

Agata Łącka, Maria Bielawska

ZAWARTOŚĆ ROZPUSZCZALNYCH SZCZAWIANÓW W NAPARACH HERBAT CZARNYCH I ZIEŁONYCH

Zespół Chemii Bionieorganicznej i Analizy Środowiska,
Instytutu Podstaw Chemii Żywności, Politechniki Łódzkiej
Kierownik: prof. dr hab. inż. E. Łodyga-Chruścińska

Jednym z wielu związków antyżywnościowych jest obecny w herbacie kwas szczawiowy. W pracy przeanalizowano próbki liściastych herbat czarnych, zielonych, białą i czarną saszetkowaną różnego pochodzenia. Zawartość rozpuszczalnych szczawianów w naparach herbacianych oznaczono dwiema metodami: manganometryczną i miareczkowania konduktometrycznego opartego na reakcji precipitacji. Wyniki metod porównano między sobą oraz z danymi literaturowymi.

Słowa kluczowe: kwas szczawiowy, szczawiany, herbata, manganometria, konduktometria.

Key words: oxalic acid, oxalates, tea, permanganometry, conductometric titration.

Kwas szczawiowy jest związkiem antyżywnościowym naturalnie występującym w żywności, zwłaszcza pochodzenia roślinnego. W tkankach roślinnych kwas szczawiowy występuje w dwóch formach: rozpuszczalnej, do której należą jedno- lub dwupodstawione sole kwasu z litowcami i estry oraz nierozpuszczalnej – sole wapnia i magnezu. Podaż rozpuszczalnych szczawianów w diecie nie jest jedynym ich źródłem w organizmie, odpowiada, zależnie od diety, za 20–50% obecności szczawianów wydalanych z moczem. Szczawiany są endogennie syntetyzowane w wyniku metabolizmu kwasu askorbinowego i glioksalanów, jako końcowy produkt przemian seryny, alaniny i glicyny (1).

Działanie antyżywnościowe kwasu szczawiowego jest związane głównie z obecnością rozpuszczalnych szczawianów, które są absorbowane z przewodu pokarmowego i w obecności jonów wapnia wytrącają nierozpuszczalny szczawian wapnia w postaci drobnokrystalicznej. Wynikiem tej reakcji jest zmniejszenie dostępności jonów wapnia we krwi, osłabienie komórek odpowiedzi immunologicznej, kardiomiopatia, pojawienie się zmian artretycznych, niewydolność nerek, a przede wszystkim tworzenie kamieni nerkowych (2). Problem kamieni nerkowych, w zależności od kultury żywnościowej i różnic zdrowotnych, dotyczy od 3,5 do 18,5% populacji, przy czym ok. 75% z nich tworzy szczawian wapnia (3). Aby uniknąć przechwyty jonów wapnia przez szczawiany zaleca się spożywanie produktów roślinnych wraz z produktami odznaczającymi się wysoką zawartością łatwo dostępnego wapnia (np. nabiał), w wyniku czego szczawiany ulegają strąceniu do nierozpuszczalnego, nieprzyswajalnego osadu, przechodzącego bez zmian przez układ pokarmowy (4).

Do źródeł zawierających największą ilość kwasu szczawowego (powyżej 100 mg/100 g produktu) należą szpinak, rabarbar, liście buraka ćwikłowego (botwina), migdały i orzeszki ziemne (2), część z tych produktów jest najczęściej spożywana sezonowo. Badania diet osób z kamicią nerkową wykazały, że 80–85% ilości kwasu szczawowego jest spożywana w związku z codzienną konsumpcją dwóch używek: kawy i herbaty (5).

Celem pracy było oznaczenie kwasu szczawowego w naparach herbat dostępnych w handlu za pomocą dwóch chemicznych metod objętościowych: manganometrii oraz miareczkowania konduktometrycznego precypitometrycznego.

MATERIAŁY I METODY

Próbki badane. Analizowano handlowo dostępne próbki herbat liściastych: 4 czarne, 4 zielone i 1 białą. Dodatkowo, jako porównanie dołączono 1 herbatę czarną porcjowaną w saszetkach, którą wykorzystywano w doświadczeniu po wyjęciu herbaty z papierowych torebek.

Tabela 1. Charakterystyka próbek herbat

Table 1. Characteristics of tea samples

Nr	Nazwa handlowa	Pochodzenie herbaty	Rodzaj herbaty
1	Chelton	Sri Lanka	Herbata czarna, liściasta
2	Ahmad Assam Tea	Assam, Indie	
3	Dilmah Premium Tea. Ceylon Orange Pekoe	Sri Lanka	
4	Impra Royal Elixir Tea „Knight”	Sri Lanka	
5	Yunnan Green Tea	Yunnan, Chiny	Herbata zielona liściasta
6	Chelton Green	Sri Lanka	
7	Ahmad Green Tea	Chiny	
8	Impra Green Tea	Sri Lanka	
9	Yunnan De Luxe White Tea	Yunnan, Chiny	Herbata biała liściasta
10	Tetley Earl Grey	Indie	Herbata czarna, rozdrobniona, w saszetkach

Przygotowanie ekstraktu wodnego (naparu). Do $20,000 \pm 0,001$ g herbaty dodano 200 cm^3 wody demineralizowanej o temp. $100 \pm 2^\circ\text{C}$ (herbaty czarne) lub $80 \pm 2^\circ\text{C}$ (pozostałe herbaty) na czas parzenia: 3 i 5 min. Po tym czasie napary dekantowano, a liście herbaty oddzielano od roztworu poprzez sączenie przez sączki ilościowe miękkie. Obie ciekłe frakcje mieszano, a po wystudzeniu do temperatury pokojowej przenoszono ilościowo do kolb o poj. 200 cm^3 i uzupełniano wodą demineralizowaną do kreski.

Oznaczenie manganometryczne. Do $100,0 \text{ cm}^3$ naparu dodano $50 \text{ cm}^3 \text{ CaCl}_2$ o stęż. $0,1 \text{ mol/dm}^3$ po 30 min ochładzania w temp. 6°C osad był odwirowywany

(5 min, 3500 rpm, temp. 2°C), rozpuszczany w 25 cm³ kwasu H₂SO₄ o stęż. 2 mol/dm³ i oddzielany od nierozpuszczonej pozostałości za pomocą ponownego wirowania. Uzyskane supernatanty przenoszono ilościowo do kolbek miarowych poj. 50 cm³ i uzupełniano wodą demineralizowaną do kreski. Próbki 10,00 cm³ tak przygotowanego roztworu przenoszono do kolbek stożkowych, rozcieńczano 15 cm³ kwasu H₂SO₄ o stęż. 1 mol/dm³, ogrzewano do temp. ponad 70°C i miareczkowano za pomocą KMnO₄ o stęż. 0,004 mol/dm³ do pojawienia się różowego zabarwienia trwałego przez 20 s.

Oznaczenie konduktometryczne precypitometryczne. Do 25,00 cm³ naparu dodawano taką samą objętość wody demineralizowanej, a następnie miareczkowano CaCl₂ o stęż. 0,01 mol/dm³, mierząc przewodnictwo roztworu w trakcie miareczkowania co 0,5 cm³ za pomocą miernika przewodności Hanna Instruments HI98311, po 2 min mieszaniu po dodatku każdej porcji titranta. Na podstawie objętości titranta oraz przewodnictwa zmodyfikowanego o zmianę objętości (6) została wykreślona krzywa miareczkowania. Punkt końcowy wyznaczono matematycznie z punktu przecięcia krzywej.

Wyniki uzyskano z równolegle prowadzonych analiz obiema metodami w trzykrotnych powtórzeniach. Obliczenia statystyczne przeprowadzono za pomocą arkusza kalkulacyjnego MS Excel 2003.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Otrzymane wyniki zawartości rozpuszczalnych szczawianów (w przeliczeniu na kwas szczawiowy) w naparach próbek herbat przedstawiono w tab. II. Najniższą oznaczoną zawartość odznaczała się próbka herbaty białej Yunnan w naparze 5-min oznaczona metodą manganometryczną (4,07 mg/g), natomiast najwyższą – herbata Tetley w naparze 3-min: 12,96 mg/g (oznaczona tą samą metodą).

Wydłużenie czasu parzenia z 3 min do 5 min spowodowało dla części próbek wzrost ilości ekstrahowanych szczawianów, jednakże różnica czasu parzenia okazała się statystycznie nieistotna ($p > 0,05$).

Obecność kwasu szczawiowego w żywności jest istotnym problemem przy tworzeniu niskoszczawianowej diety. W literaturze opisanych jest wiele metod oznaczania kwasu szczawiowego i szczawianów w próbkach biologicznych; do najczęściej stosowanych należą metody chromatograficzne (7, 8). W niniejszej pracy do oznaczania kwasu szczawiowego w herbacie wybrano dwie metody chemiczne: manganometryczną i metodę miareczkowania konduktometrycznego w oparciu o reakcję precypitacji. Obie metody odznaczają się prostotą wykonania analizy oraz dokładnością wyniku, nie są jednak tak czułe, jak wyżej wymienione metody fizyko-chemiczne. Ze względu na stosunkowo dużą zawartość szczawianów w analizowanych próbkach nie jest wymagana praca z kosztowną aparaturą, pozwalającą na oznaczenie śladowych ilości analitu. Dodatkowo, różnice wyników obu metod okazały się statystycznie nieistotne (dla $p > 0,05$).

Największy błąd podczas miareczkowania konduktometrycznego w oparciu o reakcję strącania szczawianu wapnia może być spowodowany obecnością w naparze

innych jonów wytrącających trudno rozpuszczalne osady z jonami wapnia; należą do nich fluorki i wodorofosforany. Spośród nich, fluorki są istotnym obiektem badań, z uwagi na fakt, że drzewa herbaciane intensywnie pobierają fluor z gleby, a napary herbaciane są jednym z głównych źródeł rozpuszczalnych fluorków w diecie (9). Zawartość fluorków w liściach herbat zielonych oznaczono w granicach 15–2965 µg/g w zależności od odmiany herbaty (9). W wyniku parzenia herbaty przez 5 min do naparu przechodzi mniej niż 10% całkowitej ilości rozpuszczalnych fluorków (10), co za tym idzie, ilość fluorków zakłócających oznaczenie w stosunku do szczawianów w analizowanych naparach mieściła się w granicach błędu metody. Zawartość w liściach herbacianych jonów nieorganicznych, w tym kationów metali wpływających na obecność frakcji nierozpuszczalnych szczawianów, jest tematem osobnego eksperymentu.

Tabela II. Zawartość rozpuszczalnych szczawianów w naparach herbacianych wyznaczona metodą miareczkowania konduktometrycznego (m.kond.) i metodą manganometryczną (m.man.)

Table II. Contents of soluble oxalates in tea infusions (m.kond – the conductometric method; m.man – the permanganometric method)

Nr herbaty	Średnia zawartość ± SD (mg/g herbaty)			
	napar 3 min		napar 5 min	
	m.kond.	m.man.	m.kond.	m.man.
1	5,87 ± 0,43	4,90 ± 0,40	6,60 ± 0,36	8,32 ± 0,32
2	8,11 ± 0,54	7,49 ± 0,33	8,72 ± 0,15	11,52 ± 0,45
3	8,98 ± 0,36	5,94 ± 0,34	9,22 ± 0,35	10,30 ± 0,23
4	5,58 ± 0,33	5,57 ± 0,24	5,52 ± 0,18	8,96 ± 0,42
5	6,07 ± 0,54	6,79 ± 0,25	8,33 ± 0,32	10,15 ± 0,39
6	6,44 ± 0,22	8,30 ± 0,35	5,90 ± 0,42	9,36 ± 0,22
7	6,44 ± 0,33	7,05 ± 0,33	7,97 ± 0,35	6,92 ± 0,36
8	6,25 ± 0,15	7,25 ± 0,22	8,72 ± 0,43	8,10 ± 0,18
9	5,96 ± 0,43	5,12 ± 0,12	4,64 ± 0,26	4,07 ± 0,29
10	12,19 ± 0,46	12,96 ± 0,32	8,42 ± 0,43	10,01 ± 0,28

Zawartość kwasu szczawowego w herbacie i ekstrahowana podczas parzenia może być zależna od wielu czynników: odmiany, rejonu upraw, rodzaju gleby, nawożenia, czynników klimatycznych, stopnia fermentacji liści, ich jakości, a także czasu zbiorów (8). Ilość rozpuszczalnych szczawianów w liściach herbaty czarnej oznaczono od 1,00–2,60 mg/g (3) do 25,18 mg/g (11). Otrzymane w tej pracy wyniki dla herbat liściastych (4,90–11,52 mg/g) są porównywalnej wielkości.

Ze względu na różnicę technologii produkcji czarnych herbat liściastych sprzedawanych luzem i saszetkowanych należałoby oczekiwać różnicy zawartości kwasu szczawowego na niekorzyść tych ostatnich. Liście herbaty stosowane do ich produkcji są mocno rozdrobnione, zwiększona powierzchnia ułatwia ekstrakcję dobrze rozpuszczalnych związków podczas parzenia. Do produkcji stosowane są liście gorszej jakości, starsze, z dolnej części krzewu herbacianego, o większej zawartości szcza-

wianów (12). Otrzymane w niniejszych badaniach wyniki świadczą o niewielkiej różnicy pomiędzy herbatą czarną liściastą a herbatą czarną w saszetkach. Podobne wnioski otrzymali także inni badacze (3).

Technologia produkcji herbat zielonych jest związana z przerwaniem zaraz po zbiorze liści procesów oksydacyjnych, którym podlegają herbaty czarne, z czego można wnioskować o dużo niższym poziomie kwasu szczawiowego w herbatkach zielonych niż w czarnych. Zawartość rozpuszczalnych szczawianów w naparach zielonej herbaty z różnych rejonów Chin oznaczono w granicach 0,47–7,99 mg/g herbaty (8). Nasze badania (zawartość rozpuszczalnych szczawianów 5,90–10,15 mg/g) mieszczą się w porównywalnym zakresie. Różnice pomiędzy dwiema grupami analizowanych produktów: herbat czarnych i zielonych w niniejszych badaniach okazały się statystycznie nieistotne (dla $p > 0,05$). Podobna zależność opisana została przez innych autorów (13, 14).

Herbata biała liściasta jest rzadkim obiektem badań. Jest to herbata wytwarzana wyłącznie z młodych pączków liściowych, częściowo jeszcze nie produkujących chlorofilu, zbieranych wczesną wiosną i poddawanych szybkiemu suszeniu zapobiegającemu fermentacji. Zawartość rozpuszczalnych szczawianów wynosiła 9,87 mg/g (15), co jest blisko dwukrotnie większe od oznaczonej wartości w tej pracy. Dodatkowo, istnieje istotna różnica statystyczna dla herbaty białej w stosunku do pozostałych (czarnych i zielonych) dla $p < 0,001$.

Na zawartość rozpuszczalnych szczawianów w naparach herbat istotny wpływ ma temperatura i czas parzenia. Producenci zalecają przygotowanie naparu herbacianego przez parzenie od 3 do 5 min, co zostało wykorzystane w niniejszych badaniach. Inni autorzy sporządzali napary z dużo dłuższym czasem ekstrakcji, do 30 (13) lub 60 min (3), obserwując dalszą ekstrakcję rozpuszczalnych szczawianów, jednak tak długo otrzymywane napary nie są powszechnie spożywane. Wydłużenie czasu parzenia z 3 do 5 min ma wpływ na ekstrakcję kofeiny i związków polifenolowych z liści, jednakże z naszych badań wynika, że różnica czasu parzenia w tych granicach jest statystycznie nieistotna (przy $p > 0,05$) dla rozpuszczalnych szczawianów.

WNIOSKI

1. Napary herbat liściastych czarnych i zielonych o różnym pochodzeniu różniły się zawartością kwasu szczawiowego. Różnice pomiędzy naparami herbat czarnych i zielonych okazały się statystycznie nieistotne.

2. Zawartość szczawianów w naparach herbat była zróżnicowana w zależności od czasu parzenia 3 lub 5 min, jednakże różnice te okazały się statystycznie nieistotne.

3. Obie metody zastosowane w pracy (miareczkowanie manganometryczne i miareczkowanie konduktometryczne precypitometryczne) dały statystycznie porównywalne wyniki.

A. Łącka, M. Bielańska

THE SOLUBLE OXALATES IN THE INFUSIONS OF BLACK AND GREEN TEAS

Summary

Oxalic acid is one of the many antinutrients found in tea. The authors of this study analyzed samples of infusions prepared from black, green, and white whole-leaf tea grades and black teabag tea grades of various origin. The soluble oxalates in tea infusions were determined by two methods: the permanganometric method and the conductometric titration method based on the precipitation reaction. The results obtained by those methods were compared with each other and with the literature data.

PIŚMIENNICTWO

1. *Holmes R.P., Goldman H.O., Assimos D.G.*: Contribution of dietary oxalate to urinary oxalate excretion. *Kidney Int.*, 2001; 59: 270-276. – 2. *Massey L.K.*: Food oxalate: factors affecting measurement, biological variation, and bioavailability. *J. Am. Diet Assoc.*, 2007; 107: 1191-1194. – 3. *Mahdavi R., Lofti Yagin N., Liebman M., Nikniaz Z.*: Effect of different brewing times on soluble oxalate content of loose-packed black teas and tea bags. *Urolithiasis*, 2013; 41: 15-19. – 4. *Savage G.P., Charrier M.J.S., Vanhanen L.*: Bioavailability of soluble oxalate from tea and the effect of consuming milk with the tea. *Eur. J. Clin. Nutr.*, 2003; 57: 415-419. – 5. *Gasińska A., Gajewska D.*: Tea and coffee as the main sources of oxalate in diets of patients with kidney oxalate stones. *Roczn. PZH*, 2007; 58: 61-67. – 6. *Ayad M.M., Abdellatef H.E., Hosny M.M., Sharaf Y.A.*: Conductometric titration method for determination of naftidrofuryl oxalate, propafenone HCl and sotalol HCl using silver nitrate. *Eur. J. Chem.*, 2012; 3: 332-336. – 7. *Maya F., Estela J.M., Cerda V.*: Multisyringe ion chromatography with chemiluminescence detection for the determination of oxalate in beer and urine samples. *Microchim. Acta*, 2011; 173: 33-41. – 8. *Hönow R., Gu K.L.R., Hesse A., Siener R.*: Oxalate content of green tea of different origin, quality, preparation and time of harvest. *Urol. Res.*, 2010; 38: 377-381. – 9. *Shu W.S., Hang Z.Q., Lan C.Y., Wong M.H.*: Fluoride and aluminium concentrations of tea plants and tea products from Sichuan Province, PR China. *Chemosphere*, 2003; 52: 1475-1482. – 10. *Birghila S., Popescu V.*: Fluoride content in some tea leaves and tea infusions. *Environ. Engin. Management. J.*, 2013; 12: 2449-2453.
11. *Milardović S., Grabarić Z., Rumenjak V., Jukić M.*: Rapid determination of oxalate by an amperometric oxalate oxidase-based electrode. *Electroanalysis*, 2000; 12: 1054-1058. – 12. *Morita A., Tuji M.*: Nitrate and oxalate contents of tea plants (*Camellia sinensis* L.) with special reference to types of green tea and effect of shading. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 2002; 48: 547-553. – 13. *Jabłońska-Ryś E.*: Wpływ sposobu parzenia różnych rodzajów herbat na zawartość w nich szczawianów rozpuszczalnych. *Żywność, Nauka, Technologia. Jakość*, 2012; 80: 187-195. – 14. *Sperkowska B., Bazylak G.*: Ocena zawartości rozpuszczalnych szczawianów w herbatach zielonych i popularnych naparach ziołowych. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 2010; 43(2): 130-137. – 15. *Michalak-Majewska M.*: Analiza zawartości szczawianów w popularnych naparach herbat i kaw. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 2013; 46(1): 74-79.

Adres: 90-924 Łódź, ul. Stefanowskiego 4/10