

多种保健食品原料无机砷含量及加工过程中迁移规律研究

李延川¹, 田怀香², 于海燕², 陆智^{1*}

[1. 无限极(中国)有限公司, 广州 510665; 2. 上海应用技术大学香料香精技术与工程学院, 上海 201418]

摘要: 目的 评估不同保健食品原料的砷风险, 研究不同浸提条件(料液比、浸提温度、浸提时间)对无机砷迁移率的影响。**方法** 以卫生部卫法监发[2002]51号文件为依据, 收集50批保健食品中草药原料, 采用电感耦合等离子体质谱法对其无机砷含量进行检测。以常见原料香菇、竹荪、黄芪为研究对象, 采用单因素实验法研究不同浸提条件对无机砷迁移率的影响。**结果** 对不同种类、批次和产地的保健食品原料无机砷含量进行了检测, 无机砷浓度范围为0.0050~0.2673 mg/kg。单因素实验结果表明当料液比为1:10 (*m:V*)、浸提时间为1 h时3种原料的无机砷迁移率均相对较低; 而浸提温度对3种原料的无机砷迁移率具有不同的影响, 其中香菇和竹荪在121 °C时无机砷迁移率最低, 黄芪在80 °C时无机砷迁移率最低。**结论** 不同种类、批次和产地的保健食品原料无机砷含量差异较大, 浸提条件对无机砷迁移率影响显著($P < 0.05$)。

关键词: 无机砷; 保健食品原料; 浸提条件; 迁移率

Study on inorganic arsenic content in various health food raw materials and its migration law during processing

LI Yan-Chuan¹, TIAN Huai-Xiang², YU Hai-Yan², LU Zhi^{1*}

[1. *Infinitus (China) Co., Ltd., Guangzhou 510665, China*; 2. *School of Perfume and Aroma Technology, Shanghai Institute of Technology University, Shanghai 201418, China*]

ABSTRACT: Objective To evaluate the arsenic risk of different health food raw materials and to study the effects of different extraction conditions (ratio of solid to liquid, extraction temperature and extraction time) on mobility of inorganic arsenic. **Methods** Fifty batches of health food raw materials of Chinese medicine were collected according to documents health law supervision and development [2002] No.51 released by the Ministry of Health, and the inorganic arsenic content was detected by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Lentinus edodes*, *Dictyophora*, and *Astragalus* were selected as the research objects. The effects of different extraction conditions on mobility of inorganic arsenic were studied by single factor experiment. **Results** The inorganic arsenic content in different types, batches and habitats of health food raw materials was detected, and the inorganic arsenic concentration range was 0.0050-0.2673 mg/kg. The single factor experiment results showed that the mobility of inorganic arsenic in 3 kinds of raw materials were relatively low when the ratio of solid to liquid was 1:10 (*m:V*) and the extraction time was 1 h. The extraction temperature had different effects on mobility of inorganic arsenic. The

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC1602106)

Fund: Supported by the National Key Research and Development Program of China (2018YFC1602106)

*通信作者: 陆智, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品安全。E-mail: Chris.Lu@infinitus-int.com

*Corresponding author: LU Zhi, Master, Engineer, Infinitus (China) Co., Ltd., Floor 25, Baoliwei North Tower, No.11 Xiancun Road, Tianhe Zone, Guangzhou 510665, China. E-mail: Chris.Lu@infinitus-int.com

mobility of inorganic arsenic of *Lentinus edodes* and *Dictyophora* were the lowest at 121 °C, and that of *Astragalus* was the lowest at 80 °C. **Conclusion** The content of inorganic arsenic in different kinds, batches and habitats of health food raw materials varied greatly, and the extraction conditions have significant effects on mobility of inorganic arsenic ($P < 0.05$).

KEY WORDS: inorganic arsenic; health food raw materials; extraction conditions; mobility

0 引言

我国保健食品的快速发展,主要是基于具有“药食同源”特性的中草药原料的引入。中草药作为中华民族的宝贵财富,其独特的治疗理念正逐渐被国内外所接受^[1]。卫生部卫法监发[2002]51号指出一百余种中草药原料可用于保健食品,而中草药由于自身具有对重金属离子的富集特性,在生长过程原料品质会不可避免地受到重金属污染的影响^[2]。在正常情况下,人体可耐受的重金属剂量极小,剂量稍高就可能出现毒性作用^[3]。因此,对于保健食品原料中重金属含量的检测和控制具有十分重要的意义。

砷是一种在自然界中广泛存在且毒性很强的类金属元素,根据化学结构的不同可将砷化合物大致分为无机砷和有机砷两大类^[4],其中无机砷主要以三氧化二砷(As_2O_3)、五氧化二砷(As_2O_5)及其盐类的形式存在;而有机砷则包括一甲基砷(monomethyl arsenic, MMA)、二甲基砷(dimethyl arsenic, DMA)、砷甜菜碱(arsenobetaine, AsB)和砷胆碱(arsenocholine, AsC)等。重金属的毒性与其化学形态息息相关,不同形态砷化物的毒性也不同^[5]。主要砷化物的大鼠经口半致死量(median lethal dose, LD_{50})分别为 As_2O_3 (34.5 mg/kg)、亚砷酸盐 AsIII (14 mg/kg)、砷酸盐 AsV (41 mg/kg)、MMA (700~1800 mg/kg)、DMA (700~2600 mg/kg)、AsB (>10000 mg/kg)和 AsC (6500 mg/kg)^[6]。这些数据表明,无机砷的毒性较强,甲基化砷的毒性较弱,而 AsB 和 AsC 常被认为是无毒的。国际癌症研究中心已将无机砷及其化合物列为 I 级致癌物质, MMA 和 DMA 也被归为潜在的致癌物质^[7]。砷通过消化道和呼吸道进入人体后,会被肠胃、肺和肾所吸收,并散布于身体组织和体液,对人体产生毒害作用^[8]。

目前,关于保健食品中草药原料中砷等微量元素的研究已有一些文献报道,如:于雨等^[9]利用微波消解法处理样品,建立了电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)测定辽宁地区芦荟、人参、五味子和龙胆草中砷、汞、铜、铅、镉含量的方法。童仁平等^[10]开展了市售保健食品中重金属的风险监测,结合保健食品外包装标示每日推荐服用量,运用点评估法对保健食品中的重金属铅、总砷、总汞、铬进行了暴露评估。郝春莉等^[11]利用高效液相色谱-电感耦合等离子

体质谱法(high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry, HPLC-ICP-MS)对红花等中草药原料中不同形态的砷进行了同时分析。陈漫霞等^[12]对广东地区的春砂仁、广佛手等 9 个品种中草药原料的总砷、无机砷进行了测定,发现不同种类中草药原料中砷含量差异较大。但目前的研究多集中在建立和优化中草药原料中砷等微量元素的检测方法,以及对中草药原料的安全性进行风险评估。近年来,以中草药为原料生产的保健食品已成为医药行业中极具活力的产业^[13]。为确保保健食品原料的质量安全,检测不同种类、批次和产地的保健食品原料无机砷含量有助于准确评估不同原料的砷风险。并且随着以科技为支撑的功能食品的产业发 展,精深加工成为该产业提质增效的有效途径,其中浸提作为保健食品加工过程中的重要操作单元,直接影响着后续工艺及产品质量^[14],而目前对保健食品原料浸提过程中无机砷的迁移及其变化规律的研究还鲜有报道。

本研究通过对不同种类、批次和产地的保健食品原料无机砷含量进行检测,评估多种保健食品原料的砷风险,并以常用原料香菇、竹荪、黄芪为对象,采用单因素实验法研究不同浸提条件(料液比、浸提温度、浸提时间)对无机砷迁移率的影响,探究保健食品原料开发过程中砷的风险控制因素,以为保健食品砷污染风险的精准管控提供理论参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

无水乙酸钠、硝酸钾、磷酸二氢钠、乙二胺四乙酸二钠、硝酸、正己烷、无水乙醇、氨水、氢氧化钾(分析纯,国药集团化学试剂上海有限公司)。

三氧化二砷(纯度 $\geq 99.5\%$)、砷酸二氢钾(纯度 $\geq 99.5\%$)[西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司]。

收集黄芪、香菇、竹荪等 50 批次保健食品中草药原料,其中包括 17 批次单种原料、21 批次不同产地的同种原料以及 12 批次同一产地不同批次的保健食品原料。以卫生部卫法监发[2002]51号文件为依据,本研究涉及的 50 批次原料中有 10 批次为食用菌,17 批次为药食同源原料,另外 23 批次为明确规定可用于保健食品的原料。

1.2 仪器与设备

1260 infinity Icap rq 电感耦合等离子体质谱仪(美国赛默飞世尔科技公司); Milli-Q 水系统(密理博中国有限公司); HH-S 恒温水浴锅(金坛岸头国瑞公司); GZX-9070MBE 电子天平(上海博讯实业有限公司); LDZX-50KBS 高压蒸汽灭菌锅(上海申安医疗器械厂)。

1.3 实验方法

1.3.1 样品前处理

参考 GB 5009.11—2014《食品安全国家标准 食品中总砷及无机砷的测定》中稻米样品的前处理方法, 样品经烘干至恒重后粉碎, 随后称取粉碎样品 1.0 g (准确至 0.001 g) 置于 50 mL 离心管中, 加入 20 mL 硝酸溶液(0.15 mol/L), 静置过夜。接着于 90 °C 恒温水浴锅中热浸提 2.5 h, 每 0.5 h 振荡 1 min。浸提完毕, 取出冷却至室温, 9000 r/min 离心 15 min 后取上层清液, 经 0.45 μm 有机滤膜过滤后进样测定。按同一操作方法做空白实验。

1.3.2 仪器条件

参考 GB 5009.11—2014 中无机砷检测方法, 色谱条件: 色谱柱: IonPac AS19 (250 mm×4 mm, 4 μm); 柱温箱温度: 30 °C; 流速: 1.000 mL/min; 进样量: 50 μL; 流动相: (10 mmol/无水乙酸钠+3 mmol/硝酸钾+10 mmol 磷酸二氢钠+0.2 mmol/乙二胺四乙酸二钠):(无水乙醇)=99:1 (V:V)。测量模式: 标准模式(signal test definition, STD); 等离子体功率: 1550 W; 蠕动泵转速: 40 r/min。

1.3.3 标准溶液配制

亚砷酸盐[As(III)]标准储备液(100 mg/L, 按 As 计): 准确称取三氧化二砷 0.0132 g, 加 100 g/L 氢氧化钾溶液 1 mL 和少量水溶解, 转入 100 mL 容量瓶中, 加入适量盐酸调整其酸碱度近中性, 最后加水定容至刻度并在 4 °C 保存。

砷酸盐[As(V)]标准储备液(100 mg/L, 按 As 计): 准确称取砷酸二氢钾 0.0240 g 并用水溶解, 接着转入 100 mL 容量瓶中用水定容至刻度并在 4 °C 保存。

As(III)、As(V)混合标准使用液(1.00 mg/L, 按 As 计): 分别准确吸取 1.0 mL As(III)标准储备液(100 mg/L)、1.0 mL As(V)标准储备液(100 mg/L)于 100 mL 容量瓶中, 加水稀释并定容至刻度, 现用现配。

1.3.4 标准曲线制作

分别准确吸取 1.00 mg/L 混合标准使用液 0.000、0.025、0.050、0.100、0.500 和 1.000 mL 于 6 个 10 mL 容量瓶中, 用水定容至刻度。吸取标准系列溶液 50 μL 注入液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用仪, 得到色谱图, 以保留时间定性。以标准系列溶液中目标化合物的浓度为横坐标, 色谱峰面积为纵坐标, 绘制标准曲线。

1.3.5 不同浸提条件实验

采用单因素实验方法研究浸提条件(料液比、温度、时间)对无机砷迁移率的影响, 浸提条件以无限极(中国)有

限公司具体产品工艺参数为参考设置不同梯度, 具体条件如下。

(1)料液比(*m*:*V*): 准确称取样品 5.00 g, 分别加入 50 mL (1:10)、75 mL (1:15)、100 mL (1:20)、125 mL (1:25)、150 mL (1:30)超纯水, 经 100 °C 浸提 2 h 后 9000 r/min 离心 15 min, 取上清液。

(2)浸提温度: 准确称取样品 5.00 g, 分别加入 75 mL 超纯水, 经 80、100、121 °C 浸提 2 h 后 9000 r/min 离心 15 min, 取上清液。

(3)浸提时间: 准确称取样品 5.00 g, 加入 75 mL 超纯水, 经 100 °C 浸提 1、1.5、2、2.5 和 3 h 后 9000 r/min 离心 15 min, 取上清液。

吸取浸提溶液 50 μL 注入液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用仪, 得到色谱图, 以保留时间定性。根据标准曲线得到试样溶液中 As(III)与 As(V)含量, As(III)与 As(V)含量的加和为总无机砷含量, 并折算成每千克样品在浸提过程中迁移出无机砷的质量即迁移率, 具体计算如公式(1), 实验平行测定 3 次。

$$C = \frac{C_1 \times V}{m} \quad (1)$$

式中: *C* 为无机砷迁移率, mg/kg; *C*₁ 为浸提液中无机砷含量, μg/L; *V* 为浸提液体积, L; *m* 为样品质量, g。

1.3.6 数据处理

所有数据均以“平均值±标准偏差”的形式呈现, 并且各组数据之间的差异性通过单因素方差分析进行统计。使用 Origin 9.0 (美国北安普敦 OriginLab 公司)绘制图片。

2 结果与分析

2.1 保健食品原料中无机砷含量分析

对 50 批次保健食品原料进行无机砷含量的检测, 比较其含量差异, 评估不同保健食品原料的砷风险。17 种不同种类保健食品原料无机砷含量如表 1 所示, 不同产地及同一产地不同批次保健食品原料无机砷含量比较如表 2、3 所示。

由表 1 可知, 生地黄、山药、陈皮 3 种保健食品原料无机砷含量显著高于其他原料(*P*<0.05), 其中生地黄以 0.1504 mg/kg 达到最高。麦冬、麸炒白术、芡实、木耳、乌梅与刺五加无机砷含量次之, 在 0.0500~0.0800 mg/kg 范围内。莲子、枳椇子、山楂 3 种保健食品原料无机砷含量较低, 其中山楂无机砷含量最低, 为 0.0050 mg/kg。

表 2 列出了不同产地同种保健食品原料无机砷含量的检测结果, 可以发现大多数保健食品原料在不同产地的无机砷含量均存在显著性差异(*P*<0.05), 比如青海的黄芪无机砷含量显著高于内蒙古的黄芪(*P*<0.05), 河南的香菇无机砷含量显著高于河北的香菇(*P*<0.05), 其中不同产地黄芪无机砷的检测方法与白研等^[15]的研究结果基本一致。

不同产地的银耳与金银花无机砷含量差异最大, 甘肃省苍厚村与福建省古田县的银耳分别检出无机砷 0.0371 和 0.0715 mg/kg, 河南与河北的金银花分别检出无机砷 0.0958 和 0.1964 mg/kg, 河南金银花中无机砷含量与已报道的陕西地区的金银花无机砷含量(0.0842 mg/kg)相接近^[2]。从检测结果可以看出, 在不同产地保健食品原料原料中, 香菇、当归、金银花这 3 种原料中无机砷含量相对较高, 而竹荪中的无机砷含量相对较低, 其中福建产地的竹荪仅检出

0.0113 mg/kg。

表 3 为同一产地不同批次保健食品原料无机砷含量的检测结果, 共有 4 种保健食品原料, 分别是取自浙江桐乡的杭白菊、广东的桑叶和益母草以及内蒙古的菟丝子, 每个产地 3 个批次。除了桑叶外其余原料不同批次间无机砷含量均存在显著性差异($P < 0.05$), 其中杭白菊无机砷含量最低, 3 个不同批次分别检出 0.0354、0.0439、0.0476 mg/kg。

表 1 不同种类保健食品原料无机砷含量
Table 1 Inorganic arsenic content of different kinds of health food raw materials

序号	保健食品原料	无机砷/(mg/kg)	序号	保健食品原料	无机砷/(mg/kg)
1	生地黄	0.1504±0.0054 ^a	10	白术	0.0418±0.0011 ^d
2	山药	0.1500±0.0047 ^a	11	桑葚	0.0398±0.0020 ^d
3	陈皮	0.1454±0.0053 ^a	12	西洋参	0.0356±0.0016 ^e
4	麦冬	0.0710±0.0018 ^b	13	金针菇	0.0344±0.0016 ^e
5	麸炒白术	0.0694±0.0036 ^b	14	栀子	0.0335±0.0029 ^f
6	芡实	0.0681±0.0045 ^b	15	莲子	0.0200±0.0004 ^e
7	木耳	0.0681±0.0048 ^b	16	枳椇子	0.0067±0.0007 ^h
8	乌梅	0.0573±0.0057 ^c	17	山楂	0.0050±0.0002 ^h
9	刺五加	0.0544±0.0021 ^c			

注: 根据邓肯检验, 同一列中具有不同字母(a~h)的值存在显著性差异($P < 0.05$)。

表 2 不同产地保健食品原料无机砷含量
Table 2 Inorganic arsenic content of health food raw materials from different habitats

序号	原料	产地	无机砷/(mg/kg)	序号	原料	产地	无机砷/(mg/kg)
1		福建	0.0113±0.0007	12	银耳*	甘肃苍厚村	0.0371±0.0012
2	竹荪*	江西	0.0252±0.0012	13		福建古田大桥镇	0.0715±0.0042
3		浙江	0.0296±0.0020	14		河北	0.0780±0.0070
4		内蒙古	0.0479±0.0019	15	香菇*	浙江	0.0852±0.0013
5	黄芪*	永登	0.0572±0.0014	16		河南	0.0913±0.0022
6		青海	0.0645±0.0023	17		甘肃临洮	0.0955±0.0050
7		甘肃宕昌	0.0480±0.0007	18	当归*	甘肃阆井	0.1164±0.0023
8	党参*	渭源	0.0646±0.0056	19		甘肃清水	0.1653±0.0086
9		甘肃岷县	0.0652±0.0019	20		河南	0.0958±0.0038
10	丹参	山东	0.0551±0.0016	21	金银花*	河北	0.1964±0.0026
11		河北	0.0577±0.0061				

注: *表示组间具有显著性差异($P < 0.05$)。

表 3 同一产地不同批次保健食品原料无机砷含量
Table 3 Inorganic arsenic content of different batches of health food raw materials from the same habitat

序号	保健食品原料	批次	无机砷/(mg/kg)
1	杭白菊*	浙江桐乡 JHYL19B02-01	0.0354±0.0013
2		浙江桐乡 JHYL19A01-03	0.0439±0.0021
3		浙江桐乡 JHYL19A03-02	0.0476±0.0034
4	桑叶	广东 200301	0.0584±0.0053
5		广东 200401	0.0673±0.0047
6		广东 200201	0.0725±0.0064
7		广东 200401	0.1096±0.0084
8	益母草*	广东 200301	0.1534±0.0126
9		广东 200201	0.1392±0.0141
10	菟丝子*	内蒙古 191201	0.1416±0.0045
11		内蒙古 TS020401	0.2191±0.0041
12		内蒙古 TS020402	0.2673±0.0044

注: *表示组间具有显著性差异($P<0.05$)。

从上述结果可以看出, 不同种类、批次和产地的保健食品原料无机砷含量存在不同程度的差异性, 造成此差异的原因可能包括: 不同品种保健食品原料对砷的吸收和富集能力不同; 保健食品原料的不同部位砷吸收特点不同; 不同地区种植环境和采收加工方式差异等。本研究涉及的 50 批原料的无机砷含量均低于 GB 16740—2014《食品安全国家标准 保健食品》中保健食品中的总砷限量(1.0 mg/kg)与液态产品、婴幼儿保健食品的总砷限量(0.3 mg/kg), 说明原料角度的砷风险较低, 但加工过程中无机砷的迁移规律仍值得深入探索。

2.2 不同浸提条件对单一原料无机砷迁移率的影响

选用竹荪、香菇、黄芪 3 种常见保健食品原料为模型原料, 研究不同浸提条件对无机砷迁移率的影响, 为保健食品的工艺开发提供理论支持。

2.2.1 不同料液比对 3 种保健食品原料中无机砷迁移率的影响

不同浸提料液比对 3 种保健食品原料中无机砷迁移率的影响如图 1 所示。

由图 1 可以看出, 黄芪中无机砷的迁移率随料液比的降低呈逐渐提升的趋势。料液比为 1:10 ($m:V$)时无机砷的迁移率为 0.0433 mg/kg, 当料液比降低到 1:15 ($m:V$)时无机砷的迁移率显著提升到 0.0573 mg/kg ($P<0.05$), 在料液比达到 1:20 ($m:V$)时无机砷迁移率达到最高为 0.0606 mg/kg。当料液比继续降低到 1:25 ($m:V$)及 1:30 ($m:V$)时无机砷的迁

移率微弱下降, 但与料液比为 1:20 ($m:V$)时并无显著性差异($P>0.05$)。因此, 与其他几种料液比条件相比较, 料液比为 1:10 ($m:V$)的条件下黄芪无机砷迁移率最低。

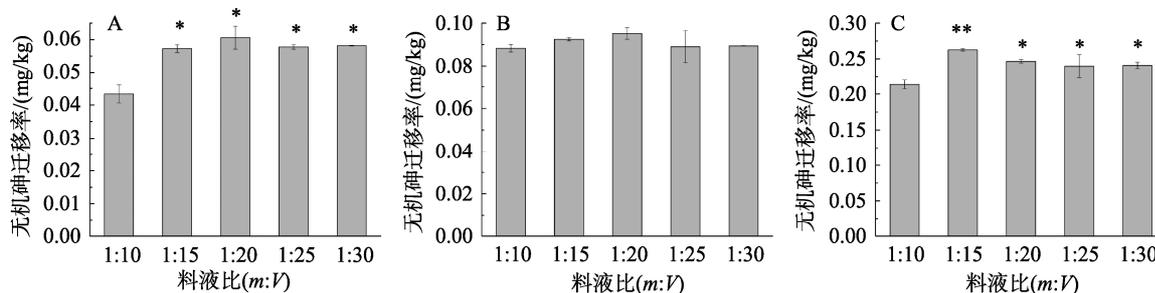
香菇在不同料液比条件下的无机砷迁移率并无显著性差异($P>0.05$), 与黄芪一样在 1:20 ($m:V$)时无机砷迁移率达到最高(0.0952 mg/kg), 之后略微下降。因此黄芪与香菇中的无机砷在料液比为 1:20 ($m:V$)时就已经基本迁移平衡。相对而言, 料液比为 1:10 ($m:V$)的条件下香菇无机砷迁移率最低。

竹荪在 1:10 ($m:V$)料液比浸提时无机砷的迁移率为 0.2132 mg/kg, 当料液比降低到 1:15 ($m:V$)时无机砷的迁移率显著提升为 0.2626 mg/kg ($P<0.05$), 而当料液比继续降低到 1:20 ($m:V$)时无机砷的迁移率并未继续增加, 反而出现显著下降趋势($P<0.05$), 但仍高于 1:10 ($m:V$)时无机砷的迁移率。因此, 与其他 4 种料液比条件相比较, 料液比为 1:10 ($m:V$)的条件下竹荪无机砷迁移率最低。

2.2.2 不同浸提温度对 3 种保健食品原料中无机砷迁移率的影响

对比了 80、100 和 121 °C 3 种不同浸提温度对 3 种保健食品原料中无机砷的迁移率的影响, 结果如图 2 所示。

从图 2 中可以看出, 黄芪中无机砷的迁移率随温度的增加呈逐渐提升的趋势。温度为 121 °C时无机砷的迁移率达到最高, 为 0.0685 mg/kg, 且不同温度无机砷迁移率具有显著性差异($P<0.05$)。与其他 2 种温度条件相比较, 温度为 80 °C的条件下黄芪无机砷迁移率最低。



注: A、B、C 分别代表黄芪、香菇、竹荪; 具有不同标注(无标注、*、**)的值存在显著性差异($P<0.05$), 下同。

图1 不同浸提料液比对3种保健食品原料中无机砷迁移率的影响($n=3$)

Fig.1 Effects of different extraction ratios of solid to liquid on mobility of inorganic arsenic in 3 kinds of health food raw materials ($n=3$)

香菇中无机砷的迁移率随温度的增加呈逐渐降低的趋势。温度为 121 °C 时无机砷的迁移率达到最低, 为 0.0823 mg/kg, 且不同温度间具有显著性差异($P<0.05$)。一般来说, 温度的提升会增加体系中分子的扩散速度^[16], 提高无机砷的迁移率。导致本结果的原因可能与香菇中富含的多糖成分有关。香菇中含有丰富的多糖物质, 并且多糖类物质能够与无机砷发生螯合反应^[17]。温度的提升在促进无机砷游离的同时, 可能也会增加多糖对无机砷的螯合作用, 体系中可能存在无机砷游离与螯合的动态平衡。相对而言, 121 °C 时香菇中无机砷迁移率最低。

随着浸提温度的提高, 竹荪中无机砷的迁移率呈现先增加后降低的趋势。温度为 100 °C 时无机砷的迁移率显著提升到 0.2626 mg/kg ($P<0.05$), 温度为 121 °C 时无机砷的迁移率又显著下降至 0.2134 mg/kg ($P<0.05$)。竹荪属于菌类的一种, 含有丰富的多糖物质, 能够与无机砷发生螯合反应, 并且已有研究表明竹荪多糖能降低动物体内的砷含量^[18]。温度的提升在促进无机砷游离的同时, 可能也会增加多糖对无机砷的螯合作用, 体系中也可能存在无机砷游离与螯合的动态平衡。相对而言, 121 °C 时竹荪无机砷迁移率最低。

2.2.3 不同浸提时间对3种保健食品原料中无机砷迁移率的影响

对比了 1、1.5、2、2.5 和 3 h 5 种不同浸提时间对 3 种保健食品原料中无机砷的迁移率的影响, 结果如图 3 所示。

从图 3 中可以看出, 黄芪中无机砷的迁移率随时间的延长呈逐渐提升的趋势。浸提时间为 1、1.5 和 2 h 时无机砷的迁移率提升差异不显著($P>0.05$)。当浸提时间继续延长至 2.5 h 时, 无机砷迁移率显著提高至 0.0636 mg/kg ($P<0.05$), 浸提时间继续延长至 3 h 无机砷迁移率略微下降。因此, 相对而言在浸提时间为 1 h 的条件下黄芪无机砷迁移率最低。

随着浸提时间的延长, 香菇中无机砷的迁移率呈现先增加后降低的趋势。浸提时间为 1、1.5 和 2 h 时无机砷的迁移率提升差异显著($P<0.05$)且在 2 h 时无机砷迁移率达到最高, 浸提时间继续延长无机砷迁移率则降低且趋于稳定, 这可能与香菇中富含的多糖成分有关^[19]。浸提初期可能主要是小分子的无机砷游离, 随着浸提时间的延长, 大分子的多糖也逐渐游离并对无机砷进行螯合, 降低了无机砷的迁移率。因此, 香菇中无机砷的浸提时间并非越久越好, 相对而言 1 h 时香菇无机砷迁移率最低。

随着浸提时间的延长, 竹荪中无机砷的迁移率同样呈现先增加后降低的趋势。浸提时间为 2 h 时无机砷的迁移率最高, 为 0.2626 mg/kg, 浸提时间延长至 2.5 与 3 h 时, 无机砷迁移率分别显著下降至 0.2419 与 0.1804 mg/kg ($P<0.05$)。这可能与竹荪中富含的多糖成分有关^[20]。浸提初期主要是小分子的无机砷游离, 随着浸提时间的延长, 大分子的多糖也逐渐游离并对无机砷进行螯合, 降低了无机砷的迁移率。因此, 相对而言 1 h 时竹荪无机砷迁移率最低。

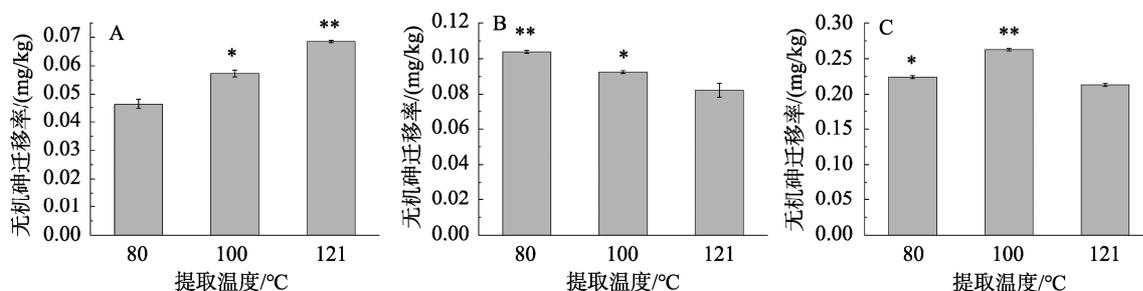
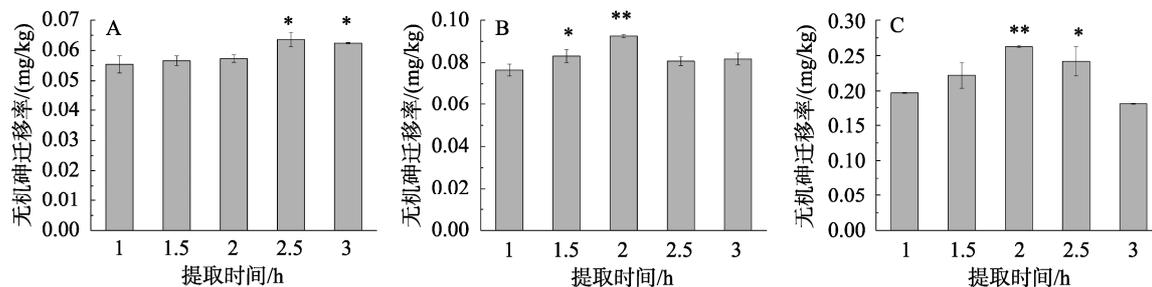


图2 不同浸提温度对3种保健食品原料无机砷迁移率的影响($n=3$)

Fig.2 Effects of different extraction temperatures on mobility of inorganic arsenic in 3 health food raw materials ($n=3$)

图 3 不同浸提时间对 3 种保健食品原料无机砷迁移率的影响($n=3$)Fig.3 Effects of different extraction times on mobility of inorganic arsenic in 3 health food raw materials ($n=3$)

3 结论与讨论

本研究主要评估了不同保健食品原料的砷风险, 包括 17 批次单种原料、21 批次不同产地的同种原料以及 12 批次同一产地不同批次的保健食品原料。结果表明不同种类、批次和产地的保健食品原料无机砷含量存在不同程度的差异性, 但原料角度的砷风险较低。未来可以继续补充检测更多原料的无机砷含量, 进而总结全国范围内地域性的保健食品原料无机砷含量规律。同时, 本研究以黄芪、香菇、竹荪 3 种原料为研究对象, 探究了不同浸提条件对无机砷迁移率的影响。结果表明当料液比为 1:10 ($m:V$)、浸提时间为 1 h 时 3 种原料的无机砷迁移率均相对较低, 而浸提温度对 3 种原料的无机砷迁移率具有不同的影响, 此研究为保健食品的工艺开发提供了理论支持。

参考文献

- [1] 赵连华, 杨银慧, 胡一晨, 等. 我国中药材中重金属污染现状分析及对策研究[J]. 中草药, 2014, 45(9): 1199-1206.
ZHAO LH, YANG YH, HU YC, *et al.* Current situation analysis and countermeasures on contamination of heavy metal in traditional Chinese medicinal materials in China [J]. *Chin Tradit Herb Drug*, 2014, 45(9): 1199-1206.
- [2] 霍燕燕, 张小英, 王欢. 微波消解 ICP-MS 法测定 5 种中药材中重金属元素的含量[J]. 化学工程师, 2019, 286(7): 26-28.
HUO YY, ZHANG XY, WANG H. Determination of heavy metal elements in five kinds of Chinese medicinal materials by microwave digestion with ICP-MS [J]. *Chem Eng*, 2019, 286(7): 26-28.
- [3] 朱琳, 曾晓丹, 朱秀影. 微波消解-原子荧光光谱法测定中草药中砷和汞[J]. 分析科学学报, 2013, 29(3): 439-441.
ZHU L, ZENG XD, ZHU XY. Determination of arsenic and mercury in Chinese medicinal materials by microwave digestion-atomic fluorescence spectrometry [J]. *J Anal Sci*, 2013, 29(3): 439-441.
- [4] 宋睿. 砷胁迫下硫对土壤—水稻中砷迁移的影响及其机制研究[D]. 郑州: 河南农业大学, 2014.
SONG R. Influence of sulfur on arsenic translocation in soil-rice system and possible mechanisms under arsenic stress [D]. Zhengzhou: Henan Agriculture University, 2014.
- [5] RAHMAN MA, HASEGAWA H, RAHMAN MM, *et al.* Arsenic accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) varieties of bangladesh: A glass

house study [J]. *Water Air Soil Poll*, 2007, 185(1-4): 53-61.

- [6] 夏玲. 火锅底料熬煮过程中镉、铅、铬、砷形态分布研究[D]. 重庆: 西南大学, 2009.
XIA L. The chemical form change of cadmium, lead, chromium, arsenic in processing of chaffy dish [D]. Chongqing: Southwest University, 2009.
- [7] SU YH, MCGRATH SP, ZHAO FJ. Rice is more efficient in arsenite uptake and translocation than wheat and barley [J]. *Plant Soil*, 2009, 328(1): 27-34.
- [8] 王瑛, 陈苗苗, 谭婷婷, 等. 海产品中的砷及其代谢机制的研究进展[J]. 现代食品科技, 2014, 30(11): 256-265.
WANG Y, CHEN MM, TAN TT, *et al.* Research progress on arsenic species in seafood and their metabolic mechanisms [J]. *Mod Food Sci Technol*, 2014, 30(11): 256-265.
- [9] 于丽, 顾俊杰, 张宁. ICP-MS 法测定四种中药材中重金属含量[J]. 福建分析测试, 2020, 29(4): 47-49.
YU L, GU JJ, ZHANG N. Determination of five heavy metals in aloe, ginseng, schisandra chinensis and gentiana by ICP-MS [J]. *Fujian Anal Test*, 2020, 29(4): 47-49.
- [10] 童仁平, 樊辰悦, 潘颖. 市售中药材类保健食品中铅、总砷、总汞、铬检测及暴露评估初探[J]. 上海预防医学, 2019, 31(6): 448-450.
TONG RP, FAN CY, PAN Y. Detection and exposure assessment of lead, total arsenic, total mercury and chromium residues in Chinese medicine health foods in Shanghai [J]. *Shanghai J Prev Med*, 2019, 31(6): 448-450.
- [11] 郝春莉, 赵丽, 庄峙厦. HPLC-ICP/MS 联用同时分析中药材中的多种形态砷[J]. 分析试验室, 2011, 30(6): 90-93.
HAO CL, ZHAO L, ZHUANG ZX. Simultaneous analysis of various forms of arsenic in Chinese medicinal materials by HPLC-ICP/MS [J]. *Chin J Anal Lab*, 2011, 30(6): 90-93.
- [12] 陈漫霞, 王梅, 钟怡洲. 广东地产药材中总砷和无机砷含量分析[J]. 中国卫生检验杂志, 2016, 26(7): 950-951.
CHEN MX, WANG M, ZHONG YZ. Analysis of total arsenic and inorganic arsenic content in Guangdong native herbs [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2016, 26(7): 950-951.
- [13] 柳燕, 于志斌. 2019 年中药类商品进出口形势分析[J]. 中国现代中药, 2020, 22(3): 342-347.
LIU Y, YU ZB. Analysis of TCM import and export situation in 2019 [J]. *Mod Chin Med*, 2020, 22(3): 342-347.
- [14] 李慧峰, 伍振峰, 万娜, 等. 浸提辅助剂在中药提取中的应用及研究进展[J]. 中国实验方剂学杂志, 2017, 23(23): 212-219.
LI HT, WU ZF, WAN N, *et al.* Application and research progress of extraction auxiliary agents in extraction of traditional Chinese medicine [J].

- Chin J Exp Tradit Med Form, 2017, 23(23): 212–219.
- [15] 白研, 林泽庆, 黄凤芳, 等. 不同产地几种中药材中重金属含量测定及砷的形态分析[J]. 光谱实验室, 2011, 28(2): 792–796.
BAI Y, LIN ZQ, HUANG FF, *et al.* Determination of heavy metal content and speciation analysis of arsenic in several Chinese medicinal materials from different habitats [J]. Chin J Spectrosc Lab, 2011, 28(2): 792–796.
- [16] HE J, WANG Y, HOU P, *et al.* Evaluation of the diffusive tortuosity by analyzing the molecular thermal motion displacement [J]. Therm Sci, 2019, 23: 1433–1440.
- [17] CHOWDHURY MN, ISMAIL AF, BEG MDH, *et al.* Polyvinyl alcohol/polysaccharide hydrogel graft materials for arsenic and heavy metal removal [J]. New J Chem, 2015, 39(7): 5823–5832.
- [18] 胡婷, 罗鹏. 竹荪多糖对砷中毒大鼠肝组织, 血液及尿液中砷含量的影响[J]. 贵州医科大学学报, 2016, 41(11): 1254–1257.
HU T, LUO P. Effect of dictyophora polysaccharide on arsenic content of liver, blood and urine in arsenic poisoning rats [J]. J Guizhou Med Univ, 2016, 41(11): 1254–1257.
- [19] 牛天增, 刘娟, 王永宏, 等. 香菇多糖迁移技术的研究进展[J]. 食品研究与开发, 2016, 37(4): 212–216.
NIU TZ, LIU J, WANG YH, *et al.* Research progress of extraction technology of lentinan [J]. Food Res Dev, 2016, 37(4): 212–216.
- [20] 刘妮, 孙燕, 李浪. 红托竹荪多糖的研究进展[J]. 农技服务, 2019, 36(9): 40–41.
LIU N, SUN Y, LI L. Research progress on polysaccharides in *Dictyophora rubrovalvata* [J]. Agric Technol Serv, 2019, 36(9): 40–41.

(责任编辑: 于梦娇 张晓寒)

作者简介



李延川, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品安全。

E-mail: 65744497@qq.com



陆智, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品安全。

E-mail: Chris.Lu@infinitus-int.com