

# 食品中氟的赋存形态及其分析方法\*

徐霞 应兴华 段彬伍

(农业部稻米及制品质量监督检验测试中心,中国水稻研究所,杭州,310006)

**摘 要** 氟是人体必需的微量元素之一,通常以各种多元无机态或有机态形式存在。文中阐述了食品中氟的赋存形态及其分析方法,研究了灰化、碱熔、微量扩散、氧瓶燃烧、酸浸提及高温燃烧水解等前处理方法提取氟的形态差异,并对食品中氟的分析提出了建议。

**关键词** 氟,赋存形态,分析方法,食品

“氟具有高度的生物活性,在动植物体内无生物降解作用,不仅在严重污染时能明显危害人和动植物,而且即使低水平的污染也能通过生物富集和食物链作用对人体健康造成一定的危害。”氟通常以各种多元无机态( $F^-$ 、 $SiF_6^{2-}$ 、 $AlF_6^{3-}$ 、 $FeF_6^{3-}$ 等)或有机态形式存在。不同形态的氟化物,被人体吸收的情况不同,对人的毒性也不同。已有研究发现无机氟化物能在一些蔬菜体内转化为毒性更强的有机氟化物(如氟乙酸和氟柠檬酸)<sup>[1]</sup>。1970年代以来,我国的分析工作者们对氟的分析方法进行了大量研究,但主要集中在氟的定量分析上,而对于氟的赋存形态研究较少,相关报道也多见于氟病区环境样品中或土壤中氟的赋存形态研究<sup>[2-4]</sup>。因此本文系统阐述了食品中氟的赋存形态及其分析方法,探讨了不同前处理方法所提取氟的形态差异,为食品中氟的赋存形态研究提供一定的科学依据和理论基础,对深入研究人体氟化物摄入具有一定的卫生学意义。

## 1 氟的赋存形态

目前,对于氟的形态划分较多见于土壤界,而关于食品中氟的形态划分提及较少。国内学者大多将土壤中的氟简单区分为总氟和水溶性氟。也有学者根据浸提试验,将煤中的氟分为酸浸提态氟、碱浸提态氟、水浸提态氟和盐浸提态氟<sup>[2]</sup>。陈雪青等人研究了粮食中水溶性、酸溶性和总氟化物的测定,发现其中总氟含量中的70%以上为酸溶性氟化物<sup>[3]</sup>。此外,有人根据其他微量元素的分级特点,将土壤中的氟依次分为水溶态氟、可交换态氟、铁锰结合态氟、有机束缚态氟和残余态氟<sup>[4]</sup>。Gilpin等人<sup>[5]</sup>则将土壤氟区分为总氟、水溶态氟和树脂交换态氟。迄今,学

术界针对氟的赋存形态尚未形成一致观点。从上述各种观点不难看出,氟的存在形态极为复杂,关于氟在各环境介质中的赋存形态亟待深入的研究。

## 2 不同存在形态氟化物的前处理方法

样品的预处理是整个分析过程的关键,不同的前处理方法所测得的氟化物的形态各不相同。已有研究发现,不同的前处理方法所测得的粮食、蔬菜中的氟化物含量有显著的差异<sup>[6]</sup>。食品中氟化物的前处理方法主要有灰化、碱熔、微量扩散、氧瓶燃烧、酸浸提、高温燃烧水解等,根据文献报道,现将各种不同的前处理方法所测得氟化物形态作一比较(见表1)。

表1 食品中氟化物测定的前处理方法比较

前处理方法	氟化物形态	样 品
灰化-蒸馏 <sup>[7]</sup>	总 氟	食 品
微量扩散 <sup>[8,9]</sup>	氟化物(除残渣态以外)	含氟量较低的生物样品
酸浸提 <sup>[8,10]</sup>	可溶性氟(水溶性、酸溶性和盐交换态)	植物样品
氧瓶燃烧 <sup>[11,12]</sup>	氟化物(除残渣态以外)	含氟量较高的样品(样品量<0.1g)
连续充氧燃烧 <sup>[13]</sup>	氟化物(除残渣态以外)	生物样品(样品量<1g)
高温燃烧水解 <sup>[14]</sup>	总 氟	环境样品、生物样品
水浸提 <sup>[15]</sup>	水溶性氟	茶叶浸出液

从表1中可以看出,通过不同的前处理方法所测得的氟化物形态是有差异的。浸提法无法测定食品中残渣态和有机态的氟化物,当样品中存在酸不溶性氟化物或有机氟化物时,测定食品中氟化物的总量则必须采用灰化-蒸馏或高温燃烧水解等方法,以避免测定值的总体偏低。灰化-蒸馏法则是一种较为经典的样品前处理方法,国际公职分析化学家联合会(AOAC)也将其用于测定食品中氟的前处理<sup>[7]</sup>。但该法步骤较为繁琐,且敞开式体系易导致氟的损失,而高温燃烧水解法则需特殊的燃烧水解装置。微量扩散法是上述方法中最为准确的一种前处理方

第一作者:硕士,助理研究员。  
\* 农业部行业标准资助项目(No. 06101)  
收稿日期:2005-05-30,改回日期:2005-08-20

式<sup>[9]</sup>,该法也被用于我国国家标准中测定食品中氟的样品前处理<sup>[8]</sup>。

### 3 氟化物的测定方法

氟化物的测定方法主要分为两类,即直接法和间接法。直接法是样品不经任何预处理直接用仪器测定,如质子诱导 $\gamma$ 射线发射光谱法(PIGE)直接测定样品中的氟,该方法是建立在 $N^9$ 质子激活法(或中子激活法)基础上的目前最为先进的分析方法,不仅消除了样品基体和化学形态对测定造成的影响,而且提高了方法的灵敏度,唯一的缺点是仪器所必需的质子或中子源很难获得,因此在很大程度上限制了该方法的普及。

目前,测定氟化物最常用的方法是间接法,即经过适当的预处理使样品中各种形态的氟化物定量转化成可溶性氟离子溶液,然后用化学法或仪器法测定。主要有化学滴定法、比色法、电极法和色谱法,此外荧光猝灭法<sup>[16]</sup>也可用于测定。根据已有的文献报道,表2中列举了几种常见的氟化物的测定方法。

表2 氟化物的测定方法

样 品	测定方法	前处理方法	检出限	参考文献
食 品	化学滴定	灰化蒸馏	1.25mg/kg	[7]
食品(不溶性)	化学滴定	灰化蒸馏	$\leq 10.0$ mg	[17]
食品(可溶性)	荧光猝灭法	灰 化	0.05mg	[16]
食 品	氟试剂比色	微量扩散法	0.10 mg/kg	[8]
食 品	氟试剂比色	灰化蒸馏	1.25 mg/kg	[8]
食 品	氟离子选择电极	微量扩散法	0.05mg/g(dry wt)	[9]
玉 米	气相色谱法	灰化蒸馏	0.005mg/L	[18]
茶叶浸出液	离子色谱法	水浸提	0.05mg/L	[15]

#### 3.1 化学滴定法

化学滴定法是测定食品中氟较为经典的方法, AOAC 即将其列入测定食品中氟的官方标准<sup>[7]</sup>,滴定法的原理为在酸性溶液中茜素磺酸盐与钍盐形成红紫色络合物,氟离子存在时,形成浅粉色的氟化钍离子而使溶液褪色。该方法适用的范围较广,能测定纤维性和高脂、高油性的食品,分解样品完全,但分析周期长,分析称样量大(干样 $\geq 20$  g),对于低氟食品,方法的精密密度较差。同时,茜素钍盐与氟离子的作用过程受到各种因素影响,所以实验中必须严格控制样品和标准系列显色剂的加入量和放置时间。

#### 3.2 分光光度法

分光光度法分增色法和减色法2种,目前较为常用的是氟试剂比色法。该法的原理是氟与茜素络合酮和硝酸钼反应生成蓝色三元络合物,其颜色随氟离子浓度的增加而加深。比色法和化学滴定法都需要

通过蒸馏法预先将氟从样品中分离出来后再进行测定,灵敏度较低,且温度、时间对显色的影响较大。

#### 3.3 氟离子选择电极法

氟离子选择电极法是测定食品中氟化物较为快捷的方法之一,该法的原理是氟电极中的氟化镧单晶膜对氟离子产生选择性的对数响应,电位差随溶液中氟离子的活度改变而变化,电位变化符合能斯特公式,根据电位差求出氟离子浓度。由于电极法是利用电极对氟离子的专属响应,因此无需预先将氟从本底干扰中分离出来,但要进行直接的电位测量,则需加入一定的缓冲剂和络合剂,以控制溶液的pH值和总离子强度,以减少氢氧根和一些高价阳离子( $Fe^{3+}$ 、 $Al^{3+}$ 等)的干扰。

氟离子选择电极法较适合高氟的纤维性食品中氟化物的测定,不适用于氟含量较低的食品。电极法中常用的浸提方式有酸碱浸提(0.05 mol/L  $HNO_3$  和 0.1 mol/L  $KOH$ )和酸浸提(0.5 mol/L  $H_2SO_4$ 、0.1 mol/L  $HClO_4$  或 1 mol/L  $HCl$ )。根据测定步骤的不同,可以分为标准曲线法和标准加入法。有研究表明,标准曲线法对测定溶液pH值要求在5~6,且测定易受温度的影响,而采用标准加入法则较为简单省时<sup>[10]</sup>。

#### 3.4 色谱法

色谱法测定食品中氟化物的灵敏度高,检测限较低,较适合痕量分析,主要有气相色谱法和离子色谱法。气相色谱法测定样品中的氟需对分析物进行衍生化处理,其原理是根据烷基硅烷水解生成硅醇,与氟反应生成气态氟硅烷,然后用顶空气相色谱法(FID)直接进样定量分析。离子色谱法是1970年代发展起来的一种新的液相色谱技术,它是利用阴离子交换树脂将氟离子与其他阴离子分离,无需衍生化,较气相色谱法更为简单。目前,离子色谱法已广泛应用于水体中包括氟离子在内的多种阴离子测定,其灵敏度高,重复性好,样品的前处理简单。随着离子色谱的不断发展,该方法已日益成为测定各种阴离子的首选方法。

### 4 结 语

针对食品中不同的样品或同一样品中不同赋存形态的氟化物,选择合适的预处理方法和测定方法,是准确分析的前提和基础。对于食品中氟化物的各种存在形态,有学者认为只有离子态和酸性不稳定态氟对人体才有生物学意义<sup>[6]</sup>。因此,笔者建议采用

简单易行的前处理和测定方法(如离子色谱法、氟离子电极法等),以获得快速准确的测定结果。

### 参 考 文 献

- 1 Stevens D P, McLaughlin M J, Alston A M. Phytotoxicity of hydrogen fluoride and fluoroborate and their uptake from solution culture by *Lycopersicon esculentum* and *Avena sativa* [J]. Plant Soil, 1998, 200: 175~184
- 2 陈庆沐, 刘玉兰. 氟的土壤地球化学与地方性氟中毒[J]. 环境科学, 1981, 2(6): 5~9
- 3 陈雪青, 孙淑庄, 秦 耘, 等. 煤烟型氟中毒地区环境样品中氟化物存在形态的初步研究[J]. 中国公共卫生学报, 1990, 9(2): 83~86
- 4 吴卫红, 谢正苗, 徐建明, 等. 不同土壤中氟赋存形态特征及其影响因素[J]. 环境科学, 2002, 23(2): 104~108
- 5 Gilpin L, Johnson A H. Fluoride in agriculture soils of south-eastern Pennsylvania[J]. Soil Sci Soc Am J, 1980, 44: 255~258
- 6 万桂敏. 粮食蔬菜中氟化物分析方法的比较研究[J]. 中国地方病杂志, 1988, T(6): 337~339
- 7 AOAC, Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists (15th ed), Philadelphia: Association of Official Analytical Chemists, 1990, 944.08
- 8 GB/T5009.18—2003, 食品中氟的测定[S]
- 9 Dabeka R W, McKenzie A D, Conacher H B. Microdiffusion and fluoride-specific electrode determination of fluoride in foods[J]. J Assoc Off Anal Chem, 1979, 62(5): 1 065~1 069
- 10 李宗澧, 刘 静. 离子选择电极快速测定植物中氟[J]. 分析化学, 1992, 20(2): 244
- 11 上海职防院. 国产氟离子选择电极在劳动卫生学和职业病中的应用[J]. 分析化学, 1975, 3(5): 367
- 12 郁梦德, 余清发, 颜其玉. 用燃烧法测定植物叶片中的氯、硫、氟[J]. 环境科学, 1978, 1(5): 38~42
- 13 俞克力. 连续充氧燃烧测定生物样品中总氟[J]. 中国公共卫生, 1994, 10(7): 310~311
- 14 冯福建, 刘晓平, 虞江萍, 等. 环境样品中氟的测定[J]. 卫生研究, 2004, 33(3): 288~291
- 15 谷仕敏, 查河霞, 宋黎军. 茶叶浸出液中氟化物的离子色谱法测定法[J]. 职业与健康, 2004, 20(6): 49~50
- 16 AOAC, Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists (15th ed), Philadelphia: Association of Official Analytical Chemists, 1990, 954.05
- 17 AOAC, Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists (15th ed), Philadelphia: Association of Official Analytical Chemists, 1990, 975.28
- 18 沈立明, 王凤, 滕 军. 顶空气相色谱法测定玉米中的氟[J]. 贵阳医学院学报, 2002, 27(5): 459~460

## Study on the Forms of Fluorine in Foods and Its Analysis Methods

Xu Xia Ying Xinghua Duan Binwu

(Rice Product Quality Supervision and Inspection Center, Ministry of Agriculture,  
China National Rice Research Institute, Hangzhou, 310006, China)

**ABSTRACT** Fluorine, one of the necessary trace elements of human beings is presented in the forms of inorganic and organic compounds in foods, such as sodium fluoride, silicon fluoride, and fluoroacetate etc. Study on the forms and analytical methods of fluorine in foods are reviewed with 18 references. The pretreatment methods of fluoride determination include using, fusion with alkali, microdiffusion, oxygen flask combustion, digestion with acid and combustion-hydrolysis are discussed, and some suggestions for determination of fluoride in food are put forward based on the conclusions.

**Key words** fluorine, form, analytical method, food

行业动态

### 国际领先的农产品黄曲霉毒素速测仪研制成功

农产品黄曲霉毒素速测仪近日在武汉研制成功, 16min 就能测出农产品中强致癌物, 超过了国际上最快 1h 的检测纪录。这项技术目前已通过湖北省科技厅组织的专家鉴定。专家认为, 该检测仪检测灵敏度强、准确度高, 不仅填补了国内空白, 并且优于国内外同类检测技术, 达到国际先进水平。

黄曲霉毒素 B1(简称 AFB1)被国际上列入特别毒物质, 并严格控制。由于黄曲霉毒素可以发生在农作物生长、收获、晾干、加工和贮藏的任何环节, 因此极易污染花生、玉米、大米、大豆、食用植物油、饼粕及饲料等农产品, 并由此直接进入食物链, 造成淀粉类食品、动物性食品与肉、蛋、奶等的连锁污染。

目前国际上对农产品中黄曲霉毒素含量的检测, 已成为强制性贸易技术措施。而我国原来缺少适于现场和口岸检测的快速、简便、定量黄曲霉毒素检测技术。项目主持人李培武研究员说, 国际、国内检测黄曲霉毒素的方法很多, 但大都需要固定的大型精密仪器, 操作复杂, 耗时长, 检测成本较高。该所数位科学家经过 10 年艰苦研究, 终于攻克这道“难题”。

目前, 该项研究成果已向国家专利局申请 2 项发明专利。