

ICP-MS 法对闽南常见食(药)用菌的微量元素分析测定*

蔡碧双 林纪昀 邵幼岩 徐金森**

(厦门大学生命科学学院, 细胞生物学与肿瘤细胞工程教育部重点实验室, 福建厦门 361005)

摘要 建立微波消解-电感耦合等离子体质谱(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS)测定食、药用菌微量元素的方法,并对闽南地区常见的6种食、药用菌的6种微量元素锌(Zn)、铜(Cu)、铅(Pb)、砷(As)、汞(Hg)和镉(Cd)进行了分析。结果表明,所建立的方法简便、快速、准确。在所测得的6种食、药用菌中,不同的微量元素含量差别较大,其中Zn含量以巴西蘑菇最高(72.35 $\mu\text{g/g}$),银耳最低(26.40 $\mu\text{g/g}$),Cu含量以巴西蘑菇最高(47.77 $\mu\text{g/g}$),黑木耳最低(8.67 $\mu\text{g/g}$),Pb、As含量则分别在0~6.43 $\mu\text{g/g}$ 和0.13~0.85 $\mu\text{g/g}$ 之间变动,而Hg的最高含量为4.69 $\mu\text{g/g}$,Cd的最高含量为0.50 $\mu\text{g/g}$,这些结果可为人们日常生活中的膳食及药用提供一定的参考依据。

关键词 食、药用菌 微量元素 电感耦合等离子体质谱
文章编号 1000-8357(2008)01-0048-02

我国食、药用菌资源丰富,分布广泛,大多营养丰富,味道鲜美,作为健康食品资源日益受到人们的青睐。食、药用菌微量元素的含量常作为其营养价值及药用价值的评判标准之一,因此其含量检测具有重要的现实意义。传统微量元素的测定方法有比色分析法、原子吸收光谱法、原子发射光谱法、荧光分析法等。电感耦合等离子体质谱(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS)是一种新型的分析技术,具有检出限低、动态线性范围宽、干扰少、分析精密度高及分析速度快等分析特性^[1]。ICP-MS目前已广泛应用于地质、难熔材料微量元素的测定。试验以闽南地区常见的6种食、药用菌为分析对象,建立了以微波消解前处理样品、ICP-MS测定元素的分析方法,得到了较为满意的分析结果,可望从微量元素角度为天然真菌类的开发利用提供科学依据。

1 材料与方 法

1.1 主要仪器、试剂及样品 试验中所使用的PE DRC-e型电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)为美国Perkin Elmer公司产品,MARS6型微波消解系统为美国CEM公司产品,Milli-Q超纯水系统购自美国Millipore公司。

锌(Zn)、铜(Cu)、铅(Pb)、砷(As)、镉(Cd)的混合标准溶液(10 $\mu\text{g/mL}$),Hg标准溶液(5 $\mu\text{g/mL}$)购自美国Perkin Elmer公司, HNO_3 、 H_2O_2 、HF(优级纯),超纯水均为本实验室提供。

测定中使用的样品巴西蘑菇、灰树花、银耳、黑木耳购于厦门本地市场。猪苓、雷丸则购于厦门本地药店。样品经厦门大学生命科学学院叶庆华教授鉴定无误后供试。

1.2 样品处理方法 采用100 恒重法测定样品的含水量。

将6种样品粉碎,过80目筛,各称取0.5 g,于100 烘箱中干燥至恒重,计算其含水量。试验中所获数据均以样品的干重(DM)为基准。

利用微波消解法处理待测样品:将清洗液(5 mL HNO_3 , 1 mL H_2O_2)加入到消解罐中清洗30 min,精密称取0.2000 g干燥样品加入消解罐中,加入消解液(5 mL HNO_3 , 1 mL H_2O_2 , 0.1 mL HF),让其在120 保持3 min,在180 保持15 min,消化完全后,待消解罐冷却至60 以下,将溶液转移到50 mL容量瓶中,用超纯水定容至50 mL。每种样品做3个平行,空白液也用同样的方法制备。

1.3 ICP-MS 仪器参数的设置 在试验中以灵敏度、测定精密度等为考察指标对仪器的工作条件进行了优化,其工作参数如表1所示。

表1 ICP-MS 仪器的部分工作条件参数

项目	参数
功率/kW	1.1
雾化器气流/(L·min ⁻¹)	0.94
等离子体气流/(L·min ⁻¹)	15
辅助气流/(L·min ⁻¹)	1.3
真空压力/Torr	5×10 ⁻⁶
离子透镜电压/V	7
采样锥孔径/mm	1.1
截取锥孔径/mm	0.9
数据采集重复次数	20×1×5

有利元素Zn和Cu在人体内发挥着重要的生理功能,Zn在动物体内可参与碳酸酐酶、碱性磷酸酶、乳酸脱氢酶等重要酶的合成,还能提高DNA的复制能力,使老化的细胞得以顺利更新,此外还可强化胰岛素酶降低血糖。Cu是体内亚铁氧化酶、超氧化物歧化酶、凝血因子v和金属硫蛋白的组成成分^[2,3],这些酶在保护机体氧化损伤起着非常重要的作用。

1.4 标准曲线的制备 用超纯水将含有Cu、Pb、As、Cd4种元素的混合标准溶液(10 $\mu\text{g/mL}$)逐级稀释为0,5,10,20 $\mu\text{g/L}$,将Zn元素标准溶液(10 $\mu\text{g/mL}$)逐级稀释为0,20,40 $\mu\text{g/L}$,将Hg元素标准溶液(5 $\mu\text{g/mL}$)逐级稀释为0,1,2 $\mu\text{g/L}$,得到系列标准溶液,ICP-MS测定,仪器自动绘制标准曲线。

1.5 回收率及精密度实验 为了验证方法的准确度,对样品进行了加标回收实验。即在已知所测元素含量的样品中加入与其元素含量相当的标准样品,消解定容后测定混合样品的元素含量,计算回收率及精密度。

2 结果与讨论

2.1 样品含水量 所测样品的含水量约在5%~10%,银耳(4.7%),灰树花(5.8%)较低,巴西蘑菇(7.2%)居中,猪苓(9.3%),雷丸(9.8%)及黑木耳(10.1%)则较高。这些数据显示,虽然各样品粉碎后的粒度相同(80目筛),但由于样品颗粒反映待测样品的组织结构及质地,含水量彼此差异较大。

2.2 标准曲线的线性相关系数 在优化的实验条件下,采集空白及标准溶液系列,根据实验所得,所有元素标准曲线的线性相关系数都在0.999以上。

2.3 回收率及精密度实验 由表2可知,所测元素的加标回

* 基金项目:国家自然科学基金资助(NO.30572316)。

** 通讯作者。

表2 样品加标的回收结果

元素	原含量/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	加入值/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	测得值/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收率/%	RSD/%
Zn	67.74	100	166.19	98.46	6.18
Cu	39.01	100	123.55	84.53	3.98
Pb	21.85	10	30.93	90.80	6.26
As	20.49	10	31.05	105.62	4.12
Hg	0.21	1	1.06	84.86	3.21
Cd	1.39	1	2.23	83.95	2.48

收率都在84%~110%, RSD在7%以内,符合痕量分析要求。由此可见,本研究所采用的微波消解ICP-MS测定法可满足食、药用菌的检测。

2.4 样品含量 每种样品做3个重复,取平均值,扣除空白后的测定结果如表3所示。结果6种微量元素在不同真菌中含量存在着较大的差异。实验测定的6种食、药用菌中,对人体有利的元素Zn及Cu的含量均远高于有害元素Pb、As、Hg、Cd。同时,巴西蘑菇、灰树花、猪苓、银耳的有害元素含量相对来说较雷丸、黑木耳低些。

表3 6种样品的元素含量($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, DM)

样品	Zn	Cu	Pb	As	Hg	Cd
巴西蘑菇	72.35	47.77	0.47	0.31	0.17	0.38
灰树花	61.08	34.99	0.57	0.27	0.21	0.35
猪苓	32.27	10.75	ND*	0.13	0.18	0.50
银耳	26.40	14.92	0.48	0.64	0.04	0.25
雷丸	47.72	13.38	6.43	0.78	4.69	0.24
黑木耳	40.06	8.67	4.48	0.85	0.93	0.32

*ND: 未检测到。

试验测得的巴西蘑菇、灰树花、雷丸、黑木耳的Zn, Cu含量较为丰富,其中巴西蘑菇的Zn、Cu含量最高(分别为72.35 $\mu\text{g}/\text{g}$, 47.77 $\mu\text{g}/\text{g}$),可能可以被开发作为降血糖、抗衰老的保健食品。灰树花、雷丸及黑木耳所含的Zn元素量也较高,基本在40~60 $\mu\text{g}/\text{g}$,三者的Cu含量相对Zn元素低些,但也在8.6 $\mu\text{g}/\text{g}$ 以上。猪苓、银耳的Zn, Cu含量和其他测定的有害元素相比也高出很多。

试验测得巴西蘑菇、灰树花、猪苓、银耳的有害元素含量均较雷丸、黑木耳低,且都在可食用的安全范围内,其中猪苓的Pb(0)、As(0.13 $\mu\text{g}/\text{g}$)、Hg(0.18 $\mu\text{g}/\text{g}$)含量最低。雷丸及黑木耳的Pb含量则分别达到6.43 $\mu\text{g}/\text{g}$, 4.48 $\mu\text{g}/\text{g}$, Hg含量分别为4.69 $\mu\text{g}/\text{g}$ 和0.93 $\mu\text{g}/\text{g}$,均高出卫生部规定的标准,在食用中应引起注意。高Pb、Hg可能是由于其生长环境受到污染或者食、药用菌本身对Pb、Hg有较强的富集作用,其原因有待进一步研究。

研究选用ICP-MS测定了巴西蘑菇等6种食、药用菌的6种微量元素含量,实验所得数据显示该测定方法切实可行,所测数据准确可靠。测定结果也显示6种食、药用菌所含的有利元素Zn、Cu量较高,有害元素Pb、As、Hg、Cd虽然有个别超过卫生部规定的标准,但总体含量较低。对于含Zn、Cu高, Pb、As等有害元素低的巴西蘑菇、灰树花、猪苓、银耳来说,元素含量的这种差异可能是由于它们本身的结构对Zn、Cu的富集能力较强,同时对有害元素的富集能力较差,因此在栽培上,可以利用其特性通过在培养基中加入适量浓度的营养元

毛木耳单孢分离实验

陈莉

(福建省漳州市农业学校, 363000)

关键词 毛木耳 单孢分离 实验

文章编号 1000-8357(2008)01-0049-01

毛木耳是异宗结合的四极性菌类,每个担子上通常有4个担孢子,担孢子经培养可制成菌种。但由于担孢子的生长发育状况不同,其后代的生活力强弱也不同。因此,在孢子的大群体中,既存在着生活力较强的、繁殖效果较好的孢子,又存在着生活力较弱的、繁殖效果较差的孢子。

1 材料和方法

PDA培养基、0.5%水琼脂、蒸馏水、带有孢子的毛木耳、单孢的毛细管、培养皿、接种铲、酒精灯、三角瓶、75%的酒精、0.25%新洁尔灭、恒温箱、显微镜、无菌室或接种箱等。

2 试验方法

2.1 准备材料 制备PDA培养基斜面(马铃薯100g,琼脂10g,葡萄糖10g,加水500mL,自然pH值)。制备0.5%水琼脂:按琼脂5g,加水1000mL的比例配制200mL,装于250mL的三角瓶内,高温高压灭菌。制备无菌蒸馏水:将150mL的蒸馏水装于250mL三角瓶,准备2~3瓶,高温高压灭菌。培养皿5个,用牛皮纸包好;单孢毛细管2支,置于聚丙烯塑料袋里,并扎紧袋口,高温高压灭菌。选择生长健

素,并有效地控制可能存在的污染因素来生产营养、药用价值高的巴西蘑菇等食、药用菌。

试验中巴西蘑菇的铬元素的含量,与已有报道相比显得较低。笔者认为,巴西蘑菇在通常情况下具有较强的富集作用,这也意味着该菌对其立地条件的相关性较强。本次测定分析中采用的巴西蘑菇样品,未能涉及巴西蘑菇生长土壤内铬元素含量的测定。因此,本测定结果仅仅是在本试验中设定分析条件下对该种食用菌干品的测定结果,有关铬富集作用尚待于今后继续探讨。

本测定中黑木耳的汞元素含量明显高于食品标准,有必要引起重视。是否受到污染等,其具体原因尚待进一步的探究。

参考文献

- [1] 陈杭亭,曹淑琴,曾宪津.电感耦合等离子体质谱方法在生物样品分析中的应用[J].分析化学,2001,29(5):592-600.
- [2] 李敬玺.硒、铜、锌对动物营养的影响研究进展[J].河南科技学院学报(自然科学版),2005,25(3):41-42.
- [3] 吴建设,房于明,杨汉春,等.微量元素铜的营养与免疫研究进展[J].国外畜牧科技,1999,26(1):5-8.
- [4] 中国预防医学科学院标准处.食品卫生国家标准汇编[M].北京:中国标准出版社,1997.