

不同加工方式对梅花鹿三叉茸不同区段矿物质元素含量的影响研究

孙伟丽, 赵海平, 张国坤, 张 伟, 张 婷, 李光玉*

中国农业科学院特产研究所, 吉林省特种经济动物分子生物学省部共建重点实验室, 吉林 长春 130112

摘要:目的 比较梅花鹿三叉茸不同加工方式及不同区段 20 种矿物质元素 (Na、Mg、Al、P、K、Ca、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Se、Cr、As、Cd、Ag、Pb、Ba、Au) 含量的差异, 旨在为鹿茸的合理利用及鹿茸药效价值的有效挖掘提供参考。**方法** 采用湿法消解和微波消解对采集自吉林地区的梅花鹿三叉茸进行预处理, 利用电感耦合等离子质谱 (ICP-MS) 方法测定矿物质元素含量。**结果** 所测样品中 Cd 元素和 Ag 元素检出结果均小于 0.001 $\mu\text{g/kg}$ 。Na、Mg、Al、P、K 和 Ca 在鹿茸中含量较高, 尤其是 Ca 含量, 从鹿茸尖部蜡片区到基部骨片区大幅度增加, 骨片区 Ca 质量分数高达 148.6~164.4 g/kg 。元素 Na、Mg、Al、P、K 和 Ca 在不同区段之间含量差异显著 ($P<0.05$); 元素 Mn、Cu、Zn 和 Ba 在鹿茸中含量高于 Fe、Co、Ni、Se 和 Cr。重金属元素 Cr、As、Au 和 Pb 在鹿茸中含量很低, 在食品重金属限量范围内。鹿茸中富含 Se 元素, 从骨片至蜡片 Se 元素含量逐渐提高, 蜡片区质量分数为 260.35~357.29 $\mu\text{g/kg}$ 。烘干处理和冻干处理 2 种方式对鹿茸中 Al 等元素含量有显著影响 ($P<0.05$), 整体水平呈现 Al、P 和 Ca 含量煮炸茸高于冻干茸, Na、Mg 和 K 含量煮炸茸低于冻干茸的规律。**结论** 不同初加工方式对三叉鹿茸部分矿物质元素含量有影响, 不同区段体现出不同的规律; 鹿茸不同区段之间矿物质元素含量差异很大, 不同区段发挥不同的药用价值, 研究结果能有效指导科学使用鹿茸。

关键词: 梅花鹿; 鹿茸; 三叉茸; 电感耦合等离子质谱; 元素; 烘干; 冷冻; 加工方式; 区段; Na; Mg; Al; P; K; Ca; Mn; Fe; Co; Ni; Cu; Zn; Se; Cr; As; Cd; Ag; Pb; Ba; Au; 湿法消解; 微波消解

中图分类号: R286.02 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2018)16-3821-08

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2018.16.014

Effects of different processing methods on content of mineral elements in *Cervi Cornu Pantotrichum* of *Cervus nippon*

SUN Wei-li, ZHAO Hai-ping, ZHANG Guo-kun, ZHANG Wei, ZHANG Ting, LI Guang-yu

Jilin Provincial Key Laboratory for Molecular Biology of Special Economic Animals, Institute of Special Animal and Plant Sciences, Chinese Academy of Agriculture Sciences, Changchun 130112, China

Abstract: Objective To compare the contents of mineral elements (Na, Mg, Al, P, K, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Se, Cr, As, Cd, Ag, Pb, Ba, and Au) in different parts of *Cervi Cornu Pantotrichum* (CCP) with different processing methods, with aims to provide a guidance for the effective utilization and determination of medicinal value of CCP. **Methods** The three-branched velvet antler collected from Jilin Province was pretreated by microwave digestion and wet digestion, and the content of elements was determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). **Results** The results of detection of Cd and Ag in samples were all less than 0.001 $\mu\text{g/kg}$. Higher contents of Na, Mg, Al, P, K, and Ca were observed in antler samples especially the content of Ca which increased sharply from wax to bone section. The content of Ca reached to 14.86%—16.44% in the bone section. The contents of Na, Mg, Al, P, K and Ca were significantly different in different sections ($P<0.05$). The contents of Mn, Cu, Zn, and Ba were relatively higher than Fe, Co, Ni, Se, and Cr in antlers. The contents of Cr, As, Au, and Pb were very low within the limits of heavy metals of food. Se was rich in antler sample which contains 260.35—357.29 $\mu\text{g/kg}$ in wax section. Drying and freeze-drying treatments had significant differences in Al and other elements ($P<0.05$). The overall level presented that the contents of Al, P, and Ca in the boiled fry were higher than those in frozen dried antler, however, Na, Mg, and K were the opposite. **Conclusion** Different initial processing methods affected the

收稿日期: 2018-01-09

基金项目: 长春市“双十工程”科技计划项目: 梅花鹿健康养殖及产品深加工技术与推广 (15SS08); 中国农业科学院科技创新工程项目 (CAAS-ASTIP-2016-ISAPS)

作者简介: 孙伟丽 (1982—), 女, 黑龙江牡丹江人, 研究方向特种经济动物营养与产品开发利用。E-mail: tcswl@163.com

*通信作者 李光玉 (1971—), 男, 湖北应城人, 研究员, 博士, 主要从事特种经济动物营养研究。E-mail: tcslgy@126.com

contents of some mineral elements in three-branched velvet antler, and different sections showed different rules. The content of mineral elements in different sections of velvet antler varied greatly. This study provides a theoretical basis for the fine use of antler in different sections.

Key words: *Cervus nippon* Temminck; *Cervi Cornu Pantotrichum*; three-branches antlers; ICP-MS; elements; drying; freezing; processing method; section; Na; Mg; Al; P; K; Ca; Mn; Fe; Co; Ni; Cu; Zn; Se; Cr; As; Cd; Ag; Pb; Ba; Au; wet digestion method; microwave digestion method

鹿茸 *Cervi Cornu Pantotrichum* 是鹿科动物梅花鹿 *Cervus nippon* Temminck 或马鹿 *Cervus elaphus* Linnaeus 的雄鹿未骨化密生茸毛的幼角, 具有强筋健骨、壮肾阳、益精血等作用^[1]。鹿茸几千年来作为中药材使用, 也作为保健食品的原料, 其多种药效保健功能得到了广泛的认可。鹿茸中含有蛋白质、氨基酸、多糖、多肽、脂类、矿物质、激素、多胺、生长因子等成分^[2-11]。研究发现, 不同品种鹿茸及鹿茸不同区段的化学成分、组织结构特点, 以及生物学功能均有很大差异。Tseng 等^[12]研究对比了鹿茸上、中、下3段对骨质疏松模型老鼠的作用, 发现中段抗骨质疏松效果最佳。Ca、P、K 是构成骨骼和牙齿的重要组分, 有些矿物质元素与酶结合, 在体内参与多种代谢过程^[13]。李泽鸿等^[14]分析了二杠茸和三叉茸的营养成分, 发现三叉茸元素 Ca、Fe 和 Cu 含量高于二杠茸, 而元素 Mg 和 Zn 则低于二杠茸。王艳华等^[15-16]分别对比分析了鹿茸不同加工方式和不同部位粗蛋白、氨基酸及脂肪酸的含量差异, 认为不同加工方式的鹿茸粗蛋白与氨基酸的量均有差异, 整体表现为带血茸高于排血茸, 冻干茸高于煮炸茸; 蜡片部位显著高于粉片、蜂片部位, 粉片与蜂片部位差异不显著。不同加工方式鹿茸中的脂肪酸量有所差异, 排血茸高于带血茸, 煮炸茸低于冻干茸; 同一加工方式不同部位的鹿茸脂肪酸呈现蜡片、粉片、蜂片依次降低的趋势。市场上鹿茸不同区段的价格也有很大的差异, 鹿茸蜡片的价格往往是骨片的几十倍。本研究旨在对比分析不同加工方式及不同区段三叉茸矿物质元素的含量差异, 从矿物质元素角度为精细化使用鹿茸提供数据, 在鹿茸加工产业中, 为选择适合的干制方法提供依据。

1 仪器与试剂

密闭微波消解仪, 仪器型号: MARS5, 美国 CEM 公司; 电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS), 规格型号: 7700X, 美国安捷伦公司; 电热鼓风干燥箱, 规格型号: DHG-9013A, 上海一恒仪器有限公司; 冻干机, 规格型号: FDU-1100, 东京理化公司

EYELA 系列。

元素标准溶液包含 Na、Mg、Al、P、K、Ca、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Se、Cr、As、Cd、Ag、Pb、Ba、Au, 中国计量科学研究院国家标准物质研究中心, 质量浓度 100 $\mu\text{g/mL}$; 浓硝酸, 优级纯, 国药集团化学试剂有限公司; 30%过氧化氢, 南京化学试剂股份有限公司。

梅花鹿三叉茸由中国农业科学院特产研究所左家实验站提供, 由吉林省鹿茸工程技术研究中心助理研究员赵海平博士和助理研究员齐晓妍硕士根据鹿茸分支形态和收割时间等鉴定为鹿科鹿属动物梅花鹿 *Cervus nippon* Temminck 的三叉茸。

2 方法

2.1 鹿茸样品预处理

试验站收割梅花鹿三叉茸 6 支, 随机取 3 支鹿茸采用传统烘干方法预处理 (俗称煮炸茸, boiling processing, BP), 按照鹿茸标准分区为蜡片、粉片、蜂片和骨片, 然后分段、切片、粉碎后分装自封袋中放置备用。另 3 支采用冻干方法 (freezing processing, FP) 预处理, 按照同样的标准分区、切片、粉碎后放置备用。分区示意图见图 1。本实验选取的样本未包含眉枝部分。

准确称取制备好的鹿茸样品 0.5 g 于消解罐中, 加入 4.0 mL 浓硝酸、1.0 mL 30%过氧化氢, 盖好内

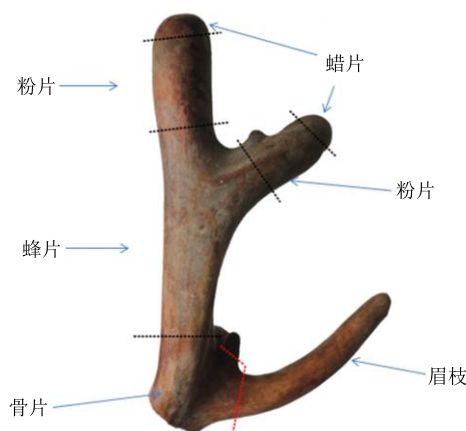


图1 梅花鹿三叉茸分区示意图

Fig. 1 Partition diagram of three-branches antler

外盖,将消解罐对称地摆放于微波消解系统的消解转盘上,微波消解条件见表 1。消解完毕后冷却至室温,取出消解罐,将样品转移至 50 mL 量瓶中定容,摇匀后待测。ICP-MS 仪器工作条件:雾化室温度 2 ℃,等离子流 14 L/min,蠕动泵速度 25 r/min,等离子射频功率 1 550 W,辅助气体流量 0.79 L/min,雾化器体积流量 1.0 L/min, KED 测定模式。根据仪器灵敏信号进行对不同元素的同位素筛选之后,确定该检测方法中各元素的质量数,见表 2。

表 1 微波消解条件

Table 1 Conditions of microwave digest

阶段	功率/W	升温时间/min	温度/℃	持续时间/min
1	1 280	5	120	1
2	1 280	5	160	5
3	1 280	5	180	10

表 2 元素质量数

Table 2 Elements mass number

元素	质量数	元素	质量数	元素	质量数
Na	23	Fe	57	As	75
Mg	24	Co	59	Pb	208
Al	27	Ni	60	Ba	130
P	31	Cu	63	Au	197
K	39	Zn	66	Cd	111
Ca	44	Se	77	Ag	108
Mn	55	Cr	52		

2.2 标准曲线制备

配制元素 Na、Mg、Al、P、K、Ca 的混合标准溶液,标记为混标 1,质量浓度分别为 0、2、4、6、8、10 mg/L;配制元素 Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Se、Cr、As、Cd、Ag、Pb、Ba、Au、Cd、Ag 的混合标准溶液,标记为混标 2,质量浓度分别为 0、5、10、20、50、100 μg/L。内标溶液采用与标准曲线系列元素相同的种类,质量浓度为 Na、Mg、Al、P、K、Ca 配制 6 mg/L;元素 Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Se、Cr、As、Cd、Ag、Pb、Ba、Au 配制 20 μg/L。选取一定体积的元素母液,用 2%硝酸将其稀释至 10 μg/L 即可,内标液校正基体效应,控制仪器稳定。在选定的质量浓度范围内做标准曲线, r^2 均大于 0.999 0,具体见表 3。结果表明上述元素在 0.3~100 μg/L 线性关系良好。

2.3 方法学考察

2.3.1 精密度试验 取混标 1 和混标 2,分别连续

表 3 各元素线性方程

Table 3 Linear equation of each element

元素	线性方程	r^2
Na	$Y=232.345\ 0\ x+213.003\ 2$	0.999 3
Mg	$Y=213.653\ 2\ x+731.056\ 6$	0.999 8
Al	$Y=334.023\ 4\ x+324.954\ 3$	1.000 0
P	$Y=200.023\ 4\ x+10.234\ 2$	0.999 9
K	$Y=152.056\ 6\ x+2\ 843.023\ 1$	1.000 0
Ca	$Y=85.332\ 1\ x+462.342\ 1$	0.999 6
Mn	$Y=262.100\ 0\ x+800.324\ 2$	0.999 9
Fe	$Y=987.453\ 2\ x+458.239\ 6$	0.999 9
Co	$Y=7\ 430.342\ 5\ x+234.856\ 0$	0.999 8
Ni	$Y=2\ 342.043\ 2\ x+345.944\ 4$	0.999 8
Cu	$Y=12\ 002.231\ 3\ x+5\ 321.942\ 2$	0.999 9
Zn	$Y=1\ 234.234\ 4\ x+2\ 034.002\ 1$	1.000 0
Se	$Y=4\ 302.224\ 4\ x+1\ 243.043\ 2$	0.999 6
Cr	$Y=401.021\ 3\ x+34.943\ 2$	0.999 8
As	$Y=984.345\ 5\ x+234.022\ 3$	0.999 8
Pb	$Y=194\ 229.342\ 4\ x+3\ 421.234\ 5$	0.999 9
Ba	$Y=7\ 212.643\ 4\ x+34.943\ 7$	0.999 7
Au	$Y=8\ 734.234\ 5\ x+3\ 435.034\ 3$	1.000 0
Cd	$Y=4\ 534.245\ 5\ x+541.330\ 4$	0.999 6
Ag	$Y=6\ 545.059\ 9\ x+7\ 681.034\ 44$	0.999 8

进样 6 次测定本研究涉及到的元素含量,混标 1 测定元素 Na、Mg、Al、P、K、Ca, RSD 值分别为 2.00%、2.56%、2.96%、3.12%、3.50%、4.20%。混标 2 测定元素 Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Se、Cr、As、Cd、Ag、Pb、Ba、Au, RSD 值是 3.98%、3.55%、2.98%、3.12%、3.69%、3.54%、4.51%、2.90%、3.65%、4.12%、3.88%、4.60%、4.55%、5.10%,表明仪器的精密性良好。

2.3.2 重复性试验 随机取鹿茸样品中粉片部分的待测溶液 6 份,测试研究涉及到的 20 种元素,除 Cd 和 Ag 未检出,Na、Mg、Al、P、K、Ca、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Se、Cr、As、Pb、Ba、Au 的 RSD 值分别为 2.80%、3.83%、2.15%、2.39%、1.90%、1.87%、2.65%、4.78%、5.65%、2.24%、3.78%、2.52%、4.45%、2.36%、3.88%、4.95%、4.18%、5.00%。说明方法的重复性良好。

2.3.3 稳定性试验 取鹿茸样品粉片 1 号的待测溶液,分别于 0、4、8、12、16、20、24 h 测定 20 种元素 Na、Mg、Al、P、K、Ca、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Se、Cr、As、Cd、Ag、Pb、Ba、Au 的含

量, 其中 Cd 和 Ag 未检出, 其余 18 种元素 RSD 值分别是 1.90%、1.82%、1.88%、1.79%、1.65%、2.86%、2.17%、2.25%、2.27%、2.35%、2.43%、1.97%、1.87%、1.82%、2.66%、2.35%、2.03%、2.80%, 表明按本实验方法处理的待测溶液在 24 h 内稳定。

2.3.4 加样回收率试验 称取已经测定的样品粉片 1 号 0.5 g (5 份), 精密称量, 精准的加入一定量的各元素的标准溶液, 按照相同的方法前处理, 相同的仪器条件测试, 计算各元素 Na、Mg、Al、P、K、Ca、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Se、Cr、As、Cd、Ag、Pb、Ba、Au 的回收率, 除 Cd 和 Ag 外, 其余 18 种元素回收率分别为 96.90%、97.80%、99.00%、100.20%、101.85%、99.55%、103.00%、102.58%、100.55%、102.66%、103.00%、102.99%、101.78%、103.54%、101.22%、102.88%、102.80%、103.56%, RSD 值均在 3% 以下。

3 结果

3.1 煮炸方式处理的三叉茸不同区段 20 种矿物质元素含量分析

煮炸三叉茸 20 种矿物质元素含量分布见表 4,

所测样品中 Cd 元素和 Ag 元素检出量均小于 0.001 $\mu\text{g/kg}$, 在一定程度上可认为无检出。其中元素 Na 从蜡片至骨片含量逐渐降低, 蜡片和粉片之间差异不显著, 极显著高于峰片和骨片 ($P < 0.01$); 元素 Mg 则从蜡片至骨片逐渐升高, 粉片和峰片含量相近, 显著高于蜡片, 同时显著低于骨片 ($P < 0.01$)。元素 Al 从蜡片至骨片逐渐降低, 蜡片含量高达 27.3 g/kg, 且蜡片、粉片和峰片之间差异不显著, 显著高于骨片 ($P < 0.05$)。元素 P 从蜡片至骨片逐渐提高, 蜡片显著低于粉片和峰片, 骨片显著高于其他区段 ($P < 0.01$), 含量高达 79.8 g/kg。元素 K 从蜡片至骨片逐渐降低, 蜡片极显著高于粉片, 粉片极显著高于峰片和骨片 ($P < 0.01$); 元素 Ca 从蜡片至骨片呈现大幅度增加趋势, 蜡片区含钙量仅为 5.4 g/kg, 粉片区为 99.4 g/kg, 峰片区达 118.3 g/kg, 骨片区高达 148.6 g/kg, 4 个区段之间差异极显著 ($P < 0.01$); 重金属元素 Cr、As、Au 和 Pb 在鹿茸中含量很低, 没有重金属超标的隐患。实验发现, 鹿茸尖部蜡片区富含元素 Se, 蜡片区含量为 260.35 $\mu\text{g/kg}$, 与粉片区差异不显著, 极显著高

表 4 煮炸处理三叉茸 20 种矿物质元素含量

Table 4 Concentrations of 20 kinds of minerals in three-branches antlers with boiling

区段	质量分数/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)					
	Na	Mg	Al	P	K	Ca
蜡片	7 517.48 $\pm$ 911.66 ^a	595.14 $\pm$ 64.57 ^c	27 299.21 $\pm$ 8 503.63 ^A	8 941.03 $\pm$ 1 076.44 ^c	6 566.54 $\pm$ 249.91 ^a	5 441.13 $\pm$ 2 063.05 ^d
粉片	8 503.09 $\pm$ 282.24 ^a	2 339.24 $\pm$ 93.38 ^b	20 237.04 $\pm$ 2 631.52 ^A	57 383.57 $\pm$ 5 805.02 ^b	5 553.40 $\pm$ 580.02 ^b	99 427.69 $\pm$ 11 675.42 ^c
峰片	5 599.10 $\pm$ 380.88 ^b	2 602.72 $\pm$ 196.91 ^b	21 562.46 $\pm$ 7 214.33 ^A	64 843.36 $\pm$ 3 208.45 ^b	1 946.07 $\pm$ 155.42 ^c	118 310.03 $\pm$ 6 207.32 ^b
骨片	5 790.74 $\pm$ 437.27 ^b	3 144.27 $\pm$ 123.36 ^a	8 136.30 $\pm$ 1 860.09 ^B	79 759.92 $\pm$ 2 261.58 ^a	1 452.19 $\pm$ 113.02 ^c	148 622.19 $\pm$ 4 447.55 ^a
区段	质量分数/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)					
	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
蜡片	1 153.47 $\pm$ 317.87 ^B	89.73 $\pm$ 40.69 ^B	8.87 $\pm$ 0.21 ^C	173.23 $\pm$ 29.79 ^B	2 944.34 $\pm$ 535.33 ^a	49 055.77 $\pm$ 3 321.04 ^c
粉片	892.27 $\pm$ 236.77 ^C	286.58 $\pm$ 21.21 ^A	7.78 $\pm$ 3.22 ^C	115.73 $\pm$ 45.48 ^B	1 849.97 $\pm$ 277.63 ^{ab}	68 550.41 $\pm$ 1 774.64 ^a
峰片	673.93 $\pm$ 183.16 ^C	273.40 $\pm$ 48.52 ^A	102.95 $\pm$ 163.89 ^A	77.02 $\pm$ 9.14 ^C	1 209.69 $\pm$ 240.6 ^b	55 143.88 $\pm$ 1 699.41 ^b
骨片	2 835.53 $\pm$ 3 931.84 ^A	120.64 $\pm$ 103.51 ^B	46.54 $\pm$ 64.24 ^B	469.11 $\pm$ 670.99 ^A	1 138.39 $\pm$ 824.91 ^b	55 296.17 $\pm$ 1 349.78 ^b
区段	质量分数/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)					
	Se	Cr	As	Pb	Ba	Au
蜡片	260.35 $\pm$ 49.43 ^a	288.64 $\pm$ 42.94 ^c	11.55 $\pm$ 3.05	335.72 $\pm$ 658.59	6 985.58 $\pm$ 7 791.57 ^c	3.12 $\pm$ 0.12 ^a
粉片	167.01 $\pm$ 54.97 ^{ab}	359.11 $\pm$ 256.69 ^c	9.28 $\pm$ 3.58	340.16 $\pm$ 68.67	15 041.02 $\pm$ 603.90 ^b	2.21 $\pm$ 0.40 ^b
峰片	105.66 $\pm$ 54.85 ^{bc}	817.80 $\pm$ 910.12 ^b	10.02 $\pm$ 4.19	334.55 $\pm$ 82.89	15 853.82 $\pm$ 4 573.02 ^b	1.96 $\pm$ 0.55 ^b
骨片	39.14 $\pm$ 37.23 ^c	5 142.66 $\pm$ 8 431.21 ^a	11.13 $\pm$ 5.09	371.80 $\pm$ 50.47	19 549.89 $\pm$ 6 433.86 ^a	1.71 $\pm$ 0.18 ^b

不同小写字母表示差异极显著 ($P < 0.01$), 不同大写字母表示差异显著 ($P < 0.05$), Cd 和 Ag 未检出, 下表同

Different lowercase indicated extremely significant differences ($P < 0.01$), while different capital superscripts meant significant difference ($P < 0.05$), same as below

于峰片区和骨片区 ($P<0.01$)。

3.2 冻干方式处理的三叉茸不同区段 20 种矿物质元素含量

冻干处理的梅花鹿三叉茸 20 种矿物质元素含量见表 5。与煮炸方式处理组相同, 样品中 Cd 元素和 Ag 元素均小于 $0.001\text{ }\mu\text{g/kg}$ 。各元素从蜡片至骨片含量变化趋势与煮炸茸变化趋势一致。元素 Na 逐渐降低, 蜡片极显著高于粉片, 粉片区极显著高于峰片和骨片 ($P<0.01$); 元素 Mg 逐渐升高, 各区段之间差异极显著 ($P<0.01$); 元素 Al 含量

骨片区最高, 极显著高于其他区段, 而峰片区最低, 与粉片区差异不显著 ($P>0.05$), 极显著低于蜡片区 ($P<0.01$); 元素 P 逐渐升高, 各区段之间差异极显著 ($P<0.01$); 元素 K 逐渐降低, 各区段之间差异极显著 ($P<0.01$); 元素 Ca 从蜡片至骨片急剧升高, 从 3.8 g/kg 增加到 164.4 g/kg , 各区段之间差异极显著 ($P<0.01$)。蜡片区富集元素 Se, 含量高达 $357.29\text{ }\mu\text{g/kg}$, 骨片区降低至 $92.58\text{ }\mu\text{g/kg}$ 。与煮炸茸类似, 重金属元素 Cr、As、Au 和 Pb 含量很低, 无超标隐患。

表 5 冻干处理三叉茸 20 种矿物质元素含量

Table 5 Concentrations of 20 kinds of minerals in three-branches antlers with freeze-drying

区段	质量分数/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)					
	Na	Mg	Al	P	K	Ca
蜡片	$10\ 991.15\pm282.24^a$	500.25 ± 64.57^d	$13\ 512.85\pm8\ 503.63^b$	$7\ 760.91\pm1\ 076.44^d$	$10\ 139.24\pm249.91^a$	$3\ 827.62\pm2\ 063.05^d$
粉片	$9\ 229.31\pm911.66^b$	$1\ 262.69\pm93.38^c$	$11\ 246.08\pm2\ 631.52^{bc}$	$34\ 725.83\pm5\ 805.02^c$	$6\ 928.26\pm580.02^b$	$62\ 308.19\pm11\ 675.42^c$
峰片	$6\ 740.58\pm380.88^c$	$2\ 622.78\pm196.91^b$	$9\ 318.54\pm7\ 214.33^c$	$65\ 951.16\pm3\ 208.45^b$	$3\ 441.98\pm155.42^c$	$124\ 083.16\pm6\ 207.32^b$
骨片	$6\ 859.04\pm437.27^c$	$3\ 458.93\pm123.36^a$	$19\ 621.82\pm1\ 860.09^a$	$86\ 175.06\pm2\ 261.58^a$	$1\ 960.60\pm113.02^d$	$164\ 435.18\pm4\ 447.55^a$
区段	质量分数/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)					
	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
蜡片	$1\ 109.67\pm65.97$	73.31 ± 1.80^b	12.20 ± 0.41^C	253.67 ± 8.92^B	$2\ 986.31\pm241.34^a$	$37\ 439.25\pm631.18^B$
粉片	$1\ 049.79\pm180.77$	150.19 ± 73.76^b	13.38 ± 0.11^C	109.18 ± 79.06^D	$2\ 375.16\pm559.15^a$	$48\ 951.11\pm13\ 738.45^A$
峰片	995.78 ± 139.88	304.54 ± 22.28^a	25.67 ± 5.50^B	184.21 ± 34.68^C	$1\ 060.93\pm168.2^b$	$51\ 784.48\pm4\ 185.27^A$
骨片	$1\ 798.60\pm1\ 578.74$	126.91 ± 68.79^b	45.32 ± 37.64^A	398.25 ± 372.08^A	960.11 ± 100.95^b	$52\ 977.89\pm7\ 300.13^A$
区段	质量分数/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)					
	Se	Cr	As	Pb	Ba	Au
蜡片	357.29 ± 16.49^a	$1\ 782.81\pm288.12^D$	28.59 ± 1.78^a	117.89 ± 3.87^C	492.86 ± 25.35^{bc}	1.02 ± 0.06^A
粉片	315.20 ± 67.18^a	$3\ 671.36\pm3\ 774.03^C$	25.25 ± 4.33^{ab}	255.13 ± 173.77^B	$10\ 573.95\pm8\ 172.90^b$	1.04 ± 0.96^A
峰片	142.63 ± 33.46^b	$4\ 365.91\pm2\ 592.36^B$	17.04 ± 1.59^b	423.60 ± 221.94^A	$20\ 715.98\pm1\ 676.84^{ab}$	0.93 ± 1.13^B
骨片	92.58 ± 49.76^b	$8\ 832.48\pm7\ 920.65^A$	21.15 ± 6.03^{ab}	270.09 ± 66.31^B	$30\ 147.57\pm5\ 331.28^a$	0.45 ± 0.39^C

3.3 煮炸方法和冻干方法对三叉茸不同区段营养元素含量的影响

分别对比了煮炸方法和冻干方法处理的三叉茸中含量较丰富的 Na、Mg、Al、P、K、Ca 这 6 种营养元素含量, 蜡片区、粉片区、峰片区和骨片区煮炸茸和冻干茸对比见表 6~9。其中蜡片区 Mg、Al、P 和 Ca 含量煮炸茸高于冻干茸, Na 和 K 含量煮炸茸低于冻干茸, 其中元素 K 和 Ca 差异显著 ($P<0.05$); 粉片区煮炸茸和冻干茸元素含量对比, 趋势与蜡片区一致, Mg、Al、P 和 Ca 含量煮炸茸显著高于冻干茸 ($P<0.05$), Na 和 K 含量煮炸茸显著低于冻干茸; 峰片区元素含量 2 种处理方式对比, 煮

炸茸 Na 和 K 显著低于冻干茸 ($P<0.05$), 元素 Al 煮炸茸显著高于冻干茸 ($P<0.05$), 其他元素差异不显著; 骨片区元素含量, 元素 Al 煮炸茸显著低于冻干茸, 其他元素均表现为差异不显著 ($P>0.05$)。

4 讨论

4.1 三叉茸不同区段 20 种元素含量对比

一般来说 5 岁龄以上的梅花鹿, 产茸量大大增加, 其外部形态呈现三叉形状, 称之为三叉茸, 通常根据三叉茸的内部组织结构和营养元素含量分布特点, 将其从顶端至基部分割成 4 个区段, 蜡片区、粉片区、峰片区和骨片区, 最低端侧支通常称为眉枝 (三叉茸分区见图 1)。三叉茸不同区段矿物质元

表 6 煮炸方法和冻干方法对三叉茸蜡片区元素 Na、Mg、Al、P、K 和 Ca 含量的影响

Table 6 Effects of freeze-drying and boiling treatment on contents of Na, Mg, Al, P, K, and Ca in wax section

加工方式	质量分数/(mg·kg ⁻¹)					
	Na	Mg	Al	P	K	Ca
煮炸方法	7 517.48±911.66	595.14±64.57	27 299.21±8 503.63	8 941.03±1 076.44	6 566.54±249.91 ^b	5 441.13±2 063.05 ^b
冻干方法	10 991.15±282.24	500.25±14.19	13 512.85±80.76	7 760.91±285.85	10 139.24±509.54 ^a	3 827.62±747.57 ^a
P 值	0.132	0.180	0.149	0.273	0.012	0.050

不同字母表示差异显著 ($P<0.05$), 不标字母表示差异不显著 ($P>0.05$), 下表同

values with different small letter superscripts in the same row means significant difference ($P<0.05$), the same as following tables

表 7 煮炸方法和冻干方法对三叉茸粉片区元素 Na、Mg、Al、P、K 和 Ca 含量的影响

Table 7 Effects of freeze-drying and boiling treatment on contents of Na, Mg, Al, P, K, and Ca in blood section

加工方式	质量分数/(mg·kg ⁻¹)					
	Na	Mg	Al	P	K	Ca
煮炸方法	8 503.09±282.24 ^b	2 339.24±93.38 ^a	20 237.04±2 631.52 ^a	57 383.57±5 805.02 ^a	5 553.40±580.02 ^b	99 427.69±11 675.42 ^a
冻干方法	9 229.31±562.65 ^a	1 262.69±99.08 ^b	11 246.08±1 900.15 ^b	34 725.83±4 264.82 ^b	6 928.26±94.75 ^a	62 308.19±797.39 ^b
P 值	0.002	0.026	0.009	0.006	0.015	0.005

表 8 煮炸方法和冻干方法对三叉茸峰片区元素 Na、Mg、Al、P、K 和 Ca 含量的影响

Table 8 Effects of freeze-drying and boiling treatment on contents of Na, Mg, Al, P, K, and Ca in honeycomb section

加工方式	质量分数/(mg·kg ⁻¹)					
	Na	Mg	Al	P	K	Ca
煮炸方法	5 599.10±380.88 ^b	2 602.72±196.91	21 562.46±7 214.33 ^a	64 843.36±3 208.45	1 946.07±155.42 ^b	118 310.03±6 207.32
冻干方法	6 740.58±611.03 ^a	2 622.78±196.18	9 318.54±1 947.51 ^b	65 951.16±2 970.35	3 441.98±327.30 ^a	124 083.16±5 732.53
P 值	0.029	0.908	0.043	0.589	0.001	0.210

表 9 煮炸方法和冻干方法对三叉茸骨片区元素 Na、Mg、Al、P、K 和 Ca 含量的影响

Table 9 Effectss of freeze-drying and boiling treatment on contents of Na, Mg, Al, P, K, and Ca in bone section

加工方式	质量分数/(mg·kg ⁻¹)					
	Na	Mg	Al	P	K	Ca
煮炸方法	5 790.74±437.27	3 144.27±123.36	8 136.30±1 860.09 ^b	79 759.92±2 261.58	1 452.19±113.02	148 622.19±4 447.55
冻干方法	6 859.04±596.70	3 458.93±97.68	19 621.82±1 185.48 ^a	86 175.06±1 972.46	1 960.60±158.49	164 435.18±3 896.20
P 值	0.069	0.078	0.002	0.204	0.064	0.169

素含量显著不同,以煮炸茸为例,随着鹿茸骨化程度增加,骨片区 Ca 质量分数高达 148.6 g/kg,而蜡片区含钙量仅 5.0 g/kg 左右。元素 Mg、P 和 Ca 是构成骨质结构的重要元素成分,这也说明了骨片区恰恰是鹿茸中骨化程度最大的区段。除以上 6 种元素外,元素 Zn 质量分数丰富,从 49.05 mg/kg 至 68.55 mg/kg。蜡片区含有较为丰富的蛋白质和氨基酸成分^[15],王艳华等^[16]通过气相色谱分析了不同区段鹿茸脂肪酸含量,发现从蜡片区至骨片区鹿茸中脂肪酸含量逐渐降低。这与 Jeon 等^[7]研究结论一致,蛋白质和脂类从尖部至基部逐渐降低,而灰分、钙

和胶原蛋白则逐渐升高。鹿茸不同区段含有的矿物质元素、蛋白质、氨基酸、脂肪酸以及各种有机小分子物质各有不同,这也是鹿茸不同区段含量鹿茸生物功能以及药理药效不同的原因之一。

市场上蜡片区的价格最高,往往和骨片区相差近百倍,研究不同区段的营养成分组成和功能有助于精细化利用鹿茸这种药材,而不仅仅是从价格上判断区段的优劣,有研究结果表明鹿茸中段区比上段区和下段区在对抗骨质疏松作用上更有优势^[12]。研究发现相比于性别和生长环境,不同品种和鹿茸成分尤其是矿物质元素组成影响了机械性能,也决

定了鹿茸的使用用途^[17]。赵磊等^[18]和 Picavet 等^[19]分析了 5 种鹿茸的传统营养成分、无机元素和氨基酸成分,发现粗蛋白、Ca、P、Na、Ba、Sr、谷氨酸和甘氨酸是鹿茸的主成分。Wen 等^[20]研究了摄入不同饲料对鹿茸组成成分的影响,建立了使用近红外光谱方法区分摄入了苜蓿草和桑树叶的鹿茸的方法。本实验采用的鹿茸样本均来自于同一个饲养场,梅花鹿的饲料结构组成是一致的,因此排除了由于饲料不同的因素而影响鹿茸成分的可能性。Kierdorf 等^[8]比较分析了赤鹿角柄和鹿茸基部矿物质元素(Ca、P、Mg、Sr、Ba、K、S、Zn、Mn)含量和 Ca/P、Ca/Mg、Sr/Ca 和 Ba/Ca 的含量比,在赤鹿元素分布上给出了一些参考值,而本研究恰恰补充了梅花鹿三叉茸矿物质元素分布特点。

4.2 煮炸茸和冻干茸对营养元素含量的影响

煮炸茸加工方式在中国梅花鹿鹿茸初加工中由来已久,因其所需设备简单,容易操作深受欢迎。冻干方法是近年来随着冻干设备的普及,逐渐应用到鹿茸的干燥中,冻干法以快速去除水分特点,但是一般小型饲养场不具备冻干条件。煮炸法和冻干法是否对鹿茸的组成和营养成分含量有影响,很少有对比报道。本实验也仅是从矿物质元素组成上分析对比了 2 种处理方法对元素的影响,为确定哪一种方法更适合鹿茸初加工提供参考。从分析结果来看,整体水平 Mg、Al、P 和 Ca 含量煮炸茸高于冻干茸,Na 和 K 含量煮炸茸低于冻干茸;煮炸方式和烘干方式对蜡片区和粉片区部分元素含量影响较大,一方面可能是蜡片区和粉片区矿化程度最低,有机物质成分高,煮炸过程中有机物有损失,影响矿物质元素含量。另一方面,元素 Al 变化较明显,可能与元素本身特性有关。煮炸方法和冻干方法对于峰片区和骨片区矿物质元素含量影响不大。综上所述,冻干方式加工对于鹿茸品质与营养价值具有更好的保护作用。

4.3 三叉茸重金属元素含量分析

重金属 Cd 元素和 Ag 元素在鹿茸中未检出。重金属元素 Cr、As、Au 和 Pb 在鹿茸中含量很低,在《中国药典》2015 年版^[1]附录中规定“除矿物、动物、海洋类以外的中药材中,Pb 不得超过 10 mg/kg;Cr 不得超过 1 mg/kg;As 不得超过 5 mg/kg;Hg 不得超过 1 mg/kg;Cu 不得过 20 mg/kg。”由此可见,使用鹿茸作为中药材没有重金属超标的隐患。一般来说,植物性中药材重金属含量超标,与栽培土壤

中重金属含量息息相关,鹿茸作为动物性药材,元素含量可能与鹿食入饲料组成有关,而梅花鹿摄食以苜蓿草和玉米秸秆为主,结合部分精料、饲料和饮水因素安全,鹿茸并没有沉积超标的重金属元素。

本研究发现,鹿茸 Se 元素相对来说含量丰富,蜡片区含量 0.26~0.36 mg/kg,骨片区含量有 39.14~92.58 µg/kg,且同一区段冻干方法存留的 Se 含量高于煮炸法。张兴国等^[21]报道称人体日需补硒量为 40~240 µg/d,而我国大部分人群硒的摄入量只有 30~40 µg/d,相差甚远。人类在近百种疾病发生过程中,人体硒水平下降,补硒有效。本研究发现鹿茸蜡片区硒含量 0.26~0.36 mg/kg,高于同类中药材市场中硒含量,这也可能是将来利用鹿茸作为中药材的亮点,也是鹿茸发挥某些药效的原因之一。鹿茸富含硒元素具体与哪些功效关系最密切,还有待于进一步实验研究。

参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2015.
- [2] 桂丽萍,郭 萍,郭远强. 鹿茸化学成分和药理活性研究进展 [J]. 药物评价研究, 2010, 33(3): 237-240.
- [3] Sunwoo H H, Nakano T, Sim J S. Isolation and characterization of proteoglycans from growing antlers of wapiti (*Cervus elaphus*) [J]. *Comp Biochem Physiol B Biochem Mol Biol*, 1998, 121(4): 437-442.
- [4] 李和平. 中国茸鹿品种 (品系) 的鹿茸化学成分 [J]. 东北林业大学学报, 2003, 31(4): 26-28.
- [5] 孙印石,王燕华,王玉方,等. UPLC 法测定不同加工方式梅花鹿鹿茸中的核苷类成分 [J]. 中草药, 2018, 49(4): 840-846.
- [6] Estevez J A, Landete-Castillejos T, Martínez A, et al. Antler mineral composition of Iberian red deer *Cervus elaphus hispanicus* is related to mineral profile of diet [J]. *Acta Theriol (Warsz)*, 2009, 54(3): 235-242.
- [7] Jeon B T, Moon S H, Lee S R, et al. Changes of amino acid, fatty acid and lipid composition by the growth period in velvet antler [J]. *Korean J Food Sci Anim Resour*, 2010, 30(6): 989-996.
- [8] Kierdorf U, Stoffels D, Kierdorf H. Element concentrations and element ratios in antler and pedicle bone of yearling red deer (*Cervus elaphus*) stags—A quantitative X-ray fluorescence study [J]. *Biol Trace Elem Res*, 2014, 162(1/3): 124-133.
- [9] 周 冉,王 飞,郝 洁,等. 超滤浓缩技术分离鹿茸中胰岛素样生长因子-1 [J]. 中草药, 2013, 44(10): 1257-1262.
- [10] 李春燕,芦春梅,齐燕飞,等. 鹿茸中 18 种性激素的

- 提取技术研究 [J]. 分子科学学报, 2016, 32(2): 123-128.
- [11] 王楠, 高晓霞, 代子彦, 等. 鹿茸药效物质基础、药理作用、临床应用及质量控制的研究进展 [J]. 中草药, 2017, 48(22): 4784-4790.
- [12] Tseng S H, Sung C H, Chen L G, *et al.* Comparison of chemical compositions and osteoprotective effects of different sections of velvet antler [J]. *J Ethnopharmacol*, 2014, 151(1): 352-360.
- [13] 沈同, 王镜岩. 生物化学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2002.
- [14] 李泽鸿, 姚玉霞, 王全凯, 等. 二杠鹿茸与三杈鹿茸中营养元素含量的差异 [J]. 微量元素与健康研究, 2003, 20(4): 30-31.
- [15] 王燕华, 张秀莲, 赵卉, 等. 不同加工方式对鹿茸中粗蛋白与水解氨基酸量的影响研究 [J]. 中草药, 2017, 48(15): 3085-3091.
- [16] 王艳华, 金春爱, 孙印石, 等. 不同加工方式的鹿茸脂肪酸的气相色谱分析 [J]. 中草药, 2017, 48(12): 2431-2441.
- [17] 董万超, 刘春华, 赵立波, 等. 梅花鹿、马鹿茸不同部位无机元素含量测定分析 [J]. 特产研究, 2004, 26(3): 32-36.
- [18] 赵磊, 李继海, 朱大洲, 等. 5种鹿茸营养成分的主成分分析 [J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30(9): 2571-2575.
- [19] Picavet P P, Balligand M. Organic and mechanical properties of Cervidae antlers: A review [J]. *Vet Res Commun*, 2016 Dec, 40(3/4): 141-147.
- [20] Wen H, Jeon B, Moon S, *et al.* Differentiation of antlers from deer on different feeds using an NMR-based metabolomics approach [J]. *Arch Pharm Res*, 2010, 33(8): 1227-1234.
- [21] 张兴国, 梅紫青, 雒昆利. 富硒中药材应作为中国的特种药材加以开发利用—从硒的生物地球化学分布看富硒中药材 [J]. 世界元素医学, 2005, 12(1): 13-19.