

怀化市食品包装用箬叶所属物种调查和7种元素含量测定

刘立萍¹, 陈慧², 罗宏泉², 王宁¹, 唐序文², 杨兵¹

(1.怀化市食品药品检验所,湖南 怀化 418000;2.怀化市产品商品质量监督检验所,湖南 怀化 418000)

摘要: **目的** 对怀化市食品包装用箬叶所属物种开展调查,测定其中铜、锌、铅、镉、铬、汞和砷7种金属元素的含量,为制定食品包装用箬叶的安全标准提供基础数据。**方法** 以民间走访和标本采集的方法,调查怀化市13个行政县市区的食品包装用箬竹叶所属物种;以茶叶标准物质成分测定为质量控制方式,用原子吸收光谱法和氢化物发生原子荧光光谱法测定箬叶中铜、锌、铅、镉、铬、汞和砷7种金属元素含量。**结果** 通过调查和物种鉴定发现,怀化市食品包装用箬叶所属物种主要有5个,分别是阔叶箬竹、箬竹、美丽箬竹、广东箬竹和硬毛箬竹。箬叶中7种元素的含量差别较大,且与物种没有关联,锌含量为12.93~47.10 mg/kg,汞含量为0.012~0.94 mg/kg,铜含量为3.02~9.39 mg/kg,铬含量为2.10~15.96 mg/kg,铅含量为0.33~2.55 mg/kg,镉含量为0.015~0.37 mg/kg,砷含量为0.044~0.44 mg/kg。**结论** 怀化市食品包装用箬叶所属物种主要有5个,其中以阔叶箬竹分布最广,阔叶箬竹叶使用最广泛,箬叶中7种元素含量差别较大,该研究结果为箬竹栽培的物种选择和箬叶安全标准制定提供了参考依据。

关键词: 食品包装; 箬叶; 物种调查; 金属元素测定; 原子吸收光谱法; 氢化物发生原子荧光光谱法

中图分类号: TS201.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2022)05-0122-08

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2022.05.017

Species Survey and Seven Elements Determination of *Indocalamus* Leaves for Food Packaging in Huaihua

LIU Li-ping¹, CHEN Hui², LUO Hong-quan², WANG Ning¹, TANG Xu-wen², YANG Bing¹

(1.Institute of Food and Medicine Quality Inspection, Huaihua 418000, China; 2.Institute of Product and Commodity Quality Inspection and Supervision, Huaihua 418000, China)

ABSTRACT: The work aims to investigate the species of *Indocalamus* leaves used for food packaging in Huaihua and determine the contents of Cu, Zn, Pb, Cd, Cr, Hg and As in the samples, so as to provide basic data for establishing safety standard of *Indocalamus* leaves for food packaging. The species of *Indocalamus* leaves used in food packaging were investigated in 13 administrative cities, districts and counties through folk interviews and sample collection. With the content determination of tea reference materials as the quality control method, the contents of 7 metal elements, Cu, Zn, Pb, Cd, Cr, Hg and As in the *Indocalamus* leaves were determined by Atomic Absorption Spectroscopy and Hydride Atomic Fluorescence Spectroscopy. According to the survey and species identification, the *Indocalamus* leaves used for food packaging in Huaihua included *Indocalamus latifolius*, *Indocalamus tessellatus* (Munro) Keng f., *Indocalamus decorus*, *Indocalamus guangdongensis* and *Indocalamus hispidus*. The contents of seven elements in *Indocalamus* leaves were

收稿日期: 2021-05-11

基金项目: 湖南省市场监督管理局科技计划(2020KJJH69)

作者简介: 刘立萍(1966—),女,高级工程师,主要研究方向为食品质量与安全检测、工业产品质量检验和天然产物分析。

quite different and had no relation with the species. The contents of Zn were ranging from 12.93 to 47.10 mg/kg, Hg from 0.012 to 0.94 mg/kg, Cu from 3.02 to 9.39 mg/kg, Cr from 2.10 to 15.96 mg/kg, Pb from 0.33 to 2.55 mg/kg, Cd from 0.015 to 0.37 mg/kg, and As from 0.044 to 0.44 mg/kg. There are 5 species of *Indocalamus* for food packaging in Huaihua area, among which *Indocalamus latifolius* is the most widely distributed and used. The contents of 7 elements in *Indocalamus* leaves were quite different. The results of this study provide a reference for the selection of *Indocalamus* species for cultivation and the establishment of safety standards for *Indocalamus* leaves.

KEY WORDS: *Indocalamus* leaves; food packaging; species survey; determination of metal elements; atomic absorption spectroscopy; atomic fluorescence spectroscopy

食品安全包括食品本身的安全和食品接触材料的安全 2 个方面。食品内包装材料直接接触食品,其安全性对食品安全的影响至关重要。2009 年,《中华人民共和国食品安全法》颁布,食品包装材料正式被纳入食品监督管理范畴。粽叶是许多食品的传统包装材料,湖南粽叶生产企业至少有 131 家,大多数企业没有食品安全管理体系^[1]。在怀化市,所指的粽叶主要是箬叶,是禾本科竹亚科箬竹属植物的叶。箬叶不但是粽子的内包装材料,同时也是怀化市一些特色食品的内包装材料,如辰溪县的粉糍粑、会同县的艾蒿粑和通道县的甜藤粑,等。近年来,研究者们多关注箬叶的挥发油、总黄酮、多糖等活性物质的提取、分离与测试^[2-7],对食品包装用箬叶所属物种的资源调查未见报道,虽然也有箬叶中金属元素含量测定相关报道^[8-13],但样品数量不大,箬叶中金属元素实际含量反映不够充分。例如,陈召桂、朱理、何剑飞等用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)快速检测了浙江武义、浙江松阳、安徽黄山、福建光泽和江西宁都共 5 个箬叶样品中 18 种元素(镁、钾、钙、锰、铬、钠、锌、铜、铁、铝、钴、镍、砷、硒、钼、铅、镉、汞)含量^[9],陈召桂、何剑飞、成凌等采用石墨炉原子分光光度法测定了湖南龙山、浙江松阳、江西靖安、安徽黄山和福建邵武共 5 个箬叶样品中 4 种元素(铅、镉、铬、铜)的含量^[10],孟庆玉和黎源倩用原子吸收光谱法测定了 14 份粽叶中 7 种元素(铅、镉、铬、铜、锌、铁、锰、镍)的含量^[12],但未注明粽叶产地。重金属铅、镉、铬、汞、砷是食品安全国家标准限量的重金属污染物^[14],只有充分了解箬叶物种和金属元素含量情况,才能制定有效的食品包装用箬叶安全标准。文中研究拟对怀化市食品包装用箬叶的所属物种进行调查,同时采集箬叶样品;优化试样消解方法,用原子吸收光谱法和原子荧光光谱法测定样品中 7 种元素(铅、镉、铬、铜、锌、汞、砷)的含量,了解本地区食品包装用箬叶有哪些物种,以及通常情况下箬叶中这些元素含量,为食品包装用箬叶安全标准的制定提供理论支撑,为箬竹栽培物种选择提供参考依据。

1 实验

1.1 物种调查和样本采集

以自然村为最小单位,通过民间访谈和样本追溯,调查怀化市食品包装用箬竹叶的所属物种。采集不同产地的箬竹样本,采取实物移栽或压制成本,用于物种鉴定,摘取叶片用于元素测定试验。物种鉴定的主要依据是《中国高等植物图鉴》和《中国植物志》。

1.2 仪器与设备

主要仪器与设备:ICE 原子吸收光谱仪,赛默飞世尔科技(中国)有限公司;ETHOS UP 高效微波消解仪,北京莱伯泰科仪器股份有限公司;VB24 PLUS 智能样品处理器,天津博纳艾杰科技有限公司;ED16 智能样品处理器,北京莱伯泰科仪器股份有限公司;FD-15-T250A 中药材高速粉碎机,上海市闵行区舰艇工贸有限公司;AFS-9700 原子荧光光谱仪,北京海光仪器有限公司;SXZ-10-12N 箱式电阻炉,上海一恒科技有限公司;ME204/02 电子分析天平,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司。

1.3 主要试剂

主要试剂:锌标准物质(1000 μg/mL, GSB 04—1761—2004, 国家有色金属及电子材料分析测试中心);铜标准物质(1000 μg/mL, GSB 04—1725—2004, 国家有色金属及电子材料分析测试中心);铬标准物质(1000 μg/mL, GSB 04—1723—2004a, 国家有色金属及电子材料分析测试中心);镉标准物质(1000 μg/mL, GBW 08612, 中国计量科学研究院);铅标准物质(1000 μg/mL, GBW 08619, 中国计量科学研究院);砷标准物质(1000 μg/mL, GBW 08611, 中国计量科学研究院);汞标准物质(1000 μg/mL, GBW(E), 081593, 北京海岸鸿蒙标准物质技术有限责任公司);茶叶标准物质(GBW10016a(GSB-7a), 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所);硝酸(赛默飞世尔科技(中国))

有限公司);水为超纯水;溶液为水溶液;所用试剂,除另有规定外,均为优级纯试剂;4%(体积分数)硝酸溶液;5%(体积分数)盐酸溶液;氢氧化钾(5 g/L);硼氢化钾(20g/L,称20 g硼氢化钾溶于1 L氢氧化钾(5 g/L)溶液);硫脲-抗坏血酸溶液(称10 g硫脲于80 mL水中,加热溶解,冷却后加10 g抗坏血酸,溶解加水稀释至100 mL,混匀);50%(体积分数)硝酸溶液;50%(体积分数)盐酸溶液;硝酸镁;氧化镁。

1.4 方法

1.4.1 箬竹叶预处理

取鲜箬叶,用水清洗,烘干,粉碎,备用。

1.4.2 标准曲线绘制

分别按 GB 5009.13—2017《食品安全国家标准食品中铜的测定》^[15]和 GB 5009.14—2017《食品安全国家标准 食品中锌的测定》^[16]中火焰原子吸收光谱法绘制铜和锌的标准曲线;分别按 GB 5009.12—2017《食品安全国家标准 食品中铅的测定》^[17]、GB 5009.15—2014《食品安全国家标准 食品中镉的测定》^[18]和 GB 5009.123—2014《食品安全国家标准 食品中铬的测定》^[19]中石墨炉原子吸收光谱法绘制铅、镉和铬的标准曲线;分别按 GB 5009.11—2014《食品安全国家标准 食品中总砷及无机砷的测定》^[20]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^[21]中氢化物发生原子荧光光谱法绘制砷和汞的标准曲线。

1.4.3 样品消解和目标元素测定

随机抽取一个箬叶粉末样品,采用微波消解法、湿式消解法和干式消解法3种样品消解方法对样品进行处理,在原子吸收光谱仪或原子荧光光谱仪上,分别按1.4.2节标准曲线方法对消解试液中的目标元素进行测定。

微波消解法:称取0.5 g箬叶粉末样品(精确至0.0001 g)于消解罐中,加入7 mL硝酸,旋紧罐盖,放置4 h以上,用微波消解仪,按表1的消解条件,对试样进行消解,用VB24 PLUS智能样品处理器130 °C赶酸,剩余1~2 mL试液,冷却,转移到25 mL(测定铅、镉、汞、砷时)或50 mL(测定铜、锌、铬时)容量瓶;测定铜、锌、铅、镉、铬时,用4%(体积分数)硝酸溶液洗涤消解罐5~6次,洗涤液并入容量瓶,用4%(体积分数)硝酸溶液定容至刻度,混匀,干过滤,滤液备用;测定汞、砷时,用5%(体积分数)盐酸溶液洗涤消解罐5~6次,洗涤液并入容量瓶,用5%(体积分数)盐酸溶液定容至刻度,混匀,干过滤,滤液备用,同时做空白试验,按1.4.2节标准曲线方法对目标元素进行测定。

表1 高效微波消解程序

Tab.1 High efficiency microwave digestion program

| 步骤 | 设定温度/°C | 微波功率/W | 升温时间/min |
|----|---------|--------|----------|
| 1 | 120 | 1800 | 12 |
| 2 | 120 | 1800 | 3 |
| 3 | 190 | 1800 | 15 |
| 4 | 190 | 1800 | 25 |
| 5 | 强风冷却 | — | 15 |

湿式消解法:称取0.5 g箬叶粉末样品(精确至0.0001 g)于玻璃消解管中,加入7 mL硝酸,加塞盖紧,放置24~48 h后,开盖后于ED16智能样品处理器上140 °C消解至剩下1~2 mL透明试液,冷却,转移到25 mL(测定铅、镉、汞、砷时)或50 mL(测定铜、锌、铬时)容量瓶,其他步骤同微波消解法。

干式消解法:称取2.5 g箬叶粉末样品(精确至0.0001 g)于瓷坩埚中,在普通电炉上炭化,再置于(525±2)°C箱式电阻炉中灰化6~8 h,冷却后,滴加少许50%(体积分数)硝酸湿润,在电热板上干燥后移入箱式电阻炉中继续灰化2 h,取出冷却。测定铜、锌、铅、镉、铬时,用1~2 mL体积分数为50%硝酸溶液溶解灰化试样;测定汞、砷时用1~2 mL体积分数为50%盐酸溶液溶解灰化试样,转移到25 mL(测定铅、镉、汞、砷时)或50 mL(测定铜、锌、铬时)容量瓶,其他步骤同微波消解法。

用微波消解法消解剩余样品,按1.4.2节标准曲线方法测定7个目标元素。

2 结果与分析

2.1 资源调查和样本采集结果

从2020年1月至2020年12月,对怀化市13个县(市、区)民间食品包装用箬叶所属物种进行调查采样和分类学鉴定,共采集38个样本,花期未遇。调查结果见表2。

箬竹很难开花,一旦开花,就意味着其生命即将结束,留下种子,所以箬竹花期难遇,一般根据植株营养器官的形态结构特征,参照《中国高等植物图鉴》和《中国植物志》进行分类学鉴定。怀化市地处武陵山区,箬竹资源丰富,调查发现,食品包装用箬叶有5个物种,分别为阔叶箬竹、箬竹、美丽箬竹、广东箬竹和硬毛箬竹,均呈小灌木状,四季常青,根系发达,生命力和再生力很强,多野生,偶遇栽培,大多数情况是村民为方便取用,把野生物种移栽在各家屋前屋后。发现的5个箬竹物种中,美丽箬竹的叶最好,其次是阔叶箬竹的叶,现将5种箬叶阐述如下。

1)美丽箬竹的叶。叶片宽大,呈宽披针形或长圆状披针形,最大的叶片长度达55 cm、宽度达12 cm。

先端长尖，基部楔形，上下表面均为绿色无毛，叶缘锯齿短而细小，手感好。

2) 阔叶箬竹的叶。叶片较宽大，呈长圆状披针形，最大的叶片长度达 50 cm，宽度达 12 cm，先端渐尖，上表面绿色无毛，下表面灰白色或灰绿色，有微毛，叶缘生有细锯齿。手感较好。

3) 箬竹的叶。叶片长而窄，呈宽披针形或长圆状披针形，长度为 20~50 cm，宽度为 5~10 cm，先端长尖，基部楔形，上表面绿色无毛，下表面灰绿色，有微毛；叶缘生有细锯齿，手感较好。

4) 广东箬竹的叶。叶片呈宽披针形或长圆状披针形，长度为 4~40 cm，宽度为 4~10 cm，先端长尖，基部楔形，上表面和下表面均绿色无毛，叶缘生有细锯齿，手感好。

5) 硬毛箬竹的叶。叶片呈长椭圆形，柔韧性较前述种类差，先端长尖，长度为 10~40 cm，宽度为 4~9 cm，叶片虽然较大，上表面无毛，但是下表面

密有柔毛或乳头状突起，叶缘锯齿细而硬，手感相对较差。

从箬竹分布和使用情况看，阔叶箬竹对环境的适应能力最强，分布最广，民间使用也最为广泛。美丽箬竹虽然叶片最优，但分布不是特别广泛，应加强资源保护，开展生态研究。

2.2 标准曲线

按 1.4.2 节标准曲线方法，对 7 种目标元素标准系列进行测试，所得标准曲线的相关系数均大于 0.995，说明线性良好，符合试验技术要求。见表 3。

2.3 样品前处理

以茶叶标准物质相应成分测定为质量控制方法，分别用微波消解、湿式消解和干式消解 3 种样品处理方法对样品进行消解，按 1.4.2 节标准曲线方法测定目标元素的含量，结果见表 4。

表 2 怀化市食品包装用箬叶所属物种调查结果
Tab.2 Results of species survey on *Indocalamus* leaves for food packaging in Huaihua

| 县(区、市) | 食品包装用箬竹物种 | 县(区、市) | 食品包装用箬竹物种 |
|--------|---|--------|---|
| 鹤城区 | 阔叶箬竹(<i>Indocalamus latifolius</i> (Keng) McClure)、箬竹(<i>Indocalamus tessellatus</i> (Munro) Keng f) | 洪江市 | 阔叶箬竹(<i>Indocalamus latifolius</i> (Keng) McClure)、箬竹(<i>Indocalamus tessellatus</i> (Munro) Keng f) |
| 中方县 | 阔叶箬竹(<i>Indocalamus latifolius</i> (Keng) McClure) | 通道县 | 阔叶箬竹(<i>Indocalamus latifolius</i> (Keng) McClure)、美丽箬竹(<i>Indocalamus decorus</i> Q. H. Dai) |
| 辰溪县 | 阔叶箬竹(<i>Indocalamus latifolius</i> (Keng) McClure) | 靖州县 | 阔叶箬竹(<i>Indocalamus latifolius</i> (Keng) McClure)、美丽箬竹(<i>Indocalamus decorus</i> Q. H. Dai) |
| 沅陵县 | 阔叶箬竹(<i>Indocalamus latifolius</i> (Keng) McClure) | 会同县 | 阔叶箬竹(<i>Indocalamus latifolius</i> (Keng) McClure)、美丽箬竹(<i>Indocalamus decorus</i> Q. H. Dai) |
| 麻阳县 | 阔叶箬竹(<i>Indocalamus latifolius</i> (Keng) McClure)、广东箬竹(<i>Indocalamus guangdongensis</i> H. R. Zhao et Y. L. Yang) | 新晃县 | 阔叶箬竹(<i>Indocalamus latifolius</i> (Keng) McClure)、美丽箬竹(<i>Indocalamus decorus</i> Q. H. Dai)、广东箬竹(<i>Indocalamus guangdongensis</i> H. R. Zhao et Y. L. Yang) |
| 洪江区 | 阔叶箬竹(<i>Indocalamus latifolius</i> (Keng) McClure)、美丽箬竹(<i>Indocalamus decorus</i> Q. H. Dai) | 芷江县 | 阔叶箬竹(<i>Indocalamus latifolius</i> (Keng) McClure)、美丽箬竹(<i>Indocalamus decorus</i> Q. H. Dai) |
| 溆浦县 | 阔叶箬竹(<i>Indocalamus latifolius</i> (Keng) McClure)、硬毛箬竹(<i>Indocalamus hispidus</i> H. R. Zhao et Y. L. Yang) | | |

表 3 7 种元素曲线方程和相关系数
Tab.3 Curve equation and correlation coefficient of 7 elements

| 元素 | 曲线方程 | 相关系数 | 检出限 | 曲线范围 |
|----|----------------------|------------|--------------|------------------|
| Cu | $y=0.24543x+0.0005$ | $R=0.9998$ | 0.0244 μg/mL | 0.1 ~ 10 μg/mL |
| Zn | $y=0.31006x+0.0038$ | $R=0.9961$ | 0.0065 μg/mL | 0.1 ~ 0.8 μg/mL |
| Pb | $y=0.00673x+0.0019$ | $R=0.9987$ | 0.757 ng/mL | 5 ~ 50 ng/mL |
| Cd | $y=0.31731x+0.0047$ | $R=0.9987$ | 0.018 ng/mL | 0.2 ~ 4.0 ng/mL |
| Cr | $y=0.06246x+0.0183$ | $R=0.9982$ | 0.258 ng/mL | 1.0 ~ 10.0 ng/mL |
| As | $y=230.970x+19.364$ | $R=0.9997$ | 0.0238 ng/mL | 0.5 ~ 10.0 ng/mL |
| Hg | $y=1136.104x+14.105$ | $R=0.9993$ | 0.0055 ng/mL | 0.2 ~ 2.5 ng/mL |

表4 不同消解方法一样品的目标元素测定的结果
Tab.4 Determination results of target elements in the same sample by different digestion methods

| 消解方法 | 样品中目标元素含量/(mg·kg ⁻¹) | | | | | | |
|--------|----------------------------------|-------|-----------|-------------|-----------|-----------|-------------|
| | Cu | Zn | Pb | Cd | Cr | As | Hg |
| 茶叶微波消解 | 8.43 | 28.23 | 1.10 | 0.043 | 0.80 | 0.097 | 0.0093 |
| 箬叶微波消解 | 7.72 | 46.43 | 1.60 | 0.25 | 4.61 | 0.19 | 0.096 |
| 箬叶湿式消解 | 7.00 | 47.10 | 1.51 | 0.25 | 4.70 | 0.15 | 0.092 |
| 箬叶干式消解 | 3.88 | 31.25 | 0.330 | 0.12 | 3.11 | 0.0060 | 未检出 |
| 茶叶标准成分 | 8.3±0.5 | 27±3 | 1.09±0.13 | 0.046±0.005 | 0.79±0.11 | 0.10±0.02 | 0.008±0.001 |

注：结果为2次平行测定的平均值

表4结果显示,不同样品处理方式对结果影响不一样,微波消解法和湿式消解法的结果一致,比干式消解法的结果高。茶叶标准物质测定结果说明,微波消解和湿式消解处理试样的结果是准确的,干式消解法的结果明显偏低。干法消解法,样品在(525±2)℃箱式电阻炉中较长时间灰化,使目标元素产生不同程度的损失,测定结果偏低,同时能耗高;微波消解法,样品在消解罐中密闭分解,能很好地避免损失,因此不会对测定结果造成影响。该研究优化了湿式消解条件,经摸索发现加7 mL硝酸浸泡试样24~48 h,能使样品中有机成分充分氧化分解,再置于ED16智能样品处理器上140℃消解,只需30~40 min。全过程对元素没有造成损失,检测结果与微波消解法的吻合,实验避免使用高氯酸,不存在爆炸危险,但微波消解法所需时间更短,比湿式消解法效率更高,该研究选用微波消解法为样品处理方法。

在实验过程发现,试样消解后,试液中形成了少量白色胶状沉淀物,可能是因为箬竹叶中含酸不溶性无机盐较多所致,因此选择对消解液先定容,再干过滤,然后用原子吸收光谱仪或原子荧光光谱仪检测元素含量。

食品安全国家标准分析方法规定了食品中铜、锌、铅、镉、铬、砷、汞的测定方法^[15-21],但是测定不同的元素,样品处理方法不同,在实际工作中工作效率低。文中研究建立的微波酸消解方法,只需对箬叶样品进行一次消解,完全满足用原子吸收光谱法和氢化物发生原子荧光光谱法检测箬叶中的7种金属元素,提高了工作效率。茶叶基质与箬叶相似,研究用茶叶标准物质成分测定作为样品测定结果质量控制方式,保证了试验结果的准确性,因此,该方法能很好地应用于大量箬叶样品的实际测定。

2.4 样品测定

用微波消解法对样品进行处理,按1.4.2节标准曲线方法测定其中目标元素的含量,含量范围和平均值见表5,共测定13个县(区、市)所产箬叶样品38份,其中有阔叶箬竹27份、箬竹2份、美丽箬竹

4份、硬毛箬竹2份和广东箬竹3份,测定结果见表5。按物种分类,5个物种的目标元素含量结果统计见表6。

表5的测定结果显示怀化市13个县市区5个物种和38个箬叶样品总含量情况,铜含量为3.02~9.39 mg/kg(麻阳铜矿渣坑样品38.34 mg/kg除外),平均值为5.43 mg/kg;锌含量为12.93~47.10 mg/kg(麻阳铜矿渣坑样品94.46 mg/kg和洪江市1号废弃矾矿样品89.80 mg/kg除外),平均值为24.07 mg/kg,采矿污染区的样品中铜和锌含量高,可能有风险,未纳入统计;铅元素含量为0.33~2.55 mg/kg,平均值为1.14 mg/kg;镉元素含量为0.015~0.37 mg/kg,平均值为0.074 mg/kg;铬元素含量为2.10~15.96 mg/kg,平均值为5.85 mg/kg;汞元素含量范围为0.012~0.94 mg/kg,平均值为0.068 mg/kg;砷元素含量范围为0.044~0.44 mg/kg,平均值为0.19 mg/kg。表6显示,5个物种都是锌、铜和铬的含量较高,铅、镉、汞和砷的含量较低,各种目标元素含量的差异与物种没有关联。锌、铜和铬3种元素含量比较高,说明箬竹可能对土壤中这3种元素存在富集作用,有待进一步研究;铅、镉、汞和砷含量较低,低于食品安全国家标准^[14]中部分食品的污染物限量,例如,铅低于茶叶的限量5.0 mg/kg,镉低于香菇和籽类花生的限量0.5 mg/kg,总砷低于肉及肉制品的限量0.5 mg/kg,总汞低于食用菌及其制品的限量0.1 mg/kg,因此,认为本地区箬叶中铅、镉、汞和砷4种元素含量是安全的。表5测定结果为怀化市食品包装用箬叶7种目标元素的常规含量,要准确提出这7种元素的标准限量值,还有待进一步研究食品包装用箬叶中这7种金属元素在食品中的迁移规律。

目前,食品包装用箬叶生产已经形成产业化^[1],但生产和销售不够规范,有不法商家采用硫酸铜处理箬叶,生产含铜高的返青粽叶,扰乱市场,坑害消费者。已有研究者对返青粽叶中铜含量进行了研究。杜青^[11]用电感耦合等离子体发射光谱法测得返青粽叶中的铜含量为435 mg/kg;蒋珊珊^[22]用不同浓度硫酸铜溶液处理返青粽叶,用电感耦合等离子体发射光谱

表 5 箬叶样品中目标元素的测定结果
 Tab.5 Determination result of target elements in *Indocalamus* leaves

| 序号 | 样品 | 物种 | 目标元素含量/(mg·kg ⁻¹) | | | | | | |
|--------------------------|-----------------|------|-------------------------------|-------|------|--------|-------|--------|-------|
| | | | Cu | Zn | Pb | Cd | Cr | Hg | As |
| 1 | 中方县 1 号样 | 阔叶箬竹 | 5.42 | 28.37 | 0.70 | 0.18 | 7.57 | 0.012 | 0.21 |
| 2 | 中方县 2 号样 | 阔叶箬竹 | 5.28 | 22.64 | 0.34 | 0.019 | 6.18 | 0.017 | 0.16 |
| 3 | 中方县 3 号样 | 阔叶箬竹 | 5.94 | 16.90 | 0.75 | 0.020 | 3.23 | 0.013 | 0.072 |
| 4 | 沅陵县 1 号样 | 阔叶箬竹 | 5.27 | 34.34 | 0.72 | 0.039 | 5.05 | 0.023 | 0.44 |
| 5 | 沅陵县 2 号样 | 阔叶箬竹 | 3.02 | 17.70 | 2.31 | 0.11 | 11.13 | 0.017 | 0.38 |
| 6 | 沅陵县 3 号样 | 阔叶箬竹 | 4.77 | 42.31 | 0.33 | 0.056 | 5.18 | 0.019 | 0.38 |
| 7 | 鹤城区 1 号样 | 阔叶箬竹 | 4.53 | 24.40 | 1.39 | 0.099 | 4.83 | 0.029 | 0.38 |
| 8 | 鹤城区 3 号样 | 阔叶箬竹 | 8.08 | 25.02 | 0.36 | 0.070 | 4.19 | 0.023 | 0.080 |
| 9 | 会同县 1 号样 | 阔叶箬竹 | 5.64 | 20.83 | 0.78 | 0.071 | 4.14 | 0.019 | 0.16 |
| 10 | 会同县 2 号样 | 阔叶箬竹 | 5.21 | 17.00 | 0.75 | 0.11 | 8.11 | 0.028 | 0.10 |
| 11 | 溆浦县 2 号样 | 阔叶箬竹 | 4.94 | 20.83 | 1.40 | 0.060 | 4.26 | 0.019 | 0.28 |
| 12 | 溆浦县 3 号样 | 阔叶箬竹 | 5.34 | 25.30 | 0.72 | 0.027 | 2.72 | 0.026 | 0.412 |
| 13 | 洪江市 1 号样 (废弃矾矿) | 阔叶箬竹 | 5.23 | 89.80 | 1.22 | 0.037 | 2.53 | 0.026 | 0.31 |
| 14 | 洪江市 2 号样 | 阔叶箬竹 | 7.90 | 47.10 | 1.51 | 0.25 | 5.70 | 0.096 | 0.19 |
| 15 | 洪江市 3 号样 | 阔叶箬竹 | 4.89 | 21.97 | 1.01 | 0.055 | 2.10 | 0.038 | 0.063 |
| 16 | 通道县 | 阔叶箬竹 | 5.48 | 30.76 | 0.96 | 0.015 | 5.14 | 0.035 | 0.153 |
| 17 | 麻阳县 2 号样 (铜矿渣坑) | 阔叶箬竹 | 38.34 | 94.46 | 2.29 | 0.12 | 7.09 | 0.048 | 0.20 |
| 18 | 麻阳县 3 号样 | 阔叶箬竹 | 6.95 | 28.57 | 0.71 | 0.021 | 6.14 | 0.033 | 0.085 |
| 19 | 靖州县 1 号样 | 阔叶箬竹 | 4.98 | 23.86 | 0.73 | 0.061 | 6.91 | 0.040 | 0.044 |
| 20 | 洪江区 1 号样 | 阔叶箬竹 | 6.02 | 19.12 | 2.38 | 0.040 | 8.07 | 0.032 | 0.25 |
| 21 | 洪江区 3 号样 | 阔叶箬竹 | 5.23 | 32.32 | 0.94 | 0.085 | 4.66 | 0.089 | 0.070 |
| 22 | 辰溪县 1 号样 | 阔叶箬竹 | 4.88 | 32.63 | 0.66 | 0.024 | 2.69 | 0.035 | 0.23 |
| 23 | 辰溪县 2 号样 | 阔叶箬竹 | 4.47 | 19.97 | 1.51 | 0.16 | 5.51 | 0.023 | 0.059 |
| 24 | 辰溪县 3 号样 | 阔叶箬竹 | 4.49 | 30.15 | 1.11 | 0.082 | 5.10 | 0.034 | 0.22 |
| 25 | 辰溪县 4 号样 | 阔叶箬竹 | 4.54 | 21.46 | 2.55 | 0.028 | 4.59 | 0.029 | 0.11 |
| 26 | 辰溪县 5 号样 | 阔叶箬竹 | 5.50 | 13.92 | 1.96 | 0.026 | 7.47 | 0.034 | 0.19 |
| 27 | 辰溪县 6 号样 | 阔叶箬竹 | 4.85 | 17.84 | 1.08 | 0.27 | 5.96 | 0.031 | 0.14 |
| 28 | 鹤城区 2 号样 | 箬竹 | 4.98 | 19.97 | 1.71 | 0.053 | 6.98 | 0.034 | 0.14 |
| 29 | 洪江市 4 号样 | 箬竹 | 6.53 | 24.53 | 1.39 | 0.043 | 3.92 | 0.029 | 0.068 |
| 30 | 会同县 3 号样 | 美丽箬竹 | 4.74 | 23.96 | 0.74 | 0.027 | 3.07 | 0.029 | 0.063 |
| 31 | 靖州县 2 号样 | 美丽箬竹 | 4.79 | 15.52 | 1.10 | 0.0094 | 7.58 | 0.040 | 0.060 |
| 32 | 新晃县 2 号样 | 美丽箬竹 | 5.00 | 12.93 | 1.24 | 0.037 | 9.58 | 0.30 | 0.23 |
| 33 | 芷江县样 | 美丽箬竹 | 4.42 | 16.88 | 0.38 | 0.039 | 3.80 | 0.12 | 0.18 |
| 34 | 溆浦县 1 号样 | 硬毛箬竹 | 5.66 | 21.80 | 0.98 | 0.018 | 3.32 | 0.050 | 0.36 |
| 35 | 溆浦县 4 号样 | 硬毛箬竹 | 7.18 | 25.13 | 1.56 | 0.043 | 7.57 | 0.042 | 0.16 |
| 36 | 麻阳县 1 号样 | 广东箬竹 | 3.16 | 18.81 | 1.30 | 0.37 | 6.80 | 0.043 | 0.43 |
| 37 | 麻阳县 4 号样 | 广东箬竹 | 9.39 | 29.80 | 0.64 | 0.015 | 15.96 | 0.089 | 0.10 |
| 38 | 新晃县 1 号样 | 广东箬竹 | 6.20 | 21.97 | 1.32 | 0.021 | 7.34 | 0.94 | 0.13 |
| 平均结果 (去掉铜矿渣坑 Cu 和 Zn 结果) | | | 5.43 | 24.07 | 1.14 | 0.074 | 5.85 | 0.068 | 0.19 |
| 茶叶标准物质 | | | 8.43 | 28.23 | 1.10 | 0.043 | 0.80 | 0.0093 | 0.097 |

注：茶叶标准物质成分 Cu、Zn、Pb、Cd、Cr、As、Hg 的认定值和不确定度分别为(8.3±0.5)、(27±3)、(1.09±0.13)、(0.046±0.005)、(0.79±0.11)、(0.10±0.02)、(0.008±0.001) mg/kg

表6 5个物种和38个样品中目标元素含量范围和平均值
Tab.6 Content ranges and mean values of target elements in 5 species and 38 samples

| 编号 | 物种 | 目标元素含量范围/(mg·kg ⁻¹) | | | | | | |
|----|-------|---------------------------------|-------------|-----------|-------------|------------|-------------|------------|
| | | Cu | Zn | Pb | Cd | Cr | Hg | As |
| 1 | 阔叶箬竹 | 3.02~8.08 | 13.92~47.10 | 0.33~2.55 | 0.15~0.27 | 2.10~11.13 | 0.012~0.096 | 0.044~0.44 |
| 2 | 箬竹 | 4.98~6.53 | 19.97~24.53 | 1.39~1.71 | 0.043~0.053 | 3.92~6.98 | 0.029~0.034 | 0.068~0.14 |
| 3 | 美丽箬竹 | 4.42~5.00 | 12.93~23.96 | 0.38~1.24 | 0.009~0.039 | 3.07~9.58 | 0.029~0.12 | 0.060~0.18 |
| 4 | 硬毛箬竹 | 5.66~7.18 | 21.80~25.13 | 0.98~1.56 | 0.018~0.043 | 3.32~7.57 | 0.042~0.050 | 0.16~0.36 |
| 5 | 广东箬竹 | 3.16~9.39 | 18.81~29.80 | 0.64~1.32 | 0.015~0.37 | 6.80~15.96 | 0.043~0.94 | 0.10~0.43 |
| 6 | 38份箬竹 | 3.02~9.39 | 12.93~47.10 | 0.33~2.55 | 0.015~0.37 | 2.10~15.96 | 0.012~0.94 | 0.044~0.44 |
| 7 | 平均值 | 5.43 | 24.07 | 1.14 | 0.074 | 5.85 | 0.068 | 0.19 |

质谱法测得返青粽叶铜含量为 14.13~715.88 mg/kg; 李静等^[23]用火焰原子吸收光谱法测得返青粽叶中铜含量为 474.12 mg/kg; 石艳等^[24]测得返青粽叶中铜含量为 516.32 mg/kg, 这些研究说明返青箬叶中铜含量均超过 400 mg/kg, 远远超过怀化市食品包装用箬叶中铜的常规含量。

3 结语

怀化市所辖 13 个县区市的箬叶中铜、锌、铅、镉、铬、汞和砷 7 个元素含量差别较大, 锌含量最高, 汞含量最低, 矿山污染区箬叶中铜、锌含量超出常规范围, 用作食品包装材料具有潜在风险; 7 种目标元素含量范围与物种没有相关性; 要准确提出食品包装用箬叶中上述 7 种元素的限量值, 有待进一步研究这 7 种金属元素在食品中的迁移规律。

调查发现, 怀化市食品包装用箬叶所属物种主要有 5 个, 分别是阔叶箬竹、箬竹、美丽箬竹、硬毛箬竹和广东箬竹, 其中以阔叶箬竹分布最广, 阔叶箬竹叶片使用最广泛; 美丽箬竹叶片最优, 但分布不是特别广泛。

随着人们对绿色、天然、环保生活的追求, 野生箬叶资源在逐渐匮乏, 应加强资源保护, 开展生态研究和标准化种植, 制定产品安全标准, 规范箬叶生产和销售。作为天然食品包装材料的原料植物, 阔叶箬竹和美丽箬竹值得大力开发和利用, 文中研究结果为食品包装用箬竹栽培的物种选择和箬叶安全标准制定提供了参考依据。

参考文献:

- [1] 晏殊, 刘赛, 刘婷. 粽叶、荷叶作为天然植物类食品包装材料的规范化使用研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(4): 1022-1027.
YAN Shu, LIU Sai, LIU Ting. Research Progress of the Standardized Used of Zongye and Lotus Leaves as the

Natural Plant Food Packaging Materials[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2020, 11(4): 1022-1027.

- [2] 乐薇, 吴士筠. 热浸法提取箬叶总黄酮的动力学研究[J]. 江苏农业科学, 2015, 43(11): 359-361.
LE Wei, WU Shi-jun. Kinetic Study on the Extraction of Total Flavones From *Indocalamus* Leaves by Hot Dipping Method[J]. Jiangsu Agricultural Sciences, 2015, 43(11): 359-361.
- [3] 闫荣玲, 廖阳, 唐秋玲, 等. 粽叶中黄酮的提取工艺及其与稀土离子在沸水中的析出规律[J]. 天然产物研究与开发, 2016, 28: 1313-1318.
YAN Rong-Ling, LIAO Yang, TANG Qiu-ling, et al. Extraction Process of Flavonoids and Precipitation Law of Flavonoids and Rare Earth Elements in Boiling Water from *Indocalamus latifolius* Leaves[J]. Natural Products Research Development, 2016, 28: 1313-1318.
- [4] 龚乃超, 锁进猛, 张浩, 等. 半仿生法提取箬叶总黄酮的研究[J]. 绿色科技, 2018(6): 179-181.
GONG Nai-chao, SUO Jin-mong, ZHANG Hao, et al. Extraction of Total Flavonoids from *Indocalamus* Leaves by Semi-Bionic Method[J]. Journal of Green Science and Technology, 2018(6): 179-181.
- [5] 伍仪权, 卢艳花. 箬叶总黄酮的提取及其生物活性的探究[J]. 食品工业, 2016, 37(12): 118-121.
WU Yi-quan, LU Yan-hua. Extraction and Bioactivities of Total Flavonoids from Leaves of *Aspidistra elatior* Blume[J]. The Food Industry, 2016, 37(12): 118-121.
- [6] 孙克奎. 响应面法优化箬叶多糖提取工艺及抑菌活性研究[J]. 食品工业, 2016, 35(4): 35-38.
SUN Ke-kui. Optimization of Extraction of Polysaccharide from *Indocalamus Tessellatus* Leaves and Its Antibacterial Activity[J]. Food Industry, 2016, 35(4): 35-38.
- [7] 陈雪霁, 王全玉. 箬叶多糖对移植性乳腺癌荷瘤小鼠肿瘤的抑制作用及免疫调节机制研究[J]. 现代医学, 2017(10): 1485-1488.
CHEN Xue-ji, WANG Quan-yu. The Study of Inhibitive Effect and Immunoregulatory Mechanism of *In-*

- docalamus* Polysaccharide on Transplanted Breast Cancer Bearing Mice[J]. *Modern Medical Journal*, 2017(10): 1485-1488.
- [8] SHEN Mei, CHEN Ling-yun, HAN Wei-li, et al. Methods for the Determination of Heavy Metals in *Indocalamus* Leaves after Different Preservation Treatment Using Inductively-Coupled Plasma Mass Spectrometry[J]. *Journal of Microchemical Journal*, 2018, 139(3): 295-300.
- [9] 陈召桂, 朱理, 何剑飞, 等. 不同地区箬叶中18种微量元素快速检测及分析[J]. *食品科技*, 2014, 39(10): 323-326.
- CHEN Zhao-gui, ZHU Li, HE Jian-fei, et al. Rapid Determination and Analysis of 18 Trace Elements in *Indocalamus* Leaf from Different Regions[J]. *Food Science and Technology*, 2014, 39(10): 323-326.
- [10] 陈召桂, 何剑飞, 成凌, 等. 微波消解-AAS法测定箬叶中微量元素的含量[J]. *食品研究与开发*, 2014, 35(8): 76-78.
- CHEN Zhao-gui, HE Jian-fei, CHENG Ling, et al. Determination of Trace Elements in *Indocalamus* Leaves by Microwave Digestion-Atomic Absorption Spectroscopy[J]. *Food Research and Development*, 2014, 35(8): 76-78.
- [11] 杜青. 电感耦合等离子体发射光谱法测定粽叶和粽子中的铜[J]. *现代科学仪器*, 2017(2): 101-103.
- DU Qing. Determination of Copper in Reed Leaves and Zongzi by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry[J]. *Modern Scientific Instruments*, 2017(2): 101-103.
- [12] 孟庆玉, 黎源倩. 微波酸消解-原子吸收光谱法测定粽叶中7种金属元素的含量[J]. *现代预防医学*, 2007, 34(24): 4711-4713.
- MENG Qing-yu, LI Yuan-qian. Determination of Seven Metal Elements in Reed Leaves by Atomic Absorption Spectrometry after Microwave Acid Digestion[J]. *Modern Preventive Medicine*, 2007, 34(24): 4711-4713.
- [13] 申湘忠. 原子吸收光谱法测定粽叶中微量元素[J]. *广东微量元素科学*, 2010, 17(10): 51-54.
- SHEN Xiang-zhong. Determination of Trace Elements in *Indocalamus* Leaves by Atomic Absorption Spectrometry[J]. *Guangdong Trace Elements Science*, 2010, 17(10): 51-54.
- [14] GB 2762—2017, 食品安全国家标准 食品中污染物限量[S].
- GB 2762—2017, National Standard for Food Safety Limit of Contaminants in Food[S].
- [15] GB 5009.13—2017, 食品安全国家标准 食品中铜的测定[S].
- GB 5009.13—2017, National Standard for Food Safety Determination of Copper in Food[S].
- [16] GB 5009.14—2017, 食品安全国家标准 食品中锌的测定[S].
- GB 5009.14—2017, National Standard for Food Safety Determination of Zinc in Food[S].
- [17] GB 5009.12—2017, 食品安全国家标准 食品中铅的测定[S].
- GB 5009.12—2017, National Standard for Food Safety Determination of Lead in Food[S].
- [18] GB 5009.15—2014, 食品安全国家标准 食品中镉的测定[S].
- GB 5009.15—2014, National Standard for Food Safety Determination of Cadmium in Food[S].
- [19] GB 5009.123—2014, 食品安全国家标准 食品中铬的测定[S].
- GB 5009.123—2014, National Standard for Food Safety Determination of Chromium in Food[S].
- [20] GB 5009.11—2014, 食品安全国家标准 食品中总砷及无机砷的测定[S].
- GB 5009.11—2014, National Standard for Food Safety Determination of Total Arsenic and Inorganic Arsenic in Food[S].
- [21] 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 Standard for Food Safety Determination of Total Mercury and Organic Mercury in Food[S].
- [22] 蒋珊珊. 真空包装肉粽中铜和油脂氧化的风险评估[D]. 厦门: 集美大学, 2019: 27-33.
- JIANG Shan-shan. Risk Assessment of Copper and Oil Oxidation in Vacuum-Packed Meat Rice Dumplings[D]. Xiamen: Jimei University, 2019: 27-33.
- [23] 李静, 周仕林, 王璐, 等. 粽叶中铜含量测定实验的预处理过程优化研究[J]. *实验室科学*, 2017, 20(3): 9-11.
- LI Jing, ZHOU Shi-lin, WANG Lu, et al. Optimization of Pretreatment Process of Determination of Copper Content in the *Indocalamus* Leaves[J]. *Laboratory Science*, 2017, 20(3): 9-11.
- [24] 石艳, 章发盛. 硫酸铜浸泡箬叶包裹粽子实验中铜离子迁移分析[J]. *食品安全导刊*, 2017(19): 68-70.
- SHI Yan, ZHANG Fa-sheng. Analysis of Copper Ion Migration in *Indocalamus* Leaves with Cupric Sulfate Soaked [J]. *China Food Safety Magazine*, 2017(19): 68-70.