

ICP-AES法分析灵芝中的微量元素

何晋浙, 黄霄云, 杨开, 邵平, 孙培龙*

浙江工业大学生物与环境工程学院食品系, 浙江 杭州 310032

摘要 采用湿法消解, ICP-AES法分析不同原料的两种灵芝子实体、灵芝子实体根部、灵芝混合物、灵芝破壁与不破壁孢子粉中的 20 种微量元素 Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ge, Hg, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, S, Se, Zn 的含量。结果表明: 不同灵芝样品中的矿物元素含量很丰富, 其中元素 K, Ca, Mg, Fe, Zn, P, S 含量较高, 主要存在的微量元素有: Cu, Co, Cr, Ni; 具有潜在生理毒性的元素为 Al, As, Hg, Pb, Cd, 抗癌功效元素 Se 和 Ge 在所有灵芝样品中并未测得。孢子粉中重金属元素含量相对灵芝原料更低些, 灵芝混合物中有添加的功效元素 Fe 和 Se, 灵芝根部切片样品中的 Ca, Cu, Zn 含量与其他样品都要高, 不同品种的灵芝原料中的微量元素含量存在一定的差异性。

关键词 灵芝; 电感耦合等离子原子发射光谱法; 微量元素

中图分类号: O657.3, S567.3 **文献标识码:** A **DOI** 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)05-1409-04

引言

灵芝作为一味名贵中药已有 2000 多年的历史了, 药用价值很高, 其子实体, 孢子粉, 菌丝体均可入药^[1]。大量研究表明, 灵芝具有调节免疫、保肝、抗肿瘤、抗衰老、提高机体耐缺氧能力等活性^[2-4]。其主要功效成分的研究主要集中在多糖方面的研究, 对其微量元素的研究报道并不多。尤其近几年来, 灵芝产品风靡国内外保健市场, 对灵芝中的微量元素的关注越来越重视^[5]。由于微量元素是一种含量不多但却有着极为重要生理功能的一类元素^[6-10], 其与有机营养素不同, 既不能在人体内合成, 除排泄外, 也不能在体内代谢过程中消失^[11]。其生理功能主要表现在: 机体的重要组成成分; 维持细胞的渗透压与机体的酸碱平衡; 保持神经、肌肉的活性; 参与氧的运送和组织呼吸、生物氧化等^[12]。

本次实验采用 ICP-AES 方法测定中芝灵芝子实体、仙源灵芝子实体、灵芝破壁孢子粉、不破壁孢子粉、灵芝混合物、中芝灵芝根部切片中的各种元素的含量, 以确定不同的灵芝和其不同部位的微量元素含量的差别。

1 实验部分

1.1 实验原料

购得中芝灵芝及仙源灵芝子实体切片(产地: 浙江武义, 均属赤芝)和灵芝破壁孢子粉和不破壁孢子粉、灵芝混合物(产地: 浙江丽水)。

1.2 实验仪器

电感耦合全谱直读等离子发射光谱仪(美国热电公司 Thermo Electron, 型号: IRIS Intrepid), DKP- 型电子控温加热板(上海新仪微波仪器公司)。

1.3 试样与标准样

HNO₃, HCl, HClO₄ 为分析纯, 所有元素标准储备液均购自北京纳克公司, 浓度为 1.0 mg · mL⁻¹。混合标液配置按元素激发难易程度、干扰情况, 配成浓度分别为 1, 5, 10, 50 μg · mL⁻¹ 的混标液。

1.4 样品预处理

将灵芝子实体、根部切片风干, 孢子粉、混合样分别取样且风干, 磨碎成粉, 放置干燥器中恒重 48 h 以上。

1.5 湿法消解

准确称取灵芝破壁孢子粉、不破壁孢子粉、中芝灵芝根部切片、灵芝混合物、中芝灵芝切片、仙源灵芝切片粉末各 0.500 0 g, 放入聚四氟乙烯消解罐中。每个消解罐中加入 10 mL 王水(体积比 HCl : HNO₃ = 3 : 1)后, 在电子加热板中加热 100 ± 2 °C, 2 h, 冷却到室温后在消解罐中各加入 3 mL HNO₃, 1 mL HNO₃ 继续加热, 升温至 100 ± 2 °C, 2 h, 和 120 ± 4 °C, 4 h 后冷却静置过夜, 消解后溶液呈透明略带黄色。用超纯水定容于

收稿日期: 2008-05-06, 修订日期: 2008-08-08

基金项目: 浙江省科技厅项目(2008C32030)和国家高技术研究发展计划(“863 计划”)项目(2007AA10Z337)资助

作者简介: 何晋浙, 女, 1959 年生, 浙江工业大学生物与环境工程学院副研究员 e-mail: hjzgol@zjut.edu.cn

*通讯联系人 e-mail: sunpeil@163.com

50 mL 容量瓶中, 同步做一个空白试验。每个样品同时做 3 组平行试验。

1.6 仪器条件

采用 ICP-AES 法测定, 射频功率 1 050 kW, 雾化气压力为 4.25×10^6 Pa, 辅助气流速 $1.0 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 样品提升量 $1.70 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 样品冲洗时间 1 min, 高波扫描 5 s, 低波扫描 30 s。

1.7 工作曲线绘制

进行仪器优化工作操作条件的选择^[13], 制作各元素的标准曲线 (浓度为 0, 1, 5, 10, 50 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$), 相应的线性相关系数达 0.999 8 以上, 根据标准曲线对各个样品进行分析测定。

2 结 果

2.1 元素的检测限

空白溶液消解后用 ICP-AES 法重复测定 10 次, 其结果的 3 倍标准偏差作为各元素的检测限, 各元素检测限结果如表 1 所示。

2.2 试样测定

将所有已消解并定容至 50 mL 容量瓶中的试样 (包括空白试样) 用 ICP 仪进行元素测定, 每种样品为 3 个平行样, 每样重复测定 3 次, 取平均值, 其测定后的数据经单位换算后, 各元素含量 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 如表 2 所示。

Table 1 Detection limits of the method ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)

元素	Al	As	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Ge	Hg
波长 /nm	308.2	193.7	317.9	226.5	228.6	283.5	324.7	259.9	265.1	194.2
检测限	0.057	0.021	0.003	0.001 5	0.001 5	0.008 7	0.001 8	0.001 1	0.057	0.007 2
元素	K	Mg	Mn	Na	Ni	P	Pb	S	Zn	Se
波长 /nm	766.4	279.5	257.6	589.5	231.6	213.6	220.3	180.7	213.8	196.0
检测限	0.028 2	0.000 3	0.001 8	0.000 6	0.002 7	0.018 3	0.015 6	0.034 8	0.000 3	0.005 4

Table 2 Average determination results of samples ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

	测定值 偏差 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)					
	中芝灵芝子实体切片	仙源灵芝子实体切片	灵芝混合物	中芝灵芝根部切片	灵芝孢子粉不破壁	灵芝孢子粉破壁
Al	189.0 $\pm$ 9.1	233.8 $\pm$ 9.3	387.4 $\pm$ 18.8	196.3 $\pm$ 1.1	233.5 $\pm$ 16.6	187.0 $\pm$ 14.2
As	3.120 $\pm$ 0.110	3.460 $\pm$ 0.360	0.370 0 $\pm$ 0.031 0	0.410 0 $\pm$ 0.037	0.140 0 $\pm$ 0.008 6	0.410 0 $\pm$ 0.002 7
Ca	2 566 $\pm$ 28	1 838 $\pm$ 22	1 467 $\pm$ 9	3 110 $\pm$ 43	629.6 $\pm$ 15.7	614.4 $\pm$ 8.0
Cd	0.460 0 $\pm$ 0.032 0	0.300 0 $\pm$ 0.032 0	0.320 0 $\pm$ 0.018 0	0.420 0 $\pm$ 0.012 0	0.410 0 $\pm$ 0.031 0	0.310 0 $\pm$ 0.040 0
Co	0.500 0 $\pm$ 0.043 0	0.110 0 $\pm$ 0.009 0	0.450 0 $\pm$ 0.050 0	0.130 0 $\pm$ 0.015 0	0.060 0 $\pm$ 0.007 5	0.060 0 $\pm$ 0.009 2
Cr	0.840 0 $\pm$ 0.041 0	0.390 0 $\pm$ 0.014 0	80.90 $\pm$ 2.30	0.900 0 $\pm$ 0.080 0	0.700 0 $\pm$ 0.060 0	0.790 0 $\pm$ 0.045 0
Cu	37.27 $\pm$ 1.6	19.76 $\pm$ 0.65	7.24 $\pm$ 0.27	51.72 $\pm$ 0.29	17.50 $\pm$ 1.13	19.27 $\pm$ 1.38
Fe	64.61 $\pm$ 0.26	111.2 $\pm$ 2.5	904.9 $\pm$ 25.3	67.98 $\pm$ 3.40	123.6 $\pm$ 3.8	78.63 $\pm$ 4.84
Ge	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
Hg	4.110 $\pm$ 0.330	3.900 $\pm$ 0.250	4.560 $\pm$ 0.090	3.700 $\pm$ 0.170	3.456 $\pm$ 0.160	3.330 $\pm$ 0.240
K	4 139 $\pm$ 220	8 644 $\pm$ 340	2 999 $\pm$ 150	2 619 $\pm$ 110	1 590 $\pm$ 97	1 507 $\pm$ 96
Mg	880.3 $\pm$ 2.9	1 104.0 $\pm$ 3.1	659.0 $\pm$ 4.3	715.5 $\pm$ 16.2	250.7 $\pm$ 6.7	245.7 $\pm$ 7.0
Mn	67.38 $\pm$ 0.22	59.22 $\pm$ 0.81	32.76 $\pm$ 0.79	67.22 $\pm$ 1.55	2.930 $\pm$ 0.080	2.980 $\pm$ 0.180
Na	4.850 $\pm$ 0.410	22.26 $\pm$ 2.19	14.90 $\pm$ 1.09	11.16 $\pm$ 0.92	15.97 $\pm$ 1.78	9.380 $\pm$ 1.130
Ni	1.840 $\pm$ 0.060	1.560 $\pm$ 0.130	6.380 $\pm$ 0.150	0.760 0 $\pm$ 0.110 0	0.470 0 $\pm$ 0.023 0	0.610 0 $\pm$ 0.045 0
P	2 259 $\pm$ 44	4 044 $\pm$ 81	1 329 $\pm$ 25	1 718 $\pm$ 58	1 302 $\pm$ 48	1 204 $\pm$ 45
Pb	2.690 $\pm$ 0.881	3.450 $\pm$ 0.262	2.310 $\pm$ 0.270	2.620 $\pm$ 0.310	2.900 $\pm$ 0.190	1.160 $\pm$ 0.120
S	1 006 $\pm$ 12	1 191 $\pm$ 26	893.3 $\pm$ 9.7	1 002 $\pm$ 41	940.8 $\pm$ 32.6	900.2 $\pm$ 31.2
Zn	30.04 $\pm$ 0.43	35.76 $\pm$ 0.44	16.19 $\pm$ 0.13	37.39 $\pm$ 0.84	25.80 $\pm$ 0.90	28.20 $\pm$ 0.91
Se	未检出	未检出	12.61 $\pm$ 2.47	未检出	未检出	未检出

2.3 回收率实验

以中芝灵芝切片为例, 进行部分元素回收率实验, 取中芝灵芝已消解后的样品, 分成 2 份, 一份样品中加入配置成一定浓度的混合标样, 另一份为样本液。测定各元素的加标回收率。结果如表 3 所示, 从结果可以看出, 方法的回收率在 92.7% ~ 106.8% 之间, 方法准确度较高。

3 讨 论

实验采用湿法消解, 用电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES) 同时测定了各个试样中的 20 种元素含量, 通过上述得到的数据绘制各元素分布图 (图从略), 得到不同灵芝原料及孢子粉的各元素的特征谱线。

Table 3 Recovery testing($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)

元素	本底值	标准加入值	加标后测得量	回收率 /%
Al	1.892	1.0	2.878	98.6
Cu	0.372 7	0.5	0.836 3	92.7
Cu	0.372 7	0.5	0.858 7	97.2
Fe	0.646 1	0.5	1.159	102.5
K	41.39	50	94.29	105.8
Mg	8.803	10	18.94	101.4
Mn	0.673 8	0.5	1.205	106.2
P	22.59	20	43.95	106.8
S	10.06	10	20.31	102.5

(1)从分析结果看,灵芝子实体原料及灵芝孢子粉中的各元素含量很丰富,所测得的灵芝中的元素为:Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, S, Zn, 其中对人体需求而言,属于常量元素的有:Ca, P, K, Na, Mg, S; 属于微量元素的有:Cu, Co, Cr, Fe, Mn, Zn, Ni; 具有潜在生理毒性的元素为:Al, As, Hg, Pb, Cd^[11]。

(2)此次检测出灵芝子实体样品和孢子粉中含量较高的元素有Al, Ca, K, Mg, P, S, Fe, Cu, Zn, 其中Ca, Mg, K元素可拮抗钠,使血管舒张,在保护人体心血管,预防心脏病等方面具有积极作用^[14]; Fe具有良好的补血功能^[15]; Cu的摄入可改善造血功能,降低胆固醇,增加酶活性,降低血管脆性^[16]; Zn为胰岛素成分之一,对增加人体的免疫功能必不可少。Mn在灵芝切片与灵芝混合物中含量也很丰富,其可减少血管内血栓的形成,降低动脉硬化的危险^[17, 18]。从实验结果分析,灵芝样品中含量丰富的元素主要具有改善心

血管系统方面的功能。同时,重金属元素Cd与Hg含量较高,均超过《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》规定含量(规定中 $\text{Cd} \leq 0.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; $\text{Hg} \leq 0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)^[19]。

(3)具有抗癌功效元素Se和Ge在灵芝原料及灵芝孢子粉中并未测得,而灵芝功效元素Se在灵芝混合物中有检出,而Ge元素未检出。

(4)两种孢子粉中,破壁与不破壁孢子粉中的大多数元素含量并无显著差别,其人体必需矿物质元素含量(K, Ca, Mg, Cu, Fe, Zn, Pb, Cu等)与灵芝子实体相比,含量相对比较低或持平,同时其重金属As含量也比灵芝子实体样品要低许多。

(5)两种子实体中,仙源灵芝子实体中的K与P含量几乎为中芝灵芝子实体的两倍,分别为 $8\ 644$ 和 $4\ 044 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,其Na含量为 $22.26 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,而中芝灵芝子实体的Na含量仅为 $4.85 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。中芝灵芝子实体中其他一些元素Ca, Al, Cd, Cu, Mn等的含量比仙源灵芝子实体略高,但两者差别不是很大。说明不同的灵芝子实体原料,其矿物元素的含量有一些区别,可能与其种植地土壤、培育环境有一定的相关性。

(6)灵芝混合物中的Fe含量高达 $904.9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,几乎为其他样品的9~10倍,而Cr的含量高达 $81.64 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,其他样品中的Cr含量不高于 $0.9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。Se含量为 $12.61 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,其他的样品没有检出,这几个功效元素都有特异性偏高,可能是由于人为在加工后添加这些的缘故。

(7)灵芝根部切片样品中的Ca, Cu, Zn含量比其他样品都要高,可能是由于灵芝根部对这三种元素有富集作用^[20]。

参 考 文 献

- [1] ZHANG Xiao-yun, YANG Chun-qing(张晓云, 杨春清). World Phytochemicals(国外医药·植物药分册), 2006, 21(4): 152.
- [2] ZHU Xiao-ling, CHEN Alex-F, L N Zhi-bin. Journal of Ethnopharmacology, 2007, 111(2): 219.
- [3] WANG Xiao-xiao, TANG Qing-jiu, ZHANG Jing-song, et al(王啸啸, 唐庆九, 张劲松, 等). Acta Edulis Fungi(食用菌学报), 2005, 12(03): 48.
- [4] Gao J L, Kelvin S Y, Leung Y T, et al. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2007, 44(03): 807.
- [5] GONG Xiao-feng, XIE Ming-yong, YANG Miao-feng(弓晓峰, 谢明勇, 杨妙峰). Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis(理化检验-化学分册), 2005, 41(7): 460.
- [6] Jeng Leun Mau, Shu-Yao Tsai, Yu-Hsiu Tseng, et al. LWT-Food Science and Technology, 2005, 38(06): 589.
- [7] HE Jin-zhe, ZHAO Pei-cheng, YANG Kai, et al(何晋浙, 赵培城, 杨开, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(9): 1720.
- [8] FAN Wen-xiu(范文秀). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(7): 1433.
- [9] CHENG Cun-gui, HONG Qing-hong, LI Dan-ting, et al(程存归, 洪庆红, 李丹婷, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(9): 1735.
- [10] LIU Li-re, DING Li, QI Min, et al(刘利娥, 丁利, 戚敏, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(7): 1436.
- [11] LIU Zhi-gao(刘志皋). Food and Nutrition(食品营养学). Beijing: China Light Industry Publishing House(北京: 中国轻工业出版社), 2004, 149.
- [12] LI Yu-yan, ZHOU Wei-jin, WU Jun-qing, et al(李玉艳, 周维谨, 武俊青, 等). Chinese Journal of Public Health(中国公共卫生), 2006, 22(3): 277.
- [13] HE Jin-zhe, LIU Wen-han, YANG Kai, et al(何晋浙, 刘文涵, 杨开, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(6): 1214.
- [14] HU Xue-mei, TAN Guang-qun, LI Hui(胡雪梅, 谭光群, 李晖). Journal of Sichuan University-Engineering Science Edition(四川大学学报

- 工程科学版), 2003, 35(01): 109.
- [15] ZHANG Yu-ping(张羽萍). Jiangxi Chemical Industry(江西化工), 2005, (1): 73.
- [16] HUANG Li-hua(黄丽华). Food Research and Development(食品研究与开发), 2007, 28(1): 152.
- [17] Q N Yan-lin, MA Yong, WANG Lei(覃艳玲, 马 勇, 王 磊). Modern Preventive Medicine(现代预防医学), 2007, 34(23): 4583.
- [18] GAO Li-hui, L I L ing(高丽辉, 李 玲). Foreign Medical Science-Section Hygiene(国外医学-卫生学分册), 2007, 34(2): 106.
- [19] Ministry of Foreign Trade and Economic Cooperation(国家对外贸易经济合作部编). Green Trade Standards of Importing and Exporting Medicinal Plants and Preparations(药用植物及制剂进出口绿色行业标准). Beijing: China Standard Press(北京: 中国标准出版社), 2001.
- [20] DA Liang-jun, CHEN Ming(达良俊, 陈 鸣). Shanghai Environmental Sciences(上海环境科学), 2003, 22(11): 765, 846.

Analysis of Twenty Trace Elements in Ling Zhi by ICP-AES

HE Jin-zhe, KU I Xiao-yun, YANG Kai, SHAO Pin, SUN Pei-long*

Food Department, College of Biology and Environmental Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China

Abstract Twenty trace elements, Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ge, Hg, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, S, Se and Zn were determined by ICP - AES with wet digestion from two kinds of different Ling Zhi fruitbody materials (Zhongzhi and Xianyuan), Ling Zhi root, Ling Zhi mixture, unbroken and broken Ling Zhi spore powder. The common feature about the element content showed that there were rich trace elements in different Ling Zhi materials, and the concentrations of K, Ca, Mg, Fe, Zn, P and S in all kinds of Ling Zhi samples were relatively high. Besides, there were trace elements, Cu, Co, Cr and Ni, and potentially physiologically toxic elements, Al, As, Hg, Pb and Cd, in all samples. Elements Se and Ge with anticancer efficacy were not found in Ling Zhi samples. The concentrations of heavy metal elements were lower in spore powders than in other Ling Zhi samples. Trace element contents in the broken and unbroken spore powders showed minor difference. The concentrations of Fe and Se in Ling Zhi mixtures were obviously higher than in other kinds of Ling Zhi samples, due to factitious addition of these elements to Ling Zhi mixture sample. There was some difference between two kinds of Ling Zhi fruitbody from different plant places, which may have some relations with the soil and environment. The concentrations of Ca, Cu and Zn in Ling Zhi root were higher than in other Ling Zhi materials. According to the analyses, these elements in Ling Zhi were helpful to improving cardiovascular function.

Keywords Ganoderma; ICP-AES; Trace elements

(Received May 6, 2008; accepted Aug 8, 2008)

* Corresponding author