

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20241017005

引用格式: 吴梅, 陈祝军, 陈蓉, 等. 活性炭净化-离子色谱法测定茶水及茶饮料中氟含量及其健康风险评估[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(1): 44-52.

WU M, CHEN ZJ, CHEN R, *et al.* Determination of fluoride content in tea and tea beverage by activated carbon purification-ion chromatography and its health risk assessment [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(1): 44-52. (in Chinese with English abstract).

活性炭净化-离子色谱法测定茶水及茶饮料中 氟含量及其健康风险评估

吴梅¹, 陈祝军¹, 陈蓉¹, 秦园¹, 吴建兵¹, 张珊¹, 王露^{2*}

(1. 张家港市疾病预防控制中心, 张家港 215600; 2. 淮安市疾病预防控制中心, 淮安 223001)

摘要: **目的** 建立分析纯活性炭净化-离子色谱法检测茶水及茶饮料中氟离子含量的方法, 进而研究茶水及茶饮料对人体健康风险。**方法** 将6种茶叶分别以两种方式冲泡进行实验, 方式一: 按时间梯度冲泡茶叶; 方式二: 一次投茶, 多次加水冲泡茶叶, 收集茶水。茶水及茶饮料, 经活性炭净化, 0.45 μm 微孔滤膜过滤, 以4.5 mmol/L 碳酸钠和0.8 mmol/L 碳酸氢钠溶液为淋洗液, 经AS23离子色谱柱(4.0 mm×250 mm)分离, 离子色谱进行检测。以冲泡方式一获得的最高茶氟溶出量, 冲泡方式二获得的总茶氟溶出量以及茶饮料中氟含量分别进行健康风险评估。**结果** 在最佳分析条件下, 本法氟离子的检出限为0.016 mg/L; 在0.1~5.0 mg/L 质量浓度范围内的线性关系良好, 相关系数(r^2)为0.9996; 加标回收率94.93%~105.32%; 相对标准偏差1.02%~2.13% ($n=6$)。本方法检测茶叶中氟离子的溶出量, 发现茶叶中氟离子的溶出量均随冲泡时间的延长不断增加达到最高值; 随冲泡次数的增加, 茶叶中氟离子的溶出量先增加, 之后下降的趋势逐渐变缓。前2次冲泡氟离子溶出率可达茶氟总溶出量的65%以上。**结论** 该方法灵敏度高, 准确性好, 操作简单, 具有实用价值。以该法检测6种茶叶在两种冲泡方式下获得的茶氟日摄入量以及茶饮料中茶氟日摄入量均符合我国和世界卫生组织推荐的氟日摄入量限值要求; 目标危险因素(target hazard quotient, THQ)均小于1, 对人体没有显著健康风险。建议减少茶叶浸泡时间, 洗茶, 选用优质茶叶来科学健康饮茶。

关键词: 活性炭; 离子色谱法; 氟; 茶水; 茶饮料

Determination of fluoride content in tea and tea beverage by activated carbon purification-ion chromatography and its health risk assessment

WU Mei¹, CHEN Zhu-Jun¹, CHEN Rong¹, QIN Yuan¹, WU Jian-Bing¹,
ZHANG Shan¹, WANG Lu^{2*}

(1. Zhangjiagang Centre for Diseases Control and Prevention, Zhangjiagang 215600, China;
2. Huai'an Centre for Diseases Control and Prevention, Huai'an 223001, China)

收稿日期: 2024-10-17

基金项目: 张家港市科技计划项目(ZKYL2350); 张家港市卫生青年科技项目(ZJGQNKJ202342)

第一作者: 吴梅(1985—), 女, 副主任技师, 主要研究方向为食品安全质量检测。E-mail: 240986276@qq.com

*通信作者: 王露(1987—), 女, 硕士, 副主任技师, 主要研究方向为食品水质检验。E-mail: 511247939@qq.com

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of fluoride ion in tea and tea beverages by activated carbon purification-ion chromatography, and then to study the health risks of tea water and tea beverages.

Methods The experiment was carried out by brewing 6 kinds of tea in 2 ways respectively. Method 1: Tea was brewed in a time gradient. Method 2: Add tea once, brew tea with several times and then collect tea. Collect tea by brewing tea with water several times. The tea and tea beverages were purified by activated carbon, filtered by 0.45 μm microporous filter membrane, separated by AS23 ion chromatographic column (4.0 mm \times 250 mm) with 4.5 mmol/L Na_2CO_3 and 0.8 mmol/L NaHCO_3 solution as leach solution, and tested by ion chromatography. The health risk was assessed by the highest tea fluoride dissolution with method 1, the total tea fluoride dissolution with method 2 and tea fluoride content in tea beverages. **Results** Under the optimal analysis conditions, the limit of detection of fluoride ions was 0.016 mg/L. In the range of 0.1–5.0 mg/L, the linear relationship was good, the correlation coefficient (r^2) was 0.9996, the recovery rates were 94.93%–105.32%, the relative standard deviations were 1.02%–2.13% ($n=6$). The method detected the amount of fluoride ion dissolved in tea, and found that the dissolution increased continuously with the extension of brewing time and reached the highest value. With the increase of brewing times, the dissolution of fluoride ion in tea increased first, and then the decline trend gradually slowed down. The dissolution rate of fluoride ion in the first 2 brewing times reached more than 65% of total dissolution. **Conclusion** The method has high sensitivity, good accuracy, simple operation and practical value. Daily intake of tea fluoride in tea and tea beverages obtained from 6 kinds of tea under 2 brewing methods are in line with the daily intake limit of fluoride recommended by China and the World Health Organization. The target hazard quotient (THQ) values are less than 1, and there is no significant health risk to human. It is recommended to reduce tea brewing time, wash tea, and choose high-quality tea to drink tea scientifically and healthily.

KEY WORDS: activated carcon; ion chromatography; fluoride; tea; tea beverages

0 引言

氟是一种人体必需的微量元素, 氟的摄入主要通过饮食、饮水和环境空气, 进入人体进行生理代谢^[1-4]。氟是人体牙齿和骨骼生长不可或缺的成分, 人体内的氟 90%以上都存在于牙齿和骨骼中^[5]。缺氟会造成骨质疏松症、龋齿, 但是氟摄入超过安全范围, 就会引起氟骨症、氟斑牙, 严重的会引起急性中毒、累积性中毒^[6-8]。相关研究表明茶叶中的总氟不会完全被人体摄入, 只有茶水浸出液中的游离氟才会进入人体, 参与人体的代谢^[9-11]。

检测茶叶中氟的方法有: 离子选择电极法、伏安极谱法、高效液相色谱法、离子色谱法、氟试剂分光光度法、钼盐茜素比色法等^[12-17]。离子选择电极法虽然操作简单, 但是对操作者的技术要求高, 其电极电位易受环境因素影响而漂移; 分光光度法、比色法需消耗大量的试剂且耗时长; 离子色谱法操作简便、但茶水及茶饮料中的有机酸和氟分离度不好, 分析结果不准确, 进样前需要对样品进行净化处理。对茶叶样品前处理方法主要有: 灰化处理、氧瓶燃烧处理、扩散吸收提取处理等^[18-20], 普遍都较烦琐。灰化处理会导致检测结果偏低, 氧瓶燃烧应用较局限, 扩散吸收中吸收液中的碱会干扰离子

交换^[21]。

本研究通过探索最优实验条件, 运用分析纯活性炭净化茶水及茶饮料中的有机酸, 用离子色谱仪测定茶水及茶饮料中氟离子溶出量。用纯水对绿茶、黄茶、红茶、乌龙茶、白茶和花茶通过两种方式冲泡(方式一: 按时间梯度冲泡茶叶; 方式二: 一次投茶多次加水冲泡茶叶)获得茶水, 茶水和茶饮料经活性炭吸附净化后测定氟离子溶出量, 并对结果进行分析和健康风险评估, 为茶水及茶饮料中氟含量的测定及定量分析其安全性提供参考依据。

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

1.1.1 材 料

茶叶: 随机选购不同茶种销量较高的茶叶, 包括绿茶、黄茶、红茶、乌龙茶、白茶和花茶 6 大类茶叶共 20 份。其中绿茶: 洞庭碧螺春、万春银叶、安吉白茶、天目湖白茶、庐山云雾; 黄茶: 君山银针、伪山黄茶; 红茶: 古树红、正山小种、花香小种、金骏眉、茉莉红; 乌龙茶: 水仙、大红袍、肉桂、铁观音; 白茶: 白茶龙珠、福鼎白茶; 花茶: 玫瑰花、桂花。

茶饮料: 随机选购不同品牌茶饮共 15 份, 其中绿茶茶饮: 不同品牌绿茶纯茶饮 4 份、青梅绿茶、茉莉蜜茶、茉莉绿茶; 红茶茶饮: 柠檬红茶、红茶; 乌龙茶饮: 乌龙茶、青提乌龙茶、蜜桃乌龙茶、栀意乌龙茶、橘皮乌龙茶、青柑普洱。

1.1.2 试剂

无水碳酸钠、碳酸氢钠(分析纯, 天津博迪化工股份有限公司); 标准样品水中氟(质量浓度 1.75 mg/L)、水中氟(质量浓度 100 mg/L)(中国坛墨质检科技股份有限公司); 活性炭(分析纯, 天津福晨化学试剂有限公司)。

1.2 仪器与设备

Aquion 离子色谱仪、AS23 阴离子色谱柱(4.0 mm×250 mm)(美国 Thermo Fisher Scientific 公司); JA2003N 电子天平(精度 0.001 g, 上海精密科学仪器有限公司); Simplicity UV 型超纯水系统(美国 Millipore 公司); KQ-300DE 型超声波清洗仪(昆山市超声仪器有限公司); 0.45 μm 微孔滤膜(上海安谱实验科技股份有限公司); 活性炭固相萃取小柱(solid phase extraction-granular activated carbon, SPE-GAC)(1000 mg/12 mL, 山东聚凯电子科技有限公司); 磁性四氧化三铁/多壁碳纳米管(Fe₃O₄/multi-walled carbon nanotubes, Fe₃O₄/MWCNTs)复合纳米材料(淮安市疾病预防控制中心)。

1.3 实验方法

1.3.1 样品制备

茶叶: 根据人群饮茶习惯将泡茶方式分为两种: 方式一: 按时间梯度冲泡茶叶; 精确称取在均质袋中混匀后的 6 种茶叶样品各 1.0 g(精确至 0.001 g), 置于 200 mL 烧杯, 加入 100 mL 煮沸的超纯水^[22-24], 在泡茶 1、5、10、20、30、40、60 min 时, 取茶水溶液 100 mL, 各样品放置 4 °C 保存, 待测; 方式二: 一次投茶, 多次加水冲泡茶叶; 精确称取混匀后的 6 种茶叶样品各 1.0 g(精确至 0.001 g), 置于 200 mL 烧杯, 加入 100 mL 煮沸的超纯水, 10 min 后取得待测茶水溶液 100 mL, 再加入新鲜煮沸的超纯水 100 mL, 重复上述操作共 4 次, 各样品放置 4 °C 保存。

茶饮料: 直接取茶饮料 100 mL, 各样品放置 4 °C 保存。

1.3.2 样品净化

取 25 mL 放置室温的茶水及茶饮料用活性炭吸附过滤, 弃初滤液 5 mL, 再用 0.45 μm 微孔滤膜过滤, 置入离子色谱专用瓶, 供离子色谱仪测定。

1.3.3 色谱条件

离子色谱工作条件: AS23 阴离子色谱柱(4.0 mm×250 mm)及 AS23 阴离子保护柱(4.0 mm×50 mm); AERS600 阴离子抑制器(4 mm); 柱温 30 °C; 淋洗液 4.5 mmol/L Na₂CO₃ 和 0.8 mmol/L NaHCO₃; 流速 1.0 mL/min; 进样体

积 25 μL, 抑制器电流 25 mA, 电导检测器检测。

1.3.4 质量控制

空白试验: 除不加样品外按 1.3.2 样品净化步骤进行处理。质控样品测定结果在允许范围内。所有器皿均用纯水淋洗、沥干使用。每测 10 个样品进行一次平行测定。

1.3.5 风险评估

将本研究测得的茶水中氟离子含量, 与居民日均饮茶量结合, 计算居民日均茶氟摄入量; 进而计算健康风险值并作风险评价。

茶叶日摄入氟量如公式(1)和(2)所示:

$$m = \frac{0.1 \times C_i}{1.0} \times 1000 \quad (1)$$

$$M_i = \frac{m \times \text{FIR}_i}{1000} \quad (2)$$

式中: m 为茶叶中氟化物含量, mg/kg; C_i 为茶水中氟离子的实测质量浓度, mg/L; 0.1 为用 100 mL 水冲泡。1.0 为称取 1.0 g 茶叶; M_i 为茶氟日摄入量, mg; FIR_i 为茶叶日消耗量 8 g/(人·d)^[25-26]。

茶饮料日摄入氟量如公式(3)所示:

$$M_j = \frac{C_j \times \text{FIR}_j}{1000} \quad (3)$$

式中: M_j 为茶饮料中氟日摄入量, mg; C_j 为茶饮料中氟离子的实测质量浓度, mg/kg; FIR_j 为茶饮料日消耗量 128 g/(人·d)^[27]。

茶叶评价标准: 根据 NY 659—2003《茶叶中铬、镉、汞、砷及氟化物限量》规定, 茶叶中氟化物(以 F-计)≤200 mg/kg。茶氟日摄入量评价标准: 世界卫生组织推荐的氟日摄入量成人为 2.0~4.0 mg/d, 儿童 1.0~2.0 mg/d^[28]。根据 WS/T 87—2016《人群总摄入量》规定, 我国推荐的氟日摄入量限值为成人 3.5 mg/d, 儿童为 2.4 mg/d。

茶叶及茶饮料中氟化物的健康危害风险评估如公式(4)和(5)所示:

$$\text{THQ} = \frac{\text{EDI}}{\text{RFD}} \quad (4)$$

$$\text{EDI} = \frac{M}{\text{WAB}} \quad (5)$$

式中: THQ 为目标危险因素(target hazard quotient); EDI 为每日摄入量(estimated daily intake, mg/(kg·d)^[29]; M 为茶水及茶饮料中氟日摄入量, mg; WAB 为平均体质量 64.3 kg^[30]; RFD 为摄入参考剂量(reference dose), 取 0.06 mg/(kg·d)^[31]。

茶叶中氟化物的健康危害风险评估标准: THQ<1 表示对人体的没有明显健康风险, THQ>1 表示对人体存在健康风险^[32]。

1.4 数据处理

所有数据录入 Excel 2019 进行分析, 标准曲线采用直线拟合。应用 SPSS 27.0 软件进行数据分析。不同茶叶相

同浸泡时间及相同冲泡次数茶水中氟离子浓度使用单因素方差分析, 两种冲泡方式对茶氟的溶出量使用 T 检验, 以 $P < 0.05$ 为差异有统计学意义。采用 Origin 2021 制图。用 EdrawMax 13.5.2 软件绘制净化过程图。

2 结果与分析

2.1 样品前处理优化

2.1.1 吸附材料的选择

分别选用磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNTs}$ 复合纳米材料、普通活性炭、SPE-GAC 小柱、分析纯活性炭对茶水进行吸附过滤。磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNTs}$ 复合纳米材料不能选择性吸附茶水及茶饮料中小分子有机酸; 普通活性炭中杂质较多, 易干扰测定。SPE-GAC 小柱需要先活化, 依次通过 5 mL 甲醇, 5 mL 水, 吹干^[33], 前处理烦琐, 价格贵。分析纯活性炭直接进行过滤且颗粒大, 方便过滤, 较纯净, 杂质较少, 价格低廉易采购, 能有效吸附小分子有机酸, 最终选用分析纯活性炭进行吸附(见图 1)。

2.1.2 吸附净化方式的选择

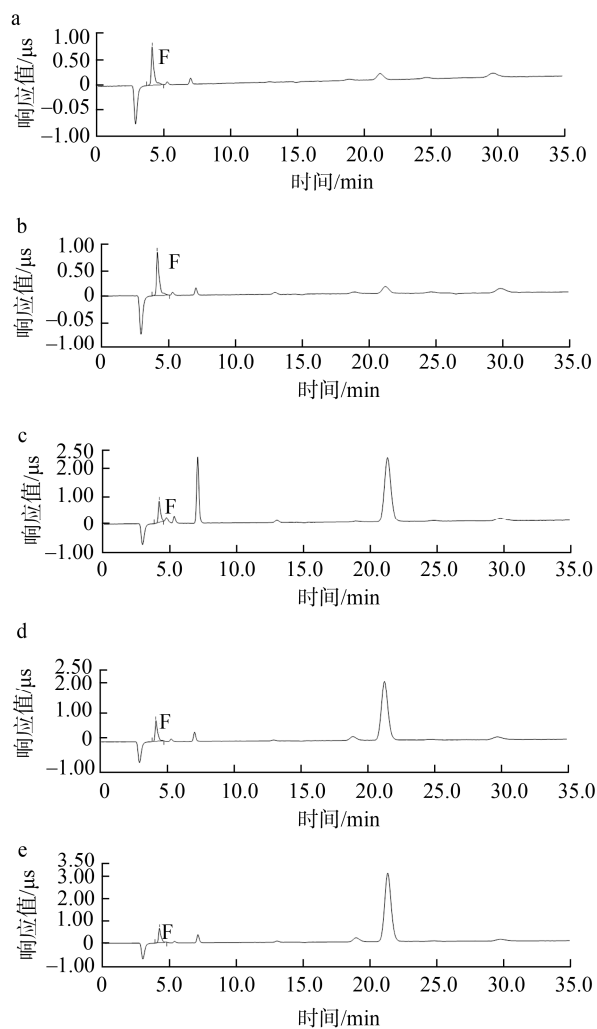
选用超声萃取吸附和过滤吸附两种方式对茶水及茶饮料进行吸附净化。采用超声萃取吸附, 取 25 mL 茶水及茶饮料加入一定量分析纯活性炭分别选取 5、10、20 min 常温超声萃取, 再经 $0.45 \mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤, 随着超声时间的增加, 过滤难度增加, 色谱图上杂峰增加, 考虑超声将活性炭中杂质成分萃入茶水及茶饮料中。采用过滤方式对茶水及茶饮料进行吸附净化, 在漏斗的滤纸上分别加入 0.5、1.0、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5、5.0 g 分析纯活性炭, 取 25 mL 茶水分别倒入含有不同重量分析纯活性炭的漏斗上, 弃去初滤液 5 mL, 滤液较澄清, 再经 $0.45 \mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤, 色谱图上显示杂峰较少, 3.0 g 分析纯活性炭能较好地吸附净化有机酸(见图 1)。故选取 3.0 g 分析纯活性炭, 采用直接过滤方式吸附净化(见图 2)。考虑分析纯活性炭活化, 用 15 mL 纯水活化活性炭, 测定活化后的溶液, 未检测出氟离子和有机酸。用活化和未活化的分析纯活性炭对茶水和茶饮料进行过滤, 结果无明显差别。故本研究采用 3.0 g 分析纯活性炭直接过滤茶水和茶饮料。

2.2 方法学验证

2.2.1 标准曲线与检出限

在本研究的色谱条件下, 对不同浓度的氟离子标准溶液进行测定, 以氟离子质量浓度(X , mg/L)为横坐标, 色谱峰面积(Y)为纵坐标, 进行一元线性回归。结果显示, 氟离子分别在 0.1~5.0 mg/L 范围内线性良好, 相关系数(r^2)为 0.9996; 线性方程为: $Y=0.1981X+0.0077$ 。本研究以 3 倍的氟离子最低质量浓度(0.1 mg/L)的标准偏差($n=10$)为方法的检出限, 为 0.016 mg/L, 以 10 倍的氟离子最低

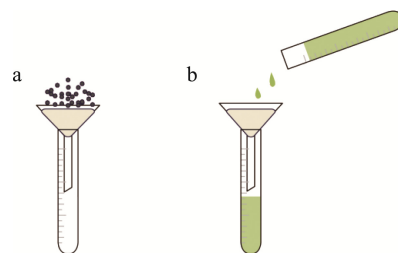
浓度(0.1 mg/L)的标准偏差($n=10$)为方法的定量限, 为 0.052 mg/L。检出限小于 GB 5009.18—2003《食品中氟的测定》扩散-氟试剂比色法的检出限(0.1 mg/kg)。



注: a. 茶水直接进样; b. 磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNTs}$ 复合纳米材料吸附; c. 普通活性炭过滤; d. SPE-GAC 小柱过滤; e. 3.0 g 分析纯活性炭过滤。F 代表氟离子。

图 1 茶水中氟离子含量色谱图

Fig.1 Chromatogram of fluoride ion content in tea



注: a. 加活性炭至有滤纸漏斗; b. 茶水及茶饮料直接过滤。

图 2 茶水及茶饮料吸附净化过程

Fig.2 Adsorption purification process of tea and tea beverages

2.2.2 准确度和精密度

在水仙(乌龙茶)和茉莉绿茶(茶饮料)中分别添加浓度水平为低、中、高浓度的氟离子标准溶液,使用优化后的吸附净化方法处理后,每个样品重复测定6次,进行回收率实验,结果见表1。实验结果显示:不同标准液添加水平下,氟离子的回收率为94.93%~105.32%,RSDs为1.02%~2.13%。说明该方法适用于茶水及茶饮料中氟离子含量的检测。

2.3 不同种类茶叶的氟含量分析

2.3.1 茶氟的溶出量与冲泡时间的关系

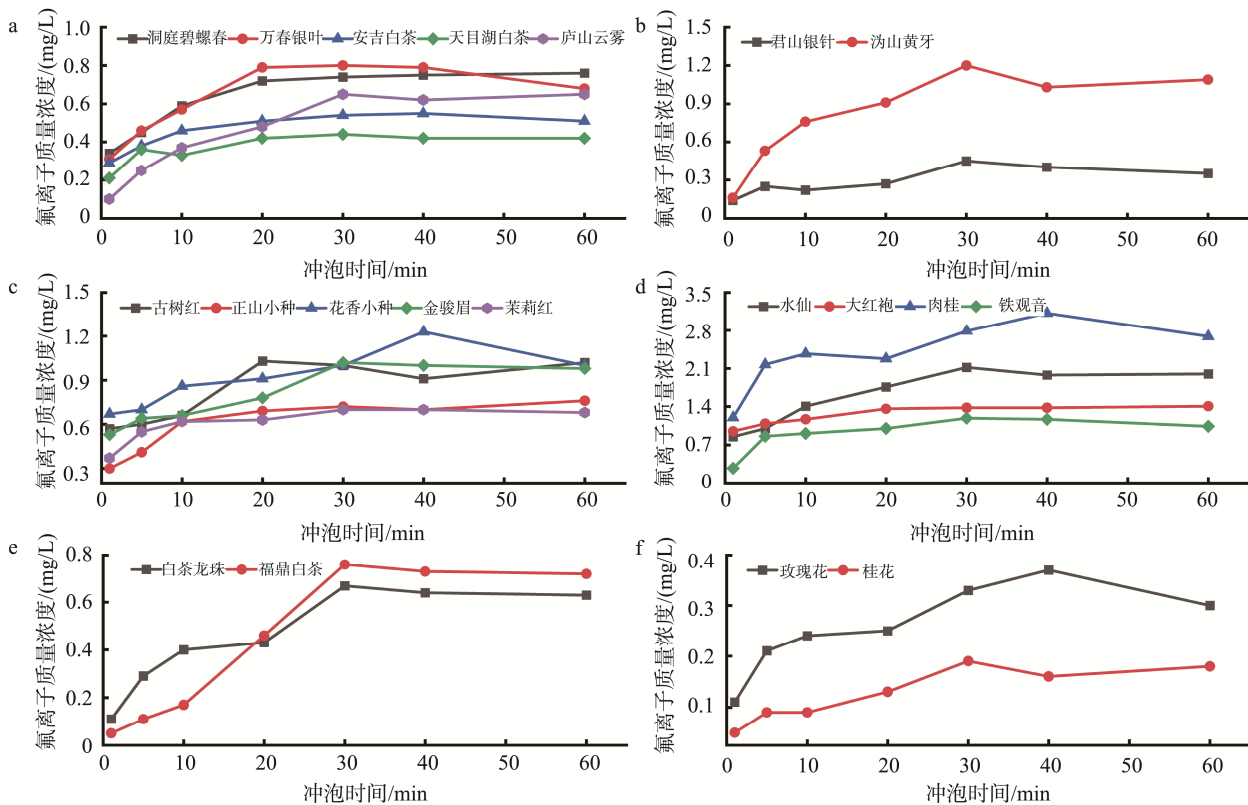
以本研究建立的活性炭净化-离子色谱法检测氟离子含量的方法对绿茶、红茶、黄茶、乌龙茶、白茶及花茶中氟

溶出含量进行检测。实验结果表明:茶叶中氟离子的溶出量均随冲泡时间的延长不断增加达到最高值,不同茶叶达到最高值的时间不同,最早20 min达到最高。同一种类不同品种的茶叶茶氟溶出量差异较大,其中乌龙茶普遍较高,尤其以肉桂最高,花茶较低(见图3)。其原因可能是随着茶叶和水接触时间增加,茶叶中的可溶性氟逐渐溶出,到最大值后不再增加。到最高值后稍有下降,有可能是茶叶自身含量的不均一性,虽然取样时为放入均质袋混匀取样,但每一片茶叶含氟量不完全一致,新老叶片含量不一致。相同浸泡时间(1、5、10、20、30、40、60 min)的不同种类茶叶茶水其氟溶出含量具有显著性差异($F=6.482、6.685、6.792、8.130、6.660、5.401、6.407;P=0.003、0.002、0.002、0.001、0.002、0.006、0.003<0.05$)。

表1 回收率试验结果($n=6$)
Table 1 Results of recovery rate test ($n=6$)

样品	本底/(mg/kg)	加标值/(mg/kg)	测定值/(mg/L)	平均回收率/%	RSDs/%
水仙 (茶叶)	212.23	50.00	248.93	94.93	2.13
		100.00	328.84	105.32	1.98
		150.00	372.77	102.91	2.08
茉莉绿茶 (茶饮料)	0.65	0.30	0.92	96.86	1.02
		1.00	1.61	97.63	1.21
		1.20	1.88	101.64	1.07

注: 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)。



注: a. 绿茶; b. 黄茶; c. 红茶; d. 乌龙茶; e. 白茶; f. 花茶。

图3 一次投茶一次加水不同冲泡时间对茶水中氟离子质量浓度的影响

Fig.3 Effects of different brewing times on fluoride ion mass concentration in tea soup by adding tea once and water once

2.3.2 茶氟的溶出量与冲泡次数的关系

实验结果显示, 6 种茶叶均在第一次冲泡中有较高的氟离子溶出, 最低质量浓度为 0.071 mg/L, 最高质量浓度为 2.098 mg/L。随冲泡次数的增加, 茶叶中氟离子的溶出量先增加, 之后下降的趋势逐渐变缓。前 2 次冲泡溶出的氟离子含量可达茶叶中氟含量的 65%以上(见图 4)。其原因可能是第一泡和第二泡茶叶与水接触逐渐完全, 冲泡液中可以溶出较多的可溶性氟。第三、第四、第五泡中氟溶出量减少, 可能是大部分茶叶中的可溶性氟已被溶出。不同茶叶冲泡相同次数的茶水其氟溶出量具有显著性差异($F=4.318、3.161、5.082、7.732、4.962; P=0.014、0.041、0.007、0.001、0.008<0.05$)。

2.4 风险评估

采用方式一冲泡茶叶, 以茶氟溶出量最大值进行计算, 茶叶可溶性氟含量最低为桂花茶 18.75 mg/kg, 最高肉桂茶为 312.02 mg/kg; 采用方式二冲泡茶叶, 以 5 泡茶氟溶出量总和计算, 茶叶可溶性氟含量最低为桂花茶 20.30 mg/kg, 最高为肉桂茶 314.41 mg/kg(见表 2)。水仙和肉桂超过 NY 659—2003 的 200 mg/kg 茶氟限量标准。两种方式冲泡茶叶以 8 g/(人·d)计算茶氟日摄入量, 结果见表 2, 均低于我国茶氟日摄入量的限值 3.5 mg, 不高于世界卫生组织推荐的氟日摄入量成人为 2.0~4.0 mg/d, 与张易等^[34]的研究一致。茶饮料以 128 g/(人·d)计算氟日摄入量, 结果见表 3,

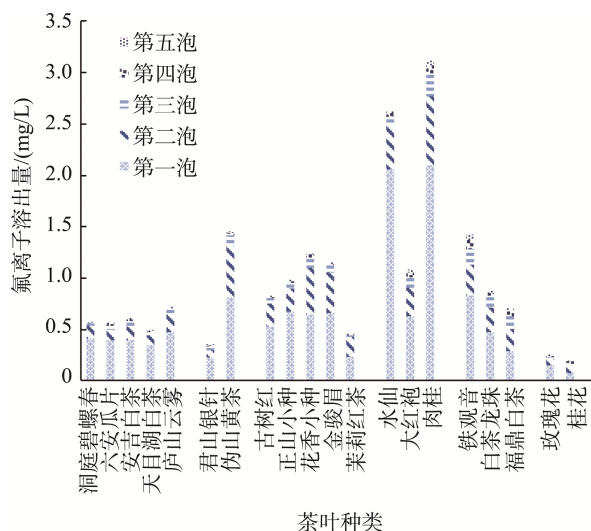


图 4 一次投茶多次加水 10 min 冲泡的茶水中氟离子浓度
Fig.4 Fluoride ion concentration in tea soup brewed by adding water for 10 min at a time

均低于我国和世界卫生组织推荐的氟日摄入量。

不同冲泡方式茶叶中氟 THQ<1, 茶饮料中氟 THQ<1, 对人体没有明显健康风险(见表 2 和表 3)。不同茶叶两种冲泡方式的茶氟溶出量、茶氟日摄入量和 THQ 采用 SPSS 27.0 独立样本 t 检验差异无统计学意义($P>0.05$)(见表 2)。

表 2 不同茶叶不同冲泡方式茶氟健康危害
Table 2 Health hazards of tea fluoride in different tea brewing different methods

茶叶种类	方式一			方式二			
	可溶性氟含量/(mg/kg)	氟日摄入量/mg	THQ	可溶性氟含量/(mg/kg)	氟日摄入量/mg	THQ	
绿茶	洞庭碧螺春	76.36	0.61	0.16	56.80	0.45	0.12
	万春银叶	79.49	0.64	0.16	56.78	0.45	0.12
	安吉白茶	55.16	0.44	0.11	61.00	0.49	0.13
	天目湖白茶	44.43	0.36	0.09	49.04	0.39	0.10
	庐山云雾	64.89	0.52	0.13	71.56	0.57	0.15
黄茶	君山银针	44.97	0.36	0.09	35.78	0.29	0.07
	沱山黄牙	119.83	0.96	0.25	145.65	1.17	0.30
	古树红	115.95	0.93	0.24	82.61	0.66	0.17
红茶	正山小种	76.23	0.61	0.16	97.65	0.78	0.20
	花香小种	122.84	0.98	0.25	124.87	1.00	0.26
	金骏眉	104.71	0.84	0.22	114.62	0.92	0.24
	茉莉红	70.06	0.56	0.15	45.01	0.36	0.09
乌龙茶	水仙	211.80	1.69	0.44	262.29	2.10	0.54
	大红袍	141.00	1.13	0.29	109.65	0.88	0.23
	肉桂	312.02	2.50	0.65	314.41	2.52	0.65
	铁观音	118.92	0.95	0.25	145.35	1.16	0.30
白茶	白茶龙珠	67.38	0.54	0.14	88.96	0.71	0.18
	福鼎白茶	75.57	0.60	0.16	72.68	0.58	0.15
花茶	玫瑰花	36.66	0.29	0.08	25.13	0.20	0.05
	桂花	18.75	0.15	0.04	20.30	0.16	0.04
<i>F</i>			0.003				
<i>t</i>			-0.052				
<i>P</i>			0.959				

表 3 茶饮料中氟健康危害

Table 3 Health hazards of fluoride in tea beverages

茶饮料种类	茶饮料氟浓度 (mg/kg)	茶饮料氟日摄入量 (mg)	THQ
茉莉绿茶	0.65	0.08	0.02
茉莉蜜茶	1.00	0.13	0.03
青梅绿茶	0.67	0.09	0.02
绿茶	1.05	0.13	0.03
绿茶	1.44	0.18	0.05
绿茶	0.64	0.08	0.02
红茶	0.77	0.10	0.03
柠檬红茶	0.60	0.08	0.02
青柑普洱	0.59	0.08	0.02
栀意乌龙	1.00	0.13	0.03
橘皮乌龙	1.39	0.18	0.05
蜜桃乌龙	0.72	0.09	0.02
乌龙茶	1.92	0.25	0.06
青提乌龙	0.81	0.10	0.03
蜜桃乌龙	0.67	0.09	0.02
茉莉绿茶	0.65	0.08	0.02

3 讨论与结论

本研究通过选择合适吸附材料、优化吸附净化方式,建立了活性炭净化-离子色谱法检测茶水及茶饮料中氟离子含量的方法,该方法有较宽的线性范围,通用性强,灵敏度高,准确性好,操作简单,出峰时间短,绿色环保,对于批量样品方便操作,具有实用价值。有效解决了茶水及茶饮料中氟和有机酸色谱峰难分离的问题,避免了价格高且活化条件烦琐的 SPE-GAC 小柱的使用。可实现茶水及茶饮料中氟含量的快速、批量测定。

本研究将绿茶、红茶、黄茶、乌龙茶、白茶以及花茶茶叶经两种人们常用的方式冲泡,并检测茶水中茶氟溶出量分析其变化趋势,发现 6 种茶叶中氟离子溶出量随着泡时间的延长达到最高值;不同茶叶达到最高值的时间不同,最早 20 min 达到最高。故饮茶时应尽量避免长时间浸泡茶叶。在冲泡同样的时间下,首次冲泡茶叶中氟离子溶出量最高;故可采用洗茶的方式减少茶氟的摄入。以两种冲泡方式获得的最高茶氟溶出量进行健康风险评估,乌龙茶的茶氟溶出量最高,与胡文秀等^[35]的研究一致。两种冲泡方式的茶氟日摄入量无统计学差异($P>0.05$)。

以该法检测 6 种茶叶在两种冲泡方式下获得的茶氟日摄入量以及茶饮料中茶氟日摄入量均符合我国和世界卫生组织推荐的氟日摄入量限值要求。茶饮料中氟的日均摄入量较茶叶的氟日均摄入量小的多,主要是由于茶饮料的日均摄入量为 128 g/人,茶水的日均摄入量为 1250 mL/人^[36],

茶饮料较茶水的日摄入量小的多。茶水和茶饮料中氟的 THQ 均小于 1,对人体没有显著健康风险。

本研究仅分析了用纯水冲泡 6 种茶叶的茶氟健康风险评估,正常的冲泡水中依然含有氟离子,故真正进入人体的氟离子高于茶叶冲泡液中氟离子含量,应尽量选择茶叶含氟量低的茶叶。茶叶种类较多,不同生长环境、栽培措施、老叶和新叶含氟量差异较大^[37-39],茶树越成熟,茶叶中氟含量越高^[40]。不同地区饮茶习惯不尽相同,而且不同地区冲泡茶叶的水中氟含量不同,今后将继续进一步研究其他茶叶、饮茶习惯、不同冲泡水以及不同冲泡水温获得的茶氟含量对人群健康风险的分析。

参考文献

- [1] 邵苏日嘎拉,李永春,周文辉,等.宁夏固原市原州区高氟地区氟对人体健康的影响[J].岩矿测试,2021,40(6):919-929.
TAI SRGL, LI YC, ZHOU WH, *et al.* Effect of fluorine on human health in high-fluorine areas in Yuanzhou District, Guyuan City, Ningxia autonomous region [J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(6): 919-929.
- [2] 路慧哲,杜凤沛,李向东.氟、碘、硒与人体健康[J].大学化学,2010(S1):90-93.
LU HZ, DU FP, LI XD. Fluorine, iodine, selenium and human health [J]. University Chemistry, 2010(S1): 90-93.
- [3] 张庆枝,肖长春.2020—2022年合肥市饮用水氟化物特征、影响因素及健康风险[J].实用预防医学,2024,31(9):1073-1078.
ZHANG QZ, XIAO CC. Characteristics, influencing factors and health risks of fluoride in drinking water in Hefei City from 2020 to 2022 [J]. Practical Preventive Medicine, 2024, 31(9): 1073-1078.
- [4] 毛丽翠,潘立阳,杨世宏.2019—2023年大连市地方性氟中毒监测结果分析[J].中国地方病防治,2024,39(4):330-331.
MAO LC, PAN LY, YANG SH. Analysis of monitoring results of endemic fluorosis in Dalian from 2019 to 2023 [J]. Prevention and Control of Endemic Diseases in China, 2024, 39(4): 330-331.
- [5] 杨永建.氟对人体健康的影响[J].中国科技信息,2007(9):179-180.
YANG YJ. Effects of fluoride on human health [J]. China Science and Technology Information, 2007(9): 179-180.
- [6] 周蓉,杨敏,丁琼洁,等.2023年陕西省饮水型地方性氟中毒病区儿童氟斑牙和龋齿患病调查结果分析[J].环境与健康杂志,2024,41(9):783-787.
ZHOU R, YANG M, DING QJ, *et al.* Investigation results of dental fluorosis and dental caries among children in drinking water endemic fluorosis area of Shaanxi Province in 2023 [J]. Journal of Environment and Health, 2024, 41(9): 783-787.
- [7] 屈晶,周光明.茶氟和尿氟含量的离子色谱测定法[J].环境与健康杂志,2010,27(6):520-521.
QU J, ZHOU GM. Determination of fluoride in tea and urine by ion chromatography [J]. Journal of Environment and Health, 2010, 27(6): 520-521.
- [8] 刘盼盼,郑鹏程,龚自明,等.青砖茶中氟及其浸出特性研究[J].食品

- 科技, 2018, 43(12): 90-94.
- LIU PP, ZHENG PC, GONG ZM, *et al.* Study on fluorine contents in Qingzhu tea and its extracting characteristics [J]. Food Science and Technology, 2018, 43(12): 90-94.
- [9] 朱正强, 刘毅. 四川省雅安地区茶氟含量测定及结果分析[J]. 环境与健康杂志, 2007, 24(4): 249-250.
- ZHU ZQ, LIU Y. Determination of fluoride in tea in Sichuan Province Ya'an region [J]. Journal of Environment and Health, 2007, 24(4): 249-250.
- [10] 方毅辉. 武夷红茶标准水浸出物指标调整必要性研究[J]. 食品安全导刊, 2024(22): 84-86, 93.
- FANG YH. Research on the necessity of adjusting the standard water extract indicators of Bohea Tea [J]. China Food Safety Magazine, 2024(22): 84-86, 93.
- [11] 高峰, 程喜明, 朱平丽, 等. 微波消解-离子色谱法检测茶叶中痕量氟离子[J]. 现代仪器, 2010, 16(6): 29-31, 34.
- GAO F, CHENG XM, ZHU PL, *et al.* Determination of trace fluorine in tea by microwave digestion-ion chromatography [J]. Modern Instruments & Medical Treatment, 2010, 16(6): 29-31, 34.
- [12] 吴远兰, 贺军辉, 高兵财, 等. 安化黑茶含氟量测定方法验证及氟含量现状分析[J/OL]. 茶叶通讯, 1-7. [2024-03-28]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/43.1106.S.20240326.1519.032.html>
- WU YL, HE JH, GAO BC, *et al.* Verification of determination method and analysis of fluorine content in Anhua black tea [J/OL]. Tea Communication, 1-7. [2024-03-28]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/43.1106.S.20240326.1519.032.html>
- [13] 陈文, 李文升, 范长利, 等. 氟的单扫描极谱测定改进体系研究及分析应用[J]. 分析实验室, 2009, 28(5): 11-15.
- CHEN W, LI WS, FAN CL, *et al.* Study on reformative system of single-sweep polarography for determination of fluorine and its application [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2009, 28(5): 11-15.
- [14] 陈小聪, 刘珈伶, 段玉林, 等. 高效液相色谱法测定茶叶中的氟含量[J]. 中国食物与营养, 2017, 23(7): 10-12.
- CHEN XC, LIU JL, DUAN YL, *et al.* Detection on fluoride in tea by high performance liquid chromatography [J]. Food and Nutrition in China, 2017, 23(7): 10-12.
- [15] 尹秀贞, 牛淑妍, 张涛, 等. 离子色谱法测定茶叶中的游离氟[J]. 青岛科技大学学报(自然科学版), 2021, 42(5): 14-18.
- YIN XZ, NIU SY, ZHANG T, *et al.* Determination of free fluorine in tea by ion chromatography [J]. Journal of Qingdao University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2021, 42(5): 14-18.
- [16] 朱琨语, 春晓娅, 倪德江, 等. 青砖茶原料采收方式与嫩度对茶叶氟含量及品质的影响[J]. 食品安全质量检测学报, 2023, 14(10): 206-212.
- ZHU JY, CHUN XY, NI DJ, *et al.* Effects of different harvesting methods and tenderness of fresh leaf on fluorine content and quality of Qingzhu tea [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2023, 14(10): 206-212.
- [17] 王娅, 陈伯涛, 姚福荣, 等. 超声波萃取-离子选择电极法测定茶叶中氟含量[J]. 安徽农业科学, 2012, 40(3): 1445-1447.
- WANG Y, CHEN BT, YAO FR, *et al.* Determination on fluoride content in tea by ultrasonic extraction and ion-selective electrode method [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2012, 40(3): 1445-1447.
- [18] 洪祥奇, 林庆光, 张楚生. 灰化-离子色谱法测定茶叶中总氟的研究[J]. 海峡预防医学杂志, 2012, 18(1): 64-65.
- HONG XQ, LIN QG, ZHANG CS. Study on determination of total fluorine in tea by ashing and ion chromatography [J]. Strait Journal of Preventive Medicine, 2012, 18(1): 64-65.
- [19] 章骅, 陈旭艳, 彭杨思. 氧弹燃烧-离子色谱法测定茶叶中的氟[J]. 食品研究与开发, 2019, 40(3): 172-176.
- ZHANG H, CHEN XY, PENG YS. Determination of fluorine in tea by ion chromatography with oxygen bomb combustion [J]. Food Research and Development, 2019, 40(3): 172-176.
- [20] 刘峰, 薛超, 邓叶延, 等. 扩散吸收提取-离子色谱法测定茶叶中氟含量[J]. 检验检疫学刊, 2020, 30(1): 15-17.
- LIU F, XUE C, DENG YY, *et al.* Determination of fluoride in tea by diffusion absorption extraction-ion chromatography [J]. Quality Safety Inspection and Testing, 2020, 30(1): 15-17.
- [21] 涂云飞. 茶关联的氟素含量测定技术研究进展[J]. 茶叶学报, 2022, 63(3): 199-206.
- TU YF. Advances in fluoride determination of tea [J]. Acta Tea Sinica, 2022, 63(3): 199-206.
- [22] 吴梅, 陈祝军, 钱志荣. 一种方便使用的无菌均质袋: 中国, CN221988528U [P]. 2024-11-12.
- WU M, CHEN ZJ, QIAN ZR. A sterile homogeneous bag for easy use: China, CN221988528U [P]. 2024-11-12.
- [23] 吴梅, 黄峰, 施菊萍. 一种组合式均质袋放置架: 中国, CN221661347U [P]. 2024-09-06.
- WU M, HUANG F, SHI JP. A combination type homogeneous bag placement rack: China, CN221661347U [P]. 2024-09-06.
- [24] 高观世, 侯波, 龚雪莲, 等. 不同影响因子对茶叶中氟浸出率影响的研究[J]. 西南农业学报, 2009, 22(1): 177-181.
- GAO GS, HOU B, GONG XL, *et al.* Influence of different factors on fluorine leaching rate in tea [J]. Southwest China Journal of Agricultural Sciences, 2009, 22(1): 177-181.
- [25] CAO H, QIAO L, ZHANG H, *et al.* Exposure and risk assessment for aluminium and heavy metals in Puerh tea [J]. Science of the Total Environment, 2010, 408(14): 2777-2784.
- [26] LI L, FU QL, ACHAL V, *et al.* A comparison of the potential health risk of aluminum and heavy metals in tea leaves and tea infusion of commercially available green tea in Jiangxi, China [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2015, 187: 1-12.
- [27] 许晓丽, 于冬梅, 房红芸, 等. 2016—2017年中国中学生饮料消费现状分析[J]. 中国食物与营养, 2021, 27(4): 11-15.
- XU XL, YU DM, FANG HY, *et al.* The consumption of beverages by Chinese middle school students from 2016 to 2017 [J]. Food and Nutrition in China, 2021, 27(4): 11-15.
- [28] 阮建云, 杨亚军, 马立锋. 茶叶氟研究进展: 累积特性、含量及安全性评价[J]. 茶叶科学, 2007, 27(1): 1-7.

- RUAN JY, YANG YJ, MA LF. Recent progress in the research on fluoride in tea: Accumulation characteristics by plants and concentrations in products with regarding to the impact on human health [J]. *Journal of Tea Science*, 2007, 27(1): 1-7.
- [29] 王冰, 吴飞, 王睿, 等. 不同前处理方法对藻类及其制品中铝含量测定的影响及其风险评估[J]. *食品安全质量检测学报*, 2024, 15(16): 284-291.
- WANG B, WU F, WANG R, *et al.* Effects of different pretreatment methods on the determination of aluminum content in algae and algae products and risk assessment [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2024, 15(16): 284-291.
- [30] FU QL, LIU Y, LI L, *et al.* A survey on the heavy metal contents in Chinese traditional egg products and their potential health risk assessment [J]. *Food Additives & Contaminants: Part B*, 2014, 7(2): 99-105.
- [31] 雷佩玉, 郑晶利, 贾茹, 等. 陕西省饮水型地方性氟中毒病区氟化物健康风险评估[J]. *中华地方病学杂志*, 2022, 41(3): 221-225.
- LEI PY, ZHENG JL, JIA R, *et al.* Health risk assessment of fluoride in drinking-water-borne endemic fluorosis areas in Shaanxi Province [J]. *Chinese Journal of Endemiology*, 2022, 41(3): 221-225.
- [32] 顾丰颖, 丁雅楠, 朱金锦, 等. 我国小麦镍的污染调查及健康风险评估[J]. *核农学报*, 2022, 36(12): 2447-2454.
- GU FY, DING YN, ZHU JJ, *et al.* Exposure and health risk assessment of nickel in wheat in China [J]. *Journal of Nuclear Agricultural Sciences*, 2022, 36(12): 2447-2454.
- [33] 刘欣, 岳艳丽, 黄海涛, 等. 固相萃取净化-离子色谱法测定不同生长期新鲜烟叶中的 7 种无机阴离子[J]. *中国无机分析化学*, 2023, 13(2): 183-189.
- LIU X, YUE YL, HUANG HT, *et al.* Determination of 7 inorganic anions in fresh tobacco leaves at different growth stage by ion chromatography method with solid phase extraction cleanup [J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2023, 13(2): 183-189.
- [34] 张易, 蔡荟梅, 付正来, 等. 国内市售茶叶中氟化物含量调查[J]. *环境与健康杂志*, 2013, 30(9): 797-799.
- ZHANG Y, CAI HM, FU ZL, *et al.* Investigation of fluoride content in domestic tea [J]. *Journal of Environment and Health*, 2013, 30(9): 797-799.
- [35] 胡文秀, 张欢, 周金飒, 等. 2017-2019 年石家庄市市售茶叶浸出液中氟含量调查分析[J]. *中华地方病学杂志*, 2020, 39(12): 901-905.
- HU WX, ZHANG H, ZHOU JS, *et al.* Analysis of fluoride level in tea leachate from Shijiazhuang City from 2017 to 2019 [J]. *Chinese Journal of Endemiology*, 2020, 39(12): 901-905.
- [36] 云奋, 叶海涓, 黄涵. 海南省市售苦丁茶和鹧鸪茶及茶汤中 9 种元素污染特征及健康风险评估[J]. *实用预防医学*, 2021, 28(9): 1054-1058.
- YUN F, YE HM, HUANG H. Pollution characteristics and health risk assessment of nine elements in commercially available Kuding and Partridge tea leaves and their infusions in Hainan Province [J]. *Practical Preventive Medicine*, 2021, 28(9): 1054-1058.
- [37] 何敏. 我国茶叶在种植环节的质量安全问题及对策[J]. *农业开发与装备*, 2021(1): 96-97.
- HE M. Quality and safety problems and countermeasures of tea in planting link in China [J]. *Agricultural Development and Equipments*, 2021(1): 96-97.
- [38] 刘淑娟, 钟兴刚, 覃事永, 等. 茶叶氟含量现状及控氟措施研究进展[J]. *茶叶通讯*, 2016, 43(3): 41-45.
- LIU SJ, ZHONG XG, QIN SY, *et al.* Review of current situation of fluorine content in tea and research progress in control measures [J]. *Tea Communication*, 2016, 43(3): 41-45.
- [39] 张悦, 马婉君, 严寒, 等. 165 个茶叶样品中的氟含量水平分析和基于斑马鱼模型的骨毒性研究[J]. *食品科技*, 2023, 48(3): 80-88.
- ZHANG Y, MA WJ, YAN H, *et al.* Research on the content level of fluorine in 165 tea samples and its osteotoxicity based on the zebrafish experiment model [J]. *Food Science and Technology*, 2023, 48(3): 80-88.
- [40] 王芳, 孙晓红, 林长松, 等. 基于时空与风险物视角的茶叶风险分级模型的构建[J]. *食品安全质量检测学报*, 2022, 13(13): 4098-4106.
- WANG F, SUN XH, LIN CS, *et al.* Construction of tea risk classification model based on space-time and risk object perspective [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2022, 13(13): 4098-4106.

(责任编辑: 安香玉 韩晓红)