

## 湖北宜昌黑茶氟含量研究

李涛<sup>1,2</sup>, 梁静宇<sup>2</sup>, 张文雅<sup>2</sup>, 韩蔓蔓<sup>2</sup>, 王俊雄<sup>2</sup>, 任道金<sup>2</sup>

(1. 三峡大学茶叶研究中心, 湖北宜昌 443002; 2. 三峡大学生物与制药学院, 湖北宜昌 443002)

**摘要** [目的]研究湖北宜昌黑茶氟含量,估算宜昌居民的氟离子摄入量。[方法]利用氟离子电极法,测定湖北宜昌自来水氟含量及供试5个批次宜昌黑茶的氟含量,分析冲泡过程中氟离子溶解特性。[结果]2014年1月6日湖北宜昌自来水的氟含量为(0.112±0.009) mg/L,为氟含量偏低的自来水。供试5个批次宜昌黑茶氟含量分别为(113±6)、(170±7)、(190±7)、(255±8)和(246±8) mg/kg,加标回收率在94.1%~104.6%,宜昌黑茶氟含量符合砖茶氟含量国家标准(300 mg/kg)。5个批次宜昌黑茶洗茶2次后再冲泡,茶水中氟离子浓度在(0.107±0.008)~(0.939±0.031) mg/L,符合饮用水氟含量国标。[结论]湖北宜昌自来水氟含量偏低,供试5个批次的湖北宜昌黑茶氟含量符合国家标准,可以作为一种安全的氟来源。

**关键词** 氟;氟离子选择电极;自来水;黑茶中图分类号 S571.1;TS272.5<sup>9</sup> 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2016)34-0059-03**Study on the Content of Fluoride in Hubei Yichang Dark Tea**LI Tao<sup>1,2</sup>, LIANG Jing-yu<sup>2</sup>, ZHANG Wen-ya<sup>2</sup> et al (1. Tea Research Center of China Three Gorges University, Yichang, Hubei 443002; 2. College of Biological and Pharmaceutical Sciences, China Three Gorges University, Yichang, Hubei 443002)

**Abstract** [Objective] The aim was to study fluoride content in black tea from Yichang, Hubei, to estimate residents' fluoride ion intake. [Method] The contents of fluoride of tap water in Yichang, Hubei Province and five batches of Yichang dark teas were determined by fluoride ion selective electrode. The dissolution features of fluoride in those infusing teas were studied. [Result] The content of fluoride of tap water in Yichang on Jan. 6 in 2014, which is on the low side, was (0.112±0.009) mg/L. The contents of fluoride of five batches of Hubei Yichang dark teas were (113±6), (170±7), (190±7), (255±8) and (246±8) mg/kg respectively. The recovery of standard were from 94.1 to 104.6%. The fluoride contents of five batches of those dark teas meet the national standards of the fluoride content in brick tea (300 mg/kg). The fluoride concentrations of those dark teas after cleaning twice, which are in the range from (0.107±0.008) to (0.939±0.031) mg/L, meet the national standards of the fluoride content in drinking water. [Conclusion] The content of fluoride of tap water in Yichang, Hubei Province, is on the low side. The contents of fluoride in these five batches of Yichang dark teas, which meet the national standards, are safe source of fluoride.

**Key words** Fluoride; Fluoride ion selective electrode; Tap water; Dark tea

氟是人体必需的微量元素<sup>[1]</sup>,适量的氟对人体健康有益。氟能与骨骼或牙釉质中的羟磷灰石进行离子交换,形成更稳定的氟磷灰石,从而防止骨质疏松和龋齿。过量的氟则会使人体氟中毒,所以控制人体氟的摄入量十分重要<sup>[1]</sup>。我国生活饮用水水质标准中氟含量为1.0 mg/L,世界卫生组织(WHO)饮用水质量指南中氟含量为1.5 mg/L<sup>[1-4]</sup>。我国规定每日可耐受最高氟摄入量为0到半岁,0.4 mg;半岁到1岁,0.8 mg;1~4岁,1.2 mg;4~7岁,1.6 mg;7~11岁,2.0 mg;11~14岁,2.4 mg;14~18岁,2.8 mg;成年人,3.0 mg。成年人氟的适宜摄入量为1.5 mg/d,为可耐受最高摄入量氟量的一半<sup>[1]</sup>。

茶树能从土壤中吸收大量的氟,在茶树叶片中累积。茶树老叶氟含量高,嫩叶氟含量低。黑毛茶要求具有一定成熟度的新梢,部分黑茶存在氟含量超标的问题<sup>[5-6]</sup>。湖北宜昌黑茶按照湖北青砖茶的标准加工<sup>[5]</sup>,一般选用一芽三、四、五叶为原料。宜昌黑茶氟含量是否超标,引起消费者的关注。

笔者采用氟离子选择性电极法结合标准加入法测定水中氟离子以及茶叶、茶水中氟离子<sup>[5-7]</sup>,以对湖北宜昌居民的氟离子摄入量进行估算。

**1 材料与方法**

**1.1 材料** 基准试剂均为优质纯,分析用水为高纯度去离子水(18.0 MΩ·cm)。移液管、容量瓶等都通过质量-体积法进行校正。该试验水样为2014年1月6日湖北宜昌市自来水(末梢水);湖北宜昌黑茶为宜昌某茶企2013年生产的5个批次黑茶。pHS-3型pH计,测试精度为1 mV,上海雷磁;pF-1型氟离子选择电极,上海精密科学仪器有限公司;232型标准甘汞电极,上海精密科学仪器有限公司,作参比电极;聚乙烯杯等。

**1.2 方法** 根据GB 5749—2006、GB/T 5750—2006等国家标准<sup>[7-8]</sup>,进行水样的采集与保存,水质分析质量控制等。不同温度下氟含量的标准拟合曲线的测定:按国标法处理水样,测得电位值。多次标准加入法的具体步骤是:加入1.00 mL一定浓度的标准氟溶液,测得此时的电位值,再加入1.00 mL该浓度的标准氟溶液,测得此时的电位值,如此重复4次,试验结果为多次(4次)标准加入法获得。

根据GB/T 21728—2008砖茶含氟量国标<sup>[9]</sup>,进行宜昌黑茶中氟含量的测定,分析用水均为高纯度去离子水。宜昌黑茶氟离子的浸泡规律试验,用水为高纯度去离子水,宜昌黑茶主要销往内蒙古等边疆,根据蒙古等民族饮用宜昌黑茶的习惯,茶与水的比例为1:100<sup>[10]</sup>。准确称取1.000 0 g宜昌黑茶置于同心杯中,加入100.00 mL 100℃高纯度去离子水,浸泡5 min后,迅速滤出,滤液为茶水(此为第1泡茶水),按照国标法测定茶水中氟含量,试验中均利用多次(4次)标准加入法;同样方法测定第2泡、第3泡茶水中氟含量。将第

**基金项目** 三峡大学茶叶研究中心开放研究基金项目(2015CY1);湖北宜昌市科技局项目(A14-302-a14)。**作者简介** 李涛(1969-),男,湖北宜昌人,副教授,博士,从事化学生物学研究。**收稿日期** 2016-10-21

1、2、3 泡茶水各取 10.00 mL,混合均匀,按照同样方法测定 3 次冲泡混合液的氟含量。

宜昌黑茶采用先洗茶再冲泡的方法,准确称取 1.000 0 g 宜昌黑茶,加入 10.00 mL 100 ℃ 水,浸泡 10 s 左右后,迅速滤出,再重复洗茶 1 次,2 次洗茶水合并,洗茶的茶水加入 20.00 mL 等离子强度缓冲液,定容至 50.00 mL,测定氟含量,计算洗茶过程中洗去的氟量。将上述已经洗茶后的黑茶进行冲泡,具体冲泡过程同上,按国标法测定茶水中氟含量,试验中均利用多次(4 次)标准加入法。同上测定 3 次冲泡混合液的氟含量。

**1.3 数据统计** 利用 Excel 对数据进行分析统计, $T$ -检验,置信度为 95%。

## 2 结果与分析

**2.1 氟离子标准拟合曲线** 利用国标法 GB/T 21728—2008 等,采用氟离子电极法测定水中氟离子含量、宜昌黑茶中氟含量,平衡电位和氟离子浓度符合能斯特方程,可表示为:

$$E = E^{\theta} - S \log \alpha(F^{-})$$

式中, $\alpha(F^{-})$ 为  $F^{-}$  的活度,在  $F^{-}$  的浓度较低时,可以用浓度代替活度, $S$  为与温度有关的常数,理论值为  $RT/nF$ ,具体试验中  $S$  与理论值有微小差异,以  $E(\text{mV})$  对  $\log[F^{-}]$  作图得到线性拟合方程<sup>[11-12]</sup>。

**2.2 湖北宜昌市自来水氟含量** 试验测得 2014 年 1 月 6 日湖北宜昌市自来水氟含量为  $(0.112 \pm 0.009) \text{ mg/L}$ ,平均加标回收率为 102.3%。我国生活饮用水水质标准中氟含量为 1.0 mg/L。饮用水中最适宜的氟离子浓度在 0.5 ~ 1.0 mg/L,在此浓度范围能有效预防龋齿的发生<sup>[1,5-6]</sup>。湖北宜昌市自来水的氟含量为  $(0.112 \pm 0.009) \text{ mg/L}$ ,低于饮用水中最适宜的氟离子浓度。宜昌市自来水氟含量远低于国

家标准,为氟含量安全的低氟离子饮用水。

**2.3 湖北宜昌黑茶氟含量** 5 个批次宜昌黑茶的氟含量见表 1。我国国家标准规定青砖茶的氟含量应低于 300 mg/kg,欧盟规定的茶叶氟含量应低于 350 mg/kg。由表 1 可见,供试 5 个批次的宜昌黑茶均符合我国国标和欧盟标准<sup>[1-2]</sup>。

表 1 湖北宜昌黑茶氟含量

Table 1 The contents of fluoride in Hubei Yichang dark tea

| 宜昌黑茶批次<br>Yichang dark<br>tea batches | 氟含量<br>Fluoride content<br>mg/kg | 加标回收率<br>Standard recovery<br>rate//% |
|---------------------------------------|----------------------------------|---------------------------------------|
| ①                                     | 113 ± 6                          | 101.9                                 |
| ②                                     | 170 ± 7                          | 104.6                                 |
| ③                                     | 190 ± 7                          | 98.2                                  |
| ④                                     | 255 ± 8                          | 94.1                                  |
| ⑤                                     | 246 ± 8                          | 96.3                                  |

部分消费者喜欢直接冲泡黑茶。在无洗茶(醒茶)的条件下,宜昌黑茶的冲泡过程中氟的浸出率较高,氟离子的浸出率在 76.4% ~ 86.8%,相关浸出率见表 2。第 1、2、3 批次的宜昌黑茶为 4 月底和 5 月初的茶叶鲜叶一芽三、四、五叶加工而成,原料茶叶鲜叶比较鲜嫩,所以氟含量较低<sup>[5-6]</sup>。同时由于第 1、2、3 批次茶叶鲜叶的细胞壁不够厚实,所以氟离子比较容易浸出,相对浸出率较高。第 4、5 批次宜昌黑茶为 5 月底和 6 月初的茶叶鲜叶一芽四叶、五叶、六叶加工而成,原料茶叶鲜叶成熟度高,所以氟含量较高,但是氟离子的浸出率相对低一些,宜昌黑茶有后发酵的过程,不同批次宜昌黑茶的发酵程度有一定的差异,在后发酵过程中,茶叶的细胞壁受到破坏<sup>[5-6]</sup>,宜昌黑茶氟的浸出率就会比同等成熟度绿茶氟的浸出率有一定程度的提高。

表 2 湖北宜昌黑茶氟的浸出率(无洗茶)

Table 2 The dissolution proportion of fluoride in Hubei Yichang dark tea (not cleaning)

| 宜昌黑茶批次<br>Yichang dark<br>tea batches | 冲泡次数 Brewing times//mg/L |                       |                      | 浸出率<br>Dissolution rate//% |
|---------------------------------------|--------------------------|-----------------------|----------------------|----------------------------|
|                                       | 1 泡<br>First brewing     | 2 泡<br>Second brewing | 3 泡<br>Third brewing |                            |
| ①                                     | 0.582 ± 0.015            | 0.258 ± 0.009         | 0.115 ± 0.008        | 84.5 ± 2.3                 |
| ②                                     | 0.849 ± 0.021            | 0.376 ± 0.011         | 0.167 ± 0.008        | 81.9 ± 1.9                 |
| ③                                     | 0.904 ± 0.021            | 0.441 ± 0.010         | 0.166 ± 0.009        | 79.5 ± 1.8                 |
| ④                                     | 1.159 ± 0.031            | 0.610 ± 0.014         | 0.252 ± 0.010        | 79.3 ± 1.8                 |
| ⑤                                     | 1.126 ± 0.030            | 0.563 ± 0.015         | 0.240 ± 0.011        | 78.4 ± 2.0                 |

在 5 个批次宜昌黑茶中,第 1 泡氟离子浓度较高,第 2 泡浓度降低,第 3 泡更低,氟离子易溶于水,所以在第 1 次冲泡时可以大量地溶解于水中<sup>[5-6]</sup>。第 1、2、3 批次宜昌黑茶 3 次冲泡时,在第 1 泡、第 2 泡、第 3 泡的氟离子浓度都低于国家标准和 WHO 的标准,是非常安全的;而在其余 2 个批次的宜昌黑茶中,第 1 泡氟离子浓度高于国家标准 1.0 mg/L,而低于 WHO 的标准 1.5 mg/L,WHO 的标准实际是非常严格的<sup>[1-2]</sup>,所以上述茶水应该也是比较安全的,其第 2 泡、第 3 泡都低于国家标准和 WHO 的标准,非常安全。对于宜昌黑茶,如果采取 3 次冲泡后将茶水混匀后再饮用,5 个批次宜昌

黑茶的氟含量分别为  $(0.318 \pm 0.015)$ 、 $(0.464 \pm 0.013)$ 、 $(0.504 \pm 0.013)$ 、 $(0.674 \pm 0.018)$ 、 $(0.643 \pm 0.019) \text{ mg/L}$ 。采用这种方法,茶水的氟含量均低于国家标准和 WHO 标准,既能补充氟离子,又不存在超标的问题,是一种安全的饮用宜昌黑茶的方式。

由表 3 可见,通过沸水快速洗茶 2 次再冲泡,氟离子洗去了 19.4% ~ 21.3%,5 个批次的湖北宜昌黑茶茶水的氟离子浓度均低于国家标准及 WHO 标准,上述茶水是安全的,能补充氟离子,不存在氟离子超标的问题,是一种安全洗茶、饮用宜昌黑茶茶水的方式。对于洗过的宜昌黑茶,同样采取 3

次冲泡后将茶水混匀后再饮用,5 批次宜昌黑茶的氟含量分别为(0.258 ± 0.011)、(0.374 ± 0.013)、(0.411 ± 0.013)、

(0.552 ± 0.018)、(0.534 ± 0.019) mg/L,3 泡混合后茶水的氟离子浓度均低于国家标准及 WHO 标准。

表 3 洗茶后湖北宜昌黑茶氟的浸出率

Table 3 The dissolution proportion of fluoride in Hubei Yichang dark tea after cleaning

| 宜昌黑茶批次<br>Yichang dark<br>tea batches | 洗去氟的比率<br>Fluoride cleaning<br>rate//% | 冲泡次数 Brewing times//mg/L |                       |                      |
|---------------------------------------|--|--------------------------|-----------------------|----------------------|
|                                       |  | 1 泡<br>First brewing     | 2 泡<br>Second brewing | 3 泡<br>Third brewing |
| ①                                     | 21.3 ± 1.0                             | 0.461 ± 0.015            | 0.206 ± 0.009         | 0.107 ± 0.008        |
| ②                                     | 20.6 ± 1.0                             | 0.667 ± 0.021            | 0.299 ± 0.011         | 0.156 ± 0.008        |
| ③                                     | 20.1 ± 0.9                             | 0.728 ± 0.021            | 0.352 ± 0.010         | 0.154 ± 0.008        |
| ④                                     | 19.7 ± 0.9                             | 0.939 ± 0.031            | 0.479 ± 0.014         | 0.238 ± 0.010        |
| ⑤                                     | 19.4 ± 0.9                             | 0.914 ± 0.030            | 0.455 ± 0.015         | 0.233 ± 0.011        |

### 3 结论与讨论

利用氟离子电极法测定氟离子含量时,必须注意温度对能斯特方程的影响,温度不同, $E^0$  和  $S$  均不同,所以不能用一个温度下的能斯特方程代替另一个温度下的,否则直接通过标准曲线法会得出错误的氟含量。在某次具体测试中,得到了电位值  $E$ ,如果用相差 1 °C 的拟合方程计算,相对误差 1% ~ 2%;用相差 2 °C 的拟合方程计算,相对误差 7% ~ 9%;用相差 4 °C 的方程计算,相对误差 10% ~ 14%;用相差 6 °C 的方程计算,相对误差 18% ~ 23%。在试验过程中应该同时检测待测液的温度,然后根据不同温度,利用不同的拟合方程计算相应的氟含量。如果更换离子电极、pH 计或者离子计等,就不能再用原先的拟合方程,需要根据试验数据重新拟合能斯特方程。标准曲线法要求待测溶液与标准溶液具有相近的离子强度和组成,否则将会引起误差,采用单点标准加入法,可在一定程度上减少这一误差,获得较高的准确度。而多次标准加入法可以减少个别试验点的随机误差,绘出最佳拟合直线以计算分析结果,其准确程度可以得到进一步提高<sup>[11-12]</sup>。国标法 GB/T 21728—2008 中对于青砖茶氟含量的检测中没有加标<sup>[9]</sup>。同时应该注意,加入的标准氟溶液浓度有一定要求<sup>[11-12]</sup>。为了获得较准确的氟含量,在水样、青砖茶氟含量的试验中均采取了多次标准加入法,具体的数据处理见文献<sup>[11-12]</sup>,多次标准加入法的平均加标回收率在 94.1% ~ 104.6%。

一般情况下,动物性食品中氟含量高于植物性食品,海洋动物的氟含量高于淡水及陆地食品,茶叶和海鱼中氟含量较高<sup>[1]</sup>,以非高氟区常见食品为例,大米的氟含量约为 0.19 mg/kg,大豆氟含量约为 0.21 mg/kg,菠菜氟含量约为 1.23 mg/kg,淡水及陆地食品氟含量一般低于 2.00 mg/kg;鲱鱼氟含量为 28.50 mg/kg,茶叶氟含量为 37 ~ 3 000 mg/kg<sup>[1]</sup>。以湖北宜昌为例,自来水及陆地食品是居民的主要饮用水和食物,成年人从上述食品、水中摄入的氟离子很有可能低于

1.5 mg/d,宜昌成年人如果不饮用茶水,其摄入的氟离子量将低于适宜摄入量。

黑茶一般洗茶(醒茶)1 ~ 3 次。宜昌黑茶洗茶 2 次后,饮用 5.0 g 上述宜昌黑茶(3 次冲泡,1.5 L),可分别提供氟离子(0.387 ± 0.016)、(0.561 ± 0.020)、(0.616 ± 0.020)、(0.828 ± 0.027)、(0.801 ± 0.028) mg,为成年人提供适宜的氟,同时不会超过我国规定每日可耐受最高氟摄入量 3.0 mg。对于氟含量过低的地区,适当地补充氟的摄入是必需的,比如多喝茶水等,饮用茶水是一种比较好的补充氟离子的方式。

### 参考文献

- [1] 中国营养学会. 中国居民膳食营养素参考摄入量[M]. 北京:中国轻工业出版社,2006:234-240.
- [2] WHO (World Health Organization). Environmental health criteria 227: Fluorides[S]. Geneva WHO,2002:1-251
- [3] LI H R, LIU Q B, WANG W Y, et al. Fluoride in drinking water, brick tea infusion and human urine in two counties in Inner Mongolia, China[J]. Journal of hazardous materials, 2009,167(1/3):892-895
- [4] CORDEIRO S, COUTINHO R, CRUZ J V. Fluoride content in drinking water supply in S ao Miguel volcanic island (Azores, Portugal)[J]. Science of the total environment, 2012, 432:23-36.
- [5] 顾谦, 陆锦时, 叶宝存. 茶叶化学[M]. 合肥:中国科学技术大学出版社, 2002:123-124,170-206.
- [6] 朱永兴, 王岳飞. 茶医学研究[M]. 杭州:浙江大学出版社,2005:204-207.
- [7] 中华人民共和国卫生部. 生活饮用水标准检测方法:GB/T 5750—2006[S]. 北京:中国标准出版社,2007.
- [8] 中华人民共和国卫生部. 生活饮用水卫生标准:GB/T 5749—2006[S]. 北京:中国标准出版社,2007.
- [9] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 砖茶氟含量的检测方法:GB/T 21728—2008[S]. 北京:中国标准出版社,2008.
- [10] 陈龙. 中国茶艺茶道轻松入门[M]. 北京:电子工业出版社,2013:145-147.
- [11] LI T, YU L J, LI M T, et al. A new approach to the standard addition method for the analysis of F, Al and K content in green tea[J]. Microchimica acta, 2006, 153(1):109-114.
- [12] 李涛, 姚明娟, 胡明, 等. 标准加入法数据处理的改进及用于测定宜昌茶叶的氟含量[J]. 分析实验室, 2008, 27(S1):1-4.