

九华黄精 9 蒸 9 晒加工过程中重金属含量的变化及安全性

李九九¹, 赵成仕², 汪光军¹, 陈文军^{1*}

(1. 安徽医科大学公共卫生学院, 合肥 230032; 2. 安徽国科检测科技有限公司, 合肥 230041)

摘 要: **目的** 探究 9 蒸 9 晒炮制不同加工阶段九华黄精中重金属和有害元素的含量变化。**方法** 根据国家标准 GB 5009.3-2016《食品安全国家标准 食品中水分的测定》、GB 5009.268-2016《食品安全国家标准 食品中多元素的测定》和 GB 5009.17-2014《食品安全国家标准 食品中总汞及有机汞的测定》, 检测不同蒸晒阶段的九华黄精的水分和铅、砷、汞、镉、铜、铬、锰、钼 8 种元素的含量并比较分析。**结果** 九华黄精中汞和钼未检出, 9 蒸 9 晒炮制过程中, 随着蒸晒次数的增加, 重金属和有害元素的浓度被相应增加, 但铅、砷、镉 3 种重金属的浓度却是在 5 蒸 5 晒时达到最高, 随后又下降。九华黄精中重金属含量低于《中国药典》(2020)和《代用茶》标准中规定限量, 但铅含量高于新鲜蔬菜和蔬菜制品限量。**结论** 九华黄精用作中药材及生产代用茶时, 其重金属和有害元素的含量是在安全范围内, 但不宜作为菜肴烹调原料。

关键词: 九华黄精; 九蒸九晒; 重金属; 代用茶

Changes and safety of heavy metals content in *Polygonatum cyrtoneura* Hua in Jiuhua mountain during nine times steamed and sun-bathed processing

LI Jiu-Jiu¹, ZHAO Cheng-Shi², WANG Guang-Jun¹, CHEN Wen-Jun^{1*}

(1. School of Public Health, Anhui Medical University, Hefei 230032, China;
2. Anhui Guoke Testing Technology Co. LTD. Hefei 230041, China)

ABSTRACT: Objective To explore the content changes of heavy metals and harmful elements in *Polygonatum cyrtoneura* Hua in Jiuhua mountain during nine times steamed and sun-bathed processing. **Methods** According to GB 5009.3-2016 *National food safety standards-Determination of water in food*, GB 5009.268-2016 *National food safety standards-Determination of multiple elements in food* and GB 5009.17-2014 *National food safety standards-Determination of total and organic mercury in food*, the moisture contents and the contents of lead, arsenic, mercury, cadmium, copper, chromium, manganese and molybdenum of *Polygonatum cyrtoneura* Hua in Jiuhua mountain in different processing stages were detected and compared. **Results** The mercury and molybdenum were not detected in *Polygonatum cyrtoneura* Hua in Jiuhua Mountain. During the processing of nine times steamed and sun-bathed for processing, the concentration of heavy metals and harmful elements increased with the increase of times of steaming and drying. However, the concentrations of lead, arsenic and cadmium reached their highest levels when they were

基金项目: 青阳县九华黄精康养产业研究院安徽省院士工作站研究项目(JHHJYSGZZ19001)

Fund: Supported by Anhui Academician Workstation of Polygonatum Cyrtoneura Hua in Jiuhua Mountain Keeping in Good Health Industry Research Institute in Qingyang (JHHJYSGZZ19001)

*通讯作者: 陈文军, 副教授, 主要研究方向为食品分析及功能性食品。E-mail: maozil@sina.com

*Corresponding author: CHEN Wen-Jun, Associate Professor, School of Public Health of Anhui Medical University, Hefei 230032, China. E-mail: maozil@sina.com

steamed and exposed to the sun for 5 d, and then decreased again. The content of heavy metals in *Polygonatum sibiricum* Jiuhua was lower than the limits specified in the *Chinese pharmacopoeia* (2020) and substitute tea safety standards, but the content of lead was higher than the limits of fresh vegetables and vegetable products. **Conclusion** The content of heavy metals and harmful elements in *Polygonatum sibiricum* Hua in Jiuhua mountain is safe when it is used as Chinese herbal medicine and substitute tea, but it is not recommended to be used as a raw material for cooking.

KEY WORDS: *Polygonatum cyrtoneura* Hua in Jiuhua mountain; steamed for nine times and sun-bathed for nine times; heavy metals; substitute tea

1 引言

黄精为百合科多年生草本植物黄精(*Polygonatum sibiricum* Red.)、滇黄精(*Polygonatum kingianum* Coll.et Hemsl.)或多花黄精(*Polygonatum cyrtoneura* Hua)的干燥根茎。黄精始载于晋代《名医别录》,具有滋阴润肺、健脾益肾等作用,同时也是我国卫计委公布的药食同源植物之一^[1]。我国为了保证食品安全,对食品铅、砷等重金属做了限量规定^[2],既将于 2020 年 12 月 30 日正式实施的《中国药典》(2020 版)^[3],也首次增加了中药黄精中重金属及有害元素的限量指导值。而目前对黄精的化学成分研究主要集中在多糖类、皂苷类、黄酮类、氨基酸等活性成分及矿物营养成分^[4-6]。

产自安徽省青阳县九华山风景区及周边区域的百合科植物多花黄精的根状茎干制品因其质量上佳,被国家市场监督管理总局(原国家质量监督检验检疫总局)批准为地理标志产品^[7]。为去除麻感,便于贮存,防止霉变、虫蛀,需对生黄精进行炮制。炮制的方法有多种,九华黄精主要以九蒸九晒为主^[5]。

为了解重金属在九华黄精加工过程中的变化,评价九华黄精的重金属污染状况以便进行产品质量控制,本研究对九华鲜黄精及其在九蒸九晒不同阶段的重金属含量进行了测定分析。

2 材料与方法

2.1 材料与试剂

来自九华黄精核心区域的鲜黄精、1 蒸 1 晒黄精、5 蒸 5 晒黄精、9 蒸 9 晒黄精(均由安徽精诚康腾农业开发有限公司制作提供)

所用水为 GB/T 6682《分析实验室用水规格和试验方法》^[8]规定的一级水。标准元素及内标元素:铅、砷、镉、铜、钼、铬、锰、汞、金(浓度为 1000 $\mu\text{g/mL}$, 国家有色金属及电子材料分析测试中心);硝酸、氢氧化钾(经纯化仪纯化,国药集团化学试剂有限公司);硼氢化钾(AR, 山东西亚化学股份有限公司)。

2.2 仪器与设备

ATX224 电子天平、ICPMS2030 电感耦合等离子体质谱仪(日本岛津公司); ULPHW-I 纯水仪(四川优谱超纯科技有限公司); SD-2000 酸纯化仪(莱伯泰科有限公司); MASTER40 微波消解仪(上海新仪微波化学科技有限公司); PF52 原子荧光分光光度计、TAS-990AFG 原子吸收分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司); ZXFD-A5090 鼓风干燥箱(上海智城分析仪器制造有限公司)。

2.3 实验方法

2.3.1 检测指标及方法

铅、砷、镉、铜、钼、铬、锰: GB 5009.268-2016《食品安全国家标准 食品中多元素的测定》^[9]第一法 电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)。

汞: GB 5009.17-2014《食品安全国家标准 食品中总汞及有机汞的测定》^[10]第一篇 食品中总汞的测定 第一法 原子荧光光谱分析法。

水分: GB 5009.3-2016《食品安全国家标准 食品中水分的测定》^[11]第一法 直接干燥法。

2.3.2 不同加工阶段九华黄精中各元素含量比较

上述 4 种样品分取 6 份,分别测定重金属和水分含量,结果以 $\bar{x} \pm s$ (平均值 $\pm$ 标准差)表示,采用 SPSS17.0 统计软件进行单因素方差分析,最小显著差异法(least significant difference, LSD)进行多重比较, $P < 0.05$ 认为差异具有统计学意义。

3 结果与分析

3.1 不同元素标准回归方程、检出限和定量限

通过测定不同浓度范围的标准溶液,得到各元素的标准回归方程、检出限和定量限,见表 1。

3.2 不同加工阶段样品中各元素含量比较

由不同加工阶段样品中各元素的含量可知(表 2), 8 种元素中,汞和钼在九华黄精的各加工阶段均未检出。另外 6 种元素在不同加工阶段的含量均存在显著性差异。

并且铬、铜、锰 3 种元素的含量随着蒸晒次数的增加而增加,而铅、砷、镉 3 种重金属的含量却是在 5 蒸 5 晒时最高,至 9 蒸 9 晒时相比 5 蒸 5 晒又有下降显著。一方面随着蒸晒次数的增加,样品中的水分不断减少,元素的浓度升高;另一方面,在蒸晒过程中,元素也会流失,浓

度降低。

为了了解在蒸晒加工过程中元素的流失情况,我们测定了不同加工阶段的样品的水分含量,结果见表 3,并将不同加工阶段样品中各元素含量进行水分校正至完全干燥状态下,校正后的含量见表 4。

表 1 各元素的标准回归方程、检出限和定量限
Table 1 Regression equation, correlations, LODs and LOQs of trace elements

元素名称	浓度范围/(mg/L)	回归方程	相关系数 r	检出限/(mg/kg)	定量限/(mg/kg)
铅	0~30.0	$\hat{Y} = 26.48X - 28.55$	0.9931	0.02	0.05
砷	0~30.0	$\hat{Y} = 1.818X - 1.886$	0.9922	0.003	0.010
镉	0~30.0	$\hat{Y} = 8.138X - 9.596$	0.9909	0.002	0.005
汞	0~8.0	$\hat{Y} = 168.693X - 20.089$	0.9997	0.003	0.010
铬	0~30.0	$\hat{Y} = 10.437X - 10.614$	0.9917	0.05	0.20
铜	0~1000.0	$\hat{Y} = 13.46X - 63.00$	0.9994	0.05	0.20
锰	0~1000.0	$\hat{Y} = 6.949X - 42.371$	0.9998	0.1	0.3
钼	0~100.0	$\hat{Y} = 330.72X + 900.77$	0.9979	0.01	0.03

表 2 不同加工阶段样品中各元素含量($n=6$)
Table 2 The content of trace elements at different processing stages ($n=6$)

元素	含量/(mg/kg)			
	鲜黄精	一蒸一晒黄精	五蒸五晒黄精	九蒸九晒黄精
铅	$0.31 \pm 0.02^{*\Delta}$	$0.70 \pm 0.01^{*\Delta}$	$1.93 \pm 0.07^{*#}$	$1.07 \pm 0.04^{*#\Delta}$
砷	$0.017 \pm 0.000^{*\Delta}$	$0.023 \pm 0.001^{*\Delta}$	$0.058 \pm 0.004^{*#}$	$0.051 \pm 0.002^{*#\Delta}$
镉	$0.057 \pm 0.002^{*\Delta}$	$0.180 \pm 0.008^{*\Delta}$	$0.431 \pm 0.009^{*#}$	$0.390 \pm 0.011^{*#\Delta}$
汞	ND	ND	ND	ND
铬	$0.33 \pm 0.01^{*\Delta}$	$0.37 \pm 0.01^{*\Delta}$	$0.26 \pm 0.01^{*#}$	$0.52 \pm 0.01^{*#\Delta}$
铜	$1.12 \pm 0.01^{*\Delta}$	$1.48 \pm 0.01^{*\Delta}$	$2.95 \pm 0.02^{*#}$	$3.25 \pm 0.07^{*#\Delta}$
锰	$20.6 \pm 1.3^{*\Delta}$	$33.3 \pm 0.9^{*\Delta}$	$72.9 \pm 0.6^{*#}$	$95.8 \pm 1.9^{*#\Delta}$
钼	ND	ND	ND	ND

注: *各元素内各组与鲜黄精比较, $P \leq 0.001$; #各元素内各组与一蒸一晒黄精比较, $P \leq 0.001$; Δ 各元素内各组与五蒸五晒黄精比较, $P \leq 0.001$ 。

表 3 不同加工阶段样品水分含量($n=6$)
Table 3 Moisture contents of samples at different processing stages ($n=6$)

	鲜黄精	1 蒸 1 晒黄精	5 蒸 5 晒黄精	9 蒸 9 晒黄精
水分含量(g/100 g)	81.2 ± 0.6	80.4 ± 0.6	41.5 ± 0.5	28.5 ± 0.2

表 4 经水分校正后不同加工阶段干燥样品中各元素含量(n=6)

Table 4 The content of trace elements at different processing stages in the dried samples after adjustment with the moisture factor (n=6)

元素	含量/(mg/kg)			
	鲜黄精	1 蒸 1 晒黄精	5 蒸 5 晒黄精	9 蒸 9 晒黄精
铅	1.67±0.08	3.55±0.05	3.30±0.13	1.50±0.05
砷	0.090±0.001	0.118±0.004	0.098±0.008	0.072±0.003
镉	0.304±0.010	0.917±0.040	0.736±0.015	0.546±0.015
汞	ND	ND	ND	ND
铬	1.74±0.03	1.90±0.05	0.45±0.01	0.72±0.02
铜	5.96±0.06	7.56±0.05	5.04±0.03	4.55±0.10
锰	109.5±6.9	169.8±4.4	124.6±1.0	133.9±2.6
钼	ND	ND	ND	ND

注: 除汞和钼, 表中所有元素各组间比较, $P<0.05$ 。

由表 3 可知, 鲜黄精的含水量非常高, 不易保存。经过 1 蒸 1 晒, 水分含量降低不明显; 但到了 5 蒸 5 晒, 水分流失加快, 含量降至鲜黄精的一半左右; 而到了 9 蒸 9 晒, 水分含量降至 30% 以下。由表 4 可知, 经过水分校正至完全干燥状态后, 除汞和钼未检出外, 所有元素在不同加工阶段的含量均存在显著性差异。鲜黄精经过 1 蒸 1 晒, 受到所用水、蒸锅等加工环境因素的影响, 所有元素均有所增加; 到了 5 蒸 5 晒, 随着蒸晒次数的增加, 元素在蒸的过程中不断溶于水而流失, 含量降低; 到了 9 蒸 9 晒, 元素进一步损失, 但铬、锰 2 种元素例外, 其含量反而再次上扬。因为本研究只选取了 1 蒸、5 蒸、9 蒸 3 个时间节点的样品, 并未检测每一蒸晒后的样品, 所以无法准确评估元素含量变化的具体拐点。

结合表 2 和表 4 的结果, 我们可以发现随着蒸晒加工次数的增加, 一方面样品中的元素或增加或流失, 另一方面样品中的水分持续不断的挥发, 当水分减少的程度高于元素流失的程度时, 实际样品中的元素浓度增大; 当水分减少的程度落后于元素流失的速度时, 实际样品的元素浓度反而减小。表 2 结果提示在蒸晒过程中, 一般水分的减少程度要高于元素在蒸的过程中的流失。但在 5 蒸 5 晒过后, 铅、砷和镉 3 种重金属的流失程度要高于水分的挥发。

3.3 黄精相关标准符合性分析

作为药食同源的植物, 无论是用作中药材还是用于生产食品, 都要保证其符合相关的标准。各类食品及中药材中重金属及有害元素限量值见表 5。

依据《中国药典》(2020 版)^[3]规定的中药材中重金属和有害元素限量, 无论是鲜九华黄精还是炮制后的九华黄精, 其铅、砷、镉、汞和铜的含量均远低于限量, 同文献报道的其他中药材中重金属含量相比也是偏低的^[13-15]。

表 5 食品及中药材中重金属及有害元素限量值

Table 5 Limits of heavy metals and harmful elements in food and traditional Chinese medicinal materials

元素	限量值/(mg/kg)			
	中药 ^[3]	代用茶 ^[12]	新鲜蔬菜 ^[2]	蔬菜制品 ^[2]
铅	5	5.0	0.1	1.0
砷	2	0.5	0.5	-
镉	1	0.5	0.1	-
汞	0.2	-	0.01	-
铬	-	-	0.5	-
铜	20	-	-	-

作为药食同源的植物, 九华黄精越来越多的进行食品开发, 目前市场上最主要的直接用炮制黄精生产的食品主要是黄精茶。黄精茶在食品中属于代用茶, 目前代用茶还没有制定国家标准, 现行有效的是中华人民共和国供销合作行业标准^[12], 另外就是部分省制定的地方标准以及团体标准^[16-19]。供销合作行业标准中重金属设置了铅、砷、镉 3 种指标, 限量见表 5。而在各地方标准和团体标准中仅设置了铅一个重金属指标, 限量各不相同, 最高的为 5.0 mg/kg, 最低的是 2.0 mg/kg。无论按哪一个标准, 九华黄精茶均符合标准。

除了黄精茶, 九华山地区还将黄精用于烹调菜肴。依据 GB 2762-2017 《食品安全国家标准 食品中污染物限量》^[2], 如果用鲜黄精作原料, 砷、镉、汞、铬四种重金属是安全的, 而铅含量则超出标准。如果用炮制黄精作原料, 则除了 1 蒸 1 晒黄精外, 5 蒸 5 晒黄精和 9 蒸 9 晒黄精中铅

含量同样超标。

4 结 论

综上所述, 9 蒸 9 晒炮制的九化黄精随着蒸晒次数的增加, 一般重金属和有害元素的浓度相应增加, 但铅、砷、镉 3 种重金属的浓度却是在 5 蒸 5 晒时达到最高, 随后又下降。

当药食同源的九华黄精用作中药材时, 其重金属和有害元素的含量是在安全范围内。当其作为原料生产黄精茶时, 重金属含量同样是安全的。但是不宜将九华黄精作为菜肴烹调原料, 以免铅摄入过量。

参考文献

- [1] 伏有为, 李彦妮, 陈文军. 黄精速溶粉抗氧化活性及对氧化损伤小鼠的保护作用[J]. 食品研究与开发, 2018, 39(14): 182–186.
Fu YW, Li YN, Chen WJ. Antioxidant activity of polygonatum sibiricum instant powder *in vitro* and its protective effect to ethanol-induced oxidative damage in mice [J]. Food Res Dev, 2018, 39(14): 182–186.
- [2] GB 2762–2017 食品安全国家标准 食品中污染物限量[S].
GB 2762–2017 National food safety standards-Contaminant limits in food [S].
- [3] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典(2020 版一部)[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2020.
Chinese Pharmacopoeia Commission. Chinese pharmacopoeia(2020 Edition one) [M]. Beijing: China Medical Science Press, 2020.
- [4] 李亚霖, 周芳, 曾婷, 等. 药用黄精化学成分与活性研究进展[J]. 中医药导报, 2019, 25(5): 86–89.
Li YL, Zhou F, Zeng T, *et al.* Research progress on chemical components and activities of huangjing (*Polygonatum sibiricum* Red) [J]. Guiding J Tradit Chin Med Pharm, 2019, 25(5): 86–89.
- [5] 秦宇雯, 袁玮, 陆兔林, 等. 九华黄精的炮制工艺沿革及现代研究[J]. 中草药, 2018, 49(18): 4432–4438.
Qin YW, Yuan W, Lu TL, *et al.* History evolution on processing technology and modern research of polygonatumcyrtonea in Jiuhua mountain [J]. Chin Tradit Herbal Drugs, 2018, 49(18): 4432–4438.
- [6] 赵东兴, 李春, 李涛, 等. 微波消解–AAS 法测定河口县黄精中的几种金属元素[J]. 广东微量元素科学, 2015, 22(2): 26–32.
Zhao DX, Li C, Li T, *et al.* Determination of metal element in rhizome polygonatum of hekou by microwave digestion–atomic absorption spectrometry [J]. Guangdong Trace Elem Sci, 2015, 22(2): 26–32.
- [7] DB34/T 3014—2017 地理标志产品 九华黄精[S].
DB34/T 3014—2017 Product of geographical indication-Jiuhua polygonatum cyrtonea [S].
- [8] GB/T 6682–2008 分析实验室用水规格和试验方法[S].
GB/T 6682–2008 Water for analytical laboratory uses – Specification and test methods [S].
- [9] GB 5009.268–2016 食品安全国家标准 食品中多元素的测定[S].
GB 5009.268–2016 National food safety standards-Determination of multiple elements in food [S].
- [10] GB 5009.17–2014 食品安全国家标准 食品中总汞及有机汞的测定[S].
GB 5009.17–2014 National food safety standards-Determination of total and organic mercury in food [S].
- [11] GB 5009.3–2016 食品安全国家标准 食品中水分的测定[S].
GB 5009.3–2016 National food safety standards-Determination of water in food [S].
- [12] GH/T 1091–2014 代用茶[S].
GB/T 1091–2014 Herbal tea [S].
- [13] Filipiak-Szok, Anna, Kurzawa, *et al.* Determination of toxic metals by ICP-MS in Asiatic and European medicinal plants and dietary supplements [J]. J Trace Elements Med Biol, 2015, 30: 54–58.
- [14] Ting A, Chow Y, Tan W, *et al.* Microbial and heavy metal contamination in commonly consumed traditional Chinese herbal medicines [J]. J Tradit Chin Med, 2013, 33(1): 119–124.
- [15] 韩旭, 骆骄阳, 杨美华, 等. 中药饮片重金属与有害元素残留现状及防控措施[J]. 世界中医药, 2015, 10(8): 1152–1156, 1162.
Han X, Luo JY, Yang MH, *et al.* The present situation of Chinese herbal pieces with heavy metals and harmful elements and the control measures [J]. World Chin Med, 2015, 10(8): 1152–1156, 1162.
- [16] DBS 34/2607–2016 食品安全地方标准 代用茶[S].
DBS 34/2607–2016 Local food safety standards-Herbal tea [S].
- [17] DBS 41/010–2016 食品安全地方标准 代用茶[S].
DBS 41/010–2016 Local food safety standards-Substitute tea [S].
- [18] DBS 45/006–2018 食品安全地方标准 代用茶和调味茶[S].
DBS 45/006–2018 Local food safety standards-Substitute tea and flavoured tea [S].
- [19] T/LFA 003–2019 代用茶[S].
T/LFA 003–2019 Substitute tea [S].

(责任编辑: 王 欣)

作者简介



李九九, 主要研究方向为食品分析及功能性食品。
E-mail: 2590574821@qq.com



陈文军, 副教授, 主要研究方向为食品分析及功能性食品。
E-mail: maozil@sina.com