

干巴菌中部分重金属元素及无机砷、 甲基汞含量分析

张皓明, 赵晓慧, 李承蹊, 许 燕*

(云南省疾病预防控制中心, 昆明 650022)

摘 要: 目的 检测干巴菌中 5 种重金属总砷、总汞、铅、镉、铬及无机砷和甲基汞的含量, 探讨干巴菌对重金属的生物富集作用。**方法** 采用电感耦合等离子体质谱法检测总砷、总汞、铅、镉含量, 采用液相原子荧光光度计联用检测无机砷、甲基汞的含量。**结果** 31 份干巴菌样品中总砷、总汞、铅、镉的检出率均为 100%, 无机砷的检出率为 50%, 甲基汞在全部样品中均未检出。昆明的干巴菌样品中砷含量较高, 达 0.46 mg/kg; 曲靖的干巴菌中铅含量有 0.9997 mg/kg; 镉含量较高, 为 0.46 mg/kg。**结论** 总体来看不同地区的干巴菌中总砷、总汞、镉、铬、无机砷和甲基汞的含量处于较低水平, 但铅含量偏高。干巴菌对重金属没有特异性吸收富集能力。

关键词: 干巴菌; 重金属; 无机砷; 甲基汞

Analysis of some heavy metal elements, inorganic arsenic and methyl mercury in *Thelephora ganbajun*

ZHANG Hao-Ming, ZHAO Xiao-Hui, LI Cheng-Xi, XU Yan *

(Yunnan Center for Disease Control and Prevention, Kunming 650022, China)

ABSTRACT: Objective To detect the content of total arsenic, total mercury, lead, cadmium, chromium, inorganic arsenic and methylmercury in 5 heavy metals in *Thelephora ganbajun*, and explore the bioaccumulation of heavy metals by *Thelephora ganbajun*. **Methods** The content of total arsenic, mercury, lead and cadmium were detected by inductively coupled plasma mass spectrometry, and inorganic arsenic and methyl mercury were detected by liquid phase atomic fluorescence photometer. **Results** The detection rates of total arsenic, total mercury, lead and cadmium in 31 samples of dry bacteria were 100%, the detection rate of inorganic arsenic was 50%, and methyl mercury was not detected in all samples. The content of arsenic in dried samples of Kunming was 0.46 mg/kg; the content of lead in dried bacteria in Qujing area was 0.9997 mg/kg; the content of cadmium was higher in Qujing area, which was 0.46 mg/kg. **Conclusion** In general, the content of total arsenic, total mercury, cadmium, chromium, inorganic arsenic and methylmercury in *Thelephora ganbajun* in different regions is at a low level, but the lead content is high. *Thelephora ganbajun* has no specific absorption and enrichment ability for heavy metals.

KEY WORDS: *Thelephora ganbajun*; heavy metals; inorganic arsenic; organic mercury

*通讯作者: 许燕, 副主任技师, 主要研究方向为理化检验、食品风险监测与食品安全。E-mail: 286392468@qq.com

*Corresponding author: XU Yan, Associate Chief Technician, Yunnan Center for Disease Control and Prevention, Kunming 650022, China. E-mail: 286392468@qq.com

1 引 言

干巴菌(*Thelephora* spp)是云南特有的珍稀野生食用菌,其味道隽永深长,被汪曾祺先生誉为人间至味。干巴菌是很多种革菌的总称,它包括橙黄糙孢革菌,干巴糙孢革菌、日本糙孢革菌、莲座糙孢革菌。市售较多的干巴菌是干巴糙孢革菌(*Thelephora ganbajun* Zang),在分类学上属于担子菌门(Basidiomycotina)层菌纲(Hymenomycetes)革菌科(Thelephoraceae)革菌属(*Thelephora*)^[1-3],主要分布于云南省内滇中高原地区海拔 800-2200m 内,生长在松科树林或松科和壳斗科、杜鹃花科等树木混合林中^[4]。干巴菌与伴生植物关系密切,属外生菌根菌类。

大型真菌对环境中的重金属有较强的富集能力,不同种类对各种重金属吸附富集能力也不同。Kirchner 等^[5]研究发现食用菌中 Pb 主要来源于土壤。Michelot 等^[6]研究表明不同真菌对不同重金属中的累积方式、途径不同。生长环境是食用菌中重金属主要来源,包括土壤、地下水和大气。尤其近年来有研究表明,大气中的重金属沉降对大型真菌中重金属含量有重要贡献^[7,8]。

作为野生食用菌消费量巨大的地区^[9],考察云南消费市场干巴菌中重金属的含量并对其安全风险进行评价具有现实意义。

食品中多元素分析检测使用电感耦合等离子体质谱法^[10-12]。重金属在干巴菌中不同形态的分析检测使用液相

色谱-原子荧光联用法^[13,14]。本研究对云南不同产地的干巴菌进行了总砷、总汞、铅、镉、铬 5 种重金属及无机砷和甲基汞含量进行考察,比较不同地区干巴菌中各重金属成分的含量差异,分析评价干巴菌中重金属污染水平,以期干巴菌的安全监管提供参考。

2 材料与方法

2.1 样品采集

干巴菌在云南有较广泛的分布,主要产区位于滇中地区的昆明市、楚雄州、玉溪市、大理州,在丽江市、保山市、曲靖市以及普洱市也有产出。此次样品采集基本覆盖云南省内干巴菌的主要产区,分别在大理州、昆明市、楚雄州、普洱市、玉溪市、曲靖市、红河州 7 个州、市,共采集 31 件新鲜干巴菌样品,详细样品信息见表 1。

2.2 试剂与仪器

多元素混合标准溶液(10 μg/mL Ag、Al、As、Ba、Be、Bi、Ca、Cd、Co、Cr、Cs、Cu、Fe、Ga、Hg、In、K、Li、Mg、Mn、Na、Ni、Pb、Rb、Se、Sr、Tl、U、V、Zn,美国 SPEX 公司);多元素混合内标溶液(10 mg/L: 6Li, Sc, Ge, Y, In, Tb, Bi; 美国 SPEX 公司);亚砷酸根溶液标准物质[(75.7±1.2 μg/g)以 As 计,GBW 08666 16072,中国计量科学研究院];砷酸根溶液标准物质((17.5±0.4) μg/g 以 As 计,GBW 08667 16072,中国计量科学研究院)。

表 1 干巴菌样品信息
Table 1 Information of *Thelephora ganbajun*

样品编号	采样地点	样品编号	采样地点
1	楚雄州双柏县	17	楚雄州楚雄市紫溪山
2	玉溪市易门县	18	楚雄州楚雄市紫溪山
3	昆明市西山区	19	楚雄州楚雄市仓岭镇览经情人谷
4	红河州石屏县	20	楚雄州楚雄市
5	曲靖市马龙县	21	楚雄州楚雄市
6	昆明市禄劝县	22	红河州
7	大理州	23	红河州
8	楚雄州南华县	24	昆明市西山区
9	普洱市思茅区	25	昆明市西山区
10	楚雄州禄丰县罗茨镇小六区东河水库	26	曲靖市马龙县
11	昆明市宜良县	27	曲靖市马龙县
12	楚雄州禄丰县罗茨镇	28	玉溪市易门县
13	楚雄州南华县沙桥镇金竹林村	29	玉溪市易门县
14	玉溪市通海县	30	昆明市禄劝县
15	楚雄州楚雄市东华镇	31	玉溪市新平县
16	楚雄州楚雄市东华镇		

表 2 干巴菌中重金属含量监测结果
Table 2 Determination results of heavy metals in *Thelephora ganbajun*

元素	样品量	平均值/(mg/kg)	中位数/(mg/kg)	标准偏差/(mg/kg)	方差	最小值/(mg/kg)	最大值/(mg/kg)	P50	P90	P95	超标率/%
砷	31	0.1826	0.0870	0.3622	0.1312	0.0510	2.1000	0.0870	0.2460	1.0320	3.22
铅	31	0.4640	0.2050	0.6406	0.4104	0.0000	2.4000	0.2050	1.6600	2.2200	16.12
汞	31	0.0205	0.0060	0.0441	0.0019	0.0001	0.2480	0.0060	0.0400	0.1256	3.22
镉	31	0.2666	0.1200	0.4203	0.1767	0.0030	2.3000	0.1200	0.6360	1.3520	3.22
铬	12	0.0974	0.0970	0.0374	0.0014	0.0560	0.1970	0.0970	0.1745	\	0
无机砷	18	0.0162	0.0096	0.0190	0.0004	0.0000	0.0585	0.0096	0.0490	\	\
甲基汞	18	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	\	\

注: P50 代表 50%的监测数据在表中值的范围内, P90 代表 90%的监测数据在表中值的范围内, P95 代表 95%的监测数据在表中值的范围内。

表 3 不同地区干巴菌中重金属含量监测结果(mg/kg)
Table 3 Determination results of heavy metals in *Thelephora ganbajun* from different regions (mg/kg)

采样州市	砷	铅	汞	镉	铬	无机砷	甲基汞
玉溪	0.1026	0.2282	0.0119	0.1296	0.1350	0.0237	<0.008
昆明	0.4617	0.6407	0.0185	0.2498	0.1055	0.0228	<0.008
楚雄	0.0889	0.2906	0.0282	0.3007	0.0860	0.0029	<0.008
大理	0.2100	0.4000	0.0420	0.3100	\	\	\
红河	0.1837	0.7377	0.0064	0.2693	\	0.0532	<0.008
曲靖	0.1527	0.9997	0.0206	0.4627	\	0.0115	<0.008
普洱	0.0900	0.3000	0.0050	0.0030	\	\	\

SAP-20 形态分析预处理装置、AFS-8230 原子荧光光度计、X 2 电感耦合等离子体质谱仪(美国 Thermo Fisher 公司); MARS 6 微波消解仪(美国 CEM 公司); SI-234 万分之一电子天平(美国 DENVER 公司); B-400 均质机(瑞士 BUCHI 公司); Milli-Q reference 超纯水机(美国 Millipour 公司)。

2.3 实验方法

2.3.1 样品采集及处理

31 件新鲜干巴菌样品依据《国家食品污染和有害因素风险监测工作手册》^[15]处理。取样品可食用部分去除砂石落叶等杂质,洗净沥干,用四分法将样品分为待测和留样。待测样品用均质机匀浆制样,待测。

2.3.2 检测方法

依据《国家食品污染和有害因素风险监测工作手册》^[15]食品中多元素分析的标准操作程序,对 31 份干巴菌样品进行分析检测,使用微波消解仪处理样品,总砷、总汞、铅、镉、铬采用电感耦合等离子体质谱法检测,无机砷和甲基汞使用液相色谱-原子荧光联用法检测。新鲜干巴菌中水分含量使用称量法检测。

2.4 评价依据

GB 2762-2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》^[16]:总砷限量值 0.5 mg/kg,总汞限量值 0.1 mg/kg,铅限量值 1.0 mg/kg,镉限量值 0.2 mg/kg,铬限量值 0.5 mg/kg。

3 结果与分析

3.1 干巴菌中重金属含量监测结果

干巴菌样品中重金属含量监测结果菌样品中重金属含量监测结果见表 2。从表 2 可知,31 份干巴菌样品中总砷、总汞、铅、镉的检出率均为 100%,无机砷的检出率为 50%,甲基汞全部样品未检出。10 份干巴菌中铬检出率为 100%。依据现行 GB 2762-2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》判定,样品总体超标率为 19.35%,其中单个样品 2 项超标有 1 份样品占 3.22%,1 项金属超标有 5 份样品超标率为 16.12%。样品中单项重金属污染物铅超标率为 16.12%,总砷超标率为 3.22%,镉超标率为 3.22%,总汞超标率为 3.22%,总铬无超标样品。产自昆明市西山区的干巴菌样品砷含量为 2.1 mg/kg,铅含量为 1.5 mg/kg;铅含量最高的干巴菌来自曲靖市马龙县 2.4 mg/kg;镉含量 2.3 mg/kg 的样品采自楚雄南华县。无机砷和甲基汞的国家标准尚在修定过程中,但由表 2 中数据可知,干巴菌中无机砷和甲基汞含量较低。新鲜干巴菌样品中水分含量为 84.65%。

3.2 不同地区干巴菌中重金属含量监测结果

不同地区干巴菌中重金属监测结果见表 3。由监测结

果可知,产自不同地区的干巴菌样品中重金属含量存在差异。昆明的干巴菌样品中砷含量较高,达 0.46 mg/kg;曲靖的干巴菌中铅含量有 0.9997 mg/kg;镉含量较高的是曲靖地区的干巴菌,镉含量为 0.46 mg/kg。总体来看不同地区的干巴菌中总砷、总汞、镉、铬、无机砷和甲基汞的含量处于较低水平,但铅含量偏高。

4 结论与讨论

本研究通过对云南干巴菌主要产区的干巴菌样品中总砷、总汞、铅、镉、铬以及无机砷和有机汞含量的考察发现,干巴菌中铅含量的超标率较高为 16.1%,总砷超标率为 3.22%,镉超标率为 3.22%,总汞、铬无超标样品。通过对监测结果分析得出,干巴菌中总砷含量和无机砷含量有相关性,相关系数为 0.66,总砷含量和铅含量有相关性,相关系数为 0.417;总汞含量和镉含量相关,相关系数为 0.872。据文献报道,野生菌对重金属有很强的吸收富集能力。松茸中总砷含量明显高于其他元素,松茸中总砷含量也明显高于其他野生菌但无机砷含量处于较低水平,总砷含量的超标率高达 100%^[17]。牛肝菌中总汞含量明显高于其他野生菌^[7,18]。与松茸和牛肝菌这种对特定重金属有极强吸收富集能力的野生菌相比,干巴菌中重金属含量处于较低水平。

参考文献

- [1] 傅四清,魏蓉城.干巴菌研究进展[J].林业实用技术,1997,(8):21-23.
Fu SQ, Wei RC. Research progress on *Thelephora* [J]. Forest Sci Technol, 1997, (8): 21-23.
- [2] 冯云利,郭相,杨珍福,等.革菌属干巴菌研究进展[J].食用菌,2016,38(4):1-3.
Feng YL, Guo X, Yang ZF, et al. Research progress on the genus *Thelephora* [J]. Edible Fungi, 2016, 38(4): 1-3.
- [3] 周彤桑,任玮.云南可食的革菌属真菌的分类研究[J].云南植物研究,1986,(3):295-297.
Zhou TS, Ren W. Taxonomic study on two edible species of *Thelephora* in Yunnan [J]. Acta Botan Yunnan, 1986, (3): 295-297.
- [4] 桂明英,刘蓓,朱萍,等.干巴菌生态学初步研究[J].西南农业学报,2005,18(3):325-327.
Gui MY, Liu B, Zhu P, et al. A preliminary study on the ecology of edible *Thelephora* [J]. Southwest China J Agric Sci, 2005, 18(3): 325-327.
- [5] Kirchner G, Daillat O. Accumulation of 210Pb, 226Ra and radioactive cesium by fungi [J]. Sci Total Environ, 1998, 222(1-2): 63.
- [6] Michelot D, Siobud E, Dorã JC, et al. Update on metal content profiles in mushrooms--toxicological implications and tentative approach to the mechanisms of bioaccumulation [J]. Toxicon, 1998, 36(12): 1997-2012.
- [7] 杨天伟,张雯,刘鸿高,等.云南山区野生牛肝菌中重金属汞和镉来源分析及食用安全评估[J].生态毒理学报,2016,11(2):762-770.
Yang TW, Zhang Q, Liu HG, et al. Origin and food safety assessment of mercury and cadmium in wild bolete mushrooms from Yunnan

- mountainous area [J]. *Asian J Ecotoxicol*, 2016, 11(2): 762–770.
- [8] 吴少雄, 王保兴, 郭祀远, 等. 云南野生食用干巴菌的营养成分分析[J]. *现代预防医学*, 2005, 32(11): 1548–1549.
- Wu SX, Wang BX, Guo QY, *et al.* Nutritional composition analysis of wild edible *Thelephora* from Yunnan province [J]. *Mod Prev Med*, 2005, 32(11): 1548–1549.
- [9] 刘婷. 云南野生菌产业发展现状、问题及对策[J]. *当代经济*, 2014, (19): 86–87.
- Liu T. Development status, problems and countermeasures of wild fungus industry in Yunnan [J]. *Contempor Econ*, 2014, (19): 86–87.
- [10] 赵晓慧, 徐丹先, 栾杰, 等. 昭通彝良小草坝新鲜天麻营养成分分析评价[J]. *食品安全质量检测学报*, 2017, 8(10): 3727–3731.
- Zhao XH, Xu DX, Luan J, *et al.* Evaluation and analysis of nutritional components of fresh *Gastrodia* in Xiaocaoba, Zhaotong [J]. *J Food Saf Qual*, 2017, 8(10): 3727–3731.
- [11] 黎施展. 电感耦合等离子体质谱法检测蔬菜中的5种有害金属元素[J]. *食品研究与开发*, 2017, 38(10): 150–153.
- Li SZ. Determination of five harmful elements in vegetable by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Food Res Dev*, 2017, 38(10): 150–153.
- [12] 许燕, 邢赞, 李承蹊, 等. 块菌中多种重金属及不同形态砷、汞含量分析[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(2): 510–514.
- Xu Y, Xing Y, Li CX, *et al.* Analysis of various heavy metals and different forms of arsenic and mercury in truffles [J]. *J Food Saf Qual*, 2019, 10(2): 510–514.
- [13] 曾云想, 梁婷婷, 汤明河, 等. 液相色谱-原子荧光光谱法测定水产品中汞形态的含量[J]. *理化分析*, 2017, 53(10): 1226–1228.
- Zeng YX, Liang TT, Tang MH, *et al.* Determination of mercury in aquatic products by liquid chromatography-atomic fluorescence spectrometry [J]. *Phys Test Chem Anal Part B: Chem Anal*, 2017, 53(10): 1226–1228.
- [14] 顾微, 杨惠芬. 氢化物发生-原子荧光光谱法(HG-AFS)测定食品中不同价态的无机砷[J]. *卫生研究*, 1999, 28(6): 372–374.
- Gu W, Yang HF. Determination of inorganic arsenic in food by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry (HG-AFS) [J]. *J Hyg Res*, 1999, 28(6): 372–374.
- [15] 杨大进, 李宁. 2014年国家食品污染和有害因素风险监测工作手册[M]. 中国质检出版社中国标准出版社, 2014.
- Yang DJ, Li N. National manual on risk monitoring of food contamination and harmful factors [M]. Beijing: China Quality Inspection Press, 2014.
- [16] GB 2762-2017 食品安全国家标准 食品中污染物限量[S].
- GB 2762-2017 National food safety standard-Limit of contaminants in food [S].
- [17] 段志敏, 李瑛, 徐丹先, 等. 云南省野生食用菌中总砷含量调查[J]. *食品安全质量检测学报*, 2017, (10): 88–92.
- Duan ZM, Li Y, Xu DX, *et al.* Investigation on total arsenic content of wild edible fungi in Yunnan province [J]. *J Food Saf Qual*, 2017, (10): 88–92.
- [18] 李杰庆, 杨天伟, 张霁, 等. 云南省野生牛肝菌总汞含量测定分析及健康风险评估[J]. *云南农业大学学报*, 2017, V32(3): 523–535.
- Li QJ, Yang TW, Zhang Q, *et al.* Determination of total mercury and health risk as assessment in wild-grown bolete mushrooms from Yunnan province [J]. *J Yunnan Agric Univ*, 2017, V32(3): 523–535.

(责任编辑: 韩晓红)

作者简介



张皓明, 主管技师, 主要研究方向疾病控制及生化检验。
E-mail: 547133818@qq.com



许燕, 副主任技师, 主要研究方向为理化检验、食品风险监测与食品安全。
E-mail: 286392468@qq.com