

文章编号: 1004-4353(2017)04-0350-03

榆黄蘑提取物中微量元素的初级形态分析

姚艳红

(延边大学分析测试中心, 吉林 延吉 133002)

摘要: 采用水和人工胃液对榆黄蘑中 Fe、Mn、Cu 和 Zn 4 种微量元素进行提取, 并利用电感耦合等离子质谱法(ICP-MS)测定了其中微量元素的含量和化学形态. 结果表明: 4 种元素在人工胃酸提取液中的溶出率都高于水提液, 4 种元素的总提取率在 34.05%~79.68% 之间, 浸留比在 0.45~4.88 之间, 悬浮态颗粒吸附率在 6.54%~54.48% 之间; 4 种元素的可溶态中 Mn、Cu 和 Zn 的有机态含量高于无机态. 本文方法的回收率为 99.0%~106.0%, 相对标准偏差小于 3.84%.

关键词: 榆黄蘑; 微量元素; 形态分析; ICP-MS

中图分类号: R917

文献标识码: A

Analysis of primary speciation of trace elements in the *Pleurotus citrinipileatus* extract

YAO Yanhong

(Analysis and Inspection Center, Yanbian University, Yanji 133002, China)

Abstract: The four elements, Fe, Mn, Cu and Zn in *Pleurotus citrinipileatus* were extracted using water and artificial gastric acid solution. The content and chemical speciation of elements were detected by inductively coupled plasma mass-spectrometry (ICP-MS). The results show that extraction of artificial gastric acid solution is higher than water, extraction of extractive rates of the elements was in the range of 34.05%-79.68% and immerse-residue ratio was in the range of 0.45-4.88. Adsorption ratio of suspension state was in the range of 6.54%-54.48%. The ratio of inorganic state of Mn, Cu and Zn among the four elements were higher than inorganic state in water-soluble state. The recovery ratios of the method was ranged from 99.0%-106.0% and relative standard deviations was less than 3.84%.

Keywords: *Pleurotus citrinipileatus*; trace element; speciation analysis; ICP-MS

0 引言

榆黄蘑(*Pleurotus citrinipileatus*)的子实体多生长于温暖多雨的夏秋季节, 腐生于榆、栎、桦、杨、柳和核桃等阔叶树的枯立木基部、伐桩和倒木上^[1-2]. 榆黄蘑是东北地区著名的药食两用真菌, 具有降血糖^[3]和抑制癌细胞生长的功效^[4-6], 而且对超氧阴离子自由基和亚硝基有较强的清除作用. 榆黄蘑中含有蛋白质、氨基酸和多种微量元素

等营养成分^[7]. 目前, 对榆黄蘑中的微量元素的形态进行分析的文献鲜有报道, 本文利用 ICP-MS 对榆黄蘑中的微量元素的含量和化学形态进行分析, 以期获得榆黄蘑深加工的数字依据.

1 实验部分

1.1 材料

榆黄蘑采自二道白河, 由延边大学药学院吕

慧子副教授鉴定。榆黄蘑用蒸馏水洗净,在干燥箱中 80 ℃ 下烘干,用研钵研成粉末并过 40 目筛子,放在干燥器中备用。标准储备液:Fe、Mn、Cu、Zn 的标准液均为 100 mg · mL⁻¹,由 Agilent 公司提供。混合标准液:将标准储备液用 2% HNO₃ 逐级稀释,混合至浓度分别为 0.00、10.0、20.0 μg · mL⁻¹。LSA-10 大孔吸附树脂,由西安蓝晓科技有限公司提供。

1.2 仪器

Agilent 7500 型电感耦合等离子体质谱仪;雾化器:Agilent, 100 μL/min, PFA Micro Flow Nebulizer;雾化室:石英双通道,Piltier 半导体控温于(2±0.1) ℃;炬管:石英一体化,2.5 mm 中心通道;采样锥材料为 Ni;功率为 1 350 W;采样深度为 7 mm;载气流速为 1.08 L/min;在线内标为 1.0 μg · mL⁻¹ Ge、In、Bi 多元素混合内标。

1.3 样品形态分析

1.3.1 榆黄蘑中微量元素总量的分析 准确称取榆黄蘑 0.500 0 g 置于烧杯中,加入 20 mL 浓硝酸和 5 mL 高氯酸,加热消解至溶液近干,补加浓硝酸 2 mL 后继续消解至清亮无色或浅黄色溶液;冷却后以 1%硝酸溶液定容至 100 mL,同时做空白实验。用 ICP-MS 测定微量元素的含量。

1.3.2 榆黄蘑中微量元素的提取 准确称取榆黄蘑 2.869 2 g 置于烧杯中,按文献[8]的方法进行提取。

1.3.3 有机态与无机态的分离 准确取 2.0 mL 可溶态溶液,调节其 pH 值为 4.0 后,过 LSA-10 型吸附树脂(吸附树脂用 2 倍左右体积的无水乙醇浸泡 24 h,依次用醇、碱、酸、醇浸泡,去离子水冲洗后用超纯水冲洗至中性)。用 2 mol/L 硝酸(10 mL×6)洗涤树脂,收集流出液和洗涤液并将其合并,加热浓缩至约 1 mL 时进行消化和测定,得到各元素的无机态含量。用无水乙醇(10 mL×

3)洗脱树脂,收集洗脱液,用旋转蒸发仪减压蒸馏浓缩至约 1 mL 时进行消化和测定,得到各元素的有机态含量,同时做空白实验校正。

1.3.4 榆黄蘑在人工胃液中微量元素的形态分析 准确称取榆黄蘑 5.000 g 置于 250 mL 锥型瓶中,加入 200 mL 人工胃液^[9],置于 37 ℃ 恒温振荡器中保温振荡 4 h,取出后过滤,滤液定容至 250 mL。提取物按总量方法进行消化定容和测定。

2 结果与分析

2.1 初级形态分析结果

初级形态分为可溶态和悬浮态、有机态和无机态。样品水提物的初级形态分析结果见表 1,人工胃液提取物初级形态分析结果见表 2。

表 1 榆黄蘑水提物的初级形态分析结果(n=5)

元素	总量	可溶态	悬浮态	残渣态	无机态	有机态
Fe	415.13	18.59	218.51	95.46	12.25	6.28
Mn	24.01	0.38	8.79	9.17	0.21	0.16
Cu	45.31	1.36	11.59	19.36	0.74	0.62
Zn	39.51	2.35	15.98	18.43	0.92	1.44

注:总量、悬浮态和残渣态的单位为 μg · g⁻¹;可溶态、有机态和无机态的单位为 μg · mL⁻¹

表 2 榆黄蘑人工胃液提取物的初级形态分析结果(n=5)

元素	总量	可溶态	悬浮态	残渣态	无机态	有机态
Fe	415.13	19.88	210.96	91.66	12.97	7.04
Mn	24.01	0.39	8.12	8.65	0.16	0.24
Cu	45.31	2.89	10.53	15.22	1.62	1.26
Zn	39.51	4.79	13.69	14.89	2.13	2.67

注:总量、悬浮态和残渣态的单位为 μg · g⁻¹;可溶态、有机态和无机态的单位为 μg · mL⁻¹

2.2 形态分析参数

榆黄蘑水提物与人工胃液提取物的形态分析参数见表 3。

表 3 榆黄蘑水提液与人工胃液提取物的形态分析参数

参数	水提取物				人工胃液提取物			
	Fe	Mn	Cu	Zn	Fe	Mn	Cu	Zn
总提取率/%	75.26	46.53	53.61	34.05	79.68	50.36	57.62	39.12
残留率/%	16.17	42.01	43.25	76.12	12.09	38.43	40.59	69.87
浸流比	4.13	1.36	1.29	0.45	4.88	1.85	1.76	0.96
颗粒吸附率/%	8.68	12.11	18.10	54.48	6.54	10.22	15.61	45.63

2.3 树脂及洗脱条件的选择

研究表明,分离有机态和无机态时:使用 D-101 型大孔树脂,Cu 和 Zn 的洗脱结果较差^[9-10];而使用 LSA-10 型吸附树脂,Fe、Mn、Cu、Zn 4 种元素的洗脱结果都较好^[11]. 因此,本实验采用 LSA-10 型吸附树脂.

对 5.0 mL 可溶态溶液,调节其 pH 值在 3~8 范围内变化,过 LSA-10 型树脂柱,用 2 moL/L 硝酸(10 mL×3)洗涤树脂,对洗脱液进行消化和测定,得到各元素的无机态结果. 当溶液的 pH 值为 3~4 时,其对 Mn、Cu 和 Zn 的吸附和洗脱结果都较好,因此本文选择 pH 值为 4.0.

将 pH 值为 4.0 的 5.0 mL 可溶态溶液过 LSA-10 型树脂柱,用 2 moL/L 硝酸(10 mL×3)洗涤

树脂,然后分别用 1、2、3、4 moL/L 硝酸洗脱,对洗脱液进行消化和测定,结果显示 2 moL/L 酸溶液的洗脱效果最好.

将 pH 值为 4.0 的 5.0 mL 可溶态溶液过 LSA-10 型树脂柱,用水(10 mL×3)洗涤树脂,然后分别用 10、20、30、40 mL 的 2 moL/L 硝酸洗脱,对洗脱液进行消化和测定,结果显示当硝酸的体积超过 30 mL 后,测得的结果较为稳定.

2.4 方法准确性

在选定的仪器工作条件下,对可溶态中的无机态进行了加标回收试验,结果见表 4. 由表 4 可知,本文方法的回收率在 99.0%~106.0%之间,相对标准偏差均在 3.84%以下,说明本文方法准确、可靠.

表 4 可溶态中的无机态加标回收测定结果($n=5$)

参数	水提取物				人工胃液提取物			
	Fe	Mn	Cu	Zn	Fe	Mn	Cu	Zn
无机态含量/ $(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	12.25	0.21	0.74	0.92	12.97	0.16	1.62	2.13
加入量/%	20.0	0.30	1.0	1.0	20.0	0.20	2.0	3.0
回收量/ μg	20.15	0.29	0.99	1.06	20.11	0.21	1.98	3.01
回收率/%	100.7	96.7	99.0	106.0	100.5	105.0	99.0	100.3
RSD/%	1.36	3.84	2.96	2.89	1.77	3.12	3.11	2.76

3 结论

本文采用水和人工胃液对榆黄蘑中 4 种微量元素的可溶态进行了提取,并测定了其含量和化学形态. 本文方法的回收率和相对标准偏差结果表明本文方法准确、可靠. 本文结果可为研究榆黄蘑的微量元素和药效之间的关系提供参考. 由于不同提取液对微量元素的溶出率存在一定的差异,因此选取更加适合的树脂及其对应的提取液是今后的研究方向.

参考文献:

[1] 黄年来. 中国大型真菌原色图鉴[M]. 北京:中国农业出版社,1998:94.

[2] 图力古尔,李玉. 我国侧耳真菌的种类资源及其生态地理分布[J]. 中国食用菌,2001,20(5):8-9.

[3] 陶明煊,王峰,刘俊,等. 金顶侧耳多糖降血糖作用研究[J]. 食品科学,2009,30(15):227-230.

[4] 王晓洁,蔡德华,杨立红,等. 金顶侧耳多糖体外抗

肿瘤作用的研究[J]. 食用菌学报,2005,12(1):9-13.

[5] Wu L P, Cao Y S, Wu Z J, et al. YP3: a novel plant virus inhibitory protein from mushroom *Pleurotus citrinopileatus* [J]. Natural Product Research & Development, 2009,21(3):371-376.

[6] Hu S H, Wang J C, Lien J L, et al. Antihyperglycemic effect of polysaccharide from fermented broth of *Pleurotus citrinopileatus* [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2006,70(1):107-113.

[7] 谢福泉,羿红,兰家细,等. 金顶侧耳子实体营养成分分析[J]. 食用菌学报,2007,14(2):81-85.

[8] 姚艳红. 红景天水提液中微量元素的初级形态分析[J]. 延边大学学报(自然科学版),2008,34(1):54-57.

[9] 中华人民共和国药典[M]. 第 2 版. 北京:化学工业出版社,2005:附录 XA 72.

[10] 姚艳红,许桂花,张敬东,等. 红景天中微量元素次级形态的分析[J]. 药物分析杂志,2008,28(5):1165-1167.

[11] 姚艳红. 库页红景天中微量元素的形态分析[J]. 延边大学学报(自然科学版),2015,36(20):64-67.