

ICP-MS法测定云南省8种野生牛肝菌中矿质元素含量

邢博^{1,2,3}, 张霁^{2,3}, 李杰庆¹, 王元忠^{2,3,*}, 刘鸿高¹

(1. 云南农业大学农学与生物技术学院, 云南 昆明 650201; 2. 云南省农业科学院药用植物研究所, 云南 昆明 650200;

3. 云南省省级中药原料质量监测技术服务中心, 云南 昆明 650200)

摘要: 以云南省8种野生牛肝菌为对象, 研究子实体不同部位矿质元素含量、吸收和积累特征。采用微波消解处理样品, 以电感耦合等离子体质谱法测定云南省8种野生牛肝菌子实体菌柄、菌盖中Mg、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Cr、As、Cd、Pb、Li、Ba 12种矿质元素的含量, 并用SPSS软件进行方差分析, 从元素的角度对其进行安全性评价, 分析牛肝菌中矿质元素的含量水平。结果显示, 标准品(GBW 10015)中12种矿质元素回收率在88%~105%之间, 检出限在0.036~9.456 $\mu\text{g/L}$ 之间, 表明该方法准确、可靠; 8种野生牛肝菌菌柄与菌盖中含有丰富的Fe、Mg、Mn、Zn和Cu元素; Zn、Mg、Cu、Cr和As元素在多数子实体内菌盖的含量高于菌柄, Li和Ba在多数牛肝菌样品中菌柄含量较高; 有毒重金属元素Pb、As、Cd、Ni和Cr含量均高于GB 2762—2012《食品中污染物的限量》的规定, 对人体健康有潜在风险。通过数据分析表明, 野生牛肝菌中12种矿质元素含量具有显著差异, 同一元素在不同牛肝菌中的含量差异较大, 相同子实体菌柄与菌盖中含量差异显著, 对矿质元素和重金属元素有较好的吸收和富集能力。

关键词: 微波消解; 电感耦合等离子体质谱法; 野生牛肝菌; 矿质元素

Determination of Mineral Elements Contents in Eight Wild *Boletus* Species from Yunnan by ICP-MS

XING Bo^{1,2,3}, ZHANG Ji^{2,3}, LI Jieqing¹, WANG Yuanzhong^{2,3,*}, LIU Honggao¹

(1. College of Agronomy and Biotechnology, Yunnan Agricultural University, Kunming 650201, China;

2. Institute of Medicinal Plants, Yunnan Academy of Agricultural Sciences, Kunming 650200, China;

3. Yunnan Technical Center for Quality of Chinese Materia Medica, Kunming 650200, China)

Abstract: The contents, absorption and accumulation of mineral elements in different parts of fruit bodies of 8 wild *Boletus* species collected from Yunnan province were investigated. The contents of 12 metal elements (Mg, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cr, As, Cd, Pb, Li, and Ba) in stipes and caps were determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) after microwave digestion. All data obtained were analyzed by analysis of variance (ANOVA) through SPSS. The safety of *Boletus* consumption was evaluated on the basis of the mineral element data. The results showed that the recovery rates of 12 metals in a standard material GBW 10015 (spinach) ranged from 88% to 105% and the limits of detection (LODs) were 0.036~9.456 $\mu\text{g/L}$, indicating that the method is accurate and reliable. Both stipes and caps from eight wild *Boletus* species were rich in Fe, Mg, Mn, Zn and Cu. For most of the *Boletus* species studied, the contents of Zn, Mg, Cu, Cr and As were higher in caps than in stipes, whereas Li and Ba were higher in stipes than in caps. The levels of toxic heavy metals (Pb, As, Cd, Ni and Cr) were higher than the maximum levels of contaminants in foods according to the Chinese National Standard GB 2762—2012, suggesting potential health risks. The contents of 12 element contents in wild *Boletus* species were significantly different among 8 wild *Boletus* species and among different parts of the same species. The results also showed that the wild mushroom species could absorb and accumulate mineral elements and heavy metals.

Key words: microwave digestion; inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS); wild *Boletus*; mineral elements
DOI:10.7506/spkx1002-6630-201612015

中图分类号: TS201.2

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2016) 12-0089-06

收稿日期: 2015-10-21

基金项目: 国家自然科学基金地区科学基金项目 (31260496; 31460538)

作者简介: 邢博 (1990—), 男, 硕士研究生, 主要从事真菌资源研究。E-mail: 912380549@qq.com

*通信作者: 王元忠 (1981—), 男, 副研究员, 硕士, 主要从事药用植物和真菌资源研究。E-mail: yzwang1981@126.com

引文格式:

邢博, 张霁, 李杰庆, 等. ICP-MS法测定云南省8种野生牛肝菌中矿质元素含量[J]. 食品科学, 2016, 37(12): 89-94. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201612015. http://www.spkx.net.cn

XING Bo, ZHANG Ji, LI Jieqing, et al. Determination of mineral elements contents in eight wild *Boletus* species from Yunnan by ICP-MS[J]. Food Science, 2016, 37(12): 89-94. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-201612015. http://www.spkx.net.cn

食用菌是营养丰富兼具食疗作用的绿色食品, 随着功能性食品的日益增长和人们对健康饮食的持续关注, 以其安全、天然、营养丰富、具有食疗保健功能而受到越来越多人的青睐, 因此对食用菌的食用和药用价值的研究具有重要的理论意义和应用前景^[1]。

食用菌在元素循环和转化过程中起着重要的作用, 子实体内可富集大量元素和微量元素, 同时对Cd、Pb、As等有毒元素也有一定程度的富集^[2-3]。研究^[4-5]表明食用菌元素富集主要与其生长环境、种类、营养方式、子实体大小等因素有关。Falandysz等^[6]在青藏高原维东部的贡嘎山和喜马拉雅山中选择了红柄小皮伞(*Gymnopus erythropus*)和栎小皮伞(*Marasmius dryophilus*)来测定子实体内Hg的来源, 发现Hg通过大气远程输送后沉积在子实体内, 从而造成汞元素的高积累。Mleczek等^[7]测定了波兰南部12种野生牛肝菌中22种矿质元素含量, 不同种间元素含量差异显著。

牛肝菌是牛肝菌科(Boletaceae)和松塔牛肝菌科(Strobilomycetaceae)真菌的统称, 少数品种有毒或味苦而不能食用外, 其余品种均可食用^[8-9]。作为一种珍稀菌类, 含有丰富的蛋白质、氨基酸、多糖、维生素和多种矿质元素, 味道鲜美, 营养丰富, 在国内外备受欢迎^[10-11]。我国已报道的牛肝菌种类有28属共390余种, 可食用的有200种左右^[12]。云南由于具有复杂多样的地形地貌、多种多样的森林类型和土壤种类, 气候温和多雨, 全年气温在20~30℃之间^[13], 为食用菌生长提供了有利条件, 是我国牛肝菌种类最丰富的地区之一, 可食用品种约144种, 占中国已知菌种的70%以上^[14]。

目前, 常用于元素测定的方法有原子荧光光度法^[15]、原子吸收光谱法^[16]、电感耦合等离子体原子发射光谱法^[17]、X射线荧光光谱法^[18]、高效液相色谱法^[19]、电感耦合等离子体质谱(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)等方法^[20]。ICP-MS法具有分析速度快、线性范围宽、灵敏度高、检出限低(10^{-12} 级)、可进行多种元素及同位素同时测定等优点^[21], 已广泛应用于食用菌矿质元素的测定^[22-24]。本实验采用ICP-MS法测定了8种野生牛肝菌中Mg、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Cr、As、Cd、Pb、Li、Ba 12种矿质元素在菌柄与菌盖中的含量, 用方差分析法分析牛肝菌对矿质元素吸收和富集特点, 同时对牛肝菌中有毒重金属含量与国家标准进行比较, 从元素的角度探讨食用安全性。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂及仪器

供试的牛肝菌于2014年7月采自云南省镇沅县按板镇, 采集地海拔在1 181 m, 是热带季雨林、雨林向亚热带常绿阔叶林过度的植被类型, 生物多样性较为丰富, 土壤类型为砖红壤, 样品信息如表1所示。

表1 牛肝菌样品信息
Table 1 Information about *Boletus* samples

编号	中文名	拉丁名	样品数
1	美味牛肝菌	<i>Boletus edulis</i> Bull.:Fr.	5
2	灰褐牛肝菌	<i>Boletus griseus</i> Frost.	6
3	类铅紫粉牛肝菌	<i>Tylopilus plumbeoviolaceoides</i> T.H.Li, B.Song & Y.H. Shen	5
4	双色牛肝菌	<i>Boletaceae bicolor</i> Peck	4
5	虎皮粘盖牛肝菌	<i>Suillus pictus</i> (Peck) A.H.Smith et Thiers	16
6	褐绒盖牛肝菌	<i>Xerocomus badius</i> (Fr) Kiihner ex Gilb	3
7	远东疣柄牛肝菌	<i>Leccinum extremiorientale</i> (L.Vass.) Singer	3
8	土褐牛肝菌	<i>Boletus pinophilus</i> Frost.	4

菠菜标准品(GBW 10015) 地球物理地球化学勘察研究所; 超纯水(电阻率 $>18.25 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$); 65%浓硝酸(优级纯)、30%过氧化氢(分析纯) 西陇化工股份有限公司; 矿质元素标准溶液 济南众标科技有限公司。

Mars6微波消解仪 美国CEM公司; NexION300电感耦合等离子体质谱仪 美国安捷伦公司; AR1140型万分之一分析天平 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司; FW-100型高速粉碎机 天津市华鑫仪器厂; 100目标标准筛盘 浙江上虞市道墟五四仪器厂; UPT-I-10超纯水机 优谱科技有限公司。

1.2 方法

1.2.1 样品溶液的制备

牛肝菌采集后清洗干净, 50℃烘干, 每个子实体菌盖、菌柄分开粉碎过100目筛备用。称取样品0.200 0 g于消解管中, 加入5 mL硝酸和2 mL双氧水, 放入微波消解仪中, 按表2参数操作至消解完全, 冷却后转移至比色管中, 用超纯水定容至25 mL, 放置过夜即可得样品待测液。采用相同消解方法制备空白对照组, 处理菠菜标准物质。

表2 微波消解条件

Table 2 Microwave digestion conditions

步骤	功率/W	升温时间/min	温度/℃	维持时间/min
1	1 800	5	120	5
2	1 800	5	150	5
3	1 800	5	170	5
4	1 800	5	180	10

1.2.2 建立标准曲线

取Cu、Mg、Zn、Mn、Fe元素标准储备液，加质量分数10%硝酸溶液配制成0.000、0.500、1.000、5.000、10.00、20.00 µg/mL的混合标准溶液；取Cr、Ni、As、Cd、Pb、Li、Ba元素标准储备液，加质量分数10%硝酸溶液配制成0.000、0.001、0.005、0.010、0.015、0.020 µg/mL的混合标准溶液，建立12种矿质元素的标准曲线。

表3 ICP-MS仪器工作参数

Table 3 ICP-MS instrumental parameters

参数	数值	参数	数值
射频功率	1.3 kW	测点数	3
等离子体气流速	15 L/min	采样深度	6.5 mm
载气流量	1.6 mL/min	进样速率	0.1 mL/min

按表3工作参数，测定时将仪器的进样管插入各质量浓度的标准品溶液中进行测定，质量浓度依次递增，做出标准曲线。再将进样管插入样品待测液和空白溶液中，通过计算得到相应的质量浓度，即为样品中各元素的含量。含量均以干质量计。

1.3 数据处理

所有数据均使用SPSS 21.0系统进行统计分析，用单因素方差分析，实验数据以 $\bar{x} \pm s$ 表示，以方差分析Duncan方法比较组间参数差异， $P < 0.05$ 为差异显著，计算每种牛肝菌子实体各矿质元素的平均含量及牛肝菌菌盖、菌柄所测的矿质元素含量差异。

2 结果与分析

2.1 方法验证

采用国家标准菠菜参考物（GBW 10015）对ICP-MS法进行验证。如表4所示，大部分矿质元素的测定值都在国家标准参考值范围内且无限接近，菠菜标准品中12种矿质元素回收率在88%~105%之间，3倍标准偏差计算的检出限在0.036~9.456 µg/L范围内。表明该方法准确、可靠，适用于牛肝菌中矿质元素的测定。

表4 菠菜标准品（GBW 10015）的矿质元素含量及检出限

Table 4 Determined and certified values of mineral elements in spinach standard (GBW 10015) and limits of detection

元素	标准值/ (mg/kg)	测定值/ (mg/kg)	标准品 回收率/%	检出限/ (µg/L)
Cr	1.4±0.2	1.3±0.3	92	0.993
Mn	41±3	42.2±4	102	0.360
Fe	540±20	547±22	101	9.456
Ni	0.92±0.12	0.87±0.13	94	0.075
Cu	8.9±0.4	7.9±0.3	88	0.207
Zn	35.3±1.5	32.3±1.6	91	1.035
As	0.23±0.03	0.21±0.02	91	0.171
Cd	0.15±0.02	0.14±0.01	93	0.036
Pb	11.1±0.9	10.8±0.8	97	0.096
Li	1.46±0.23	1.54±0.35	105	0.123
Mg	5 52±150	5 46±140	98	8.550
Ba	9.0±0.8	9.4±0.7	104	0.288

2.2 牛肝菌中矿质元素含量的比较

表5 8种牛肝菌中菌柄和菌盖矿质元素的含量

Table 5 Mineral elements contents of stipes and caps of eight *Boletus* species

mg/kg									
元素	美味 牛肝菌	灰褐牛肝菌	类铅紫粉 牛肝菌	双色牛 肝菌	虎皮粘盖 牛肝菌	褐绒盖 牛肝菌	远东疣柄 牛肝菌	土褐 牛肝菌	
Mn	菌盖 30.3±1.37 ^{ad}	34.7±15.0 ^{bc}	15.9±1.04 ^d	19.8±4.87 ^{cd}	46.0±9.25 ^c	32.4±0.27 ^{abc}	29.4±1.76 ^{abc}	37.7±12.5 ^b	
	菌柄 51.5±16.9 ^b	24.2±9.91 ^d	15.2±1.04 ^d	22.1±1.77 ^d	34.6±4.25 ^c	61.2±6.21 ^{ab}	25.94±4.42 ^e	69.4±4.54 ^d	
	Q_{CS} 0.6	1.4	1.0	0.9	1.3	0.5	1.1	0.5	
Fe	菌盖 266±12.7 ^{cd}	189±87.5 ^{cd}	324±130 ^c	156±38.7 ^d	679±138 ^a	503±5.38 ^b	277±40.9 ^d	323±68.9 ^e	
	菌柄 365±116 ^c	129±77.9 ^d	839±130 ^b	361±111 ⁱ	413±109 ^b	1 209±86 ^c	265±72.2 ^d	663±207 ^b	
	Q_{CS} 0.7	1.5	0.4	0.4	1.6	0.4	1.0	0.5	
Zn	菌盖 61.7±1.40 ^d	73.7±9.78 ^c	49.4±4.57 ^c	44.2±7.28 ^c	39.6±6.82 ^c	64.3±0.35 ^{cd}	101±5.89 ^e	88.1±2.91 ^b	
	菌柄 20.4±4.37 ^e	34.6±10.6 ^{bc}	31.57±4.57 ^{abcd}	23.2±2.51 ^{de}	50.2±2.15 ^{abc}	40.7±1.98 ^d	84.0±9.08 ^c	32.3±3.28 ^{cd}	
	Q_{CS} 3.0	2.1	1.6	1.9	0.8	1.6	1.2	2.7	
Li	菌盖 0.19±0.01 ^e	0.08±0.05 ^d	0.20±0.09 ^e	0.09±0.01 ^d	0.48±0.08 ^a	0.29±0.01 ^b	0.16±0.05 ^{cd}	0.23±0.04 ^{bc}	
	菌柄 0.28±0.10 ^f	0.09±0.06 ^d	0.49±0.09 ^b	0.21±0.05 ^{de}	0.28±0.05 ^b	0.85±0.05 ^a	0.19±0.05 ^{cd}	0.60±0.16 ^c	
	Q_{CS} 0.7	0.9	0.4	0.4	1.7	0.3	0.8	0.4	
Mg	菌盖 1 204±11.7 ^{ab}	1 202±185 ^{ab}	639±32.1 ^c	836±227 ^c	1 081±179 ^b	1 335±7.26 ^b	733±229 ^e	1 068±89.3 ^b	
	菌柄 643±28.7 ^{abc}	616±174 ^{bc}	595±32.1 ^c	602±73.7 ^c	850±61.1 ^c	802±32.3 ^a	772±17.2 ^{ab}	779±53.3 ^{ab}	
	Q_{CS} 1.9	2.0	1.1	1.4	1.3	1.7	0.9	1.4	
Ba	菌盖 1.10±0.02 ^{cd}	0.60±0.30 ^d	1.13±0.40 ^{bcd}	1.07±0.16 ^{cd}	4.24±0.63 ^a	2.15±0.01 ^b	1.69±1.56 ^{bc}	1.53±0.61 ^{bcd}	
	菌柄 2.06±0.75 ^e	1.08±0.68 ^{cd}	2.46±0.40 ^d	2.05±0.28 ^{de}	1.99±0.36 ^{bc}	3.76±0.14 ^c	1.48±0.75 ^e	3.17±0.42 ^d	
	Q_{CS} 0.5	0.6	0.5	0.5	2.1	0.6	1.1	0.5	
Cu	菌盖 31.2±0.50 ^b	153±138 ^a	13.3±1.55 ^b	45.3±27.2 ^{ab}	10.1±1.79 ^b	109±4.37 ^{ab}	38.3±1.86 ^b	49.0±13.5 ^{ab}	
	菌柄 23.12±3.84 ^a	68.3±97.4 ^a	5.77±1.55 ^c	19.3±1.81 ^a	45.0±0.49 ^a	22.6±2.30 ^a	52.0±32.9 ^a	10.6±1.76 ^c	
	Q_{CS} 1.3	2.2	2.3	2.3	0.2	4.8	0.7	4.6	
Cr	菌盖 1.98±0.21 ^b	6.15±7.12 ^b	1.56±0.85 ^b	0.59±0.62 ^b	5.30±1.50 ^b	20.6±0.38 ^a	1.85±1.04 ^d	5.79±4.80 ^b	
	菌柄 5.28±0.34 ^{bc}	1.28±0.67 ^c	6.36±0.85 ^b	1.59±0.99 ^{bc}	4.21±0.12 ^{cd}	10.3±0.53 ^a	3.70±3.73 ^{cd}	2.23±0.83 ^{bc}	
	Q_{CS} 0.4	4.8	0.2	0.4	1.3	2.0	0.5	2.6	
As	菌盖 7.02±0.88 ^b	0.26±0.08 ^b	0.23±0.02 ^b	5.61±4.18 ^a	0.71±0.17 ^b	0.27±0.03 ^b	0.38±0.09 ^b	0.29±0.04 ^b	
	菌柄 0.92±0.11 ^b	0.31±0.31 ^b	0.33±0.02 ^b	2.66±3.33 ^a	0.56±0.06 ^b	0.54±0.18 ^c	0.36±0.05 ^b	0.31±0.07 ^b	
	Q_{CS} 7.6	0.8	0.7	2.1	1.3	0.5	1.1	0.9	
Cd	菌盖 0.96±0.03 ^b	2.58±0.71 ^a	0.78±0.03 ^{bc}	0.55±0.10 ^{bc}	0.36±0.06 ^c	0.59±0.01 ^{bc}	0.21±0.01 ^c	2.91±0.09 ^a	
	菌柄 0.26±0.05 ^b	1.31±0.49 ^a	0.30±0.03 ^b	0.37±0.07 ^b	0.94±0.01 ^b	0.41±0.022 ^b	0.17±0.02 ^c	1.05±0.07 ^a	
	Q_{CS} 3.7	2.0	2.6	1.5	0.4	1.4	1.2	2.8	
Pb	菌盖 0.15±0.08 ^{bc}	0.11±0.13 ^c	0.40±0.05 ^{abc}	1.15±1.15 ^a	0.98±0.14 ^{ab}	0.54±0.04 ^{abc}	0.37±0.05 ^{abc}	0.77±0.58 ^{bc}	
	菌柄 0.65±0.10 ^d	2.46±3.70 ^a	0.89±0.05 ^c	0.78±0.26 ^c	0.84±0.09 ^a	1.39±0.13 ^a	0.28±0.06 ^c	0.75±0.12 ^a	
	Q_{CS} 0.2	0.04	0.4	1.5	1.2	0.4	1.3	1.0	
Ni	菌盖 1.52±0.06 ^b	3.35±3.42 ^b	0.88±0.30 ^b	0.65±0.30 ^b	2.65±0.53 ^b	11.1±0.30 ^a	0.99±0.28 ^b	2.37±1.66 ^b	
	菌柄 2.71±0.13 ^b	1.14±0.32 ^d	2.55±0.30 ^{bc}	1.03±0.42 ^c	2.27±1.28 ^{cd}	4.80±0.31 ^a	1.88±1.92 ^{bcd}	1.25±0.19 ^d	
	Q_{CS} 0.6	2.9	0.3	0.6	1.2	2.3	0.5	1.9	

注：同行不同小写字母表示差异显著（ $P < 0.05$ ）； Q_{CS} 菌盖与菌柄含量的比值。

由表5可知, 8种野生牛肝菌菌柄与菌盖含有丰富的矿质元素, Mg、Fe含量较高, Cu、Mn、Zn在牛肝菌子实体内的含量相对较丰富。测定的有毒元素中Cr、Ni的平均含量相对较高, As、Cd、Pb的平均含量较低, 野生牛肝菌中12种矿质元素含量有明显差异。马仲飞等^[25]测定了云南省5种野生食用菌9种矿质元素的含量, 牛肝菌中含量最高的是S元素, 其含量是最低Mn元素的946.7倍, 含量差异明显。Wang等^[26]对云南省不同地点的绒柄牛肝菌中12种元素进行了测定, 结果显示子实体内P、Ca、Mg、Fe、Zn和Cu元素含量较高, As、Cd、Co、Cr、Ni元素含量较低, 不同元素含量差异较大。

2.2.1 牛肝菌菌盖矿质元素含量

如表5所示, 牛肝菌菌盖中含有丰富的Mg、Fe、Mn、Cu、Zn等元素, Mg在褐绒盖牛肝菌菌盖含量最高达1 335 mg/kg, 类铅紫粉牛肝菌的菌盖中含量最低只有639 mg/kg, 与Kalač^[27]报道的食用菌中Mg含量一般在800~1 800 mg/kg之间的结论相比较低。虎皮粘盖牛肝菌中菌盖Fe含量达679 mg/kg, 双色牛肝菌菌盖中的含量最低为156 mg/kg, 两者具有显著差异 ($P<0.05$)。不同牛肝菌菌盖中矿质元素含量具有显著差异 ($P<0.05$)。远东疣柄牛肝菌菌盖中微量元素Zn含量较高, 虎皮粘盖牛肝菌中菌盖中微量元素Mn含量较高, 可作为人体必需微量元素的来源。

2.2.2 牛肝菌菌柄矿质元素含量

如表5所示, 牛肝菌菌柄中含有丰富的Mg、Fe、Mn、Cu、Zn等元素, Fe在褐绒盖牛肝菌菌柄中含量最高为1 209 mg/kg, Mn在土褐牛肝菌菌柄中含量最高为69.4 mg/kg, 类铅紫粉牛肝菌菌柄中Mn含量最低为15.2 mg/kg。Cu与有毒重金属元素的含量在子实体内的含量存在差异, 但未达到显著水平 ($P>0.05$)。Liu等^[28]在中国云南采集的灰褐牛肝菌和小美牛肝菌中矿质元素和重金属含量差异较大。林佑等^[29]测定了云南省12种野生食用菌中矿质元素的含量, 发现白牛肝菌中Pb的含量最低, 在鸡枞菌中最高, 具有显著性差异。表明野生牛肝菌中矿质元素含量在不同种间有显著差异。

2.2.3 牛肝菌菌盖与菌柄矿质元素含量比较

由表5可知, 牛肝菌的不同部位矿质元素含量差异显著。Zn、Mg、Cu、Cr、As元素菌盖与菌柄的比值70%大于1, 表明这些元素在菌盖中的含量高于菌柄; Li、Ba在牛肝菌样品中菌盖与菌柄的比值87.5%小于1, 说明Li、Ba在菌柄中元素含量较高; Fe在牛肝菌子实体菌盖与菌柄含量差异显著 ($P<0.05$), Mn、Cd、Pb、Ni元素在牛肝菌子实体中的 Q_{Cs} 值无规律, 因牛肝菌种类不同呈现差异。Zhang等^[30]测定了波兰地区褐疣柄牛肝菌中菌柄与菌盖中19种元素的含量, 发现菌盖中Ag、Co、Cr、Cu、Fe、K、P、Pb和Zn含量比菌柄高, 菌柄含Na比菌

盖高。Wang等^[26]对云南省不同地点的绒柄牛肝菌菌盖和菌柄中12种矿物质元素含量进行测定, 菌盖中Mg、Zn、Cd含量较高, 而菌柄中的Co、Ni含量较高。表明同一野生食用菌不同部位对矿质元素和重金属的富集程度存在差异。

2.3 野生牛肝菌中有毒重金属元素含量与国家标准的比较

表6 8种野生牛肝菌菌柄和菌盖中重金属元素的含量与国家标准的比较
Table 6 Comparison of heavy metal contents of stipes and caps of 8 wild *Boletus* with the maximum levels stipulated in the national standard

		mg/kg				
有毒金属元素	部位	Cr	As	Cd	Pb	Ni
GB 2762—2012		≤0.5	≤0.5	≤0.5	≤1	≤1
美味牛肝菌	菌盖	1.98	7.02	0.96	0.15	1.52
	菌柄	5.28	0.92	0.26	0.65	2.71
灰褐牛肝菌	菌盖	6.15	0.26	2.58	0.11	3.35
	菌柄	1.28	0.31	1.31	2.46	1.14
类铅紫粉牛肝菌	菌盖	1.56	0.23	0.78	0.40	0.88
	菌柄	6.36	0.33	0.30	0.89	2.55
双色牛肝菌	菌盖	0.59	5.61	0.55	1.15	0.65
	菌柄	1.59	2.66	0.37	0.78	1.03
虎皮粘盖牛肝菌	菌盖	5.30	0.71	0.36	0.98	2.65
	菌柄	4.21	0.56	0.94	0.84	2.27
褐绒盖牛肝菌	菌盖	20.60	0.27	0.59	0.54	11.10
	菌柄	10.30	0.54	0.41	1.39	4.80
远东疣柄牛肝菌	菌盖	1.85	0.38	0.21	0.37	0.99
	菌柄	3.70	0.36	0.17	0.28	1.88
土褐牛肝菌	菌盖	5.79	0.29	2.91	0.77	2.37
	菌柄	2.23	0.31	1.05	0.75	1.25

由表6可知, 牛肝菌中有毒重金属元素含量与GB 2762—2012《食品中污染物的限量》比较^[31], Pb、As、Cd、Ni和Cr含量均有超过限量标准的现象。全部样品中Cr含量严重超标, 褐绒盖牛肝菌菌盖中达到了20.60 mg/kg, 高出标准41.2倍。Ni元素在类铅紫粉牛肝菌菌盖、远东疣柄牛肝菌和双色牛肝菌菌盖较低, 其余均高于国家标准。美味牛肝菌和双色牛肝菌As元素含量较高, 美味牛肝菌菌盖中的含量达到7.02 mg/kg, 是国家标准的14.4倍。土褐牛肝菌菌盖Cd含量达到了2.91 mg/kg, 高出国家标准5.82倍。Pb元素在牛肝菌子实体内含量相对较低, 仅在灰褐牛肝菌菌柄、双色牛肝菌菌盖、褐绒盖牛肝菌菌柄中有超标现象。Chen等^[32]测定了云南省10种野生食用菌种Cr的含量, 含量范围为0.45~6.3 mg/kg, 普遍高于国家标准。Liu等^[33]测定了云南省16种野生食用菌中As、Cd和Pb元素的含量, 均高于国家标准。李开本等^[34]研究发现, 凤尾菇 (*Pleurotus pulmonarius*) 对土壤Cd的富集可达到17倍。Kirchner等^[35]通过对土壤和食用菌中Pb含量对比, 发现食用菌中铅主要来源于土壤。野生牛肝菌重金属元素超标现象可能与当地的土壤、环境等因素有关, 对人体健康存在潜在风险。

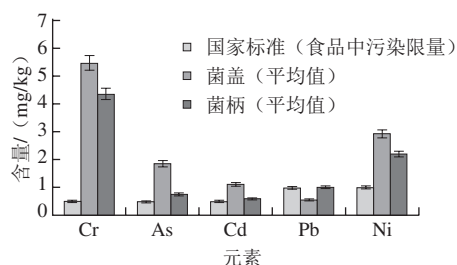


图1 野生牛肝菌菌柄和菌盖中重金属元素的平均含量与国家标准值的比较

Fig. 1 Comparison of average heavy metal contents in stipes and caps of wild *Boletus* species with the maximum levels stipulated in the national standard

由图1可知,供试的8种牛肝菌重金属含量较高,高低比较为Cr>Ni>As>Cd>Pb。所有样品中Cr元素含量均存在超标现象,Pb元素含量较低,19%样品中超标明显。81%样品中Ni元素含量超出最高限值,38%的样品中As元素含量超出最高限值,50%样品中Cd元素含量超过最高限值。结果表明,野生牛肝菌对重金属元素存在较好的吸收和富集能力,这与Podlasińska^[36]、Drewnowska^[37]、Falandyś^[38]等研究报道得出的结论基本一致。

3 结论

本实验采用ICP-MS法测定云南省8种野生牛肝菌中12种矿质元素的含量,该方法检出限在0.036~9.456 μg/kg之间,标准品回收率在88%~105%之间,表明该方法准确、可靠,适用于食用菌中矿质元素的测定。结果表明,野生牛肝菌中12种元素含量差异显著,对矿质元素的吸收具有选择性;同一元素在不同牛肝菌中含量明显不同,不同菌种对矿质元素的吸收能力有显著差异;子实体内菌柄与菌盖中含量存在差异,Zn、Mg、Cu、Cr、As元素在70%样品中菌盖的含量高于菌柄,说明这些元素在菌盖中能够很好的积累,不同部位对矿质元素的富集能力不同。这与Malinowska^[39]、Wang^[26]、Rudawska^[40]等研究的食用菌对元素积累的结果相近。野生牛肝菌能够在子实体内较好的吸收和富集矿质元素和重金属元素。

Fe、Mn、Cu、Zn是人体必需的矿质元素,这些矿质元素对人体免疫功能的维护、新陈代谢等生命活动起着重要作用^[41-42],本研究中牛肝菌子实体含有丰富的Fe、Mn、Cu、Zn等矿质元素,可通过食用牛肝菌补充机体中这几类矿质元素;有毒重金属元素能与人体内蛋白质及酶等发生强烈的相互作用,导致蛋白质与酶失去活性,也可能在人体内某些器官中积累,造成慢性中毒。测定结果显示子实体内元素Pb、As、Cd、Ni和Cr含量较高,Cr元素含量最高为国家标准的41.2倍,As最高达到了国家标准的14.4倍,其余均有超标现象,这可能与牛肝菌生长的环境有关,对人体健康有潜在风险,在食用过程中应高度重视。

参考文献:

- [1] WANG X M, ZHANG J, WU L H, et al. A mini-review of chemical composition and nutritional value of edible wild-grown mushroom from China[J]. Food Chemistry, 2014, 151: 279-285. DOI:10.1016/j.foodchem.2013.11.062.
- [2] FALANDYSZ J, BOROVÍČKA J. Macro and trace mineral constituents and radionuclides in mushrooms: health benefits and risks[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2013, 97(2): 477-501. DOI:10.1007/s00253-012-4552-8.
- [3] SZUBSTARSKA J, JARZYŃSKA G, FALANDYSZ J. Trace elements in Variegated Bolete (*Suillus variegatus*) fungi[J]. Chemical Papers, 2012, 66(11): 1026-1031. DOI:10.2478/s11696-012-0216-5.
- [4] FALANDYSZ J. Selenium in edible mushrooms[J]. Journal of Environmental Science and Health Part C, 2008, 26(3): 256-299. DOI:10.1080/10590500802350086.
- [5] KALAC P. Chemical composition and nutritional value of European species of wild growing mushrooms: a review[J]. Food Chemistry, 2009, 113(1): 9-16. DOI:10.1016/j.foodchem.2008.07.077.
- [6] FALANDYSZ J, DRYŻAŁOWSKA A, SABA M, et al. Mercury in the fairy-ring of *Gymnopus erythropus* (Pers.) and *Marasmius dryophilus* (Bull.) P. Karst. mushrooms from the Gongga Mountain, Eastern Tibetan Plateau[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2014, 104: 18-22. DOI:10.1016/j.ecoenv.2014.02.012.
- [7] MLECZEK M, SIWULSKI M, MIKOŁAJCZAK P, et al. Content of selected elements in *Boletus badius* fruiting bodies growing in extremely polluted wastes[J]. Journal of Environmental Science and Health, Part A, 2015, 50(7): 767-775. DOI:10.1080/10934529.2015.1012014.
- [8] 戴玉成, 杨祝良. 中国药用真菌名录及部分名称的修订[J]. 菌物学报, 2008, 27(6): 801-824. DOI:10.3969/j.issn.1672-6472.2008.06.001.
- [9] 戴玉成, 周丽伟, 杨祝良, 等. 中国食用菌名录[J]. 菌物学报, 2010, 29(1): 1-21.
- [10] FALANDYSZ J, FRANKOWSKA A, JARZYŃSKA G, et al. Survey on composition and bioconcentration potential of 12 metallic elements in King Boletus (*Boletus edulis*) mushroom that emerged at 11 spatially distant sites[J]. Journal of Environmental Science and Health Part B, 2011, 46(3): 231-246. DOI:10.1080/03601234.2011.540528.
- [11] ZHANG D, FRANKOWSKA A, JARZYŃSKA G, et al. Metals of King Boletus (*Boletus edulis*) Bull.: Fr. collected at the same site over two years[J]. African Journal of Agricultural Research, 2010, 5(22): 3050-3055.
- [12] 李泰辉, 宋斌. 中国食用牛肝菌的种类及其分布[J]. 食用菌学报, 2002, 9(2): 22-30. DOI:10.3969/j.issn.1005-9873.2002.02.006.
- [13] ZHU F, QU L, FAN W, et al. Assessment of heavy metals in some wild edible mushrooms collected from Yunnan Province, China[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2011, 179(1/2/3/4): 191-199. DOI:10.1007/s10661-010-1728-5.
- [14] LI T, WANG Y, ZHANG J, et al. Trace element content of *Boletus tomentipes* mushroom collected from Yunnan, China[J]. Food Chemistry, 2011, 127(4): 1828-1830. DOI:10.1016/j.foodchem.2011.02.012.
- [15] 张徐, 惠群, 杨喧, 等. 十八种食用菌铅、砷含量测定及其健康风险评估[J]. 食用菌学报, 2012, 19(3): 91-96.
- [16] 杨佐毅, 刘敬勇, 邓海涛, 等. 原子吸收光谱法测定食用菌重金属含量[J]. 现代农业科技, 2009(13): 85-86. DOI:10.3969/j.issn.1007-5739.2009.13.057.
- [17] 齐景凯, 张玉芬, 李春茹. 微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱测定5种食用菌中微量元素[J]. 分析科学学报, 2014, 30(2): 287-290. DOI:10.3969/j.issn.1007-5739.2009.13.057.

- [18] 余丹凤. 几种贵州食用菌矿质成分分析[J]. 贵州大学学报(自然科学版), 2007, 27(4): 429-430. DOI:10.3969/j.issn.1000-5269.2007.04.026.
- [19] 王小平, 李婷, 李柏. 姬松茸中Cu, Zn, Ag, Cd和Hg累积特性的初步研究[J]. 环境化学, 2009, 28(1): 94-98.
- [20] YIN L L, QING T, SHAO X Z, et al. Determination of trace elements in edible nuts in the Beijing market by ICP-MS[J]. Biomedical and Environmental Sciences, 2015, 28(6): 449-454. DOI:10.3967/bes2015.063.
- [21] 李金英, 郭冬发, 姚继军, 等. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)新进展[J]. 质谱学报, 2002, 23(3): 164-179.
- [22] GEZER K, KAYGUSUZ O, EYUPOGLU V, et al. Determination by ICP-MS of trace metal content in ten edible wild mushrooms from Turkey[J]. Oxidation Communications, 2015, 38(1A): 398-407.
- [23] RODUSHKIN I, PALLAVICINI N, ENGSTRÖM E, et al. Assessment of the natural variability of B, Cd, Cu, Fe, Pb, Sr, Tl and Zn concentrations and isotopic compositions in leaves, needles and mushrooms using single sample digestion and two-column matrix separation[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2016, 31: 220-233. DOI:10.1039/c5ja00274e.
- [24] SCHLECHT M T, SÄUMEL I. Wild growing mushrooms for the Edible City? Cadmium and lead content in edible mushrooms harvested within the urban agglomeration of Berlin, Germany[J]. Environmental Pollution, 2015, 204: 298-305. DOI:10.1016/j.envpol.2015.05.018.
- [25] 马仲飞, 吕俊恒, 莫云容, 等. 云南5种野生食用菌中9种元素含量的测定[J]. 中国园艺文摘, 2015, 31(2): 15-16. DOI:10.3969/j.issn.1672-0873.2015.02.004.
- [26] WANG X, ZHANG J, LI T, et al. ICP-AES Determination of mineral content in *Boletus tomentipes* collected from different sites of China[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2015, 35(5): 1398-1403. DOI:10.3964/j.issn.1000-0593(2015)05-1398-06.
- [27] KALAČ P. Chemical composition and nutritional value of European species of wild growing mushrooms: a review[J]. Food Chemistry, 2009, 113(1): 9-16. DOI:10.1016/j.foodchem.2008.07.077.
- [28] LIU H G, ZHANG J, LI T, et al. Mineral element levels in wild edible mushrooms from Yunnan, China[J]. Biological Trace Element Research, 2012, 147(1/2/3): 341-345. DOI:10.1007/s12011-012-9321-0.
- [29] 林估, 孙灿, 段志敏, 等. 云南省常见野生食用菌13种矿物质元素调查分析[J]. 中国卫生检验杂志, 2011, 21(6): 1521-1523.
- [30] ZHANG D, ZHANG Y, MORAWSKA E, et al. Trace elements in *Leccinum scabrum* mushrooms and top soils from Kłodzka Dale in Sudety Mountains, Poland[J]. Journal of Mountain Science, 2013, 10(4): 621-627. DOI:10.1007/s11629-013-2384-3.
- [31] 卫生部. GB 2762—2012 食品中污染物限量[S]. 2012.
- [32] CHEN X H, ZHOU H B, QIU G Z. Analysis of several heavy metals in wild edible mushrooms from regions of China[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2009, 83(2): 280-285. DOI:10.1007/s00128-009-9767-8.
- [33] LIU B, HUANG Q, CAI H, et al. Study of heavy metal concentrations in wild edible mushrooms in Yunnan Province, China[J]. Food Chemistry, 2015, 188: 294-300. DOI:10.1016/j.foodchem.2015.05.010.
- [34] 李开本, 陈体强. 巴西蘑菇富镉特性研究初报[J]. 食用菌学报, 1999, 6(1): 55-57.
- [35] KIRCHNER, GAND D. Accumulation of Pb-210, Ra-226 and radioactive Cesium by fungi[J]. Science of the Total Environment, 1998, 222: 63-70.
- [36] PODLAŚIŃSKA J, PROSKURA N, SZYMAŃSKA A. Content of Pb, Hg, Zn, Mn, Cu, and Fe in Macrofungi collected from Wkrzanska Forest in Northwestern Poland[J]. Polish Journal of Environmental Studies, 2015, 24(2): 651-656. DOI:10.15244/pjoes/26959.
- [37] DREWNOWSKA M, FALANDYSZ J. Investigation on mineral composition and accumulation by popular edible mushroom common chanterelle (*Cantharellus cibarius*)[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2015, 113: 9-17. DOI:10.1016/j.jecoenv.2014.11.028.
- [38] FALANDYSZ J, DREWNOWSKA M. Macro and trace elements in Common Chanterelle (*Cantharellus cibarius*) mushroom from the European background areas in Poland: composition, accumulation, dietary exposure and data review for species[J]. Journal of Environmental Science and Health, Part B, 2015, 50(5): 374-387. DOI:10.1080/03601234.2015.1000190.
- [39] MALINOWSKA E, SZEFER P, FALANDYSZ J. Metals bioaccumulation by bay bolete, *Xerocomus badius*, from selected sites in Poland[J]. Food Chemistry, 2004, 84(3): 405-416. DOI:10.1016/S0308-8146(03)00250-4.
- [40] RUDAWSKA M, LESKI T. Macro-and microelement contents in fruiting bodies of wild mushrooms from the Notecka forest in west-central Poland[J]. Food Chemistry, 2005, 92(3): 499-506. DOI:10.1016/j.foodchem.2004.08.017.
- [41] 姚蕾, 王晓平. 关注保健食品中的微量元素[J]. 食品研究与开发, 2014, 35(5): 124-127. DOI:10.3969/j.issn.1005-6521.2014.05.035.
- [42] 牛芸民, 杨天林. 若干重要微量金属元素的生物化学功能及其与人体健康的关系[J]. 微量元素与健康研究, 2014, 31(2): 78-80.