自然科学版)，2002，30(3)：375 - 378.
[9] 赵保路. 茶多酚的抗氧化作用[J]. 科学通报，2002，47(16)：1206 - 1210.
[10] 林智. 茶叶的保健作用及其机理[J]. 中国食物与营养，2003(4)：49 - 52.
[11] 胡波，郭胡津，张艳丽，等. 茶叶功能性成分研究现状及应用[J]. 食品科学，2015(22)：286 - 288.