

云南不同区域羊肚菌砷、汞及常量元素分布特征

张银峰¹, 赵晓慧², 欧阳敏¹, 许 燕^{2*}

(1. 西南林业大学, 湿地学院, 国家高原湿地研究中心, 昆明 650224;

2. 云南省疾病预防控制中心, 昆明 650022)

摘 要: **目的** 测定云南 5 个地区同一种菌类(羊肚菌)砷、汞及其他常量元素的含量, 并对不同产地的羊肚菌元素分布特征进行判定。**方法** 采用电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)检测羊肚菌总砷、总汞、铅、锌等元素含量, 采用液相色谱-原子荧光光谱联用法(liquid chromatography-atomic fluorescence spectrometry, LC-AFS)检测羊肚菌中无机砷、有机砷含量; 利用主成分分析方法对不同区域羊肚菌中元素分布特征进行分析判别。**结果** 云南省境内羊肚菌 As、Hg 等重金属元素无超标现象, 且含有 Ca、P 等多种有益元素。不同地区的羊肚菌中元素具有各自特征, 能够通过主成分分析方法进行菌类产地判别。**结论** 利用菌类多元素、多指标协同分析能够对菌类的产地进行初步判断, 但仍需更多的基础水质、降雨、土壤数据进行支撑。

关键词: 野生菌; 重金属; 常量元素; 主成分分析

Distribution characteristics of arsenic, mercury and major elements in *Morchella* from different area of Yunnan

ZHANG Yin-Feng¹, ZHAO Xiao-Hui², OUYANG Min¹, XU Yan^{2*}

(1. National Research Center of Plateau Wetlands, College of Wetlands, Southwest Forestry University, Kunming 650224, China;

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

ABSTRACT: Objective To determine contents of arsenic, mercury and other major elements in *Morchella* collected from 5 area of Yunnan, and to evaluate the elements distribution characteristics in *Morchella* from different area. **Methods** The contents of arsenic, mercury, lead and zinc were measured by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), inorganic and organic arsenic were determined by liquid chromatography-atomic fluorescence spectrometry(LC-AFS), and elements distribution characteristic of *Morchella* from different area were evaluated by principle component analysis (PCA). **Results** The contents of As and Mercury in *Morchella* were at normal level and some beneficial elements (Ca, P) were also detected. Moreover, elements characteristics in *Morchella* from different area were able to distinguish by PCA. **Conclusion** Combination of contents of major and trace elements and statistical analysis is able to roughly distinguish producing area, while more data of rain, water, and soil is needed to perform more accurate analysis.

KEY WORDS: wild mushroom; heavy metal; major element; principle component analysis

基金项目: 云南省农业联合青年项目(2017FG001(-080))

Fund: Supported by Yunnan Agricultural Foundation Projects (2017FG001(-080))

*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, College of Food Inspection, Yunnan Center for Disease Control and Prevention, Yunnan 650022, China. E-mail: 286392468@qq.com

1 引言

独特的地形地貌和多样的气候条件,造就了云南丰富的自然资源。根据第 7 次森林资源清查数据,云南省森林覆盖面积达 47.5%^[1],是我国森林植被类型最丰富、生物多样性最富集的地区。大型真菌往往与林木伴生^[2],这里丰富的森林资源为野生菌提供了良好的生长环境^[3]。云南的野生食用菌种类繁多,有 900 多种,占世界食用菌的 45%,占中国食用菌 91%左右^[4]。云南境内野生食用菌产区多,产量大^[5]。市场上大宗交易品种有松茸、牛肝菌、羊肚菌、鸡油菌、块菌、奶浆菌、干巴菌、鸡枞菌等。

大型真菌由于特殊的生理结构对特定元素尤其是重金属元素有特定吸收^[6,7]。大量研究表明,生长于自然环境的野生菌中重金属含量高于人工栽培的食用菌,且不同地区、不同种类、不同部位的重金属含量存在明显差异^[8-13]。但目前对于野生菌元素含量的研究多集中于野生菌体内有毒有害元素含量多少及形态变化的分析。但是,由于野生菌中元素含量会受其产地地理、地质因素的影响,因此,不同地区同一种菌类中元素含量分布是否会随地区不同呈现出不同的分布特征是一个值得深入探讨的科学问题。

本研究采用电感耦合等离子体质谱法^[14,15](inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)分析检测来自 5 个不同区域羊肚菌中的 10 种元素 As、Hg、Se、Pb、Al、Ca、Fe、Mn、Zn、P。使用液相色谱-原子荧光联用法^[16,17](liquid chromatography-atomic fluorescence spectrometry, LC-AFS)进行检测样品中无机砷、有机砷 2 种不同形态的砷含量。旨在结合云南不同区域同一种野生菌的主微量元素数据,利用主成分分析对其中元素分布特征进行研究。从而得出不同区域同一种野生菌体内的特征元素。一定程度上能够为今后野生菌的来源区分打下基础,为云南省对野生菌的管理提供基础数据。

2 材料与方法

2.1 样品采集

本研究从丽江、楚雄、迪庆、昆明、昭通 5 个地区采集羊肚菌样品进行分析检测。每个地区采集羊肚菌样品实体 10 份(每份 500 g)。

2.2 实验方法

2.2.1 样品采集及处理

样品依据《国家食品污染和有害因素风险监测工作手册》^[18]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。

2.2.2 主要试剂及仪器

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: Li, Sc, Ge, Y, In, Tb, Bi; 美国 SPEX 公司);国家标准溶液磷 P(1000 μg/mL, GSB G 62008-90 1503, 国家钢铁材料测试中心);亚砷酸根溶液标准物质(GBW 08666 16072, 中国计量科学研究院);砷酸根溶液标准物质(GBW 08667 16072, 中国计量科学研究院)。

SAP-20 形态分析预处理装置、AFS-8230 原子荧光光度计(北京吉天仪器有限公司);X 2 电感耦合等离子体质谱仪(美国 Thermo Fisher 公司);ETHOS1 微波消解仪(意大利 Milestone 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)。

2.2.3 试验方法

依据《国家食品污染和有害因素风险监测工作手册》^[18]食品中多元素分析的标准操作程序,对样品进行分析检测,使用微波消解仪处理样品,As、Hg、Se、Pb、Al、Ca、Fe、Mn、Zn、P 采用电感耦合等离子体质谱法检测,无机砷、有机砷使用液相色谱-原子荧光联用法检测。新鲜野生菌样品中水分含量使用称量法检测。

2.3 数据分析

使用 SPSS 22.0 软件进行主成分分析。首先,对基础数据进行分类,并进行标准化处理。而后采用因子分析,基于特征值(特征值阈值为 0.6)通过主成分法对因子进行抽取,而后依次计算特征向量值,获得载荷因子和特征向量,最终获得不同区域各变量的主成分表。

3 结果与分析

3.1 主微量元素含量

来自不同地区的羊肚菌经前处理后,由 ICP-MS 测定其中的主微量元素,检测结果如表 1 所示。其中对于危害较大的重金属元素(总 As、总 Hg),5 个地区羊肚菌中总砷和总汞的平均含量分别为 0.064±0.009、0.0022±0.0008 mg/kg。其中,各个区域的砷均主要以无机态形式存在,有机砷含量较低。2 种毒性较高的重金属元素在各个地区羊肚菌中均未出现严重超标的情况。除此之外,人体必需的微量元素 Se 元素在 5 个地区的羊肚菌中均有检出(0.028±0.002 mg/kg),表明了羊肚菌具有较高的食用价值。

常量元素方面,Ca、Fe、P 等人体必需元素为羊肚菌中最主要的常量元素,其平均含量分别为(295±112)、(60.6±34.1)、(1907±299) mg/kg。另外,Zn、Mn 2 种元素也都有检出(14.1±1.6)、(5.5±1.0) mg/kg。以上结果表明,云南省境内的羊肚菌具有较低的 As、Hg 等有毒有害元素,以及较高的 Se、P、Ca、Fe 等营养元素,因此具有很高的食用价值。

表 1 不同元素含量结果(mg/kg, n=2)
Table 1 Results of contents of different elements (mg/kg, n=2)

	丽江	昆明	迪庆	昭通	楚雄	平均值	相对标准偏差/%
总砷	0.056	0.052	0.069	0.073	0.069	0.064	0.009
无机砷	0.031	0.027	0.055	0.048	0.066	0.045	0.016
有机砷	0.025	0.025	0.014	0.025	0.003	0.019	0.009
Hg	0.0014	0.0033	0.0028	0.0017	0.0016	0.0022	0.0008
Se	0.030	0.028	0.026	0.027	0.031	0.028	0.002
Pb	0.033	0.031	0.042	0.048	0.049	0.041	0.008
Al	72.6	72	127	126	148	109	34
Ca	446	309	171	351	201	295	112
Fe	52.2	35.3	110	26.8	78.9	60.6	34.1
Mn	7.01	4.75	6.12	4.87	4.7	5.5	1.0
Zn	14.6	15.9	15.2	12.7	12.1	14.1	1.6
P	1718	1614	2387	1858	1956	1907	299

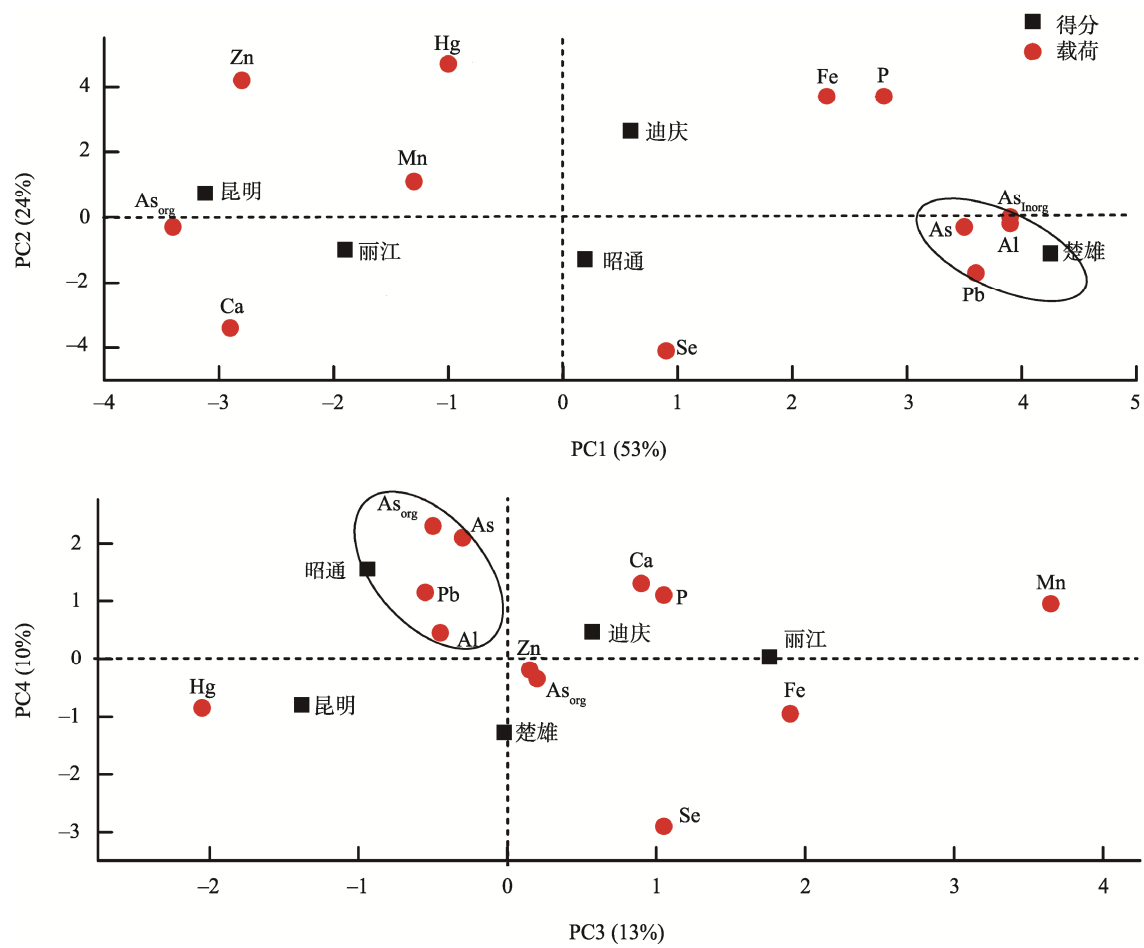


图 1 云南 5 个地区羊肚菌主微量元素主成分得分载荷图
Fig.1 Score loading chart of principal components of major trace elements in *Morchella* from 5 different areas of Yunnan

表 2 主成分总方差表
Table 2 Total variance of principal components

成分	初始特征值			提取载荷平方和			旋转载荷平方和		
	总计	方差百分比	累积/%	总计	方差百分比	累积/%	总计	方差百分比	累积/%
1	6.397	53.308	53.308	6.397	53.308	53.308	4.475	37.292	37.292
2	2.841	23.676	76.984	2.841	23.676	76.984	3.811	31.758	69.050
3	1.544	12.863	89.847	1.544	12.863	89.847	2.106	17.552	86.602
4	1.218	10.153	100.000	1.218	10.153	100.000	1.608	13.398	100.000
5	7.118E-16	5.931E-15	100.000						
6	3.278E-16	2.732E-15	100.000						
7	1.339E-16	1.116E-15	100.000						
8	-1.834E-17	-1.528E-16	100.000						
9	-6.257E-17	-5.214E-16	100.000						
10	-1.620E-16	-1.350E-15	100.000						
11	-2.318E-16	-1.932E-15	100.000						
12	-5.011E-16	-4.176E-15	100.000						

3.2 不同地区羊肚菌的元素分布特征

目前对于野生菌元素含量的研究多集中于野生菌体内有毒有害元素含量多少及形态变化的分析。但是, 由于野生菌中元素含量会受其产地地理、地质因素的影响, 因此, 不同地区同一种菌类中元素含量分布是否会随地区不同呈现出不同的分布特征是一个值得深入探讨的问题。为此, 本研究使用主成分分析方法对云南省境内不同区域羊肚菌中 12 种不同形态的主微量元素进行了分析。

主成分分析结果表明对于 12 种不同元素变量, 能够提取出 4 个主成分(PC1 53%、PC2 24%、PC3 13%、PC4 10%, 表 2)。这 4 个主成分能够累计解释 12 种原始变量 100% 的特征(表 2)。从因子负荷矩阵可以得出(表 3), PC1 与总 As(0.943)和 Pb(0.948)含量密切相关, 因此, 我们将 PC1 定

义为与 As、Pb 等重金属相关的重金属因子。PC2 则与常量元素 Fe 密切相关(0.961), 定义为铁元素因子。PC3 和 PC4 分别与 Hg(0.603)和 Mn(0.956)密切相关, 分别代表重金属 Hg 与常量元素 Mn。

将变量因子载荷与 5 个区域的主成分得分放到一起进行比较(图 1、表 4), 可以看出不同区域能够在 PC1、PC2 及 PC3、PC4 上区分开, 表明这些区域的羊肚菌中元素含量具有各自的特征。具体表现为: 由 PC1、PC2 得出楚雄地区的羊肚菌元素特征主要由 As、As(无机)、Al、Pb 决定; 丽江地区的特征元素为 Ca 和 As(有机); 昆明地区则主要为 As(有机); 昭通地区主要由 Se 元素决定; 迪庆地区为 Fe 和 P, 但关系不是非常明确, 再结合 PC3、PC4 则 P 元素为香格里拉的特征元素。因此, 能够根据以上不同区域的特征元素对不同来源的羊肚菌进行区分。

表 3 因子负荷矩阵表
Table 3 Matrix table of factor loading

	成分			
	1	2	3	4
总砷	0.943	0.297	0.145	-0.027
无机砷	0.742	0.625	-0.201	-0.136
有机砷	-0.361	-0.775	0.477	0.205
总汞	-0.549	0.301	0.603	-0.495
Al	0.829	0.509	-0.088	-0.214
Ca	-0.221	-0.870	-0.142	0.417
Mn	-0.280	0.073	0.047	0.956
Fe	0.062	0.961	0.039	0.267
P	0.407	0.797	0.382	0.229
Zn	-0.846	0.072	0.514	0.120
Se	0.069	-0.002	-0.997	-0.029
Pb	0.948	0.233	-0.133	-0.172

表 4 主成分得分表
Table 4 Table of scoring of principal components

	y1	y2	y3	y4
丽江	-1.9	-0.99	1.76	0.03
安宁	-3.12	0.73	-1.38	-0.80
香格里拉	0.59	2.64	0.57	0.47
昭通	0.19	-1.28	-0.94	1.56
楚雄	4.25	-1.1	-0.02	-1.27

4 结论与讨论

本研究检测分析了云南 5 个地区的常用野生菌(羊肚菌)中的主微量元素含量,并对不同地区元素含量特征进行了分析。依据 GB 2762-2017 食品安全国家标准食品中污染物限量,危害较高的重金属元素砷和汞在各个区域的羊肚菌中均未出现超标现象^[19]。相比之下,云南省的松茸总砷含量偏高,而牛肝菌中总汞含量较高^[20-22]。另外,各个区域羊肚菌中 Fe、Se、P、Ca 等有益元素均有检出。

野生菌的元素组成往往受到野生菌产地降水水质、土质、气候等因素的影响,因此不同区域的同种野生菌也可能具有各自的元素特征。本研究样品来自云南省昆明、昭通、迪庆、丽江、楚雄 5 个不同区域,且这 5 个区域相隔较远,具有不同的地质、气候、降雨特征。例如,丽江属于山地季风气候,境内雨水较为丰富,而迪庆地处横断山脉腹地,海拔高,气候较为干燥^[23-25]。这些因素可能使得云南省不同区域同种野生菌具有不同的元素含量特征。因此,认为在样本数量足够的情况下能够利用元素的不同来区分野生菌的来源。本研究利用 12 种不同形态主微量元素进行主成分分析,发现羊肚菌在云南省不同区域确实存在不同的元素特征。当然,本研究在土质、水质数据方面并未进行讨论,因此对于引起不同区域元素特征不一的驱动因素需要在今后的研究中进一步阐明。但同时认为,利用野生菌中多元素、多指标协同建立起野生菌产地筛查的科学方法能够为云南省野生菌的管理和保护提供一定的理论和应用意义。

参考文献

- [1] 张治军,唐芳林,周红斌,等. 云南省森林生态系统服务功能及其价值评估[J]. 林业建设, 2011, 2(2): 3-9.
- [2] Zhang ZJ, Tang FL, Zhou HB, *et al.* Forest ecosystem service function and its value evaluation in Yunnan province [J]. For Constr, 2011, 2(2): 3-9.
- [3] 项存梯. 野生的蘑菇[M]. 北京: 中国林业出版社, 2005.
- [4] Xiang CT. Wild mushroom [M]. Beijing: China Forestry Press, 2005.
- [5] 鲁永新,田侯明,杨海抒,等. 云南省野生食用菌气候生境特征与评价[J]. 中国生态农业学报, 2015, 23(6): 748-757.
- [6] Lu YX, Tian HM, Yang HY, *et al.* Characteristics of climate habitats of edible wild fungi in Yunnan province [J]. Chin J Eco-Agric, 2015, 23(6): 748-757.
- [7] 张慧,陈蕊,陈霞,等. 浅析中国野生菌产业发展现状及趋势[J]. 经济师, 2014, (8): 71-72.
- [8] Zhang H, Chen R, Chen X, *et al.* A brief analysis of the development status and trend of wild fungus industry in China [J]. China Econ, 2014, (8): 71-72.
- [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.
- [10] Liu T. Development status, problems and countermeasures of wild fungus industry in Yunnan [J]. Contemp Econ, 2014, (19): 86-87.
- [11] 黄晨阳,张金霞. 食用菌重金属富集研究进展[J]. 中国食用菌, 2004, 23(4): 7-9.
- [12] Huang CY, Zhang JX. Studies on heavy metal accumulation in edible mushroom [J]. Edible Fungi China, 2004, 23(4): 7-9.
- [13] Kalac P, Svoboda L. A review of trace element concentrations in edible mushrooms [J]. Food Chem, 2000, 69(3): 273-281.
- [14] 杨天伟,张霁,刘鸿高,等. 云南野生牛肝菌中砷元素含量测定及食用安全评价[J]. 生态毒理学报, 2016, 11(2): 755-761.
- [15] 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): 755-761.
- [16] 施巧琴,林琳,陈哲超,等. 重金属在食用菌中的富集及其对生长代谢的影响[J]. 菌物学报, 1991, (4): 301-311.
- [17] Shi QQ, Lin L, Chen ZC, *et al.* Accumulation of heavy metals in edible fungi and effects on growth and metabolism [J]. Mycosystema, 1991, (4): 301-311.
- [18] Zhu F, Qu L, Fan W, *et al.* Assessment of heavy metals in some wild edible mushrooms collected from Yunnan province, China [J]. Environ Monit Assess, 2011, 179(1): 191-199.
- [19] Zhang J, Liu HG, Li SJ, *et al.* Arsenic in edible and medicinal mushrooms from southwest China [J]. Int J Med Mushrooms, 2015, 17(6): 601.
- [20] Radulescu C, Stihl C, Busuioac G, *et al.* Evaluation of essential elements and heavy metal levels in fruiting bodies of wild mushrooms and their substrate by EDXRF spectrometry and FAA spectrometry [J]. Romanian Biotechnol Lett, 2010, 15(4): 5444-5456.
- [21] Liu B, Huang Q, Cai H, *et al.* Study of heavy metal concentrations in wild edible mushrooms in Yunnan province, China [J]. Food Chem, 2015, 188: 294-300.
- [22] 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.
- [23] Zhao XH, Xu DX, Luan J, *et al.* Evaluation and analysis of nutritional components of fresh Gastrodiae in Xiaocaoba, Zhaotong [J]. J Food Saf Qual, 2017, 8(10): 3727-3731.
- [24] 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.
- [25] 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.
- [26] 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]. 理化检验-化学分册, 2017, 53(10): 1226-1228.
- [27] 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.
- [28] 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.
- [29] 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.

- [18] 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]. 北京: 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.
- [19] 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].
- [20] 黄晨阳, 陈强, 赵永昌, 等. 云南省主要野生食用菌中重金属调查[J]. 中国农业科学, 2010, 43(6): 1198–1203.
- Huang CY, Chen Q, Zhao YC, *et al.* Investigation on heavy metals of main wild edible mushrooms in Yunnan province [J]. *Sci Agric Sin*, 2010, 43(6): 1198–1203.
- [21] 林信, 许燕, 赵世文, 等. 云南省 8 种常见野生食用牛肝菌中总砷、总汞、铅、镉含量的检测及食用安全性评价[J]. 职业与健康, 2016, 32(9): 1203–1205.
- Lin J, Xu Y, Zhao SW, *et al.* Detection of total arsenic, total mercury, lead and cadmium contents in 8 kinds of common wild edible Boletus in Yunnan province and food safety evaluation [J]. *Occup Health*, 2016, 32(9): 1203–1205.
- [22] 徐梅琼, 李存仙, 胡海梅, 等. 楚雄州常见食用菌重金属污染及安全评价[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(10): 81–87.
- Xu MQ, Li CX, Hu HM, *et al.* Analysis of heavy metals contamination and safety assessment of common edible fungi in Chuxiong [J]. *J Food Saf Qual*, 2017, 8(10): 81–87.
- [23] 曹言, 王杰, 黄英, 等. 云南省气候干湿状况时空变化特征研究[J]. 水电能源科学, 2017, (8): 6–9.
- Cao Y, Wang J, Huang Y, *et al.* Research on temporal and spatial variation characteristics of climatic dry-wet status in Yunnan province [J]. *Water Res Power*, 2017, (8): 6–9.
- [24] 纪智荣. 1961-2010 年云南干湿气候变化[J]. 气象科技, 2013, 41(6): 1073–1079.
- Ji ZR. Dry-wet climate change in Yunnan during 1961-2010 [J]. *Meteorol Sci Technol*, 2013, 41(6): 1073–1079.
- [25] 任菊章, 黄中艳, 郑建萌. 基于相对湿度指数的云南干旱气候变化特征[J]. 中国农业气象, 2014, 35(5): 567–574.
- Ren JZ, Huang ZY, Zheng JM. Analysis on drought climate change in Yunnan based on relative moisture index [J]. *Chin J Agrometeorol*, 2014, 35(5): 567–574.

(责任编辑: 苏笑芳)

作者简介



张银烽, 博士, 讲师, 主要研究方向为有毒有害元素地球化学循环与去除。
E-mail: zhangyinfeng11@mails.ucas.ac.cn



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