

# 砖茶中氟、铝溶出特性的实验观察

刘晓静 郑宝山 周兢业

**【摘要】** 目的 观察冲泡次数、温度、时间和茶水比对砖茶中氟和铝溶出的影响,了解茶叶中氟、铝的溶出特性。方法 氟的分析采用氟离子选择性电极法,铝的分析采用石墨炉原子吸收分光光度法。结果 茶中氟和铝随冲泡次数、温度、时间、茶水比的不同呈现各自的溶出特性;在温度和茶水比实验中,二者的溶出有一定的相似性。结论 茶叶中氟、铝的溶出不是同步的,茶汤中的氟铝络合物来源于茶叶中分别溶出的氟、铝在茶汤中发生的重新组合。

**【关键词】** 砖茶; 氟化物; 铝; 溶解

中图分类号: S571.1;O613.41 文献标识码:A 文章编号: 1000-4955(2005)01-0014-03

**Observation of dissolving characteristic of fluoride and aluminium in brick tea** LIU Xiao-jing\*, ZHENG Bao-shan, ZHOU Jing-ye. \*The State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, the Institute of Geochemistry of Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China

**【Abstract】 Objective** To study dissolving characteristics of fluoride and aluminium in brick tea. **Methods** F-ion selective electrode method was used for the detection of fluoride (F), flame atomic absorption spectrometry for that of aluminium (Al). **Results** Along with different experiments the dissolutions of F and Al presented respective characteristics. In the experiments of influence of temperature and ratio of tea to water, their dissolving characteristic showed similarity to some degree. **Conclusions** The dissolving of F and Al is not synchronous and after they come into tea liquor respectively they reset to form complexes of F and Al.

**【Key words】** Brick tea; Fluorides; Aluminium; Dissolve

**CLC number:** S571.1;O613.41 **Document code:** A **Article ID:** 1000-4955(2005)01-0014-03

茶是世界三大无酒精饮料之一,全世界饮茶人口超过 3 亿。茶树素有“氟、铝的聚积体”之称<sup>[1]</sup>。人体摄入适量的氟可以预防龋齿,但摄入过量反而会引起氟中毒。20 世纪 80 年代在我国藏族、蒙古族、哈萨克族等少数民族地区发现的氟中毒就属于饮用高氟砖茶导致的饮茶型氟中毒<sup>[2]</sup>。人体通过饮茶摄入铝是饮食摄铝的主要途径。近年还见有铝氟联合中毒的报道<sup>[3,4]</sup>。砖茶是一类特殊的发酵型茶,主要是用高含氟、铝量的老叶和部分茎、干加工而成,因此研究砖茶水中的氟和铝,对人体,特别是对少数民族同胞的人体健康有重要意义。作者以砖茶为研究对象,拟从实验的角度对此过程加以观察,了解茶中氟、铝溶出的微观信息,为今后的研究工作打下基础。

## 1 材料与方法

**1.1 样品准备:** 实验采用贵州桐梓出产的砖茶,预先在 80 °C 下烘干后研磨过 40 目筛,置于干燥器中备用。

**1.2 TISAB 的配制:** 准确称取 AR 级二水合柠檬酸三钠(Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O)294.0 g, KNO<sub>3</sub> 20.0 g, 加入去离子水溶解,用 1:1 硝酸调节到 pH 6.0 后转入 1 L 容量瓶,定容,备用。

**1.3 测定方法:** 称取 1.0 g 茶叶,根据实验条件(冲泡次数、温度、时间和茶水比),加入一定量沸过去离子水,水浴锅中恒温浸提一段时间后,取 5 ml 茶汤于 25 ml 容量瓶中,加入 10 ml TISAB,定容,用氟离子电极法测定茶氟。取 1 ml 茶汤于 5 ml 比色管,加入 0.1 ml HNO<sub>3</sub>,定容,用石墨炉原子吸收光谱法(波长 309.3 nm)测定茶铝。由于目前没有测定茶水溶性氟、铝的标准样品,每个样测定时采用 3 次平行法。

**1.4 仪器设备:** PE5100ZL 型原子吸收光谱仪; PHS-3 型酸度计; DK-98-1 型电子恒温水浴锅; 氟

作者单位:550002 贵阳,中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室

作者简介:刘晓静(1971-),女(满族),新疆库尔勒人,博士研究生,从事环境地球化学与健康研究

离子选择性电极;232 型饱和甘汞电极。

## 2 结果

### 2.1 不同冲泡次数下茶中氟、铝的溶出:实验结果见表 1。

表 1 不同冲泡次数下茶中氟、铝的溶出结果

Table 1 Dissolving results of F and Al

under different times of infusion

mg/kg

分组	份数	F	Al
第一泡	3	1 628	892
第二泡	3	505	587
第三泡	3	176	433
余汤	3	2 476	2 109

茶水中含氟和铝较高,而氟离子又是铝最强的络合阴离子,可形成 6 种稳定的氟铝络离子  $\text{AlF}^{2+}$ 、 $\text{AlF}_2^+$ 、 $\text{AlF}_3$ 、 $\text{AlF}_4^-$ 、 $\text{AlF}_5^{2-}$ 、 $\text{AlF}_6^{3-}$ ,其稳定常数高达  $10 \sim 10^6$ ,氟铝络合物  $\text{AlF}_x$  是茶水中的主要形态之一。砖茶第一次冲泡时氟的溶出率达到总溶出的 65% 以上,此后每次冲泡氟的测定值都明显降低,但是铝的溶出率变化相对平稳,显示氟的溶出要快于铝。3 次冲泡茶汤中的氟铝摩尔数比 (F:Al) 分别为 2.6:1、1.2:1、1:1.7。说明砖茶由于含氟较高,氟铝络合物总是率先溶出,以后才是其他形式铝络合物的溶出。

### 2.2 不同冲泡温度下茶中氟、铝的溶出:实验结果见表 2。

表 2 不同温度下茶中氟、铝的溶出结果

Table 2 Dissolving results of F and Al

under different temperature

mg/kg

温度 (°C)	例数	F	Al
60	3	618	1 422
65	3	1 068	1 350
70	3	1 168	1 383
75	3	1 068	820
80	3	976	435
85	3	1 068	1 163
90	3	891	1 025
95	3	932	1 062

将表 2 中结果换算成浓度(氟、铝的结果分别除以其相对分子质量),绘制成图 1。

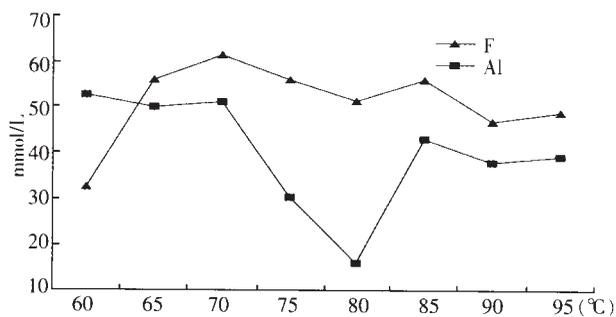


图 1 茶中氟、铝溶出与温度的关系  
Fig 1 Relation between temperature and the dissolution of F, Al in brick tea

温度对茶中氟、铝溶出的影响很明显。温度升高,有利于氟的溶出,但温度太高,氟的溶出反而受阻;铝的溶出随温度的变化比氟更复杂。茶中氟和铝的溶出随温度的变化趋势十分相似。70 °C 下氟的溶出量最大时,铝的溶出也出现最大值。

砖茶在温度较低(60 °C)时观察到可能有其他形式的铝络合物。此外在实验温度范围内,应主要是氟铝络合物在几种形式 ( $\text{AlF}^{2+}$ 、 $\text{AlF}_2^+$ 、 $\text{AlF}_3$ 、 $\text{AlF}_4^-$ 、 $\text{AlF}_5^{2-}$ 、 $\text{AlF}_6^{3-}$ )间的变化,因为在整个温度范围内,F:Al 至少大于 1.1。

### 2.3 不同冲泡时间下茶中氟、铝的溶出:实验结果见表 3。

表 3 不同冲泡时间下茶中氟、铝的溶出结果

Table 3 Dissolving results of F and Al

under different time of infusion

mg/kg

时间 (min)	份数	F	Al
5	3	831	347
15	3	991	399
30	3	1 130	505
40	3	1 130	970
50	3	1 082	459
60	3	1 082	622
90	3	1 036	452
120	3	991	562
150	3	991	1 052
180	3	991	559
210	3	991	437
240	3	991	367

将表 3 中结果换算成浓度(氟、铝的结果分别除以其相对分子质量),绘制成图 2。

砖茶在浸泡前 40 min 中,氟的溶出量略有增加,此后则逐渐趋于平稳;铝的溶出随时间的变化波动较大。从图 2 中可以明显看出,在温度没有变化的前提下,茶汤中主要是氟铝络合物。并且氟的溶出最多时,铝的溶出也相对较多。

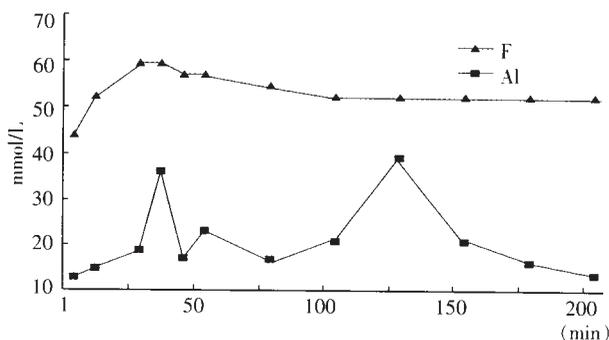


图 2 茶中氟、铝溶出和时间的关系  
Fig 2 Relation between time of infusion and the dissolution of F, Al in brick tea

### 2.4 不同茶水比下茶中氟、铝的溶出:实验结果见表 4。

表 4 不同茶水比下茶中氟、铝的溶出结果

Table 4 Dissolving results of F and Al under different ratio of tea to water

茶水比	份数	F	Al
1:50	3	511	168
1:100	3	892	211
1:200	3	1357	349
1:250	3	1413	1151
1:300	3	1348	438
1:400	3	1033	559
1:500	3	1072	590
1:600	3	1171	689
1:700	3	1186	604
1:800	3	1020	714

将表 4 中结果换算成浓度 (氟、铝的结果分别除以其相对分子质量), 绘制成图 3。

茶在浸泡时, 随着用水量的增加, 氟的溶出也逐渐增加, 当茶水比为 1:250 时, 溶出的氟相对最多, 水量继续增加, 氟的溶出反而有所减少。砖茶由于含氟量太高, 在实验范围内, 茶汤中总是以氟铝络合物为主。

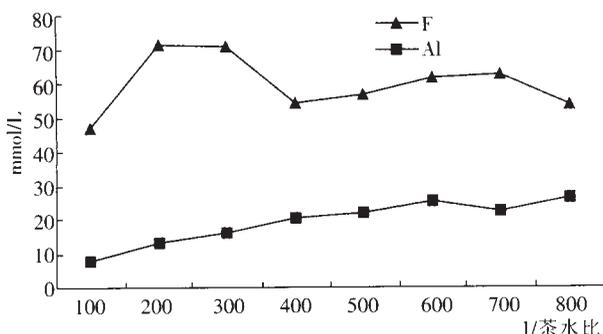


图 3 茶中氟、铝溶出与茶水比的关系

Fig 3 Relation between ratio of tea to water and the dissolution of F, Al in brick tea

### 3 讨论

一般认为, 茶叶样品因为含氟、铝量较高, 取样量的多少对其测定结果的影响较大, 从我们的实验中也可验证这一点, 但是目前对于茶氟测定时究竟应该取多少样才最具代表性还没有定论。氟在老叶中的累积量超过 2000 mg/kg, 嫩叶中的含量在 250 ~ 360 mg/kg<sup>[5]</sup>, 用水冲泡后溶出量 70% 左右<sup>[6]</sup>。铝的情况则不同, 老叶和嫩叶中含铝平均分别为 5600 和 997 mg/kg<sup>[7]</sup>, 溶入到水中的铝相对很少。这可能与氟主要存在于叶片表面茸毛中<sup>[8]</sup>, 而铝大多聚集在叶表栅栏组织的细胞壁中<sup>[9,10]</sup>有关。氟、铝这种存在部位的不同一定程度上也可解释为什么茶在冲泡时氟的溶出比铝要快。

茶树在生长过程中会从其周围酸性土壤吸收大量的氟和铝, 并聚集在体内 (主要是叶组织中)。近几年越来越多的研究显示, 铝在叶组织中主要以

儿茶素络合物和有机酸络合物形式存在, 氟铝络合物只占很少一部分<sup>[11]</sup>。茶叶中的氟铝络合物有可能是过剩的铝与氟结合形成的。至于氟是以什么样状态存在于茶叶中, 目前还没有见到相关报道。

茶叶冲泡后, 氟、铝溶入茶汤中, 此时的情形则完全不同。茶汤中 90% 铝和有机物结合, 譬如和多酚类物质结合成含铝络合物, 但是在 <sup>27</sup>Al 核磁共振实验中不但没有检测到任何一种类型的多酚铝络合物<sup>[11,12]</sup>。从实验结果来看, 茶汤中的氟铝摩尔数比至少大于 1 (有的甚至更高)。高含量的氟似乎没有什么理由不和铝结合生成相当稳定的氟铝络合物。根据实验结果, 认为茶叶中氟和铝的溶出不是同步的, 氟的溶出比铝要快; 茶叶中的氟和铝主要也不是以络合物的形式溶出, 而是溶出到茶汤中后发生重组形成 AlF<sub>x</sub>。要想准确了解茶叶中氟和铝溶出特性, 还需更进一步研究。

### 参考文献

- 顾谦, 陆锦时, 叶宝存, 主编. 茶叶化学 [M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2002.
- 四川省卫生防疫站, 阿坝州卫生防疫站. 饮茶型氟中毒 [J]. 中国地方病学杂志, 1986, 5(2): 110.
- 郑宝山. 是“氟铝联合中毒”, 还是重症氟中毒? [J]. 中国地方病学杂志, 1993, 12(1): 53-57.
- Liu XJ, Zheng BS, An N. Analysis of fluoride in tea [J]. Metal Ions Biol and Med, 2004, 8(1): 55-62.
- Fung KF, Zhang ZQ, Wong JWC, et al. Fluoride contents in tea and in their infusion [J]. Environ. Pollut, 1999, 104: 197-205.
- 孙殿军, 孙玉富. 砖茶含氟量综述 [J]. 中国地方病学杂志, 2002, 11(6): 515-518.
- Wong MH, Zhang ZQ, Wong JWC, et al. Trace metal contents (Al, Cu and Zn) of tea: tea and soil from two tea plantations, and tea products from different provinces of China [J]. Environ. Geochem. Health, 1998, 20: 87-94.
- 刘大中, 王道信. 不同品质茶中可溶性氟元素的含量和茶防龋齿 [J]. 生命的科学, 1995, 15(1): 44-45.
- 潘根生, Jsui M, 小西茂毅, 等. 茶根尖细胞各胞器分部的分离及铝的分布 [J]. 浙江农业大学学报, 1991, 17(3): 255-258.
- Ligna J, Yen CH. Avoidance mechanisms of physiological interference of aluminium in tea plant [J]. 中国农业化学杂志, 1997, 35(1): 61-69.
- Nagata T, Hawatsu M, Kosuge N. Identification of aluminium forms in tea leaves by <sup>27</sup>Al NMR [J]. Phytochemistry, 1992, 31(4): 1215-1218.
- Anna CS, Kiss SA. Elemental analysis of tea leaves by atomic spectroscopic methods [J]. Magnesium Research, 1994, 7(2): 77-83.

(收稿日期: 2004-09-30)

(本文编辑: 吴振荣)