

同一产地黑木耳、白木耳元素组成的比较

蒋芸 肖筑胤^a 王小平^{①a}

(苏州大学分析测试中心 江苏省苏州市工业园区仁爱路 199 号 215123)

^a(苏州大学放射医学与公共卫生学院 江苏省苏州市工业园区仁爱路 199 号 215123)

摘要 收集了同一产地(贵州省贵阳市)的黑木耳、白木耳样品,采用 X 射线能谱仪(EDS)研究了样品的主要元素组成,采用红外光谱仪(IRS)分析了样品中存在的功能基团。经过微波消解或干灰化法处理后,采用电感耦合等离子体-发射光谱法(ICP-OES)、原子吸收光谱法(AAS)和原子荧光光谱法(AFS)测定样品中 Al、As、B、Ba、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Hg、K、Mg、Mn、Mo、Na、Ni、P、Pb、Rb、S、Se、Sr 和 Zn 共 24 种矿质元素的含量。研究结果表明,黑木耳、白木耳主要由非金属元素 C、O(可能也包括 H)组成,存在的功能基团有羟基、羰基和烷基等。黑木耳中人体必需宏量、微量元素含量较为丰富,并且种类齐全;除了 K、Zn、P、S 外,白木耳中人体必需的宏量、微量元素含量均低于黑木耳,并且种类较少;两种木耳中有害元素 As、Hg、Pb 含量均未超过国家限量标准,但白木耳中 Cd 含量较高,有可能对人体健康会产生不利影响。

关键词 黑木耳;白木耳;元素组成;X 射线能谱;红外光谱法;电感耦合等离子体-发射光谱法;原子吸收光谱法;原子荧光光谱法

中图分类号:O657.31;O657.33

文献标识码:A

文章编号:1004-8138(2011)04-1790-06

1 引言

黑木耳(*Auricularia auricular*)、白木耳(又名银耳, *Tremella fuciformis* Berk)人工栽培均起源于中国,目前已成为人们餐桌上较为常见的食用菌品种,它们不仅营养丰富,而且具有很高的药用价值。黑木耳、白木耳尽管在色泽上存在较为明显的区别(黑木耳含有天然黑色素),但在其他方面却有着许多共同或相似的特征:(1) 分类学:同隶属于真菌门、担子菌亚门、层菌纲,只是分属于不同的目和科;(2) 生物学形态:子实体呈耳状或花瓣状,与伞菌目的一些食用菌品种如香菇、平菇等形态迥异;(3) 生态习性:无法进行光合作用,都是营腐木而生;(4) 化学成分:含有人体必需的六大营养素和一些生物活性物质,其中碳水化合物含量最为丰富;(5) 药理学作用:均具有润肺止咳、益气 and 血、养颜美容、抗癌、抗辐射之功效。由此导致人们在选择这两种木耳作为养生、保健食品时,往往会感到无所适从,不能明了哪种木耳更能满足自身的需求,因此,对这两种木耳中各种营养素和生物活性物质的含量进行比较研究是一项颇有实际意义的工作。

食用菌中人体必需宏量、微量元素含量与人体健康的关系十分密切,另外,食用菌中重金属含量往往高于粮食、蔬菜类植物性食品,甚至也会高于某些动物性食品,极易引发安全性问题。然而,大多数以黑木耳、白木耳作为研究对象的科学文献关注的仅仅是其中所含的多糖,内容涉及多糖的组成、结构和药理学活性^[1-3],仅有少量文献对黑木耳、白木耳中元素含量进行了报道,但测定的元

① 联系人,手机:(0) 13962198808; E-mail: wxplm@yahoo.com.cn

作者简介:蒋芸(1979—),女,江苏省苏州市人,实验师,硕士,主要从事各种光谱学的研究工作。

收稿日期:2010-10-10;接受日期:2010-11-15

素种类仍然偏少^[4-7]。有鉴于此,本文收集了同一产地(贵州省贵阳市)人工栽培的黑木耳、白木耳样品,采用 X 射线能谱仪研究了样品的主要元素组成,采用红外光谱仪分析了样品中存在的功能基因。经过微波消解或干灰化法处理后,采用 ICP-OES、AAS 和 AFS 测定样品中 Al、As、B、Ba、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Hg、K、Mg、Mn、Mo、Na、Ni、P、Pb、Rb、S、Se、Sr 和 Zn 共 24 种矿质元素的含量。研究结果不仅有助于加深对这两种木耳养生、保健功能的了解,使食疗方法更加科学化、规范化,而且也有助于客观评价目前阶段食用菌的重金属污染状况。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

EDAX Genesis 2000 型 X 射线能谱仪(日本 Hitachi 公司);ProStar LC240 型红外光谱仪(美国 Varian 公司);BS-224S 型电子天平[德国 Sartorius 科学仪器(北京)有限公司];ETHOS D 型微波消解仪(意大利 Milestone 公司);VISTA-MPX 型电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 Varian 公司);Spectr AA 110/220 型原子吸收光谱仪(美国 Varian 公司);AFS-230E 型原子荧光光谱仪(北京海光仪器公司)。

标准参考物质灌木枝叶组合样(GBW 07602,地质矿产部物化探研究所);各种元素标准溶液(国家标准物质中心、国家有色金属及电子材料分析测试中心);硝酸、盐酸、氢氟酸、过氧化氢(UP-S 级,苏州晶瑞化学有限公司)。白木耳、黑木耳样品购于苏州国际农产品展销中心,原产地为贵州省贵阳市。实验用水为 Millipore Q 系统制得的去离子水(18.2MΩ·cm)。

2.2 实验方法

将黑木耳、白木耳样品置于隔水式电热恒温干燥箱中,控制温度在 40℃干燥 48h,然后用玛瑙研钵研成粉末,装于塑料瓶中,密封保存。

取少量黑木耳、白木耳样品粉末,直接用 X 射线能谱仪研究主要元素组成;另取少量黑木耳、白木耳样品粉末,与干燥的 KBr 粉末充分混合并研磨,手工压片机压片后测定红外光谱。

准确称取约 3.0g 黑木耳、白木耳样品于铂坩埚中,按照文献[8]方法对样品进行干灰化法处理,用于样品中 Al、B、Ba 元素含量的测定;准确称取约 1.0g 黑木耳、白木耳样品于洁净的 Teflon PFA 消解罐中,按照文献[8]方法对样品进行湿消解法处理,用于样品中 As、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Hg、K、Mg、Mn、Mo、Na、Ni、P、Pb、Rb、S、Se、Sr 和 Zn 元素含量的测定。

2.3 分析方法准确度的保证

采用 ICP-OES 测定黑木耳、白木耳样品中 Al、B、Ba、Ca、Cu、Fe、K、Mg、Mn、Mo、Na、Ni、P、Rb、S、Sr 和 Zn 等元素含量;采用石墨炉原子吸收光谱法测定黑木耳、白木耳样品中 Cd、Cr、Co、Pb 等元素含量(塞曼效应校正背景),以峰值吸收作为 Cd、Cr、Co 3 种元素定量的依据,以积分吸收(峰面积)作为 Pb 元素定量的依据(Pb 元素原子化时吸收峰峰形较宽,采用峰值吸收法会导致 Pb 元素含量测定值偏低,故改用灵敏度稍差的积分吸收法);采用 AFS 测定黑木耳、白木耳样品中 As、Hg、Se 元素含量。ICP-OES、AAS 和 AFS 优化操作参数及测定各种元素含量时所用谱线波长参见文献[8]。由于国际、国内均未研制大型真菌类标准参考物质,故参照文献[9],改用平行分析植物类标准参考物质灌木枝叶组合样(GBW 07602)的方法来评价分析方法的准确度。表 1 列出了灌木枝叶组合样(GBW 07602)中 24 种元素含量的测定值与标准值(或推荐值),通过比较可以看出,这两类数值相当接近,说明分析方法十分可靠。

表 1 标准参考物质灌木枝叶组合样(GBW 07602)中元素含量测定值与标准值之比较 ($n=3$)

元素	测定值	标准值	元素	测定值	标准值
Al	1675.4±0.9	2140±220	Mg	2880.9±4.4	2870±180
* As	783.0±27.8	950±120	Mn	57.9±0.4	58±6
B	36.5±2.2	34±7	* Mo	273.8±6.5	260±40
Ba	14.4±0.1	19±3	Na(%)	1.119±0.003	1.1±0.1
Ca(%)	2.15±0.02	2.22±0.13	Ni	1.78±0.03	1.7±0.4
* Cd	190.8±3.9	140±60	P	792.6±2.6	830±40
* Co	336.6±20.8	390±50	Pb	7.48±0.06	7.1±0.1
Cr	2.35±0.02	2.3±0.3	Rb	3.8±0.1	4.2±0.2
Cu	5.2±0.2	5.2±0.5	S(%)	0.323±0.004	0.32±0.03
Fe	962.2±7.7	1020±67	* Se	163.4±17.5	184±13
* Hg	45.6±0.7	—	Sr	375.8±2.8	345±11
K(%)	0.829±0.05	0.85±0.05	Zn	19.9±0.5	20.6±2.2

注: % 为百分含量, 其余未加* 号的元素浓度单位为 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 加* 号的元素浓度单位为 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$; “—”为未给出标准值。

3 结果与讨论

除了 H、He 以外, EDAX Genesis 2000 型 X 射线能谱仪具有对元素周期表中所有元素进行定性、定量分析的能力, X 射线能谱仪对元素的检出限一般在 0.06%—0.1% 之间, 非常适宜于表征生物样品和环境样品中一些含量较高的元素, 但不适宜于定性、定量分析这些样品中存在的微量元素。

图 1 为实验获得的黑木耳、白木耳 X 射线能谱图, 从图中可以看出, 黑木耳、白木耳主要由非金属元素 C、O (可能也包括 H) 组成, 也含有一定量的非金属元素 P 和 S。从图 1 还可以看出, 黑木耳中含有丰富的 Ca、K、Mg、Si 等金属、准金属元素; 而白木耳中金属元素 K 含量较高, 其他金属、准金属元素含量则较低。

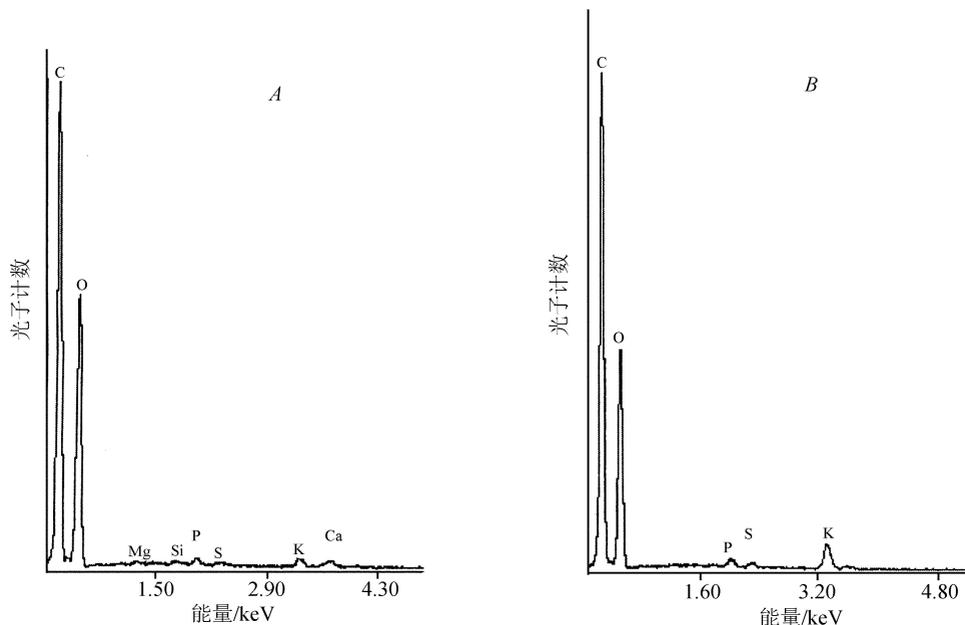


图 1 黑木耳、白木耳 X 射线能谱图

A——黑木耳; B——白木耳。

尽管黑木耳、白木耳均含有较为丰富的蛋白质, 然而从图 1 中并未观察到 N 的特征发射峰, 这

是由于 N 的特征发射峰在 X 射线能谱图上的位置介于相邻的高强度的 C、O 特征发射峰之间,其信号非常容易被淹没。

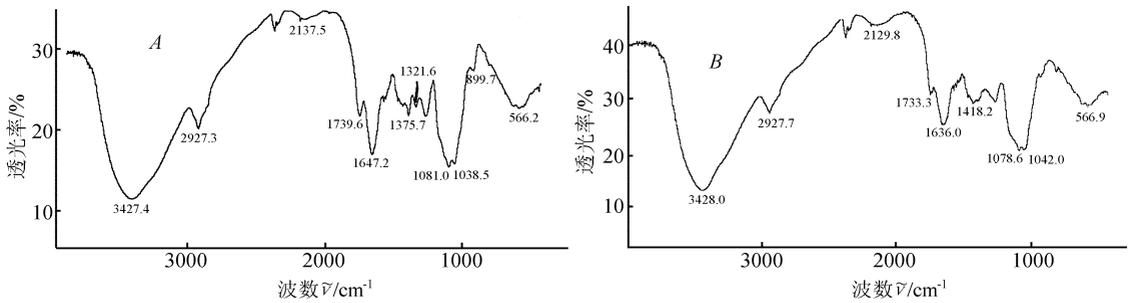


图 2 黑木耳、白木耳红外光谱图

A——黑木耳; B——白木耳。

图 2 为实验获得的黑木耳、白木耳红外光谱图,主要吸收峰归属如下: 3427.4 、 3428.0cm^{-1} 附近强而宽的吸收峰为 O—H 的伸缩振动, 2927.3 、 2927.7cm^{-1} 附近的吸收峰为 C—H 的伸缩振动, 1739.6 、 1733.3cm^{-1} 附近的吸收峰为羧酸或酯类 C=O 的伸缩振动, 1647.2 、 1636.0cm^{-1} 附近的吸收峰为酰胺 C=O 的伸缩振动, 1081.0 — 1038.5 、 1078.6 — 1042.0cm^{-1} 附近强的吸收分叉尖峰为糖环内酯 C—O—C 的伸缩振动。黑木耳、白木耳中含量最丰富的有机成分为碳水化合物,从上述一些红外特征吸收峰的峰位、峰强及峰形进行推断也可证实这一点。

从图 2 还可以看出,黑木耳与白木耳的红外光谱尽管有很大的相似性,但仍然存在细微的区别,例如:黑木耳、白木耳 C=O 伸缩振动吸收峰位置存在明显差异,白木耳出现在 1733.3cm^{-1} 附近;而黑木耳出现在 1647.2cm^{-1} 附近(可能为酰胺 I 带),并且相对峰强度较大。说明黑木耳中氨基酸、多肽或蛋白质含量可能更高;黑木耳在 1375.7 、 1321.6cm^{-1} 附近存在 2 个吸收峰,而白木耳在相应波数处的吸收峰很弱,白木耳在 1418.2cm^{-1} 附近存在 1 个吸收峰,而黑木耳在相应波数处的吸收峰很弱,说明这两种木耳中有机物质的功能基团和结构特征也存在一定的差异,对这种差异进行比较研究,还需借助其他一些分析技术如高效液相色谱法、毛细管电泳法等。

同一产地黑木耳、白木耳中 24 种矿质元素含量测定结果见表 2。

表 2 黑木耳和白木耳中 24 种矿质元素含量测定结果

($n=3$)

元素	黑木耳	白木耳	元素	黑木耳	白木耳
Al	254.3 ± 4.8	15.3 ± 2.2	Mg	3161.1 ± 0.9	565.0 ± 3.6
* As	64.2 ± 9.5	51.3 ± 4.3	Mn	81.8 ± 2.3	0.53 ± 0.04
B	1.59 ± 0.01	2.6 ± 0.3	* Mo	58.5 ± 4.7	N D
Ba	7.701 ± 0.001	0.74 ± 0.09	Na	756.2 ± 8.3	247.3 ± 7.5
Ca	7950.9 ± 21.3	159.2 ± 1.4	Ni	494.6 ± 16.7	N D
* Cd	99.7 ± 0.2	644.1 ± 24.0	P	2693.2 ± 9.9	4686.9 ± 7.6
* Co	111.6 ± 27.2	N D	* Pb	265.5 ± 1.1	46.9 ± 6.2
* Cr	723.3 ± 17.9	158.4 ± 21.2	Rb	15.7 ± 0.1	121.7 ± 1.3
Cu	2.96 ± 0.05	0.71 ± 0.01	S	951.2 ± 22.8	1206.2 ± 18.7
Fe	195.9 ± 1.2	13.2 ± 0.2	* Se	47.3 ± 2.1	6.6 ± 0.9
* Hg	6.1 ± 0.2	N D	Sr	46.0 ± 0.1	1.50 ± 0.06
K (%)	0.674 ± 0.007	3.19 ± 0.03	Zn	13.9 ± 0.1	19.3 ± 0.3

注: % 为百分含量,其余未加* 号的元素浓度单位为 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,加* 号的元素浓度单位为 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$; N D 为未检出。

对于人体必需的宏量元素而言,黑木耳中 Ca、Mg 含量远较白木耳丰富,黑木耳中 Na 含量也高于白木耳;而白木耳中 K 含量远较黑木耳丰富,白木耳中 P、S 含量也高于黑木耳。人体非必需元

素 Rb 在元素周期表中与 K 位于同一主族, 上下相邻, 其含量也是白木耳远高于黑木耳。

对于人体必需的微量元素而言, Co、Cr、Cu、Fe、Mn、Mo、Ni、Se 含量均是黑木耳远高于白木耳, 白木耳中仅 Zn 元素含量略高于黑木耳, 一些人体必需微量元素如 Co、Mo、Ni 在白木耳中含量甚至低于石墨炉原子吸收光谱法的检出限。

对于有害元素而言, As、Hg、Pb 含量均是黑木耳远高于白木耳, 我国食品卫生标准 (GB7 096-2003) 对食用菌干品中这 3 种元素的限量做了规定: 总砷(以 As 计) ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) ≤ 1.0 ; 铅(Pb) ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) ≤ 2.0 ; 汞(Hg) ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) ≤ 0.2 ; 黑木耳样品中总砷、铅、汞含量均未超过国家限量标准, 另外, 有害元素 Al 含量也是黑木耳远高于白木耳。但白木耳中 Cd 元素含量远高于黑木耳, 有可能会对人体健康产生不利影响, 而 Hg 含量则低于原子荧光分析法的检出限。值得一提的是, Zn、Cd 在元素周期表中位于同一副族, 上下相邻, 它们的含量均是白木耳高于黑木耳。由于有毒物质存在低剂量刺激作用 (Hormesis), 并且 Cd 对一些癌症如肝癌有抑制作用^[10], 故白木耳中 Cd 对人体健康的远期效应还需进行深入的探讨。

4 结论

(1) 由实验获得的黑木耳、白木耳 X 射线能谱图可以看出: 黑木耳、白木耳主要由非金属元素 C、O(可能也包括 H) 组成, 也含有一定量的非金属元素 P、S; 对于金属、准金属元素而言, 黑木耳中 Ca、K、Mg、Si 含量较高, 而白木耳中仅 K 含量较高。

(2) 黑木耳与白木耳的红外光谱极为相似, 从一些红外特征吸收峰的峰位、峰强及峰形进行推断可以证实, 黑木耳、白木耳均具有碳水化合物含量极为丰富这一特点。

(3) 黑木耳中人体必需的宏量、微量元素含量较为丰富, 对预防、治疗人群营养性 Ca、Fe 缺乏症尤其有益; 而白木耳是一种近乎完美的高 K 低 Na 食物, 经常食用之可起到降低高血压及保护心、脑血管的作用, 但白木耳中 Cd 元素含量较高。

参考文献

- [1] Wu Q, Tan Z P, Liu H D *et al.* Chemical Characterization of Auricularia Auricula Polysaccharides and Its Pharmacological Effect on Heart Antioxidant Enzyme Activities and Left Ventricular Function in Aged Mice [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2010, **46**(4): 284—288.
- [2] Ma Z C, Wang J G, Zhang L N *et al.* Evaluation of Water Soluble β -D-Glucan from Auricularia Auricular-Judae as Potential Anti-Tumor Agent [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, **80**(4): 977—984.
- [3] Chen B. Optimization of Extraction of Tremella Fuciformis Polysaccharides and Its Antioxidant and Antitumour Activities in Vitro [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, **81**(2): 420—424.
- [4] 陈闽子, 高丽华, 席建议等. 火焰原子吸收光谱法测定黑色食品中微量锌、铁、钙 [J]. *理化检验 (化学分册)*, 2009, **45**(11): 1271—1275.
- [5] 张五荣, 侯天平, 曹林. ICP-AES 测定超微木耳粉中微量元素及扫描电镜观察 [J]. *食品研究与开发*, 2010, **31**(4): 89—91.
- [6] Li Y J, Hu B. Cloud Point Extraction with/without Chelating Agent On-Line Coupled with Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry for the Determination of Trace Rare Earth Elements in Biological Samples [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **174**(1—3): 534—540.
- [7] 王益林, 陆建平, 蒋作刚等. 微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法同时测定银耳中铁、锰、铜、锌 [J]. *理化检验 (化学分册)*, 2009, **45**(7): 796—797.
- [8] 王小平. 糙米、胚芽米、精白米中多种矿物质和 B 族维生素含量的比较研究 [J]. *广东微量元素科学*, 2009, **16**(12): 50—56.
- [9] Moreno-Rojas R, Díaz-Valverde M A, Moreno Arroyo B *et al.* Mineral Content of Gurumelo (*Amanita ponderosa*) [J]. *Food Chemistry*, 2004, **85**(3): 325—330.
- [10] 刘俊立, 李岩, 王冠军. 氯化镉对肝癌细胞的杀伤作用及其机制研究 [J]. *中国肿瘤临床*, 2006, **33**(9): 503—505.

Comparison of Elemental Composition Between *Auricularia Auricular* and *Tremella Fuciformis Berk* in the Same Habitat

JIANG Yun XIAO Zhu-Yin^a WANG Xiao-Ping^a

(Testing and Analysis Center, Suzhou University, Suzhou, Jiangsu 215123, P. R. China)

^a(School of Radioactive Medicine and Public Hygiene, Suzhou University, Suzhou, Jiangsu 215123, P. R. China)

Abstract *Auricularia auricular* and *Tremella fuciformis berk* samples in the same habitat (Guiyang of Guizhou province) were collected, the elemental compositions of which were investigated by X-ray energy dispersive spectroscopy (EDX), and functional groups present in the samples were analyzed by infrared spectroscopy (IRS). The contents of 24 kinds of mineral elements, including Al, As, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Rb, S, Se, Sr and Zn in the samples were determined by ICP-OES, AAS and AFS with microwave digestion and dry ashing method. Both *Auricularia auricular* and *Tremella fuciformis berk* were mainly composed of C, O and possibly including H, and the functional groups present in the samples were hydroxyl, carbonyl and alkyl. Many kinds of beneficial macro-elements and micro-elements are rich in *Auricularia auricular*, besides K, Zn, P and S, the content of each beneficial macro-elements and micro-elements is lower in *Tremella fuciformis berk* than in *Auricularia auricular*. The contents of harmful elements such as As, Pb, Hg in these two kinds of mushrooms were all below the allowable limits set by the national standards, but the content of Cd in *Tremella fuciformis berk* was a little high, which may be harmful to human health.

Key words *Auricularia Auricular*; *Tremella Fuciformis Berk*; Elemental Compositions; X-Ray Energy Dispersive Spectroscopy; Infrared Spectroscopy; ICP-OES; AAS; AFS

17 种科技期刊单篇论文的平均售价

刊 名	刊期	开本	每期 页码	单价 (元)	论文 篇数	单篇论文 平均售价 (元)	单 篇 论 文 平均售价的 排序 ^①
福建分析测试	双月	大 16	64	5	18	0.27	1
理化检验(化学分册)	月	大 16	144	15	48	0.31	2
分析科学学报	双月	大 16	124	10	30	0.33	3
分析化学	月	大 16	160	15	40	0.38	4
岩矿测试	双月	大 16	100	10	25	0.40	5
分析测试学报	月	大 16	124	12	28	0.42	6
光谱实验室	双月	16	596	60	140	0.43	7
分析试验室	月	大 16	124	18	30	0.60	8
中国激光	月	大 16	320	35	58	0.60	8
高等学校化学学报	月	大 16	188	30	40	0.75	9
冶金分析	月	大 16	80	15	19	0.79	10
质谱学报	双月	大 16	64	15	17	0.88	11
光学学报	月	大 16	216	40	40	1.00	12
化学通报	月	大 16	96	20	18	1.11	13
化学学报	半月	大 16	120	20	18	1.11	13
量子电子学报	双月	大 16	128	30	25	1.20	14
钢铁研究学报	月	大 16	64	20	15	1.33	15

2011 年《光谱实验室》 征订启事

《光谱实验室》, 双月刊, 16 开, 每册 596 页, 发表论文约 140 篇, 单月 25 日出版。单价: 60 元/册; 年价: 360 元/卷。单篇论文平均售价(单价与发表论文篇数之比)的排序, 在 17 种科技期刊中为 7(右表), 居中。

欲订阅的读者请到当地国家邮电局(所)办理订阅手续, 邮发代号为 82-863。错过时间者, 可通过电子邮件(发到 gpsys@periodicals.net.cn)与本编辑部联系直接订阅。

《光谱实验室》编辑部