

云南西双版纳茶叶中氟离子含量的测定

许立松, 岳正东, 王颖臻*

(昆明学院 化学科学与技术系, 云南 昆明 650214)

摘要:为了解云南省西双版纳茶叶中的氟含量,应用氟离子选择电极法对该地区 8 种常见市售茶叶中的氟含量进行测定. 结果表明,所测茶叶样品中氟含量在 15.68~93.71 mg/kg 之间,加标回收率在 93.43%~102.74% 之间, $RSD < 1.26\%$. 茶水比为 $m(\text{茶}):V(\text{水}) = 1 \text{ g}:100 \text{ mL}$,以沸水冲泡 10 min 时,茶汤中氟离子含量排序为: $w(\text{普洱熟茶}) > w(\text{普洱生茶}) > w(\text{绿茶})$. 该方法简便、准确、可靠,可作为不同茶叶中氟含量测定的分析方法.

关键词:西双版纳;氟含量;茶叶;氟离子选择电极法

中图分类号:TS272.7 **文献标识码:**A **文章编号:**1674-5639(2017)06-0050-03

DOI:10.14091/j.cnki.kmxyxb.2017.06.011

Determination of Fluorine Content in Tea in Yunnan Xishuangbanna

XU Lisong, YUE Zhengdong, WANG Yingzhen*

(Department of Chemical Science and Technology, Kunming University, Kunming, Yunnan, China 650214)

Abstract: To learn more about the fluorine content in tea in Xishuangbanna, fluoride content in eight kinds of tea from the markets in Xishuangbanna was analyzed by fluoride ion-selective electrode. The result showed that the fluoride content of the tea was between 15.68—93.71 mg/kg. The recover rate was 99.43%—102.74%, $RSD < 1.26\%$. The fluoride content in different kinds of tea when the ratio of tea to water was 1 g:100 mL, and soaking with boiling water about 10 minutes. Results ranked in descending order of $w(\text{Pu-er ripe tea}) > w(\text{raw tea}) > w(\text{green tea})$. This method is simple, convenient and reliable which could be used for the determination of fluorine in different tea.

Key words: Xishuangbanna; fluoride content; tea; fluoride ion-selective electrode

氟是自然界十分常见的元素之一,同时也是人体内重要的微量元素之一,广泛分布于土壤、水、大气以及生物体内. 茶树是一种富氟植物,而其叶片是氟的主要积累器官,茶叶中氟含量的差异与品种、采摘时间、产地、制作方法密切相关^[1]. 茶叶浸出的氟以水溶性为主,其质量分数达 53%~80%^[2],其中砖茶氟浸出率较大,占全氟质量分数的 70.94%~83.37%^[3]. 由此可见,通过饮茶能够有效地补充氟元素,因此一些低氟地区,人们可以通过饮茶来弥补氟元素摄入的不足,而在一些高氟地区,如果长期饮用含氟量较高的茶叶,则很容易造成氟中毒. 对饮茶爱好者而言,茶叶中氟含量高、低会对人体健康产生较大影响,目前因饮茶而导致氟中毒,以及如何预防氟中毒已经引起了社会各界的关注^[4-5]. 因此准

确测定常见市售茶叶中的氟含量十分必要.

普洱茶是采用云南特色大叶茶种制作的一种特殊茶类^[6],按其加工方式不同,分为普洱熟茶和普洱生茶,它们均以云南大叶种晒青毛茶为原料. 其中普洱生茶是指新鲜茶叶采摘后以自然方式陈放,未经渥堆发酵处理的茶;而普洱熟茶则是需要经过渥堆发酵等工艺处理而制成的茶^[7]. 由于西双版纳产茶区是云南主要的普洱茶、绿茶产区之一,因此拟对西双版纳市售茶叶中氟离子含量进行测定及研究,旨在为西双版纳产茶区的茶叶生产提供参考依据.

1 方法与材料

1.1 方法

采用氟离子选择电极法测定茶叶中的氟含量.

收稿日期:2017-10-18

作者简介:许立松(1971—),男,云南昆明人,高级实验师,主要从事无机离子定量分析研究.

* **通讯作者:**王颖臻(1974—),女,云南昆明人,教授,主要从事分析化学研究, E-mail:2569701276@qq.com.

1.2 材料

选取云南省西双版纳 8 种常见市售茶叶, 其分别产自勐海县的普洱砖茶(生茶, 勐海县茶业有限公司)、普洱砖茶(熟茶, 勐海县茶业有限公司)、碧螺春(绿茶)、银丝(绿茶, 勐海天幸茶叶有限公司)、毛峰(绿茶, 勐海天幸茶叶有限公司)、绿萝(绿茶, 勐海天幸茶叶有限公司); 产自景迈山的普洱砖茶(生茶, 勐海天茗茶厂)、普洱砖茶(熟茶, 勐海天茗茶厂)。实验所用茶叶样品均来源于茶厂。

1.3 仪器与试剂

实验仪器: 雷磁 ZDJ-4A 型自动电位滴定仪(上海精密科学仪器有限公司); 雷磁 323 型参比电极(上海精密科学仪器有限公司); pF-1-01 氟离子选择电极(上海精密科学仪器有限公司); 分析天平(ML204, 赛多利斯科学仪器有限公司)。

试剂均为分析纯或以上级别, 水为去离子水。

1.4 样品处理

1) 氟离子标准贮备液: 精确称取 2.099 4 g 基准氟化钠(105 ~ 110°C 干燥 2 h), 用去离子水溶解后转移到 500 mL 容量瓶, 定容, 摇匀, 然后保存于聚乙烯塑料瓶中, 备用。该溶液氟离子的浓度为 0.100 0 mol/L。

2) 氟离子标准使用液: 准确移取 1.00 mL 氟离子标准贮备液于 100 mL 容量瓶中, 用去离子水稀释至刻度, 摇匀。该溶液氟离子浓度为 1.00×10^{-3} mol/L。

3) 总离子强度调节缓冲溶液(TIASB): 分别称取 14.5 g 氯化钠和 3.0 g 三水合柠檬酸钠, 加水溶解, 移取 14.25 mL 冰乙酸混合, 转移至 250 mL 容量瓶定容, 摇匀。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线绘制

分别准确移取浓度为 1.00×10^{-3} mol/L 的氟离子标准使用液 0.10, 0.50, 1.00, 3.00, 5.00, 10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中, 并分别加入 TIASB 溶

液各 20.00 mL, 用去离子水稀释至刻度, 摇匀。

按浓度由低到高的顺序将配制好的不同浓度氟离子标准溶液依次转入聚乙烯杯中, 放入聚乙烯搅拌子, 保持室温 25°C, 将氟离子选择电极和甘汞参比电极插入标准溶液, 依次稳定电位值(E), 并读取平衡电位。以 $\lg C_{F^-}$ 为横坐标, E 为纵坐标, 绘制 $E \sim \lg C_{F^-}$ 图, 得标准曲线(如图 1 所示)。由图 1 可得 E 与 $\lg C_{F^-}$ 线性回归方程: $E = -57.21 \lg C_{F^-} - 7.47$, 相关系数 $R = 0.9997$, 说明氟离子浓度在 $10^{-6} \sim 10^{-4}$ mol/L 范围内, E 与 $\lg C_{F^-}$ 之间有良好的线性关系, 因此可按标准曲线法进行定量分析。

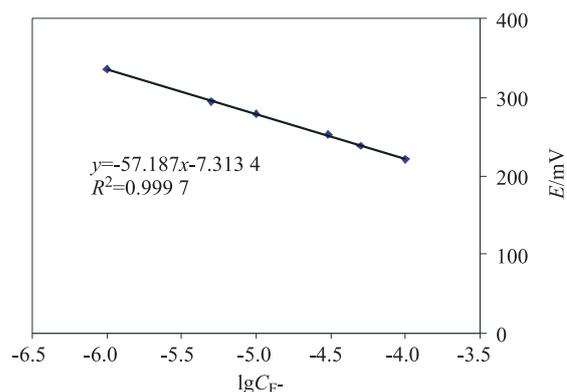


图1 $E \sim \lg C_{F^-}$ 标准曲线

2.2 样品稀释液中氟浓度的测定

分别准确称取 8 种茶样各 1.000 g, 加入沸水(去离子水)100 mL, 冲泡 10 min 后过滤, 此滤液为第 1 次冲泡液, 按上述冲泡法依次滤取第 2 次和第 3 次冲泡液, 将 3 次冲泡液混匀, 取勐海普洱砖茶(熟茶)混匀冲泡液 60.00 mL, 其余样品混匀冲泡液分别各取 75.00 mL 转移至 100 mL 容量瓶中, 移取 20.00 mL TIASB 溶液加入容量瓶, 去离子水稀释至刻度线定容, 摇匀。在与标准曲线相同条件下测定其电位值(E), 平行测定 3 次, 比对标准曲线计算氟离子浓度。结果如表 1 所示。

表 1 不同样品液氟离子浓度测定结果

样液	1 泡液/(mol · L ⁻¹)	2 泡液/(mol · L ⁻¹)	3 泡液/(mol · L ⁻¹)	RSD/%
普洱砖茶(熟茶, 勐海)	9.73×10^{-6}	9.97×10^{-6}	9.89×10^{-6}	1.26
普洱砖茶(生茶, 勐海)	8.41×10^{-6}	8.52×10^{-6}	8.48×10^{-6}	0.63
普洱砖茶(熟茶, 景迈)	1.11×10^{-5}	1.12×10^{-5}	1.10×10^{-5}	0.82
普洱砖茶(生茶, 景迈)	2.95×10^{-6}	2.96×10^{-6}	2.99×10^{-6}	0.66
碧螺春	7.95×10^{-6}	7.96×10^{-6}	7.85×10^{-6}	1.05

续表 1

样液	1 泡液/(mol · L ⁻¹)	2 泡液/(mol · L ⁻¹)	3 泡液/(mol · L ⁻¹)	RSD/%
银丝	2.05 × 10 ⁻⁶	2.06 × 10 ⁻⁶	2.07 × 10 ⁻⁶	0.45
毛峰	8.70 × 10 ⁻⁶	8.92 × 10 ⁻⁶	8.84 × 10 ⁻⁶	1.25
绿螺	5.56 × 10 ⁻⁶	5.61 × 10 ⁻⁶	5.54 × 10 ⁻⁶	0.64

2.3 回收率的测定

根据 8 种茶样品 3 次冲泡混合液稀释后氟离子

浓度测定结果,加入氟离子标准液,实验条件与上述相同,平行测定 3 次,其回收率及 RSD 见表 2.

表 2 不同浸泡液加标回收率测定结果

样品	加标量/(mol · L ⁻¹)	1 泡液回收率/%	2 泡液回收率/%	3 泡液回收率/%	RSD/%
普洱砖茶(熟茶,勐海)	1.00 × 10 ⁻⁵	97.63	95.99	99.21	1.65
普洱砖茶(生茶,勐海)	5.00 × 10 ⁻⁶	100.13	101.35	97.64	1.90
普洱砖茶(熟茶,景迈)	1.00 × 10 ⁻⁵	96.91	97.70	94.46	1.75
普洱砖茶(生茶,景迈)	5.00 × 10 ⁻⁶	95.74	96.76	94.33	1.28
碧螺春	1.00 × 10 ⁻⁵	96.77	96.72	95.57	0.71
银丝	1.00 × 10 ⁻⁶	97.80	99.52	99.91	1.13
毛峰	1.00 × 10 ⁻⁵	100.13	98.72	101.76	1.52
绿螺	5.00 × 10 ⁻⁶	100.37	101.18	101.71	0.67

3 结论

应用氟离子选择电极法对西双版纳 8 种常见市售茶叶进行检测,茶叶样品氟含量结果如表 3 所示.结果显示,符合: $w[\text{普洱砖茶(熟茶)}] > w[\text{普洱砖茶(生茶)}] > w(\text{绿茶})$.

表 3 8 种茶叶样品中氟的含量

样品	$w_{\text{氟}}/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$
普洱砖茶(熟茶,勐海)	93.71
普洱砖茶(生茶,勐海)	64.37
普洱砖茶(熟茶,景迈)	84.39
普洱砖茶(生茶,景迈)	22.55
碧螺春	60.35
银丝	15.68
毛峰	67.03
绿螺	42.33

依据表 3 结果,使用 $m(\text{茶}):V(\text{水}) = 1 \text{ g}:100 \text{ mL}$,沸水冲泡 10 min 的方法,8 个茶样中含氟量最高的是普洱砖茶(熟茶,勐海).以成年人 1 d 饮用普洱砖茶(熟茶,勐海)3.0 ~ 5.0 g 计

算,从茶叶中摄入氟含量为 0.28 ~ 0.47 mg.而绿茶中氟含量最高的毛峰,从茶叶中摄入的氟含量为 0.20 ~ 0.34 mg,加上饮用水中的氟含量,均低于人体的氟可耐受最高摄入量.因此,每天饮用上述冲泡方法冲泡的茶样 3.0 ~ 5.0 g 作为除饮用水以外的氟来源不会对人体造成危害.

[参考文献]

- [1] 马立锋,阮建云,石元值,等.中国茶叶中的氟近十年来的研究进展[J].生态环境,2003,12(3):342-345.
- [2] 徐飞高,李丹.不同茶园土壤氟含量和茶叶冲泡过程中溶出氟的测定[J].环境科技,2009,22(3):26-29.
- [3] 陈巧玲.湖南省砖茶中氟的饮用安全性研究[D].长沙:中南林业科技大学,2011.
- [4] 宗懋.氟中毒与饮茶[J].中国茶叶,1997,19(2):37.
- [5] 王连方.茶叶氟与饮茶过量氟中毒[J].地方病通报,2000,15(2):92.
- [6] 陈宗懋.中国茶叶大辞典[M].北京:中国轻工业出版社,2000:10-13.
- [7] 杨崇仁,陈可可,张颖君.茶叶的分类与普洱茶的定义[J].茶叶科学技术,2006(2):37-38.