

茶叶中的氟含量及测定方法研究

刘 超 吴方正 傅柳松 陈雪松

o 浙江农业大学环境保护系, 杭州 $zxayZp$

摘 要 采用氟离子选择电极法测定了茶叶中氟的含量, 根据测定结果讨论了茶叶含氟量与产地、等级和季节的关系, 发现茶叶中的氟以水溶性为主, 其溶出率与水温有关。在此基础上, 提出了沸水冲泡法作为测定茶叶中氟的新方法。

关键词 茶叶 氟化物 测定方法

茶叶是世界三大饮料之一。据研究, 茶叶中含有 $zrav$ 多种化学成份, 茶叶对人体有一定的营养价值和药理作用, 除了多酚类、咖啡碱、蛋白质、氨基酸、芳香族化合物、碳水化合物、果胶、维生素等有机及无机物外, 现在人们还常提到“氟”。许多茶书和杂志提到茶叶中的氟, 几乎都是从它有益于人体健康——主要是防治龋齿的角度提及的。

氟是广泛存在于地壳中的元素, 在一定量的范围内为人体所必需。适量的氟可防止血管钙化, 氟不足常出现佝偻病, 骨质疏松, 龋齿。美国、加拿大一些城市为了减少龋齿发病率而在饮水中添加氟, 我国一些市售牙膏也加氟以防蛀牙。但是另一方面, 氟化物的过量摄入亦可引起氟中毒, 主要表现为氟斑牙(斑釉齿)和氟骨症。一般认为人的摄入量以成人 $z - A_1 \upsilon \upsilon \rho$, 儿童 $x - y_1 \upsilon \upsilon \rho$ 为宜。因此国内医药界和茶叶界均进行过低氟区通过饮茶防治龋齿的调查研究。但是, 许多茶叶含氟量丰富, 这样特别对嗜茶者来讲, 就有可能通过饮茶而摄入过量的氟而产生不良影响。《中国地方病防治杂志》就曾报道过低氟地区少数民族嗜饮煮浓茶而出现氟中毒的调查结果。

虽然氟目前尚未列入商品茶的质检指标, 但我国有些地区由于氟的环境背景浓度

(特别是地表水) 过高, 或者由于环境污染(主要是大气氟污染)而引起地方性氟病。这些地区的人群如果饮用含氟丰富的茶叶, 势必加重氟中毒症状; 而低氟区的人群又宜通过饮用含氟丰富的茶叶补充体内的氟而有益于健康。茶叶中氟的含量研究、测定对指导人们健康的饮茶是大有裨益的。为此我们搜集国内 xx 省部分传统名茶, 对茶叶中氟含量进行测定分析, 并对茶叶中氟的测定方法进行研究。

x 样品及测定方法

xw 样品

茶样系浙江农业大学茶学系提供。茶叶产地分布于浙、苏、皖、赣、湘、桂、闽、豫、川、滇、黔等省。种类有绿茶、红茶、黄茶、乌龙茶。茶叶按等级取样。

xuy 测定方法

茶叶样品在 $\Gamma w - Ekv$ °C 烘干, 粉碎, 过 Γw 目筛。称 $wB\alpha\epsilon v$, 加 $yw_1 \partial w\mu B_1 30v \partial$ 硝酸溶液, 搅拌 $yw_1 \chi^2$ 后, 再加入 $yw_1 \partial w\mu 1 30v \partial$ 氢氧化钠溶液, 继续搅拌 $yw_1 \chi^2$ 后, 分别加入 $wy_1 30v \partial$ 硝酸溶液和 $w\mu A_1 30v \partial$ 浓度柠檬酸钠溶液各 $B_1 \partial$, 略加搅拌, 用氟离子选择电极——饱和甘汞电极测定其毫

伏值,根据工作曲线查算茶叶含氟量。具体方法详见国家环保局《环境监测分析方法》。

y 结果与讨论

y $\iota\omega$ 结果

各地茶叶(春茶一级)中氟的含量测定结果见表 x 。虽然同为一级春茶,但不同产地茶叶中的氟含量却有很大差别。

茶科植物和其它植物不同的就是它可以通过根部吸收土壤中的氟,并向叶片转移。有的学者认为,茶树主要是从土壤中吸收氟,特别是土壤中可溶性的氟。因此茶叶氟含量主要取决于茶园土壤中水溶性氟的浓度。比如,江西婺源茶园土壤水溶性氟为 $B\iota y A-E\iota\Delta z\iota\iota\upsilon\upsilon\omega\omega$,浙江杭州的狮峰、翁家山茶园土壤则为 $Z\iota\Delta z-xz\iota\Delta y\iota\iota\upsilon\upsilon\omega\omega$,浙江嵊县茶园土壤在 $y\omega\iota y\Delta-y y\iota\Delta Z\iota\iota\upsilon\upsilon\omega\omega$ 。而我们测定的江西婺源产的“婺毛”茶氟含量为 $yE\iota\omega\iota\iota\upsilon\upsilon\omega\omega$,杭州产的“龙井”、“旗枪”氟含量 $yE\iota\Delta-AE\iota\omega\iota\iota\upsilon\upsilon\omega\omega$,浙江嵊县珠茶则高达 $xz\Delta\iota\omega\iota\iota\upsilon\upsilon\omega\omega$, (以上茶叶均指一级春茶)。可见茶叶中氟含量与产地茶园中水溶性氟浓度明显相关。

当然,如果茶园附近有重要的大气氟污染源,那么茶叶氟含量也将受大气氟污染的影响。

y ιy 讨论

y $\iota y \iota\omega$ 不同季节茶叶含氟量的差异

同一产地、同一等级不同季节的茶叶中的氟含量不同。以大致处于同一纬度的安徽屯溪和浙江绍兴的茶叶为例,测定表明,以春茶含氟量为最高,夏秋茶较低。

不同季节茶叶中氟的含量差异,初步分析其主要原因大致有二 H

一是茶叶生长速度与温度有关,温度越高生长越快。据《中国茶树栽培学》中划分 B 月底前采摘的为春茶, Γ 月初至 Δ 月上旬为夏茶 Δ 月中旬后为秋茶。叶的成熟 A 月份平均为 $yA\iota\Delta\rho$,而在 Δ 月初则为 $x\Gamma\iota\omega\rho$ 。生长期短则从土壤(或大气)中吸收累积的氟较少 Θ 生长期长,则吸收累积较多。这样,夏、秋茶由于气温高,生长快,氟的吸收和累积量就少,含氟量就较低。

二是茶叶中的氟以水溶性为主,降水的冲洗可降低叶片中氟的含量。以上述屯溪和绍兴为例,夏茶期正值江南梅雨季节,降水量较多,这也是造成夏茶氟含量低的原因之一。

y $\iota y \iota y$ 不同等级茶叶的含氟量

同一产地、同一季节不同等级之间茶叶含氟量也有差异,总的趋势是等级越差,含氟量越高。表 y 的数据说明了这一点。另外

表 x 各地茶叶中的含氟量 $o\iota\iota\upsilon\upsilon\omega\omega\rho$

茶类	品名	产地	含氟量	茶类	品名	产地	含氟量
绿茶	龙井	浙江杭州	$yE\iota\Delta$	绿茶	峨蕊	四川峨眉	$y\omega\iota E$
	旗枪	浙江杭州	$AE\iota\omega$		凌云白毫	广西凌云	$xB\iota\omega$
	惠明茶	浙江云和	$A\omega\iota\omega$		都匀毛兴	贵州都匀	$zw\iota\omega$
	瀑布仙茗	浙江余姚	$yz\iota\omega$		信阳毛尖	河南信阳	$Zz\iota\omega$
	珠茶	浙江嵊县	$xz\Delta\iota\omega$	红茶	滇红	云南凤庆	$y\Delta\iota B$
	婺毛	江西婺源	$yE\iota\omega$		祁红	安徽祁门	$zE\iota\omega$
	屯绿	安徽屯溪	$\Gamma\Delta\iota Z$		越毛红	浙江绍兴	$Z\Gamma\iota E$
	银峰	湖南高桥	$yA\iota B$		凌云红不卒	广西凌云	$xz\iota\omega$
	湘波绿	湖南高桥	$Iz\iota\omega$	黄茶	莫干黄芽	浙江德清	$Iz\iota\omega$
	六安瓜片	安徽六安	$Ey\iota\omega$		四川黄芽	四川蒙山	$Iz\iota\omega$
	庐山云雾	江西九江	$z\iota E$		黄汤	浙江泰顺	$Iz\iota\omega$
	碧罗春	江苏苏州	$x\Gamma\iota E$	乌龙茶	铁观音	福建安溪	$AZ\iota\Delta$

注 I 均为一级春茶。

表 1 不同季节茶叶含氟量差异 10^{-6}g/g

品名	产地	季节	等 级			
			x	y	B	Δ
屯绿	安徽屯溪	春	2.5×10^{-6}	2.7×10^{-6}	3.5×10^{-6}	
		夏	3.4×10^{-6}	3.7×10^{-6}	4.2×10^{-6}	
		秋	3.2×10^{-6}	3.5×10^{-6}	3.8×10^{-6}	
浙毛红	浙江绍兴	春	2.7×10^{-6}	2.8×10^{-6}	3.2×10^{-6}	0.5×10^{-6}
		夏	2.9×10^{-6}	3.0×10^{-6}	3.4×10^{-6}	0.5×10^{-6}

我们系统的测定杭州龙井(春茶)不同等级茶叶的含氟量,最高最低之间竟相差近 1 倍(表 1)。

茶叶等级越差含氟量越高,主要是等级越差,茶叶叶片越老,生长期越长,从土壤(以及大气等)中吸收累积的氟越多。

1.2 茶叶中氟的可溶性

茶叶能作为一种饮料,当然与其成份有关,同时也与其成份的可溶性有关。茶叶中能溶于水的物质总称茶叶的水浸出物,其多少与茶叶品质成正相关。

1.2.1 茶叶中的氟以水溶性氟为主

《环境监测分析方法》中酸碱浸提测得的氟尚不能算样品的总氟。我们以彻底消解破坏样品的湿灰化方法测定结果作为总氟,而以水浸出物中的氟作为水溶性氟,分析茶叶中水溶性氟的比例,结果其比例均在 90% 以上(表 2)。而据我们测定过的若干种植物叶片,水溶性氟一般仅占 10%—30%,测得水溶性氟最高的为桑叶嫩叶,也只有 50%。

1.2.2 茶叶中氟的浸出率与水温

茶叶中氟的浸出率与冲泡水温有关。在 100℃ 茶样,100℃ 冲泡水,不同水温情况

下茶叶中氟的浸出率如表 2。

表 2 茶叶中氟的浸出率与水温 10^{-6}g/g

温度/℃	室温	20	30	40	50	60	70	80	沸水
婺毛四级	1.2×10^{-6}	1.5×10^{-6}	1.8×10^{-6}	2.0×10^{-6}	2.2×10^{-6}	2.4×10^{-6}	2.6×10^{-6}	2.8×10^{-6}	3.0×10^{-6}
滇红二级	1.5×10^{-6}	1.8×10^{-6}	2.0×10^{-6}	2.2×10^{-6}	2.4×10^{-6}	2.6×10^{-6}	2.8×10^{-6}	3.0×10^{-6}	3.2×10^{-6}

2 茶叶中氟的测定方法研究

根据茶叶中的氟绝大部分为水溶性氟的特点,模拟饮茶方式,我们研究提出一种茶叶中氟的测定方法。

2.1 方法简述

2.1.1 仪器

离子计,氟离子选择电极,参比电极,磁力搅拌器等。

2.1.2 试剂

氟标准液 H 称取 0.1000 g NaF (分析纯), 100℃ 烘干 2 h, 溶解后定容至 100 ml, 贮于聚乙烯瓶中。

总离子强度缓冲液 H 称取 10.0 g 柠檬酸钠溶于烧杯中,用稀硝酸调节 pH 至 4.0, 移入容量瓶并定容至 100 ml。

2.1.3 样品制备

茶叶样品 100℃ 烘干后粉碎,过 100 目筛。

2.1.4 测定步骤

2.1.4.1 标准曲线

在 100 ml 容量瓶中分别加入含 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 μg 氟的标准溶液,再

表 2 不同等级茶叶含氟量差异 10^{-6}g/g

品名	产地	等 级							
		x	y	z	A	B	Γ	Δ	E
龙井春茶	浙江杭州	2.5×10^{-6}	2.7×10^{-6}	3.5×10^{-6}	2.0×10^{-6}	2.2×10^{-6}	2.4×10^{-6}	2.6×10^{-6}	2.8×10^{-6}

表 A 茶叶中水溶性氟

品名和等级	龙井一级	屯绿一级	浙毛红三级	滇红二级	祁红二级	婺毛四级
总氟 10^{-6}g/g	2.5×10^{-6}	2.7×10^{-6}	3.5×10^{-6}	2.0×10^{-6}	2.2×10^{-6}	2.8×10^{-6}
水溶性氟 10^{-6}g/g	2.2×10^{-6}	2.4×10^{-6}	3.2×10^{-6}	1.8×10^{-6}	2.0×10^{-6}	2.6×10^{-6}
水溶性氟比例 %	88	89	91	90	91	93

