

云南野生与栽培茯苓中矿质元素含量研究

邢博^{1,2}, 张霁^{2,3}, 李杰庆¹, 王元忠^{2,3,*}, 刘鸿高^{1,*}

(1. 云南农业大学农学与生物技术学院, 云南昆明 650201;

2. 云南省农业科学院药用植物研究所, 云南昆明 650200;

3. 云南省省级中药原料质量监测技术服务中心, 云南昆明 650200)

摘要:建立微波消解-电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定云南15个产地野生与栽培茯苓菌核中Fe、Mn、Cu、Zn、Co、Li、V、Ba、Cr、As、Cd、Pb等12种矿质元素,探讨茯苓中矿质元素的含量分布特征。采用SPSS 21.0进行主成分分析和相关性分析。结果显示,线性回归方程相关系数 r 均大于0.9990,检出限范围在0.009~1.035 $\mu\text{g/L}$ 之间,参考物菠菜(GBW10015)和灌木枝叶(GBW07603)测定值在国家参考标准值范围内,表明该方法准确、可靠。所测样品中含有丰富的矿质元素,栽培种Fe、Mn、Co、V、Cr等元素含量高于野生;野生和栽培菌核中Fe元素含量范围分别为31.8~108.3、49.7~805.6 mg/kg, Mn元素含量分别为5.59~35.6、12.9~67.7 mg/kg; Cu、Zn和Ba元素平均含量在1~10 mg/kg之间; Co、Li、V、As、Cd、Pb、Cr等均小于1 mg/kg,其中As(<0.16 mg/kg)、Cd(<0.03 mg/kg)、Pb(<0.35 mg/kg)等有毒重金属均低于食品安全国家标准、世界卫生组织(WHO)和《中国药典》(2015版)最高限量。第一主成分解释原始数据变量的49.060%, Mn、Fe、V、Li、As、Cr等元素载荷值较大,茯苓中特征元素为Mn、Fe、V、Li、As、Cr。相关性分析显示14对矿质元素呈现显著相关($p<0.05$)或极显著相关($p<0.01$)。元素在茯苓生长过程中存在内在的相关关系,不同产地样品中元素含量差异显著,可能与降水、温度、生长的土壤环境和生长方式有关。

关键词:茯苓, 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS), 矿质元素, 主成分分析, 相关性分析

Determination of mineral elements of wild and cultivated *Wolfiporia extensa* collected from Yunnan

XING Bo^{1,2}, ZHANG Ji^{2,3}, LI Jie-qing¹, WANG Yuan-zhong^{2,3,*}, LIU Hong-gao^{1,*}

(1. College of Agronomy and Biotechnology, Yunnan Agricultural University, Kunming 650201, China;

2. Institute of Medicinal Plants, Yunnan Academy of Agricultural Sciences, Kunming 650200, China;

3. Yunnan Technical Center for Quality of Chinese Materia Medica, Kunming 650200, China)

Abstract: In order to study the distribution characteristics of mineral elements in *Wolfiporia extensa* from Yunnan Province, 12 elements of Fe, Mn, Cu, Zn, Co, Li, V, Ba, Cr, As, Cd and Pb in wild and cultivated *W. extensa* from 15 origins were determined using inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS) method. The quantitative results were analyzed by principle component analysis (PCA) and correlation analysis using SPSS 21.0 software. The results showed that the correlation coefficients (r) of linear regression equations were all higher than 0.999 and the detection limits were in range of 0.009~1.035 $\mu\text{g/L}$. Besides, the measured values of national standard reference of spinach (GBW 10015) and shrub leaves (GBW 07603) were within the standard range, demonstrating that this method could be used for the determination of mineral elements of *W. extensa* accurately and reliably. The results showed that the test samples were rich in mineral elements and the content of Fe, Mn, Co, V and Cr in cultivated *W. extensa* were higher than that of the wild ones. In addition, the contents of Fe in wild and cultivated sclerotia were 31.8~108.3 and 49.7~805.6 mg/kg, and the contents of Mn were 5.59~35.6 and 12.9~67.7 mg/kg, respectively. The average amounts of Cu, Zn and Ba were 1~10 mg/kg. The average amounts of Co, Li, V, As, Cd, Pb and Cr were all less than 1.0 mg/kg and the contents of other toxic heavy metals, such as As (<0.16 mg/kg), Cd (<0.03 mg/kg), Pb (<0.35 mg/kg), were all lower than the maximum limit of the national food safety standard, World Health Organization (WHO) and Chinese Pharmacopoeia (2015 edition). The results of PCA showed that the first principal component factor could represent 49.060% total variance contribution. The loading values of Mn, Fe, V, Li, As and Cr were higher than that of other elements, which could be regarded as the characteristic elements.

收稿日期: 2016-06-17

作者简介: 邢博(1990-), 男, 硕士研究生, 主要从事真菌资源方面的研究, E-mail: 912380549@qq.com。

* 通讯作者: 王元忠(1981-), 男, 博士, 副研究员, 主要从事药用真菌资源方面的研究, E-mail: boletus@126.com。

刘鸿高(1974-), 男, 博士, 教授, 主要从事野生食用菌资源方面的研究, E-mail: honggaoliu@126.com。

基金项目: 国家自然科学基金地区科学基金项目(31460538; 31260496)。

Correlation analysis displayed that 14 pairs of mineral elements showed significant ($p < 0.05$) or high significant correlation($p < 0.01$) and these elements had intrinsic relationships in the growth process in *W.extensa*.

Key words: *Wolfiporia extensa*; ICP-MS; mineral elements; principle component analysis; correlation analysis

中图分类号: TS201.2 文献标识码: A 文章编号: 1002-0306(2016)24-0360-07
doi:10.13386/j.issn1002-0306.2016.24.062

食(药)用菌含有丰富的蛋白质、维生素、矿质元素、膳食纤维素等营养物质,及多糖类、核苷类、生物碱类、呋喃衍生物类等功效成分,其丰富的营养物质,独特的风味,特殊的食药用价值,深受各国消费者的喜爱^[1-3]。

Fe、Mn、Cu、Zn 等元素是人体内某些活性蛋白、酶、激素等的重要组成成分,是维持生理活动不可缺少的物质,对机体代谢有着极其重要的作用,在人体内无法合成,需从食物中获取^[4-6]。食(药)用菌在生物地球化学循环和元素循环中起着重要作用,能够吸收、积累、转化和转移多种矿质元素^[7]。子实体内富集的大量和微量元素可作为调节血液和组织渗透压平衡的多种辅酶因子^[8-10],具有维持人体的正常生理机能、促进生长发育及抵抗疾病等多种功能^[11]。研究发现大型真菌具有较强的元素富集能力^[12-14],且对重金属元素富集能力高于蔬菜和水果^[15]。

茯苓(*Wolfiporia extensa*)为多孔菌科真菌茯苓的干燥菌核,多依附在松科植物赤松或马尾松的根部生长^[16]。作为食品和药品在亚洲许多国家都有广泛的应用^[17-20]。据第3次全国中药资源普查统计,茯苓的配伍率达70%以上。在中国,茯苓点心、云片白雪糕、八珍茯苓糕、长寿挂面等产品在市场上随处可见,深受人们的喜爱。该物种主要分布在云南、湖北、安徽、湖南等省,在云南被称为“云苓”,是我国道地产区之一^[21-23]。目前主要研究关于营养成分及药用价值,其矿质元素的测定分析相对较少,主要集中在放射性及重金属元素方面。

本文采用微波消解结合电感耦合等离子体质谱

法(ICP-MS)测定云南野生与栽培茯苓菌核中 Fe、Mn、Cu、Zn、Co、Li、V、Ba、Cr、As、Cd、Pb 等 12 种矿质元素的含量,利用 SPSS 进行主成分分析和相关性分析,有毒重金属元素与食品安全国家标准、世界卫生组织(WHO)和国家药典(2015 版)最高限量进行比较,对云南省茯苓中矿质元素含量整体评价,从元素角度探讨食用安全性,为消费者提供健康保障。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

茯苓样品 于 2014 年采自云南省 15 个地区(详细信息见表 1),由云南农业大学刘鸿高教授鉴定为多孔菌科茯苓属真菌茯苓 *Wolfiporia extensa* (Peck) Ginns,保存于云南农业大学菌物研究所样品室,每个地区采集样品数量≥5;超纯水 电阻率>18.25 MΩ·cm;65%浓硝酸(优级纯)和 30%过氧化氢(分析纯) 西陇化工股份有限公司;矿质元素标准溶液 济南众标科技有限公司;参考物菠菜(GBW10015)和灌木枝叶(GBW07603) 地球物理地球化学勘察研究所。

微波消解仪 Mars6 美国 CEM 公司;ICP-MS NexION300 美国安捷伦公司;AR1140 型万分之一分析天平 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;100 目标标准筛盘 浙江上虞市道墟五四仪器厂;器皿 均用 10% HNO₃ 溶液浸泡过夜,超纯水清洗,烘干备用。

1.2 实验方法

1.2.1 样品消解 新鲜茯苓样品用不锈钢刀和毛刷清理干净,分为白色的茯苓菌核和茯苓皮。所有样品在室温条件下阴半干或全干,置于烘箱中于 50 ℃

表 1 茯苓样品信息
Table 1 The information of *W.extensa* samples

编号	采集地点	N	来源	海拔(m)	经度	纬度
1	普洱市景东县文景镇铜关箐	5	野生	1346	N24°30'52.90"	E100°96'56"
2	玉溪市峨山县甸中镇上营	5	野生	1921	N24°38'81.30"	E102°25'82"
3	楚雄市南华县红土坡镇迤头村	7	野生	2245	N25°02'98.00"	E100°85'59"
4	玉溪市新平县腰街镇	13	野生	615	N23°95'78.90"	E101°63'2"
5	玉溪市新平县城磨盘山	10	野生	1741	N23°95'04.00"	E101°94'73"
6	玉溪市新平县平掌乡蹬蹬山	5	野生	2138	N23°80'44.30"	E101°56'57"
7	迪庆州维西县保和镇色马底	10	野生	3200	N27°20'86.10"	E99°27'714"
8	大理州永平县北斗乡北斗村	20	野生	1943	N25°54'16.00"	E99°69'023"
9	怒江兰坪县石登乡水银厂村	27	野生	2495	N26°66'72.50"	E99°18'908"
10	文山县薄竹镇	13	野生	1504	N23°47'5.00"	E103°94'73"
11	玉溪市红塔区北城镇莲池村	16	栽培	1720	N24°43'18.60"	E102°51'82"
12	保山市昌宁县更嘎乡	22	栽培	2011	N24°46'90.30"	E99°50'319"
13	普洱市镇沅县按板镇文立村	5	栽培	1892	N23°82'00.10"	E100°74'08"
14	楚雄州双柏县妥甸镇马脚塘村	21	栽培	2062	N24°69'11.70"	E101°64'93"
15	丽江市宁蒗彝族自治县战河乡	18	栽培	2560	N26°88'31.90"	E100°92'75"

烘干后粉碎,过 100 目筛备用。精密称取样品 0.2000 g 于消解管中,加入 6 mL 硝酸和 3 mL 双氧水,放入微波消解仪中,对仪器的工作参数进行优化,按表 2 的参数至消解完全,冷却后转移至比色管中,用超纯水定容至 25 mL,放置澄清后即可得样品待测液,采用相同方法制备空白对照和标准物质消解液。

表 2 微波消解条件

Table 2 Microwave digestion program for the decomposition

步骤	升温时间 (min)	温度 (℃)	维持时间 (min)	功率 (W)
1	5	20~120	5	1800
2	5	120~150	5	1800
3	5	150~170	5	1800
4	5	170~180	10	1800

1.2.2 建立标准曲线 取 Fe、Mn、Cu 和 Zn 等元素的标准储备液,加体积分数 5% 的 HNO₃ 溶液配制成 0、0.5、1、2、5、10、20 μg/mL 的混合标准液,用于测定 Fe、Mn、Cu 和 Zn 元素的标准曲线。取 Co、Li、V、Ba、Cr、As、Cd 和 Pb 元素标准储备液,加体积分数 5% 的 HNO₃ 溶液,配制成 0、0.01、0.02、0.05、0.1、0.5、1 μg/mL 的混合标准液。

1.2.3 元素含量测定 对仪器的工作参数进行优化,得到 ICP-MS 最佳的仪器工作条件,射频功率 1300 W,等离子体气流量 15 L/min,载气流量 1.6 mL/min,采样深度 6.5 mm,进样速率 0.1 mL/min。其中等离子气、辅助气、雾化气均为高纯氩。按照选定的仪器工作条件,取样液直接测定各元素含量,各试样重复测定 3 次。

1.3 数据处理

实验数据应用 Microsoft Excel 2007 对数据进行初步处理,计算不同产地茯苓中矿质元素的平均含量,并用 SPSS 21.0 系统进行主成分分析和相关性分析。

2 结果与分析

2.1 方法验证

根据茯苓中不同元素的含量,选择合适的浓度

表 4 菠菜叶(GBW10015)和灌木枝叶(GBW07603)12 种元素的测定结果(n=5)

Table 4 The recoveries of 15 elements in spinach leaves(GBW10015)and bush branch and leaves(GBW07603)(n=5)

元素	菠菜叶(GBW10015)		灌木枝叶(GBW07603)	
	标准值(mg/kg)	测定值(mg/kg)	标准值(mg/kg)	测定值(mg/kg)
Mn	41 ± 3	42.9 ± 1.98	61 ± 5	59.8 ± 5.01
Fe	540 ± 20	557 ± 18.7	1070 ± 57	1170.2 ± 26.512
Cu	8.9 ± 0.4	8.92 ± 0.43	6.6 ± 0.8	7 ± 0.37
Zn	35.3 ± 1.5	33.9 ± 1.82	20.6 ± 2.2	19.7 ± 1.02
Li	1.46 ± 0.23	1.54 ± 0.098	2.6 ± 0.4	2.7 ± 0.164
V	0.87 ± 0.23	0.76 ± 0.13	2.4 ± 0.4	2.28 ± 0.26
Co	0.22 ± 0.03	0.24 ± 0.01	0.41 ± 0.05	0.47 ± 0.04
Ba	9 ± 0.8	9.15 ± 0.44	18 ± 2	19 ± 0.32
Cr	1.4 ± 0.2	1.32 ± 0.24	2.6 ± 0.2	2.61 ± 0.554
As	0.23 ± 0.03	0.23 ± 0.01	1.25 ± 0.15	1.3 ± 0.05
Cd	0.15 ± 0.025	0.18 ± 0.01	ND	ND
Pb	11.1 ± 0.9	11.2 ± 0.26	47 ± 3	46.76 ± 1.972

范围绘制元素标准曲线方程(表 3)。12 种元素的线性回归方程相关系数 r 均大于 0.9990。对空白样品测量所得的标准偏差的 3 倍计算各元素的检出限,检出限在 0.009~1.035 μg/L 范围内,计算测定方法的相对标准偏差(RSD)均小于 8%。采用国家标准菠菜参考(GBW10015)和灌木枝叶(GBW07603)对 ICP-MS 法进行验证。由表 4 可知,矿质元素的测定值都在国家标准参考值范围内。表明该方法准确、可靠,适用于茯苓中矿质元素的测定。

表 3 元素线性回归方程、相关系数、检出限和 RSD

Table 3 The linear regression equation, R, LOD and RSD of the elements

元素	回归方程	相关系数 (r)	检出限 LOD (μg/L)	RSD (%)
Mn	y = 0.901541x + 41.3564	0.9999	0.306	5.95
Fe	y = 0.2158x + 9.89954	0.9995	0.456	2.97
Cu	y = 4.0894x + 187.597	0.9999	0.207	2.44
Zn	y = 1.6956x + 95.1688	0.9997	1.035	5.72
V	y = 2.3115x + 106.037	0.9999	0.075	7.22
Li	y = 0.2710x + 12.4329	0.9999	0.105	6.66
Co	y = 3.6461x + 167.259	0.9999	0.009	2.32
Ba	y = 12.9923x + 595.995	0.9998	0.108	5.99
Cr	y = 1.4002x + 64.2327	0.9999	0.993	7.90
As	y = 0.3599x + 16.5119	0.9999	0.171	7.47
Cd	y = 1.1629x + 53.35	0.9999	0.036	5.51
Pb	y = 12.8154x + 587.881	0.9999	0.096	3.40

2.2 茯苓中 12 种矿质元素含量分析

茯苓菌核中 Fe、Mn、Cu、Zn、Co、Li、V、Ba、Cr、As、Cd、Pb 等 12 种元素含量的均值见表 5。结果表明,所测元素含量因采集地不同差异明显,含有丰富的 Fe、Mn、Cu、Zn 等矿质元素。Fe 是菌核中含量最丰富的元素;Mn 元素次之;Cu、Zn 和 Ba 的平均含量在 1~10 mg/kg 之间;Co、Li、V、As、Cd、Pb、Cr 的平均含

表5 栽培与野生茯苓中矿质元素含量(mg/kg)
Table 5 The elements content in wild and cultivated samples of *W.extensa* (mg/kg)

来源	产地	Mn	Fe	Cu	Zn	Co	Ba	V	Li	Cr	As	Cd	Pb
野生	1	13.99	108.3	1.96	1.28	0.05	2.74	0.31	0.05	0.54	0.03	0.01	0.30
	2	13.38	58.7	4.87	3.84	0.07	3.50	0.08	0.02	0.26	0.02	0.01	0.06
	3	11.2	108.0	3.30	2.94	0.05	27.5	0.17	0.02	0.32	0.06	0.02	0.35
	4	8.01	77.2	2.29	1.10	0.05	11.7	0.12	0.04	0.37	0.02	0.01	0.14
	5	35.3	69.6	2.36	1.38	0.11	3.98	0.18	0.03	0.38	0.03	0.01	0.11
	6	9.76	47.2	1.44	0.68	0.05	4.40	0.11	0.03	0.29	0.02	0.02	0.14
	7	8.04	31.8	2.24	1.94	0.10	2.56	0.04	0.03	0.16	0.03	0.01	0.03
	8	35.6	47.7	2.16	3.97	0.22	2.84	0.07	0.05	0.23	0.01	0.01	ND
	9	10.4	51.4	1.78	3.45	0.12	2.98	0.08	0.06	0.18	0.01	0.01	0.07
	10	5.59	48.1	6.85	6.72	0.01	1.73	0.03	ND	0.25	0.01	0.01	0.17
	11	56.7	805.6	6.46	4.84	0.37	3.52	2.00	0.33	1.51	0.16	0.03	0.26
	12	67.6	49.7	3.26	3.47	0.16	2.97	0.08	0.04	0.24	0.01	ND	0.01
栽培	13	27.9	73.4	5.37	5.78	0.10	3.02	0.12	0.06	0.15	0.02	0.02	0.23
	14	12.9	69.5	3.60	2.92	0.75	4.04	0.17	0.07	0.10	0.05	0.04	0.63
	15	15.2	69.4	2.52	3.81	0.07	2.64	0.13	0.07	0.23	0.02	0.02	0.05

注:ND 表示未检测到。

量均小于 1 mg/kg。栽培与野生中元素含量差异显著,可能与降水、温度等气候条件的差异性有关,与其所生长的土壤环境、地质地貌及人为等因素有关。

2.2.1 Fe、Mn 含量 野生和栽培样品中 Fe 含量分别为 31.8~108.3、49.7~805.6 mg/kg, Mn 元素平均含量为 5.59~35.6、12.9~67.7 mg/kg,栽培茯苓 Fe、Mn 元素的含量略高于野生样品。Li^[24]测定云南绒柄牛肝菌中 Fe 元素含量均值为 121 mg/kg, Liu^[25]研究云南 10 种野生食用菌中 Fe、Mn 元素的含量为 1.4~70、22~510 mg/kg, Liu 等^[26]测定食用菌 Fe、Mn 元素含量为 1.54~110.5、2.00~826.5 mg/kg, Fe、Mn 含量与文献报道的食用菌相近。

2.2.2 Cu、Zn 和 Ba 含量 野生和栽培种 Cu 元素平均含量为 1.44~6.85、2.52~6.46 mg/kg。Kalac^[27]综述未污染地区采集到的真菌 Cu 元素含量为 20~100 mg/kg, Liu^[25]在云南采集的食用菌中 Cu 元素含量为 13~58 mg/kg, Mazurkiewicz^[28]测定三种野生食用菌中 Cu 元素含量为 5.9~340 mg/kg。野生与栽培 Cu 元素含量相近,低于其他真菌。Zn 元素含量为 0.68~6.72、2.92~5.78 mg/kg。研究发现一些真菌中 Zn 元素含量为 16~160 mg/kg^[25],样品 Zn 元素含量相近,低于其它大型真菌。Ba 含量分别为 1.73~27.54 mg/kg、2.64~5.35 mg/kg,野生种 Ba 含量与 Cvetkovic^[29]、Kovács^[30]关于真菌中的研究结果相近,栽培种含量较低。

2.2.3 Co、Li、V、Cr 含量 Co 在野生和栽培种含量为 0.01~0.22、0.07~0.37 mg/kg。文献报道食用菌中 Co 含量分别为 0.049^[31]、1.2~2.9 mg/kg^[32]和 0.20~1.0 mg/kg^[33]。栽培种含量较高,低于其它真菌。Li 在栽培种含量较高,平均含量小于 0.06、0.33 mg/kg,与 Cvetkovic^[29]测定食用菌中 Li 元素一致。V 在野生种含量较低,分别为 0.07~0.31、0.12~2.0 mg/kg,与 Falandysz^[34]和 Quarcoo 等^[35]测定真菌中 V 含量相近。茯苓中 Cr 元素含量为 0.16~0.54、0.10~1.51 mg/kg,

Kalac^[27]综述食用菌中 Cr 元素为 0.5~5 mg/kg, Tel^[36]测定 24 种真菌中 Cr 元素含量低于 10 mg/kg。样品中 Cr 含量与其他真菌一致,野生种含量低于栽培种。2.2.4 As、Cd、Pb 重金属含量 As、Cd、Pb 作为有毒重金属元素,受到人们的广泛关注,由表 5 可知,茯苓中 As、Cd、Pb 元素含量范围分别为 0.01~0.16、0.01~0.03、0.01~0.35 mg/kg, Kalac^[27]综述食用菌中 As、Cd 元素含量范围为 0.5~5、1~5 mg/kg, Pb 含量低于 5 mg/kg, Zhang 等^[37]测定 48 种真菌中 As 元素含量范围为 0.17~1.7 mg/kg, Fang 等^[38]研究 59 种大型真菌 Cd 含量低于 3 mg/kg。GB 2762-2012、世界卫生组织(WHO)和中国药典的标准如表 6 所示,样品中 3 种重金属含量均低于最高限量标准,低于其他大型真菌。

表6 GB 2762-2012、WHO 和中国药典标准(mg/kg)

	As	Cd	Pb
GB 2762-2012 ^[39]	≤0.5	≤0.5	≤1
WHO 限量标准 ^[40]	≤4	≤1	≤10
药材中最高限量标准 ^[41]	≤2	≤0.2	≤5

2.3 茯苓中 12 种矿质元素主成分分析

对 15 个地区的茯苓样品 12 种矿质元素含量测定值标准化后进行主成分分析(表 7),载荷图见图 1。由表 7 可知,本文选取的 4 个主成分的累积贡献率为 91.406%,即保留了原始指标 91.406%的信息,具有代表性。第一主成分的特征值为 5.887,解释原始数据变量的 49.060%, Mn、Fe、V、Li、As、Cr 等在指标上的载荷比较大,说明 Mn、Fe、V、Li、As、Cr 等元素对第一主成分有较高的贡献率。第二主成分的特征值为 2.199,累计贡献率为 67.389%, Co、Cd、Pb 在指标上的载荷比较大,表明 Co、Cd、Pb 在第二主成分有较高的相关性。第三、第四主成分的特征值为 1.604、

1.165, 累计贡献率分别为 80.75%、91.406%, 由表 7 可以看出, 第三和第四主成分反映了 Cu、Zn、Ba 等元素的信息。因总方差 49.060% 的贡献率来自第一个主成分因子, 故认为茯苓中特征元素为 Mn、Fe、V、Li、As 和 Cr。

表 7 茯苓矿质元素主成分分析结果

Table 7 The matrix of PCA results about elements of *W.extensa*

元素	主成分			
	1	2	3	4
Mn	0.888	0.514	0.043	-0.351
Fe	0.966	0.175	0.149	0.028
Cu	0.557	0.167	0.693	0.075
Zn	0.304	0.285	0.847	-0.062
Co	0.514	0.550	0.205	-0.298
Ba	0.024	0.403	0.347	0.657
V	0.965	0.162	0.177	-0.001
Li	0.952	0.144	0.122	-0.110
Cr	0.885	0.261	0.301	0.063
As	0.953	0.095	0.198	0.137
Cd	0.599	0.711	0.150	0.066
Pb	0.400	0.837	0.148	0.197
特征值	5.887	2.199	1.604	1.165
贡献率(%)	49.060	18.329	13.364	9.707
累积贡献率(%)	49.060	67.389	80.75	91.406

2.4 茯苓中 12 种矿质元素相关性分析

实验测定茯苓中 12 种矿质元素含量进行相关性分析, 如表 8 所示, 14 对矿质元素呈现显著相关 ($p < 0.05$) 或极显著相关 ($p < 0.01$)。Fe 与 V、Li、Cr、As; V 与 Li、Cr、As; Co 与 Cd、Pb, 呈极显著相关, 系数最高为 0.997。Cu 与 Zn、Cr 与 As、Cd 与 Pb 等呈极显著相关, 系数范围在 0.784~0.968。Mn 与 Li、As 与 Cd 呈显著相关, 相关系数为 0.520、0.596。元素间相关性较强, 表明此类元素在茯苓生长过程中存在内在的相关关系。

表 8 茯苓中 12 种元素的相关性分析

Table 8 The correlation analysis about 12 elements of *W.extensa*

元素	Mn	Fe	Cu	Zn	Co	Ba	V	Li	Cr	As	Cd	Pb
Mn	1											
Fe	0.488	1										
Cu	0.224	0.488	1									
Zn	0.213	0.235	0.818**	1								
Co	0.238	0.314	0.151	0.073	1							
Ba	-0.209	-0.010	-0.095	-0.207	-0.153	1						
V	0.494	0.997**	0.451	0.192	0.334	-0.046	1					
Li	0.520*	0.964**	0.392	0.231	0.433	-0.142	0.968**	1				
Cr	0.469	0.963**	0.388	0.090	0.155	0.000	0.968**	0.893**	1			
As	0.371	0.944**	0.432	0.120	0.436	0.182	0.943**	0.895**	0.885**	1		
Cd	-0.109	0.432	0.258	0.104	0.724**	0.121	0.440	0.495	0.274	0.596*	1	
Pb	-0.192	0.210	0.232	-0.010	0.651**	0.302	0.224	0.200	0.129	0.421	0.784**	1

注: * 表示 $p < 0.05$ 显著相关, ** 表示 $p < 0.01$ 极显著相关。

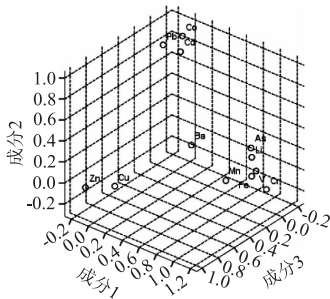


图 1 茯苓中元素主成分分析载荷图

Fig.1 The loading plot of the first three principal components of *W.extensa*

3 结论

本实验采用 ICP-MS 法, 对云南省 15 个地区野生与栽培茯苓野中 12 种矿质元素含量进行测定, 不同产地茯苓样品中元素含量差异明显, 可能与降水、温度等气候条件的差异性有关, 与其所生长的土壤环境、地质及地貌等因素有关。栽培茯苓中 Fe、Mn、Co、V、Cr 等元素含量高于野生茯苓, Cu、Zn 元素在两者中含量接近。Fe 是菌核中含量最丰富的元素; Mn 元素次之; Cu、Zn 和 Ba 的平均含量在 1~10 mg/kg 之间; Co、Li、V、As、Cd、Pb、Cr 的平均含量均小于 1 mg/kg。茯苓菌核含有丰富的 Fe、Mn 等矿质元素, 对人体免疫功能的维护、新陈代谢等生命活动有重要作用, 可作为人体日常矿质元素的来源。含有的 As、Cd、Pb 等有毒重金属低于国家标准、WHO、中国药典规定的最高限量。

对茯苓中 12 种元素的主成分分析结果显示, 本文选取的 4 个主成分的累积贡献率为 91.406%, 总方差 49.060% 的贡献率来自第一主成分因子, 故可认为茯苓中特征元素为 Mn、Fe、V、Li、As 和 Cr。相关性分析显示 14 对矿质元素呈现显著相关 ($p < 0.05$) 或极显著相关 ($p < 0.01$), 元素间相关性较强。相关性分析结果与主成分分析结果一致, 表明此类元素在茯苓生长过程中存在内在的相关关系, 可能与茯苓的生长方式有关。

参考文献

- [1] Aquilano K, Baldelli S, Rotilio G, et al. Role of nitric oxide synthases in Parkinson's disease: a review on the antioxidant and anti-inflammatory activity of polyphenols [J]. *Neurochemical Research*, 2008, 33(12): 2416–2426.
- [2] Sudha G, Vadivukkarasi S, Shree R B I, et al. Antioxidant activity of various extracts from an edible mushroom *Pleurotus* [J]. *Food Science and Biotechnology*, 2012, 21(3): 661–668.
- [3] Kalač P. A review of chemical composition and nutritional value of wild-growing and cultivated mushrooms [J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2013, 93: 209–218.
- [4] Prasad M N V. Trace elements as contaminants and nutrients; consequences in ecosystems and human health [M]. John Wiley & Sons, 2008.
- [5] Gregorio G B, Senadhira D, Htut T, et al. Improving iron and zinc value of rice for human nutrition [J]. *Agriculture et Development*, 1999, 23(9): 77–81.
- [6] Kaim W, Schwederski B, Klein A. *Bioinorganic Chemistry – Inorganic Elements in the Chemistry of Life: An Introduction and Guide* [M]. John Wiley & Sons, 2013.
- [7] Wang X M, Zhang J, Wu L H, et al. A mini-review of chemical composition and nutritional value of edible wild-grown mushroom from China [J]. *Food Chemistry*, 2014, 151: 279–285.
- [8] Podlasińska J, Proskura N, Szymańska A. Content of Pb, Hg, Zn, Mn, Cu, and Fe in Macrofungi Collected from Wkrzanska Forest in Northwestern Poland [J]. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2015, 24(2): 651–656.
- [9] Szubstarska J, Jarzyńska G, Falandysz J. Trace elements in Variegated Boletus (*Suillus variegatus*) fungi [J]. *Chemical Papers*, 2012, 66(11): 1026–1031.
- [10] Kułdo E, Jarzyńska G, Gucia M, et al. Mineral constituents of edible parasol mushroom *Macrolepiota procera* (Scop. ex Fr.) Sing and soils beneath its fruiting bodies collected from a rural forest area [J]. *Chemical Papers*, 2014, 68(4): 484–492.
- [11] Falandysz J, Borovička J. Macro and trace mineral constituents and radionuclides in mushrooms: health benefits and risks [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2013, 97(2): 477–501.
- [12] Podlasińska J, Proskura N, Szymańska A. Content of Pb, Hg, Zn, Mn, Cu, and Fe in Macrofungi Collected from Wkrzanska Forest in Northwestern Poland [J]. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2015, 24(2): 651–656.
- [13] Drewnowska M, Falandysz J. Investigation on mineral composition and accumulation by popular edible mushroom common chanterelle (*Cantharellus cibarius*) [J]. *Ecotoxicology and environmental safety*, 2015, 113: 9–17.
- [14] Falandysz J, Drewnowska M. Macro and trace elements in Common Chanterelle (*Cantharellus cibarius*) mushroom from the European background areas in Poland: Composition, accumulation, dietary exposure and data review for species [J]. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 2015, 50(5): 374–387.
- [15] Kalač P, Svoboda L, Havlickova B. Contents of detrimental metals mercury, cadmium and lead in wild growing edible mushrooms: a review [J]. *Energy Education Science and Technology*, 2004, 13: 31–38.
- [16] 吴兴亮, 卯晓岚, 图力古尔, 等. 中国药用真菌 [M]. 北京: 科学出版社, 2013: 775–777.
- [17] Ling Y, Chen M C, Wang K, et al. Systematic screening and characterization of the major bioactive components of *Poria cocos* and their metabolites in rats by LC-ESI-MSn [J]. *Biomedical Chromatography*, 2012, 26(9): 1109–1117.
- [18] Lu M K, Cheng J J, Lin C Y, et al. Purification, structural elucidation, and anti-inflammatory effect of a water-soluble 1,6-branched 1,3- α -D-galactan from cultured mycelia of *Poria cocos* [J]. *Food Chemistry*, 2010, 118(2): 349–356.
- [19] Lee K Y, Jeon Y J. Polysaccharide isolated from *Poria cocos* sclerotium induces NF- κ B/Rel activation and iNOS expression in murine macrophages [J]. *International Immunopharmacology*, 2003, 3(10): 1353–1362.
- [20] 戴玉成, 周丽伟, 杨祝良, 等. 中国食用菌名录 [J]. *菌物学报*, 2010(1): 1–21.
- [21] 於小波, 笕俊峰, 王金波, 等. 我国茯苓药材主要产区资源调查 [J]. *时珍国医国药*, 2011, 22(3): 714–716.
- [22] Yang Z. On wild mushroom resources and their utilization in Yunnan Province, Southwest China [J]. *Journal of Natural Resources*, 2001, 17(4): 463–469.
- [23] Yang Y, Tian K, Hao J, et al. Biodiversity and biodiversity conservation in Yunnan, China [J]. *Biodiversity & Conservation*, 2004, 13(4): 813–826.
- [24] Li T, Wang Y Z, Zhang J, et al. Trace element content of Boletus tomentipes mushroom collected from Yunnan, China [J]. *Food Chemistry*, 2011, 127: 1828–1830.
- [25] Liu H, Zhang J, Li T, et al. Mineral element levels in wild edible mushrooms from Yunnan, China [J]. *Biological Trace Element Research*, 2012, 147(1–3): 341–345.
- [26] Liu B, Huang Q, Cai H, et al. Study of heavy metal concentrations in wild edible mushrooms in Yunnan Province, China [J]. *Food Chemistry*, 2015, 188: 294–300.
- [27] Kalač P. Trace element contents in European species of wild growing edible mushrooms: a review for the period 2000–2009 [J]. *Food Chemistry*, 2010, 122(1): 2–15.
- [28] Mazurkiewicz N, Podlasińska J. Bioaccumulation of trace elements in wild-growing edible mushrooms from Lubuskie voivodeship, Poland [J]. *Chemistry and Ecology*, 2014, 30(2): 110–117.
- [29] Cvetkovic J S, Mitic V D, Stankov-Jovanovic V P, et al. Elemental composition of wild edible mushrooms from Serbia [J]. *Analytical Letters*, 2015, 48(3): 2107–2121.
- [30] Kovács D, Vetter J. Chemical composition of the mushroom *Laeiporus sulphureus* (Bull.) Murill [J]. *Acta Alimentaria*, 2015, 44(1): 104–110.
- [31] Nnorom I C, Jarzyńska G, Drewnowska M, et al. Major and

(下转第379页)

of CDK4: Molecular Modelling and Dynamics Studies [J]. Plos One, 2015, 10(8).

[23] S H Rostami, S Abroun, K Alimoghaddam, et al. Arsenic trioxide-induced apoptosis in HL-60 cell line by decreasing the ratio of Bcl-2 to Bax mRNA expression [J]. Scientific Journal of Iranian Blood Transfusion Organization, 2013.

[24] LIU Xia, ZHANG Jianxiang, ZHANG Jian, et al. Diosmin protects against cerebral ischemia/reperfusion injury through activating JAK2/STAT3 signal pathway in mice [J]. Neurosci, 2014, 268(21): 318-327.

[25] A Lewinska, J Siwak, I Rzesutek, et al. Diosmin induces genotoxicity and apoptosis in DU145 prostate cancer cell line [J]. Toxi-col in Vitro, 2015, 29(3): 417-425.

[26] K Bhaskar, S B Marquez, K W Thompson, et al. Flavonoids from each of the six structural groups reactivate BRM, a possible cofactor for the anticancer effects of flavonoids [J].

Carcinogenesis, 2014, 35(10): 2183-2193.

[27] H H Yoo, M Lee, H J Chung, et al. Effects of diosmin, a flavonoid glycoside in citrus fruits, on P-glycoprotein-mediated drug efflux in human intestinal Caco-2 cells [J]. J Agric Food Chem, 2007, 55(18): 7620-7625.

[28] K Rajnarayana, A Venkatesham, D R Krishna. Influence of Some Bioflavonoids on Transport of Nitrendipine. [J]. Drug Meta & Drug Interactions, 2008, 23(3-4): 299-310.

[29] 胡大裕. 表面活性剂对肿瘤细胞多药耐药的逆转作用 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2006.

[30] M U Rehman, M Tahir, K A Quaiyoom, et al. Diosmin protects against trichloroethylene-induced renal injury in Wistar rats: plausible role of p53, Bax and caspases [J]. Br J Nutr, 2013, 110(4): 699-710.

[31] 赵越. 香叶木苜的抗辐射损伤作用机制研究 [D]. 黑龙江: 哈尔滨工业大学, 2013.

(上接第365页)

trace elements in sclerotium of *Pleurotus tuber-regium* (ósū) mushroom-Dietary intake and risk in southeastern Nigeria [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2013, 29(1): 73-81.

[32] Mleczek M, Siwulski M, Mikołajczak P, et al. Bioaccumulation of elements in three selected mushroom species from southwest Poland [J]. Journal of Environmental Science and Health, Part B, 2015, 50(3): 207-216.

[33] Drewnowska M, Falandysz J. Investigation on mineral composition and accumulation by popular edible mushroom common chanterelle (*Cantharellus cibarius*) [J]. Ecotoxicology and environmental safety, 2015; 113, 9-17.

[34] Falandysz J, Kunito T, Kubota R, et al. Multivariate characterization of elements accumulated in King Bolete *Boletus edulis* mushroom at lowland and high mountain regions [J]. Journal of Environmental Science and Health, Part A, 2008, 43(14): 1692-1699.

[35] Quarcoo A, Adotey G, Gordon A. Detection and quantification of trace elements (chromium, vanadium, selenium) in some

Ghanaian mushrooms using atomic absorption spectrometry [J]. Current Research in Environmental and Applied Mycology, 2014, 4(1): 142-148.

[36] Tel G, Çavdar H, Deveci E, et al. Minerals and metals in mushroom species in Anatolia [J]. Food Additives and Contaminants: Part B, 2014, 7(3): 226-231.

[37] Zhang J, Liu H G, Li S J, et al. Arsenic in edible and medicinal mushrooms in Southwest China [J]. International Journal of Medicinal Mushrooms, 2015, 17(6): 601-605.

[38] Fang Y, Sun X Y, Yang W J, et al. Concentrations and health risks of lead, cadmium, arsenic, and mercury in rice and edible mushrooms in China [J]. Food Chemistry, 2014, 147: 147-151.

[39] 中华人民共和国卫生部. GB 2672-2012 食品安全国家标准食品中污染物限量 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2013.

[40] World Health Organization. Guidelines for the assessment of herbal medicines [R]. WHO, Munich, Geneva, 1991.

[41] 国家药典委员会. 中国药典, I 部 [S]. 中国医药科技出版社, 2015: 240.

因本刊已被《中国知网》(包括“中国知网”
优先数字出版库)独家全文收录, 所以所付稿酬中
已包含该网站及光盘应付的稿酬。