

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<sup>[1-2]</sup>. 榆黄蘑是东北地区著名的药食两用真菌, 具有降血糖<sup>[3]</sup>和抑制癌细胞生长的功效<sup>[4-6]</sup>, 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<sup>[7]</sup>. 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 °C 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  $100 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ ,由 Agilent 公司提供。混合标准液:将标准储备液用 2%  $\text{HNO}_3$  逐级稀释,混合至浓度分别为 0.00、10.0、20.0  $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。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,  $100 \mu\text{L}/\text{min}$ , PFA Micro Flow Nebulizer;雾化室:石英双通道,Piltier 半导体控温于  $(2 \pm 0.1) \text{ }^\circ\text{C}$ ;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  $1.08 \text{ L}/\text{min}$ ;在线内标为  $1.0 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  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 锥形瓶中,加入 200 mL 人工胃液<sup>[9]</sup>,置于 37 °C 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  $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ;可溶态、有机态和无机态的单位为  $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$

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  $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ;可溶态、有机态和无机态的单位为  $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$

### 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<sup>[9-10]</sup>;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<sup>[11]</sup>. 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/ $\mu\text{g}$                         | 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 种微量元素的溶出率进行了提取,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.